

Al-Mn 合金中 I 相电子衍射图指标化

边 为 民

(东 北 工 学 院)

1987年9月25日收到

本文以正12面体为几何模型,用投影作图结合晶体衍射几何,尝试用三指数对 Al-Mn 合金中 I 相的 2 次、3 次、5 次旋转轴电子衍射图进行指标化,得到较有意义的初步结果。

一、引 言

1984 年 Shechtman 等人在研究 Al-14at% Mn 急冷合金时拍到了具有 5 次旋转对称的异常电子衍射图^[1]。与此同时,张泽等人在 Ti-Ni-V 合金中也发现了类似的电子衍射图^[2]。

按照传统的晶体几何对称理论证明具有平移周期的晶体结构不可能存在 5 次旋转对称,而具有 5 次对称的异常电子衍射图的发现恰恰与传统的晶体学对称理论相矛盾。这一发现立刻引起了许多晶体物理学家的极大兴趣和关注。研究结果表明,此类合金相具有 20 面体群 ($m\bar{3}5$) 的对称性,故也有人称其为 20 面体相(I 相)。多数学者认为, I 相是一种无平移周期但长程取向有序的准晶体结构。该结构既与传统的晶体学对称理论不相容又与经典的晶体衍射物理理论相矛盾。为此,许多学者提出了各种各样的结构模型,试图对这种异常的电子衍射图进行解释。其中最为普遍的是三维 Penrose 模型^[3]。但迄今为止尚无十分令人满意的结果。最近有人用六指数对其电子衍射图进行指标化^[4]。我们认为作为一种数学处理,该方法具有较大的优点(如整数指标化),但无法说明该物质结构的物理本质。我们所处的真实空间是三维空间,只有用三指数对其电子衍射图进行注释,才能更准确更客观地反映出 I 相的真实结构。为此,我们以正 12 面体为几何模型,用投影作图与晶体衍射几何相结合,尝试用三指数对其电子衍射图指标化,得到了较有意义的初步结果。

二、正 12 面体几何模型的提出

最近肖序刚根据晶体学的对称理论和晶体衍射的物理基础,提出了用正 12 面体几何模型对 I 相结构及其异常的电子衍射图进行解释¹⁾。正 12 面体是由 12 个正 5 边形构成的封闭几何图形(图 1)。沿对棱边正投影是 2 次旋转轴,沿对顶角投影是 3 次旋转轴,垂

1) 肖序刚,私人通讯。

直于正 5 边形平面投影是 5 次旋转轴。它与正 20 面体具有相同的对称性, 同属 20 面体群 ($m\bar{3}5$)。其 20 个顶角相连可构成 5 个在三维空间相互穿插并扭转一定角度的立方体。图 1 中一个立方体用粗实线画出。每个立方体属 $m\bar{3}$ 点群。该群是 20 面体群 ($m\bar{3}5$) 的共轭子群。每个立方体自身在三维空间均可做周期性平移, 即无空隙地充满空间, 构成最基本的布喇菲点阵。在正 12 面体几何模型中, 由于 5 个立方体的相互穿插, 使这种平移周期排列的规律被其它 4 个立方体所掩盖, 同时产生许多新的特殊平移周期, 称之为潜在的平移周期。以上述分析表明, 可以用正 12 面体模型较容易地阐明 I 相在电子衍射中产生敏锐衍射斑这一物理现象, 并较好地注释其具有 5 次旋转对称的电子衍射图。

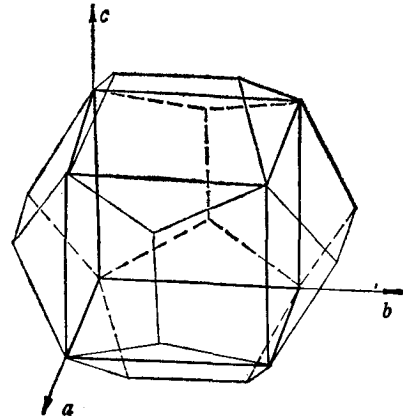


图 1 正 12 面体几何模型图

三、I 相电子衍射图指标化

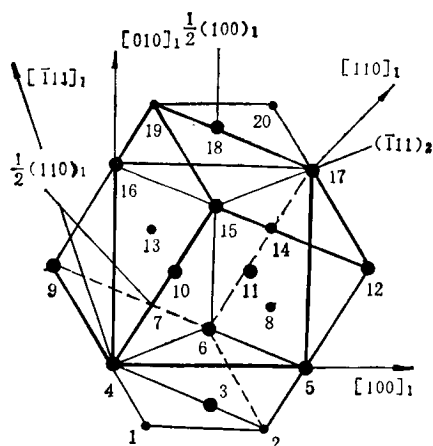
我们对 Al-14at%Mn 合金进行急冷处理, 也获得了 I 相。并拍下了其 2 次、3 次、5 次对称轴的电子衍射图。根据肖序刚¹⁾提出的正 12 面体几何模型结合投影作图, 用三指数对其电子衍射图进行指数标定, 分析结果如下:

