

准晶研究及进展

Progress in Quasicrystals Research

张 泽

(中国科学院北京电子显微镜实验室)

准晶,这一名词对当今的固体物理乃至凝聚态物理界也许不太陌生了,但六年前准晶的发现,却使传统的晶体学和与此有关的固体物理学受到了一次强烈的震撼和挑战!难怪当时有人惊呼“晶体学规律已瓦解”。一时间,国际上许多报刊都竞相报道这一科学新闻。短短几年内,就此研究发表的学术论文就达千余篇;涉足此研究的有物理、化学、数学、材料科学家,有诺贝尔奖获得者,也有刚刚步入科研领域的新兵……。为什么准晶的发现对传统的晶体学规律会有如此强烈的冲击呢?这要从准晶本身的结构特征谈起。

近百年来,人们对世界上成千上万种晶体进行了大量的研究。最初人们是用眼睛对晶体的几何外形进行观察研究,后来发展到用光学显微镜进行细微结构的研究,通过这些研究,使人们认识到晶体是由某些基本单元(晶胞)在三维空间做周期性排列而构成的。后来这种平移周期性又被归纳成14种点阵,称为14种布拉菲(Bravais)点阵。也就是说,晶体中的原子排列,可用一些基本单元来描述,这些基本单元在空间中的排列方式只有14种,称为空间点阵。受这种平移周期性的限制,晶体的旋转对称也只有1、2、3、4、6五种(即 360° 、 180° 、 120° 、 90° 和 60° 五种旋转对称),而5次(72°)和大于6次的旋转对称都是不可能的,因为它们破坏了平移周期性。本世纪初X射线的发现,开创了晶体研究的新纪元。由于X射线的波长是如此之短,原子在晶体内三维空间的排列可视为一种三维光栅,对X射线产生明显的衍射,而明锐的衍射峰恰好证实了上面谈到的平移周期性的存在!尔后,人们对数万种晶体进行了X射线的结构研究,无一不表明这种平移周期性的存在。因而,打开任何一本有关固体物理晶体学的教科书,人们都可以看到如下开宗明义的结论:“晶体具有平移周期性,晶体中5次和超过6次以上的旋转对称都是不存在的”。

然而,1984年底,一套Al-Mn快速凝固合金的电子衍射(与X射线衍射相似但波长更短)谱却使上述信条受到了挑战。这套衍射谱中的衍射斑点具有同晶体衍射一样的明锐性——说明应具有晶体那样的平移周期性;但衍射斑点的分布却又呈现5次旋转对称性——这是与平移周期性不相容的!这使人困惑不解。5次对称的存在说明不应具有平移周期性,而没有平移周期性为什么衍射斑点又象晶体那样明锐?这到底是不是晶体?

通过研究,人们很快认识到,这不是传统意义上的晶体,而是一种原子排列具有准周期性的晶体,简称为准晶。所谓“准”周期性,是说原子在三维空间的排列并非象晶体那样,是某一种基本单元在三维空间的周期性重复排列,而是由两种以上的结构单元,按照一定的规律(但不是简单的平移)排列。这种排列既不象晶体那样简单地平移,又不象非晶态或玻璃那样杂乱无章。为了解这一奇怪的现象,人们自然地先从了解其原子组态或结构入手,进行大量的研究。下面介绍一些主要结果及尚未解决的问题。

一、五次对称准晶的结构

因为具有5次对称的准晶发现得最早,研究报道也最多。几年来,通过大量的X射线、中子和电子衍射实验及理论模拟计算,人们对5次对称准晶的结构认识,大体上可用三种结构模型来描述:

1. “彭罗斯堆砌”模型

早在实验中发现5次对称的准晶之前,一些数学家们对某些几何单元的堆砌(Tiling)问题进行了研究,后来英国剑桥大学的一位粒子物理学家彭罗斯(R. Penrose)设计了一个用两个5次对称单元铺满二维平面的游戏,即用分别称作“风筝”和“飞镖”的两种四边形,镶嵌成一个不留缝隙的平面,且不出现平移周期性。这两种四边形的长边

