

第四章

准晶体的发现

马秀良 叶恒强 郭可信

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_3Mn 合金进行电子衍射实验时，得到了一张奇特的电子衍射图，为晶体学及材料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(准晶)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，但最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-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。

4.1 经典晶体学

晶体学起始于观察可见的晶体外形(图 4.1、图 4.2)。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和一定的对称性。广义地说，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大单晶体，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。

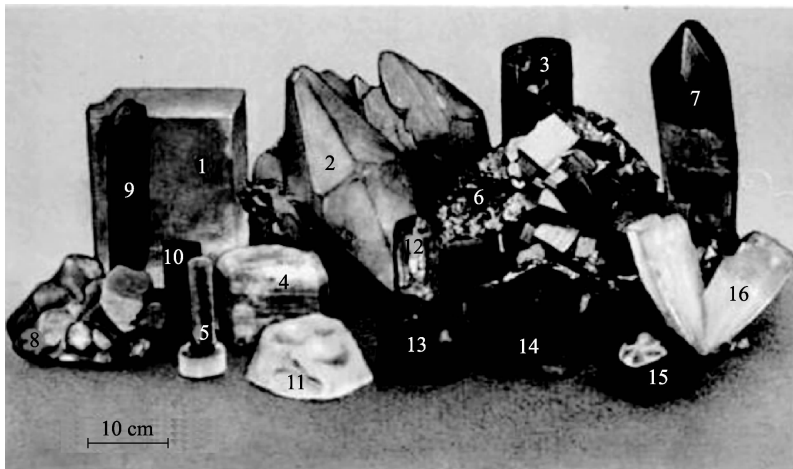


图 4.1 若干天然晶体实物的照片^[1]

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

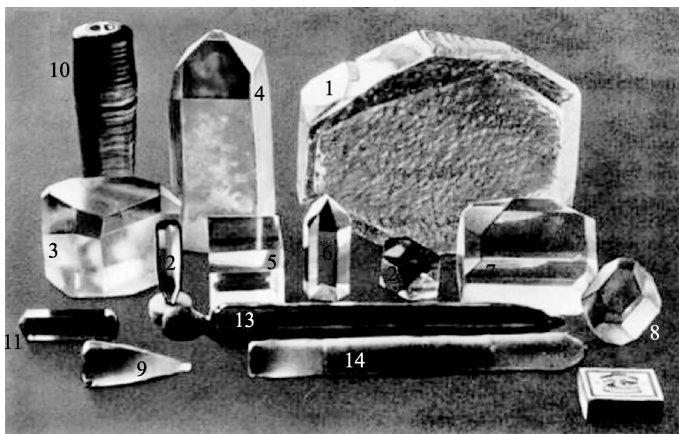


图 4.2 若干人工合成单晶体实物的照片^[1]

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—钾矾；
9—红宝石；10—激光红宝石；11—石榴石；12—铈酸锂；13—硅；14—蓝宝石

X 射线的发现者伦琴(Wilhelm Röntgen, 1845—1923 年, 图 4.3), 1845 年 3 月 27 日出生于德国。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。令人刮目的是, 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。其间于 1901 年获诺贝尔物理学奖。



图 4.3 物理学家伦琴
(1845—1923 年)^[2]

伦琴到慕尼黑大学任实验物理系主任后, 聘固体物理学家索末菲(Arnold Sommerfeld)任理论物理教授。1910 年索末菲给他的学生 Ewald 出的题目涉及晶体点阵问题。为此, Ewald 找到 Planck 以前的学生劳厄(Max von Laue, 1879—1960 年, 图 4.4)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, 而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的诞生。劳厄因发现 X 射线通过晶体时产生衍射, 于 1914 年获诺贝尔物理学奖。

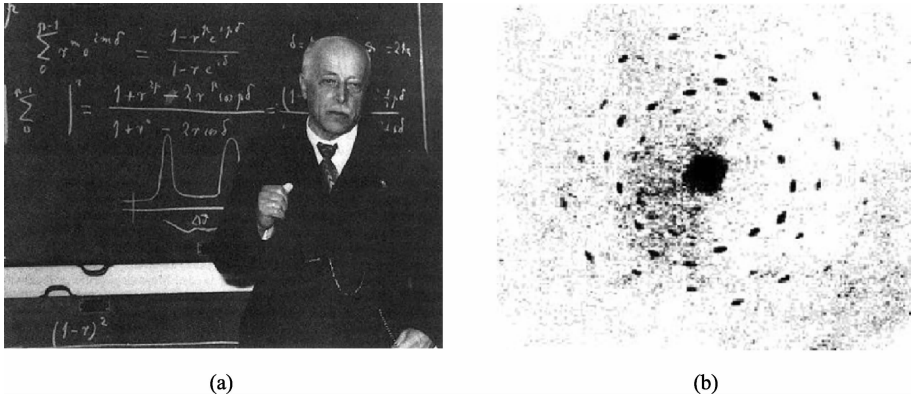


图 4.4 劳厄(a)及其所得的 X 射线衍射图像(b)^[3]

劳厄的文章发表不久，就引起了英国物理学家布拉格 (William Henry Bragg, 1862—1942 年) 和他的儿子小布拉格 (William Lawrence Bragg, 1890—1971 年) 的关注。当时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 4.5) 因此于 1915 年共享诺贝尔物理学奖。

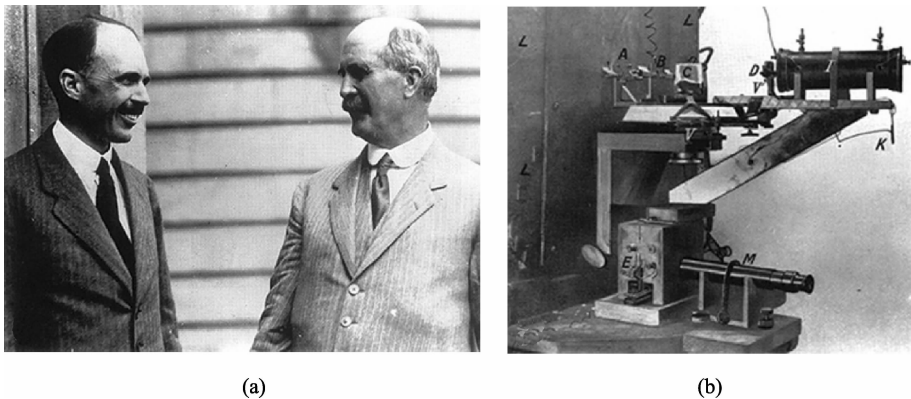


图 4.5 (a) 英国物理学家布拉格(右)和他的儿子小布拉格(左)^[4]；
(b) 他们测量用的摄谱仪^[5]

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 年间，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七大晶系、14 种布拉维点阵 (表 4.1)。

表 4.1 七大晶系及 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	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \beta = 120^\circ$	a, c

这种平移周期性只允许晶体结构有一、二、三、四、六次旋转轴存在。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五次或六次以上的旋转对称性——晶体中不允许有空隙存在。从图 4.6 可以看出，三次对称[图 4.6(a)]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 4.6(b)]中转过 90° 后可得相同图形。六次对称[图 4.6(c)]中转过 60° 可得相同图形。但是五次对称[图 4.6(d)]却无法实现旋转对称，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。依此类推，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五次或六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 $1/5$ —— 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 4.7)。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^[7]。图 4.7(a)是合金中五次孪晶的高分辨像。接续产生的孪晶留下的缝隙被均匀弛豫掉。

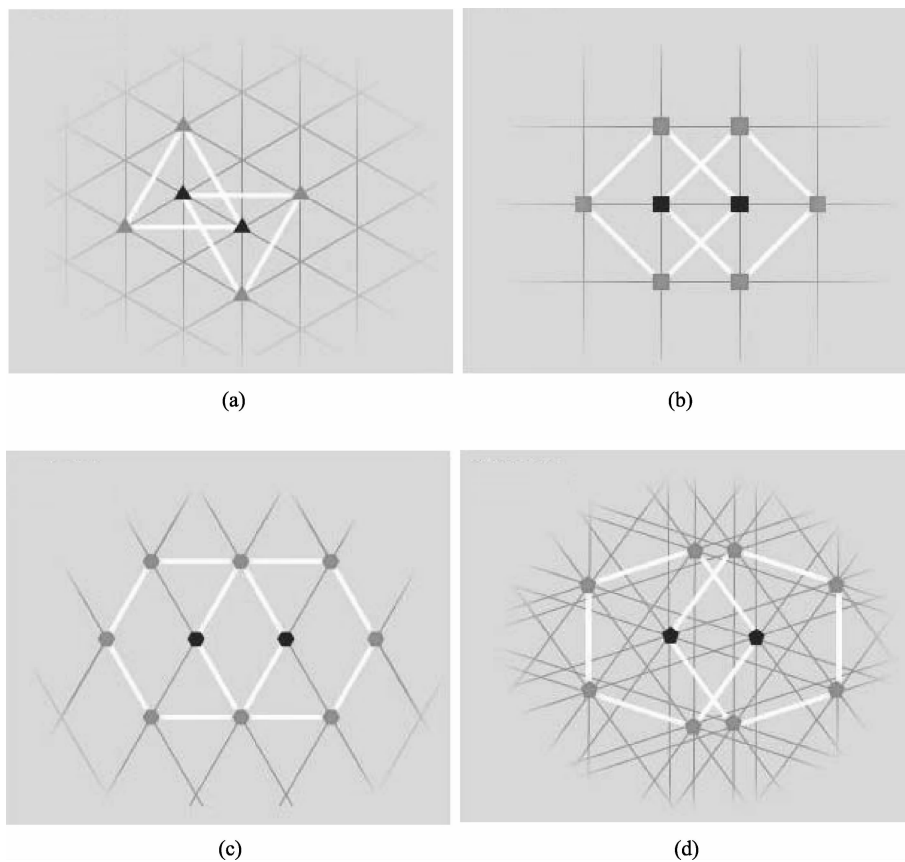


图 4.6 晶体中不同的对称性，具有五次对称的晶体结构单元无法重复^[6]。

(a) 三次对称；(b) 四次对称；(c) 六次对称；(d) 五次对称

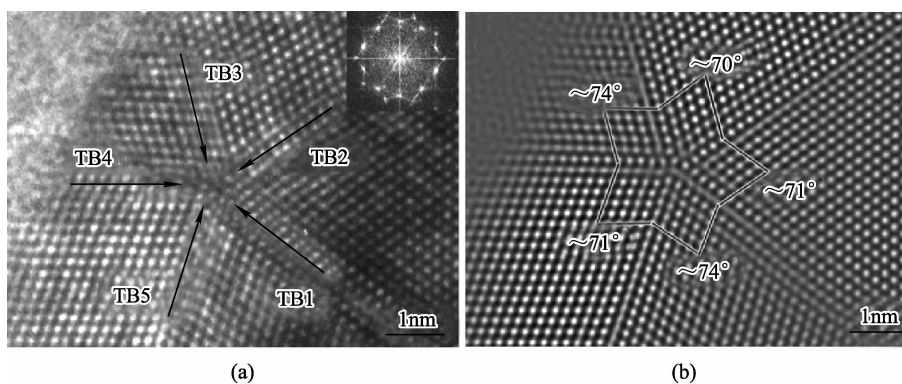


图 4.7 面心立方合金中五次孪晶的高分辨像(a)和经图像处理后的图片(b)^[8]

4.2 准晶的发现

4.2.1 Al-Mn 合金中五次旋转对称准晶的发现

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^[9],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 Al 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 10^5 °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、生产需要三方面的结晶就产生了对二十面体准晶的研究^[10]。

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。他由于创造性地发现了准晶而享誉世界,荣获 Wolf 物理学奖、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 4.8)。

Shechtman 于 1941 年 1 月 24 日出生于以色列特拉维夫,家族中多数人死于大屠杀和第二次世界大战。高中时投身具有社会主义色彩的青年运动,注重同志间的团结与友爱。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,被安排在军中做心理测试及接待等,其间遇见了一个叫 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来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 4.8 2011 年 12 月 10 日，瑞典斯德哥尔摩音乐厅，Shechtman(左)接受国王 Carl XVI Gustaf 颁发的诺贝尔化学奖^[11]

3. 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 100 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 Wright-Patterson 空军基地航空航天研究实验室(Aerospace Research Laboratories at Wright Patterson Air Force Base, 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 回到母校以色列理工学院材料工程系任职。

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

20 世纪 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 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”。

John W. Cahn(图 4.9)现为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(Köln, Germany), 1949 年毕业于密歇根大学(University of Michigan), 1953 年在加州大学伯克利分校(University of California at Berkeley)获得博士学位。发表论文 250 余篇, 做过 400 余场报告, 获得国际及国内奖项 30 余项(表 4.2)。在本章将要提到的准晶的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。他积极地联系各方面的专家进行讨论, 寻找合理解释, 为准晶发现的标志性论文的发表做出了重要贡献。



图 4.9 John W. Cahn 教授

表 4.2 John W. Cahn 教授所得奖项

年份	获奖及荣誉
2002	美国费城富兰克林研究所鲍威尔科学奖
2001	德国冶金学会 Emil Heyn 奖章获得者
2001	美国陶瓷协会终身荣誉会员
1999	荷兰科学院 Bakhuis Roozeboon 荣誉讲座及奖章获得者
1999	《经济学家》杂志世界材料奖最后提名
1999	伦敦国立科学技术博物院世界技术网络资深会员
1998	美国国家科学奖章获得者
1998	美国国家工程院院士
1998	伦斯勒理工学院杰出通用电器材料科学荣誉讲座 1969 年和 1998 年加拿大冶金学会 MacDonald 荣誉讲座

续表

年份	获奖及荣誉
1996	法国埃夫里大学名誉博士
1995	以色列理工学院哈维奖
1994	国际技术协会工程科学技术类名人奖 Rockwell 奖章获得者
1994	日本金属学会金奖, 荣誉会员
1993	美国西北大学 Inland Steel 荣誉讲座
1993	美国金属和材料学会 Hume Rothery 奖
1993	美国芝加哥大学 Cyril Stanley Smith 荣誉讲座
1992	印度材料研究学会名誉会员
1991	美国凯斯西储大学 Michelson and Morley 奖
1990	美国西北大学名誉科学博士及 Hilliard 荣誉讲座
1989	国际金属学会 Sauveur 奖
1987	美国波士顿大学杰出物理荣誉讲座
1986	美国国家标准和技术局 Stratton 奖
1985	美国材料研究学会 Von Hippel 奖
1984	美国商务部金奖获得者
1983	美国康涅狄格大学杰出荣誉讲座
1982	美国密苏里大学 Golick 荣誉讲座
1981	日本学术振兴会资深会员
1981	美国卡内基梅隆大学 Dickson 奖
1980	中国上海交通大学名誉教授
1979	美国凯斯西储大学 Van Horn 荣誉讲座
1978	美国西北大学 Dorn 荣誉讲座
1977	Acta Metallurgica 金奖
1974	美国人文与科学院资深会员
1973	美国国家科学院院士
1968	美国冶金矿业与石油工程师学会荣誉讲座
1966	美国陶瓷学会 S. B. Meyer 奖
1960	剑桥大学 Goldsmith 实验室第 61 期 Guggenheim 学者奖
1951	加州大学伯克利分校 Allied Chem. & Dye 学者奖