1. 相互叠加格点对衍射的影响

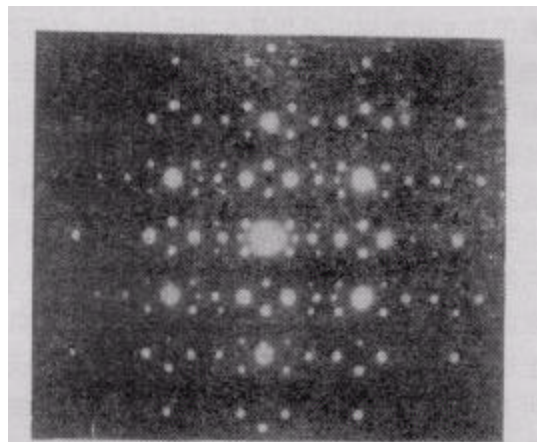
在实际指标化过程中, 发现在正 12 面体模型中, 由于 5 个立方体的相互穿插, 它们之间因格点相互叠加会形成许多新的晶面。对其中一个立方体来说, 因其它立方体中的某些格点叠加所构成的晶面可使其某些晶面的反射消光, 同时另一些格点的相互叠加将形成一些新的晶面, 从而产生与之对应的附加衍射斑。

以图 2(a) 为例, 这是正 12 面体沿对棱边 (即 2 次轴) 的正投影。其中一个立方体是 $\langle 001 \rangle$ 带轴的正投影 (下标用 1 表示), 其余 4 个立方体是 $\langle 358 \rangle$ 带轴的投影 (下标分别用 2, 3, 4, 5 表示)。“●”是正 12 面体中格点的投影位置, 较大的“●”表示该位置上下层格点重叠。图中用粗实线画出 $[001]_1$ 立方体和一个 $[358]_1$ 立方体的轮廓线。在 $[100]_1$ 方向上由 3, 6, 15, 18 点所构成的晶面在 $\frac{1}{2}(100)_1$ 处且与 $(100)_1$ 晶面平行, 势必造成 $(100)_1$ 晶面反射消光, 即在 $h00$ 晶面反射中只有 $h=2n$ 的衍射斑出现。在 $[110]_1$ 方向由 2, 7 点所构成的晶面在 $\frac{1}{2}(110)_1$ 处且与 $(110)_1$ 晶面平行, 造成 $(110)_1$ 晶面反射消光, 即在 $hh0$ 晶面的反射中只有 $h=2n$ 的衍射斑出现, 而点 1, 7, 13, 19, 点 10, 点 2, 8, 14, 20, 点 12 分别所构成的晶面虽然平行于 $(100)_1$ 晶面, 却不在 $(100)_1$ 晶面的某些整分数的位置, 这些有各自平移周期的晶面间距分别记为 R_1, R_2, R_3, R_4 , 且有 $R_1/R_2 = R_2/\frac{1}{2}a = \frac{1}{2}a/R_3 = R_3/R_4 = 1.618$, 满足黄金分割规律。它们对 $(h00)_1$ 晶面不能产生消光, 因

