

准晶体的晶胞构成及准晶格的推导*

施倪承

(中国地质大学X射线实验室, 北京 100083)

闵乐泉

(北京科技大学数力系, 北京 100083)

沈步明

(中国科学院地质研究所, 北京 100029)

摘 要

本文从结晶化学原理及二十面体相出发,提出了八次对称准晶体中可能存在的两种配位多面体形式——三角十六面体及带帽反棱柱. 推导了该类准晶体的一维及二维准晶格. 运用传统结晶学中定义 Bravais 晶胞的原则定义了准晶体中五次、十次、八次、十二次对称准晶体的四种二维准晶胞. 本文作者认为准晶体实际上是具无公度平移周期的晶体,该类晶体的无公度平移对称,是通过放大或缩小这两种具分数维特征的对称操作来实现的.

关键词: 准晶体, 配位多面体, Bravais 晶胞, 无公度平移周期, 放大(或缩小)对称操作

准晶体的晶胞构成已由 Levine 等论述过^[1,2]. 在他们的方案中晶胞是以 Penrose 图形为基础的,通过匹配、缩小(或放大)操作可得到充满晶体空间的 Penrose tilings,再对它进行 Amman 线装饰可得到准晶格. 此外 Kramer 和 Neri 等^[3-5]都曾以 Penrose tilings 为基础进行了研究. 这个方案也被应用于八次旋转对称准晶体^[6-8].

彭志忠首先揭示了准晶体的分数维特征^[9],并运用传统结晶学及结晶化学就准晶体的构筑原理、准晶格推导及晶体结构模型等方面进行了研究^[10-12]. 根据他的方法我们已对八次对称准晶体的一维准晶格、点群及单形进行了研究^[13-16]. 沈步明已报道了二十面体相及八次对称准晶体结构模型中分数维的维数的计算^[17-19].

一、准晶体的配位多面体形式

无机及有机晶体结构研究表明,同一种物质的晶体结构往往是多种配位多面体按一定的方式连接而成. 如硅酸盐常由四面体及八面体连接而成. Schechtman 等报道了五次对称的 Al-Mn 合金的电子衍射图,从而导致二十面体相的发现^[18]. 可以认为以等大球原子堆积为特

本文 1990 年 4 月 29 日收到, 1990 年 10 月 6 日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

征的准晶体的分数维结构,可能是同一种配位多面体在各结晶学方向长程有序排列的结果. 文献[12]已就二十面体相的结构参数作了具体描述. 对于八次对称准晶体我们已经提出了两种具十次配位的多面体形式,它们是三角十六面体和带帽反棱柱^[20],而在八次对称准晶体中实际存在的多面体,可能是上述两种配位多面体的过渡形式. 根据王宁等报道的八次对称准晶体的高分辨图^[21],我们推算了该类合金的配位多面体的键长数据,它与 Al-Mn 合金的二十面体的比较如图 1.

由图 1 看出,中心原子与配位原子之间距离在垂直八次轴方向的投影为 0.27 nm,而在文献[21]的高分辨图(原文献图 3(a))中这个距离经测量约为 0.63 nm,两个数据之间的不一致可能是高分辨图的分辨率不够所致. 如将原子间投影距离 0.27 nm 按下文提出的自相似比例因子 $(1+\sqrt{2})$ 进行一级放大,则 $0.27 \times (1+\sqrt{2}) = 0.65 \text{ nm}$ (近于 0.63 nm),因此高分辨图上看到的可能是经一级放大的图形. 这与文献[12]中论述的 Al-Mn 合金高分辨图情况完全相同. 二十面体与三角十六面体沿五次及八次轴投影分别为十边形及八边形(图 1(c), (d)). 这种图形在高分辨图上得到了充分的显示.

