Kvazikristali – otkriće, struktura i svojstva

KUI – 15/2012
Prispjelo 3. studenog, 2011.
Prihvaćeno 27. veljače, 2012.

V. Stilinović,[1*] *i F. M. Brückler*[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

[2] Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Matematički odsjek, Bijenička 30, 10 000 Zagreb

Kvazikristali su krutine čije strukture mogu posjedovati kristalografski *nedopuštene* rotacijske simetrije, primjerice 5. reda i ne posjeduju translacijsku invarijantnost, koja je karakteristična za *klasične* kristale. Svojstva im se bitno razlikuju od onih *klasičnih* kristala. Usprkos tomu što su metali, slabi su vodiči električne struje i topline te su tvrdi i krti. Strukture im se mogu opisati kao kvaziperiodične. Matematički je opis kvaziperiodičnosti prethodio otkriću kvazikristala, te je time bitno olakšao proučavanje i tumačenje njihovih struktura i svojstava. U ovome je radu dan pregled najvažnijih rezultata i spoznaja o kvazikristalima i kvaziperiodičnosti.

Ključne riječi: *Kvazikristali, difrakcija, popločavanja, neperiodična popločavanja, simetrije*

Uvod

Od pionirskih radova R. J. Haüya krajem XVIII. stoljeća koji su ukazali na periodičnu narav kristala, pretpostavka o periodičnosti kristalnih struktura bila je temeljna misao vodilja klasične kristalografije. Tijekom sljedećih više od stotinu godina ta je pretpostavka polučila razvoj matematičke kristalografije (definirano je sedam (7) kristalnih sustava, 14 Bravaisovih rešetaka te 230 simetrijskih prostornih grupa), bila je temeljem predviđanja i objašnjenja difrakcije rendgenskih zraka na kristalima (Laueovi uvjeti i Braggova jednadžba), pa čak i objašnjenja sraslačkih zakona.[1]

Tijekom XX. stoljeća međutim počeli su se javljati prigovori takvoj uvriježenoj slici kristala. Naime, postalo je moguće proučavati defekte u kristalnim strukturama, čime je jasno pokazano da je periodičnost strukture realnoga kristala samo aproksimacija.[2] Otkriće nesumjerljivo moduliranih struktura (1960-ih)[3,4] ukazalo je na postojanje takvih struktura koje pokazuju uređenje dugog dosega koje nije moguće posve objasniti jednostavnim periodičnim ponavljanjem temeljnoga motiva.[5,6] S druge strane, pojedini su autori počeli otvoreno kritizirati klasično shvaćanje kristala kao preusko. Tako *E. Schrödinger* rabi termin *kristal* za svaku uređenu strukturu, te molekulu DNA navodi kao primjer jednodimenzionalnog[a] neperiodičnog kristala,[7] a sredinom 1970-ih *A. Mackay*[8] poziva kristalografe da se oslobode ograničenjâ koja im nameću Međunarodne kristalografske tablice te se pozabave i strukturama koje ne potpadaju pod 230 prostornih grupa dozvoljenih za periodične strukture u tri dimenzije. On tako daje primjer čestice od 55 atoma zlata sastavljene od tri ikozaedarska sloja pokazujući simetriju grupe točke $5m3m$ koja ne odgovara niti jednoj od 230 kristalografskih prostornih grupa. U spomenutom radu Mackay pokušava popuniti dvodimenzionalni prostor popločavanjem površine s pomoću šest peterokuta i pet trokuta izrezanih iz sedmog peterokuta dobivajući na taj način geometrijsku tvorevinu koja ima os simetrije petog reda. Mackay uvodi pojam *kristaloida*, kojime označava svaku uređenu nakupinu atomâ koja predstavlja minimum Gibbsove energije, ali ne odgovara kristalu, tj. nije periodične strukture.

Mackay ne staje u svojim razmišljanjima te u radu iz 1982. primjenjuje Penroseov način neperiodičnog popločavanja (vidjeti poglavlje *Penroseova i druga kvaziperiodična popločavanja*), u kojem čak pokazuje da optička difrakcijska slika takvog popločavanja ima simetriju 10. reda.[9] U tom članku Mackay u formalizmu klasične kristalografije za svoje neperiodično popločavanje govori o kvazirešetci (*quasi-lattice*).

Time su praktički bili ostvareni potrebni preduvjeti za proširenje kristalografije na neperiodične strukture. Jedino što je nedostajalo, bila je eksperimentalna potvrda postojanja takvih struktura.

