

## 8次、12次对称及有关准晶的发现

——王宁、陈焕获第二届吴健雄物理奖项目

郭可信

(中国科学院北京电子显微镜实验室,北京 100080)

在5次对称及有关准晶发现之后,王宁和陈焕等相继在一些急冷合金中发现具有8次及12次旋转对称的准晶,进一步肯定周期性平移不是晶体的必要条件。准周期性晶体(即准晶)可以有5,8,10,12次等过去所谓的“不允许”的旋转对称。这些准晶中的结构单元如正三角形、正方形、45°菱形等,都存在于有关的晶体结构中。在传统的晶体中,它们是周期性排列,而在准晶中呈准周期排列。从这个角度来看,准晶的生成及其向有关晶体的转变就显得很自然了。

### 一、5次对称及准晶

直到1984年底,人们一直认为,固体不是晶体就是非晶体,二者必居其一。晶体中原子的排列不但有长程序,而且有周期性,可以用布拉菲14种空间点阵来描述。非晶体(如玻璃)中原子只有近程序,没有长程序,更谈不上周期性排列。晶体中原子排列为什么一定要有周期性呢?没有人证明过,但是也没有人怀疑过它,因为几百年来人们发现的成千上万个晶体都是如此。为了满足这种周期性平移,晶体中的旋转对称只能有1,2,3,4及6次,而5次及6次以上的旋转对称都是不允许的。道理很简单,我们可以分别用长方块、正方块、三角或六角块(分别显示2,4,3,6次旋转对称)布满一个平面,显示二维的周期性平移。相反,我们不能用正五角形布满一个平面而不留空隙。换句话说,5次旋转对称与周期性平移不相容。同理,6次以上的旋转对称也是不允许的。这已经是所有晶体学、矿物学、固体物理、固体化学等教科书里首先要讲清楚的。

1984年末,Shechtman等首先报道了他们在急冷凝固的铝锰合金中发现了明锐的5次对称电子衍射图,说明在这种急冷合金中原子排列具有5次旋转对称特征,因此不可能有周期性平移关系。这一发现突破了几百年来形成的晶体学概念,因此在所有以晶体学为基础的固体科学界产生很大的震动,有的科学刊物甚至

用《晶体学规律的瓦解》来报道这一发现。英国的很有影响的《自然》杂志用的标题是《必须面对5次对称吗?》。

任何一个新生事物的出现都要遭到保守势力的反对,5次对称的发现当然也不例外,何况这个发现冲击了传统晶体学的两个主要支柱——14种布拉菲空间点阵和32种点群。前者概括了晶体的周期平移对称,后者概括了晶体中所允许存在的旋转对称。这次论战中的卫道士主帅就是现在仍在世的最有影响的晶体学权威、诺贝尔奖金化学奖的获得者鲍林博士。他认为这是一种由五个同样的晶体并列在一起的五重孪晶所给出的电子衍射图,根本不存在什么准晶。在他后来给《自然》杂志主编的一封信中他甚至说:“有关准晶的胡说八道将逐渐会消逝。”

后来的事实证明,准周期性晶体(Quasi-periodic crystal),简称准晶(Quasicrystal),不是象鲍林所说的逐渐消逝,而是逐渐为人们所接受。争论的结果是,晶体的必要条件是其中原子的长程序,而不是周期性平移对称。准晶就属于原子有严格的位置序而无周期序的晶体,而在传统的晶体中原子不但有严格的位置序,还满足周期平移对称关系。从这个角度来看,准晶的发现扩大了晶体及其对称性的范畴。

### 二、8次对称及有关准晶的发现

一旦晶体的周期性平移序这个禁区被5次

对称及有关准晶的发现所突破,其它旋转对称的发现也就容易为人们所接受了。北京科技大学材料物理系85级研究生王宁在1987年在中国科学院北京电子显微镜实验室进行硕士论文的实验工作期间,与该实验室的研究实习员陈焕一起,在急冷凝固的Cr-Ni-Si合金中首先发现8次对称的电子衍射图<sup>[1]</sup>,并正确地提出8次准晶的存在。图1是由正方形和45°菱形两种单胞的非周期分布构成的8次准点阵,它清楚地显示8次旋转对称特征。正方形和菱形的边都坐落在互成45°的八个方向上,在每个方向上阵点间的距离是 $1:\sqrt{2}:1:\sqrt{2}:1:1:\sqrt{2}:\dots$ 的非周期关系,这里的无理数 $\sqrt{2}$ 显然与45°有关,正如5次对称中的无理数 $\sqrt{5}$ 与72°有关一样。对这种8次准点阵作傅里叶变换得出的衍射图与实验结果基本相符。

