

五次对称性及 Ti-Ni 准晶相的发现与研究¹⁾

郭 可 信

(中国科学院北京电子显微镜实验室)

早在两千多年,希腊的数学家就证明了用正多边形构成的多面体只有五种,即用正方形构成的立方体,用正三角形构成的四面体、八面体及二十面体,以及用正五边形构成的五角十二面体。前三种多面体比较简单,都具有432或23的立方点群对称(镜面对称暂不考虑),常见于立方晶系的晶体中。后两种多面体(图1)尽管外形不同,都具有235点群对称,而以五次对称为其特征。在二十面体中,五次对称轴(实为5次反演轴)贯穿两个相对的顶点,共有六个。而在十二面体中,五次对称轴穿过

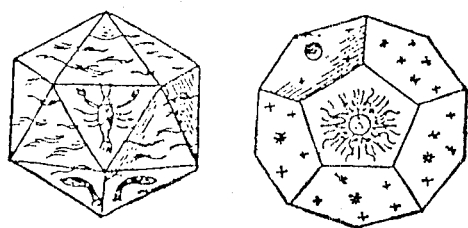


图1 具有五次对称的二十面体(左)及五角十二面体(右)

两个相对但反转了的正五边形的中心,也是六个。除了5次对称轴外,二十面体中还有10个 $\bar{3}$ 次对称轴,通过两两相对但反转了的正三角形的中心;而在十二面体中,它们通过10对相对应的顶点。显然,这两个具有五次对称的正多面体是对偶的。

这五种多面体的存在不但是几何学上的一大发现,在古希腊哲学中也有重要意义。柏拉图的原子学说就认为这五种正多面体就是物质的五种基本单元,即水(二十面体)、火、土、空气及宇宙(十二面体)。因此,这五种正多面体也称为柏拉图多面体。直到十七世纪初叶,开普勒在他的天体学说中还对二十面体有所发挥,可见五次对称在古代及中世纪是很受重视的。

晶体学及其对称规律在十九世纪取得了很大的进展,32个点群(1830),14个空间点阵

(1850)及230个空间群(1890—1894)相继问世。根据经验,人们认为晶体是由单胞在三维空间中的周期性平移得到的。众所周知,正五边形不能布满一个平面而不留空隙,因此五次对称与晶体的平移对称是不相容的,被称为非晶体学对称而排斥在经典晶体学之外。自从劳厄等在1912年发现X射线衍射在晶体中的衍射现象从而开辟了用这种方法测定晶体的微观结构以来,已经测定了上万种晶体结构。除了近一、二十年来发现的非公度结构外,晶体结构都具有周期性平移对称,满足并且从试验上验证了十九世纪建立起来的晶体学对称规律。

尽管二十面体及五次对称是经典晶体学所不允许的,但是一些略微畸变了二十面体单元还是在一些合金相的晶体结构中大量存在,五次对称也经常出现在一些非正统的结构中,如只有几个nm的超微粒子及一些病毒的蛋白质外壳。这是因为二十面体是对称性很高(相当于5个具有 $2\bar{3}$ 对称的立方体穿插在一起),而堆积密度也很高(相当于20个四面体堆积在一起,只有四面体空隙而无八面体空隙)的结构。另一方面,尽管平面上正六边形是能量最低的原子组态,在球面上势必要引入正五边形的组态(如足球就是由五边形和六边形的一块块皮子缝制成的)。换句话说,五次对称在局部的微观结构及一些非正统结构中可以近似地存在。

在一些所谓的四面体密堆合金相中,略微畸变了二十面体原子组态大量存在,如在TiFe₂中占2/3,在Ti₂Fe或Ti₂Ni中占1/2。只不过在这些合金相中,二十面体结构单元略微畸变,失去五次对称,呈现立方晶系或是六角晶系的平移对称关系。Frank及Kasper对这些四面体密堆合金相的结构规律进行过细致、

¹⁾ 本文介绍的科研成果获国家自然科学基金成果一等奖。

系统的分析,因此这些合金相也称为 Frank-Kasper 相,他们认为这些合金相是由套在一起的二十面体串(又称梭柱体)平行排列而成的。图 2 就是 TiFe_2 的晶体结构投影,二十面体串的轴与投影平面正交,五个黑点代表的原子与不在同一高度的五个圆圈代表的原子呈反对称分布,近似地满足 5 次旋转反演对称关系。这些二十面体串之间顶角相连,保持相同的取向,在投影平面上显示二维周期性平移对称。换句话说,这种晶体结构显示一种布拉菲点阵的平移对称及与之相适应的点群对称,但在其中却隐藏着一种略微畸变了五次旋转对称关系。

