

2020年的春节注定不平静。不仅因为新冠肺炎疫情之伤，还有著名女物理学家李方华先生辞世之痛。

李方华先生1932年生于中国香港，成长于内地，1956年毕业于苏联列宁格勒大学物理系。从苏联学成归国后一直在中国科学院物理研究所工作。她主要从事衍射物理、高分辨电子显微学和晶体学研究，在高分辨电子显微像的衬度理论和图像处理理论与方法研究、微小晶体结构测定、原子分辨率晶体缺陷测定以及准晶体学的研究中做出了重要贡献。1985年加入中国共产党，1993年当选中国科学院院士，1998年当选第三世界科学院院士。

作为一名共产党员，李方华先生将赤诚爱国的一生奉献给了祖国的科研事业，将严谨治学的一生奉献给了中国的物理学发展。

先生千古！芳华永在！



(1932.1.6—2020.1.24)

李方华



◎ 幼年李方华与哥哥的合影



◎ 1956年李方华(右1)与陆学善先生(左1)一起工作



◎ 李方华(右2)在苏联列宁格勒大学物理系读书时与同学们合影



◎ 1972年在中国科学院物理研究所学术讨论会上(左1李方华,右3李政道)



◎ 1989年李方华(左2)与郭可信(左3)、李林(左4)参加彭志忠教授招收的博士生答辩会



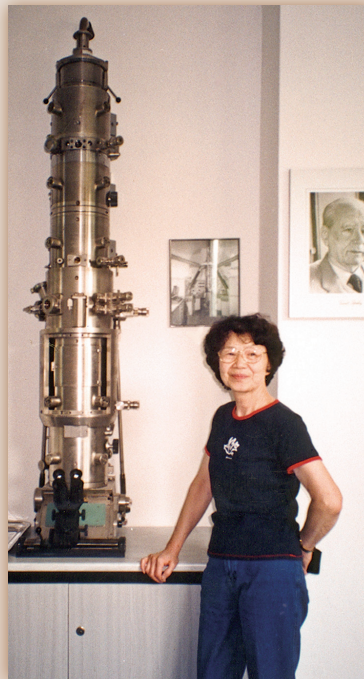
◎ 2000年主持昆明国际会议时和国际知名电子显微学家们合影。后排右起:英国皇家学会会员、国际电子显微学联合会会长A.Howie,李方华,日本大阪大学名誉教授桥本初次郎,中国科技大学教授吴自勤,日本冈山大学教授助台荣一;前排右起:桥本夫人,Howie夫人,法国CNRS电镜中心主任B. Jouffrey,台湾清华大学材料系教授陈力俊

一组珍贵的老照片,展开了这位女物理学家灿烂多彩的人生画卷,历史会记住这位巾帼不让须眉的杰出女性。

无悔岁月有穷尽 物理人生竞芳华



◎ 1995年李方华(左6)在武夷山召开的第8届中日电子显微学讨论会上与部分代表合影(左4桥本初次郎,右5柯俊)



◎ 2002年摄于柏林,在1986年诺贝尔物理奖得主鲁斯卡使用过的电子显微镜旁



◎ 李方华获2003年“欧莱雅—联合国教科文组织世界杰出女科学家成就奖”



◎ 李方华在2009年何梁何利基金颁奖大会上



◎ 2004年,李方华(左)、桥本初次郎(中)与郭可信(右)在桥本教授赠中国电子显微学会的玉石碑旁合影

高分辨电子显微学的拓荒者

缅怀李方华先生

李建奇^{1,†} 陈弘¹ 吴晓京²

(1 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(2 复旦大学材料科学系 上海 200433)



2020年的春节格外沉重。突如其来的新冠病毒疫情威胁，导致我们关停了实验室，停止了大部分的正常工作。就在这个除夕夜我们悲痛地失去了一位良师益友、杰出的晶体物理学家——李方华先生。李先生在电子衍射和电子显微图像处理领域深耕数十年，是中国单晶体电子衍射结构分析的开创者、建立和发展高分辨电子显微学的代表人物。她先后发展了两种适用于微小晶体结构和原子分辨率水平晶体缺陷测定的全新电子图像处理方法，并将其成功用于高温超导材料和半导体材料的研究工作，使我国在电子显微图像处理领域自成体系，与欧洲学派遥相呼应。在过去几十年里，我们有的是李先生的学生，有的是她的合作者，跟随李方华先生学习工作多年。作为中国电子显微学领域的一代宗师，她以身作则，赤心报国，使我们学生辈的科技人员受益匪浅。