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普金斯大学 (Johns Hopkins University) 进行访问研究。其间从事铝与过渡族金属合金的快速凝固组织结构的分析，这是一项与美国国家标准局合作的课题。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。

5. 大发现之后的欣喜与困惑

1982 年 4 月 8 日，Shechtman 在透射电镜下观察 Al - 14at% 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 4.10)。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！

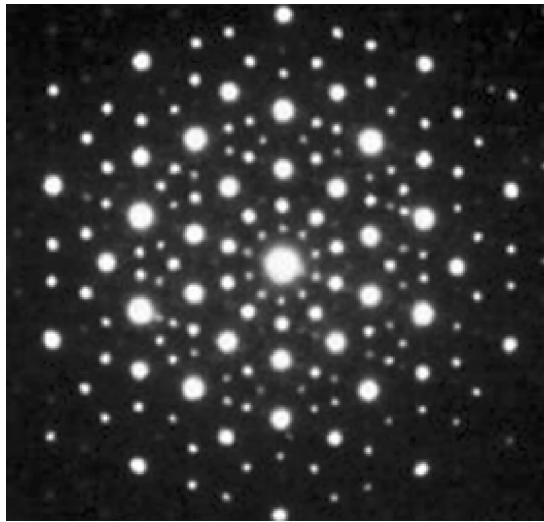


图 4.10 Shechtman 在 Al_6Mn 中得到的奇特衍射图^[12]

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——全世界你是唯一认识这个真理的人。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，按捺不住兴奋，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 4.11)^[13]。这次实验过程的原始记录如图 4.12 所示。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做暗场像(底片号为 1726 ~ 1729)。他在底片号为 1725 的实验记录里标注了：(10 Fold ???)。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！

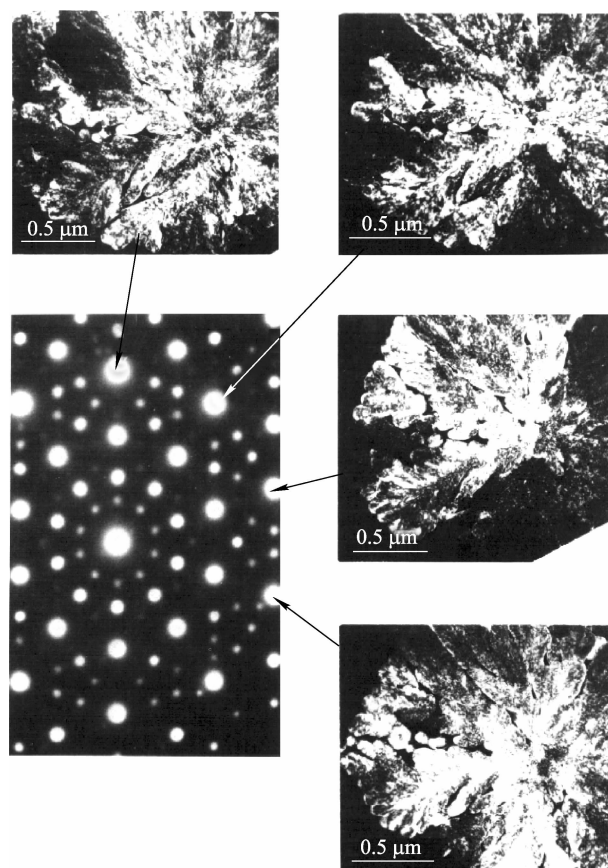


图 4.11 从球状相的四个不同衍射斑点所获得的相应暗场像^[13]

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，其间遭遇众多嘲笑……

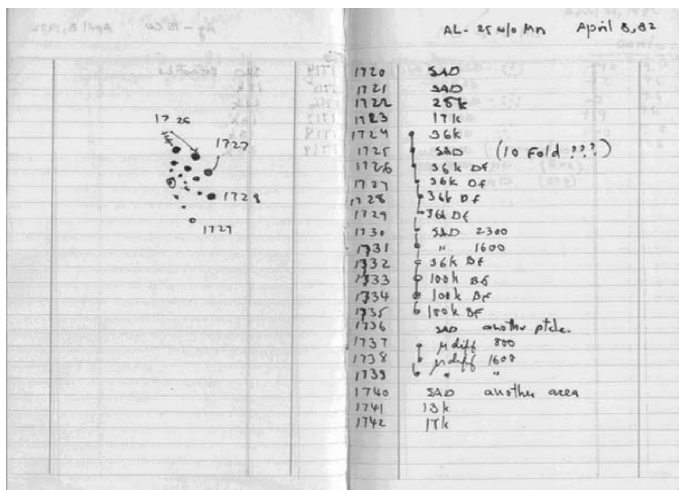


图 4.12 Shechtman 初次发现准晶时的实验记录^[14]

一天，他来到 Cahn 的办公室。其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曾经就职的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。这位专家拿出一本关于 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。”

“我知道这本书。当我还是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。^[15]

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 4.13)，越发对实验结果的可靠性坚信不疑。

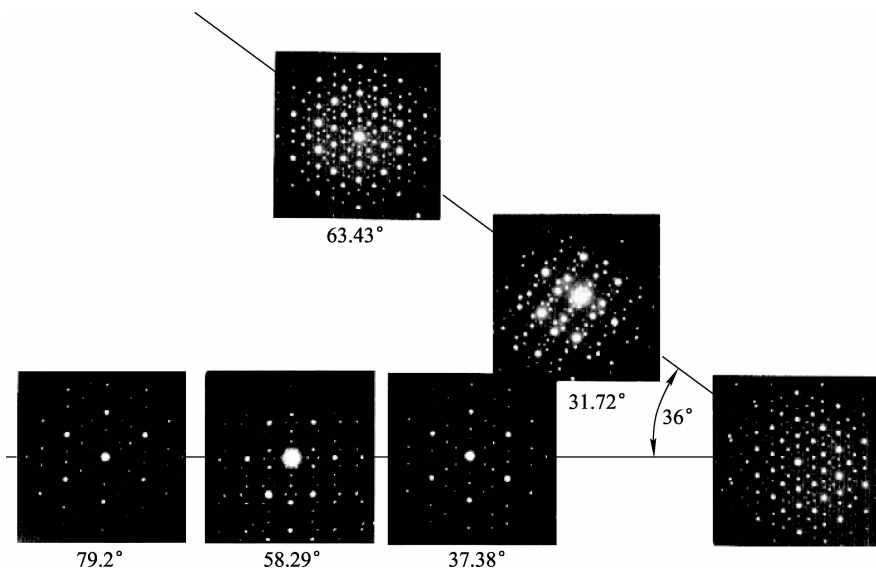


图 4.13 Al - Mn 准晶电子衍射图。按不同转轴倾转得到的五次、三次、二次旋转轴衍射图之间的夹角符合二十面体对称轴的空间分布^[12]

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，寻找能够经傅里叶(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，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 曾一度感到他们两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《Journal of Applied Physics》(JAP，应用物理期刊)。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。

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，怎么说 1982 年他没看到呢？Shechtman 给他看这些结果时，他表现得很不耐烦，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：“我们还有其他实验需要做吗？”

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 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，“这篇文章的内容不适于在《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，你有机会重新写一篇好文章了……”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《Metallurgical Transaction》（冶金学报）。”

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

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《Physical Review Letters》（物理评论快报）。

按照原计划，Shechtman 将在 1984 年 9 月底返回以色列。

此日之前，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 4.14）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《Physical Review Letters》独具慧眼，10 月 9



图 4.14 左起依次为 John W. Cahn, Dan Shechtman, Ilan Blech 和 Denis Gratias, 法国, 1995^[16]

日收到稿件, 四周后的 11 月 12 日便正式刊出^[12]。

这个 1982 年 4 月 8 日获得的实验结果, 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《Metallurgical Transaction》的那篇论文直到 1985 年 6 月才正式发表)。其间 Shechtman 经历了大发现之后的困惑、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中。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演讲, 平均每年 25~30 场报告, 每年获一个奖项(表 4.3)。

表 4.3 Shechtman 发现准晶随后几年所得奖项

年份	获奖及荣誉
2011	诺贝尔化学奖
2005	日本金属学会荣誉会员
2004	欧洲科学和艺术院院士
2002	EMETH 科学奖
2002	内盖夫本-古里安大学名誉博士
2000	法国物理学会荣誉会员
2000	以色列理工学院 Muriel & David Jacknow 杰出教学奖

续表

年份	获奖及荣誉
2000	美国国家工程院院士
2000	瑞典皇家科学院 Aminoff 奖
1999	Wolf 物理学奖
1998	国际对称性多学科研究学会荣誉会员
1998	以色列理工学院杰出教授
1998	以色列物理奖
1997	印度材料研究学会荣誉会员
1996	以色列科学院院士
1993	Weizmann 科学奖
1990	罗斯柴尔德工程奖
1989	以色列理工学院 The Philip Tobias 首席教授
1988	以色列理工学院新英格兰学术奖
1987	美国物理学会新材料国际奖
1986	促进以色列科学教育 Friedenber 基金会物理奖

在 Shechtman 等人那篇文章发表的六周后,《Physical Review Letters》又刊出了美国宾夕法尼亚大学物理系 Dov Levine 和 Paul J. Steinhardt (图 4.15) 的一篇文章, 题目为《准晶(quasicrystals): 一类新的有序结构》^[17]。他们将 Penrose 拼图及 Mackay 菱面体三维堆砌中的顶点的坐标写出来, 然后做傅里叶变换, 得到了相应的五次、三次旋转对称衍射图(图 4.16)。



图 4.15 Paul J. Steinhardt (左) 和 Dov Levine (右), 以色列理工学院, 2006 年^[16]

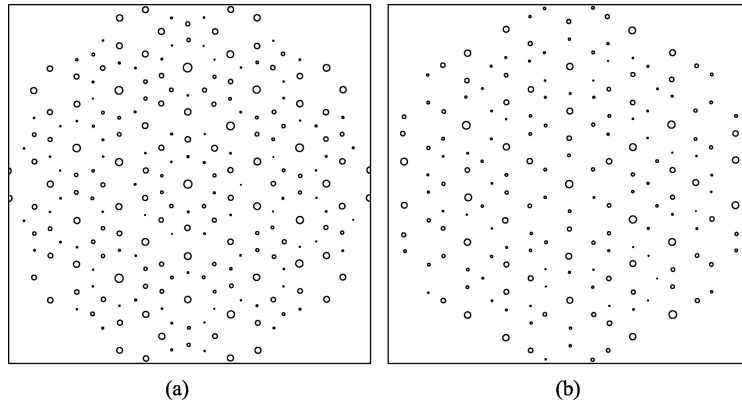


图 4.16 计算所得的理想二十面体准晶的五次(a)和三次(b)对称电子衍射图^[17]

1981年宾夕法尼亚大学物理系的 Paul J. Steinhardt 和其研究生 Dov Levine 开始研究金属玻璃是否具有内在的对称规律。受二维 Penrose 拼图的启发并在此基础上扩展到三维系统，预测准晶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(他们曾在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年)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年秋在加州大学 Santa Barbara 分校的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：一类新的有序结构》，第一次提出“准晶”这个名词，并且说这是准周期晶体的简称^[18]。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 Roger Penrose 用一种锐角为 36° 的菱形和另一种锐角为 72° 的菱形按一定法则拼接出五次对称图案而填满平面[图 4.17(a)]^[19]。1982年，英国晶体学家 Alan L. Mackay 将两种菱面体非周期堆砌于三维空间。图 4.17(b)为 Penrose 和 Mackay 的合影。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^[20]，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 4.18), 可谓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闭口不谈 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。

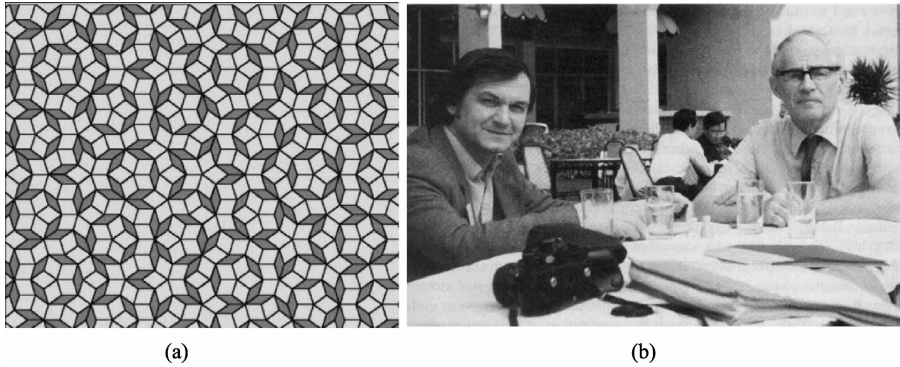


图 4.17 (a) Penrose 拼图。(b) Roger Penrose (左): 1931—, 英国数学家, 皇家科学院院士, 获奖无数, 被八所大学授予荣誉博士学位; Alan L. Mackay (右): 1927—, 英国晶体学家, 皇家科学院院士, 对晶体中二十面体的堆垛颇有建树, 建立 Mackay 多面体的结构模型^[21]

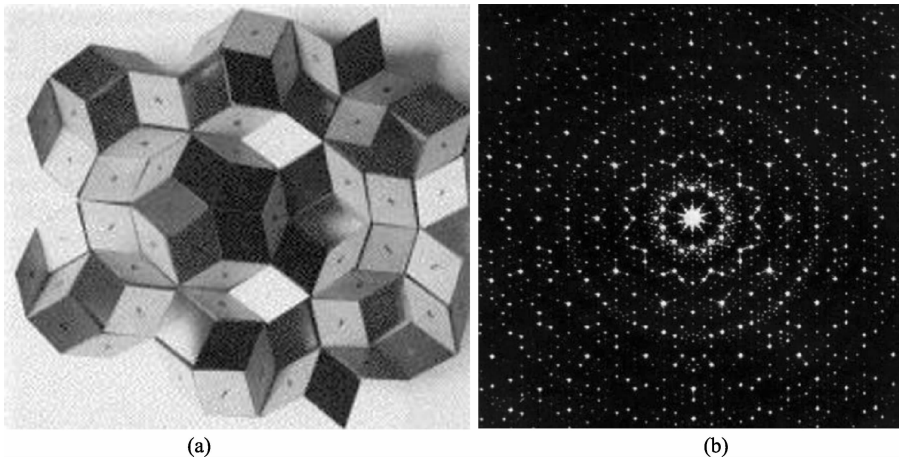


图 4.18 Penrose 三维堆砌(a)及经光学变换后的衍射图(b)^[20]

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 4.19 所示为 1985 年 Shechtman 在美国国家标准局与包括 Cahn 在内的同事讨论准晶的复杂结构^[22]。1990 年, 准晶的命名人之

——Dov Levine 也开始就职于以色列理工学院，图 4.20 为他和 Shechtman 教授的合影。



图 4.19 1985 年 Shechtman 在与 Cahn 教授等讨论准晶的结构 (从左到右依次为: Dan Shechtman, Frank Biancaniello, Denis Gratias, John W. Cahn, Leonid A. Bendersky, Robert Schaefer)^[22]



