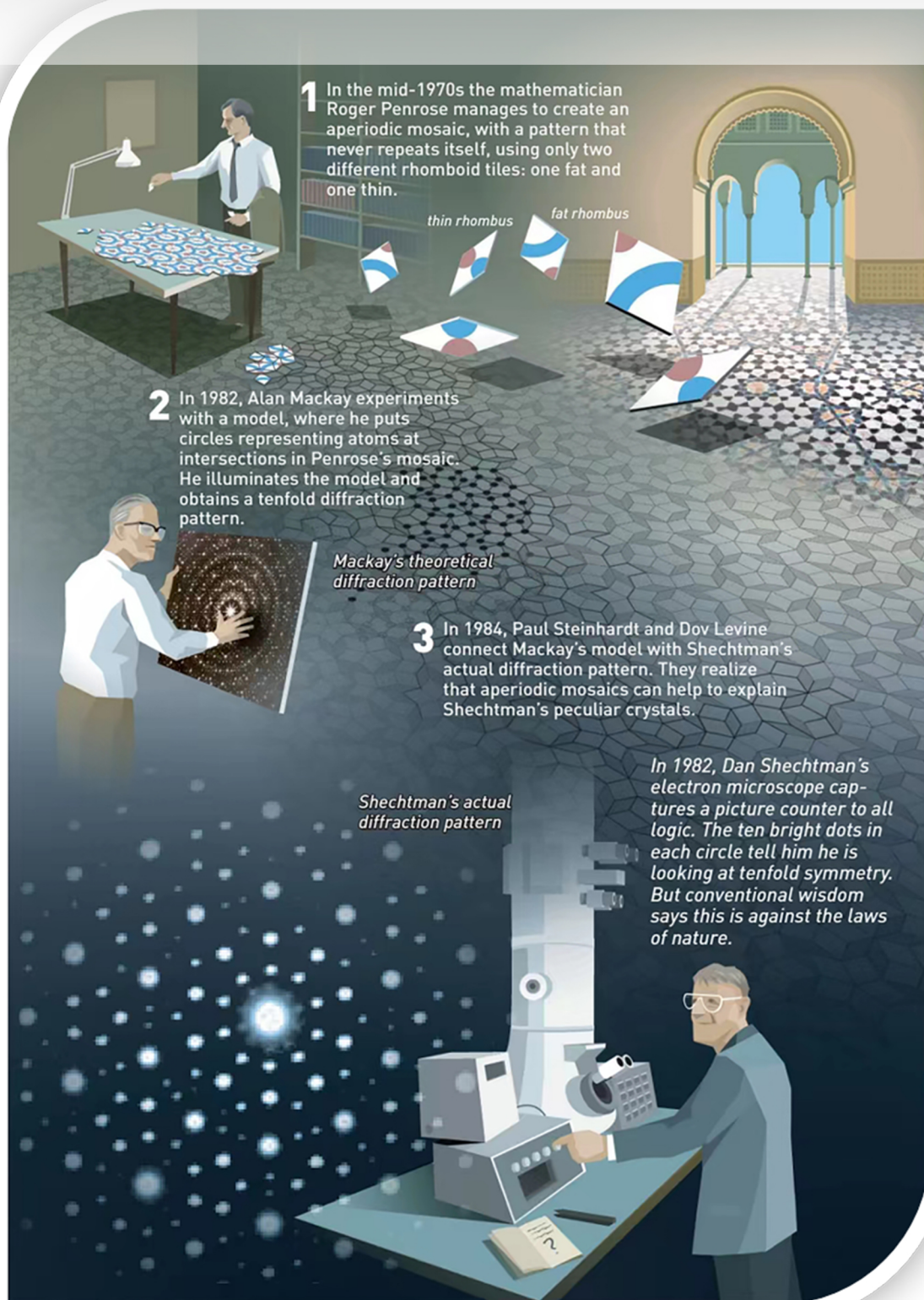




松山湖材料实验室

广东省东莞市大朗镇屏东路333号

Email: bacem@sslabor.org.cn





准晶体的发现

——马秀良（整理）

一、引言

自 1912 年劳厄发现 X 射线通过晶体产生衍射开始到 1982 年这 70 年间，所有观察过的晶体都具有平移周期性。尽管人们没有回答晶体为什么一定要具有周期性，但却从未怀疑它的正确性。

1982 年 4 月 8 日，在美国国家标准局短期工作的以色列学者 Dan Shechtman 博士利用透射电子显微镜在对快速冷却的 Al_6Mn 合金进行电子衍射实验时，得到了一张奇特的电子衍射图，为晶体学及物质科学领域带来了一场革命。之后，与该实验结果相关的论文、专著、会议、研讨等在全球范围内迅速展开，几年内数量便成千上万。似乎之前世界一直在等着 Shechtman 的这一实验！

Shechtman 所观察到的是一个单晶体的准晶相，具有二十面体对称性，这在经典的晶体学当中是不允许的。

准晶体的发现从根本上改变了化学家对固态物质结构的看法，丰富和发展了传统的晶体学理论。尽管曾受到以获两次诺贝尔奖的 Linus Carl Pauling 为代表的一批大科学家的强烈质疑，但终因大量令人信服且接连不断的实验证据逐渐被大家所接受，使得国际晶体学联合会于 1992 年对晶体进行了重新定义：“晶体是能给出明锐衍射的固体，非周期晶体是没有周期平移的晶体”。

2011 年，Shechtman 因准晶体的发现而独享诺贝尔化学奖。诺贝尔奖委员会在公告中称他“顽强地与已建立的科学抗争”，“从根本上改变了化学家先前对固态物质结构的看法”。

几乎在 Shechtman 发现准晶的同一时间，中国科学家郭可信先生带领的研究团队独立地在过渡金属 Ti-V-Ni 合金中发现了二十面体准晶，并被 Shechtman 的合作者法国晶体学家 Denis Gratias 称之为“中国相（China Phase）”。“中国相”的发现是研究高温合金中四面体密堆结构的直接结果，与 Shechtman 的发现殊途同归。

二、经典晶体学

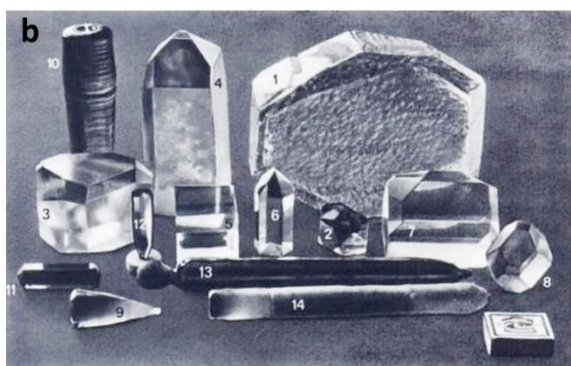
自然界中的五次对称非常常见。一些五颜六色的花朵、水果（例如苹果、枇杷等）果籽的排列形式、某些树干在横截面上显示的图案等（如图 1）。从几何学的角度来看，五边形沿其对角线的膨胀和收缩会产生与无理数 $\tau = (1+\sqrt{5})/2$ 直接相关的大小五边形。晶体学起始于观察可见的晶体外形（图 2）。从对称的角度看，晶体外形存在若干种旋转轴。经典的晶体学认为晶体的主要特征是其原子的配置具有周期性及一定的对称性。广义地



▲ 图 1：自然界中的五次对称（左上角树木横断面实物由卢柯院士提供）。



说，周期性也是一种对称性，即平移对称性。平移对点操作的制约，使得晶体中的对称轴次只能有 1、2、3、4、6 这五种。在一定的条件下，晶体可结晶成为具有一定尺寸的单晶体，其外形为多面体，反映



该种晶体的对称性。这些外形遵循一定的几何规则，从看似无限多的形状中可总结出几种有限形式的组合。虽然德国科学家布拉维 (A. Bravais) 在 1850 年就用数学方法推导出周期性晶体中原子的三维周期排列方式可概括为 14 种空间点阵，然而晶体学的实验基础却是 X 射线衍射。

图 2: (a) 若干天然晶体实物的照片。1. 食盐; 2. 方解石; 3. 绿柱石; 4. 沃罗比耶夫矿; 5. 翡翠; 6. 黄铁矿; 7. 石英; 8. 天河石; 9. 辉锑矿; 10. 红电气石; 11. 黄玉; 12. 巴西黄玉; 13. 透辉石; 14. 萤石; 15. 赤铁矿; 16. 天青石。(b) 若干人工合成单晶体实物的照片。1, 2. 石英; 3. 三甘氨酸硫酸盐; 4. 磷酸二氢钾; 5. 氟化锂; 6. 碘酸锂; 7. 碘酸; 8. 钾钒; 9. 红宝石; 10. 激光红宝石; 11. 石榴石; 12. 铌酸锂; 13. 硅; 14. 蓝宝石。[1]

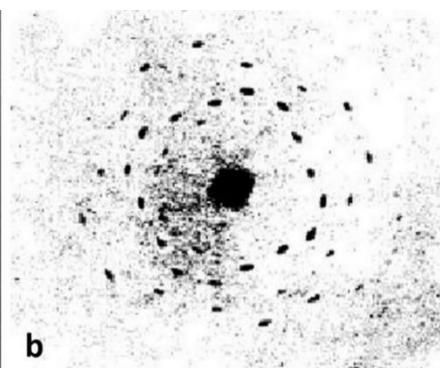
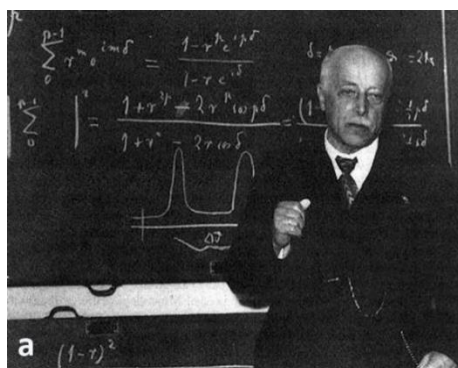
X 射线的发现者伦琴 (1845—1923, 图 3), 出生于 1845 年 3 月 27 日。3 岁时随家迁往母亲的故国荷兰。当其 20 岁进入荷兰乌特列支大学学习物理后, 在没有完成所规定的学业的情况下转学到瑞士苏黎世工业学院, 并改行学习机械工程。另人刮目的是, 伦琴只上了 4 年大学 (包括转学) 就在 24 岁时拿到了苏黎世大学的博士学位, 并留校当助教, 后随导师转至法国斯特拉斯堡大学。后来又于 1888 年转到德国 Würzburg 大学, 并最终在发现 X 射线后的 1900 年来到慕尼黑大学任实验物理系主任, 在此终其一生。期间于 1901 年获诺贝尔物理学奖。



图 3: 物理学家伦琴 (Wilhelm Röntgen)

伦琴到慕尼黑大学任物理系主任后, 聘固体物理学家索末菲任理论物理教授。1910 年索末菲给他的学生厄瓦尔德出的题目涉及到晶体点阵问题。为此, 厄瓦尔德找到普朗克以前的学生劳厄 (Max von Laue, 1879—1960, 图 4) 一起讨论这个问题。当时劳厄在研究波动光学, 讨论中产生了

图 4: 劳厄 (Max von Laue) 及其所得的 X 射线衍射图像。





晶体三维空间结构的想法，于是在 1912 年发现了 X 射线通过晶体时产生衍射这一现象，发表了《X 射线的干涉现象》一文，不仅证明了 X 射线的波动性，且证实了晶体内部结构的平移周期性，标志着原子尺度的微观晶体学诞生。劳厄因发现 X 射线通过晶体时产生衍射，1914 年获诺贝尔物理学奖。

劳厄的文章发表后不久，就引起了英国物理学家布拉格（William Henry Bragg，1862—1942）和他的儿子小布拉格（William Lawrence Bragg，1890—1971）的关注。当时老布拉格已是利兹大学的物理学教授，而小布拉格则刚从剑桥大学毕业，他们提出了著名的布拉格公式： $2d\sin\theta = n\lambda$ ，证明了能够用 X 射线获取关于晶体结构的信息。布拉格父子俩（图 5）因此于 1915 年共享诺贝尔物理学奖。

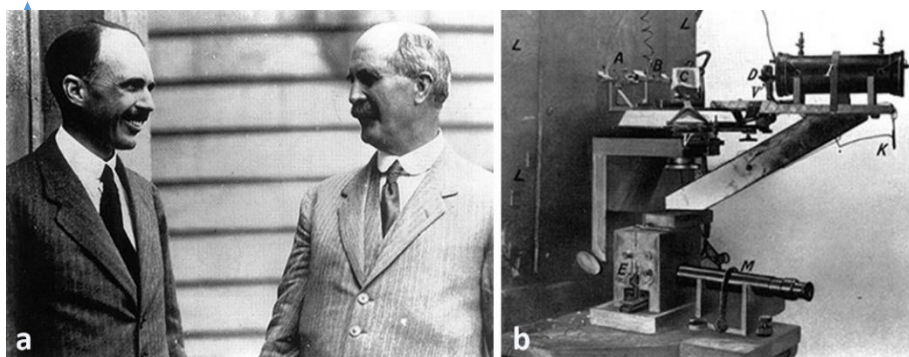


图 5: (a) 英国物理学家布拉格 (William Henry Bragg, 右) 和他的儿子 William Lawrence Bragg (左), (b) 他们测量用的摄谱仪。

这样，自 1912 年劳厄发现 X 射线通过晶体产生衍射开始到 1982 年这 70 年时间里，所有观察过的晶体都具有平移周期性。具有平移周期性的晶体被划分为 7 个晶系、14 种布拉维点阵（表 1）。

图 6: 晶体中不同的对称性，具有五次对称的晶体结构单元无法重复^[2]。

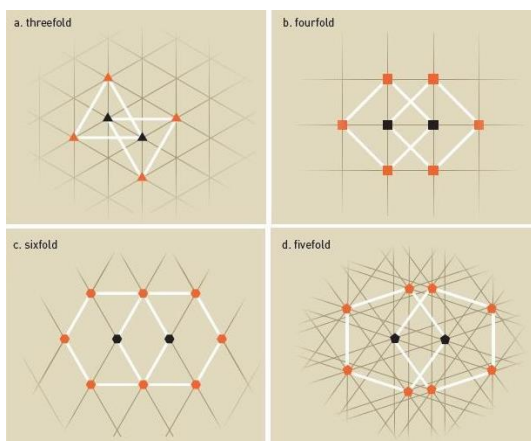


表 1: 周期性晶体 7 个晶系及 14 种布拉维点阵的相关参量。

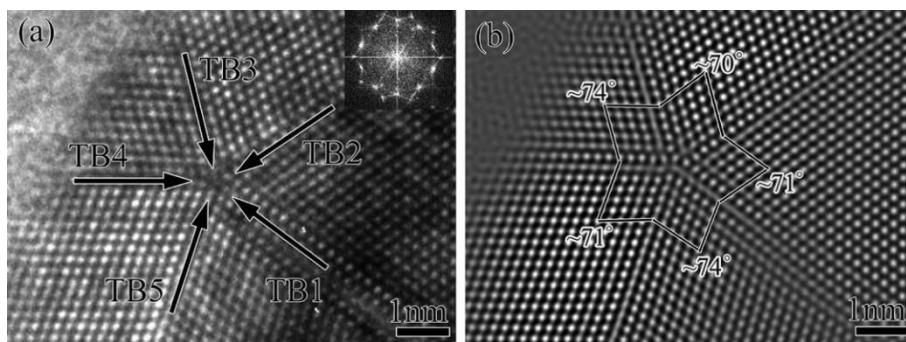
晶系	点阵符号	特征	单胞参量
三斜	P	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
单斜	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	a, b, c, β
正交	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c
四方	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c
立方	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a
三角	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a, α
六角	P	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a, c

这种平移周期性只允许晶体结构有 1、2、3、4、6 次旋转轴存在。就像生活中不能用正五边形铺满地面一样，晶体中原子排列不允许出现 5 次或 6 次以上的旋转对称性——晶体中不允许有空隙存在。图 6 可以看出，三次对称（图 6a）中每个原子被其他三个相同的原子包围，因为如果把其中之一沿着平面转过 120° ，将与另一个发生重叠。四次对称（图 6b）中转过 90° 后可得相同图形。六次对称（图 6c）中转过 60° 可得相同图形。但是五次对称（图 6d）却无法通过类似的操作得到相同的图形，因为其中原子间的



距离长短不一，由此就充分证明了在晶体中找不到五次对称。依此，七次对称或者更高次的对称都是找不到的。在晶体结构中不允许出现 5 次或 6 次以上的旋转对称性，这一概念已被写进教科书。

这样，晶体的平移长程序，或称平移对称、平移周期性，成为了晶体的定义。对于非理想晶体，当平移周期性遇到障碍时，可通过引入晶体缺陷，如点缺陷（空位）、间隙原子、线缺陷（位错）、面缺陷（层错）等，或通过增加复合晶体等一些概念使之适用，如晶粒构成的多晶体。尤其是，当两个（或多个）晶体以镜面反映的取向关系共同生长时，称之为“孪晶（或多次孪晶）”。面心立方结构的晶体的孪晶面是 $\{111\}$ 面，两个孪晶体取向差相当于绕特定的 $[110]$ 方向旋转了 $70^\circ 32'$ ，与 360° 的五分之一—— 72° 十分相近。如果围绕同一个 $[110]$ 方向连续产生五次孪晶，即会留下 $7^\circ 20'$ 的缝隙。在团簇、颗粒观察到由五个四面体块按孪晶取向长成的十面体，或在块体中局部区域有五次孪晶（图 7）。在大多数情况下，由于结构弛豫，缝隙会接合，从而产生附加的五次对称性，但每个孪晶体内部仍保留平移周期性^[3]。图 7 是面心立方晶体中五次孪晶的高分辨像，从中可以看出连续产生的孪晶留下的缝隙被均匀弛豫掉。



▲ 图 7：面心立方晶体中五次孪晶的高分辨像 (a) 和经图像处理后的图片 (b)^[4]。

三、准晶体的发现

3.1 Al-Mn 合金中五次旋转对称准晶的发现

3.1.1 材料及工程背景

二十面体准晶在 20 世纪 80 年代中期被发现有其历史的必然性。首先，二十面体密堆概念在 20 世纪 50 年代提出并已经成熟^[5]，且广泛应用于非晶、原子簇及合金相的结构研究。当原子簇直径小于 10 nm 时，不但金、银、铜、镁等金属以二十面体生长形貌出现，就连共价键结合的金刚石、硅、锗等也有这种形貌。其次，20 世纪 70 年代，用于研究亚微米晶体结构的纳米电子衍射和高分辨电子显微技术已经兴起，在 80 年代已经普遍推广。最后也是最重要的，航空和航天技术的迅速发展需要制备强度更高的铝、镁合金及镍基高温合金。然而，过渡金属在铝中的固溶度很小，如 500°C 时 Mn 在 Al 中的固溶度仅为 0.2 at.% Mn 原子。为了能在 Al 中固溶更多的 Mn 以产生固溶强化，将熔融的 Al-Mn 合金急冷凝固（冷却速度达 10°C/s ）可以迫使高达 10 at.% Mn 原子仍保留在 Al 的固溶体中。这样，促使科学家们采用非传统的冶金技术生产新合金品种。理论、实验技术、工程需要的三结合就产生了对二十面体准晶的研究^[6]。



3.1.2 Dan Shechtman 其人

Dan Shechtman, 以色列理工学院教授, 美国工程院院士, 欧洲科学院院士, 以色列科学院院士。由于创造性地发现了准晶而享誉世界, 荣获 Wolf 物理奖、Weizmann 科学奖和瑞典皇家科学院 Aminoff 奖等多项世界大奖, 并且因发现准晶而独享 2011 年诺贝尔化学奖 (图 8)。

Shechtman 于 1941 年 1 月 24 日出生于以色列特拉维夫, 家族中多数死于大屠杀和第二次世界大战。1959 年起到部队服役两年半的时间。由于当时患有支气管哮喘, 因此得到主管部门的照顾, 于是被安排在军中做心理测试及接待等, 期间遇见了一个叫 Zipora 的女士 (后来成为 Shechtman 太太)。

服役结束后 Shechtman 渴望能进入耶路撒冷的希伯莱大学学习生物或位于海法的以色列理工学院学习机械工程。1962 年他顺利考入以色列理工学院, 并于 1966 年获机械工程学位。他对自己在读期间的评价是 “I was a good student but far from the top of the class”。1966—1971 年间他继续在以色列理工学院攻读硕士及博士学位, 从事有关钛合金方面的研究。1967 年他所在的学院引进了第一台透射电子显微镜, 他很幸运地成为可以使用这个先进设备的学生之一, 主要利用这台透射电镜研究钛合金经循环载荷作用后的结构与缺陷。



▲ 图 8: 2011 年 12 月 10 日, 瑞典斯德哥尔摩音乐厅, Shechtman (左) 接收国王 Carl XVI Gustaf 颁发的诺贝尔化学奖。

3.1.3 Dan Shechtman 第一次留美

Shechtman 博士毕业之后便申请留校工作, 但被校方告知需要有几年的海外工作经历方可在校工作。于是, 1972 年他与世界上一百余所大学和研究机构联络, 期望有机会 “出国深造”, 但最终只有两个国外机构愿意给予他临时位置, 其中之一便是美国俄亥俄州赖特帕特森空军基地航空航天研究实验室 (Natl. Res. Council, Aerosp. Res. Lab, Ohio)。

1972—1975 年间他在俄亥俄的空军实验室做博士后, 在那里他花了三年时间研究钛铝合金的微观结构和物理冶金学 (同时他的太太 Zipora 就读于美利坚大学)。在做博士后期间, Shechtman 一直念念不忘回国效力, 期待母校以色列理工学院能给予职位, 但却迟迟得不到肯定的答复。无奈, 他决定接受美国空军这个实验室给予的永久职位。但是, 恰巧就在签订合同的前一刻, 以色列理工学院同意接收他。实乃喜出望外! 1975 年夏, Shechtman 到母校以色列理工学院材料工程系任职。