在我们的印象里，李方华先生是中国老一代科学家的典范，她勤勉严谨，从不懈怠，一直追踪并解决电子显微学技术领域的科学问题。上世纪八九十年代，高分辨电子显微学是一个很新的领域，那时球差校正器还尚未应用于透射电子显微镜，实验上看到的高分辨图像大多是晶格条纹，而不是原子(柱)。李先生与合作者发展的图像处理技术，把像的分辨率提高到了显微镜的信息极限，能够识别间距在0.1 nm左右的硅和碳原子柱^[1]。在李先生等老一辈学者的身体力行和指导下，中国的电子显微学迅速发展壮大，已经成为国际上这一领域最为重要的一支科研力量。在

高分辨像衬度理论和高分辨像分析方法研究的基础上，李方华先生建立了晶体结构测定的新方法。其核心在于衍射分析与高分辨电子显微学相结合，属于电子晶体学范畴，而形式上是图像处理，故称之为电子晶体学图像处理^[2]。从物理学的角度来看，是求解高分辨电子显微学的逆问题。这是一项由中国科学院物理研究所自行提出的全新的研究内容。虽然为达到同一目标，欧洲学者进行了出射波重构的研究，但途径不同。欧洲学者从一系列离焦像出发^[3]，物理所研究人员从一幅像出发，并充分利用了晶体学和晶体的特性^[4]。2010年，物理所在*Phys. Status Solidi A*出版了一期专辑，其中一篇以“Developing image-contrast theory and analysis method in high-resolution electron microscopy”为题的综述文章^[5]，总结了物理所近三十年来这方面的研究工作。

1 测定弱相位物体结构的新方法

弱相位物体是由轻原子(原子序数很小)所组成，或者是很薄的物体。电子波穿过弱相位物体之后，相位改变不大，振幅不变。实际的固体材料多不严格满足弱相位物体的条件。20世纪80年代中前期，李方华和范海福两个研究组合作，借助解卷处理和相位扩展实现上述两个新思想，大致分别负责有关高分辨电子显微学方面和X射线衍射分析方面的问题^[2, 4]。

在弱相位物体近似下，高分辨像的强度正比于反映物体结构的投影电势分布函数与物镜传递函数傅里叶反变换之卷积。于是李方华先生提出从任意一幅原本不直接反映晶体结构的高分辨像出发，借助解卷(卷积的反操作)处理，把像转换

2020-03-19收到

† email: LJQ@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20200402

为结构像。1986年设计了解卷处理的算法，并借用衍射分析中直接法的 Sayre 等式作为判据，以测定拍摄高分辨像时的物镜离焦量。她选取了较接近弱相位物体的有机晶体氯代酞菁铜的理论计算像为试验对象，证实通过解卷处理，可以把一幅原本不直接反映晶体结构的像转换为结构像^[6]。但是在分辨率等于0.2 nm的解卷像上，只能分辨出铜和氯原子，碳、氮、氧原子则因散射本领弱和结构像分辨率不足而分辨不开。1991年李方华等研究人员尝试把信息论中的最大熵原理应用于解卷处理，作为确定高分辨像离焦量的判据，效果与上述借助直接法解卷相当^[7]。后来进一步研究了最大熵解卷的特性，发现它有重要的优越性。最大熵原理较易为电子显微学工作者所接受，逐渐成为解卷处理的主要工具。

1985年，科研人员仍以氯代酞菁铜为对象，试验了结合电子衍射信息，通过相位扩展提高像分辨率的可行性^[8]。在试验中，把分辨率为0.2 nm和0.25 nm的投影电势作为结构像，把分辨率等于0.1 nm的结构因子平方作为衍射强度。结合前者的相位和后者的振幅，运用X射线衍射分析的程序，得到结构像。证明结合电子衍射强度，通过相位扩展，可以提高结构像的分辨率，使之超出电镜的分辨本领，接近电子衍射所决定的分辨极限，约0.1 nm或更高。1989年，向日本京都大学植田夏索取到用500 kV、点分辨本领0.2 nm高分辨电镜拍摄的氯代酞菁铜晶体高分辨像，先后试验了解卷处理和相位扩展，均得到满意结果。至此，建成了一套全新的高分辨电子显微像图像处理技术，称电子晶体学二步图像处理技术^[9]。其特点是高分辨电子显微学与衍射晶体学相结合，可用于从头测定晶体结构，不受模型法的局限性，但原则上仅适用于弱相位物体，试验证明可略放宽至基本上由轻原子组成的薄晶体。以上研究工作均发表于 *Acta Cryst.* 或 *Ultramicroscopy*。1994年李方华先生以《电子晶体学二步图像处理》为题，应邀在第13届国际电子显微学会议作了邀请报告。这一成果1992年获中国科学院自然科学一等奖，两位学术带头人李方华和范海福荣获1991



