

doi:10.3799/dqkx.2011.058

纳米微粒多重分数维准晶结构模型： 一种新型的金属纳米材料

陈瀛¹, 官斯宁¹, 龙光芝¹, 孙学良², 陈敬中^{1*}

1. 中国地质大学教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 湖北武汉 430074
2. 加拿大西安大略大学机械与材料工程学院, 安大略省伦敦 N6A 5B9

摘要: 描述了准晶结构研究状况, 提出了具有5次对称性的准晶结构模型, 包括正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型和 Al-Cu-Li 共轭生成的大块准晶结构模型; 讨论了二维准晶的基本特征、二维准晶胞选取, 提出了具有8、10、12次对称性的二维准晶结构模型; 探讨了纳米微粒多重分数维结构模型, 分别给出了多重分数维表征值。

关键词: 纳米微粒; 多重分数维; 准晶结构模型。

中图分类号: O723; O753

文章编号: 1000-2383(2011)03-0572-09

收稿日期: 2010-10-18

The Multifractal Quasicrystal Structural Model of Nano Particles: A New Type of Metal Nano Material

CHEN Ying¹, GONG Si-ning¹, LONG Guang-zhi¹, SUN Xue-liang², CHEN Jing-zhong^{1*}

1. Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. Department of Mechanical and Materials Engineering, University of Western Ontario, London ON N6A 5B9, Canada

Abstract: By summarizing the researching situation of Quasicrystals, quintic symmetry Quasicrystal structure model was put forward, including Quasicrystal conjugate structural model of Icosahedra and Dodecahedra, and blocky Quasicrystal conjugate structure model generated by Al-Cu-Li. Also, by discussing basic feature of two-dimensional Quasicrystal and the selecting of two-dimensional Quasicrystal cell, we put forward two-dimensional Quasicrystal model. And then, two-dimensional Quasicrystal model with 8-fold symmetry, 10-fold symmetry, 12-fold symmetry was gotten. At last, structure model of multifractal demension on nano-particles was discussed and the multifractal demension representation value was gotten.

Key words: nano-particles; multifractal demension; Quasicrystal structure model.

1 准晶结构研究

准晶体最早被发现于1928年, 是一种具有凸多面体规则外形的固态物质, 具有五次、八次及十二次对称轴(不存在于晶体物质中). 由于准晶体的一些特殊性质, 如低的比表能、摩擦系数和热导等方面的优势, Belin-Ferre and Dubois(2005)吸引了不少科学家的目光. 准晶体的第一个模型产生于堆砌数学, 英国物理学家麦凯(Mackay, 1982)提出了 Penrose 模型, 并模拟计算出了准晶物质的衍射峰图. 美国工

程院士肖特曼(Shechtman *et al.*, 1984)的研究证实了 Penrose 模型的合理性, 他采用电子显微镜观察到了对称点群为 $m\bar{3}5$ 的二十面体金属相, 不同于晶体的点阵平移. 科学家们(Levine and Steinhardt, 1984; Bancel *et al.*, 1985; Zhang *et al.*, 1985)分别在 Al-Mn 和 Ti-Ni-V 合金中发现众多稍微畸变了二十面体原子团簇, 但是这些原子团簇仍然具备长程有序的特点. Penrose 模型不能解释这种准晶体中的大量无序现象, 在此基础上, Stephens and Goldman(1991)发展了二十面体准晶结构的玻璃模

基金项目: 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心开放基金(No. 330-10407402).

作者简介: 陈瀛(1978-), 博士, 主要研究方向: 晶体化学, 纳米材料与结构. E-mail: chenying7801@yahoo.com.cn.

* 通讯作者: 陈敬中, E-mail: jzhchen@cug.edu.cn

型,它消除了匹配规则必要性的限制,对准晶体生长提出了一个较合理的解释:无序现象类似于衍射图中峰加宽显示的无序现象.综合两种模型的特点,无规则堆砌模型认为 Penrose 模型的严格匹配规则不一定非得遵守,只要在结构中没有间隙就可以不考虑那些规则,从而推测出非常完全的明锐衍射峰,其结果与有序化的同类类似.

陈敬中等(1993b)提出了“纳米微粒多重分数维准晶结构模型”,这种模型既含有上述几类模型的优点,也克服了它们的缺点,使其更为符合凝聚态物理、分数维几何学、纳米科学、晶体结构和晶体化学等多种理论,是一种理想的准晶结构模型.

2 具有 5 次对称性的准晶结构模型

2.1 正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型

彭志忠(1988)提出了微粒分数维准晶结构模型,主要认为准晶结构具有分数维特征,但准晶微粒大小在微米级.1993 年陈敬中提出了纳米微粒多重分数维准晶结构模型是一大进展;2002 年,陈敬中和陈瀛在参加“法国准晶结构讨论大会”上,就“纳米微粒多重分数维准晶结构模型”作了进一步阐述(陈敬中等,1993a;陈敬中和潘兆鲁,1993;Chen *et al.*, 2002).这种纳米微粒多重分数维准晶结构模型中原子堆积密度(0.721 2)介于立方面心堆积密度(0.740 5)与立方体心堆积密度(0.688 2)之间,是一种分形框架状结构,在其分形孔洞中充填不同级别但缺陷明显的纳米微粒,这种结构形成后会具有很好的稳定性.