细致的电子衍射分析结果指出,8次对称准晶是一种二维准晶,沿8次旋转轴方向它有周期平移对称,而在与8次旋转轴正交的平面里则有准周期平移序(图1)。这种8次旋转对称后来还用会聚束电子衍射方法进一步加以肯定<sup>[2]</sup>。

在急冷凝固的Cr-Ni-Si合金中,除了8次准晶外,还有一种合金相与它共存。这种合金相具有 $\beta$ -Mn一样的晶体结构,如图2所示。这是一种简单立方结构的投影图,一共画了六个单胞,每个单胞中有20个原子。八个原子聚集在单胞的顶点附近,用一个正方形表示。另有八个原子在单胞的中心附近,也用一个正方形表示。这两个正方形虽然大小相同,但在方位上却相互转了45°。这两套正方形之间是一些45°菱形,每个菱形中有二个原子。显然, $\beta$ -Mn结构可以看作是正方形和45°菱形两种结构单元的周期性排列,显示4次旋转对称。

比较8次准晶的准点阵(图1)及 $\beta$ -Mn结构(图2),两者的异同是很明显的。显然,两者有相似或相同的结构单元,并且有相同的方位关系(45°)。所不同的是,正方形与45°菱形两种单元在 $\beta$ -Mn结构中呈周期性排列,显示4次对称;而在准晶中则呈准周期排列,显示8

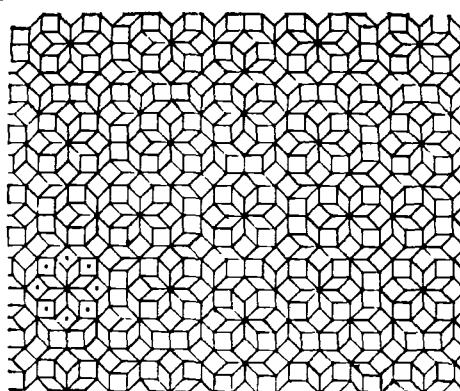


图1 8次准点阵由正方形与45°菱形的准周期排列构成

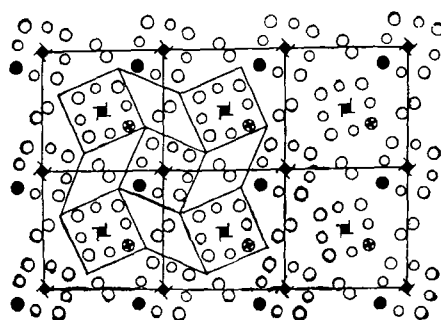


图2  $\beta$ -Mn结构的投影图  
正方形与45°菱形结构单元呈周期性排列

次对称。这两种不同的排列方式已经用高分辨电子显微象所证实,每一个正方形单元成象为一个亮的象点。在 $\beta$ -Mn结构的高分辨象中,亮点呈正方格子分布,周期平移关系非常明显。而在8次准晶的高分辨象中就看不到这种周期平移关系;相反,经常能观察到八个象点构成的一些正八角形,如图1中左下方的八个黑点所示。换句话说,8次准晶与 $\beta$ -Mn结构具有类似的结构单元,只是排列方式不同而已。从这个角度来看,它们常常伴生在一起也就不难理解了。在后来发现的一些8次准晶合金中,如Mn-Al-Si,这种伴生现象也是经常出现的<sup>[3]</sup>。

不仅如此,王宁等<sup>[4]</sup>还观察到在加热过程中8次准晶转变为 $\beta$ -Mn结构。从它们有相似的结构单元来看,这也是容易理解的。我们在图3中把8次准晶与 $\beta$ -Mn结构用相同大小的正方形和45°菱形画出。8次准晶中的

四个正方形连结在一起(用斜线标明),这在  $\beta$ -Mn 结构中普遍存在。换句话说,在 8 次准晶中本已存在着  $\beta$ -Mn 结构的核胚,由此可以生长出方位相差  $45^\circ$  的  $\beta$ -Mn 结构来。

