

五次对称与 Ti-Ni-V 合金中的准晶

张 泽 王 大 能

(中国科学院金属研究所)

一、准晶的发现及研究现状

近百年来,人们对凝聚态的深入研究表明,固态基本可分为晶态和非晶态两大类。当用一束X射线或电子束照射到固态上时,就会发现,只有晶体才会产生明锐的布喇格衍射,而非晶固体和液体只能产生很弥散的衍射。其原因就在于晶体中原子在三维空间中的排列具有平移周期性,从而保证了高度的相干性;而非晶固体和液体中原子排列则基本处于无序(或短程有序)状态,不具备这种空间相干性,从而只能得到如我们在X射线或电子衍射实验中所常见到的那种弥散的衍射峰或环。

正是由于这种平移周期性的制约,使得五次旋转对称在晶体中成为不可能。这正如我们无法用正五边形铺满二维平面,也不能用五次旋转对称的正二十面体充满三维空间而不留下空隙一样。在有关固体理论的教科书中都会看到有同样的结论:五次对称晶体所不容。这已成了天经地义的事情。换言之,在只有晶体才会产生的布喇格衍射谱中,绝对不容许存在五次对称性!

然而,两年多前准晶的发现却给经典晶体学的这一结论以强烈的震动^[1]。

图1(a)~(c)^[2]是我们在Ti-V-Ni急冷合金中得到的比较有代表性的准晶沿五次、三次、二次轴方向的电子衍射图。其特点是,在图1(a)中,衍射斑点构成大小不同的五角星,围绕中心透射斑成五次对称分布,在同一衍射方向上,任意相邻两衍射斑点间距之比为一黄金分割系数

物理

$$\phi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}, \cdot$$

显然无平移对称性。在图1(b),图1(c)中,衍射斑点的分布同样显示了无平移周期性,即它们不属于十四种布喇菲点阵。令人惊奇的是,这种不具备平移周期性的衍射斑点竟与晶体的布喇格衍射一样明锐!经典晶体学的结论在这里遇到了严重的挑战!图1(d)给出了各旋转轴之间所满足的二十面体 $m\bar{3}5$ 点群对称关系。

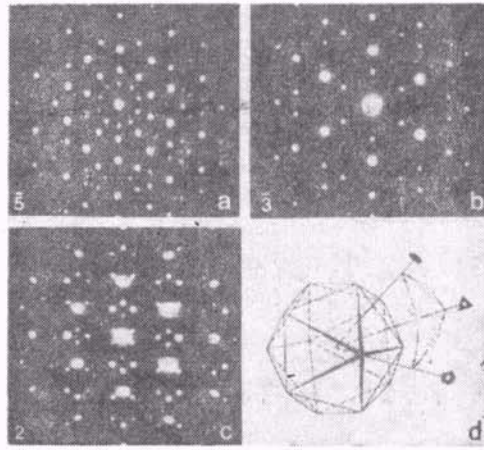


图 1

这种奇怪的现象立刻引起了人们的极大兴趣,并开展了广泛深入的研究^[3]。短短两年多时间,该项研究论文已发表近五百篇,使人们对晶体学、衍射物理以及凝聚态的认识进入了新的境地。准晶学已成为当前凝聚态物理中最活跃的分枝学科之一。

在准晶研究的实验基础方面,不仅在铝和其它过渡族元素构成的二元或三元合金内发现了五次、十次对称的准晶^[4],而且在与 η 相有关的Ti₂Ni(Fe)合金系^[5,6]、拓扑密堆相合金^[6,7]

以及金属硅化物等数十种合金中发现了准晶,从而使准晶的研究建立在牢固的实验基础上。不仅如此,人们还围绕准晶的形成机制,相变过程以及晶态、准晶、非晶态三者间的关系进行了广泛深入的研究^[8-11]。现已发现,原子配位数为12的二十面体,是联系晶态、准晶和非晶态的基本结构单元^[12]。在不同的形成条件下,这些基本结构单元在三维空间中排列的对称性会发生变化,从而产生晶体、准晶和非晶这三种不同的态。这为具有特殊性能的新材料研制揭示了光明的前景。