图 1 表示的是正二十面体与正十二面体共轭的纳米微粒多重分数维模型.其准晶结构模型设计的基本思想是:(1)大小相近的原子形成最理想的独立配位是二十面体配位(a_0). (2)以这个二十面体(a_0)的外接球作为单位,那么它们最理想的聚合方式是生成大一级的二十面体(a_1)“配位”球,二十面体(a_0)之间共角顶连接时为适应大一级的二十面体(a_1)生成,而作相应调整变形. (3)将得到的大一级二十面体(a_1)的外接球作为新单位,最合理的聚合方式仍然是生成更大一级的二十面体(a_2)“配位”, a_1 二十面体之间共角顶连接时为适应大一级正二十面体(a_2)生成,而作相应变形. (4)按这一规律多次聚合,将形成具有“5 次对称的纳米微粒多重分数维准晶结构模型”. (5)这种模型可以看成是正二十

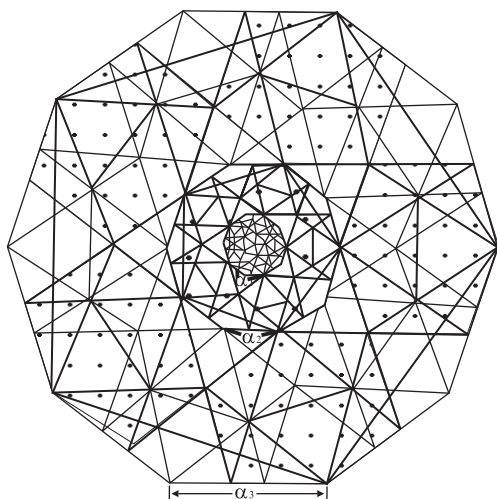


图 1 正二十面体与正十二面体共轭生成的纳米微粒多重分数维准晶结构模型

Fig. 1 Structure model of multifractional dimension on nano-particles generated by Quasicrystal conjugate structural model of Icosahedra and Dodecahedra

面体与正十二面体成的共轭生长,图形具有多重分数维特征. (6)自相似性比例因子为 $1 + 2\cos 36^\circ$ (即 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2 = 2.618 0$). (7)分数维图形中的双八面体空洞部分的分布规律也符合分数维,可用相对应的 $a_0, a_1, a_2, \dots, a_{(n-1)}$ 结构单位充填,这种结构单位是从几个纳米不断生长,最后形成几十个纳米的微小的“团块、晶块”. (8)具有 5 次对称性的准晶结构的主体模型,反映出准晶体有规则自相似性分数维特征(分数维值为 2.665 2...). 而双八面体充填的结果,除了反映出准晶体基本特征外,还体现出准晶体的有规则自相似性或无规则自相似性,也具有分数维特征(分数维值为 2.889 1...). 因此,正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型可用纳米微粒多重分数维表征.

图 2 是 Hiraga *et al.* (1988)拍摄的二十面体准晶的高分辨电子显微镜像与电子衍射花样,随后 Kameoka *et al.* (2004)对结构中 3 种元素的分布做了详细的分析,并且发现在甲醇中具有良好的催化性能.

2.2 Al-Cu-Li 生成大块准晶的共轭模型

Al-Cu-Li 大块准晶共轭结构模型,如图 3 所示.其构成过程是:(1)将 Al-Mn 的共轭分数维模型中的 Mn 全部置换成 Cu. (2)在 Al-Cu 的共轭分数维模型的 a_2 级二十面体中与尺寸相适的双八面体空洞中充填半径较大的 Li 原子,而与其他更大一级二十面体的尺寸相适的双八面体空洞则由对应的

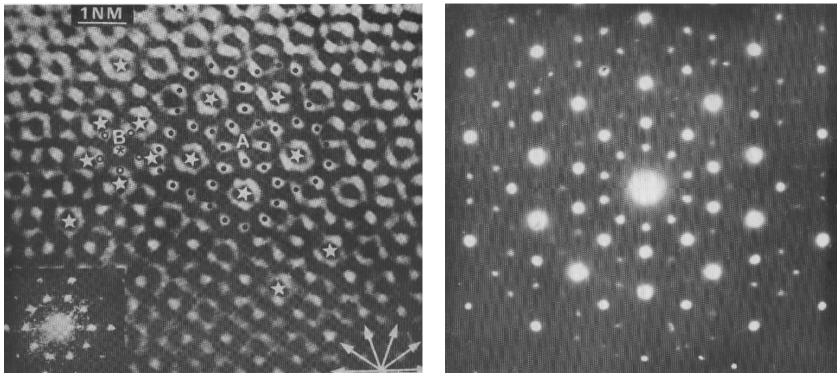


图 2 二十面体准晶的高分辨电子显微镜像与电子衍射花样(据 Hiraga *et al.*, 1988)

Fig. 2 High-resolution electron microscope images and electron diffraction of Icosohedron Quasicrystal

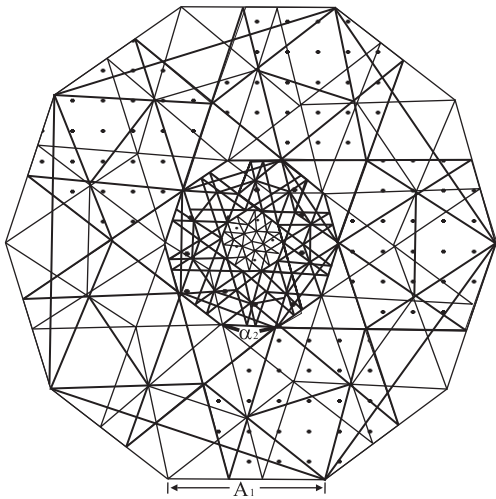


图 3 Al-Cu-Li 生成大块准晶的纳米微粒多重分数维准晶结构模型

Fig. 3 Blocky quasicrystal structure model of multifractional dimension on nano-particles generated by Al-Cu-Li

