

准晶理论的新进展*

郭可信

(中国科学院物理研究所 北京电子显微镜实验室 北京 100080)

摘要 准晶的高分辨电子显微像常显示为直径为 2nm、呈十重对称的圆盘,它们还经常重叠.据此,Gummelt 在 1995 年设计出一种内部涂有两种颜色的正十边形,并且证明只要在覆盖时两个十边形中同一颜色的部分相重,就会给出准周期的 Penrose 图.这种覆盖理论只需要一种正十边形的“准单胞”,覆盖部分是相邻“准单胞”生长的核.覆盖越多,结构越稳定.Gummelt 在 1999 年将正十边形中的两种颜色去掉,既可给出准周期结构,也可给出周期结构,以及介于它们两者之间的各种中间结构.

关键词 准晶,十边形,覆盖,近似晶体相

RECENT PROGRESS OF QUASICRYSTAL THEORY

GUO Ke-Xin(K. H. Kuo)

(Institute of Physics, Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The high-resolution electron microscopic images of quasicrystals very often show overlapped decagonal discs of about 2nm in diameter. Based on this observation, Gummelt in 1995 designed a two-coloured decagon which can be overlapped with neighbouring ones. If the covering region of two decagons has the same coloured parts, it can be proven that this covered pattern, like Penrose pattern, is a quasiperiodic one. Such a quasiperiodic covering requires only one “quasi-unit cell” and the covered region serves as a nucleus of the formation of the neighbouring “quasi-unit cell”. Gummelt in 1999 removed the colour in the decagon, and such a covered pattern could be periodic, quasi-periodic, or something intermediate between them.

Key words quasicrystal, decagon, covering, approximant

1 Penrose 拼接(1974)^[1]

五重对称准晶在 1984 年秋问世后不到一个月,物理学家就借用数学家 Penrose 在十年前提出的由正五边形为主构成的非周期拼接图(图 1 中细线)^[1]作为准晶的二维构图,简称 Penrose 拼图或 Penrose 图.它由正五边形(p),36° 顶的五角星形(s),菱形(h)和船形(b)四种拼块(tile)拼接(tiling)而成.顾名思义,拼接既不允许留有空隙,也不允许重叠,有如用木块铺地板一样.另一方面,为了保持拼图的非周期性(a-periodic),拼块的拼接应遵循严格规律.紧接着,美、苏、法的数学晶体学家将四维空间中的立方格子投影到一张二维平面上,如投影取向的选择与无理数 $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1/(2\cos 72^\circ)$ 有关,就可得出五重对称的非周期 Penrose 图.由此可见, Penrose 图中的结点都有固定的位置,因此它的傅里叶变换也

应显示五重对称和长程位置序.这能圆满地解释五重对称准晶的电子衍射图中有明锐的衍射斑点,因此 Penrose 图很快就被广泛地接受为五重对称三维二十面体准晶和二维十重对称准晶的模型.与传统的周期性晶体一样,准晶也有长程位置序,只是无周期性,而五重、十重以及后来发现的八重和十二重旋转对称的出现只是因为不再有周期平移对称约束的结果,无足为奇.

尽管如此,还是不断有人对准晶的 Penrose 图模型提出质疑.首先是四种拼块(Penrose^[2]后来曾进一步将其简化为两种),为什么一种物质内要有多种重复单元呢?其次,它们的严格拼接规律和长程位置序如何能在急冷凝固中得以实现呢?此外,