由于准晶尺寸大小及准晶常与其它相共生的影响,准晶物理性能方面的研究受到很大的限制,目前多限于理论上的探讨^[12],也有少量关于密度、电阻、磁性方面的研究报道^[13]。最近,法国的一个研究小组在缓冷 $\text{Al}_{6.4}\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_9$ 合金中得到了“单晶”直径为几个毫米的单相准晶^[14],这将无疑地推动准晶物理性质的研究,同时对准晶结构的研究,也提供了重要的条件。

准晶的发现,是近几年来凝聚态物理领域特别是金属物理中的重大发现。因此,目前人们对准晶体晶体学或非周期性晶体学的研究十分活跃。值得注意的是,由于准晶的准平移周期性与数学铺砌(tiling)问题的一致性,加之用多维空间投影法研究准晶方法简捷,因此许多数学家对此产生了浓厚的兴趣,并做了大量的工作^[15]。现已表明,准晶具有三维的 Penrose 点阵^[2],它可由六维空间中立方体向三维空间投影的 cut and projection 方法得出^[16]。准晶的结构,也可用唯象理论的质量密度波来描述^[13],考虑到相子应力(phason strain)对质量密度波相位的影响^[17],准晶原子排列方式将发生变化,从而在应力方向引起衍射斑点的移动和宽化。从结构观点来看,这实际上反映了原子分布对 Penrose Tiling 规则的破坏,从而产生局部平移有序化^[18]。

由于准晶态五次对称性的存在冲破了经典晶体学的限制,有人对其作为一种独立凝聚态的存在还持怀疑态度。如世界著名的化学家 L. Pauling (泡利)就认为所谓准晶是某种复杂

立方晶体的多重孪晶产生的^[19]。但越来越多的实验事实已有力地证实了准晶存在的客观性。准晶材料研究中突破性进展,势必极大地推动金属物理、固体理论、晶体学等领域的研究,使准晶成为当今凝聚态物理界中一门很有希望的分支学科。

下面,我们将从五次旋转对称与平移对称这对矛盾在相变过程中的相互制约的联系,介绍关于晶态、准晶、非晶态三者之间的关系,并从朗道的相变理论看准晶形成的可能性,最后用从六维空间向三维空间的投影方法,看上面提到的“为什么非周期性的物体会产生周期性物体所具有的衍射特征?”

二、平移对称性与准晶态的转变过程

从对称性的角度来看,原子排列在非晶态中即无长程取向有序,又无长程平移有序,即在三维空间中是无序(或短程有序)的;晶体中原子的分布则同时具有这两种长程有序。而这里所讲的准晶态的对称性,则刚好介于这两者之间,即只有长程的取向有序而无通常的长程平移有序。显然,从对称性角度来看,准晶与晶体的差别仅在于平移对称性方面。实验表明,绝大多数已知准晶都在一定条件下,最终转变为稳定相的晶体,可以想象,这种转变一定伴随着平移对称性从无到有的转变。

1985 年秋, Bendersky 和冯国光分别在急冷 Al-Mn, Al-Fe 合金中发现了具有十次对称性的二维准晶。其特征是沿原五次对称准晶的一个五次轴方向出现了周期性,从而使原来具有 $m\bar{3}5$ 点群五次对称的三维准晶转变成为具有 $10/mmm$ 点群对称的二维准晶。

如果说三维准晶转变到二维准晶标志着常规平移对称性从无到有,那么这两者之间是否还存在其它中间过渡状态呢? 1985 年秋,本文作者在急冷 Ti-V-Ni 合金的加热过程中发现,在原五次对称准晶态沿五次轴电子衍射图中,沿某一个二次轴方向衍射斑点几何位置分布出现了近乎周期性排列,但与此二次轴平行