$a_0, a_1, a_2, a_3, \dots$, 或微小的纳米级“团块”、“晶块”充填。(3)这种 a_2 级二十面体的八面体空洞充填球半径为 0.147 0 nm 与 Li 原子半径 0.157 0 nm 相近, 八面体空洞可充填 Li 原子, 形成的结构单元称为 A_0 二十面体基本单元。(4)大块准晶共轭模型中 A_0 二十面体基本结构单元与准晶共轭模型中 a_0 二十面体基本结构单元的比是 321.984 0 : 1, 可以发现 A_0 二十面体将比 a_0 二十面体生成更大的准晶体。(5)将 A_0 二十面体看成“球”, 则 A_0 二十面体的理想聚合方式是 13 个 A_0 二十面体(变形)共角顶形成大一级的 A_1 二十面体。(6)同样, A_1 二十面体的理想聚合方式是 13 个 A_1 二十面体(变形)以共角顶的形式形成更大一级的二十面体 A_2 。以此类推, 以 $A_{(n-1)}$ 二十面体“球”作结构单元, 13 个 $A_{(n-1)}$ 二十面体(变形)共角顶形成 A_n 二十面体。如此, 即完成

了整个大块共轭结构模型的构筑。(7)分数维图形的双八面体空洞部分的分布规律也符合分数维, 可用相适应的 $A_0, A_1, A_2, \dots, A_{(n-1)}$ 结构单位充填, 这种结构单位是从几个纳米生长发展到几十个纳米的微小的“团块、晶块”。(8)大块准晶结构模型是“纳米微粒多重分数维准晶结构模型”, 分数维值为 2.67 及 2.89。

3 二维准晶结构几何特征

3.1 二维准晶的基本特征

二维准晶的特点是, 只存在一个高次对称轴 (You and Hu, 1988), 如 8、10 或 12 次对称轴, 这种物质体现了晶体的周期性和准确性晶体的准周期性。沿高次轴方向, 表现出晶体结构的周期性排列; 而垂直于高次轴的平面内呈现二维准周期性, 表现为自相似生长的分形准晶结构。具有层状结构的特点的二维准晶, 其 8 次对称性准晶和 12 次对称性准晶的重复周期都是唯一的, 分别为 0.63 nm 和 0.45 nm; 而 10 次对称性准晶的重复周期具有 4 种情况, 分别为 0.4 nm、0.8 nm、1.2 nm 或 1.6 nm。德国人利用投影方法, 产生了 5 次、8 次对称模型。通过直角和 72° 的矢量图形有规律的重复, 在准晶结构中得到了类似于晶体的周期排列 (Subramaniam and Ramakrishnan, 2003)。

在二维准晶物质与相关组分的结晶相之间常有连续的相变关系, 在一些金属元素的原子快速凝固的过程中, 一些原子会聚集成为紧密排列的原子团簇。当这一过程进行得较为缓慢时, 这些原子团簇的排列就能够严格遵守晶体生长的原则, 生长成为晶体。如果原子快速凝固, 原子团簇就会按一定几何规律(原子团簇本身的对称性)连接生成准晶态物质,

其位置序由原子团簇的旋转对称所决定. 在急冷凝固时, 准晶物质会有明显畸变, 产生大量的缺陷, 如结构单元颠倒、错排等现象, 也可出现局部周期排列, 这些原子团簇的连接无法严格遵循数学上的有规则自相似性原则形成理想的点阵, 但是从统计意义上仍具有无规则的自似性排列.

3.2 二维准晶胞选取和准晶结构模型

不同于由单一晶胞(平行四边形)在二维平面中周期平移构成晶体结构; 准晶结构的晶胞单元是由二种或三种基本形(菱形和方形)有选择性的组合而成, 再按照准周期平移排列构成. 准晶体的平行多面体(准晶胞)的选取, 不同于晶体晶胞的选取原则, 准晶体应该先考虑选取两种或三种基本菱形单胞, 再考虑如何将这类菱形组合生成“准晶胞”, 既要考虑组合“准晶胞”的对称性, 同时又要考虑它们铺满二维平面空间的原则. 准晶对称理论, 已突破了传统晶体学中对称规律.

在选取准晶胞时, 按照图 4 所示规则进行. 图 4a 中 72° 、 108° 与 36° 、 144° 菱形组成的具有 $5(L_{10}^5)$ 次对称的准晶平面格子; 图 4b 中 45° 、 135° 菱形与正方形组成的具有 8 次对称的准晶平面格子; 图 4c 中 72° 、 108° 与 36° 、 144° 菱形组成的具有 10 次对称的准晶平面格子; 图 4d 中 60° 、 120° 和 30° 、 150° 两种菱形与正方形组成的具有 12 次对称的准晶平面格子.

笔者设计纳米微粒多重分数维准晶结构模型, 是以满足二维准晶的对称性和组合准晶胞构成的几何拼图在二维空间无空隙排列为基本原则, 合理选取两种或三种菱形作为基本单元组合可构成“准晶胞”, 可以满足二维准晶的 8 次、10 次和 12 次轴的对称性. 这种结构模型具有自相似性, 与 Penrose 拼图极为相似, 也与三角十六面体、三角二十面体、三角二十四面体自相似性放大的结构相似, 其准周期值分别为 $1+\sqrt{2}$ 、 $(1+\sqrt{5})/2$ 、 $1+\sqrt{3}$, 这形构成的准晶结构模型符合纳米微粒多重分数维特征.