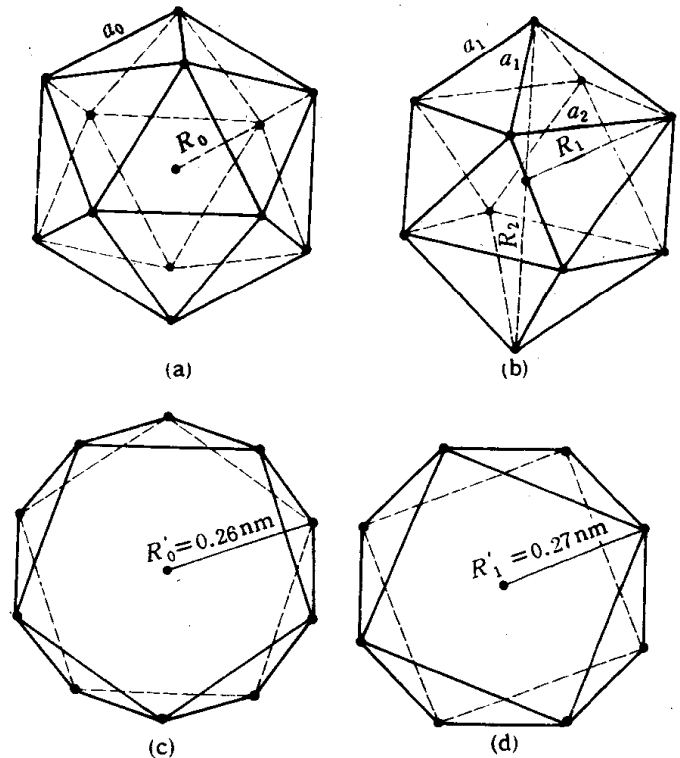


图 1 二十面体(Al-Mn 合金)及三角十六面体(Cr-V-Ni-Si 合金)的立体及二维投影

((a)二十面体相: $a_0=0.30 \text{ nm}$, $R_0=0.28 \text{ nm}$; (b)三角十六面体: $a_1=0.31 \text{ nm}$, $a_2=0.37 \text{ nm}$, $R_1=0.29 \text{ nm}$, $R_2=0.31 \text{ nm}$; (c)为(a)的投影, R'_0 的投影长度 $R'_0=0.26 \text{ nm}$; (d)为(b)的投影, R'_1 的投影长度 $R'_1=0.27 \text{ nm}$)

二、准晶体的晶胞构成

传统结晶学中晶胞选取具有重要意义,这是因为正确的晶胞可以提供确切的点群及空间群信息. Bravais 格子类型的提出,使传统结晶学的晶胞选取问题得到圆满解决. 当晶体的 Bravais 晶胞被确定后,则构成晶胞的每个结点必具有该晶体最高的点群对称(称全面象(holohedry))^[22],因而选晶胞的第一个原则是能否正确反映晶体的对称性质. 其次既然晶胞是晶体空间的基本单位,则第二个原则显然是由结点围成的晶胞,通过平移操作必须能占满整个晶体点阵空间,此外对晶胞的体积、形状、定向等还有些传统规定,从而达到晶胞选取唯一性的目的.

由于在准晶体中缺乏通常晶体中的平移周期,使得用传统结晶学方法选取准晶体的晶胞时产生了困难. 如对于二维平面来说,正五边形、正八边形等是无法单独铺满平面的. 为解决非周期覆盖问题, Penrose 图形已应用准晶体研究. 如五次对称的非周期平面点阵,可用胖瘦不同的两种菱形覆盖,对于八次对称的非周期平面点阵,可用一种正方形及一种菱形覆盖,此时胖瘦不同的菱形及正方形即被看作二维准晶体的晶胞.

对 Penrose 图形采用“拼接(Matching)”这种操作满足了上述晶胞选取的第二个原则,但必须考察它对选晶胞第一个原则(即晶胞中结点的对称性质)的满足程度. 现以八次对称准晶体的二维准晶格加以说明.

三角十六面体沿八次轴的投影是正八边形,它可用一个准周期为 a 的正方形及菱形的 Penrose 图形作为晶胞加以覆盖(图 2(b)). 显然这两种晶胞不能反映该晶体 8 点群的任何特征,而且晶胞中的结点 A, B 和 C 也不具备该平面点群的全面象对称,从图 2 还看出 Penrose 图形覆盖与晶体学点阵理论的另一个不协调之处是该图形中结晶学行列的不连续性(如虚线所示). 在二十面体相中,这种不连续性是采用 Ammann 线的装饰来加以修补的^[1,2].

Joshua 曾指出“准晶体是由两个或两个以上的称作为“晶胞”的原子或分子单位在空间无限重复而形成的”^[2].

从传统的结晶学观点来看,这里所指的原子或分子单位应是一个完整的结构

单元,而不是晶体结构的一个片断. 实际上透射电子显微镜的高分辨技术已把这样一个完整的结构单元显示了出来,为了表达这种结构单元的完整性,需选取比 Penrose 图形规定的晶胞(图 2(b)中的菱形及正方形)更大的区域.