3.1.4 Shechtman 应冶金学家 John W. Cahn 之邀第二次留美

70 年代末, 美国国家标准局 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 冶金学家 John W. Cahn (图 9) 访问以色列理工学院, 期望进一步加强盟友之间的互访及学术交流。在访问期间 Cahn



了解到 Shechtman 正在利用透射电镜观察微小的粉末样品，也看到了 Shechtman 取得的一些实验结果，并被 Shechtman 高超的电镜实验技术所折服。同时，Cahn 得知 Shechtman 即将有两年的学术休假。

于是，Cahn 给他在美国的老板发去传真：“我找到了我们要找的人...”，并在信的结尾补充道：“Shechtman 具有强烈的好奇心和独立工作的能力”。

Cahn 是美国国家标准与技术学院教授，著名冶金学家，美国科学院院士，美国工程院院士，美国艺术与科学院院士。他于 1928 年 1 月 9 日出生于德国科隆，1949 年毕业于密歇根大学，1953 年在加利福尼亚大学伯克利分校获得博士学位，获得国际及国内奖项 30 余项。



▲ 图 9：冶金学家 John W. Cahn

在本章将要提到的准晶体发现及认识的整个过程中，Cahn 教授虽然在初期表现出怀疑的态度，但很快又表现出敏锐的洞察力，他积极地联系各个方面的专家进行讨论，寻找合理解释，为准晶体发现的标志性论文的发表做出了重要贡献。

Shechtman 被 Cahn 在访问以色列理工学院期间相中，使得他有机会在 1981—1983 年期间以学术度假形式在美国霍布金斯大学进行访问研究。期间从事铝与过渡族金属合金的快速凝固组织结构的分析，这是一项与美国标准局合作的课题。项目负责人曾告诉他说：不要局限于研究计划，做你感兴趣的任何事情！

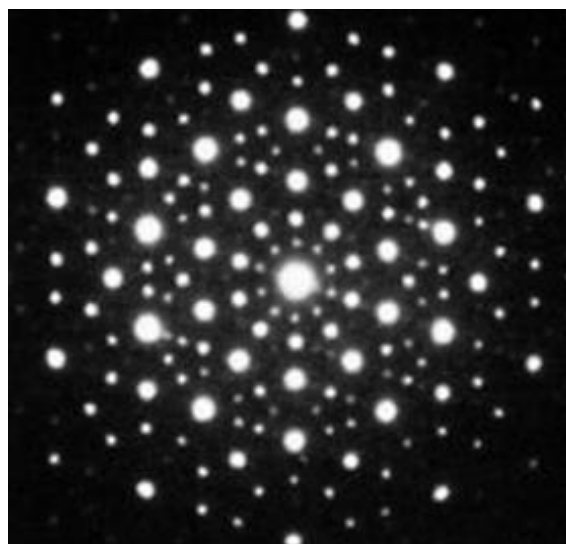
他制备了一系列具有不同 Mn 含量的 Al-Mn 合金，并在研究中发现 Mn 超过一定含量后合金变脆。

3.1.5 大发现之后的欣喜与困惑

1982 年 4 月 8 日，Shechtman 在透射电子显微镜下观察 Al-14 at.% Mn 合金急冷凝固样品的微结构时，得到一张奇特的电子衍射图（图 10）。这张电子衍射图中有 10 个强的衍射斑点，它们彼此等间距而且与中心斑距离也相等。但是在每一列衍射点上，点与点之间又不是等间距的。这令他惊讶不已！

Shechtman 在不同的方向上、不同圆周上反复地数这些衍射斑点，越发觉得奇怪，并自言自语道：“There is no such animal!”。

哈佛大学终身教授何毓琦曾经说过：“……当你在数个月的艰苦工作后第一次有了不错的发现，你会陷入几秒钟的狂喜——全世界你是唯一一个认识这个

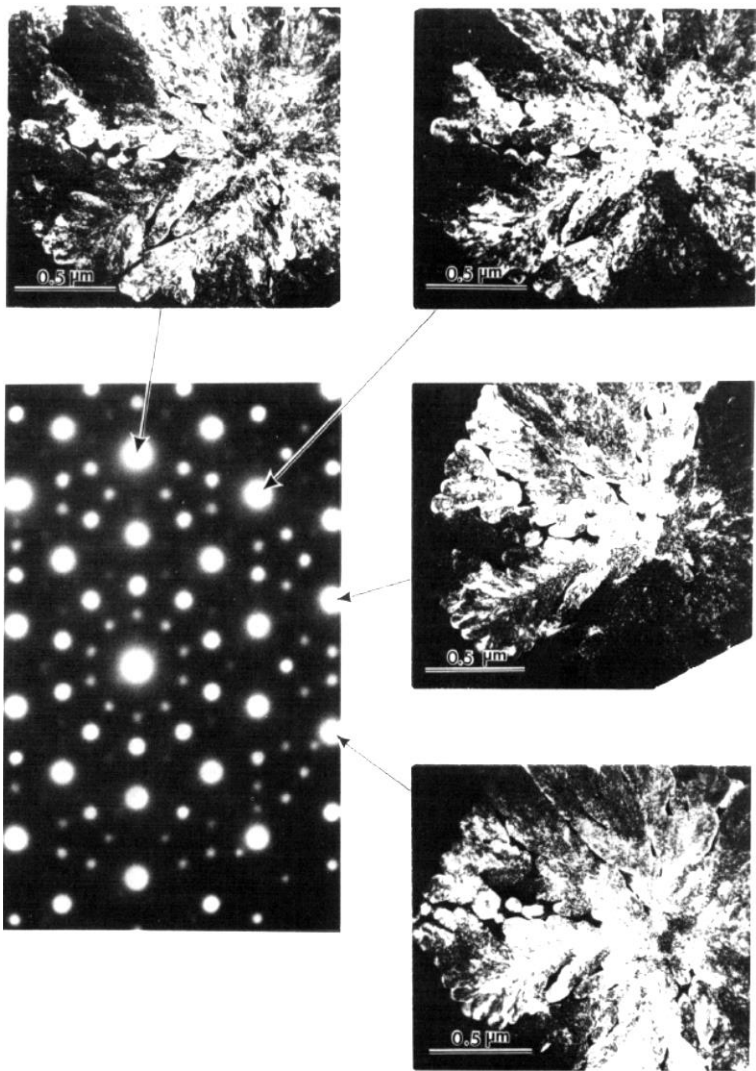


▲ 图 10：Shechtman 在 Al₆Mn 中得到的奇特电子衍射图^[7]



真理的人。这样的感觉只可意会不可言传。你坐立不安，来回踱步，彻夜难眠，有时候甚至会高兴到胃疼的地步”。

发现的确是一种独特的体验，所以科学家们通常都有立刻分享发现时快乐的冲动，Shechtman 也不例外。他发现奇特的电子衍射图后，按耐不住兴奋，于是他来到走廊，想找人说说这件怪事，但却没有找到人！于是他返回电镜前，又花了几个小时的时间做了相关实验：选区衍射、微衍射、明场像、暗场像（图 11）^[8]。这次实验过程的原始记录见图 12。他利用不同的相机常数分别记录电子衍射图；同时也用微小的电子束进行微衍射并与选区电子衍射进行对比分析；为了验证具有十次对称的电子衍射图来自一个单晶体，他利用不同强度的衍射斑点分别作暗场像（底片号为 1726—1729）。他在底片号为 1725 的实验记录里标注了：（10Fold ???）。这三个问号足以表明他当时对具有十次对称的电子衍射图的不解！



▲ 图 11：从球状相的四个不同衍射斑点所获得的相应暗场像^[8]

获得了奇特的电子衍射图后，Shechtman 开始在标准局内的同事间询问谁知道十次对称，期间遭遇众多嘲笑…。

一天，他来到 Cahn 的办公室。期间进行了一段简短而经典的对话——

Shechtman: “John, 您怎么看待十次对称？”

Cahn: “Danny, 你别打搅我，那显然是孪晶。”

Shechtman: “我不认为是这样，我有足够的证据证明它不是孪晶。”

见面草草结束。

这次见面没有产生共鸣，甚至没有得到鼓励，Shechtman 离开了 Cahn 的办公室。之后 Cahn 似乎再也没有去想这件事，而 Shechtman 也不来找 Cahn 讨论了…。

看似没有兴趣的 Cahn 其实并没有忘记这张具有十次对称的电子衍射图，他在默默地揣摩。1982 年夏，Cahn 带着十次对称的电子衍射图来到他的母校——麻省理工学院并与其他科学家讨论。母校的同事当中也没有人知道它是什么，但一些人猜测可能是晶体中的某类缺陷。Cahn 告诉他们显微结果表明这不



是常规晶体中的缺陷结构，它是一个单相，且颗粒内没有晶界（这正是 Shechtman 曾在 Cahn 面前强调的！）。

Shechtman 继续向周围的同事请教十次对称电子衍射的事。一天他找到了一个 X 射线衍射方面的专家。这位专家拿出一本 X 射线晶体学的教科书，说道：

“Danny，请读一读这本书，如果你读了这本书你就一定会明白你所认为的事情是不可能的。”

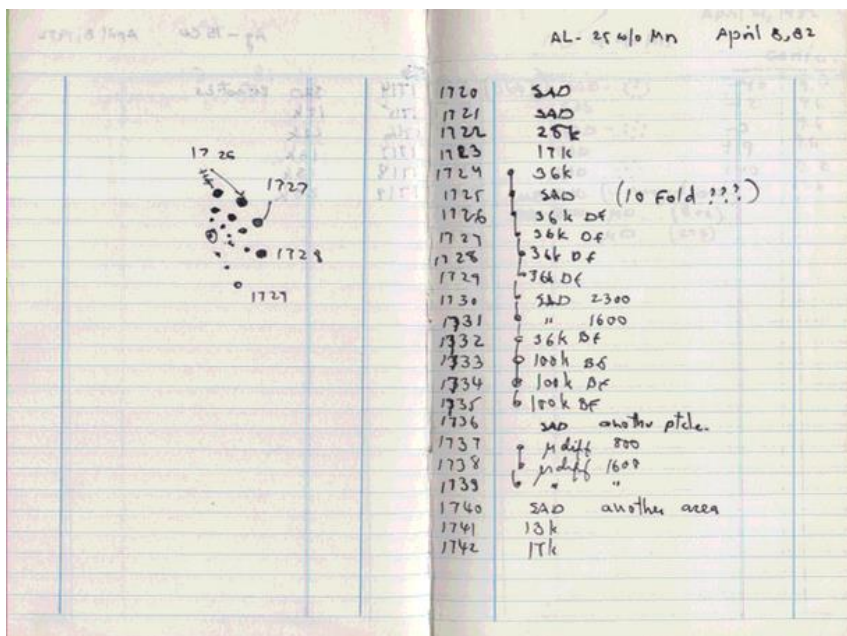


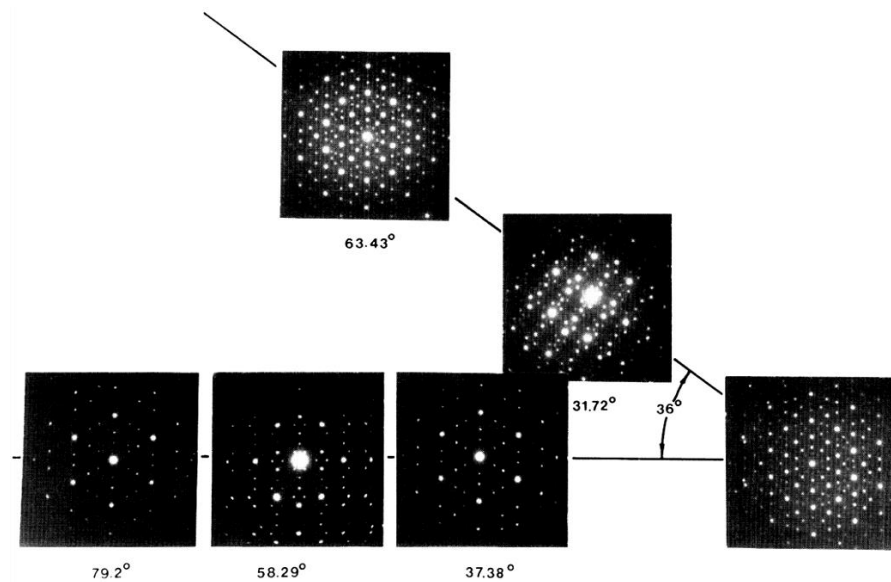
图 12: Shechtman 初次发现准晶时的实验记录^[9]

“我知道这本书。当我还是以以色列理工学院一个学生的时候，考试题当中就要求我们证明五次对称在晶体中是不允许的。所有这些对称性规则都是对的，但是，它们必须有一个前提，那就是周期性晶体。自从 1912 年劳厄发现 X 射线通过晶体产生衍射到现在这 70 年间，所有的教科书里都假设晶体是周期性的”，Shechtman 回复道。

鉴于当时的情况，Shechtman 被“请”出了自己所在的研究团队，“同事们说我的研究让他们蒙羞。对此，我并不在意，我深信自己是对的，他们是错的”，Shechtman 回忆说^[9]。

Shechtman 不断地给他人看具有十次对称的电子衍射图，越来越多的科学家知道这件事情，但没有

人能给予合理的解释。鉴于十次对称电子衍射图看起来很漂亮，Shechtman 后来用它做成了圣诞卡，老



▲ 图 13: Al-Mn 准晶电子衍射图。按不同转轴倾转得到的五次、三次、二次旋转轴衍射图之间的夹角符合二十面体对称性的空间分布^[7]。

板 Cahn 也将它贴到自己的墙上。

尽管没有合理的解释，Shechtman 仍时不时地把他的 Al-Mn 样品放在电镜里去观察，但每次都得到与 4 月 8 日相同的结果。在此基础上，他通过双倾台确定了这种晶体具有五次、三次、二次旋转对称（图 13），越发对实验结果的可靠性坚信不移。



3.1.6 Shechtman 获得晶体学家 Ilan Blech 的支持

在困惑和郁闷中过去了一年。1983 年夏，Shechtman 回到以色列理工学院，照样把他的电子衍射图给大家看，其中只有一人对此感兴趣。这个人叫 Ilan Blech，是 X 射线衍射方面的专家（后来不久离开学术界，转到美国加州进入企业界）。

于是 Blech 和 Shechtman 开始搭建结构模型，寻找能够经傅立叶（Fourier）变换后显示与实验结果相同的结构模型。他们用二十面体纸板，然后让它们共边或共面连接起来（后来被称为二十面体玻璃模型），得到了与实验像一致的具有五次对称的图谱。

此时的 Shechtman 感到非常欣慰，世界上至少有一个科学家和他站在一起，相信他的电镜结果，共同搭建结构模型并共同发表相关结果。Shechtman 曾一度感到他们俩人在与整个世界作对！

1984 年夏，Shechtman 和 Blech 一起将相关结果整理成一篇长文，投寄到《应用物理期刊》（Journal of Applied Physics, JAP）。其实这篇文章的内容侧重于冶金学，而没有强调五次对称这一新的发现。

3.1.7 冶金学家 John W. Cahn 展示出敏锐的洞察力

Shechtman 和 Blech 合作把文章投到 JAP 之后，Shechtman 返回美国。此时 Cahn 教授正在参加戈登会议（Gordon Conference），他了解到 Shechtman 已回到美国，且急于见他并有重要事情相谈，于是 Cahn 教授从会场提前返回。

在一个星期四的晚上，他看到了 Shechtman 和 Blech 投寄到 JAP 的文章，他为实验违背了现有的理论而感到兴奋。他虽然没有被其中的模型所说服，但此时他坚信电镜下的实验结果：这显然不是孪晶，它一定是一个目前人们还不知道的新东西！如果 1982 年就看到所有这些结果，就不至于浪费两年的时间！（其实，怎么能说 1982 年他没看到呢？Shechtman 给他看这些结果时，他表现的很不耐烦，且武断地认为那是孪晶！）

第二天，他找来 Shechtman，说道：“这篇文章写得很糟糕，你隐藏了那个新相。你在文章里罗列了太多实验上有关冶金的东西，我的感觉是你不想让审稿人仔细推敲你的新发现，试图想蒙混过关...”。

Cahn 教授建议找来正在美国国家标准局进行短期访问的法国年轻晶体学家 Denis Gratias。

Cahn: “Danny 的实验对吗？”

Gratias: “对，如果我做，也会有同样的结果。”

Cahn: “我们还有其它实验需要做吗？”

Gratias: “没有！”

此时的 Cahn 已经察觉到这一定是一个大的发现，因为“非周期+敏锐的衍射斑点”就足够重要了。必须快马加鞭，因为已经有人开始研究相关的合金了，随后很多人会转到这个方向来。他建议只用透射电镜结果写篇短文，用事实说话，不给模型。

在这一阶段 Cahn 并不在作者之列，似乎也不期望成为作者之一。但他反复告诉 Shechtman: “你那篇文章写得不好。”



接下来 Cahn 去了科罗拉多州亚斯本（Aspen）物理中心，花了两周多的时间，查阅了有关二十面体对称，使自己加深了对这个问题的了解。

两周后 Cahn 从 Aspen 物理中心回来，Shechtman 失望地告诉他投往 JAP 的文章被拒稿了（此时的 Shechtman 感觉像在网球场上，一个网球重重地打到了自己的脸上）。文章被拒的理由是：“这篇的文章内容不适于在应用物理期刊登载，请另投一冶金学刊物...”。

Shechtman 曾把那封委婉的退稿信做成透明片，在多个学术场合作为开场白，至少用来说明 JAP 没有做到独具慧眼。

听说那篇文章被拒，Cahn 反而对 Shechtman 说：“很好，你有机会重新写篇好文章了...”。Shechtman 马上告诉 Cahn：“JAP 的编辑认为这篇文章讲的是一个无聊的冶金学问题，物理学家不会感兴趣。所以，我立刻转手把这篇文章投到了《冶金学报》（Metallurgical Transaction）”。

Cahn 顿时感到很无奈，看来机会又失去了，便反复说道：“Danny，这篇文章写得不好...”。

在随后的谈话中，Shechtman 向 Cahn 流露出自己的意愿：“如果你感觉这么强烈，那可否由你来写这项工作？”Cahn 答道：“Danny，这是你的成果，如果那样的话，你是在给我送了个大礼！”Shechtman 说：“我不介意！”

于是，Cahn 决定写个短文投到《物理评论快报》（Physics Review Letters）。

按照原计划，Shechtman 将在 1984 年 9 月底返回以色列。

此行之前，Cahn，Shechtman，以及 Gratias 通力合作。Gratias 在这项工作中从数学的角度提供了很多好的建议，但他自认为不应该作为作者。不过 Shechtman 坚持大家联名发表（图 14）这项工作。论文基本定稿后，Shechtman 于 9 月底返回了以色列。

当时在美国国家标准局有这样一则规定，每篇文章在投稿之前必须经过一个内部委员会的评审。该委员会邀请了相当数量的专家对 Shechtman 等四人的这篇文章进行了分析，召开了很多次会议。但

是，Cahn 却从未列席。于是，有的委员甚至登门来找他讨论，但都没有得到一致的意见。

标准局冶金部门的一位主管：“John，你有那么高的声望，为什么冒险在那篇文章里面加上你的名字？”

Cahn：“你读一下这篇文章，这是一项非常重要且激动人心的工作，我们现在不是保守的时候了...！”

文章终于得以在 1984 年 10 月初寄出。这篇文章以“具有长程取向序而无平移对称序的金属相”为题。还是《物理评论快报》独具慧眼，10 月 9 日收到稿件，四周后的 11 月 12 日便正式刊出^[7]。

这个 1982 年 4 月 8 日获得的实验结果，但正式发表日期却是在两年半后的 1984 年 11 月 12 日（之前 Shechtman 投到冶金会刊的那篇论文直到 1985 年 6 月才正式发表）。期间 Shechtman 经历了大发现之



▲ 图 14：左起依次 John W. Cahn，Dan Shechtman，Ilan Blech 和 Denis Gratias，法国，1995 年。

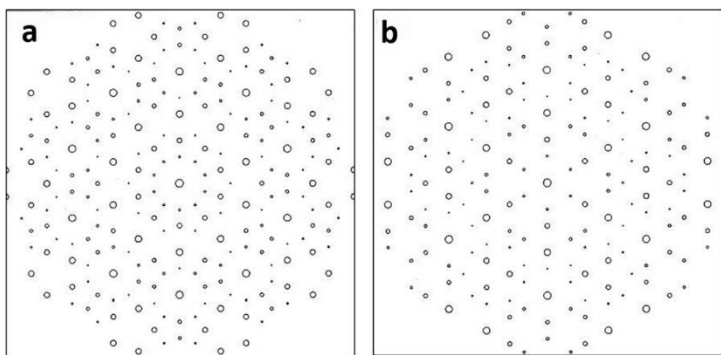


后的困惑、郁闷、欣慰、狂喜！这篇论文随即成为准晶发现的标志性论文，它的发表立即在晶体学、固体物理、固体化学、材料科学、矿物、甚至艺术领域掀起轩然大波，开辟了一个崭新的研究领域，也使世界范围内的大批科学家和学者投身到准晶的研究热潮。仅在 1985—1987 年间，Shechtman 频繁应邀在世界各地的大学和研究机构进行讲演，平均每年 25—30 场报告、每年获一个奖项。