这种新颖的二维准晶结构模型设计, 不仅综合了 Penrose 拼图准周期的合理性以及多面体自相似性分数维生长特点, 更为重要的是体现了组合“准晶胞”多重分数维生长的优点.

4 二维纳米微粒多重分数维准晶结构模型

4.1 具有 8 次对称性准晶结构模型

(1) 具有 8 次对称性准晶的基本特征. Wang *et al.* (1987) 在急冷凝固的 $Cr_5Ni_3Si_2$ 和 $V_{15}Ni_{10}Si$ 合金中发现 8 次对称相的准晶物质, 其非周期分布构成准晶结构, 同样 Shi and Shen(1991) 采用 Penrose

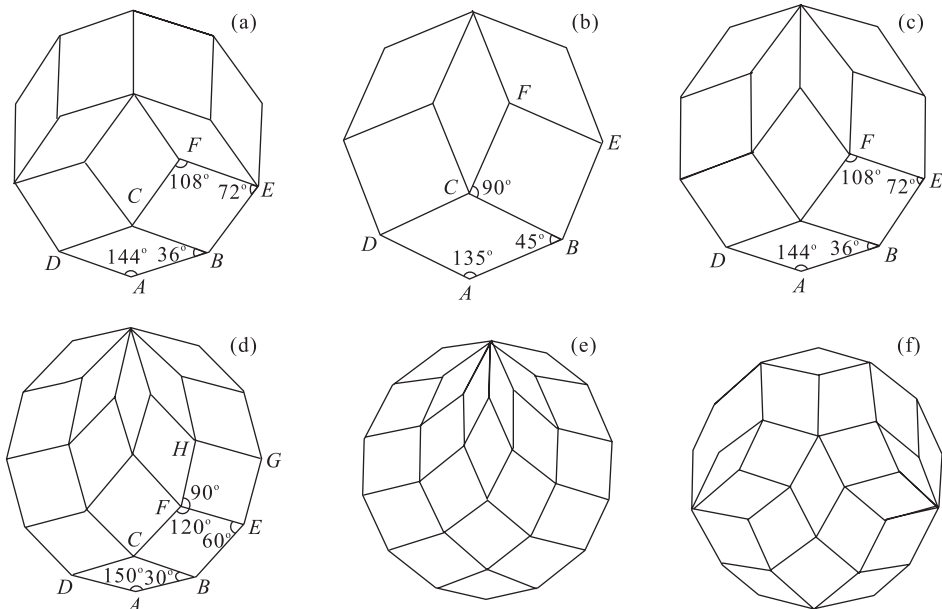


图 4 准晶平面格子及有关几何拼图

Fig. 4 Quasicrystal plane lattice and its related geometrical jigsaw

a. 具 $5(L_{10}^5)$ 次对称的准晶平面格子; b. 具 8 次对称的准晶平面格子; c. 具 10 次对称的准晶平面格子; d. 具 12 次对称的准晶平面格子; e, f. 其他有关几何拼图

拼图模型中正方形和 45°、135°菱形两种单胞为基本单元,构成了 3 种组合晶胞(1 个方形 6 个菱形、2 个方形 4 个菱形以及 3 个方形 2 个菱形). 随后他们又在 Mn-Fe-Si 和 Mn-Si 合金中发现了类似的现象.

陈敬中(1993b)提出了由一种为正方形,另一种为 45°、135°菱形组合而成的具有 8 次对称性准晶体的准晶胞. 以这种准晶胞的组合为基本结构单元,以 O 为中心旋转 360°得到中心拼图.

这两种基本菱形的组合准晶胞选取具有唯一性. 具有 8 次对称性的二维准晶,属中级晶族的八方晶系,具有一个 8 次对称轴,自相似性比例因子为: $1.4142(\sqrt{2})$ 、 $2.4142(1+\sqrt{2})$,具有自相似性准周期.

以图 4b 中的准晶胞为结构基本单元,将 O 作为中心旋转 360°就得到了中心拼图. 可按 $\sqrt{2}$ 、 $1+\sqrt{2}$ 准周期生长成 Penrose 拼图的准晶结构模型. 这样可以用两种基本菱形,正方形与 45°、135°菱形及其组合成的准晶胞拼满整个二维平面空间.

在研究分析准晶 Penrose 结构模型、玻璃模型、无规堆砌模型和微粒分数维模型的优点与缺点后,本文提出了具有 8 次对称性的纳米微粒多重分数维准晶结构模型.

(2)8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型. 考虑到正方形与 45°、135°菱形生成的 Penrose 拼图优点,同时也考虑到三角十六面体分数维生长的特点,更为重要的是这种组合准晶胞具有多重分数维生长的优点(图 5).