图 4.20 Dov Levine(左)与 Dan Shechtman(右)在以色列理工学院办公室的合影(1996, I. Hargittai 摄)^[23]

4.2.2 “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 - 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。

1. 郭可信九年的欧洲之旅

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江大学化工系毕业的学生这么做了，因为这些化工系的学生化学基础好，特别是物理化学，考试占便宜。郭可信的物理化学考得还不错，可是无机化学就砸锅了，因为有一道题(20 分)要列出 10 种金属矿物名称，他除了黄铁矿、赤铁矿、褐铁矿外其他都不知道。当年秋后发榜，居然榜上有名，于是就去瑞典学习冶金。因为对冶金是外行，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，现在看来小得可怜，但是那时却是大后方最大的。在那儿他见到了刚从美国回来的周自定工程师(新中国成立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 20 世纪 30 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，第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 4.21)，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 A. Hultgren 那里，从此迈进 40 年代才兴起的物理冶金的门槛。

如果说化学冶金主要是在德国兴起的，那么物理冶金则主要是在美国兴起的。那时美国最有名的物理冶金学家主要集中在麻省理工学院(MIT)、卡内基技术学院(Carnegie IT)及芝加哥大学金属研究所这三个学府。麻省理工学院的 M. Cohen 主要从事马氏体的相变研究；卡内基技术学院的 R. F. Mehl(第二次世界大战期间负责军工研究，少将军衔)主要研究奥氏体等温转变，引入德国学者的晶核生成与长大理论研究相变(现在卡内基梅隆大学校园内还有他的铜像)；芝加哥大学金属研究所由第二次世界大战期间负责原子弹研制中的材料问题的英国人 C. S. Smith 主持，他本人研究晶粒晶界及冶金史，更重要的是他



图 4.21 郭可信留学期间在瑞典哥德兰岛骑车旅行

网罗一批物理学家，如 Zener、Barrett、葛庭燧等，研究金属的物理问题（Zener 曾在第二次世界大战中在美国水城兵工实验室带领一批杰出的青年物理学家 Turnbull、Fisher、Hollomon 等搞炮钢的相变及回火脆）。英国的物理学家那时的兴趣集中在位错，带头的是 N. F. Mott、C. Frank、E. Orowan。Orowan 是位错的发明人之一，20 世纪 30 年代他在德国找不到工作，回到匈牙利赋闲，就琢磨起金属的强度为什么比物理强度低得多，从而想到位错。他认为一个人一天到晚忙于工作，很难有所发现。他还提到位错的另一位发明人 G. I. Taylor，此人第一次世界大战中在国防科研部门搞流体力学，战后闲得无聊，也搞起位错来。还有一位位错发明人是匈牙利的青年物理学家 Polany，他本想跟因发明用铂做催化剂在高温高压下人工合成氨而获得诺贝尔化学奖的 Haber 工作，没想到 Haber 很骄傲，将他拒之门外。他只好在柏林找一份 X 射线研究的工作，接触到六方对称的锌在塑性形变中产生的滑移及织构。

郭可信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。外国有一句成语，“笑到最后的才是最好的”，那个人到老还是一个实验员，而郭可信没过几年就当研究员。不是那个英国实验员素质不高，而是此人没有抱负，没有理想。而郭可信是发愤图强，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，如饥似渴地学习 Masing 著的《三元系相图》这本书。Masing 原是西门子公司的实验室主任，战后是哥廷根大学的金属学教授，发明了碳管炉（直接通过大电流产生高温，西方称为 Tammann 炉）用以冶炼合金，带领一批学生和外国进修学者不到几年就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。与他同时有两位英国学者花了 10 年功夫，反复推敲，测定了 Cu - Zn 和 Cu - Sn 相图，几十年后还基本正确。一种是大刀阔斧，一种是精雕细刻，各有千秋，两种做学问的方法都对科学发展有贡献。到底哪一种更好，见仁见智，其说不一，恐怕两者都需要。

德文 Kunde 就是知识、学问的意思。Metallkunde 的俄文译成 Metallobugenie，中文的“金属学”是从俄文转译过来的。1956 年我们国家制定 12 年科学发展远景规划时，需要大量金属学人才。当时误译为金属物理，因此在 17 所大学建立金属物理专业，与工厂需要的人才不对口，直到 20 世纪 80 年代才得到纠正。英国人把它叫做金相，美国人称之为物理冶金，大同小异。一个名词的译名不当，竟造成这么大的影响。Tammann 的学生中有日本的 Honda（本多光太郎），后来成为日本金属学的鼻祖及仙台东北大学校长和著名的金属研究所所长。第一个测定单晶磁化曲线的茅诚司（S. Kaya，后来成为东京大学校长，日本学士院院长，中日友好协会会长）也是他的学生。仙台东北大学一直是日本的金属研究中心。

中国最早从事金相学研究的是陆志鸿先生，1926 年他在美国哈佛大学金相大师 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 20 世纪 30 年代末、40 年代初，就在一些大学讲授金相学，并写了一本教科书。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，夜以继日地工作、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 团队里唯一由大学支付工资的研究助教，管理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。同时他不满足于金相观察，开始阅读 X 射线晶体学和合金碳化物的 X 射线粉晶分析方面的书籍。

Hultgren 20 世纪 20 年代末在著名的柏林高等工业学院学习金相学（他的老师是 Hannemann，在 30 年代初著有《钢铁金相图谱》八册），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和逸出以及由此造成的偏析，这是一个很重要的生产问题，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剖成两半，进行观察，然后再横向锯成若干段，以此奠定了他在合金钢偏析方面的建树。他的干劲越大，成材的钢锭越少，那个钢厂不得不请他离开，去当金相学教授。他就凭这些工作当上了赫赫有名的 ASM(American Society for Metals)的荣誉会员。他不但保守，而且专横，是一个名副其实的“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(也不知道当时哪里来的勇气，敢于和这个大权威进行针锋相对的斗争，可能是认为学术问题就应泾渭分明，不能含糊，合则留，不合则去)。

这件事好像郭可信是输家，工作、学位、到手的论文都完了。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”的课题，自己当家做主，每天从早八点工作到晚十二点，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 20 多篇文章，1956 年出版的德文版《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。

30 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 4.22)，那时国际冶金界得此殊荣的不过三四人，其中有前面提



图 4.22 1980 年，瑞典皇家理工学院授予郭可信博士学位^[24]

到过的 MIT 的 M. Cohen 及英国的位错权威 A. Cottrell。可惜那时 Hultgren 教授已过世，否则恐怕还会有一番学术上的争论。

这件事给大家的启发是，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。死抱住老课题、老一套，很难有所作为。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的成就，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。我们主张据理力争，当然不一定吵架，只有自己骨头硬才能赢得别人的尊重。

从 1951 年到 1953 年，郭可信就转到 Uppsala 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，他完全为这门严谨的科学所倾倒。二来 Hägg 教授在 20 世纪 30 年代研究碳化物、氮化物时总结出(后来称为 Hägg's Rule)：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。Hägg 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 Uppsala 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等。后来获得诺贝尔化学奖的 Tiselius 当年也申请过这个教授位置，但那时他没竞争过 Hägg。Uppsala 是一座宁静的大学城，也是历史上的古都。到那里不久，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 Hägg 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^[25]。

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 $Fe_3W_3C(M_6C)$ 。后者在高速钢(刀具高速切削升温到暗红色)中大量存在，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 Uppsala，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》^[26]。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。接着他又研究了 Fe - Cr - C、Fe - Mo - C、Fe - W - C、Fe - Mn - C、Fe - Cr - W - C 系中碳化物的析出过程，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 Hägg 的同事 G. Phragmén 首先确定的。郭可信在那

里工作一年多，一连发现许多合金碳化物，如 $\text{Nb}_3\text{Cr}_3\text{C}$ 、 $\text{W}_3\text{Mn}_3\text{C}$ 等，都有相同的结构，在 1953 年写了一篇题为《The formation of η carbides》的论文，发表在《Acta Metallurgica》上^[27]。 η 碳化物是晶体学名，高速钢碳化物是冶金学名，都指的是 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 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 ）中发现了与之相同的晶体结构，只是其中无碳就是了。

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、Laves 相等。郭可信研究了它们生成的合金化规律，在 1953 年写了一篇论文《Ternary Laves and σ -phases in transition metals》在《Acta Metallurgica》上发表^[28]。当时， σ 相的结构研究甚嚣尘上，原因有二：一是 FeCr σ 相首先是 Bain（即贝氏体的发现人）在 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，第二次世界大战后正是和平利用核能大发展期，对 β -U 的研究方兴未艾。 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，“暴君”Hultgren 已退休，他继续在皇家理工学院开展高合金钢的研究。本来工程物理系的 O. Linde 也申请此教授位置，而此人是第一个有序结构 AuCu_3 的发现人之一，在金属物理界赫赫有名，但是 Hultgren 说此人不懂冶金，培养不出钢厂要的工程师，于是利用其在钢铁界的影响硬是把这位学者挤下去，选一个学问不大、由钢厂来的工程师继任。

郭可信这时除了碳化物析出外，还研究 δ 铁素体的转变， $\delta \rightarrow \gamma$ （奥氏体）+ M_6C 或 Laves/ σ 相。需要使用电镜时，就到附近的金属研究所使用瑞典唯一的 RCA 电镜。那是战后第一代电镜，只有一个聚光镜，消像散靠机械移动在物镜极靴周围的八个小铁块来实现，没有衍射功能。但是他还是用复型观察到 δ 共析物的细节，写了两篇不锈钢耐热钢过烧的文章。薄膜制样方法还未出现，只能做胶膜复型，1953 年 R. M. Fisher 发展出萃取复型，大约在 1954/1955 年才有了碳膜复型。郭可信 1953 年夏去德国参观 Schrader 的工作，1955 年 11 月初去英国 Sheffield 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，1956 年写了一篇文章，这是用电镜进行这类研究工作的早期文献。同时还有 Seal 在英国 Sheffield 大学及 Schrader 在联邦德国马普学会钢铁

研究所做类似工作。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。

1951/1952 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(稍后 G. Thomas 在那里做了铝合金沉淀过程的研究,用的是 Al_2O_3 复型)。回国后才知道她就是李林,用的她先生邹承鲁的姓。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第二次世界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)。不过“道高一尺,魔高一丈”,德国人砌了一道墙把一台西门子电镜藏到夹缝里,终于把这一台古董留下来,现在在柏林技术博物馆中展览。桥本初次郎在 1960 年在剑桥大学冶金系进修一年,是李林的师弟,他 1978 年第一次来中国,一下飞机就找 Anna Chou,但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 1950 年前后在英国,在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。他知道桥本初次郎找的就是李林。葛庭燧、柯俊和郭可信后来都被日本金属学会选为荣誉会员,但是他们一直为不能准确分辨葛(Kê)、柯(Ko)及郭(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”。

Laves 是瑞士籍矿物学家,他在 20 世纪 30 年代后期确定了 $\text{C36} - \text{MgNi}_2$ 晶体结构,并找出它与 $\text{C14} - \text{MgZn}_2$ (六角)及 $\text{C15} - \text{MgCu}_2$ (立方)结构间的关系,后来统称这三种结构为 Laves 相。不过,Pauling 对将这些结构称为 Laves 相却大为恼火,因为 $\text{C14} - \text{MgZn}_2$ 及 $\text{C15} - \text{MgCu}_2$ 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。

在 Uppsala 几年都是使用 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,郭可信在 1955 年 11 月下旬去荷兰 Delft 城的皇家理工学院跟 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塑性形变的专家,有一些位错的问题搞不清楚,他在美国教授水力学的哥哥 J. M. Burgers 回荷兰度暑假,W. G. Burgers 就向他哥哥请教。他哥哥没用多长时间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。这位神童 25 岁就当了教授,与同年龄的学生喝酒吵起来,一拳把那学生打倒。教授打学生,天下少有,一时传为奇闻。不过,W. G. Burgers 教授却是一位温文尔雅的学者,为人和蔼可亲。为了区别他们哥俩,哥哥被人称为聪明的 Burgers,弟弟就成为笨 Burgers,其实他并不笨,只是不如乃兄聪明就是了。

白锡是金属,灰锡是金刚石结构,类似半导体。白锡在 $-13\text{ }^\circ\text{C}$ 转变为灰锡。欧洲教堂中的风琴的乐管都是用锡做的,有一年冬天特别冷,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,可译做“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。这项工作本身意义不大,但他从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。但是当时他却不知道就在这所大学的物理系里,Le Poole 前几年已把 Boersch 在 1937/1938 年就证明了的电子透镜的 Abbe 成像理论用于实践,通过改变中间镜电流可以聚焦在后焦面得到电子衍射图,或聚焦在像面得到电子显微像。后来西门子 EM1 电镜在 1953/1954 年投产,就有了选区衍射功能。现在,这已是尽人皆知的事了。

Delft 是一座小城,运河纵横,风车、牧牛,一派田园风光。荷兰人很热情,这几个月郭可信过得很快活。就在那里,在 1956 年 3 月他看到周总理“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。

2. 望洋兴叹读书自娱二十余载

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。1965 年 P. B. Hirsch 等写了那本被 Cowley 称为 Yellow Bible(见《Diffraction Physics》一书中的序言)的《薄晶体电子显微学》作为 10 年来工作的总结。五位作者都是皇家学会会员,这是前所未有的,一时传为美谈。

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,我们却守着几台苏联生产的落后电镜,开始时还心急如焚,后来也就逐渐变得麻木了。剑桥学派最令人佩服的不仅是他们一流的实验工作,更是他们用运动学与动力学电子衍射计算出的模拟像与实验结构符合良好。差距越拉越大,后来索性也不去想它了。

中国第一台电镜其实是英国 Metropolitan Vickers 生产的。新中国成立后在物理研究所工作的钱临照先生接到通知说,南京仓库里有原国民党政府交通部(也管电台)买的几箱设备,派何寿安去了解才发现是一台电镜,喜出望外。后来他们用这台电镜观察了铝单晶中交滑移在表面上产生的迹线。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 年民主德国总统皮克送给毛主席一台 Zeiss 静电透射显微镜,安装在物理研究所。1962 年金属研究所安装了一台民主德国的磁透镜电镜,也不高明。“大跃进”前国内曾引进一批日本 JEM6、JEM7、JEM150、H10、H11 电镜,分辨率都不错,但是因为没配双倾台,而国内又无力自己研制,衍衬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,聊胜于无。

郭可信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,前后在沈阳工作 31 年,时间不算短。虽正值壮年,但是生不

到 Frank 时, 得知德国一位原子物理学家早在 20 世纪 30 年代就曾用二十面体作为原子核中质子堆集(模型)。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 Alan L. 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, 稍大的原子落在顶点, 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, 他是第一个堂而皇之地把五次对称引入晶体学的人。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 Penrose 块。此人是一大杂家, 可借助计算机把英文译成中文、日文、朝鲜文, 在科研上有不少创见, 但无系统著作。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, 并被选为皇家学会会员。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 有一年在西班牙(曾被阿拉伯人长期占领)看到正方形、五角形、六角形套在一起的阿拉伯图案, 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。他们把这些结果在 1958 年及 1959 年的《Acta Crystallographica》上发表, 成为这方面的经典文献。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多是化学大师 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。