在 Shechtman 等人那篇文章发表的六周后，《物理评论快报》又刊出了美国宾夕法尼亚州大学物理系 Levine 和 Steinhardt (图 15) 的一篇文章，题目为：准晶：(quasicrystals)：一类新的有序结构^[10]。他们将彭罗斯 (Penrose) 拼图及 Mackay 菱面体三维堆砌



▲ 图 15: Paul J. Steinhardt (左) 和 Dov Levine (右)，以色列理工学院，2006 年。



中的顶点的坐标写出来，然后作傅利叶变换，得到了相应的五次、三次旋转对称衍射图 (图 16)。

◀ 图 16: 计算所得的理想二十面体准晶的 (a) 五次和 (b) 三次对称电子衍射图^[10]。

1981 年宾夕法尼亚大学物理系的 Steinhardt 和其研究生 Levine 开始研究金属玻璃是否具有内在的对称规律。受二维彭罗斯拼图的启发并在此基础上扩展到三维系统，预测准晶体可在实际材料中存在。1984 年 9 月 Steinhardt 与 Levine 带着他们的理论工作到 IBM，试图说服实验工作者在实际材料中寻找准晶。恰巧碰到来自哈佛的 David Nelson 教授 (两人曾金属玻璃中二十面体键合取向序方面有过合作)。Nelson 手头有从 David Turnbull (1915—2007) 那里复印过来的 Shechtman 的文章手稿。Steinhardt 看后喜出望外！没想到这么快实验上就做出来了。

实际上，这两篇文章的发表还有一个小插曲。1984 年秋在圣塔芭芭拉的加州大学理论物理中心召开的一次讨论会中，Gratias 听到 Steinhardt 讲他们的理论计算结果。不但液体结构中近邻取向序是二十面体对称，固体也如是。理论与实践的完美统一，一拍即合。Shechtman 等 10 月 9 日投稿的标题是“具有长程取向序而无平移对称序的金属相”，11 月 2 日 Levine 和 Steinhardt 投稿的标题是“准晶：一种新的有序结构”，第一次提出准晶这个名词，并且说这是准周期晶体的简称^[10]。Steinhardt 曾在哈佛大学应用物理系进修，在那里 Nelson 等人一直用 Frank-Kasper 相结构中的二十面体研究液体及非晶态结构，所以 Steinhardt 能有以上准晶的思想是有其根源的。其实早在 1974 年，英国数学家彭罗斯用一种锐角为 36° 的菱形和另一种锐角为 72° 的菱形按一定法则可拼接出五次对称图案而填满平面 (图 17a) ^[11]。

彭罗斯真是天才，他不但是杰出的数学家，而且也是顶尖的物理学家，他因黑洞形成的证明并成为广义相对论的证据于 2020 年获诺贝尔物理学奖。



1982年,英国晶体学家 A.L.Mackay 将两种菱面体非周期堆砌于三维空间,图 17b 为彭罗斯和 Mackay 的合影。且 Mackay 采用准晶格 (quasilattice) 这个词来描述这种有两种长度、存在一定规律的平移扩展^[12],并用光学变换在实验上阐明了准晶格具有明锐的五次对称的斑点衍射花样 (图 18),他可谓是第一个把五次对称引入晶体学的人。且 Mackay 曾与 Steinhardt 就此进行过讨论。但是 Steinhardt 在 1984 年发表的这篇论文中避口不谈 Mackay 的贡献,只是在他计算得出的五次对称衍射图脚注中说 Mackay 曾得出相似的光学变换图。

► 图 17: (a) 彭罗斯拼图。

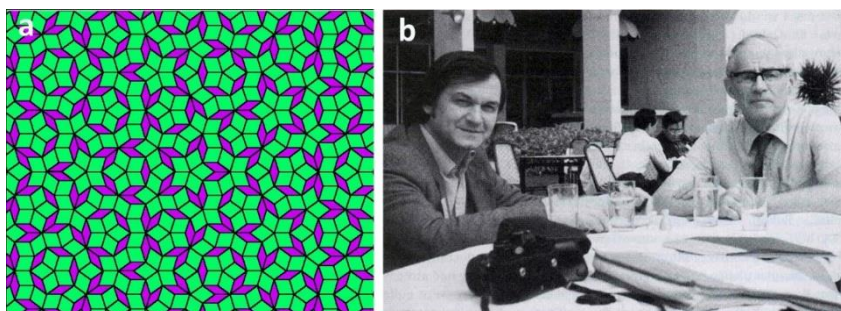
(b) 彭罗斯 (左): 1931—, 英国数学家, 皇家科学院院士。

获奖无数, 包括诺贝尔物理学奖。被 8 所大学授予荣誉博士学位。

Alan L.Mackay (右):

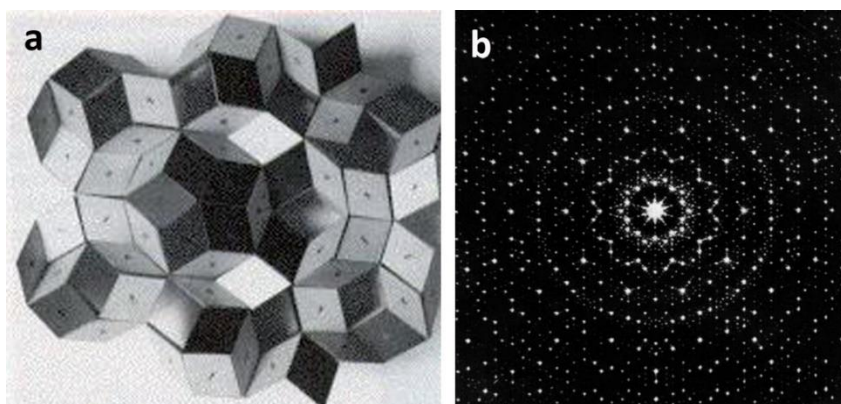
1927—, 英国晶体学家, 皇家科学院院士。对晶体中二十面体的堆垛颇有建树, 建立

Mackay 多面体的结构模型^[9]。

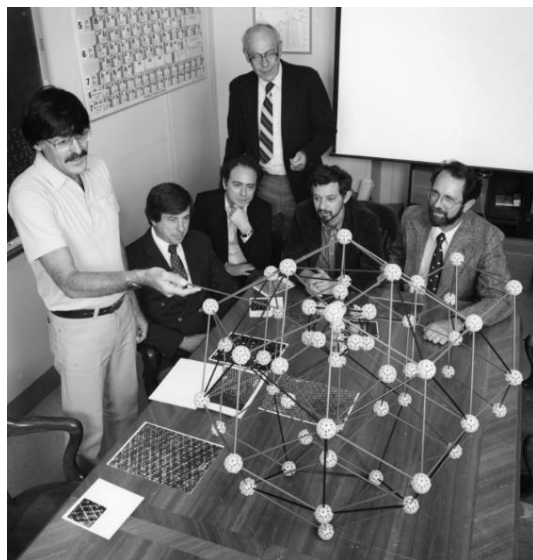


► 图 18: (a) 彭罗斯三维拼砌及

(b) 经光学转化后的衍射图^[12]

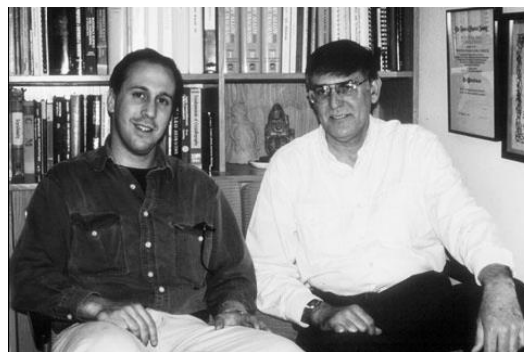


1984—1986 年间, Shechtman 往返于以色列与美国之间, 和大家讨论研究准晶并联合发表文章。图 19 所示为 1985 年 Shechtman 在美国标准局与包括 Cahn 在内的同事讨论准晶的复杂结构。1990 年, 准晶的命名人之一——Dov Levine 也开始就职于以色列理工学院, 图 20 为他和 Shechtman 教授的合影。



◀ 图 19: 1985 年 Shechtman 在与 Cahn 教授等讨论准晶的结构 (从左到右依次为: Shechtman; Frank Biancaniello; Denis Gratias; John Cahn; Leonid Bendersky; Robert Schaefer)。

► 图 20:
1996 年
Shechtman 在
以色列理工学
院的办公室与
Levine (左)
合影^[13]





3.2 “中国相”的发现

几乎在 Shechtman 发现准晶的同一时间,中国科学家郭可信先生带领的研究团队独立地在过渡金属 Ti-V-Ni 合金中发现了二十面体准晶,并被 Shechtman 的合作者法国晶体学家 Denis Gratias 称之为“中国相(China Phase)”。“中国相”的发现是研究高温合金中四面体密堆结构的直接结果,与 Shechtman 的发现殊途同归。

郭可信,1923.8.23—2006.12.13,生于北京,祖籍福建福州人。中国科学院院士,物理冶金和晶体学家。1946 年毕业于浙江大学化工系,第二届公费留学去瑞典,1947—1956 年在瑞典皇家工学院(Kungliga Tekniska högskolan, KTH)及乌布撒拉大学(Uppsala Universitet)任助教、研究员。1956—1988 年任中国科学院金属研究所研究员、课题组长、室主任、副所长,1981—1990 年任沈阳分院副院长、院长,1985—1993 年任北京电子显微镜开放实验室主任,1996 年任中国科学院物理研究所研究员。第三、第五、第六届全国人民代表大会代表。曾担任多所大学兼职教授、博士生导师。早年在北欧游学九年期间,研究合金钢中的碳化物及合金相。八十年代起开始准晶的合金学和晶体学研究。主要贡献有:在四面体密堆晶体(Frank-Kasper 相)的电子衍射图中观察到五次对称的强电子衍射斑点,并给予正确的诠释;独立在 Ti-Ni 合金中发现具有五次旋转对称的三维准晶;首先发现八次旋转对称二维准晶;首先发现稳定的十次旋转对称的二维准晶;首先发现一维准晶;首先发现具有立方对称的三维准晶,阐明准晶的必要条件是准周期性,而不是所谓的非晶体学旋转对称(如五次、八次、十次、十二次旋转对称),当时将中国的准晶实验观察和理论诠释的研究引领至世界前沿。主要论著有《电子衍射图》、《高分辨电子显微学》、《晶体学中的对称群》、《准晶研究》等,并主持编辑了准晶学、高温超导体及电子显微学等国际会议论文集 12 册。1980 年当选为中国科学院院士,同年获颁瑞典皇家理工学院荣誉博士学位,入选瑞典皇家工程科学院外籍院士,1990 年被选为日本金属学会荣誉会员,1991 年被选为印度材料学会荣誉会员。1987 年获国家自然科学一等奖。1993 年获第三世界科学院物理奖。1994 年获何梁何利科学技术进步奖。



▲ 图 21: 郭可信先生

3.2.1 郭可信九年的欧洲之旅^[14, 15]

1946 年夏郭可信从浙江大学化工系毕业后就赶上了公费留学考试,化工方面唯一的报考专业就是造纸。由于他不想学造纸,就转行搞冶金。在此之前就有不少浙大化工系毕业的学生这么做了,因为这些化工系得学生化学基础好,特别是物理化学,考试占便宜。郭可信的物理化学考的还不错,可是无机化学就砸锅了,因为有一道题(20 分)要列出十种金属矿物名称,他除了黄铁矿、赤铁矿、褐铁矿外其它都不知道。当年秋后发榜,居然榜上有名,于是就去瑞典学习冶金。因对冶金外行,他便去了重庆最



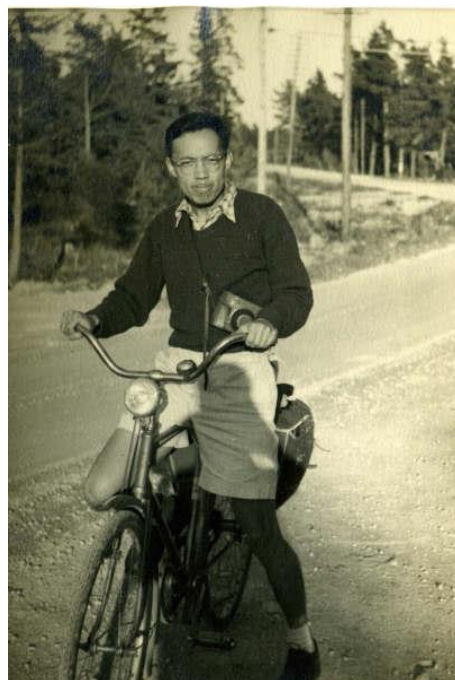
大的大渡口钢铁公司实习了一个月，那里有一座高炉是 1938 年武汉沦陷前从汉冶萍钢铁公司拆运来的，有两座 20 吨平炉，现在看来小的可怜，但是那时却是大后方最大的。在那儿见到了刚从美国回来的周自定工程师（解放后在东北工学院任冶金系主任），他带回来一本才出版的 *Open-Hearth Steel Making*，用物理化学原理分析炼钢过程中的钢渣反应。郭可信第一次接触到这门三十年代兴起的化学冶金学科，非常兴奋。

瑞典是以优质合金钢著称于世的，特别是 SKF 的轴承，二次世界大战时盟军曾派潜水艇去瑞典西海岸偷运瑞典轴承，还有诺贝尔家族独占全部股份的 Bofors 钢厂大炮。郭可信于 1947 年秋天到了斯德哥尔摩（图 22），才知道只有瑞典皇家理工学院有冶金系，也只有三位教授：一位教冶金；一位教金相；一位教轧钢。郭可信表明想学合金钢，就被分配到金相教授 Hultgren 那里，从此进入四十年代才兴起的物理冶金的门槛。

按照郭可信先生自己的说法，他是在油灯下念的大学，初到未受战火波及繁荣富有的瑞典，连实验室煤气灯都不知道怎么点，曾受到一个英国实验员的嘲笑。但郭可信发愤图强，要为中国的科学繁荣贡献一份力量，所以很快就被金相显微镜所显示的金属微观组织结构的大千世界迷住了，如饥似渴的学习 Masing 著的“三元系相图”这本书。Masing 原是西门子公司的主管，二战后是哥廷根大学的金属学教授，发明了碳管炉用以冶炼合金，他带领一批学生和外国进修学者不到几年研究了几百种二元合金相图，找出合金规律，奠定了金属学的基础。虽然他的相图只是大体轮廓上正确，细节上错误不少。但是由这几百个不很准确的相图他找出不少有规律性的学问。

中国最早从事金相学研究的是陆志鸿先生，他在 1926 年美国哈佛大学在金相大师 Sauveur 指导的博士论文中就发现了针状铁素体，这是贝氏体的前奏。从日本学成回来的陆志鸿先生在三十年代末，四十年代初，就在一些大学讲授金相学，并写了一本教课书，后来他到台湾大学执教，在台湾创办了金属学会。郭可信为在物理化学教科书中学到的非常简单的“Gibbs 相律”竟能解释千变万化的合金相变而异常兴奋，日以继夜地工作、学习，不到一年就读了当时能找到的金相专著和几百篇文献，并成为金相权威 Hultgren 团队里唯一的由大学支付工资的研究助教，管理该实验室的奥氏体恒温转变组，研究合金元素对奥氏体转变的影响。同时也不满足于金相观察，并开始阅读 X 射线晶体学书籍和合金碳化物的 X 射线粉晶分析。

Hultgren 在二十年代末在著名的柏林高等工业学校学习金相学，属于那一代的靠金相观察和逻辑思维进行全部研究工作的人。他最出名的成就是研究钢锭凝固过程中气泡的形成及逸出以及由此造成的偏析，这是很重要的一个生产问题，但是研究手段非常简单，用一个十几倍的放大镜进行宏观组织结构观察就行了。他把钢厂生产的上百个钢锭纵向刨成两半，进行观察，然后再横向锯成若干段，得以完成他的巨著。他就凭这些工作当上了赫赫有名的美国金属学会的荣誉会员。他不但保守，而且专横，是一个



▲ 图 22：郭可信留学期间在瑞典哥德兰岛骑车旅行



名符其实的暴君。随着郭可信对X射线晶体结构研究兴趣的增长，师徒之间的矛盾也就加深了，终于在1950年郭可信当面对他的老板说了“我不相信你那一套有关合金元素影响奥氏体相变的自相矛盾的说法”，放弃了三年多的研究成果、在读的学位、以及固定的工作，一走了事。

这件事好像郭可信是输家，工作、学位、到手的论文都没有了。其实不然，他换来的是学术上的彻底解放和自由。1951年，他得到了瑞典钢铁协会的资助，立了一个“合金钢中的碳化物”课题，自己当家作主，每天从早八点到晚十二点，有时还雇一两个实验员帮助做实验。此时的郭可信心情舒畅，才智和干劲得以充分发挥，此后每年都发表3—5篇学术论文。到1956年回国时已经有二十多篇文章，在1956年出版的德文“合金钢手册”一书广泛引用了他的研究成果。

只有与旧的研究课题、旧的学术思想决裂，才能有所作为。郭可信后来还用传统的金相方法研究铁素体的转变这个过去很少研究过的课题，很快在合金含量高的不锈钢、耐热钢、高速钢中发现了不少新现象，写了五篇论文，成为这方面的奠基工作。

三十年后，瑞典皇家理工学院的教授会在1980年授予郭可信技术科学荣誉博士学位（图23），那时国际冶金界得此殊荣的不过三、四人，其中有麻省理工学院的马氏体相变专家Cohen及英国的位错方面的权威Cottrell。可惜那时Hultgren已过世，否则恐怕还会有一番学术上的争论。



▲ 图 23：1980 年，瑞典皇家理工学院授予郭可信博士学位

这件事能给大家的启发是，只有不断更新学术思想，掌握新的实验技术，才能在科学研究中有所发现。当然，这样做有时就难免与老板发生矛盾，因为有的老板迷恋过去成就舍不得丢掉原有研究基础。随着青年人业务逐渐成熟，老板的学术地位在青年人眼里逐渐下降。郭可信主张据理力争（当然不一定吵架），只有自己骨头硬才能赢得别人的尊重。

1951—1953年，郭可信在乌布撒拉大学无机化学系从事用X射线衍射方法研究合金结构的工作。一来是他对用X射线衍射方法研究结构感兴趣，自学了Guinier、Buerger、Barrett、Bunn以及Taylor等人的名著。原子位置稍有变动，衍射强度就有明显变化，完全为这门严谨的科学所倾倒。二来Hagg教授在三十年代研究碳化物、氮化物时总结出一系列规律：如间隙原子（C、N、B）与金属原子的半径比小于0.69，间隙相就有简单结构（如面心立方，六角密堆），否则就会出现复杂结构。Hagg是一位学识渊博、为人正直的长者，深受学生及同事的尊重。他是乌布撒拉大学无机化学教授，早期的学生都有出色的工作，如R. Kissling的硼化物及钢中夹杂的研究，A. Magnéli的金属氧化物缺陷结构的研究。后来得诺贝尔化学奖的Tiselius当年也申请过这个教授位置，那时他没竞争过Hagg。

到乌布撒拉不久，郭可信就发现了一种新的MoC结构，这是他做的第一个晶体结构测定，尽管比较简单，也算一个新发现。但Hagg认为，这项工作写不出系统的长篇大作，于是建议合写一篇短文投给



Nature, 该文在1952年刊出^[16]。

郭可信在皇家理工学院做钨钢的奥氏体恒温转变时就发现在淬火后最先析出的钨碳化物是 W_2C , 而不是一般认为的高速钢碳化物 Fe_3W_3C (M_6C)。 M_6C 在高速钢中大量存在, 之前被误认为是高速钢红硬性的原因, 因此称为高速钢碳化物。这种看法显然是错了, 红硬性是由 W_2C 析出产生的。到了乌布撒拉, 他用那里的Guinier聚焦相机得到更可靠的证据, 在1952年发表了一篇学术论文“Carbide precipitation, secondary hardening, and red-hardness of a hot-working steel”^[17]。后来在1953年又发表了一篇长文, 讨论的是高速钢中的碳化物与红硬性。接着又研究了Fe-Cr-C, Fe-Mo-C, Fe-W-C, Fe-Mn-C, Fe-Cr-W-C系中碳化物析出过程, 分别写成论文发表。在Fe-W-C一文中弄清了六角密堆 W_2C 转变为单胞参数为11.06 Å的面心立方 Fe_3W_3C 的过程。

Fe_3W_3C 的晶体结构是Hagg的同事Phragmén首先确定的, 郭可信在那工作一年多, 一连发现许多合金碳化物, 如 Nb_3Cr_3C , W_3Mn_3C 等, 都有相同的结构, 在1953年写了一篇题为“The Formation of η Carbides”, 发表在Acta Metallurgica上^[18]。 η 碳化物是晶体学名, 高速钢碳化物是冶金学名, 都指的是 Fe_3W_3C 一类碳化物。大约在同时美国科学家在一系列Ti合金相 (如 Ti_2Ni , Ti_2Co , Ti_2Fe) 中发现有与之相同的晶体结构 (只是其中没有碳)。

高合金耐热钢中, 除了合金碳化物外, 还会出现一些中间相, 如现在大家熟知的 σ 相、拉乌斯相等。郭可信研究了它们生成的合金化规律, 在1953年写了一篇“Ternary Laves and sigma-phases in transition metals”在Acta Metallurgica上发表^[19]。当时, σ 相的结构研究甚嚣尘上, 原因有二。一是 σ -FeCr相首先是贝恩 (即贝氏体的发现人) 于1925年在18-8不锈钢中发现的, 由于它的析出, 晶界贫铬而不耐腐蚀而且变脆。但是, 用X射线粉晶谱标定一直未成功。加之高温合金那时已普遍受人重视, σ 相致脆是焦点之一。二是 β -U与 σ 相有相似结构, 战后正是和平利用核能大发展期, 对 β -U的研究正方兴未艾。 σ 相的四方点阵直到1950年才定下来。