以正方形与 45°、135°菱形为基本单元,可以生成组合准晶胞,以这种组合准晶胞为基本单位进行对称操作,同时根据正方形与 45°、135°菱形拼满平面的原则,可作出 1/8 独立区内的 Penrose 拼图. 以

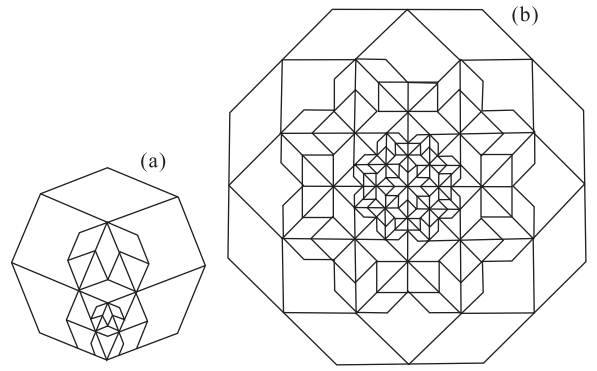


图 5 具有 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型
Fig. 5 Structure model of multifractional dimension on nano-particles with 8-fold symmetry

a. 先作出 8 次对称性的准晶胞,再以 $1.4142(2.4142)$ 为准周期进行放大(缩小)操作,进一步作出 1/8 独立区内的 Penrose 拼图;b. 以 8 次对称轴作旋转操作,可以生成具有 8 次对称性纳米微粒多重分数维准晶结构模型

$1.4142(\sqrt{2})$ 、 $2.4142(1+\sqrt{2})$ 作重复准周期进行放大、缩小操作,即 $R_n = R_{n-1} \times 2.4142$, $R_n = R_{n-1} \times 1.4142$,最后以高次对称轴(8 次轴)作旋转操作,就可以生成理想的具有 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型.

图 6 是王宁等拍摄的具有八次对称准晶的高分辨电子显微镜像及电子衍射花样,与图 5 具有 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型相互对应.

(3)多重分数维表征值. 具有 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型,可用二重分数维值表征,分别为 $2.72\dots$ 、 $2.93\dots$. 计算过程和结果如下:

$$D_1(8 \text{ 次}) = \log 11 / \log(1 + \sqrt{2}) = \log 11 / \log 2.414 \approx 2.72;$$

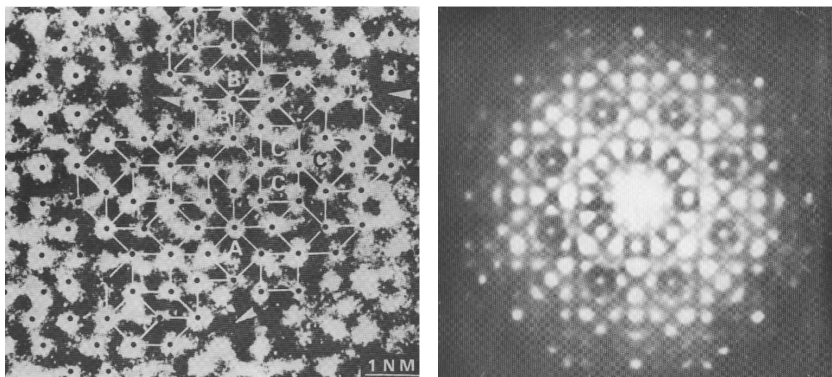


图 6 具有 8 次对称准晶的高分辨电子显微镜像及及电子衍射花样

Fig. 6 High-resolution electron microscope images and electron diffraction with 8-fold symmetry Quasicrystal

$$D_2(8 \text{ 次}) = \log(11 \times 16) / \log(1 + \sqrt{2})^2 = \log 176 / \log 5.828 \approx 2.93.$$

4.2 具有 10 次对称性的准晶结构模型

在正常凝固条件下获得合金是二维准晶体,沿着高次轴方向的周期形成稳定的十边形,其周期分别为 0.4、0.8、1.2 和 1.6 nm,而垂直于高次轴 8 次轴的平面内呈现出准周期规律,这种准周期值与无理数 $\sqrt{5}$ 有关, $\sqrt{5}$ 与结构图形中的菱形锐角有关,排列序列与 Fibonacci 系列相关(图 7).

俄罗斯人边杰尔斯基(Bendersky, 1985)采用电子衍射的方法,在低 Mn 含量(小于 17%)的 Al-Mn 合金中观察到了 8 次对称的物相,在高 Mn 含量(大于 22%)情况下,观察到了十边形二维准晶. He *et al.* (1988)利用电子显微镜观察到 $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ 存在同样的准晶结构特点,不同于单晶的 Al-Co-Ni 晶体,由于二次相的存在,影响的晶体的生长并使结构更为复杂(Meisterernst *et al.*, 2006).

(1)具有 10 次对称性的基本特征. 具有 10 次对称性准晶体的准晶胞是由两种菱形组合而成(陈敬中,1993a),其菱形分别为 36° 、 144° 和 72° 、 108° ,两种菱形单胞拼成准晶的组合“准晶胞”. 这两种基本菱形选取具有唯一性. 二维 10 次对称性准晶,属中级晶族的十方晶系,具有一个高次轴 10 次对称轴,具有自相似性准周期,自相似比例因子为: $(1 + \sqrt{5})/2$ 、 $1 + (1 + \sqrt{5})/2$,即 1.618 0、2.618 0. 以准晶胞结构基本单元,以 O 为中心旋转 360° 得到中心拼图. 这种拼图结构具有 10 次对称性,并可按 $(1 +$

$\sqrt{5})/2$ 、 $1 + (1 + \sqrt{5})/2$ 准周期生长成 Penrose 准晶结构模型. 可以用两种基本菱形, 36° 、 144° 与 72° 、 108° 菱形及其组合准晶胞拼满整个二维平面.

在研究分析了准晶 Penrose 结构模型、玻璃模型、无规堆砌模型和微粒分数维模型的优点和缺点之后,笔者提出了具有 10 次对称性的纳米微粒多重分数维准晶结构模型.