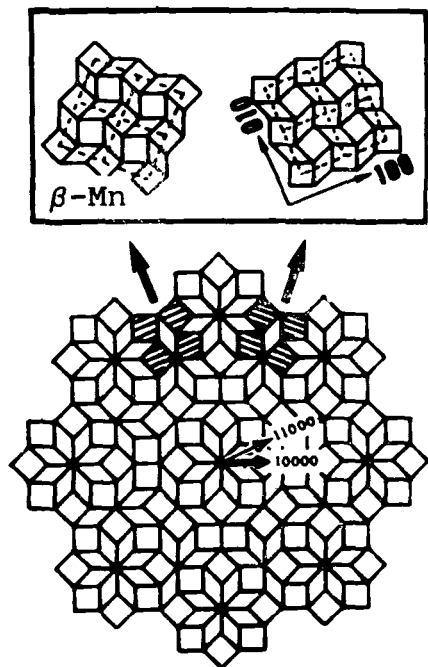


图 3 8 次准晶与  $\beta$ -Mn 点阵的比较

这种相变过程已在电子显微镜中进行了原位观察<sup>[4]</sup>。首先拍出 8 次准晶的电子衍射图(图 4 中 a),所有衍射斑点都是八个一组并围绕中心呈 8 次对称的分布。随着相变的进程,这八个一组的斑点逐渐失去 8 次对称,两两互相靠近,形成四对斑点,显示 4 次对称(图 4 中 b, c, d)。每对斑点间的距离逐渐缩小,直到最后完全相重,变成  $\beta$ -Mn 结构的正方格子电子衍射图(图 4 中 e)。图 4 中 f 是两种方位的  $\beta$ -Mn 结构的复合电子衍射图,它虽然也显示表观的 8 次对称,但是与 8 次准晶的 8 次对称电子衍射图(图 4 中 a)不尽相同,可以区别开来。

8 次准晶之所以能向  $\beta$ -Mn 结构连续转变,就是因为它们有相似甚至相同的结构单元,只要改变它们的排列方式,就可以从 8 次准晶的准周期排列逐渐过渡到  $\beta$ -Mn 结构的周期排列。图 4 中 b, c, d 所对应的中间态是两种排列方式并存、准周期排列逐渐消失、周期排列

不断增多的情况。随着周期平移序的增加,8 次准晶连续转变成  $\beta$ -Mn 结构。

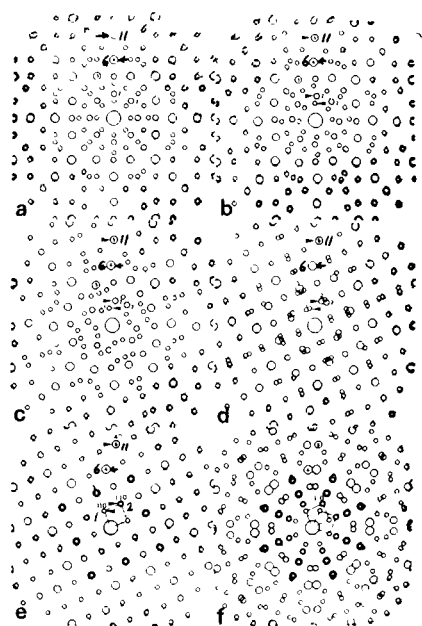


图 4 a. 8 次准晶电子衍射图; b, c, d. 在向  $\beta$ -Mn 结构转变过程中,衍射斑点两两靠近,显示 4 次对称; e.  $\beta$ -Mn 结构的 4 次对称电子衍射图; f.  $\beta$ -Mn  $45^\circ$  孪晶的复合电子衍射图,显示表观 8 次对称

这种连续相变也有助于理解准晶的生成。在凝固过程中,原子首先聚集在一起成为紧凑排列的原子簇(如图 1 及图 2 中的正方形所代表的原子簇)。如果凝固过程缓慢,这些原子簇便会在三维空间中呈周期性排列,长成传统的晶体。在这种情况下,原子簇中的近程位置序与通常晶体中的长程周期序协调一致。如果凝固过程进展很快,原子簇之间的长程周期序来不及建立,就会根据原子簇本身的旋转对称(5 次,8 次等)按一定几何规律连接起来,生成准晶,它的位置序由原子簇的旋转对称所决定,如 8 次准点阵。从这个角度来看,准晶的生成也就显得很自然,而不值得象鲍林那样大惊小怪的了。

当然,在急冷凝固的情况下,原子簇的连接不可能完全按其旋转对称要求的那样完美无缺地形成准点阵。实际的情况是,准晶中有大量的缺陷,两种结构单元颠倒、错排的现象比比皆是,甚至会有大量的局部周期排列,如图 4 b,