1954年郭可信又回到了斯德哥尔摩, 此时他之前的老板Hultgren已退休, 于是他继续在皇家理工学院开展高合金钢的研究。该校工程物理系的O. Linde曾申请因Hultgren退休而空出来的位置。Linde是第一个有序结构 $AuCu_3$ 的发现人之一, 在金属物理界赫赫有名, 但是Hultgren坚持认为此人不懂冶金, 培养不出钢厂要的工程师。于是, 他利用在钢铁界的影响硬是把这位学者挤了下去, 选一个学问不大由钢厂来的工程师继任。

郭可信在这期间除了研究碳化物析出外, 还研究 δ 铁素体的转变, $\delta \rightarrow \gamma$ (奥氏体) + M_6C 或拉乌斯/ σ 相。他需要使用电子显微镜, 于是就到附近的金属研究所使用瑞典唯一的RCA电镜 (关于这款电镜, 第1章中略有介绍)。那是二战后第一代电镜, 只有一个聚光镜, 没有衍射功能, 消像散靠机械移动在物镜极件周围的八个小铁块来实现。但是, 他还是用复型观察到 δ 共析物的细节, 写了两篇不锈钢过热烧的文章。1953年夏郭可信去德国参观Schrader的工作, 1955年11月初去英国谢菲尔德大学参观了Seal的碳复型工作, 顺便去了剑桥大学游览。那时Whelan已经用西门子EM1观察到铝中位错的运动, 也可能做了不锈钢中层错与不全位错的工作。郭可信用胶膜 (萃取) 复型观察到几十埃大小的VC颗粒及针状 Mo_2C , 这是V、Mo在钢中产生晶粒细化及析出硬化 (或二次硬化) 的原因, 于是在1956年写了一篇文章。这是



用电镜进行这类研究工作的早期著作，同时期还有Seal在英国谢菲尔德大学及Schrader在西德马普学会钢铁研究所做的类似工作。也就是在这一时期，郭可信读了苏联科学家Pinsker写的由墨尔本学派（J.M. Cowley为首）译成英文的“电子衍射”一书。

1951/52年郭可信在杂志上见过Anna Chou在剑桥大学冶金系在Nutting指导下做的电镜工作。Anna Chou就是李林，她用她先生邹承鲁的姓。李林可能是中国第一个用电镜研究合金的人，她用的电镜说不定就是Nutting作为战胜国的专家在二次大战后去德国把尖端仪器作为战利品拆运回英国的（1964年Nutting曾对郭可信讲过这件事）。日本的桥本初次郎在1960年在剑桥大学冶金系进修一年，算是李林的师弟，他1978年第一次来中国一下飞机就找Anna Chou，谁也不知道这是哪一位，后来幸亏了解内情的柯俊解了围。柯俊在1950年前后在英国伯明翰大学用光学显微镜观察过过热和过烧的钢的脆断断口上有硫化物的枝晶，证明有沿奥氏体晶界熔化现象。他知道桥本找的就是李林。葛庭燧、柯俊、郭可信后来都被日本金属学会选为荣誉会员，但是国际同行一直为不能准确分辨葛（Ke），柯（Ko），郭（Kuo）三个字的发音而苦恼，在美国多年的晶界专家石田洋一（Ishida）还戏称这三人为3K党。

拉乌斯（Laves）是瑞士籍矿物学家，因为他在三十年代后期确定了C36-MgNi₂晶体结构，并找出它与C14-MgZn₂（六角）及C15-MgCu₂（立方）结构间的关系，而后来统称这三种结构为拉乌斯相。不过，晶体化学家Pauling对这些结构称之为拉乌斯相却大为恼火，因为C14-MgZn₂及C15-MgCu₂结构是他的学生Friauf在1928年首先确定的，因此他后来称这些合金相为Friauf-Laves相。郭可信在乌布撒拉的几年时间里都是使用X射线粉晶谱做合金相分析。为了弥补在单晶体X射线衍射方面知识的不足，他在1955年11月下旬去荷兰代尔夫特的皇家理工学院跟W.G. Burgers教授做白锡到灰锡的相变。Burgers是金属物理方面特别是金属范性形变的专家，有一些位错的问题搞不清楚。他在美国教水力学的哥哥J.M. Burgers回荷兰度暑假，W.G. Burgers就向他哥哥请教。他哥哥没用多久就搞出那篇以伯格斯回路和伯格斯矢量闻名于世的文章，不过此后他再也没有做过有关位错的工作。白锡是金属，灰锡是金刚石结构，类似半导体，白锡在-13℃转变为灰锡。欧洲教堂中的风琴的乐管都是用锡做的，有一年冬天特冷，白锡中长满了黑斑（灰锡）并且由于体积膨胀而脆裂，称为Zinnpest，Zinn是德文的Tin，pest是黑死病，可译作锡疫。郭可信长出白锡单晶，低温转变成灰锡，再用劳厄法研究两者的取向关系，1956年3月完成一篇论文。郭可信从这项工作中学到一些有关单晶的知识，如劳厄衍射带，这对日后的电子衍射工作很有帮助。

1956年3月郭可信在代尔夫特看到周总理“向科学进军”的动员令，兴奋不已，4月底就乘机经苏联回到阔别九年的祖国，来到刚刚成立两年多的中科院金属研究所（沈阳）。

3.2.2 望洋兴叹读书自娱二十余载^[14, 15]

薄膜衍衬技术是1955年兴起的，由于它能把晶体空间与衍射空间的信息结合起来，非常有生命力，很快就在全世界蓬勃开展起来，广泛用于晶体缺陷和相变的研究。这个时期郭可信已回到国内，看到人家电镜工作如火如荼地开展，自己守着几台苏联生产的落后电镜，开始时心急如焚。

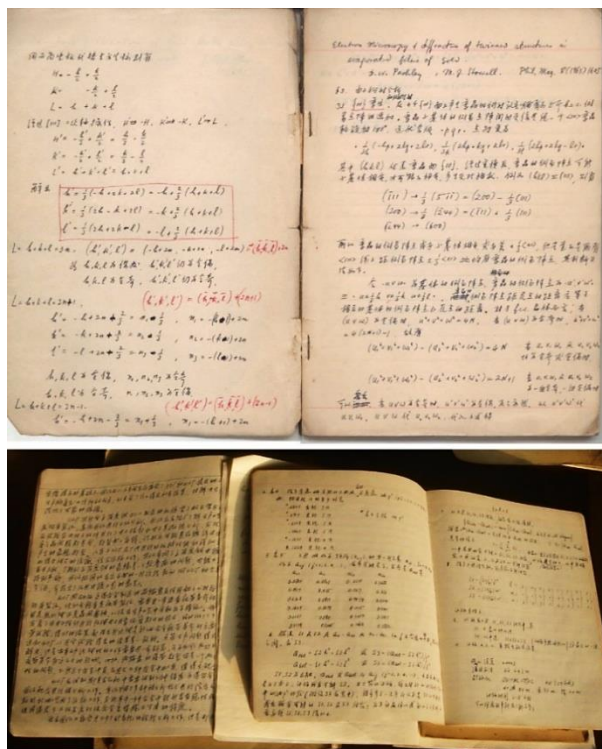
中国第一台电镜其实是英国Metropolitan Vickers生产的，这台电镜的具体来历以及运输纪实我们在第1章中已经有所介绍。1953年钱三强率中国科学院代表团去莫斯科买回了几台苏联生产的仿战前



西门子的电镜。1954 年民德总统皮克送给毛主席一台蔡司生产的静电透射显微镜，安装在物理所。1962 年金属所安装了一台民主德国的磁透透镜电镜。1958 年前国内曾引进一批日本 JEM6, JEM7, JEM150, H10, H11 电镜，分辨率都不错，但是因为没配有双倾台，而国内又无力自己研制，衍射工作还是不能真正开展起来，不过选区衍射的工作可以做了。

自分配到金属研究所工作，直到 1987 年才转到北京电子显微镜开放实验室工作，郭可信前后在沈阳工作 31 年。但即使在文化大革命中，他对合金相理论、晶体的对称理论和电子显微镜技术的学习也从未中断（图 24 为笔记中的部分内容）。在这期间，郭可信除了安排些 X 射线衍射方面的研究课题外，主要是写一些电子衍射几何的教材和阅读一些有关合金结构的文章，如 Frank 及 Frank-Kasper 以及 Pauling 学派关于四面体密堆相的论文。

Frank 早在 1952 年在讨论液体结构时就指出，等径钢球堆在一起得出配位数为 12 的多面体有三种可能性：一是面心立方密堆结构，二是六角密堆结构，三是二十面体。前两种结构是常见的密堆结构，其中除了四面体间隙外，还有体积较大的八面体间隙。后一种密堆结构只有四面体间隙，因此堆垛密度最高，从原子对的 Lennard-Jones 势来看也最低。此外，它与前两种密堆结构相比，对称性最高，也最接近球对称。不过，这种二十面体密堆结构具有五次旋转对称，与点阵的周期平移对称不相容，因此只能存在于液体、非晶态、小粒子、生物大分子当中。在具有平移对称性的晶体中，二十面体单元一定要略加畸变才能相容。后来 Mackay 也在 1962 年讨论了这个问题及五次旋转对称，同时指出二十面体两个顶点间的距离比中心到顶点的距离长约 5%。如果用等径钢球堆砌，在顶点上的 12 个钢球不能两两相接。换句话说，二十面体的表面要有裂隙。但是在两种元素构成的合金中，如一种原子的半径比另一种小 10%，则小原子居于二十面体中心，稍大的原子落在定点，正好满足二十面体的几何要求。如 MnAl_{12} 相，略小的一个 Mn 原子在中心，稍大的 12 个 Al 原子在顶点上，构成一个二十面体单元，这些 MnAl_{12} 单元再放在一个体心立方点阵上，就是 MnAl_{12} 结构。Mackay 后来还在 1982 年进一步研究了二维及三维的五次对称晶体学并得出五次对称的光学衍射图，它是第一个把五次对称引入晶体学的。Frank 和 Mackay 可以说是五次对称的先驱，在实验观察到五次对称之前就预见其存在，令人钦仰。Mackay 还独立地推导出夹角为 72° 及 36° 的菱形单元，此即所谓的彭罗斯拼块。Mackay 是一个兴趣广泛的学者，可借助计算机把英文译成中、日、朝鲜文，在科研上有不少创见，但因无系统著作，英国前首相撒切尔夫人曾为了紧缩教育研究经费让一部分人提前退休，Mackay 就榜上有名，1984 年发现准晶后，他不但保住了职务，还晋升为教授，并



▲ 图 24：郭可信先生的读书笔记（马秀良研究员收藏）



选为皇家学会会员。如果准晶的发现推迟一年，他已提前退休，就不好圆场了。

Kasper是美国通用电气公司的晶体学家，专门研究合金结构，他首先提出四面体密堆相中配位数为12、14、15及16的多面体。所有四面体密堆相都是由这些多面体单元堆砌成的，只是数量及方式不同而已。Frank曾在西班牙看到正方形、五角形、六角形套在一起的阿拉伯图案，并从中得到启发，把四面体密堆相的多面体结构分解成一些单元层，而这些层中原子就坐落在这些多边形连在一起的网络顶点处。1958—1959年，他们把这些结果发表在晶体学报（Acta Cryst.）上，成为这方面的经典著作。美国物理学家，特别是哈佛大学的Nelson学派，称这些结构为Frank-Kasper相。其实这些合金相的晶体结构大都是化学大师Pauling和他的学生Friauf, Bergman, Samson及Shoemaker夫妇测定的。因此，Pauling很不服气，在一次大会上大叫，不应称这些为Frank-Kasper相。不公平的事在科学史上是屡见不鲜的。而这种偏见则是由于物理学家和化学家间彼此不了解造成的。

Pauling凭直觉“破译”了不少晶体结构，其中最出名的就是 $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ 。他在体心立方点阵的顶点上先放一个空心的二十面体，再在20个三角形上放20个原子构成有十二个正五角形的五角十二面体；再在这12个正五角形中心上放12个原子就构成由30个菱形构成的三十面体；每个菱形的两个三角形上放2个原子共60个原子就构成一个由正五角形和正六角形的有如C60一样的多面体，有如足球一样；再在正五角形及六角形上放一个原子就构成大三十面体；所有这些壳层都满足五次对称要求。这些大三十面体的体心立方排列就是 $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ 的结构，他们用这个模型计算出的X射线衍射强度与实验观察结构相符，于1957年发表在Acta Cryst.上^[20]。

3.2.3 卷土重来更上一层楼——“中国相”的发现

1978年后，先是恢复研究生招生，接着是科学技术变成了生产力，郭可信等再度酝酿引进新的电子显微镜。这一年，分别以藤本及桥本初次郎率领的两个日本电子显微学访华团来访，吹了不少高分辨电子显微镜（HREM）的风，接着1979年诺贝尔研讨会选中了以HREM作为主题。这样，中科院就决定引进两台JEM200CX型高分辨电镜，一台放在金属所（沈阳），一台放在物理所（北京），1982年安装就绪。后来中国科技大学、南京大学、浙江大学、上海硅酸盐研究所等先后引进近10台JEM200CX，不过大都是分析型的样品台。

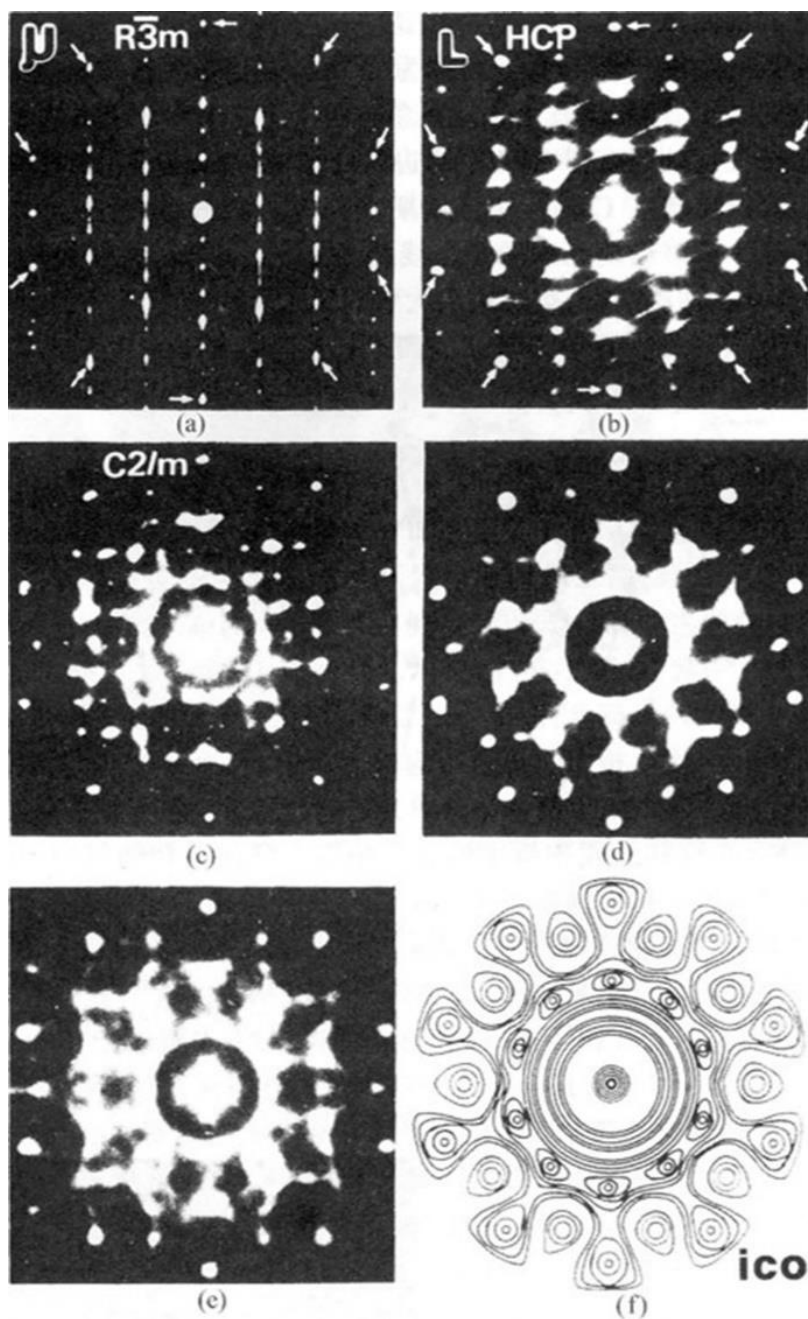
当时郭可信从四面八方召来的研究生不少都集中在沈阳这台JEM200CX上做高分辨工作。大家排队一天三班倒使用这台电镜，实验室在夜里总是灯火辉煌，热闹非常。据统计，那几年这台电镜加高压的运转时间每年多达5000多小时，平均每天工作十几个小时，几乎每天都会有一些新结果。郭可信与大家一起忘我的工作，经常与大家讨论实验现象和新的研究结果（图25）。与基础研究告别了四分之一世纪，一时不知从何下手，于是他们就在材料科学这个战场上摆开一个宽广的战线。从合金、半导体、氧化物、催化剂、矿物到有机化合物什么都做。后来逐渐集中到Frank-Kasper相上，一则样品易得，二则结构花样多，三则中年骨干叶恒强及李斗星先后到美国亚利桑那州立大学（ASU），比利时安特卫普（Antwerp）大学，瑞典Lund大学学习。1984年夏叶恒强和李斗星在镍基和铁基高温合金中发现了四面体密堆相（在高温合金界称拓扑密堆相，在物理界称Frank-Kasper相）的畴结构。拉乌斯相和 μ 相中不同相畴间的五角



反棱柱（二十面体去掉上下两个五重顶）有相同取向，于是他们连续写了3篇论文投英国哲学杂志（Philosophical Magazine）。到了这年秋天，王大能在叶恒强指导下发现了一个新的四面体密堆相-C相，其电子衍射图的中心部份由周期的斑点构成一个二维点列，周围有10个呈五次旋转对称的斑点。随之发现拉乌斯相和 μ 相的电子衍射图也有此现象。中间的二维点列是晶体衍射的正常现象，周围的10个五次旋转对称的斑点是反常现象，这是实验观察上



▲ 图 25：郭可信在与叶恒强、杨奇斌讨论（1987 年辽宁日报）



的一个突破，值得进一步推敲，上升为理性认识。经过认真分析，认为这是这些合金相中的不同相畴（取向差为 72° ）中的五角反棱柱有相同取向的缘故。为了验证这个假想，他们计算了单个五角反棱柱的傅里叶变换，得出的最外圈的10个呈五重旋转对称光学衍射斑点与实验观察得到的周围的10个电子衍射斑点相重。1984年底写了一篇“正空间与倒易空间中的五重对称”（图26），投寄给国际超显微学期刊（Ultramicroscopy），于1985年刊出[21]。

◀ 图 26：四面体密堆相的电子衍射图（叶恒强等[21]）。(a) μ 相；(b) 拉乌斯相；(c) C 相的电子衍射图；(d) 这些合金相的纳米畴的衍射图；(e) 由(a)，(b)，(c)叠加成的电子衍射图；(f) 单个二十面体的傅里叶变换。



叶恒强，1940 年 7 月生，广东省番禺市人。中国科学院院士。1963 年毕业于北京钢铁学院（现北京科技大学）。1967 年中国科学院金属研究所研究生毕业。曾在美国、比利时、日本等从事访问研究。曾任金属研究所副所长、所长、兼国家自然科学基金会委员、国家 973 计划顾问组成员、国务院学位委员会学科评议组第三、四、五届成员、中国电子显微学会理事长（2000—2004）。作为我国最早从事固体原子像的研究者之一，对固体材料结构与缺陷进行了深入的研究。曾四次获国家自然科学基金（1982 年三等奖，1987 年一等奖，1989 年四等奖，1997 年四等奖）。1994 年获中国电子显微学会钱临照奖。1996 年获何梁何利科学与技术进步奖。1991 年增选为中国科学院学部委员（现称院士）。



▲ 图 27：叶恒强院士

此外，他们发现由不同四面体密堆相的纳米畴给出的电子衍射图中竟没有显示周期晶体结构的二维周期衍射点列，所有衍射斑点都呈五次旋转对称，因此也是非周期性的。这一现象引起他们很大的兴趣，一些合金熔化后再急冷凝固，会不会得到单个的五角反棱柱呢？为此，最好选一种既与四面体密堆相的成分相近又有生成非晶态倾向的合金。郭可信就此事与当时正在做非晶态晶化的吴玉琨和黑祖琨研究员讨论，决定用 Ti_2Ni 及 ZrNi 合金做这个实验。当时 1980 级

金属所研究生张泽（图 28）正在做 $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{Ni}$ 晶体结构的硕士学位论文，于是郭先生就安排由张泽做 $(\text{Ti}, \text{V})_2\text{Ni}$ 合金急冷凝固的研究；由 1983 级研究生蒋为吉（郭可信在上海交通大学的研究生）做 ZrNi 合金急冷凝固的研究。



◀ 图 28：研究生时代的张泽（左一）

张泽，1953 年生于天津市。中国科学院院士。1969 年到内蒙古上山下乡插队。1980 年毕业于吉林大学物理系。1987 年在中国科学院金属研究所获博士学位。之后一直在科学院和高等院校从事基础科学研究工作，曾在德国、比利时、美国从事访问研究。1987 和 1990 年分别晋升为副研究员和研究员。全国政协第九届、第十届、第十一届委员。张泽院士曾任国家重大基础研究项目（973）首席科学家、国家自然科学基金委员会数学物理科学部第四届专家咨询委员会委员、亚太地区显微学会理事长、中国分析