(2)具有 10 次对称性的纳米微粒多重分数维准晶结构模型. 考虑到三角二十面体分数维生长的优点及 36° 与 72° 菱形生成的 Penrose 拼图优点,更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点. 以图 4c 中的 72° 、 108° 与 36° 、 144° 菱形为基本单元,生成组合准晶胞,以此为基本单元进行对称操作,再根据 72° 、 108° 与 36° 、 144° 菱形拼满平面的原则,作出 1/10 独立区内的 Penrose 拼图. 以 $1.618 0[(1 + \sqrt{5})/2]$ 、 $2.618 0[1 + (1 + \sqrt{5})/2]$ 作重复准周期进行放大、缩小操作,即 $R_n = R_{n-1} \times 2.618 0$, $R_n = R_{n-1} \times 1.618 0$,最后以高次对称 10 次轴作旋转操作,就可以生成理想的具有 10 次对称性的纳米微粒多重分数维准晶结构模型(图 7).

(3)多重分数维表征值. 具有 10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型,可用二重分数维值表征,分别为 2.67..., 2.89... . 计算过程和结果如下:

$$D_1(10 \text{ 次}) = \log 13 / \log [1 + (1 + \sqrt{5})/2] = \log 13 / \log 2.618 \approx 2.67;$$

$$D_2(10 \text{ 次}) = \log(13 \times 20) / [1 + (1 + \sqrt{5})/2]^2 =$$

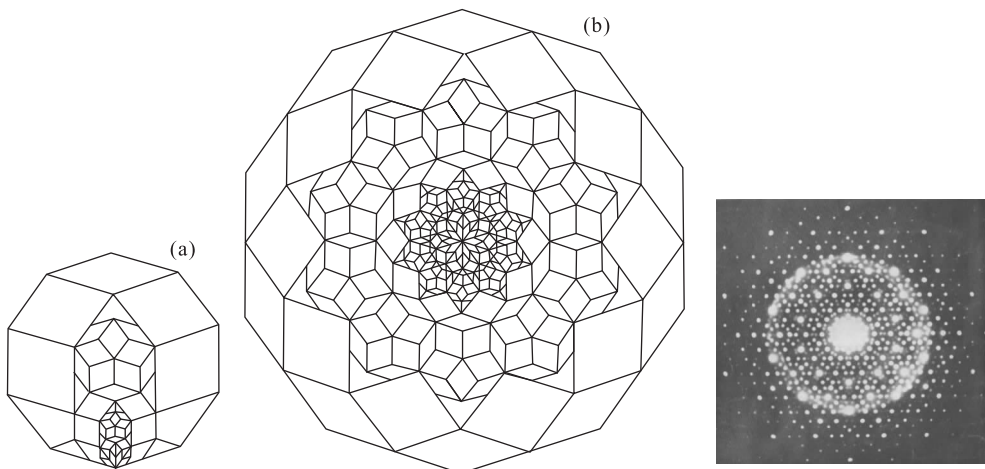


图 7 具有 10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型及电子衍射花样

Fig. 7 Structure model of multifractional demension on nano-particles with 10-fold symmetry and its electron diffraction
a. 先作出 10 次对称性的准晶胞,以 2.618 0(1.618 0)准周期作放大(缩小)操作,进而作 1/10 独立区内的 Penrose 结构拼图;b. 再以 10 次对称轴作旋转操作,生成具有 10 次对称性纳米微粒多重分数维准晶结构模型

$\log 260 / \log 6.854 \approx 2.89$.

4.3 具有 12 次对称性的准晶结构模型

Ishimasa *et al.* (1985) 从氙蒸汽态凝聚的 Cr-Ni 微粒中研究发现十二次对称的准晶结构. 该物质外部呈现多面体十二角形外貌特征, 内部则具有高度无序结构. 微粒内部的高分辨电子显微像中亮点分别构成 30° 菱形, 而在十二边形的边缘部分的亮点构成了正三角形 (或 60° 、 120° 菱形) 及正方形. Chen *et al.* (1988) 在氙气保护下, 对金属再熔化及急冷凝固下获得了 V_3Ni_2 及 $V_{15}Ni_{10}Si$ 的合金薄膜, 可以观察到 12 次对称二维准晶. 在 12 次对称轴方向有 0.45 nm 周期性平移对称, 而在垂直于高次轴 12 次轴的平面内呈现出准周期性. 与 Ishimasa *et al.* (1985) 研究不同的是, 高分辨透射电镜图亮点显示几乎没有 30° 菱形, 几乎所有的亮点由正三角形和方形构成, 然后形成了十二次对称. Dotera and Gemma (2006) 通过理论计算模拟了这种结构的聚合物合金, 该结构以三角形和正方形组成, 属于 Frank-Kasper 家族中的西格玛相, 但是边缘长度是 80 nm .

(1) 具有 12 次对称性准晶的基本特征. 具有 12 次对称性准晶体的准晶胞是由正方形和两种菱形组合而成 (陈敬中, 1993c), 其菱形的为 30° 、 150° 和 60° 、 120° 两种, 这 3 种菱形可拼成组合“准晶胞”. 这 3 种基本菱形选取具有唯一性. 具有 12 次对称性准晶, 属中级晶族的十二方晶系, 具有 1 个高次轴 12 次对称轴和自相似性准周期. 自相似性比例因子为: $\sqrt{3}$ 、 $1+\sqrt{3}$, 即 1.7321 、 2.7321 . 以图 4d 中的准晶胞基本结构单元, 再以 O 为中心旋转 360° 得到中心拼图. 这种拼图具有 12 次对称性, 可按 $\sqrt{3}$ 、 $1+\sqrt{3}$ 准周期生成 Penrose 准晶结构模型. 可以用 30° 、 150° 及 60° 、 120° 两种菱形与正方形及其组合准晶胞拼满整个平面.