* 国家自然科学基金(批准号:59772015)资助项目
2000-03-24 收到初稿,2000-05-17 修回

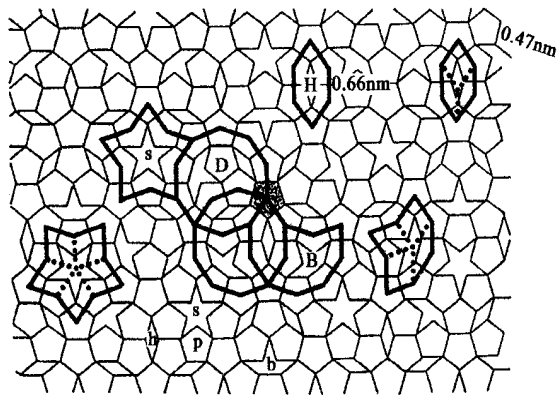


图1 五重对称非周期 Penrose 拼接图(细线)^[1]

[在正五边形 p 之间有 36° 顶的菱形 h , 船形 b 和五角星形 s . 将正五边形的中心连接(粗线)可以得到 72° 顶的扁六边形 H , 船形 B , 五角星形 S . 两个 H 及一个 B 构成一个正十边形 D , 相邻 D 之间可以重叠, 共有 1 个 H]

Penrose 图也难以阐明准晶的生长及稳定性. 另一方面, 十重对称 Al - Co - Cu 及 Al - Ni - Cu 准晶的高分辨电子显微像经常显示直径约为 2nm 的十边形, 其中不少部分重叠. Burkov 因此提出十边形原子簇覆盖的设想^[3].

2 Gum melt 准周期覆盖理论(1995)^[4]

针对 Penrose 图的上述问题, 德国的青年数学家 Gum melt 在她的博士论文工作中, 从正十边形的覆盖(covering)出发探索十重对称准晶的模型^[4-6]. 首先, 她设计一种黑白双色十边形[图 2(a)], 可分解为两个扁六边形 H 和一个船形 B . 允许重叠, 特别是黑色部分重叠, 但应满足两个双色十边形的各自构形. 覆盖有如用瓦片盖房顶, 必须重叠. 从图 2 中的两个十边形的覆盖可以看出, 覆盖面积可以是一个扁六边形 H (A 重叠), 如图 2(b-e) 所示, 也可以是一个压扁了的十边形(B 重叠), 如图 2(f) 所示. 在

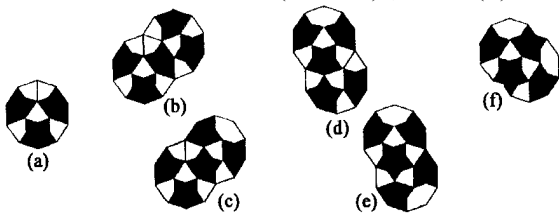


图2 双色正十边形的重叠(Gum melt^[4])

[A 重叠(b-e)可以是一个扁六边形 H (b), 船形 B 中的一部分(c, d)(一个扁六边形), 或两个船形 B 重叠构成的五角星形 S 中的一部分(e)(也是一个扁六边形). B 重叠(f)比较复杂, 上方两个相邻扁六边形 H 部分重叠, 下方两个船形 B 重叠构成一个缺了一角五角星形]

图 2(b) 中, 两个十边形中的扁六边形 H 重叠; 在图 2(c, d) 中, 一个十边形中的船形(B)的一部分与另一个十边形中的扁六边形重叠; 而在图 2(e) 中, 两个十边形中的船形 B 部分重叠, 合成一个五角星形 S , 但重叠部分仍是一个扁六边形. 在图 2(f) 中, 两个船形的重叠部分大, 合在一起是一个缺了一角五角星形. 经过连续的重叠与扩展, 发展成一片由 72° 扁六边形 H , 72° 顶的船形 B 以及 72° 顶五角星形 S 构成的 HBS 非周期排列. 如将图 1 中 Penrose 图中的正五边形的中心连接起来, 围绕 36° 菱形 h 的 6 个五边形构成一个边长增大的扁六边形 H , 围绕 36° 船形 b 的 8 个五边形构成一个增大的 72° 船形 B , 围绕 36° 五角星形 s 的 10 个五边形构成一个增大的 72° 五角星形 S (在图 1 中均用粗黑线画出). 两个 H 与一个 B 合成一个十边形 D , 显然, 用 H, B, S 结构单元可拼成五重对称准周期 Penrose 图.