Frank 可能是幸运儿，除了上面讲的外，还有 Frank 位错、Frank-Read 源等。此人还很早晋爵，称为 Sir Charles。不过，那首先不是因为他在科学上的贡献，而是在第二次世界大战中破译德国人的军事密码。据说丘吉尔首相（兼剑桥大学 Chancellor，不管事的名誉职务）找 Vice Chancellor（实质是管事的校长）要他推荐两个聪明的年轻人去搞密码，其中之一就是 Frank 博士。根据传统，英国的内阁首相不是剑桥就是牛津的名誉博士。撒切尔夫人是牛津大学化学系的硕士，有人提议牛津大学给她荣誉博士学位，结果被教授会（Senate）否决，因为她削减科研经费。1989 年郭可信去牛津访问，Whelan 带他参观时路过 Senate 会堂，便说“我投了反对票”，不无自豪之感。

Pauling 凭直觉“破译”了不少晶体结构，其中最出名的就是 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ 。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 12 个正五角形的五角十二面体；再在这 12 个正五边形中心上放 12 个原子，就构成由 30 个菱形组成的三十面体；每个菱形的两个三角形上放 2 个原子共 60 个原子，就构成一个由正五边形和正六边形组成的有如 C60 一样的多面体，有如足球一样；再在正五边形及六边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 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ 的结构。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。这真是一篇绝妙佳作，于 1957 年发表在《Acta Crystallographica》上^[29]。

这些不朽之作读起来赏心悦目，回味无穷，并且给人以启发。欣赏之余，不无感慨。当时读书是为了自娱，消磨“文化大革命”中的辰光，没想到后来还能派上用场。书到用时方恨少，临阵磨枪是来不及的。知识面广，才能触类旁通，顺手牵来，为我所用。不过不能读死书，完全相信文献中的记载，不敢越雷池一步。只会钦慕前人的成就，不敢和不会创造性地应用，发扬光大，也是没有出息的。

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，吹了不少高分辨电镜（HREM）的风，接着 1979 年诺贝尔讨论会选中了 HREM 作为主题。这样，中国科学院就决定引进两台 JEM200CX 高分辨电镜，一台放在沈阳金属研究所，一台放在北京物理研究所，在 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，不过大多是分析型的样品台。

当时郭可信从四面八方招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 5 000 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地工作，经常与大家讨论实验现象和新的研究结果(图 4.24)。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、比利时 Antwerp 大学、瑞典 Lund 大学学习，熟悉这方面的工作，在 Frank-Kasper 相的畴结构方面出了一些好结果。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，Laves 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次顶)有相同取向，于是连续写了三篇论文投到《Philosophical Magazine》。1984 年秋天，王大能在叶恒强同志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分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 Laves 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，计算了单个五角反棱柱的傅里叶变换，得出的最外圈的 10 个呈五次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 年底写了一篇论文《正空间与倒易空间中的五次对称》(图 4.25)，投寄给《Ultramicroscopy》，于 1985 年刊出^[30]。



图 4.24 郭可信正在与叶恒强、杨奇斌讨论(1987 年《辽宁日报》)

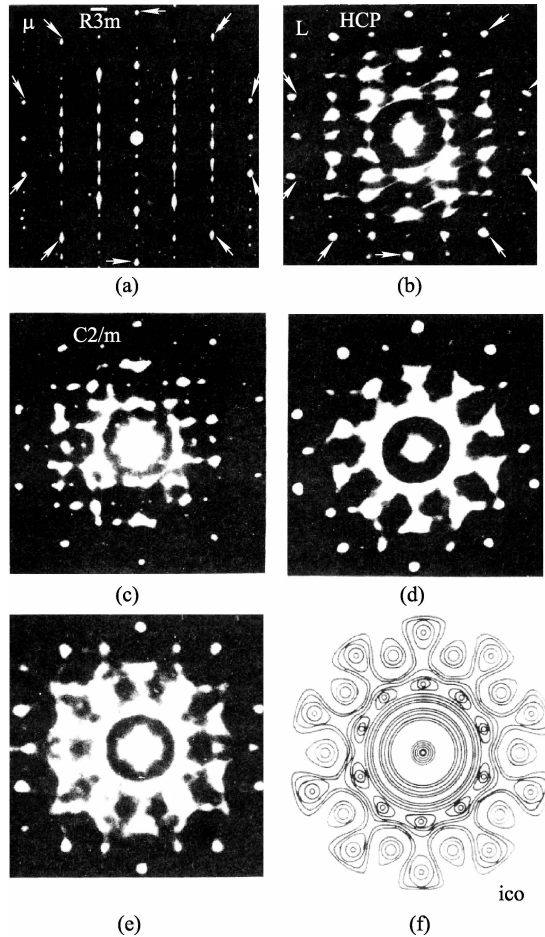


图 4.25 四面体密堆相的电子衍射图(叶恒强等^[30])。(a) μ 相；(b) Laves 相；(c) C 相；(d) 这些合金相的纳米畴的衍射图；(e) 由(a)、(b)、(c)叠加成的图；(f) 单个二十面体的傅里叶变换

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同志讨论，并参考一篇作者为 Rong Wang 的论文，决定用 Ti_2Ni 及 $ZrNi$ 合金做这个实验。当时张泽(图 4.26)正在做 $(Ti, V)_3Ni$ 晶体结构的硕士学位论文，就由他做 $(Ti, V)_2Ni$ 合金急冷凝固的研究，由蒋为吉(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 4.26 学生时代的张泽(左一)

张泽(图 4.27), 1953 年生于天津市。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。之后一直在中国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 年和 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。2001 年当选为中国科学院院士。张泽院士现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。



图 4.27 张泽院士

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, 与他们的预期相符。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, 就请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。就在这个时候(3 月 13 日), 郭可信在北京钢铁学院的研究生邹进寄来 Shechtman 等

在 1984 年 11 月 12 日在《Physical Review Letters》上发表的论文《具有长程取向序而无平移对称序的金属相》的复印件。这篇文章中的合金是 Al - 14at% Mn, 急凝固后给出五次、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, 他也得到类似的电子衍射结果(图 4.28), 相应的高分辨像如图 4.29(经过邹本三同志做过图像处理)所示。

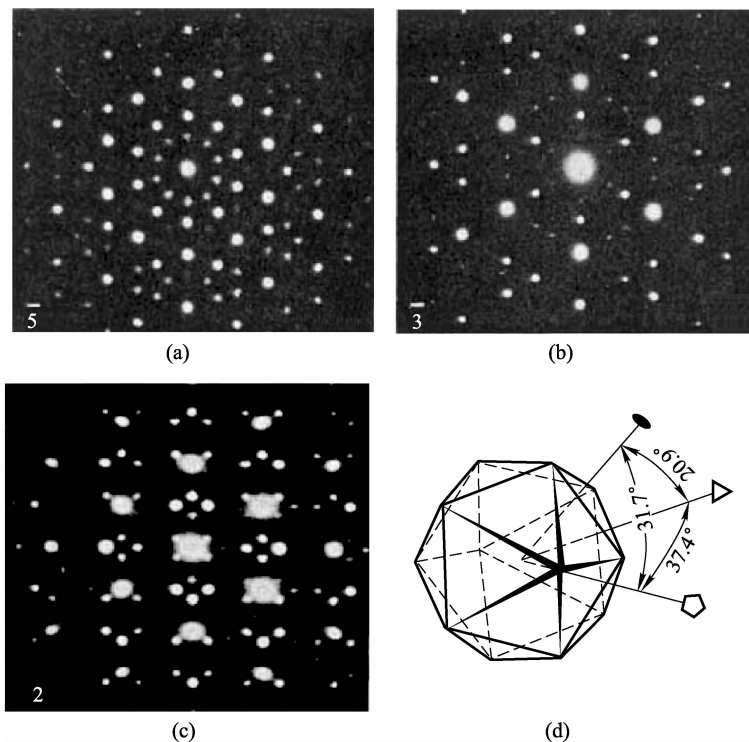


图 4.28 Ti_2Ni 合金中准晶的电子衍射图^[31]

显然, Shechtman 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 五次旋转孪晶(图 4.30), 它的高分辨像[图 4.31(b)]与张泽得到的 Ti - Ni 准晶的高分辨像(图 4.29)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。

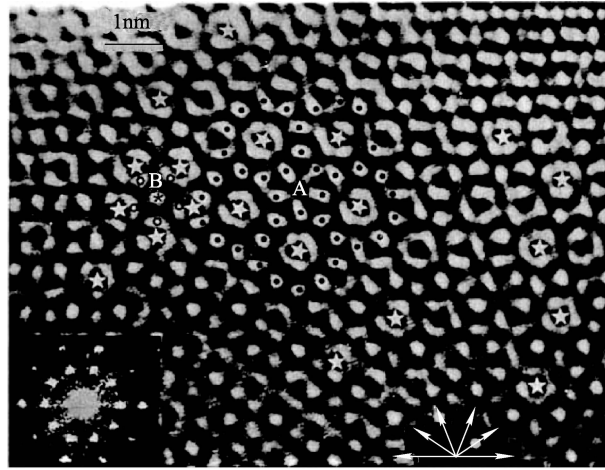
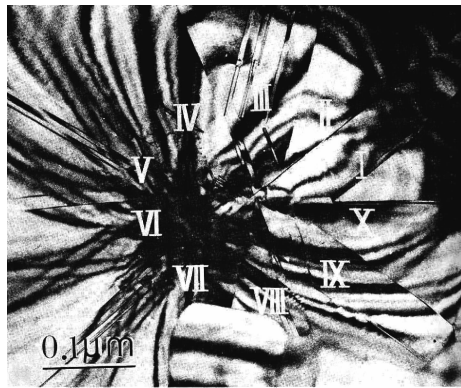
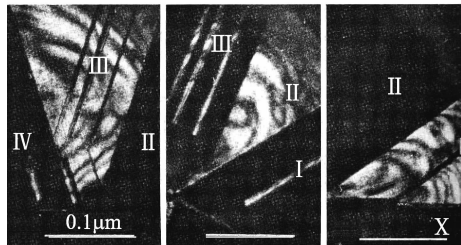


图 4.29 Ti_2Ni 准晶的高分辨像^[31]



(a)



(b)

(c)

(d)

图 4.30 Zr-Ni 十次孪晶^[32]

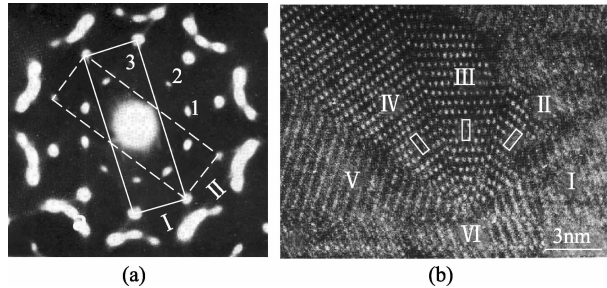


图 4.31 Zr - Ni 十次孪晶的电子衍射图 (a) 及五次旋转孪晶的高分辨像 (b) ^[32]

郭可信等写了《一种新的具有 $m35$ 对称的二十面体准晶》^[31] 和《急冷 Ni - Zr 合金的十次孪晶》^[32] 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 Gratias 称 Ti - Ni 准晶为“中国相”(China phase)，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。

1987 年夏第二届国际准晶会议在北京召开，从一个侧面说明他们的准晶研究当时已经得到国际上的承认。图 4.32 是 Shechtman 参加第二届国际准晶会议时的照片。



图 4.32 1987 年 Shechtman 在北京参加第二届国际准晶会议的照片(感谢俞大鹏教授提供)

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(Laves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 sigma、Laves 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。由此可见生产实践是基础研究的源泉。其次，无论是在理论上还是在实验方面都有储备。郭可信在 20 世纪 50 年代初曾研究过 Laves 相与 η 碳化物、 β -Mn 结构、sigma 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。我们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。

4.2.3 Shechtman 与郭可信的交往

为纪念准晶发现 25 周年，2007 年国际准晶会议特别选在二十面体准晶发现人 Dan 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 4.33)。他说他与先生多年来一直有学术上的交流，图 4.34 为 1987 年第二届和 1999 年第七届国际准晶会议上他们的合影。他仍然珍藏着当年郭



图 4.33 Shechtman 在 2007 年国际准晶会议上介绍郭可信在准晶研究领域的特殊贡献^[33]



(a)



(b)

图 4.34 (a) 1987 年 Shechtman 在北京参加第二届国际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会议的合影，Shechtman(第一排右一)，郭可信(第一排右二)^[34]

可信送给他并与其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国际准晶会议，所有准晶领域的重要学者都云集北京参加这次盛会，但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。当时有外国专家发起抵制这次北京准晶会议。正当他感到非常失望的时候，他接到了中国使馆的电话，郭可信神通广大，已经帮他搞定了外交上的问题。当他兴高采烈地带着夫人去办签证时，问题又来了，中国使馆的官员不理解怎么一个人开会，还要带一个人去，让他先等等。当然不用很久，使馆便通知他去拿两个签证了，他夫人的签证还得郭可信再出面才搞定。

4.2.4 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 Illinois 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》^[35]。在文章摘要中这样写道：我们在急冷 Al - 15wt% 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这一奇特的现象，而且理论模拟与实验结果吻合很好。

唉，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样(图 4.35)。假如他们不给出孪晶模型(图 4.36)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？

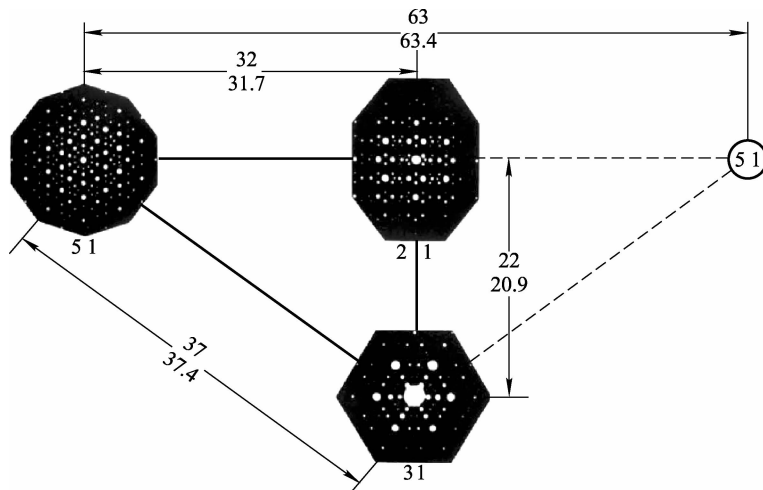


图 4.35 Field 和 Fraser 在 Al - 15wt% Mn 合金中得到的析出相的电子衍射图，该相具有二十面体对称性^[35]