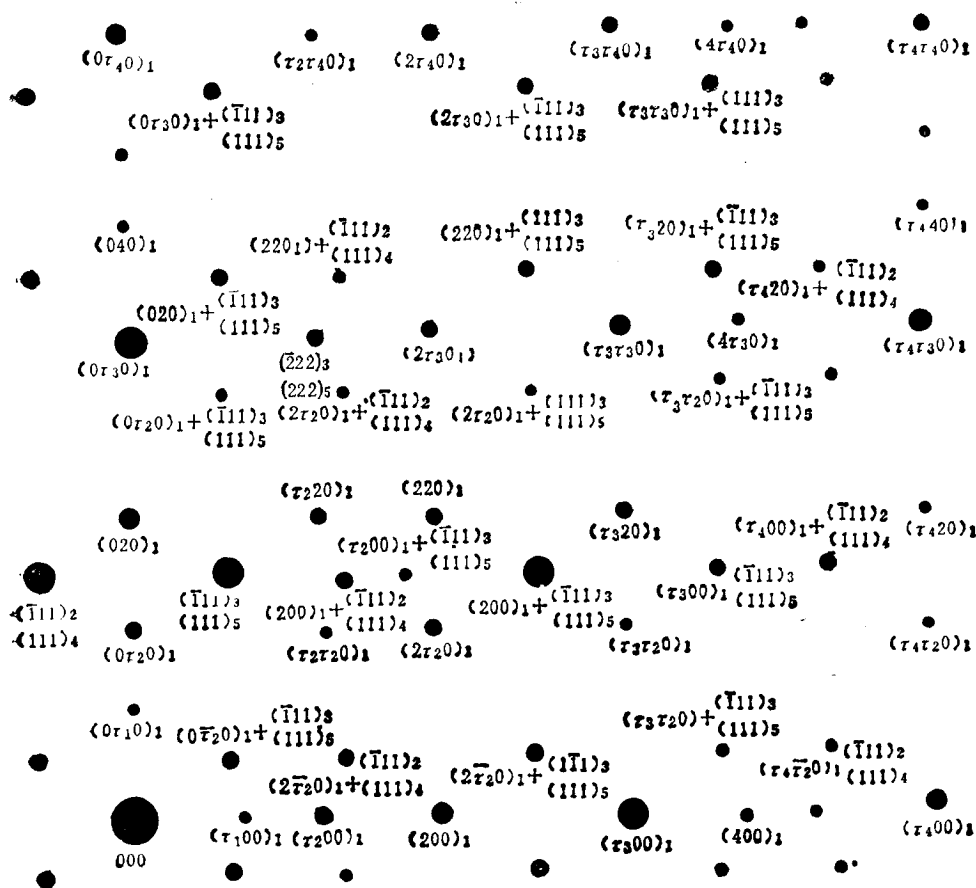
1) 肖序刚, 私人通讯。



(a) 正 12 面体沿 2 次对称轴正投影图



(b) I 相沿 2 次轴入射的电子衍射花样



(c) 电子衍射花样的指数标定

图 2

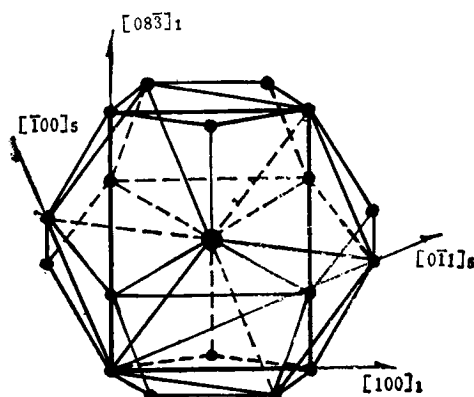
此将在 $[100]_1$ 方向产生相应的附加衍射斑。这些附加斑点自然无法用整数形式表达, 分别用 $(\tau, 00)_1$, $(\tau, 00)_2$, $(\tau, 00)_3$, $(\tau, 00)_4$, 表示(见图 2(c)). 按照倒易关系有 $R_i = 1/\tau_i$. 对于该立方体的 $[010]_1$ 和 $[001]_1$ 方向情形相同。同理, 可推广到其它 4 个与之共轭的立方

体中,下标分别用 2, 3, 4, 5 表示。

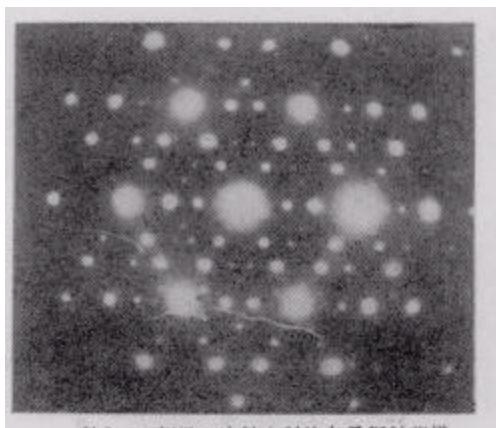
实际上由于格点的相互叠加,在其它方向会形成更多的晶面,而在电子衍射图中势必造成某些反射面消光,或产生相应的附加衍射斑,这将给电子衍射图的分析标定工作增加困难。事实上完全不必从几何投影上逐一方向去分析,只要将主要方向上格点的相互叠加对衍射的影响搞清楚,再运用平行四边形法则(即指数相加),不难将全部衍射斑指标化。

