

的和。从中我们可以清楚地看到 $\Delta S(f) \propto 1/f^\beta$ 的标度区从 100 到 100000 个碱基不等。四个子序列的谱指数 β 值也不同。

从上面我们看到, DNA 行走比较直观,除了能定量研究关联外,还能直接显示碱基序列中的有序结构,所以生物学家对它比较偏爱。Voss 的方法可以避免人为引入的关联,而且还能推广到含任意种符号的符号序列,因此在定量分析方面将会有广泛地应用。

用分形理论分析 DNA 碱基序列在我国开展得也比较早。除内蒙古大学的罗辽复等外,还有中国科学院生物物理研究所的陈润生等。最近陈润生等还利用密码学来研究 DNA 碱基序列,已经取得了一些很有意义的结果。DNA 分子需要从多角度进行研究。物理学,特别是

复杂系统物理学,不但在这里有用武之地,而且还能从这里吸取自然之精华,使其自身得到丰富和发展。

- [1] C. -K. Peng et al., *Nature*(London), **356**(1992), 168.
- [2] R. F. Voss, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 3805.
- [3] W. Li and K. Kaneko, *Europhys. Lett.*, **17**(1992), 655.
- [4] L. Luo and L. Tsai, *Chin. Phys. Lett.*, **5**(1988), 421.
- [5] S. Nee, *Nature (London)*, **357**(1992), 450.
- [6] V. V. Prabhu and J. -M. Claverie, *Nature (London)*, **359**(1992), 782.
- [7] C. A. Chtzidimitrou-Dreismann and D. Larhammar, *Nature (London)*, **361**(1993) 212.
- [8] S. Karlin and V. Brendel, *Science*, **259** (1993), 677.
- [9] M. A. Gates, *J. Theor. Biol.*, **119**(1986), 319.
- [10] C. L. Berthelsen et al., *Phys. Rev. A*, **45**(1992), 8902.

硅气凝胶和它的分形结构¹⁾

沈军 王珏 吴翔

(同济大学玻耳固体物理研究所,上海 200092)

硅气凝胶是从溶胶-凝胶工艺衍生出来的非晶态纳米多孔性物质。它是研究分形结构最理想的材料。研究分形结构最有效的实验手段是小角散射。小角散射实验表明,硅气凝胶由尺寸为 a ($a \sim 1\text{nm}$) 的颗粒组成。这些颗粒组成分形网络,分形结构持续到尺度 ξ ($\xi \sim 100\text{nm}$)。在 ξ 以上的长度范围,材料可视为均匀的。介绍了硅气凝胶的制备、结构及结构测量。

关键词 硅气凝胶,小角散射,分形结构

Abstract

Silica aerogels are sol-gel derived solid materials with extraordinarily good properties resulting from their nanoporosity. They are the best materials to investigate the fractal structures. The most powerful and non-destructive methods for probing the structures are small angle scattering techniques. The experimental results show that the silica aerogels are consisting of a network of particles which have the size on the order of a ($a \sim 1\text{nm}$), and the network has self-similarity or dilation symmetry up to the length of ξ ($\xi \sim 100\text{nm}$); above this length scale, the material is continuous and homogeneous. This paper describes the preparation of silica aerogels and the investigation of their structures.

Key words silica aerogels, small angle scattering, fractal structure

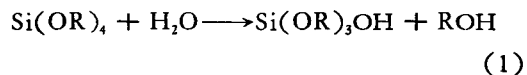
1) 国家自然科学基金资助项目。

气凝胶作为一种新型的纳米多孔性非晶态材料,已经在基础研究和应用研究等领域引起了人们极大的兴趣^[1]。气凝胶一般由溶胶-凝胶过程合成,孔洞率可达99%以上。透明的硅气凝胶被广泛用作切伦科夫探测器^[2]。加有遮光剂的硅气凝胶具有极低的热导系数,是一种新型高效无害的隔热材料^[3,4],在替代目前普遍使用的由氟里昂发制的聚氨脂泡沫作为冰箱等的保温隔热材料方面具有广阔的应用前景。另外,气凝胶还可用于太阳能收集器^[5,6],制备纯净玻璃和超细金属、陶瓷粉末^[7],以及声阻抗耦合材料等^[8]。从基础研究的角度看,气凝胶的一个非常引人注目的特性是其结构在某些尺度上的非均匀性。若在制备过程中对其凝胶条件作适当控制,这些非均匀性可表现出典型的分形特性^[9],这些特性可以有效地用散射实验加以证实^[10,11]。本文简要介绍了硅气凝胶和它的分形特性,以及用散射实验对这些特性的检测。