的各衍射点列仍作非公度分布,即这些平行点列间距之比仍满足准晶特征的 $(1 + \sqrt{5})/2$ 的黄金分割比例关系。倾转样品表明,各对称轴之间夹角仍基本满足 $m\bar{3}5$ 点群对称。这说明在原三维准晶基体的某些区域沿某二次轴方向产生了周期性调制。区域为 40nm 以下的微区电子衍射和分辨率为 0.25nm (原子尺寸) 的高分辨象都表明,这是三维准晶内局部平移有序的结果,相应地受局部一维周期性调制的 Penrose 点阵模型与实验结果符合较好。有人还从质量密度波的相位子应力出发,讨论了衍射斑点的移动和宽化。实际上,相位子应力的影响对应着对 Penrose Tiling 规则的破坏,从结构观点来看,即局部有序化,与上面的结果是一致的。这说明,从三维准晶向二维准晶转变过程中,还存在着一个短程平移有序度不断增加的中间过渡状态。

根据准晶向晶体转变过程中平移对称性变化的这一规律,可以预言,一维准晶也会存在,因为它是平移对称性建立过程中的一个必然中间过程。

总之,准晶向晶体的转变实际上是五次对称性与平移周期性相互矛盾转化的过程。在整个过程中,五次对称性逐步消失,从而平移周期性逐步完善起来。

三、非晶态、准晶态及晶态间关系

早在三十多年前, Frank 就在 Leinard-Jones 液体研究中指出, 12 配位的二十面体自由能较面心或体心立方结构的自由能低。故该类液体中大量存在具有五次对称的二十面体,这会增加体系的稳定性。Nelson 等人从理论上系统研究了非晶玻璃的结构,认为金属玻璃中二十面体结构单元大量存在,只是旋错的作用使其无法保持长程取向有序。这从理论上揭示了非晶与后来发现的准晶之间的关系。

五次对称准晶态发现后,人们对其与非晶及晶态相之间关系更加关注。发现在某些合金系中,准晶可以经加热处理等方法从非晶基体

中生成,还有人仔细研究了 Al-Mn 合金准晶颗粒从大 (μm) 到小 (10nm) 时衍射变化与非晶衍射的异同,确信非晶 Al-Mn 合金中存在大量二十面体。Urban 等人还用超高压电子显微镜研究了在电子辐照损伤影响下,准晶转变成非晶,然后又经加热重新转变成准晶的可逆转变过程,这样就从实验上证实了非晶与准晶之间存在密切关系。

从结构的观点来看,如果说二十面体是非晶与准晶相联系的媒介或纽带,那什么是准晶与晶体间联系的桥梁呢?

Guyot 等人在激冷 $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{13}\text{Si}_{17}$ 合金中发现,具有五次对称的准晶态与稳定相晶态 $\alpha\text{-AlMnSi}$ 间存在取向关系:

$$\begin{aligned} \bar{5}_{\text{准}} // [\phi 10]_{\alpha}, \\ \bar{3}_{\text{准}} // [1\bar{1}1]_{\alpha}, \\ 2_{\text{准}} // [100]_{\alpha}, \end{aligned}$$

其中 $\phi = (1 + \sqrt{5})/2$ 。仔细分析 $\alpha\text{-AlMnSi}$ 的结构,不难看出,其内存在大量二十面体,它们的 $\bar{5}, \bar{3}, 2$ 次轴分别平行于立方点阵的 $[\phi 01]$, $[1\bar{1}1]$, $[001]$ 方向。对比以上准晶与晶态 AlMnSi 的取向关系,可以看出,这些二十面体无论在晶体中还是在准晶中,它们相对立方点阵的取向关系都是相同的。这说明,相变前后,不仅体系的基本结构单元——二十面体没有改变,就是其取向也并未改变,只是在不同条件下,凝聚状态发生了变化。这样,就为从准晶与晶体的取向关系找到二者相关的媒介,从而为推知准晶的结构提供了参考。实际上, Guyot 等就是这样提出 Al-Mn 准晶结构模型的。