1987年李方华先生与丈夫范海福先生在悉尼海滨

年中国物理学会叶企孙物理奖。至此这个研究项目似可画上句号了。可是，李先生带领物理所电镜室又再度踏上征程。因为要想使电子晶体学二步图像处理技术能合理且普遍地应用于实际晶体，还需要有相应理论的支持。于是，引伸出了理论的研究。

2 高分辨电子显微像衬度理论

因为能获得高质量像的晶体多是厚度小于10 nm的薄晶体，所以实用的像衬理论应该与较弱的动力学电子衍射相当。1985年，李方华等从 Cowley 和 Moodie 沿物理光学途径得出的动力学电子衍射理论出发^[10]，改为弱动力学衍射的约束，推导出一个实用的像强度近似解析表达式。该式包含了与晶体厚度有关的投影电势二次项，近似程度高于弱相位物体近似，称之为赝弱相位物体近似^[11]。再用高斯函数替代该表达式中的电势投影函数，分析出像强度随晶体厚度变化的明显规律，并发现氟碳铈钡矿像衬规律与此相一致。1986年，在理论的指导下，研究小组设计了 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 晶体高分辨像衬的观察，进一步验证了理论与实验结果的一致性^[12]。这是第一次推导出与晶体厚度有关的高分辨像强度的解析表达式，也是第一次从高分辨像上观察到轻如锂原子的像衬。

赝弱相位物体近似说明，只有晶体厚度小于临界值的像才可能直接反映结构。从赝弱相位物体近似理论得出以下结论：(1)在晶体厚度小于临



2009年李方华先生和大家在一起(后排左起:陈弘、李建奇、吴晓京、程亦凡)

界值时可以进行解卷处理。此时的解卷像正确显示出原子的位置,只是原子的像衬不再与原子序成线性关系;(2)选择较厚的像区可择优观察较轻的原子;(3)通过对厚度不同的系列像进行解卷处理,分析像衬随厚度的变化规律,有助于识别不同种类原子;(4)电子衍射的动力学效应不可忽略,需要对衍射强度进行处理,使之尽可能接近晶体结构因子的平方,方可用于相位扩展中。

3 实用的电子晶体学二步图像处理方法

在赝弱相位物体近似像衬理论的指导下,从20世纪80年代后期开始,李方华等研究者在上述电子晶体学二步图像处理技术的基础上予以完善、发展,使之适用于实际晶体。

电子衍射强度校正方法:如上所述,最需要校正的是电子衍射动力学效应,其次是Ewald球的曲率效应,以及电子辐照效应和晶格畸变等引起的衍射强度变化。考虑到难以把衍射畸变写成准确的表达式,1996年,研究小组参照X射线衍射分析中的重原子法,并借鉴Wilson统计方法,建立了概率性的电子衍射强度经验校正方法,与传统的相位扩展方法合为一体,形成特别针对电子衍射的相位扩展方法^[13]。用高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{2-x}$ 晶体的实验电子衍射强度进行检验,证明此方法很有效。1997年,在测定 $\text{Bi}_4(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})_8\text{Cu}_5\text{O}_y$ 晶体结构时,使用了电子衍射强度校正方法,着重分析了校正的效果^[14]。发现循环校正

后,强衍射一般逐渐加强,弱衍射逐渐减弱,恰反映了动力学衍射效应的逆过程;最低散射角的衍射经校正后明显渐弱,相当于校正了Ewald球的曲率效应。说明此经验校正方法对补偿动力学衍射和Ewald球曲率效应均很有效。

解卷处理:一个亟待解决的问题是从解卷处理的“多解”中去伪求真。虽然赝弱相位物体近似支持解卷处理,可是无论在直接法或最大熵解卷处理中,常出现多解的现象,晶胞小、结构简单时尤为明显,有必要对之做更细致的研究。1996年李方华与研究小组详尽地研究了最大熵解卷中的“多解问题”^[15],为此分别从体心立方和正交晶体结构模型的模拟像出发,研究熵值随离焦量的变化曲线。首先识别出源于衬度传递函数零截点的锐峰是伪峰,指出圆钝的峰才可能是最大熵的真峰。其次,针对诸多最大熵值所对应解卷像衬度的复杂性,阐明黑点像和白点像之间的衬度反转关系,从成像原理的角度,明确球差系数大于零时,只有黑点像才可能属于真解,并查明黑点像的多解现象来源于傅里叶像效应。在诸多的黑点像中,根据摄像的实验条件、晶胞中的原子数目、组成原子的原子量、原子半径等信息,可确定唯一的正确解。同样,可分析出负球差系数的情形,此处不赘述。