2. 2 次轴电子衍射图的指标化

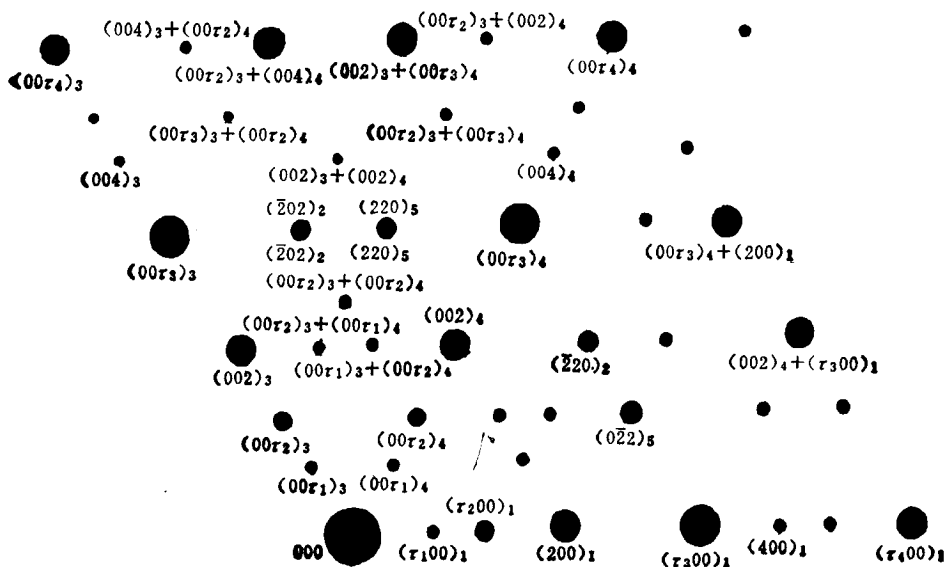
上述分析可知,正 12 面体的 2 次轴几何投影是一个立方体 $[001]_1$ 带轴与 4 个立方体 $\langle 358 \rangle$ 带轴扭转一定角度的叠加,其电子衍射图必定是由 1 套 $[001]_1$ 带轴与 4 套 $\langle 358 \rangle$ 带轴电子衍射图叠加的复杂花样。图 2(a)是沿该方向几何投影,从中可以看出, $[001]_1$ 带轴立方体的 $[010]_1$ 方向与立方体 $\langle 358 \rangle$ 带轴的 $[\bar{1}11]_2$ 方向夹角为 20.9° 。图 2(b)是在 Al-Mn 合金中电子束沿该方向入射时拍到的电子衍射图。图 2(c)是指标化的结果。图中