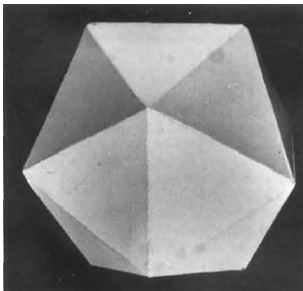


图 4.36 Field 和 Fraser 利用二十面体模型解释他们的新发现，认为奇异的电子衍射图源自一个菱方相的(111)多次孪晶^[35]

4.2.5 关于准晶的大辩论

1984 年准晶的发现，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”后，Shechtman 花费了好几个月的时间，试图说服他的同事，但一切都是徒劳，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”的研究成果公开发表。“当我告诉人们我发现了准晶的时候，所有人都取笑我”，Shechtman 在一份声明中说。

两次诺贝尔奖获得者 Pauling 便是准晶反对派的主角。

Linus Carl Pauling(图 4.37)，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 100 多年的历史中，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，获得 1954 年的诺贝尔化学奖；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，获得 1962 年的诺贝尔和平奖。所以，他既是伟大的科学家又是和平主义战士。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”。

1901 年 2 月 28 日，Pauling 出生在美国俄勒冈州波特兰市(Portland, Oregon)。他幼年聪明好学，酷爱化学。1917 年，Pauling 以优异的成绩考入俄勒冈州农

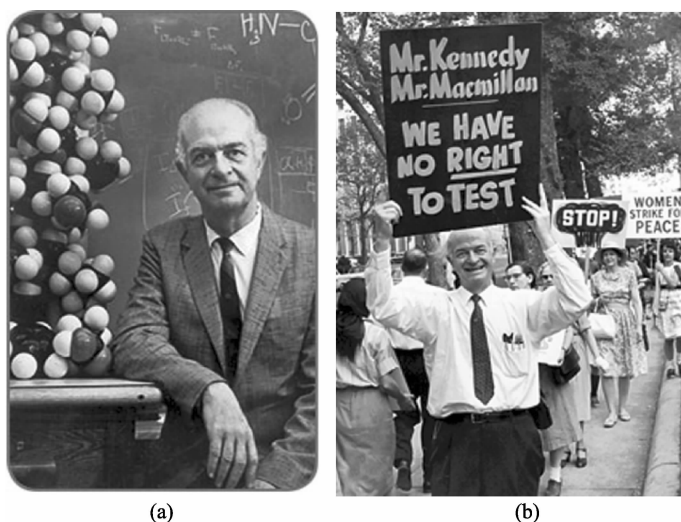


图 4.37 Linus Carl Pauling (1901—1994 年)。

(a) 化学家^[36]；(b) 和平主义战士^[37]

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(California Institute of Technology)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学位。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，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(Peter Debye)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。他提出的许多概念和理论，

如电负度、共振论、价键理论、混成轨域、蛋白质二级结构等，如今已成为化学领域最基础和最广泛使用的观念^[38]。

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 g 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 g 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。

晚年的时候，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)^[39-41]！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^[42-44]（院士有权不经审查在院报上发表任何文章）。他坚信晶体具有周期性一说，因此不能接受五次对称，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 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ 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。“他 (Pauling) 公开说，Shechtman 在胡言乱语，根本没有什么准晶，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^[45]。

《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 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 的访谈中，Shechtman 告诉他的一些鲜为人知的细节^[21]。

“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篇短文。最后他回复道：‘是呀，你做得很好，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，而且做了一次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这么说，我也许会说不，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主意，同意我的观点，请发表出来，让大家都知道。

我们经常在会上见面，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斯坦福的演讲。他看起来既像一个政治家又像一个牧师。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。

他在演讲中提到了准晶，他把准晶说得一无是处。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。’这位男子大声吼起来：‘什么？’他的样子似乎要打我。

1987 年我到中国参加第二届国际准晶会议，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的。通常是反对者逐渐死去，而新生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 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，Cahn 和 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 1994 年他去世。

1984 年 11 月 12 日，Shechtman、Blech、Gratias 及 Cahn 在一篇题为《具有

长程取向序而无平移对称序的金属相》的论文^[12]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^[17]，这个名词是由准晶格 (quasilattice)^[20] 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?》^[46]，另一家学术周刊用的标题是《晶体学定律的瓦解》^[47]，而诺贝尔化学奖得主 Pauling 则嗤之为“胡说八道” (nonsense)^[41]。近 30 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)”^[48]。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 基合金中也都观察到二十面体准晶。目前已有近百种成分合金中发现有二十面体准晶，其中近 50 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 $T_2 - Al_6Li_3Cu$ 相^[49]。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^[50]。同样，1987 年旅日台湾学者蔡安邦 (A. P. Tsai) 博士报道的 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 合金中的二十面体稳定准晶^[51]，其实早在 1939 年就出现在相图中了^[52]。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 4.38 分别是稳定的 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 二十面体准晶的正五角十二面体形貌 [图 4.38(a)]，稳定的 Al_6Li_3Cu 二十面体准晶的菱面三十面体生长形貌 [图 4.38(b)]，Ho - Mg - Zn 准晶的正五角十二面体形貌 [图 4.38(c)] 以及 Al - Mn 准晶所展示出的五瓣花朵状形貌 [图 4.38(d)]。

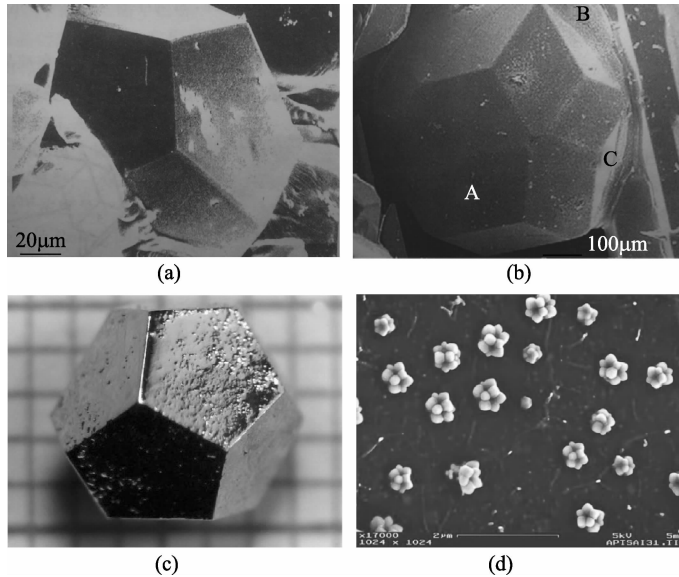


图 4.38 (a) 稳定的 Al - Fe - Cu 二十面体准晶的正五角十二面体生长形貌^[51]；
 (b) $\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Cu}$ 二十面体准晶的菱面三十面体生长形貌^[53-55]；(c) 单个晶粒的 Ho - Mg - Zn 准晶形貌像，其边长为 2.2 mm，清晰地显示了五边形的面及十二面体的形貌^[56]；
 (d) Al - Mn 准晶 SEM 像，展示出准晶具有的五瓣花朵状形貌。蔡安邦教授拍摄

4.2.6 二维十次对称准晶

1. Al - Mn 合金中二维十次对称准晶的发现

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 在毫无预警的情况下捷足先登！独自赢得了另一拨鲜花、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 R. J. Schaefer 以及 F. S. Biancaniello 联名写了篇文章，于 1984 年 11 月发表在《Metallurgical and Materials Transactions A》上。他们在文章中对“T 相”（图 4.39）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……”^[57]

同一时期，印度理工学院冶金系的 K. Chattopadhyay 等六位学者也在利用电镜观察急冷的 Al - 14wt% 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^[58]。虽然这六位学者在 1985 年

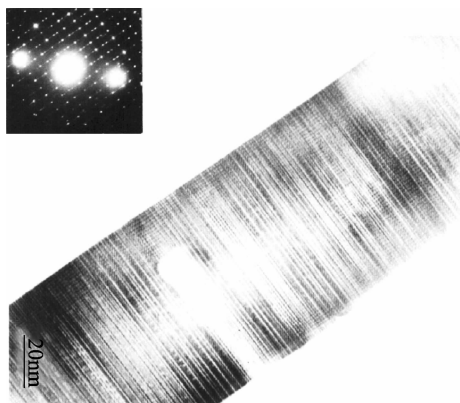


图 4.39 Al - Mn 合金中的 T 相，复杂缺陷垂直于它的长轴方向从而导致了复杂的衍射花样^[57]

初把相关结果发表在《Scripta 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 4.40)。

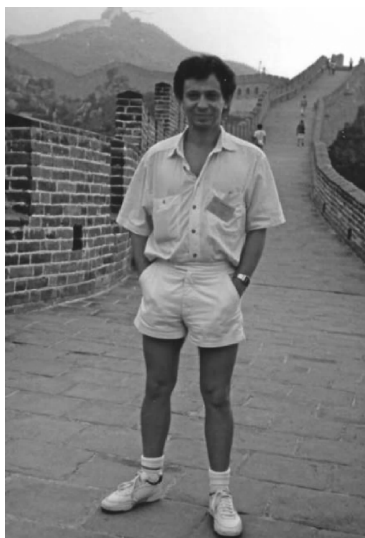


图 4.40 1987 年 Leonid A. Bendersky 来北京参加第二届国际准晶会议期间游览长城(照片由 Bendersky 本人提供)

Leonid A. Bendersky 于 1970 年毕业于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《Scripta Metallurgica》。这篇文章中 Bendersky 是第一作者，Shechtman 是六个作者中的最后一位^[59]。他们发现“T 相”与二十面体准晶通常共生在一起，而且，两者具有相似电子衍射图(图 4.41)。

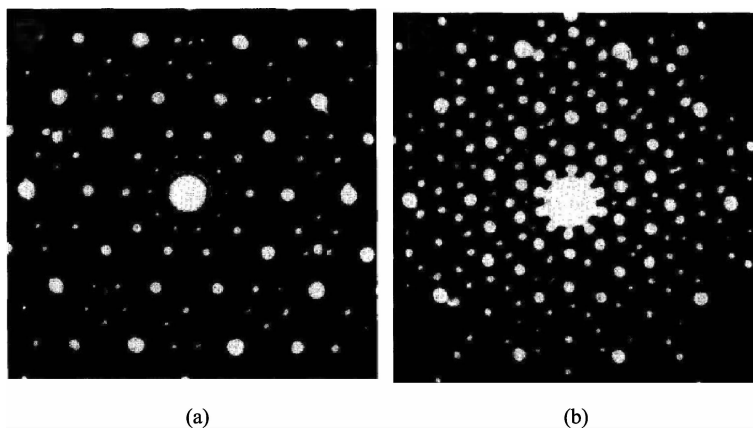
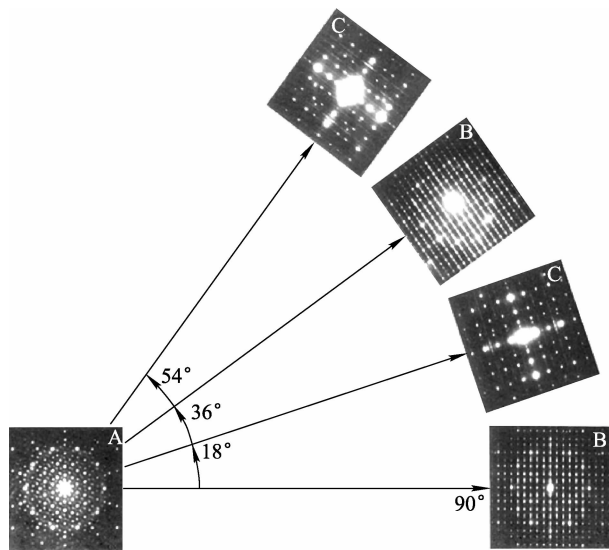


图 4.41 (a) 沿“T 相”某一晶向的电子衍射图(也具有十次旋转对称)；
(b) 二十面体准晶的五次对称电子衍射图^[59]

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 4.42)，发现那个所谓“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^[60]，宣告十次对称准晶的诞生。

2. 稳定的十次对称准晶及其相关晶体相

与二十面体五次对称准晶类似，十次对称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(中国科学院金属研究所固体原子像实验室 1985 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)单晶体准晶，并与中国科学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^[61-64]。

图 4.42 二维十次对称准晶的系列电子衍射图^[60]

准晶与其共存的晶体相有相似的组成和相似的结构单元。二维十次对称准晶的结构特征是，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参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，郭可信当时就想，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 Cavendish 实验室在 20 世纪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。于是，郭可信应 Cavendish 实验室主任 A. Howie 的邀请在 1990 年春光明媚的五月去那里做访问学者（剑桥叫做 commoner），原定一个学期，后来说忙，减为两个月，最后说那也不行，改为一个月。原来每个学院每学期请一定数目的 commoner，除了住房不花钱，还可在高桌上吃晚餐（学生只能在矮桌上吃），并免费携带友人就餐，还有一些其他特权。郭可信在那里的时间少，等于这个名额没有很好利用，学院还有些不乐意。五月的剑桥是考试季节，Mackey 对郭可信说：“假如没有考试，五月的剑桥有如天堂一般。”郭可信觉得这话对自己是适用的，他住在丘吉尔学院，离 Cavendish 实验室和图书馆都不远，主要是翻阅那十几部

博士学位论文。皇天不负有心人，终于在 1959 年 R. C. Hudd 的有关 Al-Co 合金相的博士论文中找到他观察到五次对称 X 射线衍射的描述。当时就发传真要马秀良做 Al_3Co 合金缓冷研究。

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，如图 4.43 所示^[65]。除了 Al_9Co_2 和 Al_5Co_2 外，Bradley 和 Seager^[66] 早在 1939 年就发现了 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 和 Al_3Co 。虽然 Al_3Co 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 Al_5Co_2 是由 Bradley 和 Cheng^[67] 确定出来的，它与 $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3$ ^[68]、 $\text{Al}_9\text{Mn}_3\text{Si}$ ^[69] 具有相同的结构，Co 原子和 Mn 原子在这些结构中具有二十面体配置；单斜 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ ^[70] 虽然与 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ^[71,72] 不完全相同，但两者在结构上有着非常密切的关系。

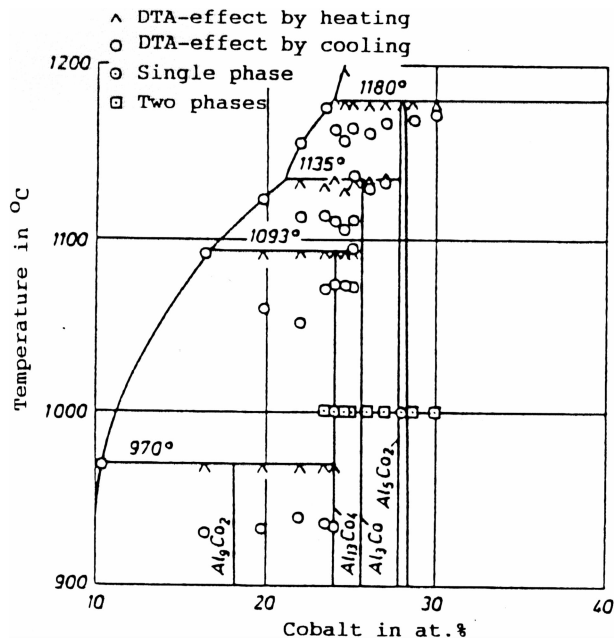


图 4.43 含 10at% ~ 40at% Co 的 Al-Co 二元相图^[65]

