

晶体几何系列之三

准晶是高维晶体投影的证明*

曹则贤[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2019-01-11收到

[†] email: zxcao@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20190407

摘要 晶体中原子的排列具有平移对称性, 平移对称性限制了晶体只有 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 次转动对称。发现有8-次, 10-次, 12-次转动对称的准晶。准晶结构是高维晶体结构的投影。晶体和准晶的定义统一于点状衍射花样。

1 晶体没有五次旋转轴

大自然为我们呈现了一种绝美的物质结构——晶体, 金刚石、水晶、硫磺等等都是天然晶体。晶体有非常规则、对称的外观。就是从晶体小面(facet)的夹角为某些固定值的观察事实, 人们意识到晶体是由具有固定几何形状的单胞(unit cell)在空间中堆垛而来的——晶体

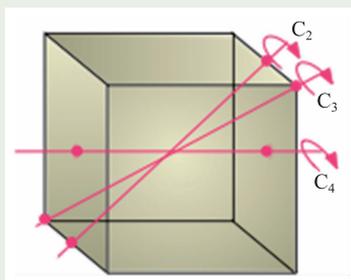


图1 正方体的2-次、3-次和4-次转动轴

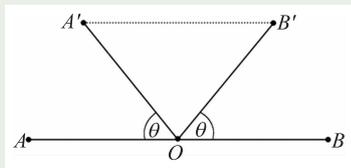


图2 平移对称与转动对称性的关联

学首先是几何学。用数学的语言来描述, 晶体具有这样的性质: 若在空间某个点 $r(x, y, z)$ 上有原子, 存在三个线性不相关的基矢量 a_1, a_2, a_3 , 在 $R=n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3+r$ 处(n_1, n_2, n_3 是任意整数)必有原子。晶体的这个性质, 被表述为晶体中原子的排列具有平移对称性, 即晶体中任意由矢量 $n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3$ 联系的两点, 是等价的。晶体具有平移对称性带来的一个重要限制是, 晶体中只存在 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 次转动对称性, 即晶体中存在某些方向, 以这些方向为轴转动某个角度后, 晶体中的局域原子环境不变(对于完美的晶体, 从外观上也能看出这一点), 这些角度可表示为 $\theta=2\pi/n, n=1, 2, 3, 4, 6$ 。考察一个正方体(图1), 容易看到穿过对边中心的轴, 是2次转动轴(C_2), 转过 $\theta=\pi$ 角后, 注意不到正方体被转动了; 穿过对面中心的轴, 是4次转动轴(C_4), 转过 $\theta=\pi/2$ 角后, 注意不到正方体被转动; 穿过对顶角的轴, 是3次转动轴(C_3), 转过 $\theta=2\pi/3$ 角后, 注意不到正方体被转动。在蜂窝那样的晶体结构中, 穿过每个六角形单元中心的轴是6次

转动轴。那么, 怎么证明晶体的转动轴只允许 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 这几种情形呢?

证明如下, 见图2。若晶体允许 n 次转轴, 考察某个方向上相邻的三个原子。绕过原子O的 n 次轴将联系OA的线段顺时针转过 $\theta=2\pi/n$ 角, 原子A落在点A'上; 绕过原子O的 n 次轴将联系OB的线段逆时针转过 $\theta=2\pi/n$ 角, 原子B落在点B'上。按照平移对称性和转动对称性的定义, 点A'和点B'也都是等价的原子占位, 线段A'B'与AB平行, 其长度必是OA长度的整数倍, 即 $2\cos(2\pi/n)$ 必须是个整数, 解为 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 。其中, $n=1$ 是平凡的, 可以忽略。关于这个问题的证明, 是固体物理的常识。

2 准晶

细心的读者可能已经注意到了, 晶体中没有5次转轴, $n=5$ 被跳过了。跳过就跳过了, 没啥遗憾的, 大自然的奥妙自有其合理处。但也有人把找到5次对称的铺排方式(Tessellation. 晶体可以理解为由同一种砖块铺满整个空间的结果)当