Otkriće kvazikristala

Do otkrića prvoga kvazikristala došlo je posve slučajno. Godine 1982. izraelski je znanstvenik Dan Shechtman elektronskom difrakcijom proučavao slitine aluminija i mangana dobivene naglim hlađenjem taline, metodom brzog kaljenja (*rapid quenching*) koju je osmislio *Pol Duwez* 1960.[10] i kojom je moguće postići brzine hlađenja oko 10^6 K s^{-1}. Promatrajući pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa uzorke slitina u kojima je množinski udjel mangana bio 10 – 14 %, Shechtman je zapazio da elektronska difrakcija na pojedinim (kristalnim) zrnima pokazuje sime-

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Vladimir Stilinović,
e-pošta: vstilinovic@chem.pmf.hr

[a] Mada bi pridjev oblika *jednodimenzijski* bio usklađeniji s pravilima tvorbe riječi u hrvatskom jeziku od ovdje uporabljenoga oblika *jednodimenzionalni*, u hrvatskoj je matematičkoj literaturi potonji oblik općeprihvaćen (u prvom redu zbog lakše tvorbene povezanosti s riječju *dimenzionalnost*), dok se prvi gotovo uopće ne rabi. Kako će se u ovomu tekstu pridjevi *jedno-, dvo-, tro-... dimenzionalni* rabiti u glavnom u matematičkom kontekstu, sustavno će biti rabljeni oblici uobičajeni u matematičkomu nazivlju.

triju desetog reda.[11,b] Elektronska difrakcija ukazivala je na činjenicu da je uzorak uređene strukture, ali i da posjeduje simetriju petog (ili desetog) reda, što je nespojivo s periodičnim razmještajem atoma u kristalnoj fazi. Detaljnije proučavanje difraktograma takvoga zrna (okretanjem u elektronskom snopu) pokazalo je da uzorak posjeduje ukupno 6 simetrijskih osi petoga reda, 10 trećega i 15 drugoga reda koje se sijeku pod kutevima karakterističnima za ikozaedarsku simetriju. Kemijska analiza pokazala je pak da je riječ o slitini stalnoga sastava – neovisno o udjelu mangana u talini, ikozaedarska je faza uvijek sadržavala 14 % mangana. U slučaju da je udjel aluminija u talini bio veći, zrna ikozaedarske faze bila su okružena elementarnim aluminijem. Kasniji su pokusi pokazali da se analogne ikozaedarske faze dobivaju i ako se mangan zamijeni kromom ili željezom, pri čemu je množinski udjel kroma odnosno željeza opet 14 %.[12]

Ti su rezultati bili prilično zbunjujući i posljedično su izazvali brojne prijepore i osporavanja. Postojanje oštrih difrakcijskih maksimuma kao i stalnost sastava ukazivali su na to da je riječ o kristalnom uzorku, no u tomu slučaju ne bi smjela postojati simetrija petog reda. Moguće je rješenje bilo da je riječ o peterostrukome sraslacu. Naime, u kubnih kristala susreće se sraštanje preko ravnine (111). Kut među susjednim takvim ravninama iznosi arccos(1/3) ≈ 70,53°, što je blisko kutu od 72° (360°/5). Stoga je moguće klinasto sraštanje pet kubnih kristala tako da difraktogram sraslaca ima približnu simetriju petoga reda. Međutim Shechtman je bio proveo više difrakcijskih pokusa od kojih nijedan nije pokazao nikakove indikacije sraštanja. Također se pokazalo da rendgenski difraktogram praha nije moguće indeksirati, što ne bi bio slučaj da je riječ o sraslim kubnim kristalima. Iz svega navedenoga proizlazilo je da je pripravljena posve nova vrst krutine, čiju strukturu nije bilo moguće opisati klasičnom kristalografijom – tvar čija struktura pokazuje uređenost dugog dosega, ali pri tome nije periodična.[11,12]