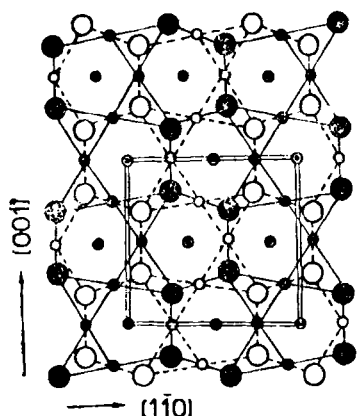


图 2 TiFe_2 C14 Laves 相的[110]结构投影
(双线圈出的是一个单胞)

高温合金是指以铁或(和)镍为基、主要以铝或(和)钛为强化元素的合金,主要用于制造在高温下工作的燃气轮机的关键部件。铝、钛与铁、镍除了生成一些强化相外,有时也会生成上述的 Frank-Kasper 相或类似的合金相。王大能等人在 1984 年用电子显微镜研究这些高温合金中的合金相时,发现了呈现五次对称的电子衍射图,衍射斑点的排列不再具有通常见到的二维周期性(电子衍射谱相当于晶体的傅里叶变化,电子衍射图与一个倒易点阵平面对应)。在高分辨电子显微镜中观察,这种 $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Ni})_2$ 相的晶粒只有几个 nm 大小,但是晶界并不是无规的,二十面体串仍然是顶角相连接。换句话说,这是一种 nm 级的微畴结构,周期性平移只限于晶畴内,在畴界处就被破坏了。另

一方面,各个晶畴中的二十面体串仍有相似的取向关系。在周期性平移对称受到严重限制时,二十面体的五次对称就变得明显了,因此能够得出具有五次对称的衍射图。我们设计了一些畴结构模型并进行了傅里叶变换,计算的结果与观察到的电子衍射实验结果相符,证明上述分析基本正确。在这一发现的启发下,我们想到如果把这些合金相熔化后骤冷凝固(冷却速度约为 $10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$),是不是可以得到小于 nm 的晶畴呢?它们给出的电子衍射图又是如何?为了探讨这些问题,张泽等人在 1984 年配制了 Ti_3Ni (有些合金还含有一些钒)合金,并从液态骤冷凝固得到了五次对称性更为明显的电子衍射图,与我们的预想相符。

就在这时,Shechtman 等人在骤冷凝固的 Al_3Mn 合金的电子衍射结果也发表了。他们不但观察到五次对称的电子衍射图并且还观察到三次对称及二次对称的衍射图,而且这三个对称轴之间的夹角关系还与二十面体点群 $\frac{2}{m}\bar{3}5-m$

一致。在所有这些电子衍射图中,电子衍射斑点的分布都没有周期性。Shechtman 等人认为这是一种介于晶态(既有周期性平移对称又有长程取向序)与非晶态(既无长程平移序又无长程取向序)之间的一种新的物质态,它仅有长程取向序而无平移序,后来 Steinhardt 等人称之为准晶态。

五次对称的发现冲破了几百年来建立起来的晶体学对称规律,自然会在晶体学界以及以此为基础的各种固体科学界引起很大的反响,1985 年 1 月 24 日出版的科学新闻刊物对此都作了专题报道,“Nature”用的标题是 Towards Fivefold Symmetry? “Science”用的标题是 The Rules of Crystallography Fall Apart.