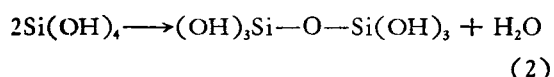
一、硅气凝胶的制备

气凝胶的制备一般选用金属有机物作为原料,利用溶胶-凝胶法在溶液内形成无序、枝状、连续网络结构的胶质颗粒,并采用超临界干燥工艺去除凝胶内剩余的溶液而不改变凝胶态的结构,由此得到多孔、无序、具有纳米量级连续网络结构的低密度非晶固体材料。作为一种独特的材料制备手段,该工艺在新材料研制中得到广泛应用^[12]。我们现在简单介绍以有机硅为原料制备硅气凝胶的过程。

首先,在硅醇盐中加入一定比例的水及酒精溶剂,使这种混合溶剂发生水解反应即



式中R代表烷基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$,由此形成一个 $-\text{SiOH}$ 基团,水解过程将继续进行,直到四个硅键均和氢氧根相连,形成的硅酸脱水缩聚即



形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 链状聚合物并构成凝胶。水

解和缩聚反应均在酸或碱催化下进行,其反应速率是控制凝胶结构的两个重要因素。图1给出了典型的水解和缩聚反应速率与溶液pH值的关系,可见水解速率随溶液的酸碱度增加而加快,缩聚速率则在中性或碱性溶液中较快。在高pH值(pH值 >8.5)情形下,缩聚形成的硅氧键 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 还会重新溶解。所以,在酸性条件下,硅酸单体的慢缩聚反应将形成聚合物状的硅氧键,最终得到弱交连,低密度网络的凝胶;而在碱性条件下,硅酸单体水解后迅速缩聚,生成相对致密的胶质颗粒,胶质颗粒的尺寸则取决于溶液的温度和pH值,这些颗粒相互连接形成网状的凝胶。而高pH值情形下硅氧键的溶解和再缩聚则会直接影响胶质颗粒的大小、表面状况及网络结构等。这种含有酒精和少量水及催化剂的凝胶称为醇凝胶。

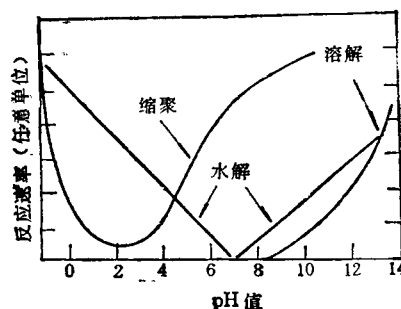


图1 水解和缩聚的反应速率与pH值之间的关系

在常规的干燥过程中,由于气液态表面张力的存在,会导致材料收缩和碎裂。为了在干燥的同时仍保持凝胶态的结构,气凝胶制备过程中采用超临界干燥工艺。即将醇凝胶置于高压容器内,并使容器内的气压和温度超过干燥介质的临界点,气液界面消失,表面张力不复存在,此时通过容器的排泄阀释放干燥介质,随后降温即得到具有纳米尺度纤细网络结构的气凝胶材料。常用的干燥介质有两种,一是临界温度为 239.4°C ,临界压强为 80.9bar 的甲醇。另一种是临界温度为 31.0°C ,临界压强为 73.9bar 的二氧化碳。由于甲醇易燃且对人体有害,故目前大规模制备均采用二氧化碳干燥。

