

# 五次对称轴和准晶态的发现

## 及其在地质科学中的意义

傅 平 秋

**1.五次对称轴和准晶态的发现** 1984年11月,美国国家标准局(NBS)的一个研究小组(D.Shechtmen等人)报导了他们在急冷的Al-Mn合金中发现一种“二十面体相(Icosahedron)”,其不同方位的选区电子衍射图,显示出它具有6个五次轴,10个三次轴和15个二次轴( $6L^5 10L^3 15L^2 15pC$ ),即具有二十面体 $m\bar{3}5$ 点群。整个颗粒(约2微米)具有长程定向有序而无平移有序,反映出二十面体相结构中配位多面体排列方向一致,但无空间格子。D.Shechtmen等认为,这种二十面体相是配位二十面体以棱相联、在空间作平行而机遇地分布结果,整个合金则是“二十面体相”快速集聚的产物。他们还认为,这种具5次对称轴的二十面体相,是一种介于晶体(取向及平移均为长程有序)及非晶体(取向及平移均无长程有序)之间的一种新的凝聚态(具长程取向有序而无平移有序),此即为准晶态。因此,准晶态决不是非晶态向晶态之间的过渡态。而是一种具有特定结构特征的新凝聚态。

在经典的晶体学中,无论是布拉格的14种格子还是费道洛夫的230种空间群,均不容许有五次对称轴。因此,五次对称轴的发现震动了整个科学界,引起研究物态学者的重视。在D.Shechtmen的论文发表后不到两个月,相继发表了许多评述性文章。人们一致认为,准晶态的研究,除了会产生一系列具有特殊性能的新材料外,还会在各有关科学领域产生一些新思想、新理论。准晶态的研究热潮从此兴起。目前,国内外许多实验室均以各种先进手段,特别是利用高分辨电镜来观察准晶态的原子结构象,许多学者正在推测准晶态的结构模型,探讨准晶态的成因。

**2.研究简况** 早在1974年,英国牛津大学的数学家Penrose就注意到五次对称轴问题。成活动支一侧的喷发环境变迁和旋回性。此后中条支逐渐被“遗弃”消亡,形成古裂陷槽。

(3) 14—10亿年前活动支进一步扩张,强拉张形成小型洋壳;在扩张洋壳底部产生喷发,并接受海相沉积。中条支开始地幔收缩,进入沉降阶段。

(4) 10亿年前,活动支收缩,向地台部分碰撞造山,构成推覆造山带。中条支出现中央断块沉陷,进入挤压阶段。造山带一系列平行深断裂,为后期地质旋回中大量侵入深源浅成花岗质岩石创造了条件。

(5) 几经地质旋回和上升剥蚀,构成现今地质格局。

深断带演化与全球性主要地壳运动期和地幔对流期基本一致。每个主期常与铀或金属矿化密切相关,并具有一定分带性。这是很值得注意的。

题。他指出：尽管正五边形不能铺满平面，但两种内角为 $72^\circ$ 、 $72^\circ$ 、 $144^\circ$ 、 $72^\circ$ 及 $36^\circ$ 、 $72^\circ$ 、 $36^\circ$ 、 $216^\circ$ 的四边形却可以布满平面而不留空隙，所得各种图案均具有五次对称。D. Shechtmen等人的功绩是，他们在急冷下合成的Al-Mn合金中，直接观察到五次对称轴并讨论了准晶态的形成及结构特征。

1983年以来，中国科学院金属所的原子象课题组一直从事合金相及金属玻璃晶化的研究。1984年，他们在一些合金中，曾拍摄到五次对称轴的电子衍射图，继而在Ti-Ni-V合金中发现了与上述NBS小组在Al-Mn合金中发现的类似二十面体相。此外，在非晶态Ni-Zr合金的晶化过程中，他们还观察到一种 $\beta=72^\circ$ 的单斜亚稳相绕b轴的五次旋转孪晶，并获其五次对称的电子衍射图。1985年元月，他们在D. Shechtmen等论文发表后不到两个月，正式发表了有关论文。显然，我国科学工作者在准晶态的研究方面，内容丰富，地位领先。

1985年，K. Hiraga拍摄了Al-Mn合金中二十面体相的电子衍射图及高分辨象，其衍射点排布的特征表明，这种二十面体相不具格子构造。据此，K. Hiraga等提出二十面体相的结构模型，即 $Al_{12}Mn$ 配位二十面体为其结构的基本单位，其边长 $a_0=3$ 埃，称为 $a_0$ 二十面体，12个 $a_0$ 二十面体通过共棱方式联结成一个边长为 $a_1$ 的二十面体， $a_1=2a_0[1+\sin(\pi/10)]$ 。12个 $a_1$ 二十面体可以同样联结方式形成 $a_2$ 二十面体， $a_2=2a_1[1+\sin(\pi/10)]$ 。如果 $a_0$ 二十面体可由12个 $a_{n-1}$ 二十面体组成，亦即 $12^n$ 个 $a_0$ 二十面体可形成一个三维聚合的准晶体。依此形成的三维结构属 $M\bar{3}5$ 点群，无平移周期，因而不具通常意义的空间格子对称，这种结构称为二十面体的准晶体。K. Hiraga的假设模型满意地解释了其所获的相应电子衍射图。

继而，Levine等将Penrose的图形进行富氏变换，算得理想准晶体的电子衍射图与实际电子衍射图完全一致，故他们认为准晶体的结构是Penrose图形的三维扩展。