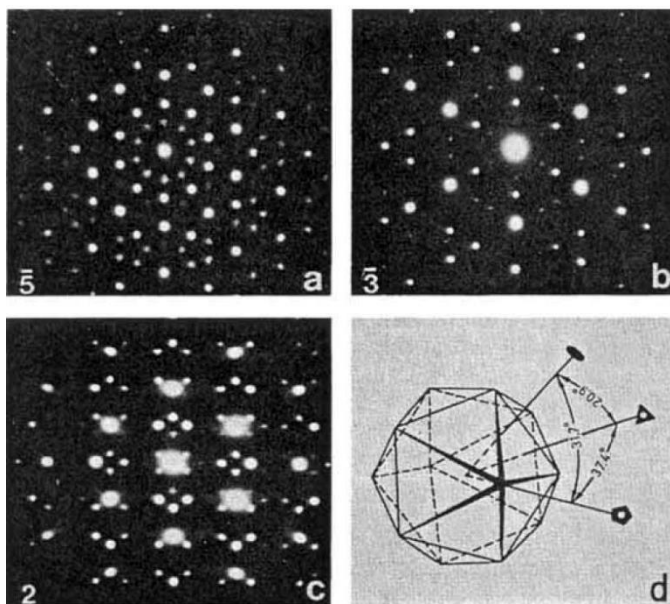
测试协会理事长、中国电子显微镜学会理事长、中国发明学会副理事长、中国创新方法研究会副理事长。曾任中国科学院北京电子显微镜开放研究实验室主任、亚洲晶体学会主席、国际晶体学会执委，中国物理学会、中国材料研究学会副理事长、中国晶体学会常务理事、中国科协党组成员、书记处书记等职务。现任浙江大学学术委员会主任。

到了 1984 年底，张泽得到了 Ti_2Ni 的五次旋转非周期电子衍射图，与他们预期相符。蒋为吉也得到了一种五次旋转对称的电子衍射图，但高分辨电子显微像指出它是正交 ZrNi 相的五次旋转孪晶。

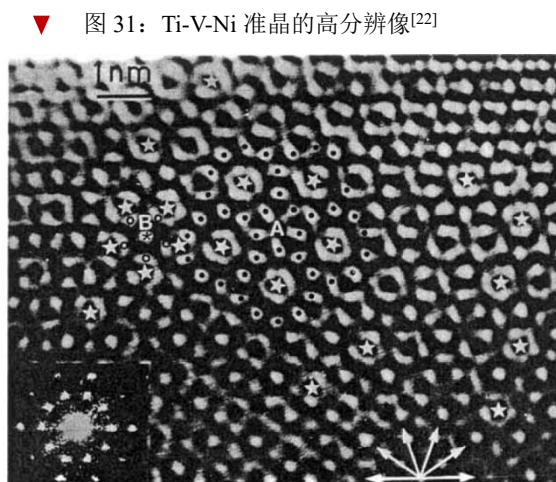
1985 年春节期间，张泽去南京探亲，郭先生就安排他在春节后去上海硅酸盐研究所做大角度倾转电子衍射实验。就在这期间（3 月 13 日），郭可信在北京钢铁学院的研究生邹进寄来 Shechtman 等人于 1984 年 11 月 12 日在《物理评论快报》上发表的论文“一种具有长程取向序而无周期对称的金属相”的复印件。这篇文章中的合金是 $\text{Al-16 at. \% Mn}$ ，急冷凝固后给出五次、三次、二次电子衍射图，而这些五次轴、三次轴、二次轴间的角度关系满足二十面体点群 235 的要求。郭可信及时把这些情况告诉了在上海的张泽，于是也得到类似的电子衍射结果（图 30），相应的高分辨如图 31（经过邹本三同志做过图像处理）所示。



▲ 图 29：张泽院士



◀ 图 30：Ti-V-Ni 合金中准晶的电子衍射图^[22]



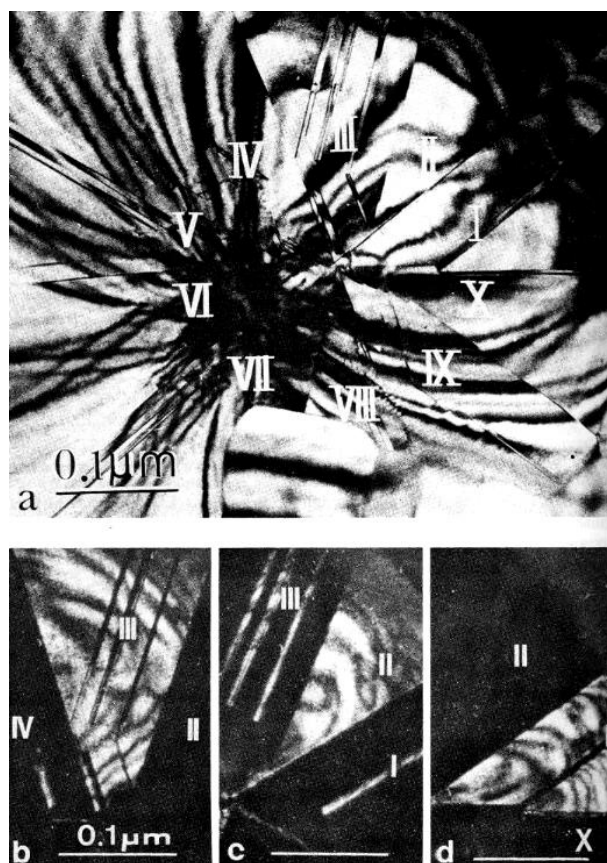
▼ 图 31：Ti-V-Ni 准晶的高分辨像^[22]

显然，Shechtamn 等与郭可信研究团队做的是同一类实验，前者用的是 Al-Mn 合金，而郭可信团队用的是 Ti-Ni 合金。

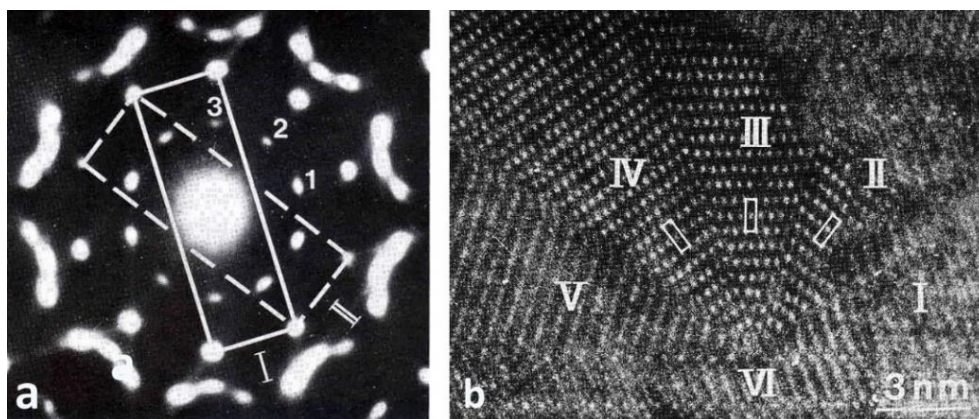
值得指出的是，郭可信团队发现 Ti-Ni 准晶的过程中并没受到五次孪晶这种想法的干扰，因为蒋为吉同时已经得到 Zr-Ni 十次孪晶（图 32），它的高分辨像（图 33）与张泽得到的 Ti-Ni 准晶的高分辨像

(图 31) 不一样。前者显示取向差为 72° 的 5 个二维周期分布的像点, 后者是呈五次旋转对称的非周期分布的像点。

郭可信等写了题为“一种新的具有 $m35$ 对称的二十面体准晶^[22]”和“急冷 Ni-Zr 合金的十次孪晶^[23]”两篇简报在 1985 年的同一期 *Philosophical Magazine A* 中刊出。两相对应, 说服力很强。Shechtman 的合作者 Cratias 称 Ti-Ni 准晶为“中国相”, 并邀请郭可信去参加他在法国组织的第一届国际准晶会议, 报告题目是“From Frank-Kasper Phases to Quasicrystal”, 说明郭可信团队发现的准晶是研究四面体密堆合金相的直接结果, 同时指出准晶与四面体密堆合金相都是由二十面体原子团簇构成的, 只不过它们在准晶中呈非周期排列, 而在四面体密堆合金相中呈三维周期性排列。后来的工作证明这个观点是正确的。1987 年, 郭可信、叶恒强、李斗星、张泽和王大能因“五次对称性及 Ti-Ni 准晶相的发现与研究”而获第三届国家自然科学一等奖。



▲ 图 32: Zr-Ni 十次孪晶的衍衬分析^[23]



◀ 图 33: Zr-Ni 十次孪晶的电子衍射图 (a) 及五次孪晶的高分辨像 (b)^[23]

1987 年 3 月, 张泽完成了用英文撰写的博士学位论文。4 月, 钱临照、师昌绪、冯端、李林、林兰英、章综、柯俊七位学部委员 (现称院士) 参加并通过了张泽的博士论文答辩。这个答辩委员会的阵容在今天看来依然是空前罕见的。

既然张泽在急冷的 Ti_2Ni 合金中得到二十面体准晶, 与 $\eta-Ti_2Ni$ 具有相同结构的 $\eta-Ti_2Fe$ 的合金是否也能通过急冷凝固得到准晶呢? 董闯等^[24, 25]的研究结果证明这种设想是正确的。董闯等在急冷凝固的 Ti_2Fe 合金中观察到 Ti_2Fe 二十面体准晶与 $B2-TiFe$ 相的共晶组织, 说明 Ti_2Fe 准晶直接从熔体中结晶生成, 最后凝固的是六角密堆 $\beta-Ti$ 及体心立方 $\alpha-TiFeSi$ 。

董闯, 1963 年 6 月生, 博士。1984 年本科毕业于大连工学院后, 师从郭可信先生攻读硕士研究生,



1988 年赴法留学，1991 年获法国南锡矿业学院博士。1994 年 4 月回大连理工大学工作并聘为教授，1996 年获国家杰出青年科学基金资助。1998 年 3 月起担任国家重点联合实验室主任，2005 年被聘为长江教授。2019 年起加入大连交通大学，任校学术委员会主任。专著有《准晶材料》^[26]等。

在张泽等人发现 Ti_2Ni 和董闯等人发现 Ti_2Fe 二十面体准晶的启发下，美国学者 K. F. Kelton 及其合作者从 1988 年起对二元及三元 $\text{Ti-TM}(\text{Si})$ 准晶开展了系统研究。他们除了在急冷凝固的 Ti_2Co 及 Ti_2Mn 合金中发现二十面体准晶外，还在 Ti-TM ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}$) 等急冷凝固的合金中观察到二十面体准晶与 α 相共存^[27-29]。

1987 年夏第二届国际准晶会议在北京召开，从一个侧面说明中国科学家的准晶研究当时已经得到国际上的承认。图 35 是 Shechtman 参加第二届准晶大会时的照片。

► 图 35：1987 年 Shechtman 在北京参加第二届准晶会议的照片（感谢俞大鹏院士提供）



▲ 图 34：董闯教授

为什么郭可信领导的团队能在 1985 年在金属研究所发现准晶呢？如上所述，这是在研究高温合金中的四面体密堆合金相（拉乌斯相， μ 相等）时偶然观察到五次旋转对称的。其实这里面也是有必然性的。德国的准晶学家 Kunt Urtan 在 1986 年见到郭可信时曾说：“看到你们在 1985 年发表的那三篇关于五角四面体密堆相的论文中，对畴结构的详尽论述，就会理解为什么你们会发现五次旋转对称和二十面体准晶了”。那时，发展高温合金正是金属研究所的一个研究热点。为了提高使用温度，措施之一就是增加 Ti 、 Al 、 Mo 等合金元素的含量，伴随而来的后果就是容易出现片状 σ 、拉乌斯等脆化相。这就为随后的研究提供了大量的素材。国外首先发现的 Al-Mn 及 Al-Li-Cu 准晶也是发展高强超轻铝合金的附产物。此外，无论在理论上还是在实验方面都有储备。郭可信在五十年代初曾研究过拉乌斯相、 η 碳化物、 $\beta\text{-Mn}$ 结构、 σ 相等，它们分别是五次对称二十面体准晶、八次对称二维准晶、十二次对称二维准晶的近似晶体相。换句话说，这些合金相中的原子团簇与相应的准晶中的原子团簇相同或类似，这些经验的确有助于后来的准晶研究。另外，金属研究所在急冷凝固制造非晶合金方面也有便利的实验设备和一支科研队伍，为准晶研究提供了方便。准晶研究需要三个方面知识的结合：合金学、晶体学、电子显微学。郭可信带领的团队正好在这三方面都有所储备，因此才能在准晶研究中得心应手，左右逢源。

3.3 Shechtman 与郭可信的交往

为纪念准晶发现 25 周年，2007 年国际准晶会特别选在二十面体准晶发现人 Shechtman 的家乡特拉维夫举行。大会上 Shechtman 讲述他与郭可信的交情（图 36）。他说他与先生多年来一直有学术上的交



▲ 图 36: Shechtman 在 2007 年准晶会议上介绍郭可信在准晶研究领域的特殊贡献（王宁教授提供）。



▲ 图 37: (a) 1987 年 Shechtman 在北京参加第二届准晶会议时与郭可信的合影，郭可信（左二），Shechtman（左三）。(b) 1999 年在斯图加特举办的第七届国际准晶大会的合影，Shechtman（第一排右一），郭可信（第一排右二）。

流，图 37 为 1987 年第二届和 1999 年第七届准晶大会上他们的合影。他仍然珍藏着当年郭可信送给他并与他讨论过的五次孪晶的照片。那张照片在当时很使他惊奇。他感到最遗憾的是 2006 年秋天去北京，因郭可信病重而没能拜访，失去了一次宝贵的见面机会，也因此成为永别。在大会的闭幕晚宴上的发言中，他讲起了第一次来中国的经历。他特别佩服郭可信的神通广大。他说 1987 年第一次在北京召开的准晶大会，所有准晶领域的重要学者都云集北京参加这次盛会，因为当时中国与以色列的外交关系等原因，唯独这位准晶发现人不能参加，他当时在美国国家标准局工作，他无法得到中国的签证。当时部分外国专家有意发起抵制这次北京准晶大会。正当 Shechtman 感到非常失望的时候，他接到了中国使馆的电话，郭先生已经帮他搞定了外交上的问题。当他兴高采烈带着夫人去办签证时，问题又来了，大使馆只能先给他一个人的签证。当然没过很久，使馆便通知他去拿两个人签证，他夫人的签证也是经过郭可信出面才搞定。

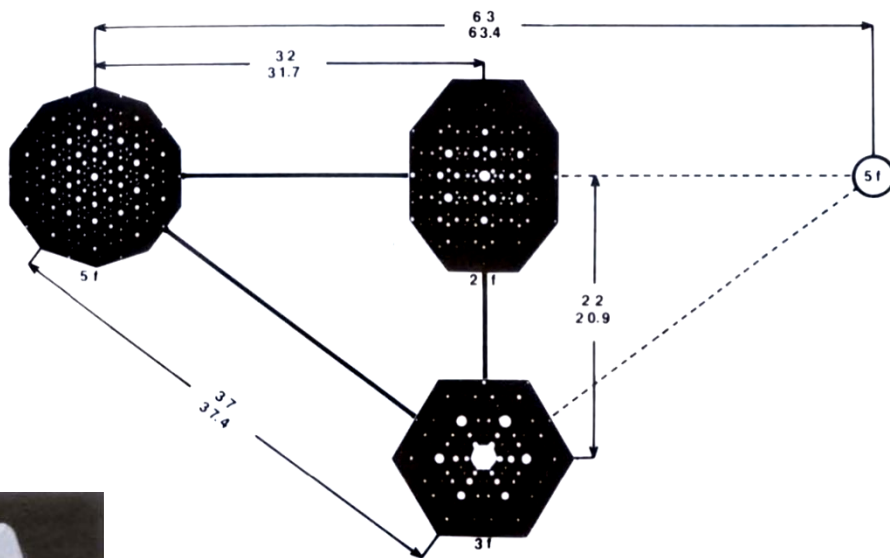
3.4 视而不见者的遗憾

1984 年 11 月 4 日，也就是 Shechtman 那篇经典论文还没有正式发表的时候，美国伊利诺斯大学冶

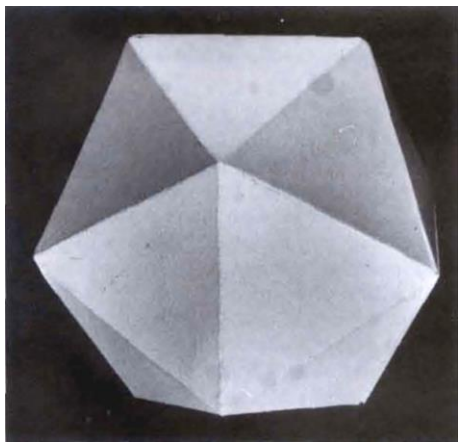


金系两位学者 R.D.Field 和 H. L. Fraser 联名投寄到 Materials Science and Engineering 一篇论文，题目是“Precipitates possessing icosahedral symmetry in a rapidly solidified Al-Mn alloy”^[30]。文章在摘要中这样写到：我们在急冷 Al-15 wt.% Mn 合金中观察到一个析出相。这个析出相明显具有二十面体对称性。我们提出了一个孪晶模型来解释了这一奇特的现象，而且理论模拟与实验结果吻合很好。

咳，终身遗憾呀！这不就是 Shechtman 发现的那个二十面体准晶吗？合金的制备方法以及电子显微学实验方法与 Shechtman 几乎完全相同，而且得到的电子衍射图及其角度关系也一模一样（图 38）。假如他们不给出孪晶模型（图 39）而只简单地报道一个具有二十面体对称的新物相，那不就是与 Shechtman 相互独立的发现了吗？



▲ 图 38: R. D. Field 和 H. L. Fraser 在 Al-15 wt.% Mn 合金中得到的析出相的电子衍射图，该相具有二十面体对称性^[30]



◀ 图 39: R. D. Field 和 H. L. Fraser 利用二十面体模型解释他们的新发现，认为奇异的电子衍射图源自一个菱方相的 (111) 多重孪晶^[30]。

3.5 关于准晶体的大辩论

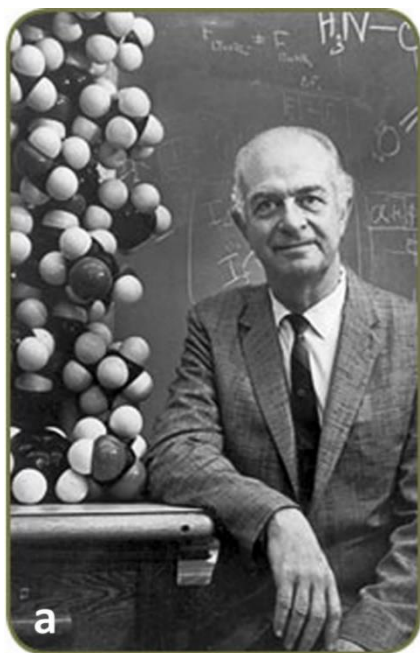
1984 年准晶体的发现，破除了“几百年来关于晶体必须具有周期性，因而不可能存在五次旋转对称的信条”。于是，挑战当时主流科学权威的 Shechtman 遭遇到来自主流科学界、权威人物的质疑和嘲笑也是可以预见的。

发现“准晶体”后，Shechtman 花费了好几个月的时间，试图说服他的同事，但一切均徒劳，没人认同他的观点。不仅如此，他还被“请”出他所在的研究小组。无奈，Shechtman 只有返回以色列，但仍然四处寻求将“准晶体”的研究成果公开发表。“当我告诉人们，我发现了准晶体的时候，所有人都取笑我”，Shechtman 在一份声明中说。

两次诺贝尔奖获得者 Linus Carl Pauling 便是准晶反对派的主角。



Linus Carl Pauling, 美国著名化学家, 量子化学和结构生物学的先驱者之一。他被认为是 20 世纪最伟大的化学家, 科学史上罕见的天才。在诺贝尔奖一百年的历史中, 能够两次获奖的只有四个人, Pauling 是其中之一; 而能够两次独自获得诺贝尔奖的, 就只有 Pauling 一个人了。他因阐明了化学键的本质和分子结构的基本原理(图 40a)而获 1954 年度的诺贝尔化学奖。Pauling 是“主张自由表达信仰的理想主义者”和激进的社会活动家, 因致力于核武器的国际控制和发起反对核试验的运动(图 40b), 获得了 1962 年的诺贝尔和平奖。所以, 他既是伟大的科学家又是和平战士。Pauling 曾被英国《新科学家》周刊评为人类有史以来 20 位最杰出的科学家之一, 与牛顿、居里夫人及爱因斯坦齐名。然而, 路透社在报道 Pauling 逝世的消息时却说, 他是