考虑到晶体点阵的对称性质及晶体结构单元的完整性,我们认为就八次对称准晶体垂直八次对称轴的二维平面点阵来说,将晶胞选作正八边形是合理的(图 2(a)).

那么八边形晶胞选取后如何解决平面覆盖问题呢? 为此需要说明的是晶体点阵空间的覆盖实际上可有两种方法:一是图形覆盖,对于非周期平面点阵采用 Penrose 图形显然是一种有效方法;二是网格覆盖,即认为空间或平面点阵可采取将结点连成行列,各组行列交叉形成网格,再由网格对晶体空间进行覆盖. 对于二维平面点阵来说,当八边形被选取后,则平行于八边形晶胞轮廓线的各组行列即可完成对平面的覆盖. 它与 Penrose 图形覆盖具有相同的效果.

现在我们把一般晶体及具五、八、十、十二方晶系的准晶体的二维晶胞排列如图 3.

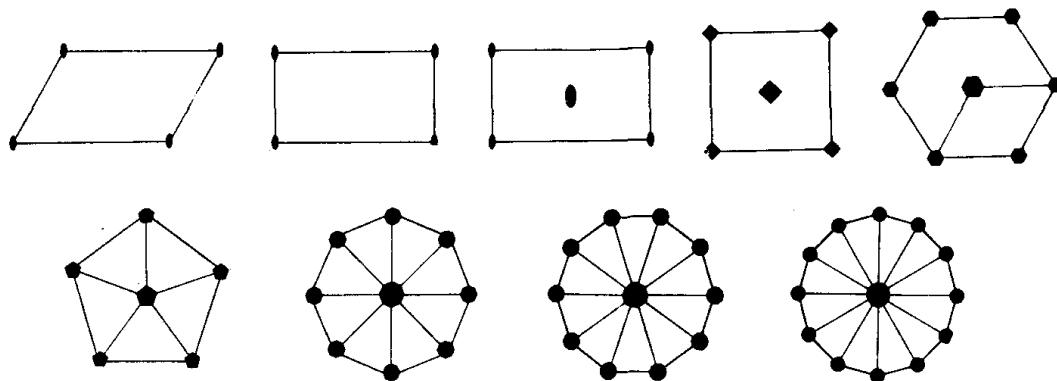


图 3 按 Bravais 原则选取晶体(上行)及准晶体(下行)的二维晶胞

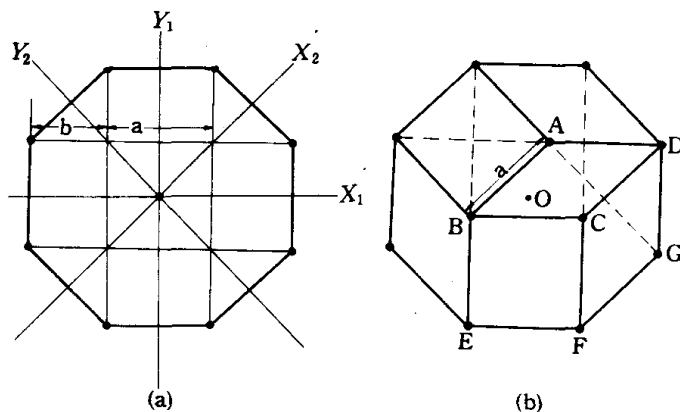


图 2 八次对称二维准晶格晶胞的两种选取
(a)是用八边形构成的晶胞, (b)是用 Penrose 图形选取的晶胞

图3表明本文提出的准晶体的四种二维晶胞是原来五种 Bravais 晶胞合理的补充和发展, 图中各结点的对称符号均被标出. 在新增的准晶体晶胞中绘出了从中心至正多边形角顶的放射线, 它表示准晶体的一种新的平移操作, 它不是整周期平移, 而是与放大(或 缩小)对称操作相联系的一种无公度周期的平移. 正是这种平移才使晶胞中心与各多边形顶点具有相同的点群对称. 因此它们是有心点阵. 上述晶胞选取考虑了结点的对称性, 因而也可称 Bravais 晶胞.

三、一维及二维准晶格的推导

1. 一维准晶格的推导

文献[12]曾报道了五方及十方晶系的一维及二维准晶格的推导. 我们曾报道了八方晶系一维准晶格的推导结果, 现将推导的具体过程说明如下.