一般来说,制备条件不同,制出的气凝胶的

结构也不同,因此可以通过控制制备条件来控制气凝胶的结构。通常成品气凝胶的密度可以由最初反应物的配比(主要是硅醇盐与醇及水的配比)决定,而气凝胶的结构,包括孔洞大小、胶体颗粒大小、网络的结构等则由制备过程中的催化剂(主要是 pH 值)以及温度、老化时间等决定。所以原则上讲,气凝胶的结构是可控的。

二、硅气凝胶的分形结构

硅气凝胶作为一种结构可控的新型纳米多孔性非晶固态材料,其表观密度明显依赖于标度尺度。如果尺度足够长(大于关联长度 ξ),材料可认为是均匀的,此时硅气凝胶的密度为常数(宏观密度),不能得到材料结构的信息;如果我们分析尺度减小到与孔洞线度相当的范围,测得的材料密度将大于其宏观密度;如果分析的尺度进一步减小到与最小结构单元线度 a 相当的范围,我们将得到其基干密度(即网络骨架的密度)。

在 ξ 与 a 之间,材料的密度往往具有标度不变性^[13],即满足

$$\rho(L) \propto L^{D-3}. \quad (3)$$

这种情况即材料在尺度 ξ 与 a 之间具有分形特性,在这一范围内,材料的密度随尺度的增加而下降,并满足标度不变性(见图 2),材料具有自相似结构,或称具有缩放对称性。(3) 式中 D 即为分形维数,我们常简称为分维,一般 $1 < D < 3$ 。

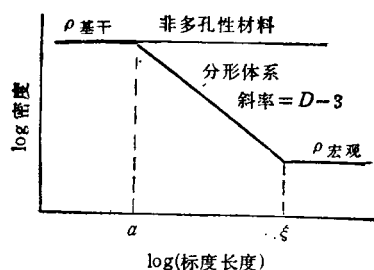


图 2 硅气凝胶的密度与标度长度之间的关系 ($\rho_{基干}$ 和 $\rho_{宏观}$ 分别为其基干密度和宏观密度)

由此可见,在较短尺度内,粒子局部几何不是分形的,而在较大尺度以上,结构是均匀的,自相似分形仅存在于材料结构中 $a \sim \xi$ 的有限尺度范围内。由于气凝胶的基本结构单元 a 及关联长度 ξ 可控,且 ξ 与 a 的比值可大于 100,因此近年来它成为研究分形结构的理想材料。

另外,硅气凝胶的基元胶体颗粒表面通常凹凸不平,其表面积的大小依赖于我们考察所用的尺度,这当中也存在着标度不变性。因此,硅气凝胶的表面存在着面分形结构,我们可以用表面分形维数 D_s 描述,一般 $2 < D_s < 3$ 。

三、硅气凝胶的结构测量

虽然对于像硅气凝胶这样的多孔性材料可以通过电子显微镜等手段直接观察其结构或者用吸附、渗透等手段测量其孔洞尺寸分布、比表面积大小等,但是测量其结构的最有效且对材料本身无损伤的实验方法是散射法。图 3 是散射实验最典型的实验配置示意图。



图 3 散射实验配置示意图

一入射束(光束、中子束或 X 射线等)射到样品上,其散射强度随散射角度的变化关系由探测器测出,对于具有分形结构的物体,其散射强度 I 与散射波矢 q 的大小之间存在着指数关系^[14]:

$$I(q) \propto q^P, \quad (4)$$

其中 $P = -2D + D_s$ 被称为泡罗德斜率(Porod slope), D 与 D_s 分别为材料的体分维与面分维,波矢 q 由布拉格定律可知

$$q = 2\pi/L = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2), \quad (5)$$

式中 θ 为散射角, L 为与该波矢 q 对应的尺度。因此通过变动 θ 和选用合适的束流波长 λ 就可以方便且有效地取得材料不同尺度 L 上的信息。在实验中联合使用可见光、X 射线、中子束