本文作者系统研究了急冷 Ti-V-Ni 合金中准晶相变过程,发现准晶与其稳定相 $\eta\text{-Ti}_2\text{Ni}$ 晶体之间具有如下取向关系:

$$\begin{aligned} \bar{5}_{\text{准}} // [110]_{\eta}, \\ \bar{3}_{\text{准}} // [111]_{\eta}, \\ 2_{\text{准}} // [112]_{\eta}. \end{aligned}$$

值得注意的是, $\eta\text{-Ti}_2\text{Ni}$ 晶体单胞中的 96 个原子,其中半数以上处于二十面体或另外一些五角反棱柱顶角位置上,这些具有五次对称性的基本单元相对 Ti_2Ni 面心立方点阵的取向

关系刚好符合如上关系。

这又从另一个方面启示我们：既然已发现的准晶态与其晶化后的晶态都具有五次对称或二十面体结构单元，那么是否正是由于这些二十面体的作用，才使这些合金相在熔融态经一定的冷却速度快速凝固形成具有二十面体点群对称的准晶态呢？于是，郭可信等人选定了一批单胞内含足够比例的二十面体及五次对称单元的合金相，并使之从熔融态快速凝固，结果确实是在这些新的合金系列中发现了一批准晶态。如 Mn_3Ni_2Si , $V_{41}Ni_{35}Si_{23}$ 及 Ti_2Fe 合金中，准晶就是在这一推论指导下发现的。

事实上，Ti-V-Ni 合金中准晶态的发现，也是在与此相同的指导思想下实现的。1984年，叶恒强、王大能、郭可信^[20]在研究与五角反棱柱有关的拓扑密堆相畴结构时发现：当这些具有五次对称结构单元的畴非常细小，以至达到几十个原子距离时，晶体的平移对称性从衍射中消失了，而晶胞内原二十面体等五次对称结构单元的五次对称性特征出现了。这可归结为大量缺陷的存在使畴区缩小，从而使点阵平移对称性对五次旋转对称性的排斥作用逐渐减小，最终体现出其内二十面体五次对称的本性。那么，一个自然的想法就是，若通过快速凝固而引入大量的缺陷，能否使这些二十面体单元以新的状态存在呢？于是我们采用了制备非晶态急冷的办法，终于在 Ti-V-Ni 合金中发现了具有二十面体点群对称的准晶态。

目前，关于准晶形成机制的研究由于种种原因，开展得还较少，但以上推论的成功却给人以极大的鼓舞。考虑到形成条件的复杂性，准晶形成机制研究还有待进一步深入。

以上，我们从实验方面回顾了准晶的发现及目前此领域研究工作的概况。但对文中开始提出的两个问题，即为什么从体系自由能的角度看准晶的存在是可能的？为什么准晶不具备晶体的平移周期性，却能产生同样明锐的布喇格衍射？这些还没有作出明确的回答。下面，简要介绍一下从朗道相变理论看准晶形成的可能性，从 Penrose Tiling 和多维空间投影看准

晶布喇格衍射产生的原因等理论工作。

四、准晶形成可能性的朗道相变理论

根据朗道的相变理论，相变中各相的稳定性可由该项自由能大小决定，并假设其自由能是某种描述系统几何有序度参量的函数， $F = F(\rho_G)$ ，这种参量即所谓质量密度波的系数。取不同阶数的序参量，对应不同的结构。

当取到三阶项时，体系的自由能为

$$F_3 = \sum_{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 = 0} V_3(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{G}_3) \rho_{\mathbf{G}_1} \rho_{\mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_3},$$