在研究分析准晶 Penrose 结构模型、玻璃模型、无规堆砌模型和微粒分数维模型的优点及缺点后, 笔者提出了具有 12 次对称性纳米微粒多重分数维准晶结构模型.

(2) 具有 12 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型. 考虑到三角二十面体分数维生长的优点, 同时考虑到 30° 、 150° 与 60° 、 120° 两种菱形和正方形可以生成的 Penrose 拼图特点, 更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点. 用 3 种基本菱形, 30° 、 150° 与 60° 、 120° 和正方形为基本单元, 可以生成组合准晶胞, 以这种组合准晶胞为基本单位进行

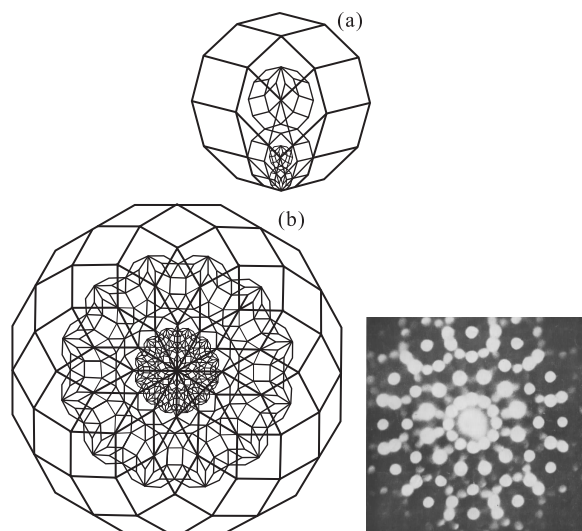


图 8 具有 12 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型及电子衍射花样

Fig. 8 Structure model of multifractional dimension on nano-particles with 12-fold symmetry and its electron diffraction

a. 先作出 12 次对称性的准晶胞, 再以 $2.7321(1.7321)$ 准周期作放大 (缩小) 操作, 进而作 $1/12$ 独立区内的 Penrose 拼图; b. 以高次轴 12 次对称轴旋转操作, 生成具有 12 次对称性多重分数维准晶结构模型

对称操作, 然后根据 30° 、 150° 与 60° 、 120° 两种菱形和正方形拼满平面的原则, 作 $1/12$ 独立区内的 Penrose 拼图. 同时, 以 $2.7321(1.7321)$ 作重复准周期进行放大、缩小操作, 即 $R_n = R_{n-1} \times 2.7321$, $R_n = R_{n-1} \times 1.7321$, 并以高次对称轴 12 次对称轴作旋转操作. 最终生成理想的具有 12 次对称性纳米微粒多重分数维准晶结构模型 (图 8).

(3) 多重分数维表征值. 具有 12 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型, 可用二重分数维值表征, 分别为 $2.69\dots$ 、 $2.93\dots$. 其中计算过程和结果如下:

$$D_1(12 \text{ 次}) = \log 15 / \log(1 + \sqrt{3}) = \log 15 / \log 2.732 \approx 2.69;$$

$$D_2(12 \text{ 次}) = \log(15 \times 24) / \log(1 + \sqrt{3})^2 = \log(15 \times 24) / \log 7.437 \approx 2.93.$$

5 结论

本文结合二维准晶体的基本特征, 选取了合适角度的二、三种菱形组合准晶胞, 设计了具有 5、8、10、12 次对称性的三维、二维准晶结构模型, 提出了纳米微粒多重分数维准晶结构模型, 并分别给出的

多重分数维表征值. 论证了纳米微粒多重分数维准晶结构模型是一种理想的新型的金属纳米材料的准晶结构模型.

致谢:感谢中国教育部留学基金委员会给予的出国学习机会;感谢中国地质大学(武汉)提供的校优秀博士创新基金.