等,可以探测到尺度从 $1\text{ \AA} - 1\mu\text{m}$ 范围的结构信息。X射线和中子束的典型波长分别为 $1 - 2\text{ \AA}$ 和 $2 - 10\text{ \AA}$ 。这些波长要比探测的气凝胶材料结构的尺寸 ($1 - 100\text{nm}$) 小得多。因此,散射光必须要在小散射角的情形下测量(散射角 θ 约为 $0.01 - 10^\circ$),基本上与入射光处于同一直线。这个实验手段被称为小角散射。小角X光散射(SAXS)和小角中子散射(SANS)已成为探测气凝胶结构的最有效手段。

通常,我们可以由(4)式中的指数 P 来区分出各种不同的结构。图4是无序、连续网络结构的硅气凝胶的典型散射曲线,曲线由散射强度作为散射波矢的函数在双对数坐标上作出,散射图形的变化情形分别对应了相应尺度上的结构特性。小波矢区对应的尺度远大于最大非均匀尺度 ξ (ξ 也即关联长度),在 ξ 尺度以上材料可以认为是均匀的,因此散射强度也是均匀的。随着波矢 q 增加,散射对应的尺度减小,当减小到关联长度 ξ 时,散射强度开始发生变化,因为散射波矢之间的相位差越来越大,所以散射强度逐渐减小,散射强度曲线上的这个第一个下滑所对应的散射被称为顾聂尔散射(Guinier scattering)。根据曲线变化情况,我们可以将图形分为三个区:顾聂尔区(Guinier region)、泡罗德区(Porod region)和布拉格区(Bragg region)(图4中分别用G,P,B表示)。

在布拉格区,波矢 q 满足 $qb \sim 1$, 这里 b 为原子之间的键长,因此散射信息与原子之间

的间距、相互作用等有关。

在顾聂尔区,波矢 q 满足 $qR \sim 1$, 这里 R 被称为回旋半径(radius of gyration),这个尺寸大致与材料的最大非均匀尺度 ξ 相当,小于这个尺度,材料呈现出显著的非均匀性,或分形结构特性。在顾聂尔区,散射强度与 R 有这样的指数关系^[1]:

$$I(q) \approx I(0) \exp(-q^2 R^2 / 3) \quad (6)$$

在泡罗德区, $R > q^{-1} > b$, 散射强度按照(4)式规律减弱,与 R 或 b 无关。该区又可以 $q \sim 1/a$ 为界分为两个部分, (a 为组成材料的基元胶体颗粒的尺寸),前部分曲线在图上呈线性变化,斜率介于1与3之间,这标志着在这个区域 ($R > q^{-1} > a$) 材料满足标度不变性,即具有缩放对称性。这个现象可以用分形结构来解释^[14]。因此,这个区域对应的线度范围是材料处于分形结构的范围,这时材料体积随其线度变化关系为

$$V \propto R^D \quad (7)$$

散射强度随散射波矢的变化为

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (8)$$

这里的 D 即分维数。泡罗德区的后部分 ($a > q^{-1} > b$), 曲线仍呈直线,一般斜率与前部不同,在 $q^{-1} \sim a$ 处有个突变。这个区域散射强度反映的主要是组成材料的颗粒表面的情况,散射强度与散射波矢有关系

$$I(q) \propto q^{D_s - 6} \quad (9)$$

这里 D_s 是表面分维数。当表面是光滑的,则 $D_s = 2$, 因此有

$$I(q) \propto q^{-4} \quad (10)$$

若表面粗糙,则有 $2 < D_s < 3$ 。通过计算曲线斜率,可以得到表面分维 D_s 。

可见,通过小角散射实验可以获得许多关于硅气凝胶结构的信息,尤其是它的分形结构。一般说来,硅气凝胶由尺度为 a ($a \sim 1\text{nm}$) 的胶体颗粒组成。这些胶体颗粒通过硅氧键相互连接形成无规分形网络,分形网络持续到尺度 ξ ($\xi \sim 100\text{nm}$), 在 ξ 尺度以上,材料显示出连续性和均匀性。图5是硅气凝胶的简单结构示意图,事实上,透射电子显微镜显示,硅气凝胶