其中 $\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 = 0$ 表示要求这三个波矢组成等边三角形，波矢的模相等。由于体系的旋转对称性 $V(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{G}_3)$ 仅与波矢值 $|\mathbf{G}|$ 有关，可移至求和号外面，于是

$$F_3 = V_3 \sum_{\text{三角形}} \rho_{\mathbf{G}_1} \rho_{\mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_3}.$$

设 ρ_G 为一平面波

$$\rho_G = A \exp(i\theta_i).$$

当波矢 \mathbf{G}_i 组成一对反向正三角形并取实数部分时，

$$\begin{aligned} F_3 &= 2V_3(\rho_{\mathbf{G}_1} \rho_{\mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_3} + \rho_{-\mathbf{G}_1} \rho_{-\mathbf{G}_2} \rho_{-\mathbf{G}_3}) \\ &\quad \times A^3 \exp[i(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3)] \\ &= 2V_3 A^3 \cos(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3). \end{aligned}$$

适当选取数值为 G 的六对波矢，构成一个由四对正三角形组成的正八面体，它代表体心立方点阵，于是有

$$F_3^{\text{bcc}} = -2V_3 A^3 \sum_{\text{4个三角形}} \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k).$$

取最小值

$$F_3^{\text{bcc}}_{\text{min}} = -8V_3 A^3.$$

同理，适当选取数值为 G 的 15 对波矢，可构成一正二十面体 (icosahedron)，它由 10 对正三角形组成，于是有

$$F_3^{\text{ico}}_{\text{min}} = -20V_3 A^3.$$

对正八面体和正二十面体，分别有

$$A^{\text{bcc}} = \rho_G / \sqrt{6}, \quad A^{\text{ico}} = \rho_G / \sqrt{15},$$

于是有

$$F_{3\min}^{\text{bcc}} = -\frac{4V_3\rho_G^3}{3\sqrt{6}},$$

$$F_{3\min}^{\text{ico}} = -\frac{4V_3\rho_G^3}{3\sqrt{15}},$$

显然

$$F_{3\min}^{\text{bcc}} < F_{3\min}^{\text{ico}},$$

故取到三阶项时体心立方相较二十面体相稳定,易于形成。

若考虑到自由能中五阶项的影响,正二十面体的边可构成六对正五边形,于是有

$$F_5^{\text{ico}} = 2V_5 A^5 \sum_{\substack{\text{6个五边形} \\ \theta_i + \theta_j + \theta_k \\ + \theta_l + \theta_m}}, \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k$$

$$F_{5\min}^{\text{ico}} = -12V_5 A^5 = -\frac{4V_5\rho_G^5}{75\sqrt{15}}.$$

而正八面体无此正五边形,于是有

$$(F_3^{\text{ico}} + F_5^{\text{ico}})_{\min} = -\frac{4V_3\rho_G^3}{3\sqrt{15}} - \frac{4V_5\rho_G^5}{75\sqrt{15}},$$

$$F_{3\min}^{\text{bcc}} = -\frac{4V_3\rho_G^3}{3\sqrt{6}}.$$

显然,只要 V_5/V_3 足够大,就可满足不等式:

$$(F_3 + F_5)_{\min}^{\text{ico}} < F_{3\min}^{\text{bcc}},$$

从而使二十面体相较体心立方相更为稳定,易于形成。这样,就从朗道的相变理论唯象地解释了二十面体相,即五次对称准晶形成的可能性。关于这方面问题的详细推导,请参阅文献[12]。

五、用多维空间投影方法描述准晶

以上,我们从倒易空间(衍射)研究了准晶五次对称的性质。那么,原子在三维实空间的分布是什么样子呢?幸好,近十几年发展起来的电子显微高分辨的方法提供了在原子尺寸上直接观察原子分布的可能。图2是 Ti-V-Ni 急冷合金中五次对称准晶态沿 $\bar{5}$ 次轴方向的高分辨象。图中亮点每十个一组绕五角星标记的中心成十边形分布,并以字母 A, B 为轴显示出局部的五次对称。这些亮点的分布具有长程

