

·科技纵横·

[编者按] 2015年5月,在广州举行的第17届中国科协年会“国际科学大师论坛”邀请数位诺贝尔奖获得者作了精彩的学术报告。这些报告或涉及某一重要科学问题的发展、或涉及科学家的某一段科研心路历程,也不乏科学家的研究心得。《科技导报》精心整理了其中的4篇报告,自21期开始在“科技纵横”栏目刊载,每期1篇,以飨读者。

报告人/丹·舍特曼(Dan Shechtman)

准周期材料:晶体学的范式转变



丹·舍特曼,2011年诺贝尔化学奖获得者,
以色列海法工学院院长

在20世纪80年代中期,关于物质的结构及其属性有3个发现,分别是:1984年,我与 Ilan Blech、Denis Gratias 和 John Cahn 教授发现的准周期性晶体;1985年,Herold Kroto、JR Heath、SC Obrian、Robert Curl 和 Richard Smalley 发现的富勒烯;1986年,Georg Bednorz 和 Alex Muller 发现的高温超导性。这3个发现均获得了诺贝尔奖。

这3项发现中,高温超导性的发现非常令人惊喜,它有很多的应用,人们当时对这项发现没有争议;对于富勒烯的发现,当时人们对它的模型有些争议,但是这些异议很快就消失了,大家普遍接受了富勒烯的模型。然而,在准周期性晶体发现的时候,却受到了很大的阻力,因为它违背了人们对物质材料的理解。

晶体学的基础概念

有序性:晶体中的晶格是有规律排列的,如果把晶格旋转,它会重合,这就是有序性。

周期性:同一种质点在空间排列上每隔一定距离重复出现的现象。

旋转对称性:如果一个图形围绕一个中点旋转一定角度后外观仍然相同,即该图形在旋转的过程中可以自行匹配数次,那么该图形具有旋转对称性(图1)。

晶体学的诞生与发展

现代晶体学始于1912年,德国物理学家冯·劳厄利用晶体进行了首次X射线衍射的实验。他研究的晶体是有序而且有周期性的,从1912起至1982年的70年间,人们研究的数十万种晶体都是有序而且有周期性的。当时,根据对晶体的观察结果创建了一个范式,即所有晶体都是有周期性的。“晶体”的这一定义被晶体学界甚至整个科学界广泛接受。

晶体学起源之后,国际晶体学联合会成立了。它是数学家为基础的,是研究材料学的一个组织。晶体学在当时

还不是成熟的研究,但是该联合会表示晶体学的一切都已经知道。当然也会陆续发现新的晶体,但是他们说能够预测晶体的结构,以后不会再有晶体学的革命了。多年过去了,晶体的定义得到了一些发展,晶体定义为由三个维度上的周期性排列的原子组成的固体,或者是晶体内的原子在晶体内沿三个维度有规律的重复的排列。这一概念到1966年一直在使用。

1982年,我发现了准晶体材料。当时,Charles Kittel 所著的《固体物理学》的书中就说,我们可以制造晶体,一个原子或分子可以有任意程度的旋转对称,但是无限周期性的晶格却只有有限几种旋转对称,如:可以用五重旋转轴的分子制成一个晶体,但是不能期望该晶格具有五重旋转轴。我在硕士阶段修了《晶体学》这门课程,考试时有道题是这样的:请证明五重的对称性在晶体内是不可能存在的。我证明出来了,通过那次

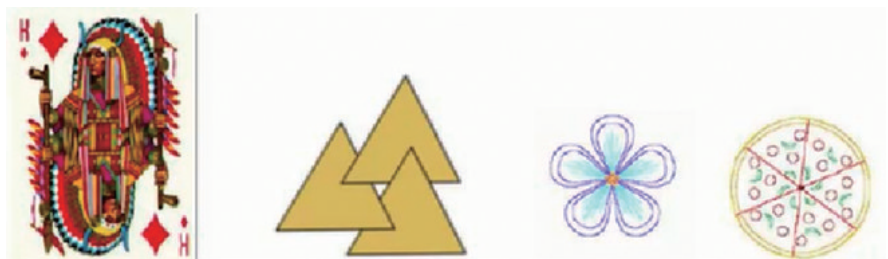


图1 旋转对称性
(从左到右分别对应着二重、三重、五重和六重的旋转对称)

考试,后来获得了诺贝尔化学奖。图2是金刚石中的原子-周期序列,其碳原子是呈周期性排列的,碳原子的旋转对称轴有一重、二重、三重、四重、五重和六重,而周期性结构中是禁止五重旋转对称以及任何超过六重的其他对称,这是晶体学的基础。