4c 等电子衍射图所对应的那样。

### 三、12 次对称及有关准晶的发现

5 次对称及有关准晶发现后不久，国外就有人报道在从蒸气态凝聚的 Cr-Ni 微粒中发现了显示 12 次对称的电子衍射图，有些薄片状微粒也有 12 角形外貌。高分辨电子显微象中的亮点分别构成  $30^\circ$  菱形、正三角形( $60^\circ$ )及正方形。不久后，陈焕<sup>[5]</sup>在急冷凝固的 V-Ni 及 V-Ni-Si 合金中也观察到 12 次对称的电子衍射图。细致的电子衍射分析指出，与 8 次对称准晶一样，12 次对称准晶也是一种二维准晶，在 12 次旋转轴方向呈周期性，而在与它正交的平面内呈准周期性。

尽管 12 次准点阵是由  $30^\circ$  菱形、正三角形及正方形的准周期排列构成，但在 12 次准晶的高分辨象中很少见到呈  $30^\circ$  菱形分布的象点，主要是呈准周期排列的正三角形和正方形分布的象点。根据这些观察进行的模拟计算结果如图 5 所示，其中有不少由三角形与正方形构成的 12 角形，共有  $1 + 6 + 12 = 19$  个阵点或原子<sup>[6]</sup>。这种 12 角形原子簇在 12 次准晶中是常见的。

正如简单立方的  $\beta$ -Mn 结构是由正方形与  $45^\circ$  菱形两种结构单元的周期性排列而成一样，四方的  $\beta$ -U 结构(如  $\sigma$ Cr-Fe 相)是由正方形与  $60^\circ$  菱形(或两个底边相连的正三角形)两种结构单元的周期性排列而成。因此，12 次准晶与  $\beta$ -U 结构的关系就有如 8 次准晶与  $\beta$ -Mn 结构的关系一样，它们有相似甚至相同的结构单元，只是在 12 次准晶中的排列是准周期的，而在  $\beta$ -u 结构中是周期的。这一对比再次说

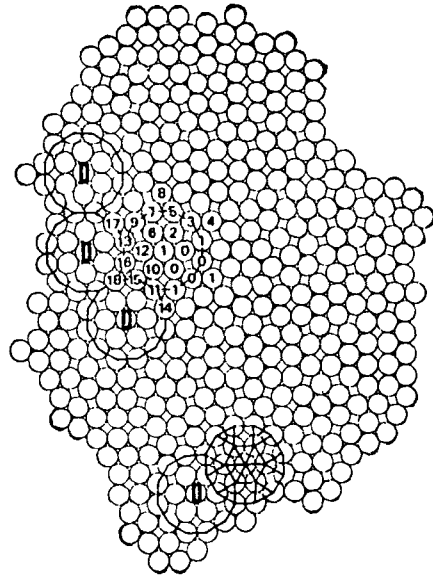


图 5 模拟的 12 次准晶中正方形与正三角形的分布

明准晶出现的规律及必然性。事实也的确如此，12 次准晶经常与  $\beta$ -U 结构共生。

王宁和陈焕因发现 8 次对称及 12 次对称准晶而荣获第二届吴健雄物理奖，他们当时都不到 25 岁，说明我国的青年一代科学家正在茁壮成长，这是很值得我们为之欢欣鼓舞的。在他们身上我们看到了中国物理学的希望。

- [1] N. Wang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 1010.
- [2] N. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988), 2120.
- [3] N. Wang and K.H. Kuo, *Phil. Mag. B.*, **60**(1989), 347.
- [4] N. Wang and K.H. Kuo, *Phil. Mag. Lett.*, **61** (1990), 63.
- [5] H. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1645.
- [6] K.H. Kuo et al., *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 1740.

(上接第 21 页)

问题，要求人们发展无损的纳米制备方法。目前，量子效应的研究一般在 4K 或更低温度下进行。从实用的观点，希望电子器件在 77K 下工作，这就要求用电子有效质量低材料如 InAs 和 InGaAs 等，同时也要求特征尺寸接近 50nm

的线宽以及线宽的变化率应小于最小线宽的 10%。只有满足这样的条件，才能保证量子能级是可以预计的和可以重复的。

(解思深根据 *Physics Today* 1990 年第 2 期 第 24—30 页编译)