

准晶的前世今生:2011 年度诺贝尔化学奖述评

曹则贤[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2011 年 10 月 5 日, 诺贝尔奖委员会宣布将今年的化学奖授予以色列材料科学家 Dan Shechtman (图 1). 虽然获奖理由只有淡淡的一句话“因为准晶的发现 (for the discovery of quasicrystal)”, 但是 Shechtman 的获奖还是引起了同此前许多其他奖项可比拟的热烈讨论. 那么, 什么是准晶? 何以准晶的发现会被授予诺贝尔奖? 此项发现的价值何在, 其背后的故事对科学发展和科学工作者有什么启发性的意义? 本文试图对上述问题给出一些粗浅的讨论.



图 1 2011 年度诺贝尔化学奖获得者 Dan Shechtman

准晶是相对于晶体而来的一个概念. 人类很早就注意到了自然界存在一些具有规则外形的物质. 在 17 世纪, Steno 发现所谓外形的规则性可以表述为存在夹角固定的面, 这类物质被称为晶体 (本意是透明的, 猜测可能是因为自然界常见的晶体如水晶、盐岩等都是透明的). 关于晶体的研究始于对外形的研究和指标化. 有趣的是, 远在人类能够用 X 射线衍射、电子显微镜等手段研究晶体中原子的排列之前, 凭借数学知识人们已经能够给出晶体中原子排列的各种可能性——三维晶体存在 32 种点群和 230 种空间群; 对于二维晶体, 则点群和空间群分别为 10 种和 17 种.

关于晶体的基本认识是其中的原子排列具有平移对称性, 即以某个原子 (基团) 的位置为基点, 所有的原子 (基团) 的位置由 $R = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ 给出,

其中 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为三个线性无关的基矢量, n_1, n_2 和 n_3 取所有的整数. 由于平移对称性的约束, 晶体能够表现的转动对称性只有 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 次转动 (转动角为 $2\pi/n$) 五种可能性. 这个问题是固体物理考试中常用到的试题.

敏锐的读者可能已经注意到, 上述的转动可能性缺少 $n=5$ 的情形. 如果大家曾关注一下地砖的形状的话, 会发现地砖的形状只有平行四边形和正六边形 (正方形是平行四边形的特例. 三角形的地砖在现实中可能没有, 但是是可行的. 任意两个全等三角形可以拼成一个平行四边形). 德国伟大的物理学家开普勒——他在 1611 年出版了《六角雪花》一书——注意到了这个事实, 他尝试用正五边形严密地铺满整个平面. 当然, 开普勒不可能成功, 他给出的铺排方案存在这样或那样的空隙 (图 2).

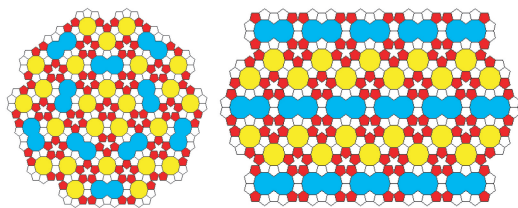


图 2 开普勒给出的正五边形铺排的方案, 图中的空白五角星部分为空隙

但是, 用五边形铺满平面的想法还是深深地吸引着许多人, 仅从纯几何的角度考虑它也是非常迷人的问题. 如果正五边形不能严格地铺满整个平面, 不妨把条件放松一些, 那么什么样的五边形能铺满平面呢? 目前已知有 14 种方案, 可以用五边形铺满平面 (图 3), 其中一例还是由一位家庭妇女发现的^[1].

关于晶体中缺少 5 次转动的问题, 可以有另外一种思考: 能否用多种重复单元, 而不是像晶体那样用单一的重复单元, 来铺满空间并使得铺排具有 5 次转动对称性? 1974 年, 英国著名的物理学家、数学家和哲学家 Roger Penrose 给出了一种方案: 用两种具有

2011-11-30 收到

[†] Email: zxcao@aphy. iphy. ac. cn

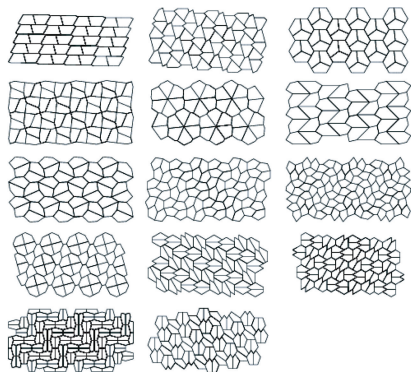


图 3 14 种用五边形铺满平面的方案

特定几何的单元,以 $1:(0.5+0.5\times 5^{0.5})$ 的比例,近似地为 1:1.618,可以铺满空间,且图案具有梦寐以求的 5 次转动对称性(图 4). Penrose 的具有 5 次转动对称性的平面铺排方案是几何学上一个标志性的事件,但可惜它还不是三维的. 而具有 5 次转动对称性的三维有限尺寸的物体也是有的,如艾滋病病毒和云南的荷包,都是具有对称性 $\frac{2}{m}\bar{3}\bar{5}$ 的结构. 一些英国晶体学家试图把 Penrose 的拼图方案同凝聚态联系起来. 1982 年, Alan Mackay 设想在每个 Penrose 拼图的节点上放置一个原子,从而可以将之看成一种二维晶体. 用光学掩模制成这样的拼图花样,光学衍射显示为 10 次对称的花样. Peter Kramer 和 Reinhardt Neri 证明这种拼图是两倍维度超空间中周期结构的投影(图 5). 到此时,具有五次转动对称的真实固体已经在某地出现了. 这似乎佐证了罗素的观点,一个发现是时代的产物,也许同时在许多地方,在许多人的脑海中,被孕育.