和短边的比值呈现一个定值 $\tau=1.618$,即所谓黄金分割常数。堆砌结果表明,这两种四边形所用块数之比,也呈现黄金分割数。这种堆砌称为彭罗斯堆砌(Penrose Tiling)。这种二维的规律能否推广到三维空间呢?英国伦敦大学的麦凯(A. Mackay)认为可以,在三维空间中,用“胖”和“瘦”两种菱面体,同样可以充满三维空间而不留空隙,这两种菱面体的夹角分别为 63.43° 和它的余角。这两种菱面体所用块数之比也呈黄金分割数。进而,他还假设这些菱面体的顶角位置被原子占据,这样的模型的光学衍射果真既具有5次对称特征,又具有明锐的衍射斑点。他称这样的非周期性点阵为准点阵,它在二维空间的投影就是彭罗斯堆砌。实际上这已奠定了准晶的晶体学基础,只不过当时还缺乏实验的验证罢了。

准晶在实验上一经发现,很快就有人用如上的彭罗斯堆砌作为结构模型,模拟计算出了准晶的衍射。如封三彩图a是一个用正五边形、船形和菱形三种堆砌块拼成的彭罗斯堆砌(它是上面提到的用“飞镖”和“风筝”组成的彭罗斯堆砌的另一种表述形式)。封三彩图b是它的衍射图,该衍射图与实验得到的准晶的衍射图样很相似。这说明原子在准晶中的排列方式可以用这种彭罗斯堆砌的准点阵来描述。应该强调指出,这种彭罗斯堆砌的结构模型的特征是所谓“自相似性”。以一个一维的点列为例,考虑长度分别记为L和S的两个线段,它们长度之比 $L/S=1.618\cdots$,即黄金分割数。用这两种线段按一定规律沿此点列排列,就可以无限地一级级放大或缩小,这种性质称为自相似性。这种排列规则可用一关系式来表示: $F_n=F_{n-1}+F_{n-2}$,其中n为整数;当 $n=2$ 时, $F_0=L$, $F_1=LS$, $F_2=LSL$, $F_3=LSLLS$, $F_4=LSLLSLSL$, $\cdots$, $F_n=F_{n-1}+F_{n-2}$ ……以此类推,可以无穷尽地排列下去而不出现周期性。这就是有名的非博纳西(Fibonacci)序列。实际上上面谈到的彭罗斯点阵中的阵点就满足此类关系式的要求。这可以从封三彩图a中任一方向相邻节点的排列方式看出,当原子按L和S两种间距,并以规则 $F_n=F_{n-1}+F_{n-2}$ 排列时,就可以得到一维准晶,按反应此规律的三维彭罗斯点阵排列时,就可以得到一个三维的准晶体。从数学上看,这样的准晶是非常完美的,因为给定一个原子位置,就可以通过关系式 $F_n=F_{n-1}+F_{n-2}$ 得知任一方向上任一位置的原子该如何排列。这好象存在一种长程力的作用,使原子知道它应在什么方向上,相距多远时占据什么位置,怎样和它的邻居相处。这种长程力的作用是与通常的结晶学规律相矛盾的,因为原子结晶时,是原子间的短程作用力在起作用。实际上,有人曾风趣地评价此模型

是“太完美了,以致难以置信”。

2. 无序排列模型

考虑到准晶中结构缺陷的存在和结晶时原子短程力的作用,人们提出了5次对称准晶的无序排列模型。即考虑存在一些具有5次对称性的基本结构单元,如20面体,用它们来堆砌三维空间,要求它们在保持其5次轴相互平行的前提下,可随机地或任意地排列,这很象玻璃中原子的排列方式,因而又称为“玻璃”态模型。容易想象,这样不守什么约束的随机排列,会在实际结构中留下很多未被原子填充的空洞,如封三彩图c。而这些空洞在彭罗斯堆砌模型中是不存在的。以此模型为基础的模拟计算表明,由于这种排列方式的随机性,衍射峰的几何形状被明显地宽化了,与实验上呈现的那种明锐的衍射峰不相符,如封三彩图d。这说明此模型没有象彭罗斯堆砌模型那样更符合实验结果。尽管如此,衍射峰几何位置分布的特征却与彭罗斯堆砌模型大致相似。另外,这些空洞或峰隙的存在,也会使以此为模型的材料密度较低。实际上,准晶的密度要比基于这种无序堆砌模型的密度高。