我国已故矿物学、结晶学家彭志忠教授，生前对五次对称轴及准晶态的研究给予极大重视，他提出形成准晶体的两个原理，即“大小相近的离子，在其形成独立的配位体时，倾向于形成具五次对称的二十面体配位”的“二十面体原理”和“准晶体中砌满空间的几何多面体大小比例、数量比例最佳值为黄金中值”的“黄金中值原理”，并提出准晶体的微粒分数维模型。他所推测的模型，既补充了K. Hiraga模型的不足，又合理地阐明了电子衍射图和穆斯鲍尔谱特征。

中国科学院物理研究所刘维、李方华等用电子衍射及高分辨电镜研究了急剧淬火的Al-Mn合金，并提出准晶体结构可能的堆垛过程，他们还利用电子衍射的光学弗里哀变换，求出基本结构单位二十面体中Al-Mn原子间距为2.82埃，相邻的Al-Al距离为2.96埃。

自1984年发现五次对称轴及准晶态后，已合成多种具准晶态的合金，所得电子衍射图的特点大体相同，许多学者先后提出多种准晶体的模型，各有所长，论点颇多，在一种新生事物发现的初期，这种情况是必然的。最近，A. L. Mackay讨论了七次对称轴的二维空间群，提出其所属的对称群为 $732$ 和 $73m$ 。

我国对准晶态的研究极为关注。电子显微镜和沈阳固体原子象两个开放实验室，于1985年和1986年在北京相继召开第一次和第二次准晶态学术讨论会，会上介绍了国内外研究准晶态的情况，交流了我国学者对准晶态的研究成果，讨论了今后研究准晶态的主要内容，一个准晶态的研究热潮正在向纵深发展。

3. 成因探讨 D. Shechtmen等认为，二十面体相是在熔体快速冷却时以成核长大的

方式形成的。以含10—14% Mn的Al—Mn合金作试验, 结果是生长成许多二十面体相的球粒(约2微米), 其间以晶质铝薄膜分开, 这表明伴随二十面体相的生成发生了偏析作用, 生长相将Al排斥到熔体中, 使整个生成物具有似细胞状结构。这种特殊的结构表明二十面体相的生长速度并不太快, 从而因扩散偏析作用使铝薄膜达到一微米的尺度。熔体的扩散系数大约为 $10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ , 表面移动速度大约为 $10^{-2} \text{m/s}$ , 形成时间大约为 $10^{-4} \text{s}$ , 这比一般熔体快速冷却时最快的结晶速度慢2到3个数量级。D. Shechtman等人总的看法是, 准晶体是在一定的冷却速率范围内成核和长大的, 其冷却速度慢到允许二十面体相形成, 快到无论从熔体或从已经形成的二十面体相都不能发生结晶作用。

**4. 在地质科学中的意义** 就孤立的原子配位来说, 形成二十面体配位是稳定的, 但对整体而言, 它不具格子构造, 不能达到最小位能, 因而又是不稳定的。所以准晶态是一种准稳定相而不是稳定相。这样, 即使自然界曾有过准晶态的物质, 但在长期地质过程中可能向晶态转化, 故自然界很难看到准晶态的物质。根据准晶态生成的内因(成份合适)及外因(快速冷却), 结合各种地质过程, 可以从中得到启示。彭志忠教授曾提出, 在自然界具有上述相似条件的以下几个方面可能发现准晶态, 即: (1)在太阳系形成的早期, 宇宙微粒相互碰撞、熔融、快速冷却的过程中; (2)在陨石形成的过程中; (3)在胶态物质凝结的过程中; (4)在变生矿物及所谓“非晶态”物质中; (5)在火山熔岩冷凝的过程中; (6)在月球和地球的冲击坑形成过程中。

准晶态是在特殊条件下形成的, 因此在自然界发现准晶态将为阐明特殊的地质条件及物态演化提供有用的信息, 从而可能在地质科学中产生新的观点和理论。

(上接30页)

提高精度, 就得把图形打得很大。为了处理方便, 有的程序还常把纵轴的上、下界固定, 一般最大取到1000(取对数后为3)。这对于一般岩石中的稀土含量是足够的, 然而对某些矿物, 如磷灰石、榍石等, 情形就不同了, 因为其中的稀土含量可达几万个ppm, 以致于出现一些实际投影点打在图框之外的情况。我们采用图形处理方式, 座标的上、下界可以在大于零、小于机器所能表示的最大数的任意实数范围内取值; 如果用户需把几个不同的样品作在一张图上, 还可对每个样品选用不同的虚线或颜色, 将每条曲线的样品号按曲线的对应顺序显示在图形的旁边。并将原始数据、标准化后的结果及计算出的常用稀土元素特征值, 分三张表列出。

最小二乘法是目前各个领域广泛应用的一种数值逼近法。用这种方法进行曲线拟合

时, 最重要的是根据数据的特征选择适当的近似函数和对结果的检验。本系统除提供这些数学上的选择和检验外, 还利用IBM—PC的图形功能将其原始数据和拟合得到的曲线同时显示在屏幕上。这样就提供了一种直观选择近似函数和检验拟合优度的方法, 亦可以中看出各个异常点及其对曲线的影响。如果只有一些数字结果, 人们还难以看出这条曲线的趋势, 要了解其几何形状还得逐点代入计算和逐点标绘。另一方面, 由于采样、分析等多过程所造成的误差, 有时具有最小偏差的曲线, 不一定代表真正地质上的变化趋势。利用图形方式把各种拟合曲线显示在屏幕上, 就可进行符合地质情况的最佳选择。虽然这样做多少带有一些经验性的因素, 但不会出现一些地质上不可解释的现象。

本系统的其他方面还有类似于上述的补充和改造, 因篇幅所限, 就不一一列举了。