经过严格的数学推导, Gum melt 证明这种由双色正十边形覆盖得出的结果与 Penrose 图完全一致^[5,6]. 但是两者意义显然不同. 首先, 覆盖理论只有一种重复单元, 有人称之为“准单胞”. 其次, 相邻单元的覆盖是近程操作, 只要求两个双色十边形的黑色部分重叠. 更重要的是它能较好地描述准晶的生长过程, 重叠部分已经在原有的十边形单元中存在, 可以作为新生长出的十边形单元的核. 重叠部分越大, 新单元越容易生成. 重叠数目越多, 单位面积内的十边形数目越多, 十边形中心间的距离越短. 如果十边形单元是一种低能量的原子簇, 准晶的能量也就越低. 从这个角度也就容易理解有些准晶在一定温度范围内是热力学稳定态.

虽然 Gum melt 从一种双色十边形的覆盖出发得出的准周期排列与 Penrose 图完全一致, 但是由于这种机制的物理意义明确, 因此她的主要论点^[5]在 1995 年发表后, 很快就应用到八重对称^[7]和十二重对称^[7]二维准晶及二十面体三维准晶^[9-11]的理论研究. 二维十重准晶的高分辨电子显微像也支持 Gum melt 覆盖理论^[12-15]. 图 3 是 Ga - Mn 十重准晶中的高分辨电子显微像^[15], 将其中的内黑外白的大像点连接起来, 即可得出 H, B, S 的非周期分布. 在不少情况下, 它们以重叠的十边形出现, 分别用 b-f 标明, 与图 2(b-f) 一一对应.

3 Gum melt 普适覆盖理论(1999)^[16]

如上所述, 从双色十边形的覆盖出发得出的是

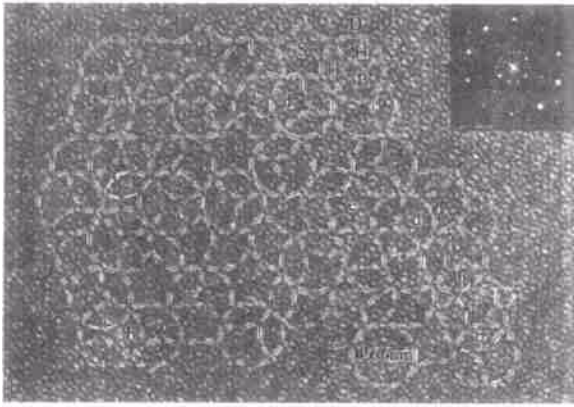


图3 Ga - Mn 十重准晶沿十重旋转轴(见右上角的十重电子衍射图)的高分辨电子显微像^[15]

[内暗外亮的大像点用黑镶白线连接成多边形 B, H, S 及十边形 D (直径约为 2nm). 相邻十边形原子簇 D 之间的重叠 b-f 分别与图 2 中的 b-f 对应, b-e 属 A 重叠, f 属 B 重叠. 左下角 c 处两个 D 的重叠部分是船形 B 中的一个扁六边形 H (白线), c 处两个相邻的船形 B 之间的取向与 d 处不同. 在图中左边 e 处的两个 D 中的船形 B 重叠, 构成一个五角星形 S, 但两个 D 的重叠部分仍是扁六边形 H (白线). 右下角 4 个 D 成串重叠, 两端的重叠部分是扁六边形 H (b), 中间是 B 重叠(f). 左边有两个扁六边形 H (白线) 局部重叠, 右边有两个船形重叠构成的五角星形 S (白线).]