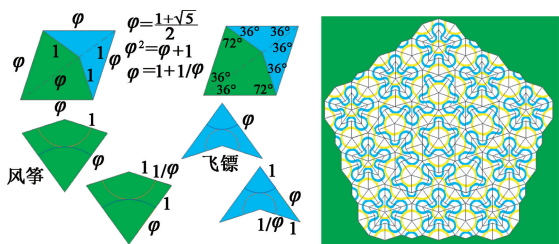


图 4 Penrose 给出的用风筝和飞镖两种单元铺满平面的方案,图案具有 5 次转动对称性

1982 年 4 月 8 日,在美国标准局工作的以色列科学家,确切地说一位电镜专家,在用透射电镜研究一种急冷获得的 Al-Mn 合金样品时,得到了具有十次对称性的电子衍射图(图 6). 在试图给衍射花样指标化的时候, Shechtman 在笔记本上写下了“10 次(10 fold???)”的字样,显然他为这样的结果感到惊讶. “我顺时针数,一个一个数到 10. 我觉得这不太可能. 我逆时针再数,还是 10”,后来 Shechtman 回

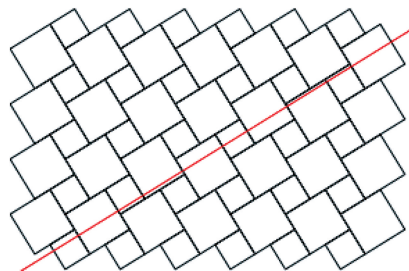


图 5 二维正方晶格,沿图中所添加的直线从左下考察方块出现的序列:小大,小大大,小大大小小……,此乃 Fibonacci 数列,描述一个一维准晶结构

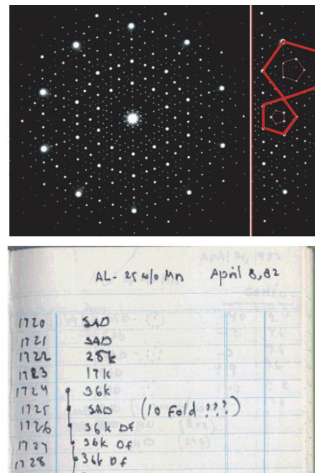


图 6 具有 10 次对称的电子衍射图案和 Shechtman 的笔记本,注意笔记本上的(10 fold???)的字样

忆当时的情形这样说.

Shechtman 和他的同事 Blech 假设 Al 原子围绕一个 Mn 原子形成二十面体的壳层,二十面体的壳层按共边的方式排列. 这样的模型实际上还是一个玻璃态的结构,但具有足够的取向有序能够给出点状的衍射花样. 他们准备了一个长篇的关于 Al-Mn 合金的论文,投给 *Journal of Applied Physics* 杂志,不幸(还是幸运地?)被拒稿了. 1984 年,著名材料学家 Cahn 和法国数学家 Denis Gratias 把它改写成了专门讨论二十面体相合金发现的一篇短文,投给了 *Physical Review Letters (PRL)* 杂志,顺利得以发表^[2]. 注意,在 1981 年, Mackay 就写到 Penrose 拼图是“那种可能会被碰到,但可能也是碰到了也不会被认识到的一种花样”(that Penrose tilings were “an example of a pattern that might well be encountered but might go unrecognized if unexpected.”),果不其然. Steinhardt 也相信这样的结构会存在,当他看到 Shechtman 等人的论文时,激动得差点从座位上跳起来(When I got to the page with the diffraction pattern, I nearly jumped out of my seat). 11 月 2 日, Levine 和 Steinhardt 递交了题为 “Quasicrystal: a new class of

ordered structures”的论文,于12月24日发表在 *PRL* 上^[3].准晶(quasicrystal)的概念正式诞生.