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 g）。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，直径为 0.1 ~ 0.5 mm，在高倍下放大这些针状单晶体显示出十棱柱状的形貌。图 4.44 是这些针状晶体相的扫描电镜照片。

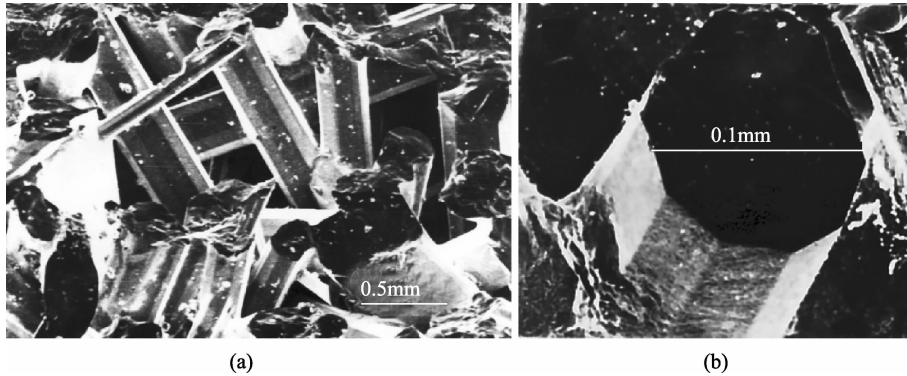


图 4.44 缓冷 $\text{Al}_{11}\text{Co}_4$ 合金缩孔处形成的十棱柱针状晶体相的扫描电镜照片

从侧面看去，往往可以看到五个表面[见图 4.44(b)经较高倍数放大了的一根单晶体]，与 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}^{[61,73]}$ 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 4.45(a)]，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，即与十次对称准晶的周期方向相同。

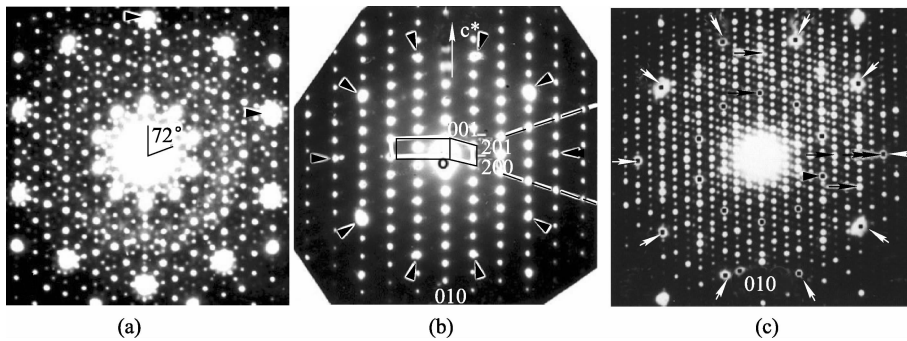


图 4.45 Al-Co 合金中的十次对称准晶(a)和与准晶密切相关的晶体近似相 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (b)及 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (c)的电子衍射图^[63]

$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的结构特征我们早已熟知，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 4.45(b)]。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 4.45(c)所示，在这里(0013)和 $(\bar{2}005)$ 衍射点分别与图 4.45(b)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，在垂直方向为 $13/5$ ，而在水平方向为 $5/2$ 。这在 Fibonacci 数列 $0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, \dots, F_n$ 中呈两步膨胀关系。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，表明仅仅在垂直于 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。

对名义成分为 $\text{Al}_{11}\text{Co}_4$ 的合金进行长时间的退火实验(表 4.4)表明，Al-Co 二元准晶的稳定温度范围为 $800 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ，属于高温稳定相。

表 4.4 $\text{Al}_{11}\text{Co}_4$ 十次对称准晶的稳定性

热处理温度	时间	冷却方式	相组成
铸态			DQC ^② , $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$
950 $^\circ\text{C}$	50 h	炉冷	DQC, $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$
950 $^\circ\text{C}$	50 h	水冷	$\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$
900 $^\circ\text{C}$ ^①	50 h	水冷	DQC, $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$
850 $^\circ\text{C}$ ^①	50 h	水冷	DQC, $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$
800 $^\circ\text{C}$ ^①	50 h	水冷	DQC, $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$
750 $^\circ\text{C}$ ^①	100 h	水冷	$\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$
700 $^\circ\text{C}$ ^①	100 h	水冷	$\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$

① 从 950 $^\circ\text{C}$ 开始炉冷；

② DQC: decagonal quasicrystal, 十次对称准晶。

Al-Co 十次对称准晶可以与 C 心 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 及具有简单点阵的 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 共存，但是 C 心 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 不稳定，在较高温度下转变为简单 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 。在 950 $^\circ\text{C}$ 下经过 50 h 的退火，再缓慢炉冷至室温，Al-Co 准晶和 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 同时存在。然而如果不是炉冷而是快速水冷，则只有 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 。这表明在 950 $^\circ\text{C}$ 下只有 τ^2 单相存在，当缓慢炉冷时部分 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 将转变为准晶。通过 950 $^\circ\text{C}$ 、50 h 保温后分别炉冷至 900 $^\circ\text{C}$ 、850 $^\circ\text{C}$ 、800 $^\circ\text{C}$ 再保温 50 h 进行水冷，发现准晶与 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 同时存在；当在 700 $^\circ\text{C}$ 、750 $^\circ\text{C}$ 下保温 100 h 再水冷，结果只发现 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 。上面的一系列热处理实验表明 Al-Co 二元十次对称准晶的稳定温度范围在 $800 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在 950 $^\circ\text{C}$ 以上或 750 $^\circ\text{C}$ 以下都将转变为晶体。反过来，无论是从高温冷却还是从低温加热至 $800 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 都将部分地转变为准晶。

准晶向 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的连续转变过程可以从实验的角度加以讨论。

图 4.46(a) 是 Al-Co 十次对称准晶的十次轴，除了具有十边形强衍射点外，还可以看到不同边长尺寸的五边形。这里他们选择一个(用箭头指示)作代表来研究整个相变过程。在这个五边形里面，还有一个尺寸更小的小五边形。准晶中的相位子场会使弱的衍射点产生明显的位移，从图中可以看出这个小五边形已不是那么完整，五个边长尺寸不等。图中强衍射点周围的弱衍射点都是如此，沿二次轴方向的强衍射点仍然是准周期分布。随着转变的进行，水平方向上的衍射点呈层线分布，如图 4.46(b) 所示。此外，部分层线上的衍射点已接近周期性。用箭头标出的另一个二次轴方向上也是如此。 l 指数为 3, 5, 8, 13, ... 的层线由强衍射点构成波浪状。用箭头指出的五边形仍可辨认，但里面的小五边形已不存在。进一步转变，波浪线逐渐变成直线且衍射点成对出现，如图 4.46(c) 所示。图 4.46(a) 中用箭头标出的五边形的上顶角由于处于第六层，已经开始分裂为一对衍射点[已在图 4.46(c)、(d) 中标出]。最

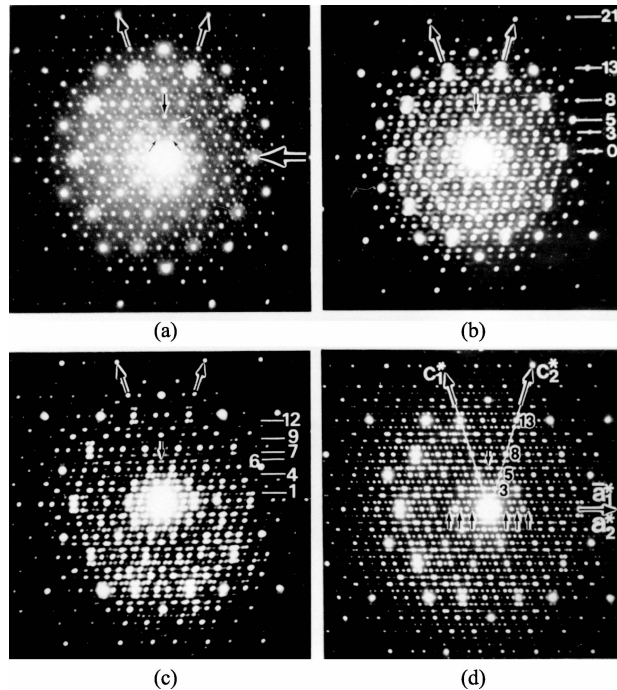


图 4.46 Al-Co 十次对称准晶向晶体近似相 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 一对孪晶的连续转变。(a) 十次对称准晶沿十次轴的电子衍射图；(b) 强衍射斑点在 0, 3, 5, 8, 13, 21 层上形成近乎周期的层线，而其他层中的弱衍射斑点则形成波浪线；(c) 波浪线上的斑点成对分布；(d) 沿 (010) 方向的孪晶复合电子衍射图，箭头所指为沿 a^* 方向上的一些弱的超点阵斑点

后，用大箭头标出的两个二次轴成为(100)孪晶的 c^* 。同时，简单点阵的 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 中的弱衍射点也已经出现，这正是一对 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的(100)孪晶。显然，图 4.46(b)、(c)中的电子衍射图既不是准晶也不是晶体 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的孪晶，而是处于准晶向 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 转变过程中的一种中间状态。这无疑说明，不管晶体具有多大的晶格参数，通过电子衍射都可以区分出准晶和晶体这两种不同的有序结构。也就是说，准晶体并不是像 Pauling^[39]及其他人^[35]声称的多次孪晶。

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 1.23 nm，是 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 中 Co 原子构成的五边形边长(0.47 nm)的 τ^2 倍(图 4.47)。

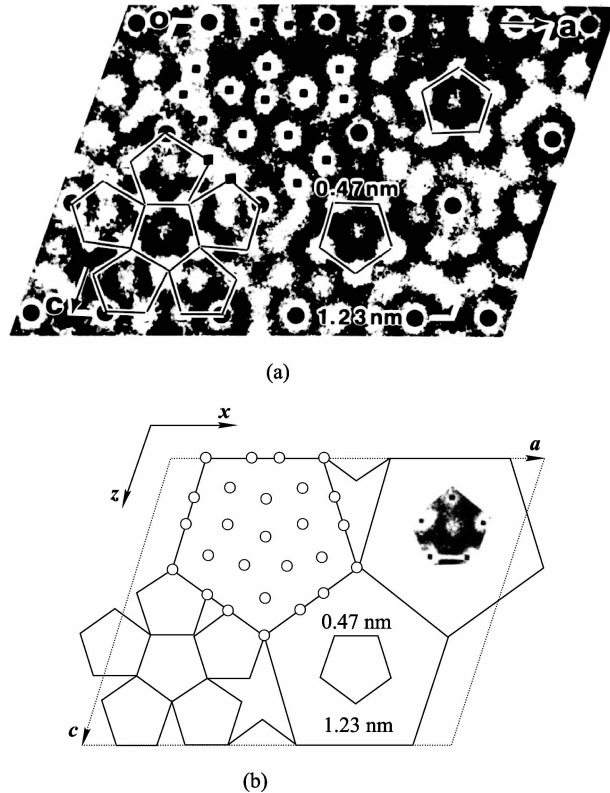


图 4.47 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的[010]高分辨电子显微像及示意图^[74]

按照这样的膨胀规则，他们在实验中还发现了 $\tau^3 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 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 0.76 nm 和 2.00 nm; $\tau^4 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 中五边形边长分别为 1.23 nm 和 3.23 nm。有趣的是这些五边形边长(单位: nm)为 0.47, 0.76, 1.23, 2.00, 3.23, 它们的比值近似于 $1:\tau:\tau^2:\tau^3:\tau^4$ 。这种以 τ^2 比的膨胀关系可以从图 4.48 中很清楚地看出, 一个单位五边形 $ABCDE$ 延伸出去可以得到一个五角星 F, G, H, I, J , 由于五边形对角线长 $AC = \tau$, 而 $CH = AC$, 线段 JH 被分为三段, 其比值为 $\tau:1:\tau$ 。如果将这些顶点连接起来, 将形成一个大的倒置的五边形 $FGHIJ$, 其边长为 $HI = HD = 1 + \tau = \tau^2$ 。在这个经过 τ^2 膨胀了的五边形 $FGHIJ$ 内, 中心处有一个小的倒置的五边形 $ABCDE$, 另有五个同样大小的五边形围绕其周围。此外, 有五个大小相同的三角形或者说 $5/2$ 个 36° 菱形。按照这样的方式继续膨胀下去, 将产生一个 τ^4 五边形。相反, 单位五边形也可以缩小, 在中心处产生一个边长为 τ^{-2} 的倒置小五边形。这样, 膨胀/缩小过程可以无穷重复下去。

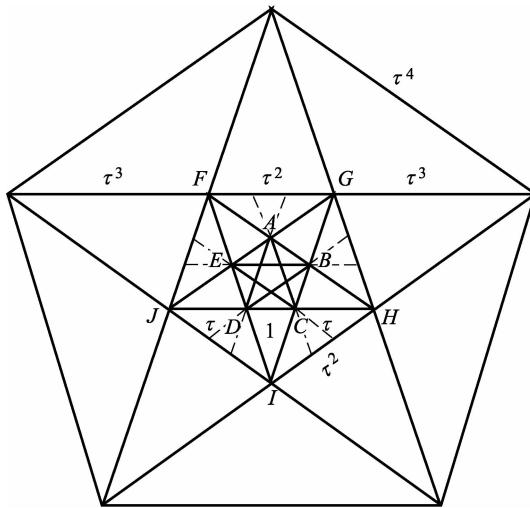


图 4.48 正五边形和五角星形的 τ^2 倍膨胀与 τ^{-2} 倍收缩

在 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 、 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 、 $\tau^3 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 和 $\tau^4 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 中 Co 原子的五边形边长呈 τ^2 、 τ^3 和 τ^4 递增, 这些五边形结构单元在晶体中呈周期性排列, 而在准晶中却呈准周期排列。在 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 的基础上, 晶格参数膨胀越大, 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、孪晶等多种形态的微畴结构。高分辨电子显微学的研究表明, 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 $\tau^n - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 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 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 及单斜 $\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 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。

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 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ ($\beta \approx 116^\circ$) 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 4.5 ~ 4.7)，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 的博士论文(1959 年)中留下了那么大一个问号。

表 4.5 τ 倍膨胀的单斜 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 相家族

相	空间群	晶格参数				实验方法
		<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	β	
$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	<i>Cm</i>	1.518 5	0.812 2	1.234 0	107.90	X 射线衍射分析(X-ray) (1962 年)
$\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$	<i>Pm</i>	3.984	0.814 8	3.223	107.94	选区电子衍射(SAED), 高分辨成像(HREM), X-ray
$\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$	<i>Cm</i>	3.984	0.814 8	3.223	107.94	SAED, HREM, X-ray
$\tau^3 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$	<i>Cm</i>	6.4	0.81	5.2	108	SAED, HREM
$\tau^4 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$	<i>Cm</i>	10.4	0.81	8.4	108	HREM
DQC	10/ <i>mmm</i>	∞	0.81	∞	—	SAED, HREM, X-ray