非周期 Penrose 图, 对应的是完美的十重准晶. 实验指出, 不但十重准晶的十重高分辨电子显微像常常不与理想的 Penrose 图完全对应, 而且还会由十边形单元中的扁六边形 H, 72° 顶的船形 B, 72° 顶的五角星形 S 构成传统的周期性晶体. 除了这些 H, B, S 结构单元与准晶相同外, 这些晶体的成分也与相应的准晶相近, 准晶文献称这种晶体为准晶的近似晶体相(crystalline approximant). 研究这种晶体结构, 可以有助于了解准晶的结构, 为此我们从 1990 年起就主要用电子显微镜研究准晶的近似晶体相的结构单元^[15, 17-23]. 图 4(a) 是我们在 1992 年发表的正交近似晶体相 Al_3Mn 的高分辨电子显微像^[17], Al_3Mn 的矩形平面胞在图 4 中用 Y 表示. 它由两种取向的 H 单元交替出现构成, 图 4(b) 是 Al_3Mn 的结构模型. 此外, 图 4(a) 中还有一个船形单元 B, 它的出现会使上下的扁六边形 H 的取向改变, 从而在 Al_3Mn 中产生错排. 这是首次发现 B 单元存在于一种晶体结构中.

后来我们还在 Ga - Mn 合金中观察到完全由相同取向的 B 单元按底心正交排列的近似晶体相(图 5)及由不同取向的 B 单元构成的几种晶体^[19], 由 H 及 B 单元交替出现的近似晶体相(图 6)^[20], 以及几种近似晶体相的共生^[21]. 此外, 在 $C_{31}Al_{60}Mn_{11}$

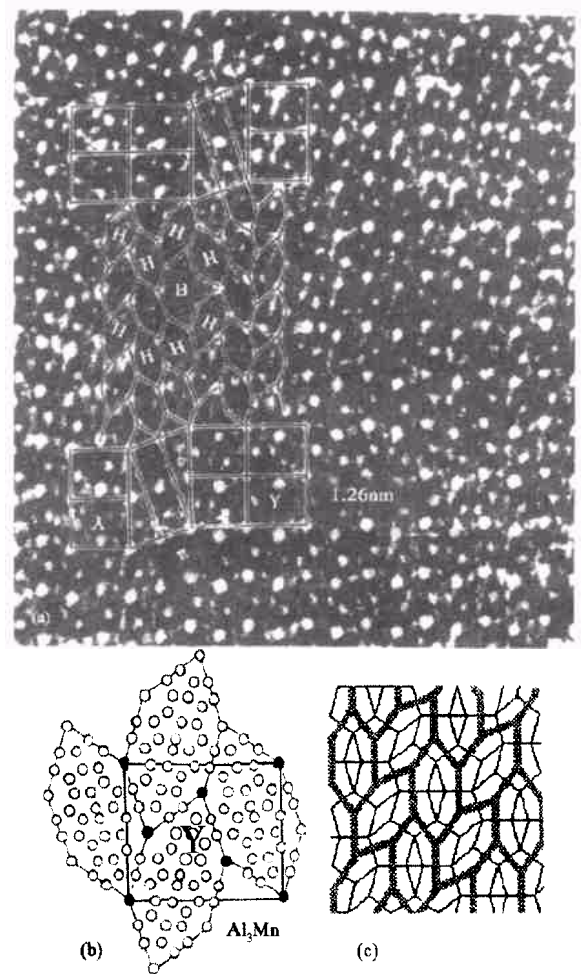


图 4

[(a) 正交 Al_3Mn 的 [010] 高分辨电子显微像^[17]. 亮像点连接成不同取向扁六边形 H, 给出 Al_3Mn 的 (010) 层矩形 (Y) (010) 平面胞; (b) 平面胞中的黑点代表 Mn 原子, 周围有 10 个 Al 原子 (圆圈)^[17], (a) 中的 H 单元间夹有一个船形 B, 改变上下 H 单元取向; (c) Gu m melt 普适覆盖理论 (1999)^[16] 给出由两种取向 H 单元 (粗线) 交替出现的周期排列, 与 (b) 中的正交 Al_3Mn 的 (010) 层示意图基本相同]