3. “随机堆砌”模型

既然彭罗斯堆砌模型太完整,而“玻璃”模型又缺陷太多,人们又提出了集前二者之长处而避其短处的“随机堆砌”(Random Tiling)模型。此模型对原子排列方式的要求要宽松得多。它主张,只要在三维空间的堆砌不留下空隙,原子可以不必严格地遵守彭罗斯堆砌的那种堆砌原则。这样一来,既避免了玻璃模型导致的大量缺陷和空隙,又躲开了彭罗斯堆砌的那种严厉的束缚,如封三彩图e所示。令人惊奇的是,基于这种模型的模拟计算显示出象彭罗斯堆砌模型一样明锐的衍射峰(见封三彩图f)。这种模型的一个最大的长处是,它只要求结晶生长过程中的短程局部相互作用,却又不导致象玻璃那样的完全无序排列。不仅如此,从随机堆砌模型还可以得出一个重要的推论:即这种5次对称的准晶只有在高温下才是稳定的。因为这种模型认为,整个系统的能量中,反映堆砌混乱度的“熵”起着主导作用,温度越高,“熵”越大,整个系统越稳定,而这和彭罗斯堆砌所预言的结果正相反,即彭罗斯堆砌模型认为温度越低,系统越稳定。那么,这两种模型哪个更接近实际情况呢?有人试图通过对准晶的热处理来验证这一点。他们发现,当准晶从高温降至低温时,出现了大量的缺陷,甚至通过相变而逐步转变成了晶体;当温度重新升高时,它们又随之转变成准晶。若当真这样,正好符合随机堆砌的预言。但也有人有不同看法,他们认为在热处理的过程中,局部合金成分的改变导致了这一转变。究竟如何?世界上许多实验

室都在努力进行研究。可以预言,不管这两种模型谁胜谁负,人们必将从中找出使准晶的生长更加完整化的途径。

二、准晶与晶体的关系

应该指出,并不是准晶一出现,人们都理解、接受它的。当时,很多人自然地想到了立方晶体的孪晶所产生的5次对称的衍射现象,就象微晶颗粒的金、硅那样由五重孪晶而使其衍射斑点呈现5次旋转对称性。当时,世界著名化学家,两次诺贝尔奖获得者波林(L. Pauling)就断言:所谓准晶实际上是由某种大晶胞的复杂晶体通过孪晶生长而生成的,即是晶体而不是什么准晶。然而,大量的实验结果却和这种“孪晶”模型相矛盾。那么,到底是晶体还是准晶呢?它们之间有什么联系吗?

1. 从高维空间的投影看准晶与晶体的区别及关系

如上所述,准晶由于具有传统的晶体学点群所不允许的旋转对称性,因而它也缺少通常晶体所具有的那种平移对称性,即没有平移周期性。这样,在三维空间用数学来描述它就很简单。然而,人们却发现这种在三维空间中不具有周期性的结构在高维空间中却是周期性排列的。前面提到的彭罗斯堆砌实际上就可以从一个六维空间中的立方体向三维空间投影而得到。考虑到直观性,我们以二维方点阵向一维的投影为例。图1中显示了一个二维的正方格子,用晶体学的术语讲,一个二维正方点阵,我们设它为一个高维空间。现在要把它投影到一个一维的直线上,即所谓从高维空间投影到低维空间上来。当这条直线相对正方点阵的水平方向的夹角 α 为某一特殊值时(图1a), $\tan\alpha = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.618\cdots$,为一黄金分割数。现在我们只考虑将二维方点阵中的一部分,即一平行于直线 l 的条带区间内的阵点投影到 l 上去,称此条带为投影子空间,其平行于直线 l 的轴为水平轴,该轴与二维方点阵的夹角为 θ ,这里 $\tan\theta = \tan\alpha = 1.618\cdots$,投影条带的水平轴只通过二维方点阵中的一个阵点,而不与任何其它阵点相交。这种情况下的投影结果呈准周期序,既LSLLS $\cdots$,其中L,S分别为长、短两种投影长度, $L = \cos\alpha$, $S = \sin\alpha$ 。显然,这样的投影结果中,既没有两个以上的L排在一起,也没有一个以上的S排在一起,投影点所形成的点列上诸点排列顺序遵从关系 $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$,点列是非周期性的。显然,这就是前面所提到的非博纳西序列。将这样的投影关系推广到三维空间,就可得到5次对称准晶的三维彭罗斯堆砌模型。设想我们将投影子空间(条带)相对正方点阵进行旋转,使得它与该二