晶体学的规律是不是因为五次对称的发现而真正的要瓦解了呢?这是 1985 年凝聚态物理界讨论的一个热门问题,显然,五次对称与周期性平移是不相容的。既然五次对称已为实验事实所肯定,周期性平移是否是晶体的必要条件就值得推敲了。人们很快发现晶体点阵学说

以及与此有关的周期性平移对称只是一个经验规律,谁也没证明过晶体的平移序必定是周期性的.数学家早就讨论过各式各样的非周期性平移序,如著名的 Fibonacci 序就是与五次对称有关的一维平移序,英国牛津大学数学系教授 Penrose 设计的非周期花样显示五次对称的二维平移序.早在 1978 年英国伦敦大学晶体学实验室(贝尔纳曾在这里领导过各种非正统晶体的研究,如纤维、超微粒子、生物大分子等)的 Mackay 就曾把 Penrose 花样引入到晶体学中来,称之为准点阵,并把它推广到三维空间.不仅如此,他还作了 Penrose 花样的光学傅里叶变换,得出明显的五次对称衍射图,证明了非周期性平移序即准点阵也可以给出明锐的衍射斑点.对 Penrose 非周期花样的重新发现以及进一步的数学推导终于肯定了非周期平移序也可以作为晶体结构的长程位置序.因此,准晶就成为具有准周期平移序的晶体的简称,不再是

一种新的物质态.这样,晶体的范围就扩大了,既包括周期性平移序,也包括准周期平移序.与之相适应,晶体的对称性范围也随之扩大,不但五次对称是允许的,高于六次的旋转对称也是可能的.在这种思想指引下,中国科学院北京电子显微镜实验室的王林、冯国光、陈焕等相继在一些骤冷凝固合金中发现了八次对称、十次对称及十二次对称准晶.

在讨论 Penrose 花样的热潮中,张泽等人在 Ti_2Ni 的高分辨电子显微象中观察到与 Penrose 花样一致的图象,并认为这就是 Penrose 二维准点阵的直观证据.不仅在衍射空间中证明了非周期性准晶的存在,并在实空间或晶体空间中也得到了验证.

综上所述,五次对称及 Ti-Ni 准晶的发现与研究扩大了晶体的范畴,把具有准周期性平移序的物质也包括进去.这也显著地扩大了晶体的旋转对称类型.

氧化物超导体的临界电流问题

1988 年 8 月 16—19 日在美国 Snowmass Village, Colorado 的“高温超导体的临界电流”会议上集中讨论了氧化物超导体和 Nb_3Sn 等金属超导体在临界电流密度 J_c 上有显著差别的原因.目前 1T 磁场下烧结块状氧化物超导体的 $J_c(77K)$ 以 T_c 可达 125K 的 $TlSrCaCu$ 系为最高,接近了 $10^2 A/cm^2$,但仍比 4.2K 下 Nb_3Sn 的 J_c 低四个数量级.从熔体中形成的具有织构的 $YBa_2Cu_3O_7$ (晶粒最长的达 10mm) 的 J_c 接近 $10^4 A/cm^2$,比上述烧结样品提高了二个数量级,在 $SrTiO_3$ 单晶上外延生长的 $YBa_2Cu_3O_7$ 薄膜的 J_c 又提高一个数量级.实验还指出:在强磁场(如 10T)下,超导转变急剧展宽,电阻-温度曲线在零场 T_c 以下拖一很长的尾巴,这种小的但有限的电阻对材料的应用也是很大的障碍.

出现上述现象的原因被认为是,晶粒间(也可能是晶粒内)的弱连接和弱的磁通线钉扎.由 $YBa_2Cu_3O_7$ 薄膜实验得出:尽管晶粒内 J_c 很高,只要包括进一个晶界, J_c 就急剧减小,即使

$-b$ 面内取向差只有几度, J_c 也要减小约 10 倍.晶界之所以会有如此大的影响,是因为氧化物超导体的相干长度远比金属超导体小,比原子尺寸大得不多.因此几个 nm 的与晶粒内结构不同的晶界(有的微结构研究指出,晶界处有 10nm 尺度的组分偏离)实际上是非超导体.

磁化测量、电阻测量和内耗测量得出:氧化物超导体中磁通线钉扎能明显小于 0.1eV,比金属超导体小一个数量级.Y 系材料中的钉扎比 Bi 系、Tl 系材料强,其原因可能是前者有许多孪晶界面.一般认为,相干长度小,钉扎就弱;77K (比 4.2K 高了近 20 倍)也使磁通线的热激活运动容易得多.比较两种超导体的结果后可以得出:金属超导体中的结构缺陷能有效地钉扎磁通线,而氧化物超导体中的结构缺陷常常会降低超导电性,并且不能有效地钉扎磁通线.总之,弱连接和弱钉扎问题如不解决,高 J_c 应用方面的前景就不乐观.

(吴自勤根据 *Nature* 1988 年第 335

卷第 204 页编译)