的底心正交单胞中, 扁六边形 H 及 72° 五角星形 S 单元交替出现^[22]. 1997 年, 在东京召开的第 6 届国际准晶会议上, 我们报告了有关 4 种 Ga - Mn 近似晶体相中 H 及 B 单元的不同周期排列方式, 以及一些无规排列^[15]. Gu m melt 在这次会议上报告了她的双色十边形非周期覆盖理论^[24]. 在两年后召开的第 7 届国际准晶会上, Gu m melt 提出了新的普适覆盖理论, 摒弃了强制产生准周期的双色正十边形, 改用单色正十边形^[16], 既可给出由 H, B, S 三种多边形构成的准周期排列, 也可以给出周期结构, 如图 4(c) 中由扁六边形 H 构成的正交晶体 Al_3Mn 的 (010) 层结构, 与图 4(b) 基本相同. 根据她的计算¹⁾,

物理

完全由 B(图 5)或由 1S + 2H 结构单元构成的周期晶体中的结点密度比由 H, B, S 非周期排列成的准晶中的结点密度高, 相对稳定. Gum melt 在她的普适覆盖理论论文中引用的由 H, B, S 结构单元构成的周期晶体的有关论文均出自我们实验室.

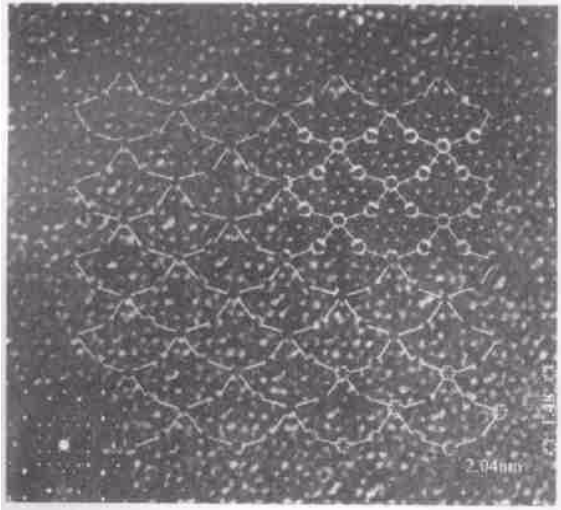


图 5 正交 Ga-Mn 的 [010] 高分辨电子显微像^[19]
[内暗外亮大像点连接成同一取向的船形 B, 构成底心矩形(010)平面胞(用 * 标明). 左下角是 [010] 电子衍射图. 在船形绘图右上部分贴的是根据结构模型计算得到的模拟像, 与观察结果一致]

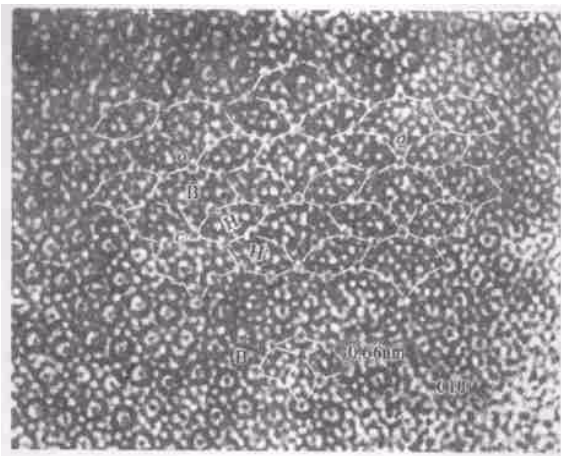


图 6 正交 Ga₇Mn₅ 的 [010] 高分辨电子显微像^[19]
[内暗外亮大像点连接成同一取向的船形 B 及两种取向的扁六边形 H. B 列与 H 列交替出现, 构成底心矩形(010)平面胞(用 * 标明).]