表 4.6 τ 倍膨胀的正交 $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ 相家族

相	空间群	晶格参数			实验方法
		<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	
$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	<i>Pnmm</i>	1.46	0.81	1.25	SAED, HREM, X-ray
$\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (I)	<i>P</i>	3.8	0.81	3.2	SAED, HREM
$\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (II)	<i>P</i>	7.6	0.81	3.2	SAED, HREM

续表

相	空间群	晶格参数			实验方法
		a/nm	b/nm	c/nm	
$\tau^2 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (III)	B	5.2	0.81	3.8	HREM
$\tau^3 - \text{Al}_{13}\text{Co}_4$	P	6.1	0.81	5.2	SAED
DQC	$10/mmm$	∞	0.81	∞	SAED, HREM, X-ray

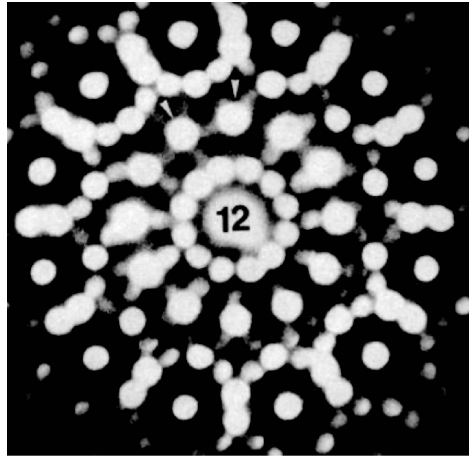
表 4.7 Al-Co 合金中的 $\text{Al}_{13}\text{Os}_4$ 型单斜相及其正交变体

相	空间群	晶格参数				实验方法
		a/nm	b/nm	c/nm	β	
$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (M)	$C2/m$	1.711	0.41	0.709	116	SAED
$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (O)	I/mmm	1.531	1.235	0.756	—	SAED, X-ray

4.2.7 二维十二次对称准晶

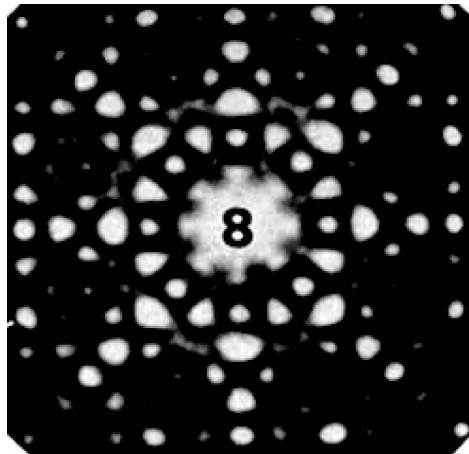
日本科学家 T. Ishimasa 等^[75] 首先于 1985 年在气相沉积的 $\text{Cr}_{70.6}\text{Ni}_{29.4}$ 合金粉末中观察到十二次旋转对称电子衍射图, 高分辨电子显微像中的像点构成众多正方形和正三角形(还有少许 30° 菱形)的准周期分布。受此启发, P. Stampfli^[76] 在 1986 年推导出两种二维十二次对称准晶格, 一种是上述三种几何拼块的准周期拼图, 另一种是只有正方形和正三角形两种拼块的准周期拼图, 两者都与所谓白金数或 Dodecanacci 数 $\rho = 2 + \sqrt{3}$ 有关。

Ishimasa 等人还发现二维十二次对称准晶与 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 Frank-Kasper 相。郭可信^[28] 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、李斗星研究铁基和镍基高温合金中 σ 相的纳米畴^[77], 发现一系列与 σ 相结构有关的六角四面体密堆相^[78-81]。在此基础上, 陈焕等^[82] 于 1988 年在急凝固的 V_3Ni_2 和 $\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$ 合金中观察到二维十二次对称准晶(图 4.49) 与 σ 相共存。此外, K. Yoshida 等^[83-85] 在 Bi-Mn 多层膜的加热过程中观察到十二次对称准晶。B. Harbrecht 及其合作者^[86-89] 在碲化物 $\text{Ta}_{1.6}\text{Te}$ 中发现十二次对称准晶和一系列与 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^[90]。

图 4.49 V_3Ni_2 十二次对称准晶的电子衍射图^[82]

4.2.8 二维八次对称准晶

前面提到贝氏体的发现人 Bain 于 1925 年在 18-8 不锈钢中发现 FeCr sigma 相，由于它的析出，晶界贫铬而不耐腐蚀而且变脆。sigma 相的 410 和 330 是强衍射，一共有 12 个，因此显示伪十二次对称。Nissen 等^[75]就是在 FeCr 合金中首先发现十二次对称准晶的。因为 CrNiSi 及 VNi 合金都生成 sigma 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 VNi 及 VNiSi 合金中发现了十二次对称准晶，而王宁却扑了个空，没有发现十二次对称准晶。幸运的是，他无意中第一次发现八次对称准晶，意义更大(图 4.50)。

图 4.50 $Cr_5Ni_3Si_2$ 八次对称准晶的电子衍射图^[93]

随后,曹巍等^[91,92]在 Mn_4Si 合金中发现八次对称准晶。这些准晶都与一种具有 $\beta - Mn$ 结构的类似准晶的晶体相共存。与十次对称准晶相似,八次对称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。



图 4.51 王宁教授

王宁(图 4.51),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(此项发现被诺贝尔奖评委会在介绍 2011 年诺贝尔化学奖的科学背景中引用),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学奖、国家自然科学基金和亚洲杰出成就奖。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系教授和材料测制实验所主任。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。

迄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 4.8)。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。

表 4.8 实验得到的八次对称准晶的结构特征与相关晶体相

八次对称准晶	结构特征	相关晶体相	文献
$Cr_5Ni_3Si_2$	八次轴周期 0.62 nm	$\beta - Mn$ 结构 ($P4_132$), $a = 0.63$ nm	王宁等 ^[93, 94]
$V_{15}Ni_{10}Si$	八次轴周期 0.62 nm	$\beta - Mn$ 结构	王宁等 ^[93, 94]
Mn_4Si	八次轴周期 0.62 nm	$\beta - Mn$, $a = 0.63$ nm; $\alpha - Mn_3Si$ ($Im\bar{3}m$), $a = 0.291$ nm; $Mn_{12}Si_5$ (体心四角), $a = 0.89$ nm, $c = 0.50$ nm	曹巍等 ^[91, 92]

续表

八次对称准晶	结构特征	相关晶体相	文献
$\text{Mn}_{82}\text{Al}_3\text{Si}_{15}$	$8/m$ 或 $8/mmm$ 点群, 完整性高	β -Mn 结构; α - Mn_3Si (八次对称准晶慢速升温)	王宁等 ^[95] , 王宁等 ^[96] , 徐路等 ^[97]
$\text{Mn}_{80}\text{Al}_5\text{Si}_{15}$	公度错及畴结构	β -Mn 结构	姜节超等 ^[98]
$\text{Mn}_{77}\text{Fe}_3\text{Si}_{19}$	畸变使八次对称蜕变为四次对称 (5/2 Mn_3Si 类型结构)		周大顺等 ^[99] , 王曾楣等 ^[100]
$\text{Mo}_{25}\text{Cr}_{26}\text{Ni}_{49}$	四次对称, 公度错及畴结构	β -Mn 结构	陈焕等 ^[101] , 姜节超等 ^[102, 103]

4.2.9 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, 而不是所谓非晶体学旋转对称。

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^[104]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次对称准晶的转变产物。在二维十次对称准晶的基础上, 张洪和郭可信^[105]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 Fibonacci 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, 从二维八次对称和二维十二次对称准晶的蜕化得出相关的一维准晶的可能性也应是存在的。T. Soma 和 Y. Watanabe^[106]曾在二维八次对称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 R. Merlin 等^[107]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 Fibonacci 超晶格。

胡安等不但将其应用到金属多层膜^[108]，而且将二组元的 Fibonacci 一维准晶推广到 k 组元的一维准晶^[109]。

在 Al - Cu - Co 合金中发现一维准晶的同时，何伦雄等^[104]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^[110]发现的并由 M. Van Sande 等^[111]在 70 年代用电子衍射证实的 τ_n 相 ($n = 3, 5, 8, 13, 21$ 等)。K. Chattopadhyay 等^[112]指出，如果 $n \rightarrow \infty$ ，Fibonacci 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。

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、成分、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，就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，整个晶体因之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 年) 曾在 1986 年对 MnSi₂ 合金中的调制结构进行了详细的研究^[113]。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，而且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 (金属研究所 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^[114]。这说明准晶的必要条件是准周期性，而不是所谓非晶体学旋转对称。

4.3 结束语

本书的第二章讲到 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率的极限，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 μm)。所以，在透射电子显微镜发明之初，人们主要是利用它的放大功能。从事生物方面研究的 Ruska 的弟弟 H. Ruska (1908—1973 年) 就从中受益匪浅。在 Ruska 工作的基础上，1947 年荷兰 Delft 大学的 J. B. Le Poole，为飞利浦光学电子公司设计了一款颇具创意的电子显微镜。他在物镜和投影镜之

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他研究手段无法看到的小晶粒。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Cahn、英国晶体学家Mackay、理论物理学家Steinhardt及Levine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Blech。Shechtman也因此曾一度感到他们两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!

致谢

本章的作者之一马秀良感谢匈牙利化学家及科学史专家 István Hargittai 教授提供的与本章内容相关的珍贵历史资料；感谢十次对称准晶的发现者 Leonid A. Bendersky 博士以及八次对称准晶的发现者王宁教授提供的部分珍贵历史图片；感谢邵晓宏博士在本章的文字录入及图片编辑等方面给予的大力协助。

参考文献

- [1] Vainshtein B K. Modern Crystallography I. Springer-Verlag, Berlin, 1981
- [2] http://imagine.gsfc.nasa.gov/docs/people/Wilhelm_Roentgen.html
- [3] <http://www.uni-frankfurt.de/fb/fb13/Dateien/paf/paf24.html>
- [4] <http://sirismm.si.edu/sia/image/SIA2007-0340.jpg>
- [5] <http://www.leeds.ac.uk/library/spcoll/bragg-notebook/spectrometer.htm>
- [6] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/popular-chemistryprize2011.pdf
- [7] 叶恒强. 准晶闪耀光芒. 科学, 2012, 64
- [8] An X, Lin Q, Wu S, Zhang Z, Figueiredo R, Gao N, et al. Formation of fivefold deformation twins in an ultrafine-grained copper alloy processed by high-pressure torsion. Scripta Mater., 2011, 64: 249-252
- [9] 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: 1057-1058
- [10] 郭可信. 准晶研究. 浙江科学技术出版社, 2004
- [11] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/shechtman-photo.html
- [12] Shechtman D, Blech I, Gratias D, Cahn J W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. Phys. Rev. Lett., 1984, 53: 1951-1953
- [13] Shechtman D, Blech I. The microstructure of rapidly solidified Al_6Mn . Metall. Mater. Trans. A, 1985, 16: 1005-1012
- [14] www.quasi.iastate.edu/discovery.html
- [15] Shechtman D. Private Communication
- [16] <http://www.focus.technion.ac.il/Feb12/nobelStory2.asp>
- [17] Levine D, Steinhardt P J. Quasicrystals: A new class of ordered structures. Phys. Rev. Lett, 1984, 53: 2477-2480
- [18] 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: 11
- [19] Penrose R. The role of aesthetics in pure and applied mathematical research. The Institute of Mathematics and Its Applications Bulletin, 1974, 10: 266-271

- [20] Mackay A L. Crystallography and the Penrose pattern. *Physica A*, 1982, 114: 609-613
- [21] Hargittai I. Quasicrystal discovery: A personal account. *Chemical Intelligencer*, 1997, 3: 25-49
- [22] NIST Colleagues Congratulate Shechtman on Nobel Chemistry Prize. http://www.nist.gov/public_affairs/releases/shechtman-100511.cfm
- [23] Hargittai I. “There is no such animal (כִּזּוֹ חַיָּה אֵין)”: Lessons of a discovery. *Struct. Chem.*, 2011, 22: 745-748
- [24] <http://www.microimage.com.cn/wiki/doc-view-294.html>
- [25] Kuo K H, Hägg G. A new molybdenum carbide. *Nature*, 1952, 170: 245-246
- [26] Kuo K H. Carbide precipitation, secondary hardening, and red-hardness of a hot-working steel. *Research*, 1952, 5: 339-340
- [27] Kuo K. The formation of η carbides. *Acta Metall.*, 1953, 1: 301-304
- [28] Kuo K. Ternary Laves and sigma-phases in transition metals. *Acta Metall.*, 1953, 1: 720-724
- [29] Bergman G, Waugh J L, Pauling L. The crystal structure of the metallic phase $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$. *Acta Crystallogr.*, 1957, 10: 254-259
- [30] Ye H Q, Wang D N, Kuo K H. Fivefold symmetry in real and reciprocal spaces. *Ultramicroscopy*, 1985, 16: 273-277
- [31] Zhang Z, Ye H Q, Kuo K H. A new icosahedral phase with $m\bar{3}5$ symmetry. *Philos. Mag. A*, 1985, 52: L49-L52
- [32] Jiang W J, Hei Z K, Guo Y X, Kuo K H. Tenfold twins in a rapidly quenched NiZr alloy. *Philos. Mag. A*, 1985, 52: L53-L58
- [33] <http://saturn.med.nyu.edu/research/sb/wanglab/extra/KHKuo/KHKuo/Jiao-Liu/JiaoLiu24/JiaoLiu24.html>
- [34] <http://saturn.med.nyu.edu/research/sb/wanglab/extra/KHKuo/KHKuo/Jiao-Liu/JL-23/JiaoLiu-Feb07.html>
- [35] Field R D, Fraser H L. Precipitates possessing icosahedral symmetry in a rapidly solidified Al-Mn alloy. *Mater. Sci. Eng.*, 1985, 68: L17-L21
- [36] <http://nobel.caltech.edu/>
- [37] <http://www.the-nr.irk.ru/cafe/habashi.htm>
- [38] http://en.wikipedia.org/wiki/Linus_Pauling
- [39] Pauling L. So-called icosahedral and decagonal quasicrystals are twins of an 820-atom cubic crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58: 365-368
- [40] Pauling L. Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals. *Nature*, 1985, 317: 512-514
- [41] Pauling L. The nonsense about quasicrystals. *Science News*, 1986: 3-3
- [42] Pauling L. Additional evidence from X-ray powder diffraction patterns that icosahedral quasicrystals of intermetallic compounds are twinned cubic crystals. *Proceedings of the National*