* 选自作者在中国科学院大学讲授的《表面物理》研究生课程, 收录入《惊艳一击——数学史上的绝妙证明》一书。

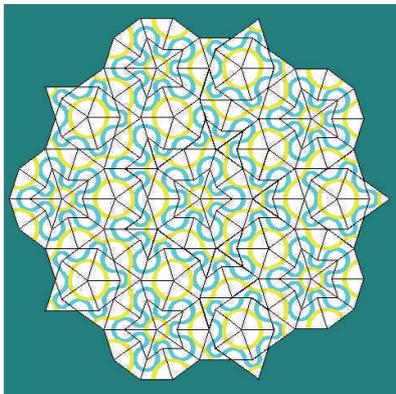


图3 一种彭罗斯铺排

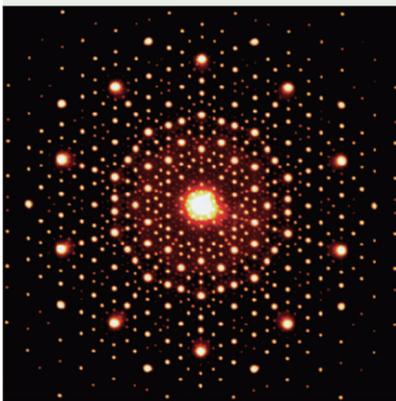


图4 AlNiCo合金的电子衍射花样

成挑战。作为数学游戏，彭罗斯(Roger Penrose, 1931—)于1974年给出由两种结构单元组成的彭罗斯铺排图案，该二维图案整体上具有5次转动对称性(图3)。彭罗斯的铺排方案，用了两种砖块且没有平移对称性，不算晶体结构。

没有平移对称性，对于固体物理学家来说麻烦很大的。若一块固体是晶体，其中原子的位置是有规则的，能用一个简单的数学表达式写下来，那关于晶体的定态薛定谔方程 $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi = E\psi$ 中的势能 $V(r)$ 就是可以简单表达的，晶体

中电子的色散关系 $E = E(k)$ 就是可解的。解得靠谱不靠谱再说，反正这个过程让物理学家理解了什么是导体，什么是绝缘体，由此提出了半导体的概念，从而彻底地改变了我们的世界。如果遇到了外观和内部原子排列看似都很规则的固体，竟然没有平移对称性，那固体物理学该如何处理？

有这样的固体吗？如果没有这样的固体，为什么要杞人忧天呢？

1984年，人们在Al-Mn合金的透射电镜衍射图像中看到了10次对称图案，这是完美晶体中不会出现的。紧接着在很多样品中观察到了10次对称衍射花样(图4)，由此人们注意到了准晶存在¹⁾。准晶中原子排列是有序的，但没有平移对称性，所以被称为准晶(quasicrystal)。目前确认存在具有8次、10次和12次转动对称性的三维准晶。

准晶的发现，让许多学科的研究者都很兴奋了一阵子，对准晶的研究从数学到文化，从物理到材料，可算是全方位展开。这其中，关于准晶的数学研究，多有出人意料的成果。此前的彭罗斯铺排图案，就算是准晶研究的先驱了。5-次转轴和 $2\pi/5$ 转角、黄金分割数 $\varphi = (\sqrt{5} + 1)/2$ 有关。注意，黄金分割数还可以写成 $\varphi = 0.5 \times 5^{0.5} + 0.5$ ，它和斐波那契数列 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89……有关，是斐波那契数列相邻两项之商的极限。斐波那契数列的核心性质是 $F_n + F_{n+1} = F_{n+2}$ ，即每一项的值是前两项的值之和。按照斐波那契数列方式排列的结构，就和黄金分

割数有关系，就和5次转动有关。比如，假如有一大一小两个结构单元，按照小大，小大大，小大大小大……方式排列，这个排列很有序，其每一处的结构模块由前面两个结构模块按照先来后到的方式拼接而成(这就是斐波那契数列的定义)，但是没有平移对称性。如图5中沿着红线自左下向右上，红线被黑色方块切成的线段的排列就是短长，短长长，短长长短长……的方式，这是一维准晶。但是，注意黑色方块组成的二维图案，将一小一大两个方块当成一个结构单元，这是一个简单方格子(square lattice)结构，它是二维的晶体。二维晶体在某个方向上的投影，如图5中方格子在红线上的投影，竟然是一维准晶！

这个关于二维晶体在某个方向上的投影竟然是一维准晶的描述，不是很令人信服。请允许我给个稍微数学严谨点的表述。考察二维格子(Z^2)，即每个格点的坐标是一对整数(m, n)的方格子²⁾(图6)。作直线 $y = (\varphi - 1) \cdot x$ 用来投影，过点(0, 1)和(1, 0)的作线 $y = (\varphi - 1) \cdot x$ 的平行线(图6中的两条虚线)。考察这两条平行线所形成的带状区域(晶