Gum melt 的普适覆盖理论只是在 1999 年 9 月的国际准晶会议上才以会议报告形式提出来, 这个新理论的详尽报道尚未发表. 目前也只讨论了理想的 Penrose 准周期和完美的近似晶体相两种极端情况, 介于两者之间的中间情况尚未涉及. 我们过去在实验上已观察到不少这种中间结构, 今后应根据

Gum melt 的普适覆盖理论进行研究. 过去对准晶及其近似晶体相以及它们中的位错及相错 (phason) 分析所用的高维空间投影/切割法, 大都是采用 Penrose 72° 及 36° 两种菱形拼块. 今后似应从 Penrose 正五边形等拼块及 Gum melt 正十边形原子簇讨论这些问题. 由此可见, Gum melt 的普适覆盖理论无论从实验方面还是从理论方面都有广阔的发展余地, 值得我们深入探讨.

致谢 对 Gum melt 博士在她的普适覆盖理论^[16]发表前寄来手稿深致谢忱. 本文中的高分辨电子显微像是由李兴中、吴劲松博士等提供的.

参 考 文 献

- [1] Penrose R. Bull. Inst. Math. Appl., 1974, 10: 266
- [2] Penrose R. Eureka, 1978, 39: 16; Math. Intell., 1979, 2: 32
- [3] Burkov S E. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 614
- [4] Gum melt P. In: Proc. 5th Int. Conf. on Quasicrystals. Avignon, 1995. 84
- [5] Gum melt P. Geometriae Dedicata, 1996, 62: 1
- [6] Gum melt P. Thesis Ph. D. Aperiodische Überdeckungen mit einem Clustertyp. Shaker Verlag, Aachen, 1999
- [7] Ben-Abraham S I, Gähler F. Phys. Rev., 1999, 60: 860
- [8] Gähler F. In: Proc. 7th Int. Conf. on Quasicrystals, Stuttgart, 1999
- [9] Steinhardt P J, Jeong H C. Nature, 1996, 382: 431
- [10] Jeong H C, Steinhardt P J. Phys. Rev., 1997, B55: 3520
- [11] Lord E A, Ranganathan S, Kulkarni U D. In: Proc. 7th Int. Conf. on Quasicrystals, Stuttgart, 1999
- [12] Steinhardt P J, Jeong H C, Saifok K et al. Nature, 1998, 396: 55
- [13] Saifok K, Tsuda K, Tanaka M. J. Phys. Soc. Japan, 1998, 67: 2578
- [14] Yan Y, Pennycook S J, Tsai A P. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 5145
- [15] Wu J S, Kuo K H. In: Takeuchi S, Fujiwera T eds. Proc. 6th Int. Conf. on Quasicrystals. Singapore: World Scientific, 1998. 215
- [16] Gum melt P, Bandt C. In: Proc. 7th Int. Conf. on Quasicrystals. Stuttgart, 1999
- [17] Li X Z, Shi D, Kuo K H. Phil. Mag., 1992, B66: 331
- [18] Wu J S, Li X Z, Kuo K H. Phil. Mag. Lett., 1998, 77: 359
- [19] Wu J S, Ge S P, Kuo K H. Phil. Mag., 1999, A79: 1787
- [20] Wu J S, Kuo K H. Micron, in press
- [21] Ge S P, Kuo K H. Metall. Mater. Trans., 1999, 30A: 697
- [22] Sui H X, Sun K, Kuo K H. Phil. Mag., 1997, A75: 379
- [23] 郭可信. 物理, 1998, 27: 515 [GUO Ke-Xin. Wuli (Physics), 1998, 27: 515 (in Chinese)]
- [24] Gum melt P. In: Takeuchi S, Fujiwera T eds. Proc. 6th Int. Conf. on Quasicrystals. Singapore: World Scientific, Singapore 1998. 148

1) 与 P. Gum melt 的私人通信