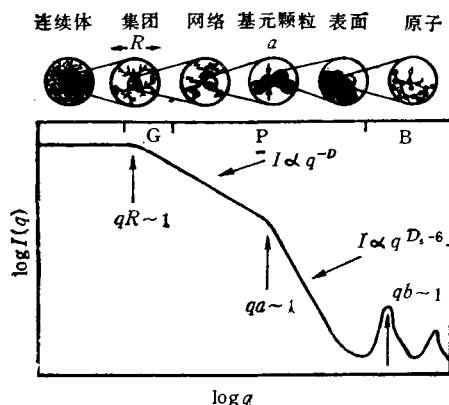


图4 硅气凝胶的典型散射曲线

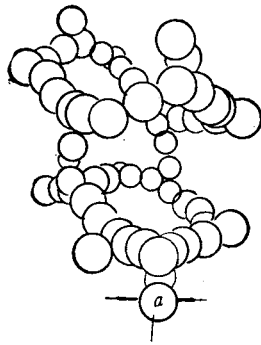


图5 硅气凝胶的结构示意图

的结构确实就是如此^[15,16]。

另外硅气凝胶还是研究分形结构动力学的最佳材料^[10]。任何实际存在的分形都有上下限(其上限是关联长度 ξ , 下限是有关粒子尺寸 a)，因此相对应的分形子存在的频率范围也有上下界，这样分形材料将存在三个不同的振动区，要在不同试样上来检测分形子的色散关系以及不同振动区的渡越行为，就需要能够制备出一系列分维数 D 相同，而宏观密度值 $\rho_{宏观}$ 各异的试样，而且其结构是交互自相似的。由于硅气凝胶的结构可控性，可以制备出符合要求的样品系列来。布里渊散射实验已经提供了硅气凝胶 GHz 范围长波长声子到分形子的第一次渡越的明确证据^[17]，非弹性中子散射证实了硅气凝胶的第二次渡越行为^[18]，而拉曼散射实验结果同时显示出了它的两次渡越行为^[19]。

本文作者对德国维尔兹堡大学物理所 J. Fricke 教授的支持和合作表示衷心感谢，同时还感谢德国大众汽车厂基金会给予我们“气凝胶的制备与研究”课题的资助。

- [1] J. Fricke ed., *Aerogels*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1986).
- [2] S. Henning and L. Svensson, *Phys. Scr.*, **23** (1981), 697.
- [3] X. Lu et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **145** (1992), 207.
- [4] E. Hummer et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **145** (1992), 211.
- [5] K. I. Jensen et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **145** (1992), 237.
- [6] S. Svendsen et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **145** (1992), 240.
- [7] J. N. Armor et al., *Mater. Lett.*, **4**(1986), 373.
- [8] M. Gronauer, *J. Fricke, Acustica*, **59**(1986), 177.
- [9] D. W. Schaefer et al., *Springer Proc. Phys.*, **5** (1985), 31.
- [10] R. Vacher et al., *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 6500.
- [11] E. Courtens et al., *Z. Phys. B*, **68**(1987), 355.
- [12] R. Reisfeld et al., *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*. Springer-Verlag, Heidelberg, (1992).
- [13] J. Fricke, G. Reichenauer, *J. Non-Cryst. Solids*, **95 & 96** (1987), 1135.
- [14] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, (1982).
- [15] D. W. Schaefer et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 2199.
- [16] J. Pelous et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **145**(1992), 63.
- [17] E. Courtens et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 128.
- [18] R. Vacher et al., *Phys. Rev. B*, **39** (1989), 7384.
- [19] Yuji Tsujimi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 2757.

超晶格的瓦尼尔-斯塔克效应

张耀辉 李 锋 刘 伟 江德生

(半导体超晶格国家重点实验室,中国科学院半导体研究所,北京 100083)

一、历史的回顾

著名物理学家布洛赫早在固体能带论创立之初,就研究了能带电子在电场作用下的行为。按照能带电子运动的半经典描述,电子的波矢

物理

q 在电场 F 作用下按牛顿定律变化

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{eF}{\hbar}$$

因而从 k 空间来看(如图 1 所示),位于零点的电子在电场加速下,如果电子的散射时间足够长,会被移动到布里渊区边界 π/a 点,若不计齐