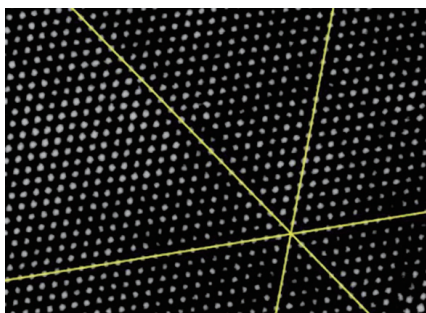


图2 金刚石中的原子-周期序列

晶体的新定义

1991年,国际晶体学联合会对晶体做了新的定义。新的定义让人感到非常美丽,它并没有说晶体是什么,而是说晶体指什么。晶体是指衍射图呈离散状的任何固体。这一概念很灵活,并且留下了一定的空间。从1912年晶体学起步,至1982年的70年里,人们一直以为晶体是有一个固定定义的。到底是什么样的研究促进了国际晶体学联合会对于晶体有了新的定义呢?

1982年,我发现了准晶体材料,并因此获得诺贝尔奖。当时我做了研究,也做了很多的实验记录,在日志里记录了实验方法以及观察结果。在实验中,发现了怪异的情况。二十面体物相的第一视图(图3)呈现发黑的情况,这到底意味着什么?进一步做实验观察发现这是非常怪异的衍射图像。当时数了好几遍,发现真的是10倍的重复图像,并且中心原子与第1层原子的距离、第1层原子与第2层原子的距离、第2层原子与第3层原子的距离……这些数据满足黄金分割数列。它是五重旋转,这与之前观察到的现象很不一样,也不符合晶体原则。1992年,我花了很多时间做实验来进一

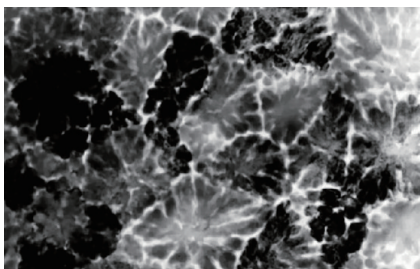


图3 二十面体物相的第一视图

步验证这一发现。从过去的经验来看,我找到的成双成对出现的图像是可以重复的。

1984年,我将观察结果写成文章投出去之后收到了一些反对的意见,他们说我观察的过程有问题。2周之后,我收到编辑的退稿信件。我将文章又送往其他的期刊。后来,文章隔了1年多才发表。一位好朋友建议我进行一个小的很有意思的研究项目,项目做完之后写了一篇文章并得以发表。这篇文章发表之后我收到很多电话与电子邮件,他们对新的研究成果充满热情。

很多准周期晶体具有二十面体对称(图4)。二十面体对称有6条五重轴、10条三重轴或者15条二重轴。足球算是二十面体的主要旋转对称。

许多人不承认存在五重对称轴的准晶体,当时的领导对我说:“你讲的对我没有任何意义,你还是离开吧。”后来,我离开了实验室,到了另外一个研究小组。这是一个非常糟糕的经历,我觉得好像经历了非常痛苦的事情。

1984-1987年,我还是没有任何成就。我当时给导师提供的是大型单准周



图4 二十面体

期性晶体,但由于时间有限,3年的时间没有办法获得更大倍数的周期性晶体。后来,我去了法国、日本,拍摄到三重、五重和两重对称的照片,1987年在澳大利亚开会,我在会上展示了所拍摄的照片。再后来,我们决定重新定义准晶体。

其实,直到那时,关于准晶体的进展也不顺利。莱纳斯·卡尔·鲍林是20世纪最伟大的化学家之一,他是著名的准周期性晶体的反对者,他曾说世界上根本就没有准晶这种东西。这种争论从1984年一直持续了近10年。后来证明他是错误的。

发现准周期性晶体的必备要素

准周期性晶体并不罕见,并且有数百种之多。虽然有些准周期性晶体不稳定,但是有一些是稳定的。它们的制成也并不难,有很多种方法,比如:铸造、固化、单晶体增长、电镀等等。它们也不是由稀有元素制成的,而是由铁、铝、铬、铜、钛等这些常见元素组成。但是,为什么1982年之前没有发现准周期性晶体呢?

我认为,准周期性晶体的发现要满足几个条件。第一,要利用透射电子显微镜(TEM)。由于准周期性晶体非常小,如果不通过这种特殊的仪器是发现不了的。第二,除了要用TEM,还要有专业的水平。研究人员要知道使用TEM,并且还要知道什么情况下用。第三,要有韧性。当发现很难解释的现象的时候,不能轻易把它放走,直到弄明白它是什么。虽然我们经常发现没有实验结果的现象,但是偶尔也会有惊天动地的发现,千万不要低估自己。第四,要相信自己。如果没有专业水平,就无法相信自己;找到自己喜欢的领域,成为该行业最佳的人才。第五,要有弹性,即恢复力。就我个人来说,我也遇到过困难,晋升也不是特别快,但是最后结果还是挺好的。

(南开大学化学学院教授卜显和、副教授宋海滨帮助审阅本文,特此致谢。)

(整理/王丽娜)