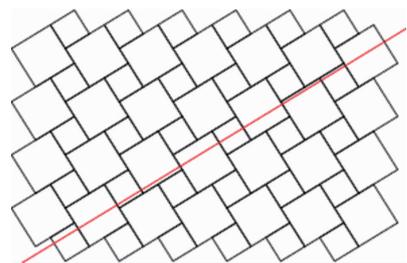


图5 由一大一小两个方块拼在一起作为单元的方格子，其在红线上的投影是斐波那契数列表征的一维准晶结构

1) 准晶虽然是在人工样品中先发现的，但大自然中存在准晶结构的矿物，准晶原子结构花样此前也早被人类作为纯粹的装饰图案构思出来了。

2) 也可以把坐标(m, n)表示成 $m+i \cdot n$ 。这样的复数称为高斯整数，笔者就是利用高斯整数证明了方格子在无穷多个方向上具有缩放对称性，参见笔者著《一念非凡》。

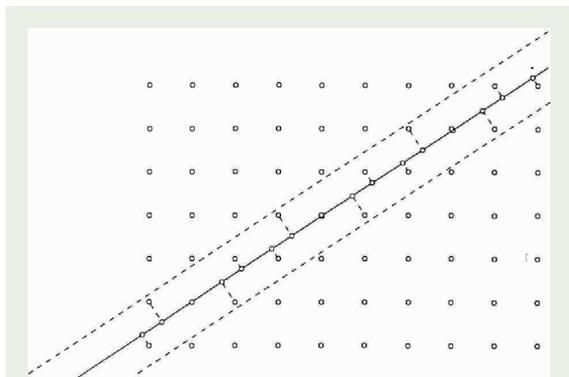
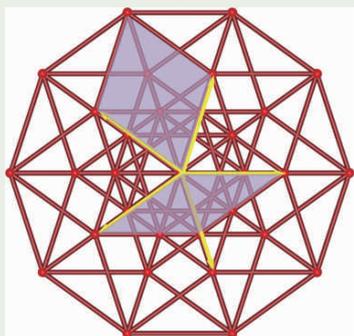
图6 方格子 Z^2 以及用来投影的直线

图7 5维方格子投影到一个面上可得到2维准晶(局部)

格的一部分)中的格点,将每个格点投影到 $y=(\varphi-1)\cdot x$ 直线上。你会发现,这格点的投影,相互之间只有一大一小两种间距。从这个意义上说,这些分布是有序的,但是却没有平移对称性。如果你取一部分出来观察,会发现斐波那契数列描述分布,那些投影点形成了一维准晶。

这太有趣啦。有序的准晶结构,没有平移对称性,但竟然是某个高维晶格的恰当投影(投到恰当选择的低维对象上)。到高维空间让我们能够理解准晶隐蔽的结构。那么,准晶,都是更高维空间中某个晶体结构的投影吗?是吗,不是吗?怎么证明?

要证明准晶是高维晶体的合适的投影,一种是数学意义上的严格证明,从某些靠得住的公理、定理出发,逻辑地一步一步导出所有

的准晶结构。一种是有点物理味道的证明,如果能找到合适的方法,能构造出准晶作为其投影的高维晶体结构,摆在那儿,那也是一种证明!

一旦明确了寻找投影为准晶结构的高维晶体这样的研究方向,

对于熟悉自19世纪就发展了的高维几何的数学家来说,这还真不是难事。举一例来说明一个准备性工作,五种柏拉图固体中的正十二面体和正二十面体是具有五次转动轴的,而已发现的晶体中就有十次和十二次准晶,正十二面体就不可避免地成了关注的对象。数学家小试牛刀,发现连接着自中心到正十二面体顶点的12个矢量是六维欧几里得空间 E_6 中6维正方形对角线组成的交叉到3维欧几里得空间 E_3 空间上的投影。1995年前后,塞内夏尔(M. Senechal)给出了能得到准晶点集的正则投影法和多格网法,非常有效地用于构造投影具有非晶体转动对称性的点集的高维晶格。比如, Z^5 空间中的5维方格子投影到一个面上,可以得到的点集可看作2维准晶(图7)。高维空间当然容纳更多的结构,不只是准晶结构,其它转动对称性的结构也容易找到相应的高维晶格。5-次,10-次,8-次和12-次转动对称的平面结构都可以从4维晶格得到。

3 维度啊维度

《三体》中有一个梗,说三体人对咱们地球人的攻击是“降维攻击”。这人与人之间的差别不在广度(extension),拥有相同维度(dimen-

sion)的不同空间能差到哪儿去?怕就怕差在维度上。平面上有一条线,随机在平面上画点,点落到线上的概率为零。点当然可以落到那条线上,还可以有无穷多个点落到那条线上,但点落到那条线上的概率依然为零!可怜的1维的线,面对2维的面,它都不知道自己的无穷大都是0。