“20 世纪最受尊敬和最受嘲弄的科学家之一”。 ▲ 图 40: Linus Pauling (1901-1994) (a) 化学家; (b) 和平主义战士。

1901 年 2 月 28 日, Pauling 出生在美国俄勒冈州波特兰市 (Portland, Oregon)。幼年聪明好学, 酷爱化学。1917 年, Pauling 以优异的成绩考入俄勒冈州农学院 (Oregon Agricultural College) 化学工程系, 他希望通过学习大学化学最终实现自己的理想。1922 年, Pauling 以优异的成绩大学毕业, 同时, 考取了加州理工学院的研究生, 导师是著名化学家 Roscoe G. Dickinson。他的导师擅长物理化学和分析化学, 知识非常渊博。对学生循循善诱, 为人和蔼可亲, 学生们评价他“极善于鼓动学生热爱化学”。1925 年, Pauling 以出色的成绩获得化学哲学博士。他在博士期间系统地研究了化学物质的组成、结构、性质三者的联系, 同时还从方法论上探讨了决定论和随机性的关系。他最感兴趣的问题是物质结构, 他认为, 人们对物质结构的深入了解, 将有助于人们对化学运动的全面认识。Pauling 获博士学位以后, 于 1926 年 2 月去欧洲, 在索末菲 (Arnold Sommerfeld) 实验室里工作一年, 然后又到玻尔 (Niels Bohr) 实验室工作了半年, 还到过薛定谔 (Erwin Schrödinger) 和德拜实验室。在此期间的学术研究, 使 Pauling 对量子力学有了极为深刻的了解, 坚定了他用量子力学方法解决化学键问题的信心。Pauling 从读研究生到去欧洲游学, 所接触的都是世界第一流的专家, 直接接触科学前沿问题, 这对他后来学术成就的取得是十分重要的。他所撰写的《化学键的本质》被认为是化学史上最重要的著作之一。他以量子力学入手分析化学问题, 结论却以直观、浅白的概念重新阐述, 即便未受量子力学训练的化学家亦可利用准确的直观图像研究化学问题, 影响至为深远, 比如他所提出的许多概念: 电负度、共振论、价键理论、混成轨域、



蛋白质二级结构等概念和理论，如今已成为化学领域最基础和最广泛使用的观念。

他提出了维生素作用的新观点，尤其是主张超大剂量服用维生素 C。Pauling 在晚年突然对医学萌发了兴趣，致力于“营养保健”的研究，创建“正分子医学”，鼓吹每天服用大剂量（1 克以上）的维生素 C 可以预防感冒和癌症。据说他本人身体力行，每天至少服用 12 克维生素 C。1994 年他以 93 岁高龄去世，死因恰恰是他想极力预防的癌症——前列腺癌。他所提倡的维生素 C 疗法在主流医学界遭到了毫不留情的批评，被认为是无稽之谈，视为江湖医术，但是在民间却有众多信奉者，这当然完全归功于 Pauling 作为诺贝尔奖获得者的崇高声望。

晚年时候，在“准晶发现”的论战中，作为最有代表性和最权威的反对者，Pauling 认为准晶是“胡说八道（Nonsense!）”^[31-33]，并利用自己的特殊身份在《美国科学院院刊》上连发檄文反对准晶^[34-36]。他坚信晶体具有周期性一说，因此就不能接收五重对称，尽管早期 Pauling 和他的学生测定了很多二十面体单元的结构，特别是 Frank-Kasper 相，而且他还用四层二十面体对称壳层模型确定了 $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ 的结构，可谓搞了一辈子的五次对称结构单元而且是贡献极大的人。“Pauling 公开说：Shechtman 在胡言乱语，根本没有什么准晶体，只有准科学家（*There is no such thing as quasi-crystal. There is only quasi-scientist.*）”，Shechtman 回忆说。对此，准晶的支持者写了一组题为“Pauling 的模型不被广泛接受”的文章^[37]。

《公正的科学》及《通往斯德哥尔摩之路》等系列作品的作者匈牙利布达佩斯技术与经济大学化学系豪尔吉陶伊（István Hargittai）教授曾对许多著名科学家进行过访谈。下面是他在对 Shechtman 访谈中，Shechtman 告诉他的一些鲜为人知的细节^[9]。

当 Pauling 听说我们发现准晶之后，曾给我写了封信希望索取一些数据和资料。我随后把相关材料寄给了他。收到后 Pauling 又来信并有几分抱怨，说我提供给他的一些信息是不对的。尽管如此，我还是继续给他提供电镜照片及其他数据，而且还专门为他写了一个短文。最后他回复道：是呀，你做的很好，但我就是不能同意你的解释。

我曾经专门拜访过他，给他看相关实验结果，而且做了一个针对一个人的长篇讲座。他提了许多问题，我一一做了回答，他非常否定，就是不肯相信我的结果。我给他看对我来说已经有定论的实验结果，他说：“我不知道你是怎么做的”。

如果是一个学生对我怎么说，我也许会说：不知道请回去看书。但是，现在站在我面前的是曾经写书的大化学家、诺贝尔奖得主 Pauling 教授。

在我离开之前，我跟他说，如果有朝一日你改变注意，同意我的观点，请发表出来，让大家都知道。

我们经常在会议上见面，每次见面都很愉快，我们还互相邀请吃饭。一些人看到我们俩在一起，似乎等待着看我们如何吵架，但是我们谈得很高兴。我们在很多议题上有共同语言，例如，我们都认为维生素 C 对人体是很重要的，但我们不谈论准晶。

有一次，我参加一个由美国化学学会组织的他在 Stanford 的讲演。他看起来既向一个政治家又象一个牧师。他具有那种能够呼风唤雨的领导者的素质，享受着台下听众对他的崇拜。听众对他的报告没有任何疑问。



他在讲演中提到了准晶，他把准晶说的一无是处。我静静地坐在台下，当然没有人认识我。在他解释二十面体准晶相的时候，他给出了一个被普遍认为是错误的孪晶模型。他在报告中提到了我的名字，但是他不知道我就坐在下面。我曾转头对身边的一位男子说：“噢，他错了”。那位男子说：“什么？”。我重复道：Pauling 说的不对。这为男子大声吼起来：什么？他的样子似乎要打我。

1987 年我来中国参加第二届国际准晶会，遇见了 Pauling 的几个弟子。他们或者单独或者几个人一起对我说，Danny，我们知道你是对的。我说，嗨，这很重要，我希望你们用文字来表达。但是他们说，我们永远也不会写出来，因为那样会毁掉我们的 Linus (Pauling)。他相信我们，我们不能背叛我们的大师。我听后感觉很差，我认为科学不应该这样做。

一次，Pauling 在给我的信中建议我们一起写篇文章以便停止我们之间的分歧。我回信道：如果能和你一起发表文章我会很荣幸，但是我们必须首先在基本原则上一致，那就是准晶是存在的，准晶不是孪晶。他又给我回信说道：看来我们一起写文章还为时太早。

按照 Max Planck 的说法，一个重要的科学创新很少是由反对者逐渐地改变看法而得到普遍认可。通常是反对者逐渐死去，而新生一代从一开始就熟悉这个观点。

我的情况和 Max Planck 有些不同。第一个相信我并愿意和我合作的是晶体学家 I. Blech 教授，他的贡献巨大。1984 年春，我曾一度感觉到我们俩在与整个世界作对。后来，J. Cahn 和 D. Gratias 加入其中，情况有了巨大的变化。有了这些支持者（其中有些人曾经是极力反对的），大家逐渐认可准晶是客观存在的。

Pauling 对准晶的质疑直到他 1994 年去世。

1984 年 11 月 12 日，Shechtman 等人在一篇题为《具有长程有序而无平移对称序的金属相》的论文^[7]中，报道了他们在急冷凝固的 Al-14 at.% Mn 合金中发现了一种具有包括五次旋转轴在内的二十面体点群对称的合金相，并称之为二十面体相，这揭开了准晶研究的序幕。准晶体或准晶 (Quasicrystal) 是准周期晶体 (Quasiperiodic Crystal) 的简称^[10]，这个名词是由准晶格 (Quasilattice)^[12]一词衍生得出的。众所周知，五次旋转与周期晶格是不相容的，而晶体学的一个传统概念就是晶体应该具有周期性，尽管从来没有人证明过这是晶体的必要条件。因此，五次旋转在晶体学中一直被称为“非晶体学的 (Non-Crystallographic)”或“禁止的 (Forbidden)”旋转对称。由此我们可以理解为什么 Shechtman 等的这篇论文有如一石激起千层浪，立即在与晶体及晶体学有关的各个学科中产生轩然大波。英国《自然》周刊报道这一发现时用的标题是《面对五次对称吗？》^[38]，另一家学术周刊用的标题是《晶体学定律的瓦解》^[39]，而诺贝尔化学奖得主 Pauling 则嗤之为“胡说八道”^[33]。

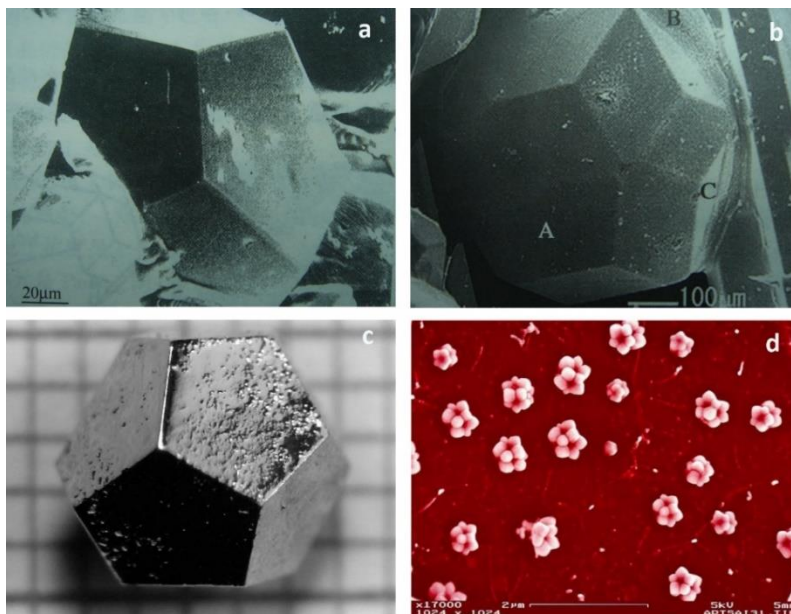
40 年来的研究证明，随着准晶研究的深入开展，晶体学不但没有瓦解，反而更加丰富了，不仅包括周期性晶体，还包括种类繁多的非周期晶体，准晶也在其中。国际晶体学联合会下设的非周期晶体学术委员会在 1992 年建议，将晶体的定义改为“晶体是能给出明锐衍射的固体，非周期晶体是没有周期平移的晶体 (Any substance is a crystal if it has a diffraction pattern with Bragg spots)”^[40]。这样，就把准晶也包括在晶体的范畴中了，属于没有周期平移的晶体。

二十面体准晶不仅可以在急冷合金中生成，还可以在一些二元及三元合金系中以热力学稳定的形式



存在。除 Al-TM（过渡族金属）合金外，在 Ti-Zr-Hf；Ga-In；Mg-Zn-RE；Ni, Fe, Pd, Ag 基合金也都观察到二十面体准晶。目前已有近百种成份合金中发现有二十面体准晶，其中近五十种是热力学稳定的。

1985 年第一个被发现的稳定的二十面体准晶相是 $T_2\text{-Al}_6\text{Li}_3\text{Cu}$ 相^[41]。实际上这是“再发现”，因为早在 1955-1956 年 T_2 相就已出现在 Al-Li-Cu 三元平衡相图中了^[42]。同样，1987 年旅日台湾学者蔡安邦（A. P. Tsai）博士报道的 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 合金中的二十面体稳定准晶^[43]，其实早在 1939 年就出现在相图中了^[44]。稳定准晶的发现使得人们可以通过缓慢冷却的方式获得一定尺寸的准晶单晶体。图 41 分别是稳定的 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 二十面体准晶的正五角十二面体形貌(a)，稳定的 $\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Cu}$ 二十面体准晶的菱面三十面体生长形貌(b)，Ho-Mg-Zn 准晶的正五角十二面体形貌(c)以及 Al-Mn 准晶所展示出的五瓣花朵状形貌(d)。



▲ 图 41: (a) 稳定的 Al-Fe-Cu 二十面体准晶的正五角十二面体生长形貌^[43]；(b) $\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Cu}$ 二十面体准晶的菱面三十面体生长形貌^[45-47]；(c) 单个晶粒的 Ho-Mg-Zn 准晶形貌像，其边长为 2.2mm，清晰的显示了五边形的面及十二面体的形貌^[48]；(d) Al-Mn 准晶 SEM 像，展示出准晶具有的五瓣花朵状，蔡安邦教授拍摄。

3.6 二维十次对称准晶的发现

3.6.1 Al-Mn 合金中二维十次旋转对称准晶的发现

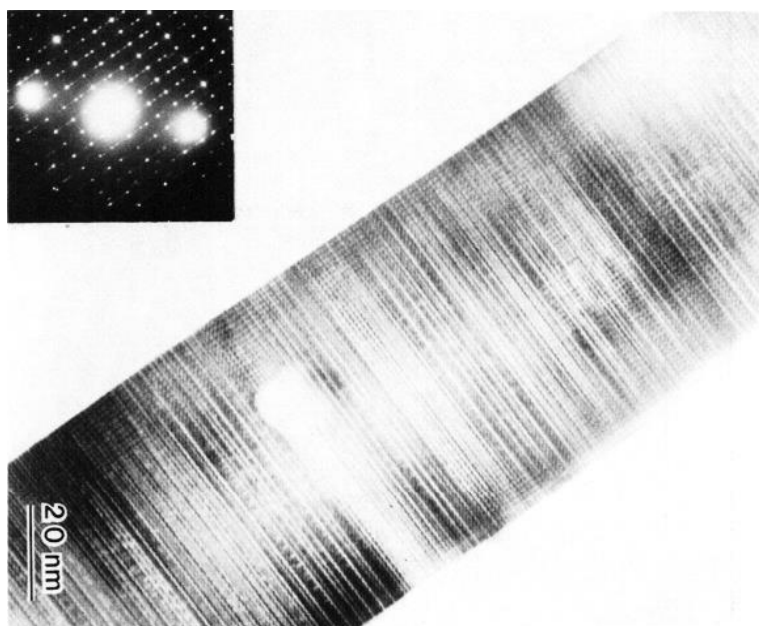
这次，Shechtman 却视而不见，错失一个新的重大发现！其合作者来自前苏联的年轻人 Leonid A. Bendersky 在毫无征兆的情况下捷足先登！独自赢得了另一波鲜花、掌声...

Shechtman 在 Al-Mn 合金中不仅发现了二十面体准晶，同时也发现了另外一个新物相，并命名为“T 相”。Shechtman 与美国国家标准局冶金部的另外两位同事 Schaefer 和 Biancaniello 联名写了篇文章于 1984 年 11 月发表在《冶金会刊》(Metallurgical Transaction A) 上。他们在文章中对“T 相”(图 42)是这样描述的：“这个相通常呈长条状，具有高密度的层错结构，其晶体学特征尚没有完全确定出来...”^[49]。

同一时期，印度理工学院冶金系的四位学者 Chattopadhyay、Ranganathan、Subbanna 以及 Thangaraj 也在利用电镜观察急冷的 Al-14 wt.% Mn 合金。他们验证了二十面体准晶，同时也发现“T 相”与二十面体准晶共存在同一个样品里面^[50]。虽然，这四位学者在 1985 年初把相关结果发表在 Script Metallurgica 上，但对于那个“T 相”没有做太多的解释。



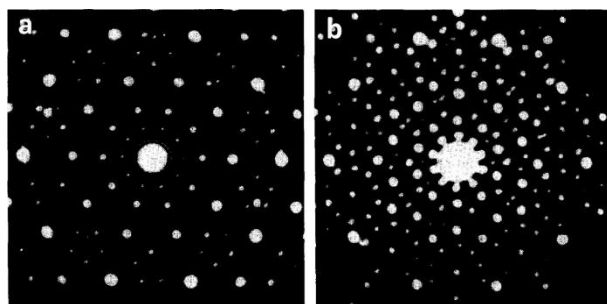
Shechtman 在美国国家标准局工作期间，有一个以色列理工学院的校友与他共事。这个人叫 Leonid A. Bendersky (图 43)。



▲ 图 42: Al-Mn 合金中 T 相, 复杂缺陷垂直于它的长轴方向从而导致了复杂的衍射花样^[49]。

Leonid A. Bendersky 于 1970 年毕业于前苏联列宁格勒大学物理系。他的博士学位是在以色列理工学院材料工程系获得的, 是 Shechtman 的真正的校友。1983 年, 他到美国国家标准局的冶金学实验室从事快速凝固及金属间化合物的研究。

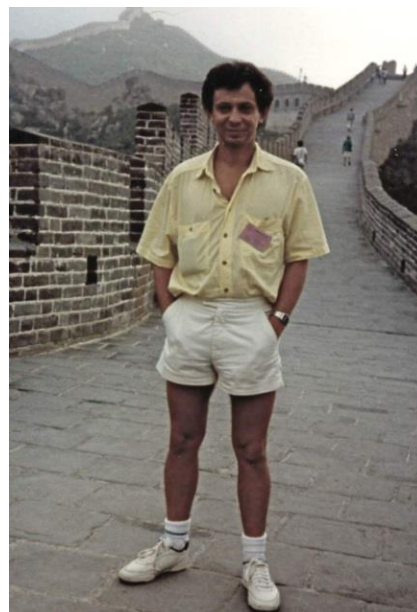
由于和 Shechtman 属于一个研究团队, 因此他们时常联名在一起发表论文。其中有一篇文章就是关于 Al-Mn 合金中的“T 相”, 于 1985 年 4 月 29 日投寄给 *Script Metallurgica*。这篇文章中 Bendersky 是第一作者, Shechtman 是六个作者中的最后一位^[51]。他们发现“T 相”与二十面体准晶通常共生在一起, 而且, 两者具有相似的电衍射图 (图 44)。



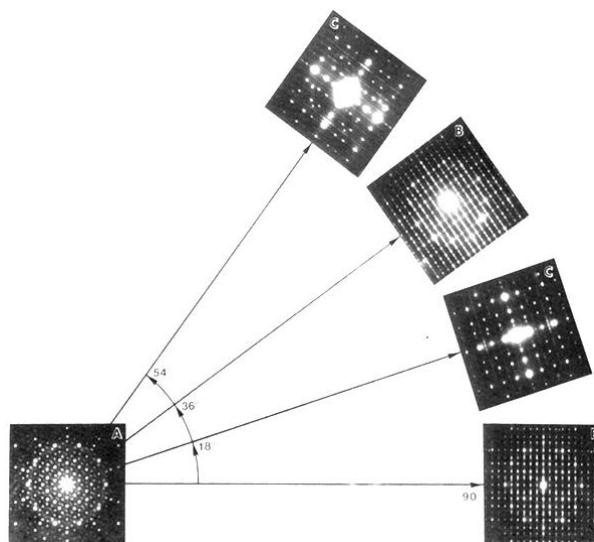
▲ 图 44: (a) 沿“T 相”某一晶向的电子衍射图 (也具有十次旋转对称); (b) 二十面体准晶的五次对称电子衍射图^[51]。

▼ 图 43: 1987 年 Leonid A.

Bendersky 来北京参加准晶国际会议期间游览长城 (照片由 Bendersky 本人提供)



▼ 图 45: 二维十重旋转对称准晶系列电子衍射图^[52]





1985 年 4 月 29 日至 5 月 20 日期间, Bendersky 默默地做了一系列倾转实验(图 45), 发现那个所谓的 T 相是一个在一个方向具有周期性而在其余两个方向具有准周期性的十次对称准晶! 随后, Bendersky 抛开所有其他合作者, 独自一人将文章发表在 1985 年 9 月 30 日的 Physical Review Letters 上^[52], 宣告十次旋转对称准晶的诞生。

3.6.2 稳定的十次对称准晶及其相关晶体相

与二十面体五次旋转对称准晶类似, 十次准晶的发现源于急冷合金。但不久人们就发现了稳定的十次对称准晶。何伦雄(中科院金属研究所固体原子像实验室 85 级研究生)和马秀良分别通过常规的缓冷铸造方法获得了毫米量级的 Al-Cu-Co 和 Al-Co-(Ni)单晶准晶体, 并与中科院物理研究所张殿林研究员领导的研究组合作测得了这些准晶有别于传统周期性晶体的独特的物理性能数据^[53-56]。

准晶与其共存的晶体相有相似的组成和相似的结构单元。二维十次准晶的结构特征是, 五次或十次对称准周期层在五次或十次轴方向上的周期堆垛。因此, 它的相关晶体相的晶体结构中, 一是应有五角面或十角面层, 二是它在这些层的法线方向的晶格常数应与十次方向的周期相同或者有整数倍的关系。

Al-Cu-Co 合金中稳定的十次对称准晶发现之后, 郭先生当时就想, Al-Co 及 Al-Cu-Co 合金别人早已研究过, 说不定早就遇到过这种稳定准晶。剑桥大学卡文迪许实验室在五、六十年代曾经先后有十几名博士在 W.H. Taylor 指导下系统地用 X 射线研究过铝合金相。好的成套的结果都发表了, 零星的解释不了的就留在故纸堆中, 说不定其中有宝。为此, 郭先生专门要卡文迪许实验室主任 A. Howie 邀请于 1990 年春访问剑桥大学。来到剑桥后, 郭先生在离卡文迪许实验室不远的图书馆, 仔细翻阅那十几部博士学位论文, 终于在 1959 年 R. C. Hudd 的有关 Al-Co 合金相的硕士论文中找到他观察到五次对称 X 射线衍射的描述。当时就通过传真要马秀良做 Al₃Co 合金的缓冷研究。

马秀良, 1988 年毕业于大连理工大学材料工程系。曾师从郭可信先生在中国科学院北京电子显微镜实验室和大连理工大学从事 Al 基合金中十次对称准晶及复杂合金相的冶金学和晶体学研究, 1994 年获博士学位。2001—2022 年为中国科学院金属研究所研究员, 先后任沈阳材料科学国家(联合)实验室固体原子像研究部主任(2006—2018), 沈阳材料科学国家研究中心材料结构与缺陷研究部主任(2018—2022), 金属研究所第十二届学术委员会主任(2019—2022)。2022 年 3 月起任中国科学院物理研究所研究员, 并在松山湖材料实验室组建大湾区显微科学与技术研究中心。