进入21世纪之后,李方华先生带领研究组进一步研究了基于最大熵原理的解卷处理特性,着重于研究最大熵解卷处理对成像参数误差和晶体厚度的补偿作用^[5]。用氯代酞菁铜晶体的结构模型进行计算,发现当输入的球差系数、加速电压和色差离焦扩展等参量偏离其真值时,在熵值随离焦量变化的曲线上,最大熵值所对应的离焦量亦将偏离其真值,以使解卷像最接近被测定的晶体结构。同时当晶体厚度小于临界值时,最大熵解卷处理亦能补偿晶体的厚度效应。这一点符合高分辨像的成像原理。实际中最大熵解卷所测定的离焦量不是以获得其真值为目标,而是以寻找最佳的结构像为准。因此最大熵解卷不仅可以有效地把任意一幅不反映晶体结构的像转换为结构像,而且有补偿输入参数误差的功能,提供了一种很可靠的从头测定晶体结构的新方法。

4 晶体缺陷原子结构的电子晶体学图像处理方法

完成了高分辨像衬理论和从头测定实际晶体结构的图像处理方法研究之后,从20世纪90年代中期开始,李方华与研究小组着重于研究原子分辨率晶体缺陷的测定方法。在新像衬理论的支持下,二步图像处理中的解卷处理仍然有效。但因测定晶体缺陷时不能结合衍射强度,故相位扩展不再适用。单独通过解卷处理,原则上可以得到分辨率等于或接近电镜信息极限的缺陷细节,但需对解卷处理方法予以进一步完善、发展。

前面所叙述的离焦量测定方法仅适用于完整晶体。对于缺陷晶体,无论对缺陷区域附近的完整晶体区进行解卷,还是对缺陷附近的非晶像区进行傅里叶变换并求得Thon衍射图,均只能测定大致的离焦量,然后都需对离焦量进行修正。为此从1997年开始,他们建立了在解卷过程中同时完成离焦量修正的方法,包括有关细节的处理^[16-20]。如对像区的选取,用其构造一个人为大晶胞,尽量减少离位和断尾效应,以及在衍射空间扣除背底等做了仔细的研究。同时明确,这一系列工作均需在参与成像的衍射信息不严重缺失的情况下进行,需从实验像的衍射图(即像的傅里叶变换)中挑选合格的实验像,然后在修正的离焦量下进行解卷处理。

缺陷晶体解卷像的质量随晶体厚度增大而明显下降。为使解卷处理能应用于较厚晶体中的缺陷研究,他们分析了含 60° 位错硅晶体模拟像的衍射图中不同衍射的振幅和相位随晶体厚度的变化^[18],在此基础上提出了一种校正衍射振幅的方法,给出了计算校正系数的公式。此方法的实质是令衍射的积分振幅正比于完整晶体的结构因子,已成功应用于研究位错和其他缺陷,得出缺

陷核心结构的原子组态。针对面缺陷的信息在衍射空间沿垂直于相应平面伸长的特点,他们建立和试验了借助椭圆形滤波窗口处理面缺陷的有效性,为研究各类面缺陷迈出了重要的一步。

李方华先生与研究小组依据新像衬理论,在晶体临界厚度之下,跟踪像衬随厚度的变化,发展鉴别不同种类原子的方法。特别是当两个异类原子的间距小于高分辨像的点分辨率时,仍可识别原子的种类。首先从半导体化合物SiC的[110]高分辨像(点分辨率0.2 nm)中,识别出间距等于0.109 nm的硅和碳原子柱等^[21]。

以上回顾了李方华先生在二维晶体图像数据处理方面的学术贡献,这是李先生砥砺前行,用毕生奋斗换来的“果实”。在最后,我们想用李先生的一句话与学界的同仁,特别是尚未明确研究方向的青年学者共勉:“我从来没有说挑一个最容易理解,或最容易出文章的方向去做事情,我不挑这些。在科学里有些事情是别人做不了的,我能做,那这些事情适合我,我就应该去做这样的事情,所以我想我走的是这样一条路”。