图4中具NQ边的中心八边形,定义为二维晶胞,放大操作可沿晶胞中心至某一顶点的连线方向进行.经一级放大的八边形新顶点,应是原八边形两个边延长线的交点(如P及R).将这些顶点连结,即得到一个放大的八边形(如边长为PR的八边形).图中绘出了一级八边形(晶胞)及经放大操作后的二级及三级八边形.设 $NQ=a$, $QM=b$, 则 $NQ/QM=a/b=\sqrt{2}$.将直线NQ向两边延伸,就得到一维准晶格行列.该行列的两个准周期为 $NQ=a$, $QM=b$, 线段NM的排列为ab.由于 $NM=MB$,若设定它们具相同的准周期排列,则线段NB的准周期排列为abab.由于 $OB=BC$,同理可得BC的排列为babab.若行列与三级八边形的边交于可知 $AC=CD$,它们具有相同的准周期排列一步序的排列为:

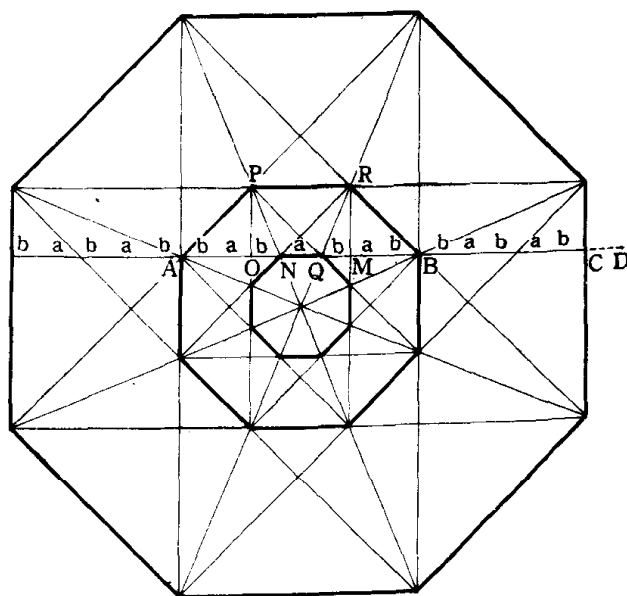


图 4 用八边形晶胞的放大对称操作推导一维准晶格

bababbababbababbababbabab,可按这种方式将一维准晶格一直延伸下去.

以上推得的一维准晶格可看作数学上的一个数列,如同 Fibonacci 序列一样,该数列可用白兔繁殖的方式来描述.

设(1)每对小白兔在它出生后的第二个月长大成大白兔并生一对小白兔;(2)第二个月以后每对大白兔每月生两对小白兔,每对小白兔每月长大成大白兔并生一对小白兔,则头五个月的繁殖情况如图5所示.

对于上述繁殖方式,数学上可定义如下:

设 s_n 为第 n 个月白兔的繁殖对数, 并设 $s_0 = s_1 = 1$, 按图 5, 我们有

当 $n > 3$ 时, $s_n = 2s_{n-1} + s_{n-2}$, 由此得出:

定理 1. $n > 1$ 时,

$$s_n = [(\sqrt{2} + 1)^n - (1 - \sqrt{2})^n] / 2\sqrt{2}, \text{ 且}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} s_{n+1}/s_n = 1 + \sqrt{2}.$$

设 $s'_0 = a$, $s'_1 = b$, 且 $s'_2 = a + b$, 且 $a > 0$, $b > 0$, $a/b = \sqrt{2}$, 则我们有
当 $n > 3$ 时, $s'_n = 2s'_{n-1} + s'_{n-2}$.

这里 s'_n 表示在序列中第 n 步序列的长度.

n		s
0		1
1		1
2		2
3		5
4		12
5		29

图 5 用兔子繁殖问题描述八次对称准晶体一维准晶格的数列

定理 2. $n > 1$ 时,

$$s'_n = [(b\sqrt{2} + a)(1 + \sqrt{2})^{n-1} + (b\sqrt{2} - a)(1 - \sqrt{2})^{n-1}] / 2\sqrt{2}.$$

进一步, 我们可用该序列定义准周期排列. 设 a 和 b 是两个单位符号, 且 $Q_0 = a$, $Q_1 = b$, $Q_2 = ab$, 则当 $n > 3$ 时,

$$Q_n = -Q_{n-2}Q_{n-1}Q_{n-1}.$$

这里 $-Q_{n-2}$ 表示排列次序是 Q_{n-2} 反向的一组符号排列, Q_n 是 $-Q_{n-2}$, Q_{n-1} , Q_{n-1} 首尾相接的一组符号排列.