在 Al-Co 二元相图的富 Al 端, 已知一些合金相由液态包晶反应生成^[57]。除了 Al₉Co₂ 和 Al₅Co₂ 外, Bradley 和 Seager^[58]早在 1939 年就发现了 Al₁₃Co₄ 和 Al₃Co, 虽然 Al₃Co 的存在后来被许多研究者所证实, 但长期以来其结构一直没有确定下来; 六方结构的 Al₅Co₂ 是由 Bradley 和 Cheng^[59]确定出来的, 它与 Al₁₀Mn₃^[60]、



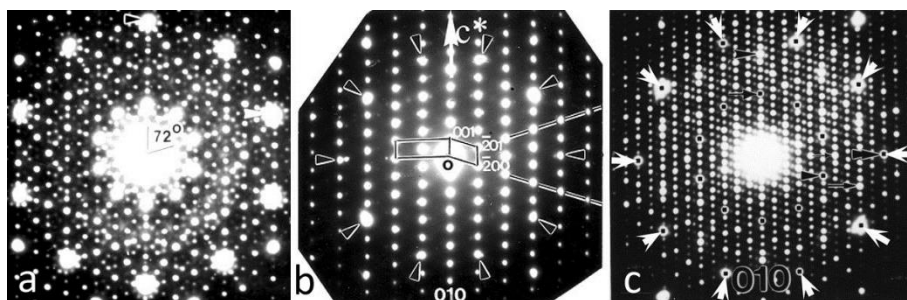
▲ 图 46: 马秀良研究员



$\text{Al}_9\text{Mn}_3\text{Si}^{[61]}$ 具有相同的结构, Co 和 Mn 原子在这些结构中具有二十面体配置; 单斜 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4^{[62]}$ 虽然与 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4^{[63, 64]}$ 不完全相同, 但两者在结构上有着非常密切的关系。

利用大连理工大学铸造工程中心的熔炼设备, 马秀良把名义成分分别为 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, $\text{Al}_{11.5}\text{Co}_4$, $\text{Al}_{11}\text{Co}_4$, $\text{Al}_{10}\text{Co}_4$ 的二元 Al-Co 原料在中频感应炉中加热融化并通过缓慢的炉冷方式获得了相应的铸锭(每个铸锭大约 600 克)。在合金锭的上中部, 通常会生长出一些几毫米长的针状单晶体, 直径大约为 0.1~0.5mm, 在高倍下放大这些针状单晶体显示出十棱柱状的形貌, 这与 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}^{[53, 65]}$ 的情况相似。上述合金中一个显著的特征是除了十次对称准晶外(图 47a), 还有一系列与准晶密切相关的大单胞晶体相(crystalline approximants), 如正交的 Al_3Co 相、单斜 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 相以及与单斜 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 密切相关的多种结构变体, 它们的 b 轴都平行于长度方向, 即与十重准晶的周期方向相同。

► 图 47: Al-Co 合金中的十重对称准晶 (a) 和与准晶密切相关的晶体近似相 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (b) 及 $\tau^2\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ (c) 的电子衍射图^[55]



$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的结构特征早已熟知, 它作为十次对称准晶的一个相关晶体相, 从 $[010]$ 带轴上反映出伪十次性(图 47b)。在实验中, 当电子束方向与针状单晶体的轴线方向平行时, 通常会发现一种与 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4[010]$ 带轴相似但衍射点很密的电子衍射图, 如图 47c, 在这里(0013)和 $(\bar{2}005)$ 衍射点分别与图 46b 中(005)、 $(\bar{8}02)$ 相当, 也就是说, 衍射点的数目有这样的比值关系, 在竖直方向为 $13/5$, 而在水平方向为 $5/2$ 。这在斐波那契序列 0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21... F_n 中成两步膨胀关系。在这个序列中, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, $F_{n+1}/F_n \rightarrow \tau = (1+\sqrt{5})/2$ 。当完成两步膨胀后, a , c 值分别近似为原来的 τ^2 倍。它的 b 与 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 中的 b 相同, 表明仅仅在垂直与 b 的平面上单胞增大 τ^2 倍, 而沿 b 方向的堆垛方式与 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 中的情况相同。利用高分辨电子显微术研究其结构特征, 结果显示这些单斜相的结构单元皆为 Co 原子在(010)面上的五边形网状结构。 $\tau^2\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ 中呈周期排列的五边形边长为 1.23nm, 是 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 中 Co 原子构成的五边形边长 (0.47nm) 的 τ^2 倍^[66]。

按照这样的膨胀规则, 马秀良等人在实验中还发现了 $\tau^3\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ 和 $\tau^4\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$, 它们在垂直于 $[010]$ 方向上的晶格参数分别为 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的 τ^3 , τ^4 倍, $\tau^3\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ 中五边形亚单元有两种, 边长分别为 0.76nm 和 2.00nm; $\tau^4\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ 中五边形边长分别为 1.23nm 和 3.23nm, 有趣的是这些五边形边长为 0.47, 0.76, 1.23, 2.00, 3, 23, 它们的比值近似于 $1: \tau: \tau^2: \tau^3: \tau^4$ 。这些五边形结构单元在晶体中成周期性排列; 而在准晶体中却成准周期排列。在 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的基础上, 晶格常数膨胀越大, 与准晶的近似程度就越好, 也就是说 Al-Co 十次对称准晶不仅是 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 家族中的一员, 而且是这一家族中的极限成员, 它在准周期平面上具有无穷大的单胞。

由于单斜 $\tau^n\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ 具有五边形亚结构单元, 且五边形具有五次旋转对称特征, 因此在单斜相中极易形成层错、孪晶等多种形态的畴结构。高分辨电子显微学的研究结果表明单斜相中的(100)面重复层



错必然演变成与单斜相具有相同单胞体积的正交点阵。单斜 τ^n - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 家族中的每一个单斜相都对应一个正交相，于是便产生了正交 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 家族。根据单斜 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的结构数据及高分辨像的结构特征，他们构造了正交 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ ，正交 τ^2 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 及单斜 τ^2 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的原子结构模型。另外，实验中还发现单斜相中的(100)面重复孪晶演变成另一种新的正交结构。

物相	空间群	点阵参数				实验方法
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	β ($^\circ$)	
$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	Cm	1.5185	0.8122	1.2340	107.90	X 射线衍射 (1962)
τ^2 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	Pm	3.984	0.8148	3.223	107.94	电子衍射, 高分辨成像, X 射线衍射
τ^2 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	Cm	3.984	0.8148	3.223	107.94	电子衍射, 高分辨成像, X 射线衍射
τ^3 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	Cm	6.4	0.81	5.2	108	电子衍射, 高分辨成像
τ^4 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	Cm	10.4	0.81	8.4	108	高分辨成像
DQC	10/mmm	∞	0.81	∞	--	电子衍射, 高分辨成像, X 射线衍射

◀ 表 2: τ 倍膨胀的单斜 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 相家族

物相	空间群	点阵参数			实验方法
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	
$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	Pnmm	1.46	0.81	1.25	电子衍射, 高分辨成像, X 射线衍射
τ^2 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (I)	P	3.8	0.81	3.2	电子衍射, 高分辨成像
τ^2 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (II)	P	7.6	0.81	3.2	电子衍射, 高分辨成像
τ^2 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (III)	B	5.2	0.81	3.8	高分辨成像
τ^3 - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	P	6.1	0.81	5.2	电子衍射
DQC	10/mmm	∞	0.81	∞	电子衍射, 高分辨成像, X 射线衍射

◀ 表 3: τ 倍膨胀的正交 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 相家族

物相	空间群	点阵参数				实验方法
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	β ($^\circ$)	
$\text{Al}_{13}\text{Co}_4(\text{M})$	C2/m	1.711	0.41	0.709	116	电子衍射
$\text{Al}_{13}\text{Co}_4(\text{O})$	I/mmm	1.531	1.235	0.756	--	电子衍射, X 射线衍射

◀ 表 4: Al-Co 合金中的 $\text{Al}_{13}\text{Os}_4$ 型单斜相及其正交变体

除了在单斜 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ ($\beta \approx 108^\circ$) 基础上演变出的多种结构变体，实验中还发现一种与单斜 $\text{Al}_{13}\text{Os}_4$ 同型结构的单斜 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ ($\beta \sim 116^\circ$) 以及在此基础上的正交结构变体。总之，通过电子衍射以及高分辨成像，仅在 Al-Co 合金中的 Al_3Co 成分附近就发现了包括稳定十次对称准晶在内的 13 个新物相（表 2—4），极大地丰富和发展了该合金系已有的平衡相图。这些新物相通常以微畴的形式共生在一起，很难把它们分别制备出可用于 X-射线衍射的单晶体甚至很难得到具有单相结构的样品。这就是为什么在以 X 射线为主要分析手段的剑桥大学 Hudd 的硕士论文（1959）中留下了那么大的一个问号。

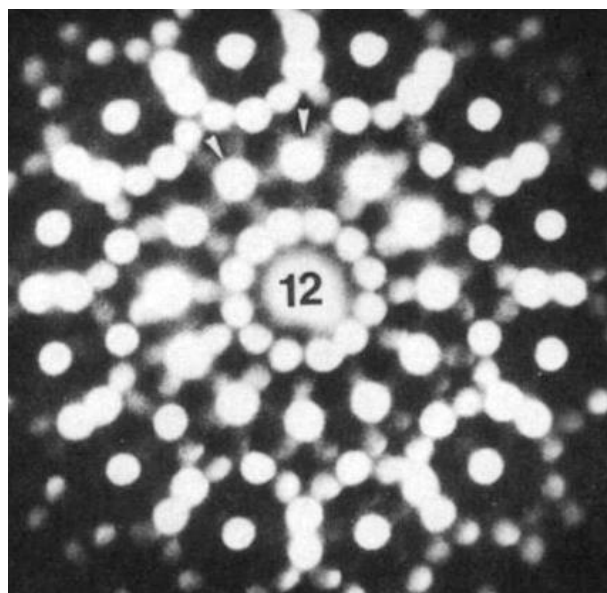
3.7 二维十二次旋转对称晶体

日本科学家 Ishimasa 等^[67]首先于 1985 年在气相沉积的 $\text{Cr}_{70.6}\text{Ni}_{29.4}$ 合金粉末中观察到十二次旋转对称电子衍射图，高分辨电子显微像中的像点构成众多正方形和正三角形（还有少许 30° 菱形）的准周期



分布。受此启发, Stampfli^[68]在 1986 年推导出两种二维十二次对称准晶格, 一种是上述三种几何拼块的准周期拼图, 另一种是只有正方形和正三角形两种拼块的准周期拼图, 两者都与所谓的白金数或 Dodecanacci 数 $\rho = 2 + \sqrt{3}$ 有关。

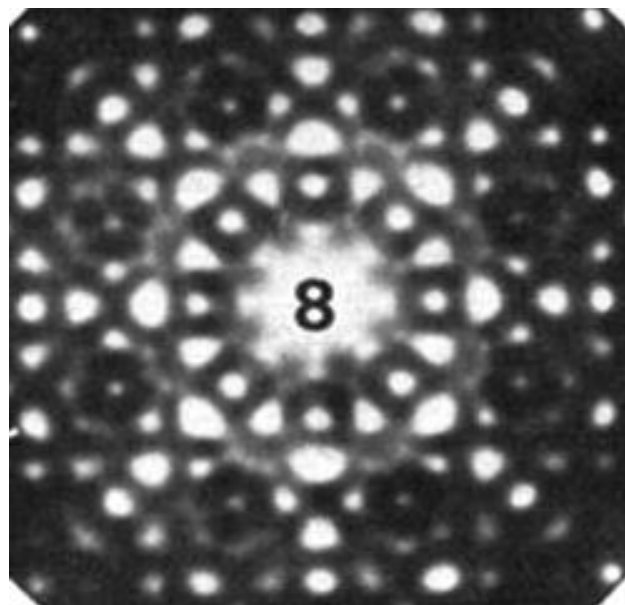
Ishimasa 等人还发现二维十二次准晶与 Cr-Ni 四角 σ 相共存, 后者的晶胞中有两个正方形和四个三角形结构单元, 它是典型的六角四面体密堆相(TCP 相)或 F-K 相。郭可信^[19]在 1953 年曾系统地研究过过渡金属合金系中 σ 相出现的规律。1984 年他和叶恒强、李斗星老师研究铁基和镍基高温合金中 σ 相的纳米畴^[69], 发现一系列与 σ 相结构有关的六角四面体密堆相^[70-73]。在此基础上, 陈焕等^[74]于 1988 年在急凝固的 V_3Ni_{12} 和 $V_{15}Ni_{10}Si$ 合金中观察到二维十二次准晶(图 48)与 σ 相共存。此外, Yoshida 等^[75-77]在 Bi-Mn 多层膜的加热过程中观察到十二次准晶。Harbrecht 及其合作者^[78-81]在碲化物 $Ta_{1.6}Te$ 中发现十二次准晶与一系列与 σ 相结构类似的 Ta-Te 晶体相共存。最近, 研究人员还在树枝状有机超分子液晶中发现十二次液晶准晶^[82]。



▲ 图 48: V_3Ni_{12} 十二次对称准晶的电子衍射图^[74]

3.8 二维八次旋转对称晶体

前面提到贝氏体的发现人贝恩(Bain)于 1925 年在 18-8 不锈钢中发现 σ -FeCr 相, 由于它的析出,



▲ 图 49: $Cr_3Ni_3Si_2$ 八次对称准晶的电子衍射图^[85]

晶界贫铬而不耐腐蚀而且变脆。 σ 相的(410)和(330)是强衍射, 一共有 12 个, 因此显示伪 12 次对称。Ishimasa 等^[67]就是在 FeCr 合金中首先发现 12 次对称准晶的。因为 CrNiSi 及 VN_i 合金都生成 σ 相, 因此郭可信分别让研究生王宁及陈焕来研究这些合金, 结果是陈焕在 VN_i 及 VN_iSi 合金中发现了 12 次对称准晶。虽然王宁没有发现 12 次对称准晶, 但幸运的是, 他无意中第一次发现八次旋转对称准晶(图 49)。随后, 曹魏等^[83, 84]在 Mn_4Si 合金中发现八次准晶。这些准晶都与一种具有 β -Mn 结构的类似准晶的晶体相共存。与十次准晶相似, 八次准晶也是一种二维准晶, 八次旋转轴具有周期性, 而与它正交的则是具有八次旋转对称的准周期平面。



王宁，1985年毕业于北京钢铁学院（现北京科技大学）。因在读研究生期间发现八次对称准晶，他仅用四年时间就完成硕士和博士学位，并因此获吴健雄物理奖、国家自然科学基金奖和亚洲杰出成就奖。1989年获德国洪堡基金在哥廷根大学和柏林弗里茨-哈伯研究所从事研究工作。现任香港科技大学物理学系讲座教授和量子材料中心主任，主要科研领域包括纳米材料及合成技术在新材料领域、能源和电子器件方面的应用研究，低维度材料结构与物理特性的微观鉴定，固体材料表面科学及原子成像高分辨电子显微学等领域。

至今为止在整个准晶领域的研究中，与八次对称准晶相关的工作几乎都是由中国科学家完成的（表5）。这也从另一侧面说明在20世纪80年代郭可信领导的团队把中国的准晶研究引领至世界前沿。



▲ 图 50：王宁教授

八次对称准晶	结构特征	相关晶体相	文献
$\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$	八次轴周期 0.62nm	$\beta\text{-Mn}$ 结构($P4_132$) $a = 0.63\text{nm}$	王宁等 ^[85, 86]
$\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$	八次轴周期 0.62nm	$\beta\text{-Mn}$ 结构	王宁等 ^[85, 86]
Mn_4Si	八次轴周期 0.62nm	$\beta\text{-Mn}$, $a = 0.63\text{nm}$ $\alpha\text{-Mn}_3\text{Si}(\text{Im}\bar{3}\text{m})$, $a = 0.291\text{nm}$ $\text{Mn}_{12}\text{Si}_5$ (体心四角) $a = 0.89\text{nm}$, $c = 0.50\text{nm}$	曹巍等 ^[83, 84]
$\text{Mn}_{82}\text{Al}_3\text{Si}_{15}$	8/m 或 8/mmm 点群, 完整性高	$\beta\text{-Mn}$ 结构 $\alpha\text{-Mn}_3\text{Si}$ (八次准晶 慢速升温)	王宁等 ^[87, 88] , 徐路等 ^[89]
$\text{Mn}_{80}\text{Al}_5\text{Si}_{15}$	公度错及畴结构	$\beta\text{-Mn}$ 结构	姜节超等 ^[90]
$\text{Mn}_{77}\text{Fe}_4\text{Si}_{19}$	畸变使八重对称 蜕变为四次对称 ($5/2 \text{ Mn}_3\text{Si}$ 类型结构)		王宁等 ^[88] , 王曾楣等 ^[91]
$\text{Mo}_{25}\text{Cr}_{26}\text{Ni}_{49}$	四次对称, 公度错及畴结构	$\beta\text{-Mn}$ 结构	陈焕等 ^[92] , 姜节超等 ^[93, 94]

◀ 表 5：实验得到的八次准晶的结构特征与相关准晶相

3.9 一维准晶及立方准晶

虽然上面提到的二维及三维准晶都同时具有非晶体学旋转对称，但是准晶的必要条件是准周期性，而不是所谓的非晶体学旋转对称。



3.9.1 一维准晶

二十面体准晶属三维准晶，在三个方向上都是准周期的。二维准晶在两个方向上有准周期性而在第三个方向上为周期性，与二维准晶相比，它们的相关晶体相在三个方向均有周期性。在这两者之间还存在两个方向有周期性而在第三个方向为准周期的晶体，即一维准晶。一维准晶是周期平面在其法线方向的准周期堆垛。

何伦雄、李兴中、张泽和郭可信^[95]首先在 Al-Cu-Mn, Al-Cu-Co 及 Al-Ni-Si 等合金中发现一维准晶，并指出它们是二维十重准晶的转变产物。在二维十重准晶的基础上，张洪和郭可信^[96]在一个准周期方向不断引入相子，得出一系列周期的长度比为 34:21:13:8:5:3 的一维准晶，说明这是用相邻两个有理数的斐波那契数的比值替代与十次旋转有关的无理数 $\tau = (1+\sqrt{5})/2$ 的结果。迄今为止在实验中发现的一维准晶都属这种类型。与此相对应，从二维八次和二维十二次准晶的蜕化得出相关的一维准晶的可能性也是存在的。Soma 和 Watanabe^[97]曾在二维八次准晶中的一个准周期方向上引入相子并计算出一种与无理数 $\sigma = 1+\sqrt{2}$ 有关的一维准晶。此外，还有人工合成的一维准晶，如 Merlin 等^[98]制备出 GaAs（厚为 L）和 AlAs（厚为 S，且 $L/S = \tau$ ）的 LSLLS... 多层膜，并称之为斐波那契超晶格。胡安等不但将其应用到金属多层膜^[99]，而且将二组元的斐波那契一维准晶推广到 k 组元的一维准晶^[100]。

在 Al-Cu-Co 合金中发现一维准晶的同时，何伦雄等^[95]还观察到由空位有序产生的长周期 CsCl 立方结构，在 [111] 方向上一个周期内的 (111) 面分别是 3, 5, 8, 13, 21 层。这就是 20 世纪 50 年代由陆学善和章综^[101]发现的并由 Vansande 等^[102]在七十年代用电子衍射证实的 τ_n 相 ($n = 3, 5, 8, 13, 21$ 等)。Chattopadhyay 等^[103]指出，如果 $n \rightarrow \infty$ ，斐波那契数列无穷延伸下去， τ_n 相就成为一种具有三次旋转对称的一维准晶。

3.9.2 立方准晶

对晶体平移周期性的第一个冲击来自调制结构。在调制结构中，有一个有着稳定周期的基本结构，而由于畸变、成份、有序、磁性或电性极化造成的调制则出现另一种周期。这种调制周期与基本结构周期如果有公倍数，那可以用长周期结构描述整个晶体；如果两个周期是非公度的，因之整个晶体也可能不是周期性的。叶恒强和比利时安特卫普大学 S. Amelinckx（1922—2007）曾在 1986 年对 MnSi₂ 合金中的调制结构进行了详细的研究^[104]。在该结构中，Mn 原子构成四方格子，比较稳定，成对的 Si 原子则处于 Mn 原子格子的间隙中。由于 Si 原子按化学比总是短缺，Si 原子对在 c 方向要松弛排列。但由于 Mn 原子格子的间隙沿 c 方向分布是不均匀的，Si 原子对在沿 c 方向移动时要绕着 c 轴转动以找到合适的 Mn 格子的间隙位置。因此，Si 原子在 c 方向的周期随 Si 原子短缺的程度而变。由于调制一般是小的偏离；二来一个无理数总可以用充分大的有理数加以描述，所以晶体平移周期性并未因此被怀疑。在郭可信和叶恒强的带领下，冯永昌（金属所 1984 级研究生）在 V-Ni-Si 合金中发现具有 2、3、4 次旋转对称轴的准周期性晶体，即立方准晶^[105]。这说明准晶的必要条件是准周期性，而不是所谓的非晶体学旋转对称。