李方华先生在科学研究中的主要贡献是推动高分辨电子显微学方法的发展。直至李先生晚年,她依然热爱这个领域。我们这些有幸与李方华先生共同工作学习的晚辈,都知道她是一位努力追求科学真理、推动科学发展的开拓者。她之所以喜爱这个领域,就是因为电子显微学技术方法是学科的基础,又是有重大应用背景的科学问题。李方华先生在很多场合下谈过电子显微学的科学问题,非常希望有一批年轻科学家能够热爱这个领域,开展系统深入的研究工作。我们也许达不到先生做事做学问的高度,但我们必须认真传承她的精神,特别要学习她的公正不阿、严于律己、当老实人做老实事等朴素而高贵的品质,这是后来者最需要继承发扬的精神遗产。

参考文献

- [1] Tang C Y, Li F H, Wang R *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 75: 184103
- [2] 李方华. 物理学报, 1977, 26: 194
- [3] Saxton W O. Focal series restoration in HREM. In: Proceedings 11th Intern. Congress on Electron Microscopy, Kyoto, Post-dead-

line, 1986, 1-4

- [4] 李方华, 范海福. 物理学报, 1979, 28: 267
- [5] Li F H. Phys. Status Solidi A, 2010, 207(12): 2639
- [6] Han F S, Fan H F, Li F H. Acta Cryst. A, 1986, 42: 353

- [7] Hu J J, Li F H. *Ultramicroscopy*, 1991, 35: 339
- [8] Fan H F, Zhong Z Y, Zheng C D *et al.* *Acta Cryst. A*, 1985, 41: 163
- [9] 李方华. 电子晶体学与图像处理. 上海科学技术文献出版社, 2009
- [10] Cowley J M, Moodie A F. *Acta Cryst.*, 1957, 10: 609
- [11] Li F H, Tang D. *Acta Cryst. A*, 1985, 41: 376
- [12] Tang D, Teng C M, Zou J *et al.* *Acta Cryst.*, 1986, B42: 340
- [13] Huang D X, Liu W, Gu Y X *et al.* *Acta Cryst. A*, 1996, 52: 152
- [14] Lu B, Li F H, Wan Z H *et al.* *Ultramicroscopy*, 1997, 70: 13
- [15] Huang D X, He W Z, Li F H. *Ultramicroscopy*, 1996, 62: 141
- [16] He W Z, Li F H, Chen H *et al.* *Ultramicroscopy*, 1997, 70: 1
- [17] Li F H, Wang D, He W Z *et al.* *J. Electron Microsc.*, 2000, 49: 17
- [18] Li F H, Zou J. *Ultramicroscopy*, 2000, 85: 131
- [19] 万威, 唐春艳, 王玉梅 等. *物理学报*, 2005, 54(9): 4273
- [20] 温才, 李方华, 邹进 等. *物理学报*, 2010, 59(3): 1928
- [21] 崔彦祥, 王玉梅, 李方华. *物理学报*, 2015, 64(4): 046801

Bi-系铜氧化物超导体无公度结构的发现

缅怀李方华先生

赵忠贤[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

Bi-系铜氧化物超导体的临界温度突破液氮温度后, 在全世界又出现了研究热潮, 包括中国科学院物理研究所。1988年初李方华先生和她的合作者杨大字以及李建奇等, 基于我们组的样品通过电子显微镜学研究发现超结构的存在并确定



作者与李方华先生在当年D楼建筑工地前

为无公度的结构调制。在整理成文后我建议投到正在创刊的《超导科学与技术》期刊。李先生同意了我的建议。第一次审稿意见里审稿者提出了好多奇怪的问题, 李先生看后认为没有必要回答。我建议依旧投《超导科学与技术》, 但由我来给总编辑J. Evetts博士写封信。我在信中提出, “请让明白的专家再审”。结果文章被接收并在创刊号上发表(*Supercond. Sci. Technol.*, 1988, 1: 100—101)。我们文章接收的时间是1988年2月14日。早期报道有关工作的还有另外两个研究组。一个是荷兰莱登实验室的H. W. Zandbergen等人(*Solid State Communication*), 其文章接收于2月26日; IBM的T. M. Shaw等人(*Physical Review B*)文章的接收时间是2月12日。从发现Bi系超导体无公度结构这一工作可以看到李方华先生对自己研究结果的自信。这是源于硬的功力: 水平和严谨。这永远值得我学习。

2020-02-12收到

[†] email: zhzhao@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20200403