(a) 正 12 面体沿 3 次对称轴几何正投影图

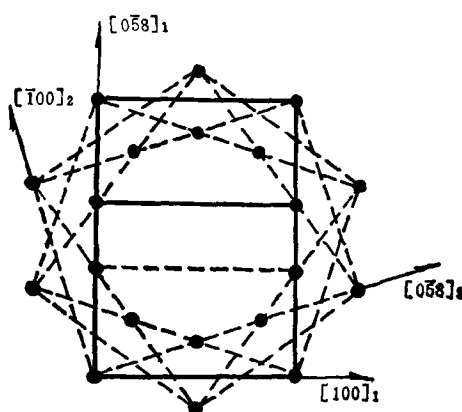


(b) I 相沿 3 次轴入射的电子衍射花样

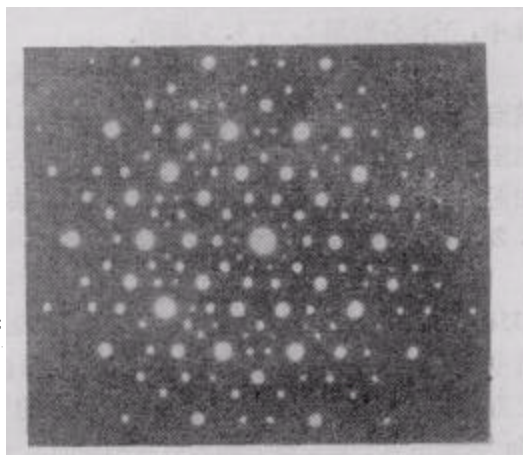


(c) 电子衍射花样的指数标定

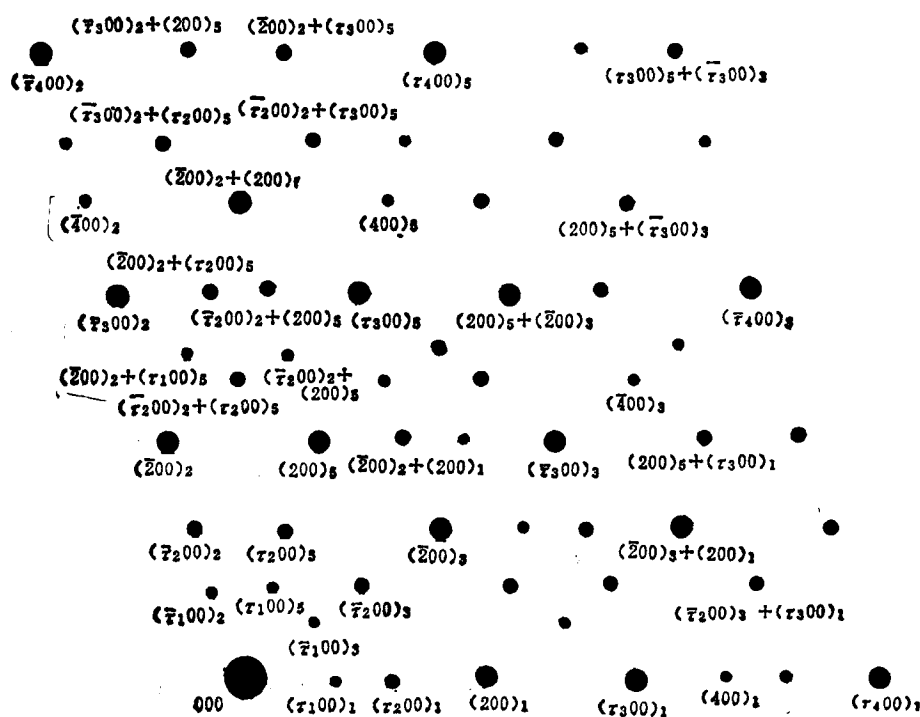
图 3



(a) 正 12 面体沿 5 次对称轴几何投影图



(b) I 相沿 5 次轴入射的电子衍射花样



(c) 电子衍射花样的指数标定

图 4

的 $[001]_1$ 带轴 $(020)_1$ 衍射斑与 $[358]_2$ 带轴 $(\bar{1}11)_2$ 衍射斑之间的夹角也是 20.9° ,这与 12 面体模型几何投影相符。因相互叠加格点在 $[100]_1$ 方向和 $[010]_1$ 方向产生的附加衍射分别用 $(\tau_1 00)_1$, $(\tau_2 00)_1 \cdots$ 和 $(0\tau_1 0)_1$, $(0\tau_2 0)_1 \cdots$ 表示。其它方向产生的附加衍射则用矢量(指数)相加表示。这里只标定了全部衍射图的四分之一,其余部分可按此理推出。

3. 3 次轴电子衍射图的指标化

正 12 面体沿对顶角正投影即为 3 次旋转轴。它与 2 次轴之间夹角为 20.9° (图 5)。

几何分析结果表明,这是 3 个 $[038]$ 带轴立方体(相互扭转 120°)与 2 个 $[111]$ 带轴立方体(相互扭转 16°)的叠加,其电子衍射图则应是这 5 个立方体电子衍射花样的叠加。在图 3(a) 中将一个 $[038]$ 带轴和一个 $[111]$ 带轴的立方体投影用粗实线画出。图 3(b) 是沿该方向拍摄的电子衍射图。计算结果发现,因 $[038]_I$ 带轴中的 $(08\bar{3})_I$ 晶面间距太小,其倒空空间倒易矢量过大(是 $(200)_I$ 晶面反射的 4.27 倍),不能与反射球相交,故在该方向无法观察到其衍射斑,只能看到 $[100]_I$ 一个方向的衍射斑,其它两个 $[038]$ 带轴与其相同。图 3(c) 是对全图三分之一指标化的结果。其余部分可同理推出。图中所用符号与 2 次轴指标化相同。指数标定与模型投影分析的夹角、面间距均相符。

4. 5 次轴电子衍射图的指标化

正 12 面体垂直于正 5 边形平面投影即为 5 次旋转轴。它与 2 次轴之间的夹角为 58.29° (图 5)。几何分析表明,5 个立方体在该方向的投影完全相同,均为 $[085]$ 带轴,只是相对转动 72° 。在图 4(a) 中将一个立方体用实线画出。由此可知,5 次旋转轴的电子