References

- Bancel, P. A., Heiney, P. A., Stephens, P. W., et al., 1985. Structure of rapidly quenched Al-Mn. *Physical Review Letters*, 54(2): 2422–2425. doi:10.1103/PhysRevLett.54.2422
- Belin-Ferre, E., Dubois, J. M., 2005. Pseudo-gap and properties of Al-based complex and aperiodic compounds. *The Science of Complex Alloy Phases*, 2: 281–324.
- Bendersky, L., 1985. Quasicrystal with one-Dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis. *Physical Review Letters*, 55: 1461–1463. doi:10.1103/PhysRevLett.55.1461
- Chen, H., Li, D. X., Kuo, K. H., 1988. New type of two-Dimensional quasicrystal with twelvefold rotational symmetry. *Physical Review Letters*, 60: 1645–1648. doi:10.1103/PhysRevLett.60.1645
- Chen, J. Z., 1993a. Structural model of quasicrystal with 10-fold symmetry. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 18(Suppl.): 114–121 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J. Z., 1993b. Structural model of quasicrystal with 8-fold symmetry. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 18(Suppl.): 105–113 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J. Z., 1993c. Structural model of quasicrystal with 12-fold symmetry. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 18(Suppl.): 122–128 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J. Z., Lu, X. Y., Pan, Z. L., et al., 1993a. A study on conjugate structural model for blocky quasicrystal. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 18(Suppl.): 91–96 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J. Z., Pan, Z. L., 1993. Quasicrystal conjugate structural model of icosahedra and dodecahedra. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 18(Suppl.): 82–90 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J. Z., Peng, J., Chen, Y., et al., 2002. The multifractal quasicrystal structural model and its feature of nano particles. Conference of International Quasicrystal Structure, Marseilles, France.
- Chen, J. Z., Wan, A. W., Lu, X. Y., et al., 1993c. A study of quasicrystal structure. *Journal of China University of Geosciences*, 18(Suppl.): 42–46 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J. Z., Wan, A. W., Lu, X. Y., et al., 1993b. Fractal characteristics of quasicrystal structures. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 18(Suppl.): 63–69 (in Chinese with English abstract).
- Dotera, T., Gemma, T., 2006. Dodecagonal quasicrystal in a polymeric alloy. *Philosophical Magazine*, 86(6-8): 1085–1091. doi:10.1080/14786430500254875
- He, L. X., Wu, Y. K., Kuo, K. H., 1988. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified $Al_{65}Cu_{20}M_{15}$ ($M = Mn, Fe, Co$ or Ni). *Journal of Materials Science Letters*, 7(12): 1284–1286. doi:10.1007/BF00719959
- Hiraga, K., Zhang, B. P., Hirabayashi, M., et al., 1988. Highly ordered icosahedral quasi-crystal of Al-Cu-Fe alloy studied by electron diffraction and high-resolution electron microscopy. *Japanese Journal of applied physics*, 27(6): 951–953. doi:10.1143/JJAP.27L951
- Ishimasa, T., Nissen, H. U., Fukano, Y., 1985. New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles. *Physical Review Letters*, 55(5): 511–513. doi:10.1103/PhysRevLett.55.511
- Kameoka, S., Tanabe, T., Tsai, A. P., 2004. Al-Cu-Fe quasicrystals for steam reforming of methanol: a new form of copper catalysts. *Catalysis Today*, 93–95: 23–26. doi:10.1016/j.cattod.2004.05.010
- Levine, D., Steinhardt, P. J., 1984. Quasicrystals: a new class of ordered structures. *Physical Review Letters*, 53: 2477–2480. doi:10.1103/PhysRevLett.53.2477
- Mackay, A. L., 1982. Crystallography and the penrose pattern. *Physical A*, 114(1–3): 609–616. doi:10.1016/0378-4371(82)90359-4
- Meisterernst, G., Zhang, L., Dreier, P., et al., 2006. Understanding czochralski growth of decagonal Al-Co-Cu. *Philosophical Magazine*, 86(3–5): 323–328. doi:10.1080/14786430500270426
- Peng, Z. Z., 1988. Deduction of pentagonal quasicrystals and the model of fractional dimension structure. *Science in China (Ser. B)*, 5: 541–550 (in Chinese with English abstract).
- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., et al., 1984. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*, 53: 1951–1953. doi:10.1103/PhysRevLett.53.1951
- Shi, N. C., Shen, B. M., 1991. The fractal structure for eight-

- fold symmetry quasicrystal. *Chinese Science Bulletin*, 36 (3): 210—210.
- Stephens, P. W., Goldman, A. I., 1991. The structure of quasi-crystals. *Scientific American*, 264: 44—48.
- Subramaniam, A., Ramakrishnan, K., 2003. Rational approximants to 5, 8 and 7-fold two-dimensional tilings. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 218 (9): 590—596. doi: 10. 1524/zkri. 218. 9. 590. 20678
- Wang, N., Chen, H., Kuo, K. H., 1987. Two-Dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry. *Physical Review Letters*, 59: 1010—1013. doi: 10. 1103/PhysRevLett. 59. 1010
- You, J. Q., Hu, T. B., 1988. Quasiperiodic patterns with eight-ten-and twelvefold symmetries. *Philosophical Magazine Letters*, 57 (3): 195—199. doi: 10. 1080/09500838808203771
- Zhang, Z., Ye, H. Q., Kuo, K. H., 1985. A new icosahedral phase with symmetry. *Philosophical Magazine A*, 52 (6): L49—L52. doi: 10. 1080/014186508242135

附中文参考文献

- 陈敬中, 1993a. 具有 10 次对称性的准晶结构模型. 地球科学——中国地质大学学报, 18(增刊): 114—121.
- 陈敬中, 1993b. 具有 8 次对称性的准晶结构模型. 地球科学——中国地质大学学报, 18(增刊): 105—113.
- 陈敬中, 1993c. 具有 12 次对称性的准晶结构模型. 地球科学——中国地质大学学报, 18(增刊): 122—128.
- 陈敬中, 路湘豫, 潘兆榘, 等, 1993a. 大块准晶的共轭结构模型. 地球科学——中国地质大学学报, 18(增刊): 91—96.
- 陈敬中, 潘兆榘, 1993. 正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型. 地球科学——中国地质大学学报, 18(增刊): 82—90.
- 陈敬中, 万安娃, 路湘豫, 等, 1993c. 准晶结构研究进展. 地球科学——中国地质大学学报, 18(增刊): 42—46.
- 陈敬中, 万安娃, 路湘豫, 等, 1993b. 准晶体结构的分数维特征. 地球科学——中国地质大学学报, 18(增刊): 63—69.
- 彭志忠, 1988. 含五次对称的准晶格的推导及微粒分维数结构模型. 中国科学(B辑), 5: 541—550.