第四章 准晶体的发现

- Academy of Sciences, 1988, 85: 4587-4590
- [43] 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. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1988, 85: 8376-8380
- [44] 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. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1989, 86: 8595-8599
- [45] Cahn J W, Gratias D, Shechtman D. Pauling's model not universally accepted. Nature, 1986, 319: 102-103
- [46] Maddox J. Towards fivefold symmetry. Nature, 1985, 313: 263
- [47] Milgrom L. The rules of crystallography fall apart. New Scientist, 1985, 105: 34
- [48] Report of the Executive Committee for 1991. Acta Crystallogr., Sect. A, 1992, 48: 922-946
- [49] Sainfort P, Dubost B, Dubus A. Quasicrystalline precipitation from solid solutions of the aluminum-lithium-copper-magnesium system. Acad. Sci. Paris, 1985, 301: 689-692
- [50] Hardy H, Silcock J. The phase sections at 500° and 350 °C of aluminium-rich aluminium-copper-lithium alloys. J. Inst. Met., 1956, 24: 423-428
- [51] Tsai A P, Inoue A, Masumoto T. A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system. Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26: L1505-L1507
- [52] Bradley A, Goldschmidt H. An X-ray study of slowly cooled iron-copper - aluminium alloys-part II: Alloys rich in aluminium. J. Inst. Met., 1939, 65: 403-418
- [53] Ryomaezawa Y K, Kaneko H, Ishimasa T. Cu-based icosahedral quasicrystal formed in Cu-Ga-Mg-Sc alloys. Philos. Mag. Lett., 2002, 82: 483-493
- [54] 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
- [55] 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
- [56] Fisher I R, Cheon K O, Panchula A F, Canfield P C, Chernikov M, Ott H R, 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: 308-321
- [57] Shechtman D, Schaefer R, Biancaniello F. Precipitation in rapidly solidified Al-Mn alloys. Metall. Mater. Trans. A, 1984, 15: 1987-1997
- [58] Chattopadhyay K, Lele S, Prasad R, Ranganathan S, Subbanna G N, Thangaraj N. On the variety of electron-diffraction patterns from quasicrystals. Scripta Metall., 1985, 19:

- 1331-1334
- [59] Bendersky L, Schaefer R J, Biancaniello F S, Boettinger W J, Kaufman M J, Shechtman D. Icosahedral Al-Mn and related phases: Resemblance in structure. *Scripta Metall.*, 1985, 19: 909-914
- [60] Bendersky L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55: 1461-1463
- [61] He L X, Wu Y K, Meng X M, Kuo K H. Stable Al-Cu-Co decagonal quasi-crystals with decaprismatic solidification morphology. *Philos. Mag. Lett.*, 1990, 61: 15-19
- [62] Lin S Y, Wang X M, Li L, Zhang D L, He L X, Kuo K X. Anisotropic transport properties of a stable two-dimensional quasicrystal: $\text{Al}_{62}\text{Si}_3\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$. *Phys. Rev. B*, 1990, 41: 9625
- [63] Ma X L, Kuo K H. Decagonal quasicrystal and related crystalline phases in slowly solidified Al-Co alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 1992, 23: 1121-1128
- [64] Zhang D L, Cao S C, Wang Y P, Li L, Wang X M, Ma X L, et al. Anisotropic thermal conductivity of the 2D single quasicrystals: $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{15}$ and $\text{Al}_{62}\text{Si}_3\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66: 2778-2781
- [65] Gödecke T. Number and composition of the intermetallic phases in the Al-Co system between 10 and 40 at% Co. *Z. Metallkd.*, 1971, 62: 842-843
- [66] Bradley A, Seager G. An X-ray investigation of cobalt-aluminium alloys. *J. Inst. Met.*, 1939, 64: 81-88
- [67] Bradley A, Cheng C. The crystal structure of Co_2Al_5 . *Z. Kristallogr.*, 1938, 99
- [68] Taylor M A. The crystal structure of $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$. *Acta Crystallogr.*, 1959, 12: 393-396
- [69] Robinson K. The Structure of Beta-(AlMnSi)- Mn_3SiAl_9 . *Acta Crystallogr.*, 1952, 5: 397-403
- [70] Hudd R, Taylor W. The structure of $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$. *Acta Crystallogr.*, 1962, 15: 441-442
- [71] Black P. The structure of FeAl_3 , I. *Acta Crystallogr.*, 1955, 8: 43-48
- [72] Black P. The structure of FeAl_3 , II. *Acta Crystallogr.*, 1955, 8: 175-182
- [73] Kuo K. Electron diffraction and microscopy evidences of quasicrystals. *Solid State Phenomena*, 1989, 5: 153-168
- [74] Ma X L, Li X Z, Kuo K H. A family of τ -inflated monoclinic $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ phases. *Acta Crystallogr. B*, 1995, 51: 36-43
- [75] Ishimasa T, Nissen H-U, Fukano Y. New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55: 511-513
- [76] Stampfli P. A dodecagonal quasi-periodic lattice in 2 dimensions. *Helv. Phys. Acta*, 1986, 59: 1260-1263
- [77] 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: 117-132
- [78] Li D X, Ye H Q, Kuo K H. A HREM study of domain-structures in the H-phase coexisting

第四章 准晶体的发现

- with the sigma-phase in a nickel-based alloy. *Philos. Mag. A*, 1984, 50: 531-544
- [79] Ye H Q, Li D X, Kuo K H. Structure of the H-phase determined by high-resolution electron-microscopy. *Acta Crystallogr. B*, 1984, 40: 461-465
- [80] Kuo K, Ye H, Li D. Tetrahedrally close-packed phases in superalloys; New phases and domain structures observed by high-resolution electron microscopy. *J. Mater. Sci.*, 1986, 21: 2597-2622
- [81] Li D X, Kuo K H. Some new sigma-related structures determined by high-resolution electron-microscopy. *Acta Crystallogr. B*, 1986, 42: 152-159
- [82] Chen H, Li D X, Kuo K H. New type of two-dimensional quasicrystal with twelvefold rotational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 60: 1645-1648
- [83] 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 Crystallogr. B*, 1989, 45: 40-45
- [84] Yoshida K, Taniguchi Y. Disordered twin boundary regions in long-period tetragonal Bi-Mn films. *Philos. Mag. Lett.*, 1991, 63: 127-132
- [85] 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
- [86] Krumeich F, Conrad M, Nissen H U, Harbrecht B. The mesoscopic structure of disordered dodecagonal tantalum telluride; A high-resolution transmission electron microscopy study. *Philos. Mag. Lett.*, 1998, 78: 357-367
- [87] Conrad M, Krumeich F, Reich C, Harbrecht B. Hexagonal approximants of a dodecagonal tantalum telluride; The crystal structure of $Ta_{21}Te_{13}$. *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, 294: 37-40
- [88] Krumeich F, Reich C, Conrad M, Harbrecht B. Periodic and aperiodic arrangements of dodecagonal $(Ta, V)_{151}Te_{74}$ clusters studied by transmission electron microscopy: The method's merits and limitations. *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, 294: 152-155
- [89] Reich C, Conrad M, Krumeich F, Harbrecht B. The dodecagonal quasicrystalline telluride $(Ta, V)_{1.6}Te$ and its crystalline approximant $(Ta, V)_{97}Te_{60}$. *Quasicrystals*, 1999, 553: 83-94
- [90] Zeng X, Ungar G, Liu Y, Percec V, Dulcey A E, Hobbs J K. Supramolecular dendritic liquid quasicrystals. *Nature*, 2004, 428: 157-160
- [91] Cao W, Ye H Q, Kuo K H. A new octagonal quasicrystal and related crystalline phases in rapidly solidified Mn_4Si . *Phys. Status Solidi A*, 1988, 107: 511-519
- [92] Cao W, Ye H, Kuo K. On the microstructure of a rapidly quenched Mn_4Si alloy. *Z. Kristallogr.*, 1989, 189: 25-31
- [93] Wang N, Chen H, Kuo K H. Two-dimensional quasi-crystal with eightfold rotational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59: 1010-1013
- [94] Wang N, Kuo K. Octagonal quasicrystal and eightfold twins in a rapidly solidified Cr-Ni-Si

- alloy. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, 1987: 141-150
- [95] 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: 2120-2121
- [96] 王宁, 郭可信. 未发表工作
- [97] Xu L, Wang N, Lee S, Fung K. Electron diffraction study of octagonal-cubic phase transitions in Mn-Si-Al. *Phys. Rev. B*, 2000, 62: 3078
- [98] Jiang J C, Wang N, Fung K K, Kuo K H. Direct observation of domains and discommensurations in Mn-Si-Al octagonal quasi-crystal by transmission electron-microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67: 1302-1305
- [99] 周大顺, 于赢大. 未发表工作
- [100] Wang Z M, Kuo K H. The octagonal quasilattice and electron-diffraction patterns of the octagonal phase. *Acta Crystallogr. A*, 1988, 44: 857-863
- [101] Chen H, He Y, Burkov S E, Poon S J, Shiflet G J. High resolution electron microscopy study and modeling of octagonal and decagonal quasicrystals. *Bull. A. P. S.*, 1990, 35: 522
- [102] Jiang J C, Fung K K, Kuo K H. Discommensurate microstructures in phason-strained octagonal quasi-crystal phases of Mo-Cr-Ni. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68: 616-619
- [103] Jiang J C, Kuo K H. Quantitative-evaluation of phasons in octagonal quasi-crystals by high-resolution electron-microscopy. *Ultramicroscopy*, 1994, 54: 215-220
- [104] He L X, Li X Z, Zhang Z, Kuo K H. One-dimensional quasicrystal in rapidly solidified alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61: 1116-1118
- [105] Zhang H, Kuo K H. Transformation of the 2-dimensional decagonal quasi-crystal to one-dimensional quasi-crystals: A phason strain analysis. *Phys. Rev. B*, 1990, 41: 3482-3487
- [106] Soma T, Watanabe Y. A class of patterns generated by modification of Beekers pattern. *Acta Crystallogr. A*, 1992, 48: 470-475
- [107] Merlin R, Bajema K, Clarke R, Juang F Y, Bhattacharya P K. Quasiperiodic GaAs-AlAs heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55: 1768-1770
- [108] Hu A, Tien C, Li X J, Wang Y H, Feng D. X-ray-diffraction pattern of quasi-periodic (Fibonacci) Nb-Cu superlattices. *Phys. Lett. A*, 1986, 119: 313-314
- [109] Hu A, Wen Z X, Jiang S S, Tong W T, Peng R W, Feng D. One-dimensional Kappa-component Fibonacci structures. *Phys. Rev. B*, 1993, 48: 829-835
- [110] Lu S S, Chang T. Crystal structure changes in the τ -phase of aluminium-copper-nickel alloys. *Scientia Sinica*, 1957, 6: 431-462
- [111] Van Sande M, De Ridder R, Van Landuyt J, Amelinckx S. 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: 587-599
- [112] Chattopadhyay K, Lele S, Thangaraj N, Ranganathan S. Vacancy ordered phases and one-dimensional quasi-periodicity. *Acta Metall.*, 1987, 35: 727-733

- [113] Ye H Q, Amelinckx S. High-resolution electron-microscopic study of manganese silicides $MnSi_{2-x}$. J. Solid State Chem., 1986, 61: 8-39
- [114] Feng Y C, Lu G, Ye H Q, Kuo K H, Withers R L, Vantendeloo G. Experimental-evidence for and a projection model of a cubic quasi-crystal. J. Phys: Condens. Matter, 1990, 2: 9749-9755

作者简介



马秀良，男，1964年3月生，满族。1988年毕业于大连理工大学材料工程系。1989—1994年间师从郭可信院士，在中国科学院北京电子显微镜开放实验室及大连理工大学从事Al基合金中十次对称准晶及相关晶体相的电子显微学研究。先后在德国Dortmund大学、日本精细陶瓷研究中心(名古屋)、东京大学、香港城市大学及德国Jülich研究中心的Ruska电镜中心等从事固体材料结构与缺陷的高分辨电子显微学研究。曾发现可形成高温稳定十次对称准晶的唯一的二元合金体系及成分；制备出毫米量级十次对称准晶单晶体并测得其有别于传统晶体的独特的物理性能数据；在Al-Co和Al-Cu-(Cr)合金中发现并确定出20种大单胞的新物相，并将之归纳为单斜和正交两大点阵群族，丰富和发展了这些合金系已有的平衡相图，提出准晶相是上述两大晶体群族中共有的极限成员(单胞无穷大)这一重要观点。近来，发现导致奥氏体不锈钢点蚀形核的微小“肿瘤”，提出通过阳离子交换反应有效治愈纳米“肿瘤”的新方法，并有望在工业生产中得到广泛应用；发现复杂合金相中位错滑移导致局域结构与成分的变化，提出工程合金形变过程中第二相分解的新机制，同时也为位错理论增添了新的知识。曾获国家教育部科技进步一等奖(1993年)、德国洪堡基金(1995年)、美国ISI“经典引文奖”(2000年)、中国科学院“百人计划”(2000年)、国家杰出青年科学基金(2003年)、“新世纪百万人才工程”国家级人选(2009年)。现为中国科学院金属研究所研究员、博士生导师，沈阳材料科学国家(联合)实验室固体原子像研究部主任。兼任中国电子显微镜学会理事、常务理事，中国电子显微镜学会物理与材料专业委员会主任，辽宁省电子显微镜学会常务副理事长，中国科学院东北区域中心电子显微镜学会主席，中国科学院研究生院材料科学与工程一级学科教学专家组成

员，中国晶体学会理事，中国物理学会固体缺陷专业委员会委员，国家自然科学基金委员会工程与材料科学部第14届专家评审组成员，《Scientific Reports》等国际学术期刊编委会委员。



叶恒强，男，1940年7月生，广东省番禺市人。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、日本等地从事访问研究。现任中国科学院院士、北京大学教授、中国科学院金属研究所研究员。曾任金属研究所副所长、所长。兼任国家自然科学基金委员会委员，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，中国电子显微镜学会理事长（2000—

2004年）。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。20世纪70年代，在对高温合金材料的故障分析中，发现了冲击韧性随硅含量出现马鞍形变化的规律，为冶金产品的质量改进做出了贡献。80年代初，对层状晶体的长周期结构进行了系统的探索，发现了两种新的相畴，用高分辨点阵像确定了碳化硅中六种多型体的结构。80年代中，与合作者同国外同时独立地发现晶体块体中传统晶体学不允许的五次对称性，进而与合作者发现并研究了二十面体对称、八次对称等准晶相，为我国在准晶实验研究领域居于国际前列做出了贡献。在高温合金长时间时效析出的拓扑密堆相中发现了四种新相及大量的平移畴、旋转畴结构，总结出这类相结构的晶体学构造规律。此成果获1986年中国科学院科技进步一等奖。用高分辨像直观揭示合金非公度结构的原子模型，在固体表面与界面中观察到新的重构与界面及相应产物。以上部分成果获院部级二等奖五项。已发表250余篇学术论文，合作出版了《电子衍射图》、《高分辨电子显微学》、《高空间分辨分析电子显微学》等六部著作。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年获中国电子显微镜学会钱临照奖。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（技术科学部）学部委员（现称院士）。



郭可信，男，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，第二年公费留学去瑞典，1947—1956年在瑞典皇家工学院(Kungliga Tekniska Högskolan, KTH)及Uppsala大学任助教、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年任中国科学院沈阳分院副院长、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、五、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。早年曾在北欧游学九年，研究合金钢中的碳化物及合金相。20世纪80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，而不是所谓非晶体学旋转对称(如五次、八次、十次、十二次旋转对称)，将当时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年获何梁何利科学与技术进步奖。