Shechtman 接下来的任务是让学界相信他确实得到了固体一种全新的结构相.文献中常提到的 Shechtman 在著名量子化学家 Pauling 那里的遭遇——Pauling 认为 10 次对称的衍射花样也许是由孪晶造成的,甚至有所谓的“没有准晶,只有准科学家”的传说,并非没有合理的成分. Pauling 的质疑文章发在 *Nature* 上^[4].而 Shechtman 通过精确的观察否定了这些质疑,其反驳文章也发在 *Nature* 上^[5].首先,Shechtman 的样品是急冷得到的,可能是非平衡态的暂时状态,毕竟平衡态的固体一直以来都是晶体(至少简单金属体系是这样,此论断没有证明!).其二,10 次转动对称性确实可能是来自孪晶^[6],具有 5 次转动对称性外形的孪晶近年来可以得到非常完美的样品^[7](图 7).再则,Shechtman 的样品太小,虽然后来小到 20 nm 的样品可以排除孪晶的可能性,但要说样品是准晶的话则要求样品足够大.

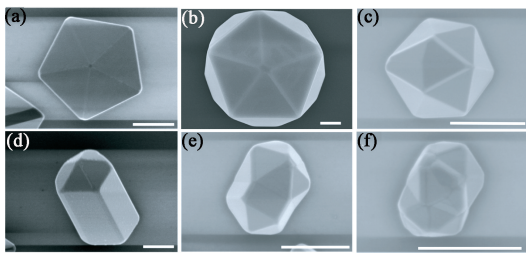


图 7 立方晶系金属银的具有 5 次对称性形貌的孪晶,标尺为 500nm(李超荣教授提供^[7])

当然,随着研究的深入,准晶作为一种新的具有长程序的固体的概念获得了充分的证据.大块平衡态样品被生长出来了,8 次、12 次准晶也被发现了,表现出准晶结构的合金体系甚至有了设计的可能.尤其有趣的是,准晶竟然被发现早就存在于大自然中和我们的文化中^[8].准晶的发现,导致了 1992 年国际晶体学联合会把晶体的定义改为“具有分立衍射花样”的固体,用专业语言说,晶体的定义从位形空间转到了动量(波矢)空间,这大概是准晶发现的“革命性”所在吧.不过,晶体这样重新定义后,准晶的概念又被消灭了——准晶不再是同晶体相对立的一个概念,而是被纳入了“被革命”后的晶体概念.

今年,诺贝尔化学奖授给了准晶发现者 Shechtman,算是为这场人类探索自然结构(Feynman 有自然的织物的说法)的接力给了结论性的肯定.回顾准晶概念的发展,发现有些值得思考的地方.一个值得在意的问题是数学在物理学、材料学中的作用.不管是晶体群的研究,非公度拼图的几何学研究,还是

Shechtman 1984 年 *PRL* 文章的撰写,以及准晶概念的提出,都是数学家们在做出关键的、甚至根本性的贡献.因为诺贝尔奖不设数学奖,一些功利的社会可能会低估数学对社会的贡献(奥数班拉动 GDP 同时摧残儿童对数学的兴趣,可能不算).笔者以为,不仅“physics cannot be taught without mathematics”,甚至可以说“physics cannot be done without mathematics”.可惜的是,诺贝尔奖的颁发据信依据的是非公不候的原则,相当多人对准晶的贡献无法得到这种形式的认可.另一点,一个科学新思想的发现是一个历史的进程,有它自己的孕育过程,在成熟期它可能会模模糊糊地出现在许多人的头脑中,然后在某个人头脑中结晶.思想的结晶,一定出现在思想蒸汽过饱和的地方.笔者想提及的另外一点是,一个科学家要相信科学自身的发展规律.不管是新的科学内容如何被产生,还是新的科学内容如何被接受,科学都有能力按照它自身的轨迹在行进. Shechtman 曾写到“我慢慢地体会到一个好的科学家应该是谦卑的、愿意倾听的人,而不是 100% 地相信教科书(The main lesson that I have learned over time is that a good scientist is a humble and listening scientist and not one that is sure 100 percent in what he reads in the textbooks)^[9]”.不百分之百地相信教科书是所有学者都要有的素质,而特别提及“谦卑和愿意倾听”,可能是 Shechtman 想到自己让科学界接受准晶概念时的艰难而有感而发.作为局外人,无法体会当事人的心情,但说句不腰疼的话,真正科学家对你工作的批评,就算蔑视性的,也应看成是可理解的,不妨当作深化工作的动力.质疑本来就是科学去伪存真、自我完善的过程,弄虚作假得来的、见不得阳光的学术成果可以在许多地方畅通无阻,但绝不会进入科学的王国.就这一点来说,Shechtman 是幸运的.

参考文献

- [1] 曹则贤. Packing as a ubiquitous mathematical problem in Physics. PPT
- [2] Shechtman D *et al.* Phys. Rev. Lett., 1984, 53: 1951
- [3] Levine D, Steinhardt P J. Phys. Rev. Lett., 1984, 53: 2477
- [4] Pauling L. Nature, 1985, 317: 512
- [5] Shechtman D. Nature, 1986, 319: 102
- [6] Pauling L. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 365
- [7] Li C R *et al.* J. Cryst. Growth, 2011, 319: 88
- [8] Lu P J, Steinhardt P J. Science, 2007, 315: 1106
- [9] Smart A G. Physics today, 2011, 12: 17