从更高维度看三维真实空间里的物理问题,能看透更多本质性的东西。养成到更多维度的空间中看问题的习惯,物理学家要多向数学家学习。三维(二维)晶体只有 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 次转动轴的事实,引出了晶体限制定理(crystallographic restriction theorem)。如果我们跳到更多维度的空间里去看这个问题,就要转换思路。高维空间里的转动,不再是平面型的(planar),应使用 $N\times N$ 转动矩阵讨论为宜,关切的是整数矩阵(integer matrix)话题。函数 Ord_N 是 $N\times N$ 转动矩阵 A 允许的阶数 k ,即使得 $A^k=1$ 的 k 的取值。对于真实晶体涉及的晶体限制定理,它叙述的事实是 $\text{Ord}_2=(1, 2, 3, 4, 6)$ 。欲实现8-次,10-(5-)次,12-次转动,要求转动矩阵至少是 4×4 。注意 $\text{Ord}_4=(5, 8, 10, 12)$,准晶恰好是有8-,10-(5-)次,12-次转动轴,或许这说明准晶与4维空间有缘,它应该就是4维空间里的晶体。 $\text{Ord}_6=(7, 9, 14, 15, 18, 24)$,也许6维空间离咱们太远,所以观察不到7-次,9-次对称的物质结构。说不定哪天会遇到呢,天知道。

4 后来的事

晶体中的原子具有平移对称性,准晶中原子排列是有序的,但不具有平移对称性。准晶与晶体有明显的可区别的特征。但是,当我

们认识到准晶结构必定是高维晶体的投影，此一发现又表明晶体和准晶之间似乎没有必然的界限。坚持分别晶体和准晶涉嫌犯了执念。这事儿最终的解决方案有点儿出乎意料，原来的晶体和准晶都统一为晶体了，但是晶体的定义改变了。晶体的定义特征不再是原子排列具有平移对称性，而是说衍射图案(原子排列的傅里叶变换)由明锐的点组成的结构是晶体。

我们的世界是三维的，人类生活在二维的地表上。早在古希腊时期，关于二维、平直空间的平面几何就已经成了系统化的知识了，关于三维空间的立体几何也多有谈论，但是高维几何概念的发展要到19世纪才由哈密顿(Sir William

Rowan Hamilton, 1805—1865)、凯雷(Arthur Cayley, 1821—1895)、施莱夫利(Ludwig Schläfli, 1814—1895)和黎曼(Bernhard Riemann, 1826—1866)等人来开拓。把我们的几何观念从习惯的、可经验的三维世界拓展到四维以上的世界要延宕到19世纪，原因除了思维惯性以外，很多人头脑中不能构建高维图形也是一个重要原因。直观不行，那就要借助数学的手段，mathematics makes the invisible visible，信矣哉！

顺便说一句，由高维晶体投影并不是得到准晶结构的唯一途径。笔者的学生廖龙光博士就用函数 $y = \arcsin(\sin(2\pi\mu n))$ ，其中变量 n 取整数， $\mu = \sqrt{2} - 1$ 和 $\mu = 2 - \sqrt{3}$ ，分别得到了8次和12次准晶结构。这

里的奥秘是，熟悉相关的数学并且不辞辛苦地尝试。旁人能看到的是研究者的灵感，但灵感来自实践。

参考文献

- [1] Senechal M. Quasicrystals and geometry. Cambridge University Press, 1995
- [2] Sadoc Jean-François, Mosseri R. A new method to generate quasicrystalline structures: examples in 2D tilings. J. Phys. France, 1990, 51: 205
- [3] Liao L G, Cao Z X. Directional scaling symmetry of high symmetry two-dimensional lattices. Scientific Reports, 2014, 4: 6193



The poster features a blue and green wavy background. At the top left is the ILOPE logo, a colorful flower-like shape with the text 'ILOPE' and 'www.ilope-expo.com' below it. The main title 'ILOPE - 2019 北京光电周' is in large blue and black font, with 'Photonic Festival in Beijing' in smaller blue font below it. The event name '中国国际激光、光电子及光电显示产品展览会' is in large black font, followed by 'China International Lasers, Optoelectronics and Photonics Exhibition' in smaller black font. The dates '2019.10.30-11.01' and location '北京·中国国际展览中心(静安庄馆)' are in orange font, with 'Beijing · China International Exhibition Center (CIEC)' in smaller orange font below. At the bottom left is the CIEC logo and contact info for '中展集团北京华港展览有限公司'. At the bottom right is the COEMA logo and contact info for '中国光学光电子行业协会'. A QR code is located in the bottom right corner.