四、小结

20 世纪 30 年代初德国电气工程师 Ernst Ruska 与他的老板 Max Knoll 一起发明了历史上第一台透射电子显微镜,开启了人类通往微观世界的一扇新的大门。透射电子显微镜发明的初衷是突破光学显微镜分辨的极限,因为在此之前的 19 世纪末,光学显微镜的分辨率已经到了理论极限(约 0.2 微米)。所以,在透射电镜发明之初,人们主要是在利用它的放大功能,从事生物方面研究的 Ruska 的弟弟 H. Ruska (1908—1973)就从中受益匪浅。在 Ruska 工作的基础上,1947 年荷兰代尔夫特大学的 Vandorsten 等为飞利浦光学电子公司设计了一款颇具创意的电镜,他们在物镜和投影镜之间加入了一个中间镜,通过改变中间镜线圈的磁场,在不移动样品和电子束的情况下实现了在成像和衍射模式之间方便地切换。另外,他们在物镜的像平面上还装有一个可变换孔径的光阑,只选择感兴趣部分进行电子衍射。选区衍射功能的实现从根本上改变了电子显微镜的功能,因为这意味着可以在微小尺度下把形貌与结构的对应关系联系起来。到了 20 世纪 80 年代,用于研究亚微米晶体结构的纳米束电子衍射和高分辨电子显微技术已经得到普遍推广。在这个时期最重要的研究背景是航空和航天领域需要制备强度更高的铝、镁合金及镍基高温合金,这就需要借助一些非传统的冶金技术。急冷凝固可以迫使更多的过渡族金属原子固溶在基体中,这就必然形成了一些用其它研究手段无法看到的一些小晶粒。显微技术的成熟、生产的需要、以及 20 世纪 50 年代就已提出的二十面体密堆概念这三者的结合就必然产生了对二十面体准晶的研究。最先发现的 Al-Mn 准晶是急冷凝固形成的,只有微米大小,现在已有数十种稳定准晶可以培育出毫米以上尺寸的块体,这使得准晶体的神秘面纱逐步被揭开,而归入到系统研究的体系。首次提出准晶概念的理论物理学家 Steinhardt 曾组织他的学生在已有晶体 X 射线卡片中寻找准晶,并在意大利佛罗伦萨自然博物馆的铝锌铜矿和赤铜矿混合矿中找到成分为 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ 的二十面体准晶晶粒(该矿发现于俄罗斯,据说已有 2 亿年的历史),说明自然界中本来就存在着准晶,只是在 Shechtman 的工作之前人们不认识而已。

2011 年 8 月,《通往斯德哥尔摩之路》一书的作者匈牙利化学家(也是科学史专家)István Hargittai 针对准晶体的发现在 Structural Chemistry 期刊上发表一篇文章,文中总结出八条经验教训^[23]。其中一条中提到“Public relations is also important in science”。当然,Shechtman 的二十面体对称于 1984 年 11 月在 Physical Review Letters 上发表得益于大科学家的支持(尽管当初曾极力否定)。Hargittai 的感慨是否还有点弦外之音? Hargittai 和 Shechtman 是很要好的朋友,具有共同的价值观,青年时期都投身于具有社会主义色彩的青年运动,注重同事之间的团结和友爱。Hargittai 在《公正的科学》及《通往斯德哥尔摩之路》等系列作品中,收集了他对许多著名科学家的访谈。对于准晶的发现过程,Hargittai 采访了绝大多数当事人,并把相关细节公布于世。其中包括 Shechtman 本人,著名冶金学家 John W. Cahn,英国晶体学家 Alan L. Mackay,理论物理学家 Paul J. Steinhardt 及 Dov Levine 等等。Shechtman 在被采访中客观地道出:在他发现五次对称之后的将近两年时间里,世界上只有一个科学家愿意和他站在一起、相信他的电镜结果、共同搭建结构模型并联名发表相关结果。这个人就是他的校友以色列理工学院的晶体学家 Ilan Blech。Shechtman 也因此曾一度感到他们俩人在与整个世界作对。Hargittai 对这些历史事件的挖掘及客观报道与 Shechtman 独享诺贝尔化学奖是否有什么关联,耐人寻味!



五、参考文献

- [1] Vainshtein B K. Modern crystallography 1. Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [2] The Nobel Prize in Chemistry 2011, The Royal Swedish Academy of Sciences.
- [3] 叶恒强. 准晶闪耀光芒. 科学. 2012, 64(1): 57-60+63.
- [4] An X H, Lin Q Y, Wu S D, *et al.* Formation of fivefold deformation twins in an ultrafine-grained copper alloy processed by high-pressure torsion. *Scr. Mater.*, 2011, 64(3): 249-252.
- [5] Bergman G, Waugh J L T, Pauling L. Crystal structure of the intermetallic compound $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ and related phases. *Nature*, 1952, 169(4312): 1057-1058.
- [6] 郭可信. 准晶研究. 杭州: 浙江科学技术, 2004.
- [7] Shechtman D, Blech I, Gratias D, *et al.* Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53(20): 1951-1953.
- [8] Shechtman D, Blech I A. The microstructure of rapidly solidified Al_6Mn . *Metall. Trans. A*, 1985, 16(6): 1005-1012.
- [9] Hargittai I. Quasicrystal discovery: A personal account. *Chemical Intelligencer*. 1997, 3(4): 25-49.
- [10] Levine D, Steinhardt P J. Quasicrystals - a new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53(26): 2477-2480.
- [11] Penrose R. The role of aesthetics in pure and applied mathematical research. *Bulletin of the Institute of Mathematics and its Applications*. 1974, 10(2): 266-271.
- [12] Mackay A L. Crystallography and the penrose pattern. *Physica A*, 1982, 114(1-3): 609-613.
- [13] Hargittai I. "There is no such animal"-lessons of a discovery. *Struct. Chem.*, 2011, 22(4): 745-748.
- [14] 郭可信. 准晶与电子显微学—略述我的研究经历. *电子显微学报*. 2007, 26(04): 259-269.
- [15] 马秀良, 叶恒强, 郭可信. 材料科学研究中的经典案例 (第四章). 高等教育出版社, 2014.
- [16] Kuo K H, Hägg G. A new molybdenum carbide. *Nature*, 1952, 170: 245-246.
- [17] Kuo K H. Carbide precipitation, secondary hardening, and red-hardness of a hot-working steel. *Research*. 1952, 5: 339-340.
- [18] Kuo K H. The formation of η carbides. *Acta Metall.*, 1953, 1(3): 301-304.
- [19] Kuo K H. Ternary laves and sigma-phases of transition metals. *Acta Metall.*, 1953, 1(6): 720-724.
- [20] Bergman G, Waugh J L T, Pauling L. The crystal structure of the metallic phase $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$. *Acta Cryst.*, 1957, 10(4): 254-259.
- [21] Ye H Q, Wang D N, Kuo K H. Fivefold symmetry in real and reciprocal spaces. *Ultramicroscopy*, 1985, 16(2): 273-277.
- [22] Zhang Z, Ye H Q, Kuo K H. A new icosahedral phase with $m\bar{3}5$ symmetry. *Philos. Mag. A*, 1985, 52(6): L49-L52.
- [23] Jiang W J, Hei Z K, Guo Y X, *et al.* Tenfold twins in a rapidly quenched NiZr alloy. *Philos. Mag. A*, 1985, 52(6): L53-L58.
- [24] Dong C, Hei Z K, Wang L B, *et al.* A new icosahedral quasicrystal in rapidly solidified $FeTi_2$. *Script. Mat.*, 1986, 20(8): 1155-1158.
- [25] Dong C, Chattopadhyay K, Kuo K H. Quasicrystalline eutectic growth and metastable phase orientation relations in rapidly solidified $FeTi_2$ alloys. *Script. Met.*, 1987, 21(10): 1307-1312.
- [26] 董闯. 准晶材料. 国防工业出版社, 1998.
- [27] Kelton K F. Quasicrystal related structures. Westbrook J H, Fleischer R L. intermetallic compounds. New York: Wiley. 1994:



453-491.

- [28] Kelton K F, Kim W J, Stroud R M. A stable Ti-based quasicrystal. *Appl. Phys. Letts.*, 1997, 70(24): 3230-3232.
- [29] Kim W J, Gibbons P C, Kelton K F. A new 1/1 crystal approximant to the stable Ti-Zr-Ni icosahedral quasicrystal. *Philos. Mag. Letts.*, 1997, 76(3): 199-205.
- [30] Field R D, Fraser H L. Precipitates possessing icosahedral symmetry in a rapidly solidified Al-Mn alloy. *Mater. Sci. Eng.*, 1985, 68(2): L17-L21.
- [31] Pauling L. So-called icosahedral and decagonal quasicrystals are twins of an 820-atom cubic crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58(4): 365-368.
- [32] Pauling L. Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals. *Nature*, 1985, 317(6037): 512-514.
- [33] Pauling L. The nonsense about quasicrystals. *Science News*, 1986, 129(1): 3-3.
- [34] Pauling L. Additional evidence from x-ray powder diffraction patterns that icosahedral quasi-crystals of intermetallic compounds are twinned cubic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1988, 85(13): 4587-4590.
- [35] Pauling L. Unified structure theory of icosahedral quasicrystals: Evidence from neutron powder diffraction patterns that AlCrFeMnSi, AlCuLiMg, and TiNiFeSi icosahedral quasicrystals are twins of cubic crystals containing about 820 or 1012 atoms in a primitive unit cube. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1988, 85(22): 8376-8380.
- [36] Pauling L. Icosahedral quasicrystals of intermetallic compounds are icosahedral twins of cubic crystals of three kinds, consisting of large (about 5000 atoms) icosahedral complexes in either a cubic body-centered or a cubic face-centered arrangement or smaller (about 1350 atoms) icosahedral complexes in the β -tungsten arrangement. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1989, 86(22): 8595-8599.
- [37] Cahn J W, Gratias D, Shechtman D. Pauling's model not universally accepted. *Nature*, 1986, 319: 102-103.
- [38] Maddox J. Towards fivefold symmetry. *Nature*, 1985, 313(6000): 263-263.
- [39] Milgrom L. The rules of crystallography fall apart. *New Sci.* 1985, 105(1440): 34-34.
- [40] Report of the executive committee for 1991. *Acta Cryst.*, 1992, 48(6): 922-946.
- [41] Sainfort P, Dubost B, Dubus A. Quasicrystalline precipitation from solid solutions of the aluminum-lithium-copper-magnesium system. *Acad. Sci. Paris*, 1985, 301(10): 689-692.
- [42] Hardy H K, Silcock J M. The phase sections at 500° and 350° C of aluminium-rich aluminium-copper-lithium alloys. *J. Inst. Met.*, 1956, 84(11): 423-428.
- [43] Tsai A P, Inoue A, Masumoto T. A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, 26: L1505-L1507.
- [44] Bradley A J, Goldschmidt H J. An X-ray study of slowly cooled iron-copper - aluminium alloys - part II. Alloys rich in aluminium. *J. Inst. Met.*, 1939, 65: 403-418.
- [45] Ryomaezawa Y K, Kaneko H, Ishimasa T. Cu-based icosahedral quasicrystal formed in Cu-Ga-Mg-Sc alloys. *Philos. Mag. Lett.*, 2002, 82(9): 483-493.
- [46] Kaneko Y, Maezawa R, Ishimasa T. The formation condition of a stable Cu-Ga-Mg-Sc icosahedral quasicrystal. *J Non Cryst Solids*, 2004, 334: 8-11.
- [47] Ishimasa T, Kaneko Y, Kaneko H. New group of stable icosahedral quasicrystals: structural properties and formation



- conditions. *J Non Cryst Solids*, 2004, 334: 1-7.
- [48] Fisher I R, Cheon K O, Panchula A F, *et al.* Magnetic and transport properties of single-grain R-Mg-Zn icosahedral quasicrystals [R = Y, (Y_{1-x}Gd_x), (Y_{1-x}Tb_x), Tb, Dy, Ho, and Er]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(1): 308-321.
- [49] Shechtman D, Schaefer R J, Biancaniello F S. Precipitation in rapidly solidified Al-Mn alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 1984, 15(11): 1987-1997.
- [50] Chattopadhyay K, Lele S, Prasad R, *et al.* On the variety of electron-diffraction patterns from quasicrystals. *Scr. Metall.*, 1985, 19(11): 1331-1334.
- [51] Bendersky L, Schaefer R J, Biancaniello F S, *et al.* Icosahedral Al-Mn and related phases - resemblance in structure. *Scr. Metall.*, 1985, 19(7): 909-914.
- [52] Bendersky L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55(14): 1461-1463.
- [53] He L X, Wu Y K, Meng X M, *et al.* Stable Al-Cu-Co decagonal quasi-crystals with decaprismatic solidification morphology. *Philos. Mag. Lett.*, 1990, 61(1): 15-19.
- [54] Lin S Y, Wang X M, Li L, *et al.* Anisotropic transport properties of a stable two-dimensional quasicrystal: Al₆₂Si₃Cu₂₀Co₁₅. *Phys. Rev. B*, 1990, 41(13): 9625-9267.
- [55] Ma X L, Kuo K H. Decagonal quasicrystal and related crystalline phases in slowly solidified Al-Co alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 1992, 23(4): 1121-1128.
- [56] Zhang D L, Cao S C, Wang Y P, *et al.* Anisotropic thermal conductivity of the 2D single quasicrystals: Al₆₅Ni₂₀Co₁₅ and Al₆₂Si₃Cu₂₀Co₁₅. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66(21): 2778-2781.
- [57] Gödecke T. Number and composition of the intermetallic phases in the Al-Co system between 10 and 40 at.% Co. *Z Metallkd.*, 1971, 62(11): 842-843.
- [58] Bradley A J, Seager G C. An X-ray investigation of cobalt-aluminium alloys. *J. Inst. Met.*, 1939, 64: 81-91.
- [59] Bradley A J, Cheng C. The crystal structure of Co₂Al₅. *Z Kristallogr Cryst Mater*, 1938, 99(6): 480-487.
- [60] Taylor M A. The crystal structure of Mn₃Al₁₀. *Acta Cryst.*, 1959, 12(5): 393-396.
- [61] Robinson K. The structure of β (AlMnSi)-Mn₃SiAl₉. *Acta Cryst.*, 1952, 5(4): 397-403.
- [62] Hudd R C, Taylor W H. The structure of Co₄Al₁₃. *Acta Cryst.*, 1962, 15(5): 441-442.
- [63] Black P J. The structure of FeAl₃. I. *Acta Cryst.*, 1955, 8(1): 43-48.
- [64] Black P J. The structure of FeAl₃. II. *Acta Cryst.*, 1955, 8(3): 175-182.
- [65] Kuo K H. Electron diffraction and microscopy evidences of quasicrystals. *Solid State Phenom.*, 1989, 5: 153-168.
- [66] Ma X L, Li X Z, Kuo K H. A family of τ -inflated monoclinic Al₁₃Co₄ phases. *Acta Cryst. B*, 1995, 51(1): 36-43.
- [67] Ishimasa T, Nissen H U, Fukano Y. New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55(5): 511-513.
- [68] Stampfli P. A dodecagonal quasi-periodic lattice in 2 dimensions. *Helv. Phys. Acta*, 1986, 59(6-7): 1260-1263.
- [69] Ye H Q, Kuo K H. High-resolution images of planar faults and domain-structures in the sigma-phase of an iron-base superalloy. *Philos. Mag. A*, 1984, 50(1): 117-132.
- [70] Li D X, Ye H Q, Kuo K H. A hrem study of domain-structures in the H-phase coexisting with the sigma-phase in a nickel-



- based alloy. *Philos. Mag. A*, 1984, 50(4): 531-544.
- [71] Ye H Q, Li D X, Kuo K H. Structure of the H-phase determined by high-resolution electron-microscopy. *Acta Cryst.*, 1984, 40(OCT): 461-465.
- [72] Kuo K H, Ye H Q, Li D X. Tetrahedrally close-packed phases in superalloys: new phases and domain structures observed by high-resolution electron microscopy. *J. Mater. Sci.*, 1986, 21(8): 2597-2622.
- [73] Li D X, Kuo K H. Some new sigma-related structures determined by high-resolution electron-microscopy. *Acta Cryst.*, 1986, 42(2): 152-159.
- [74] Chen H, Li D X, Kuo K H. New type of two-dimensional quasicrystal with twelvefold rotational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 60(16): 1645-1648.
- [75] Yoshida K, Yamada T, Taniguchi Y. Long-period tetragonal lattice formation by solid-state alloying at the interfaces of Bi-Mn double-layer thin-films. *Acta Cryst.*, 1989, 45(1): 40-45.
- [76] Yoshida K, Taniguchi Y. Disordered twin boundary regions in long-period tetragonal Bi-Mn films. *Philos. Mag. Lett.*, 1991, 63(3): 127-132.
- [77] Yoshida K. Different stages of structure from regular to quasicrystalline in Bi-Mn double layer thin films. *Quasicrystals and Imperfectly Ordered Crystals*. 1994, 150: 129-138.
- [78] Krumeich F, Conrad M, Nissen H U, *et al.* The mesoscopic structure of disordered dodecagonal tantalum telluride: a high-resolution transmission electron microscopy study. *Philos. Mag. Lett.*, 1998, 78(5): 357-367.
- [79] Conrad M, Krumeich F, Reich C, *et al.* Hexagonal approximants of a dodecagonal tantalum telluride - the crystal structure of Ta₂₁Te₁₃. *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, 294: 37-40.
- [80] Krumeich F, Reich C, Conrad M, *et al.* Periodic and aperiodic arrangements of dodecagonal (Ta, V)₁₅₁Te₇₄ clusters studied by transmission electron microscopy - The method's merits and limitations. *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, 294: 152-155.
- [81] Reich C, Conrad M, Krumeich F, *et al.* The dodecagonal quasicrystalline telluride (Ta,V)_{1.6}Te and its crystalline approximant (Ta,V)₉₇Te₆₀. *Quasicrystals*, 1999, 553: 83-94.
- [82] Zeng X B, Ungar G, Liu Y S, *et al.* Supramolecular dendritic liquid quasicrystals. *Nature*, 2004, 428(6979): 157-160.
- [83] Cao W, Ye H Q, Kuo K H. A new octagonal quasicrystal and related crystalline phases in rapidly solidified Mn₄Si. *Phys. Status Solidi A*, 1988, 107(2): 511-519.
- [84] Cao W, Ye H Q, Kuo K X. On the microstructure of a rapidly quenched Mn₄Si alloy. *Z Kristallogr Cryst Mater*, 1989, 189(1-2): 25-31.
- [85] Wang N, Chen H, Kuo K H. Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59(9): 1010-1013.
- [86] Wang N, Kuo K H. Octagonal quasicrystal and eightfold twins in a rapidly solidified Cr-Ni-Si alloy. *Mater. Sci. Forum.*, 1987, 22-24: 141-150.
- [87] Wang N, Fung K K, Kuo K H. Symmetry study of the Mn-Si-Al octagonal quasicrystal by convergent beam electron-diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 52(25): 2120-2121.
- [88] 王宁, 郭可信. 具有八次旋转对称性电子衍射谱的 45° 微孪晶. *电子显微学报*, 1988, (03): 142.
- [89] Xu L, Wang N, Lee S T, *et al.* Electron diffraction study of octagonal-cubic phase transitions in Mn-Si-Al. *Phys. Rev. B*,



- 2000, 62(5): 3078-3082.
- [90] Jiang J C, Wang N, Fung K K, *et al.* Direct observation of domains and discommensurations in Mn-Si-Al octagonal quasicrystal by transmission electron-microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67(10): 1302-1305.
- [91] Wang Z M, Kuo K H. The octagonal quasilattice and electron-diffraction patterns of the octagonal phase. *Acta Cryst.*, 1988, 44(6): 857-863.
- [92] Chen H, He Y, Burkov S E, *et al.* High resolution electron microscopy study and modeling of octagonal and decagonal quasicrystals. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1990, 35(1): 522.
- [93] Jiang J C, Fung K K, Kuo K H. Discommensurate microstructures in phason-strained octagonal quasicrystal phases of Mo-Cr-Ni. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68(5): 616-619.
- [94] Jiang J C, Kuo K H. Quantitative-evaluation of phasons in octagonal quasicrystals by high-resolution electron-microscopy. *Ultramicroscopy*, 1994, 54(2-4): 215-220.
- [95] He L X, Li X Z, Zhang Z, *et al.* One-dimensional quasicrystal in rapidly solidified alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61(9): 1116-1118.
- [96] Zhang H, Kuo K H. Transformation of the 2-dimensional decagonal quasicrystal to one-dimensional quasicrystals - a phason strain analysis. *Phys. Rev. B*, 1990, 41(6): 3482-3487.
- [97] Soma T, Watanabe Y. A class of patterns generated by modification of beenkers pattern. *Acta Cryst.*, 1992, 48(4): 470-475.
- [98] Merlin R, Bajema K, Clarke R, *et al.* Quasiperiodic gaas-alas heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55(17): 1768-1770.
- [99] Hu A, Tien C, Li X J, *et al.* X-ray diffraction pattern of quasi-periodic (fibonacci) Nb-Cu superlattices. *Phys. Lett. A*, 1986, 119(6): 313-314.
- [100] Hu A, Wen Z X, Jiang S S, *et al.* One-dimensional kappa-component fibonacci structures. *Phys. Rev. B*, 1993, 48(2): 829-835.
- [101] Lu S S, Chang T. Crystal structure changes in the τ -phase of aluminium-copper-nickel alloys. *Sci. Sin.*, 1957, 6: 431-462.
- [102] Vansande M, De Ridder R, Van Landuyt J, *et al.* A study by means of electron microscopy and electron diffraction of vacancy ordering in ternary alloys of the system AlCuNi. *Phys. Status Solidi A*, 1978, 50(2): 587-599.
- [103] Chattopadhyay K, Lele S, Thangaraj N, *et al.* Vacancy ordered phases and one-dimensional quasi-periodicity. *Acta Metall.*, 1987, 35(3): 727-733.
- [104] Ye H Q, Amelinckx S. High-resolution electron-microscopic study of manganese silicides MnSi_{2-x} . *J. Solid State Chem.*, 1986, 61(1): 8-39.
- [105] Feng Y C, Lu G, Ye H Q, *et al.* Experimental-evidence for and a projection model of a cubic quasicrystal. *J. Phys. Condens. Matter*, 1990, 2(49): 9749-9755.

主编：马秀良

排版：耿皖荣 宫凤辉 韩梦娇