最后, 设 $K_2 > K_1 > 0$, 且是整数, 并设每对小白兔在第二个月内长大成大白兔并生 K_1 对小白兔; 第二个月后每对大白兔每月生 K_2 对小白兔而每对小白兔每月长大成大白兔并生 K_1 对小白兔, 令 s_n^* 为第 n 个月白兔的对数, 且 $s_0^* = 1$, $s_1^* = 1$, $s_2^* = K_1 + 1$, 则当 $n > 3$ 时,

$$s_n^* = (K_1 + 1)s_{n-1}^* + (K_2 - K_1)s_{n-2}^*.$$

定理 3. 当 $n > 2$ 时,

$$s_n^* = (\alpha^n - \beta^n)(\alpha - \beta).$$

这里

$$\alpha = [K_1 + 1 + \sqrt{(K_1 - 1)^2 + 4K_2}] / 2,$$

$$\beta = [K_1 + 1 - \sqrt{(K_1 - 1)^2 + 4K_2}] / 2, \text{ 且}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} s_n^*/s_{n-1}^* = \alpha.$$

上述的定理1中关于数列的描述与 Bruijn 用数字 0 和 1 描述的数列是一致的^[23]. 这种情况与二十面体相准晶体研究中 Fibonacci 数列的发现相似. 本文提出的三条定理的意义在于描述了作为一个数学序列所必需的形状、排列特征及广义的表达式, 从而使该序列得到了完备的叙述.

2. 二维准晶格的推导

我们仅以八次对称准晶体二维准晶格的推导为例(二十面体相准晶格推导在文献[12]中已叙述), 说明放大操作的具体过程.

图 6(a) 为八边形晶胞. 在放大操作前必须先定义平移向量的方向及长度. 平移方向是原点与各八边形顶点的连线上. 由图 4 可知, 其一级放大的平移向量为 $T_1 = (1 + \sqrt{2})T_0$.