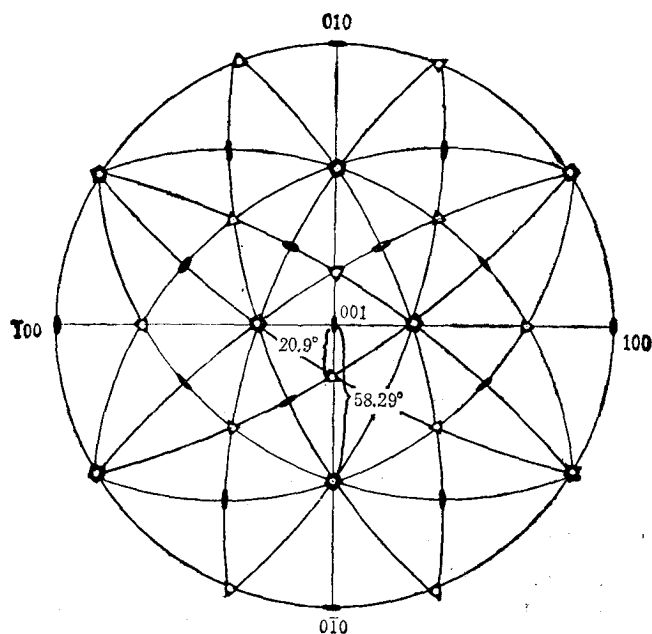


图 5 正 12 面体模型和 I 相沿 $[001]_I$ 带轴 (2 次轴) 投影极图 绕 $[100]_I$ 方向分别转 20.9° 和 58.29° 即可得到 3 次轴, 5 次轴

衍射图实质上是由 5 个立方体的 5 套 $[085]$ 带轴电子衍射花样相互之间转动 72° 后叠加的结果。图 4(b) 是沿该方向拍摄的电子衍射图。由于在 $[085]_I$ 带轴中 $(0\bar{5}8)_I$ 面间距比 $(08\bar{3})_I$ 更小,其倒易矢量更大,反射球也不能与之相交,与 3 次轴同理,只有 5 个 $[100]$ 方向的衍射可见。而其它方向的衍射则可通过平行四边形法则推出。图 4(c) 是指标化的结果。使用符号与 2 次, 3 次轴指标化相同。

四、结 论

实验表明,具有 5 次对称的 I 相是一种新的特殊复杂的晶体结构,其对称性为 $m\bar{3}5$ 。

已超出传统晶体学 32 点群范围,不能用传统的晶体学观点简单地加以解释,需要建立和更新晶体学的内容。分析结果表明,用正 12 面体几何模型可以较好地对其 2 次、3 次、5 次对称电子衍射图指标化,证明该模型具有一定的合理性。I 相与正 12 面体几何模型一样具有潜在的平移周期,这才能用晶体光栅衍射的基本理论给予 5 次对称电子衍射图中产生的敏锐衍射较合理的解释。

5 次对称电子衍射图的发现,无疑是对传统的晶体学概念的一个巨大冲击,必将促进晶体学向更新更广泛的领域发展。目前人们对它的认识还很不够,尚待进一步的深入研究。

本文是在肖序刚教授的直接指导下完成。金相教研室孙贵经副教授专门为我们制备了 Al-Mn 合金急冷试样,测试中心孙秀芬同志在电子显微镜制样中做了许多具体工作,对于他们的热情支持和帮助在此表示衷心感谢。

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, 53(1984), 1951.
- [2] Z. Zhang, H. Q. Ye and K. H. Kuo, *Phil. Mag.*, A52(1985), L49.
- [3] D. Levine and P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.*, 53(1984), 2477.
- [4] J. W. Cahn, D. Shechtman and D. Gratias, *J. Mater. Res.*, 1(1986), 13.

INDEXING OF ELECTRON DIFFRACTION PATTERN OF ICOSAHEDRAL PHASE IN Al-Mn ALLOY

BIAN WEI-MIN

(Northeast University of Technology, Shenyang)

ABSTRACT

According to the model of regular dodecahedron and combining geometric projection with crystal diffraction, electron diffraction patterns, of icosahedral phase in Al-Mn alloy with twofold, threefold and fivefold axes have been indexed using three dimension indexes. Some significant primary results have been obtained.