物理

取向有序而无晶体的平移对称性,直接反映了准晶的特征。与 Penrose 点阵(图3)相比较发现,它们的特征完全一致,故称准晶的这种高分辨象为“三维 Penrose 结构的准点阵象”。

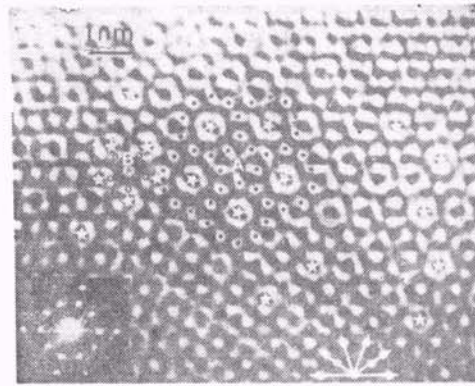


图2 Ti-V-Ni 准晶的高分辨象

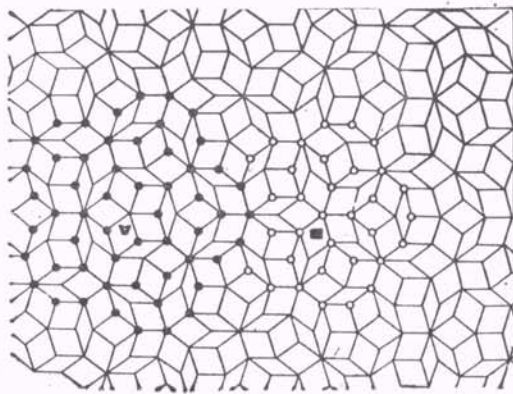


图3 二维 Penrose 点阵(阵点上实心和空心圆点相应于图2中的十个亮点组成的十边形)

Penrose 点阵具有长程取向有序,但它因具有五次对称而无法保持通常的平移对称,而在五维空间中却具有平移对称,因而给出了明锐的布喇格衍射^[3]。这一奇特性质,立刻引起了许多人的兴趣。1982年 Bruijn 首先用代数的方法证明了 Penrose 点阵可由五维空间向二维空间的投影得出。Mackay^[3] 同年也从晶体学角度讨论了三维 Penrose 结构的问题。准晶发现后,Elser 参考前人的工作,用六维空间的投影方法简捷地解释了二十面体准晶衍射的问题,说明了准晶中明锐衍射产生的原因,并指

出, 二维的 Penrose 点阵是六维空间中立方体向二维投影的结果。下面以二维空间向一维空间投影为例来加以说明, 此方法已被证明同样适用于更高维向低维空间投影。

首先说明, 这里涉及的还是欧氏空间的平面问题, 令 Z^2 代表具有笛卡尔整数坐标的一套阵点 $n = (n^1, n^2)$ 构成的方型点阵。将此坐标系旋转 α 角后, 引入另一个用轴 X_{\parallel} 和 X_{\perp} 表示的正交坐标系。这里只要求旋转角的正切 $\text{tg} \alpha =$ 无理数 (对五次对称则为黄金分割数)。做 X_{\parallel} 的平行线段 $l(x_0)$, 并交 X_{\perp} 于 $x_0 \in X_{\perp}$ 。然后考虑点阵 Z^2 的方形基胞:

$$C(n) = \{(x^1, x^2) | x^1 \in [n^1, n^1 + 1); \\ x^2 \in [n^2, n^2 + 1)\}$$

并定义子集 $L(x_0) \subset Z^2$:

$$L(x_0) = \{n \in Z^2 | l(x_0) \cap C(n) \neq \emptyset\}$$

为与线段 $l(x_0)$ 相切的那些基胞 (投影子空间条带) 左下角的阵点。它们在 X_{\parallel} 上的投影只有两种长度:

$$|e_{\parallel}| = |\cos \alpha|, \quad |e_{\perp}^2| = |\sin \alpha|.$$

由于 $\text{tg} \alpha$ 为无理数, 那么这两种线段沿 $l(x_0)$ 方向的排列顺序是非公度的。对于一个给定的单胞 n , 总有一个确定的 n_{\parallel} , 同理也有一个确定的 n_{\perp} 。由于非公度的性质, 它们落在 X_{\perp} 上的长度为 $r = |\cos \alpha| + |\sin \alpha|$ 的区间内, 且不重合。