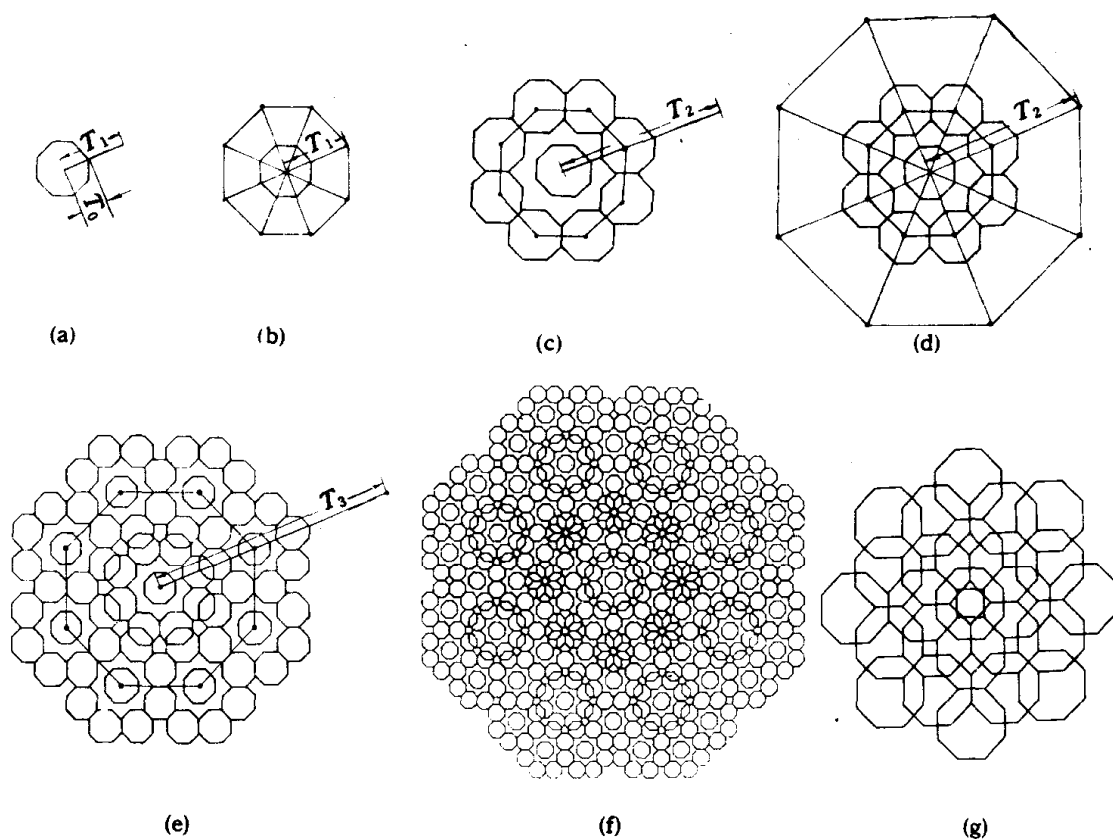


图6 用八边形晶胞的放大对称操作推导八次准晶格的二维图象

图 6(b) 表示放大操作的第一个步骤. 由于图 6(a) 中八边形晶胞的八个顶点是相当点(等效点), 因此从原点至八个顶点的方向的 T_1 平移被重复了八次, 则得到一级放大的八边形(自相似比例因子为 $(1 + \sqrt{2})$).

图 6(c) 表示放大操作的第二个步骤, 它的操作内容是在平移后到达的新的结点(即一级放大后的八边形顶点)上对图形(a)进行复制, 也就是将图形(a)平移至各个新的八边形顶点上. 图 6(d) 表示放大操作的第三个步骤, 按平移矢量 T_2 进行操作, 从而获得二级放大的八边形. 在二级放大后的各八边形顶点对图形(c)进行复制, 其结果如图 6(e) 所示. 图 6(e) 的再一次放大得图 6(f).

上述准晶格推导导致了一个有意义的结果, 那就是准晶格与其准晶体结构的相似性. 这是因为我们定义的晶胞与该晶体结构的基本单元是一致的. 在单一的配位多面体组成的准晶体

中,就导致了准晶格的结点位置与晶体结构中原子的位置相一致的现象,这种情况只在某些金属及离子化合物(如NaCl)中才出现. 因此如果我们上述的放大操作进入到晶胞内部的原子级别,则我们获得的就是一个理想的准晶体结构模型的投影图.

上述放大操作是以自相似比例因子 $(1 + \sqrt{2})$ 为基础的. 如果将自相似比例因子定义为 $\sqrt{2}$ 及 $(1 + \sqrt{2})$ 并在放大操作时交替使用,则最初几级的放大操作如图 6(g)所示. 这个图形上结点分布与渡边^[8] 推导的 Penrose 覆盖图形十分一致,区别仅在于结点连结方式不同而已.

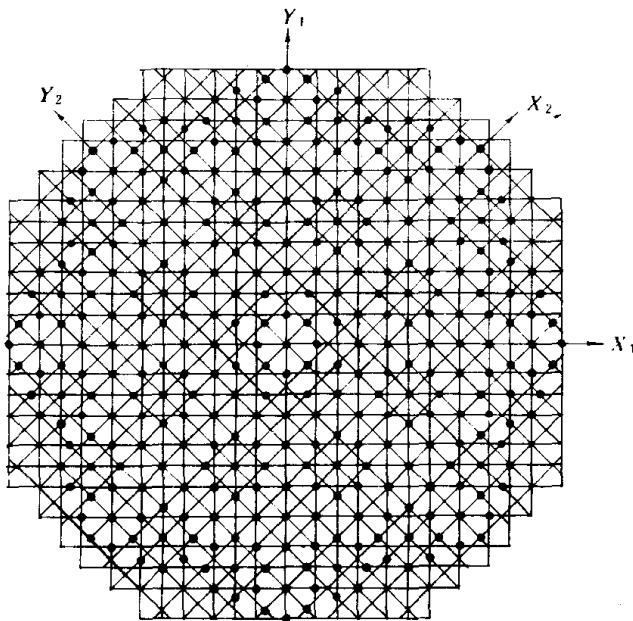


图 7 垂直八次对称轴方向的一种二维准晶格
(图中每个结点代表图 6(f)中的一个八边形晶胞,当不同高度的八边形晶胞互相镶嵌时,只取其中一个八边形的中心结点标在图上,四个坐标轴的刻度均用一维准晶格中准周期 a 和 b 的排列来标定,其中准周期 a 具加密行列)

镶嵌的八边形晶胞去掉后,再把八边形用中心结点表示的. 图 7 中每个结点至少位于两个行列的交点上,因此是可指标的.