维方点阵的夹角处于另一种情况(图1b),即 $\tan\theta =$ 有理数时,条带的水平轴将与二维方点阵的若干点相交,投影条带内(子空间)的阵点在直线 l 上的投影也出现了某种周期性:如LLSLLSLLS $\cdots$,

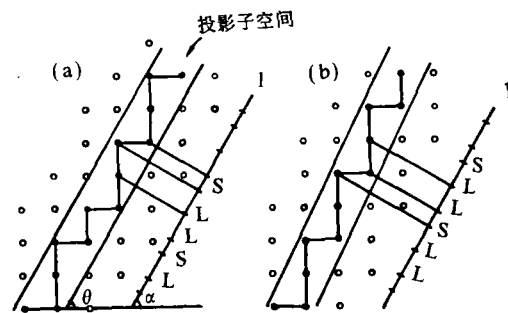


图1 从二维空间投影看准晶与晶体的联系

- a. 非公度投影子空间产生的准周期排列,
- b. 公度投影子空间产生的周期性排列

周期长度对应条带水平轴所通过的两方点阵阵点之间距。把这种投影推广到三维空间,就形成了具有通常的平移周期性的晶体点阵。由此看来,准晶和通常晶体之间的联系可以用高维空间向低维空间投影过程中投影子空间相对高维空间的角度变化联系起来。当 $\tan\theta =$ 无理数时,对应准晶, $\tan\theta =$ 有理数时,对应晶体。前者没有平移对称而后者则为平移周期性的。再仔细推敲一下图1,我们还会发现:在整个投影结果中,尽管投影子空间(条带)相对二维方点阵的夹角 θ 改变了,但直线 l 相对整个二维方点阵的夹角 α 并没有改变。对应的结果是,投影后的线段长度L和S都没有变,只是它们的排列顺序变了,由非周期性变成了周期性的。如果我们把线段L和S视为此结构的基本结构单元,则意味着基本结构单元本身并没有变,只是它们的排列顺序改变了。这种结论同样可推广到三维空间去,问题是,实际上会不会是这情况?

2. 准晶的大单晶胞近似相

具有5次对称的准晶发现不久,现在在中国科学院北京电子显微镜开放实验室的郭可信和当时的博士研究生张泽就注意到,Ti-Ni-V急冷合金中的5次对称准晶可通过加温热处理而转变成一种称为Ti₂Ni相的晶体,其特点是:在构成基本结构单元(即晶胞)的90多个原子中,有近60%的原子处于具有5次旋转对称性的位置上。换言之,有近60%的原子形成了呈现20面体的原子簇。他们认识到,这些反映了5次旋转对称的原子簇可能正是联系这两种不同结构的基本结构单元,在准晶中,它们按准周期排列而形成准晶;在一定的条件下,如上面提到的热处理,改变了排列顺序而又转变成晶体。这一结论后来又在一种具有10次对称的准晶中得到了理论与实验两方面的证实。

10次对称的准晶是这样的一种结构,原子在一个二维平面上做类似彭罗斯堆砌那样的准周期性排列,而在垂直于此平面的法线方向做周期性排列,因此属于一种二维的准晶。基于上述想法,郭可信和博士生张洪通过引入一个所谓的“相位子”场(Phason strain)的作用,模拟计算了10次对称准晶向大晶胞晶体的转变,这种复杂晶体的晶胞大小甚至可达几十埃(Å),晶胞内原子个数达上千个,后来郭可信等人确实从实验上,在不同的合金系中发现了数个这种大晶胞近似相,而且观察到了它从原来的10次对称准晶逐步转变成这种大晶胞近似晶体相的转变过程。图2a是Al-Co合金中10次对称准晶沿10次轴方向的电子衍射图,从中我们可以清楚地看到明锐的衍射斑点围绕透射斑点(中心)形成大小不同的同心的十边形,从而显示出10次旋转对称;而且沿此图任一方向上的衍射斑点都不具有平移周期性,呈现明显的准晶特征。当这样的10次对称准晶经加热处理后,沿原来准晶10次轴的电子衍射图变为如图2b所示。显