同理, 我们考虑一种最简单的情况来计算衍射谱。令同类原子占有投影位置 $n_{\parallel} \in L_{\parallel}$, 然后用二维倒易点阵矢量 $g \in (Z^2)^*$ 的投影来讨论结构因子 $S(g_{\parallel})$ 。对所有的 $n \in Z^2$ 和 $g \in (Z^2)^*$ 用正交归一化条件

$$1 = e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}} = e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{n}_{\parallel}} \cdot e^{i\mathbf{g}_{\perp} \cdot \mathbf{n}_{\perp}},$$

这里我们令倒易点阵 $(Z^2)^*$ 具有与正点阵 Z^2 同样的基矢

$$\mathbf{g} = 2\pi \sum_{i=1}^2 m^i \mathbf{e}^i, \\ \mathbf{g}_{\parallel} = 2\pi \sum_{i=1}^2 m^i \mathbf{e}_{\parallel}^i,$$

$$\mathbf{g}_{\perp} = 2\pi \sum_{i=1}^2 m^i \mathbf{e}_{\perp}^i,$$

这里 $(m^1, m^2) \in Z^2$ 。由归一化条件, 有

$$S(g_{\parallel}) = \sum_{n_{\parallel} \in L_{\parallel}} e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot n_{\parallel}} \\ = \sum_{n_{\perp} \in L_{\perp}} e^{-i\mathbf{g}_{\perp} \cdot n_{\perp}} \\ = \frac{N}{\mu(c_{\perp})} \int_{c_{\perp}} e^{-i\mathbf{g}_{\perp} \cdot n_{\perp}} dx_{\perp} \\ = N \frac{\sin Z}{Z},$$

其中

$$Z = \frac{1}{2} |\mathbf{g}_{\perp}| \nu,$$

$$\nu = |\sin \alpha| + |\cos \alpha| = \mu(c_{\perp}).$$

我们由不可公度性出发, 对一给定的 g , 唯一地存在 g_{\parallel} , 从而唯一地确定 g_{\perp} , 可以计算出准晶的散射正比于总原子数 N , 得到一组 δ 函数的衍射集合。由此我们不难理解, 为什么准晶不具有通常的长程平移有序但仍能产生明锐的衍射。

关于多维空间投影及衍射谱计算问题的详细推导, 请参阅文献[16]。

以上简略回顾了准晶态的发现及研究现状, 从朗道相变理论唯象地讨论了准晶形成的可能性, 介绍了 Penrose 点阵并用多维空间投影方法说明了准晶衍射特征。需要指出的是, 准晶研究无论在实验上还是理论上都不很成熟, 不仅准晶形成机制及结构问题尚未真正解决, 就连准晶本身存在的合理性, 至今仍有人持怀疑态度^[20], 至于准晶物理性能及其它一些理论性问题, 就更待深入研究了。

参 考 文 献

- [1] 郭可信, 物理, 14-8(1985), 449.
- [2] Z. Zhang (张泽), H. Q. Ye (叶恒强), and K. H. Kuo (郭可信) *Phil. Mag.*, **A52**(1985), L49.
- [3] P. J. Steinhardt, *American Scientist*, 74(1986), 586.
- [4] P. A. Bančel and P. A. Heiney, *Phys. Rev. B*, **33** (1986), 7917.
- [5] C. Dong (董闯), Z. Q. Hei (黑祖昆), L. B. Wang (王龙宝), Q. H. Song (宋启宏), Y. K. Wu (吴玉

(下转第 538 页)