四、结 语

以上我们仅以八次对称准晶体为例,说明了用放大(或缩小)操作推导其晶格及结构模型的过程. 这种对称操作在分数维数学中早已被提出,只是未引入结晶学而已. 晶体的空间对称理论,除了传统结晶学中揭示了整周期及有公度周期平移外,无公度平移(如调制结构)已得到广泛研究. 所谓准晶体实际上可以认为是一种具有无公度周期平移的晶体,而这种平移是通过放大(或缩小)这种具分数维特征的对称操作实现的.

参 考 文 献

- [1] Levine, D. & Paul, J. S., *Phys. Rev. B*, **34**(1986), 596 — 616.

图 6(f)要看作理想的八次对称准晶体结构模型的投影图,它与文献 [21] 中的高分辨图十分相似. 如将图 6(f)中的八边形均用一个结点来表示(见文献 [19]),则得到的图形即与文献 [21] 中的电子衍射图相似.

准晶体平面点阵的网格可用对一维准晶格序列的对称操作来加以构筑. 如对于八次对称准晶体来说,可利用本文第三节中推导的一维序列,将结点列看作坐标刻度,并对它进行八次旋转对称操作,则结点列交叉成的网格即为准晶格,如图 7 所示. 该图有 X_1Y_1, X_2Y_2 两套相互交叉的直角坐标,每个坐标的刻度是按 a, b 两个准周期排列成的序列来标记的. 坐标刻度的平行线交叉形成了二维网格. 图中的黑点是图 6(f)每个八面体的中心点. 考虑到图 6(f)中八边形的镶嵌可视为不同高度的三角十六面体投影时重叠的结果,因此图 7 是将镶

- [2] Joshua, E. S. S. & Paul, J. S., *ibid.*, **34**(1986), 617 — 647.
- [3] Karmer, P. & Neri, R., *Acta Cryst. B.*, **40**(1984), 580 — 587.
- [4] Duneau, M. & Katz, A., *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 2688 — 2691.
- [5] Elser, V., *Acta Cryst. A.*, **42**(1986), 36 — 43.
- [6] Beenker, F. P. M., *The Report 82-wsk-04 Eindhoven Technical Univ.*, The Netherlands, 1982.
- [7] Luck, R., *Z. Phys. Chem.*, **157**(1988), 843 — 848.
- [8] Watanabe, Y., Ito, M. & Soma, T., *Acta Cryst. A*, **43**(1987), 133 — 134.
- [9] 彭志忠, 地球科学, 1985, 4: 159 — 174.
- [10] 彭志忠, 地质科学, 1986, 4: 323 — 329.
- [11] 彭志忠, 地质科学, 1986, 2: 134 — 137.
- [12] Peng Zhi-zhong (彭志忠), *Science in China (Series B)*, **32**(1989), 215 — 226.
- [13] 施倪承、廖立兵, 地质学报, **71**(1988), 3: 223 — 227.
- [14] Shi Nicheng & Liao Libing (施倪承、廖立兵), *Acta Geological Sinica*, **2**(1988), 39 — 43.
- [15] 施倪承、闵乐泉, 科学通报, **33**(1988), 1360.
- [16] Shi Nicheng & Min Lequan (施倪承、闵乐泉), *Chinese Science Bulletin*, **34**(1989), 1231 — 1232.
- [17] Shen Buming (沈步明), *Chinese Science Bulletin*, **34**(1989), 1548 — 1550.
- [18] Schechtman, D. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 20:1951 — 1953.
- [19] 沈步明、施倪承, 科学通报, **35**(1990), 1484 — 1486.
- [20] 闵乐泉、施倪承, 现代地质, **3**(1989), 49 — 57.
- [21] Wang, N., Chen, H. & Kuo, K. H., *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 1010 — 1013.
- [22] Burzlaff, H., Zimmerman, H. & De Wolff, P. M., *International Tables for Crystallography*, Vol A, 734 — 737, The IUCr by D. Reidel publishing company, Dordrecht: Halland: Boston: U.S.A., 1983.
- [23] De Bruijn, N., *Ned Akad. Wet. Proc. Ser. A*, **43**(1981), 27.
- [24] Mandelbrot, B. B., *Fractals: Form, Chance and Dimension*, San Fransico, W. K. Freeman & Co., 1977.