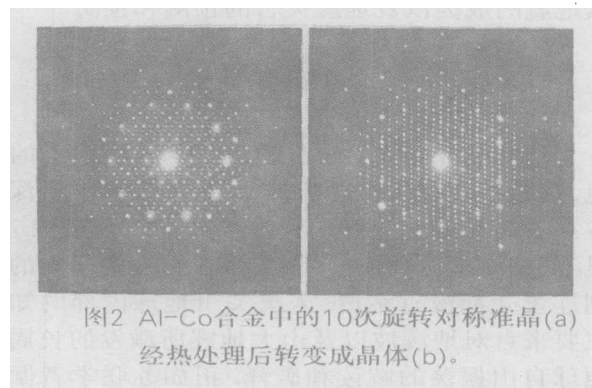


图2 Al-Co合金中的10次旋转对称准晶(a)
经热处理后转变成晶体(b)。

然,这里的衍射斑点已失去了原来的10次对称性,另外所有的衍射斑点都已经排列在周期性的位置上,二维的准周期已经完全转变成了二维的周期点阵了!加之原来沿10次轴方向本身就是周期性的,这样一个准晶完全变成了一个复杂的晶体。仔细观察图2b还会发现,对应着反映最基本结构单元本身特征的十个强衍射斑点(约2Å)的分布,仍基本保持着10次对称的特征,说明相变过程中,尽管排列顺序改变了,但这些基本单元本身并没有多少变化。

后来,郭可信和博士研究生李兴中发现,Al-Mn合金中的10次对称准晶的结构实际上就可以用相应的大晶胞晶体近似相的基本结构单元构造出来。就象这些基本单元是砖头,既可以用它来砌成准晶这样的现代派楼宇,又可以砌成晶体这样的传统殿堂,只是构造方法不同罢了。

自5次对称准晶发现以来的近7年里,人们一直把研究的重点放在准晶的结构上,得到了上述三种模型。与此同时,人们还不断探索准晶存在的

形式和范围。至今,除了上面谈到的5次对称和10次对称准晶外,还发现了8次对称和12次对称准晶。除了三维(5次对称准晶)准晶和二维准晶(8、10、12次对称准晶)外,人们还发现了一维准晶以及它们之间的一些过渡状态。这里,应当强调一下我国科学家对世界准晶研究的贡献。早在准晶发现之前,郭可信、叶恒强、王大能就在Ni基高温合金的畴结构研究中发现了5次(10次)对称衍射现象,并指出它源于一些具有5次对称的基本结构单元。对此现象的深入探索,导致了郭可信、张泽等人在1984年底在Ni-Ti-V合金中发现了5次对称准晶,并在此系统的深入研究提出了具有5次对称的基本结构单元对准晶生成的重要性。中国科学院物理研究所的冯国光等人在北京电子显微镜实验室从事的合作研究中,较早地在Al-Fe合金中发现了10次对称准晶。中国科学院北京电子显微镜实验室的郭可信、王宁、陈焕等人又发现了8次对称和12次对称准晶。在对准晶向晶体转变的研究中,郭可信、张泽发现了Ni-Ti-V5次对称准晶的局部有序化现象,中国科学院物理研究所的李方华、麦振洪等人也观察到了Al-Li-Cu合金中准晶向晶体转变的过渡状态。涉及上述工作的学术论文,已在国际上被多次引用,成为关于准晶的重要文献。有人在1989年初做了准晶文献统计,我国学者发表的准晶论文数目居世界第4位。

准晶的发现已经六七年了,但目前只对其结构的一些基本特征如准晶中新颖的对称性、准周期性等等,有了一些初步的了解。可以预言,这些新颖的结构特征将会产生一些特殊的物理性能。实际上,现在已经得知,具有10次对称性的准晶的电阻沿周期性的10次轴方向同于金属,而在准周期的二维平面上的电阻却与半导体相似。这种反常的各向异性是否会对制造电子器件有用呢?美国贝尔实验室正在进行类似的研究。理论研究方面,也仍有许多很重要的问题需要深入研究。目前人们对晶体的电子学、热力学、力学性能的认识都是建立在晶体的平移周期性这个基础上的。对准晶这类缺少平移周期性的有序相,这些性能将如何呢?这些还都是谜,有待我们去探索、发现。

(责任编辑 刘先曙)

更正

1.《科技导报》特刊No.3(1991),《中国科学技术协会第四次全国代表大会》,第63页左栏第5行,“国防科工委副主任”应为“国防科委副主任”。

2.《科技导报》1991年第5期第45页,英文标题应为“National Laboratory of Bio-Macromolecules”;作者单位应为“中国科学院生物物理研究所生物大分子国家重点实验室”。

(本刊编辑部)