Shechtman i suradnici pokušavaju 1983. objaviti svoje rezultate u časopisu *Journal of Applied Physics*, no urednik odbija članak s obrazloženjem da nije zanimljiv fizičarima (*"being of no interes to physicists"*).[13] Shechtman se nakon toga povezuje s francuskim kristalografom *D. Gratiasem* i poznatim fizikalnim metalurgom *J. W. Cahnom*, koji mu pomažu u objašnjenju promatrane elektronske difrakcije i 1984. vrlo brzo jedna za drugom slijede dvije publikacije.[12,14] Nakon njihova članka uslijedio je i teorijski rad *D. Levinea i P. Steinhardta*[15], u kojemu je predstavljen teorijski model koji vrlo dobro opisuje Shechtmanove rezultate. U dotičnom su radu razrađeni modeli struktura u kojima namjesto periodičnih postoji kvaziperiodična translacijska uređenost, pri čemu se pokazuje kako takve strukture nisu ograničene na simetrijske operacije dopuštene u trodimenzionalnim periodičnim rešetkama. Temeljem svojih kvaziperiodičnih modela proračunali su difraktograme takvih hipotetskih struktura i pokazali da se oni posve slažu sa Shechtmanovim eksperimentalnim rezultatima. Naslov te publikacije "Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures" ("Kvazikristali: nov razred uređenih struktura") dao je ime toj novoj vrsti tvari – kvazikristali.[15]

Otkriće kvazikristala i tumačenje njihove strukture naišlo je prvotno na jak otpor. Jedan od najglasnijih kritičara ideje kvaziperiodično uređene krutine bio je Linus Pauling. Njegovo je objašnjenje Shechtmanovih rezultata bilo da je riječ o peterostrukom sraslacu (od čega potječe prividna simetrija) vrlo velike jedinične ćelije, zbog čega je teško pojedinim refleksima u difraktogramu praha pripisati odgovarajuće indekse. Njegov je predloženi strukturni model bio kubna struktura s jediničnom ćelijom duljine brida 2,67 nm koja sadrži 1168 atoma[16] (kasnije je predložio drugi model s jediničnom ćelijom duljine brida 2,34 nm koja sadrži 820 atoma).[17] Pauling je temeljem svojega strukturnog modela uspješno indeksirao difraktogram praha Shechtmanove ikozaedarske faze i time smatrao dokazanim da je zaista riječ o običnom kubnom kristalu, tvrdeći da je vjerojatnost da je njegov model pogrešan 1 : 10000. Nažalost, pri tome je (slučajno ili namjerno) zanemario činjenicu da njegov strukturni model nije uspio objasniti difrakcijski uzorak jediničnog kristala, iz čega se jasno vidjelo da dotični model ne odgovara stvarnosti. Usprkos tome, Pauling se do svoje smrti nije pomirio s postojanjem kvazikristala.

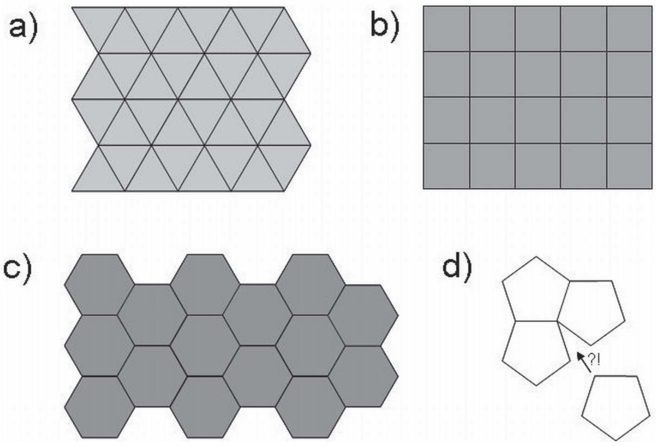
U godinama nakon objavljivanja Shechtmanovog rada otkrivene su brojne nove kvazikristalne faze u drugim slitinama aluminija. Dapače, sporim hlađenjem slitine aluminija, litija i bakra, pripravljena je stabilna ikozaedarska faza.[18] U šupljinama nastalim stezanjem slitine nađeni su kristali s dobro definiranim plohama oblikovani kao pravilni pentagonski dodekaedri, što se nikako ne bi moglo dogoditi u slučaju sraštanja kubnih kristala. Posljedično, nakon Paulingove smrti 1994. godine, više nije bilo ozbiljnijih zapreka za opće prihvaćanje postojanja kvazikristala, tako da je konačno 2011., gotovo puna tri desetljeća nakon svoga otkrića, Dan Shechtman nagrađen Nobelovom nagradom za kemiju.[19,20,21]

Popločavanja

Prepoznavanje novih struktura kao kvaziperiodičnih olakšala je činjenica da su tijekom 1960-ih i 1970-ih godina matematičari proučavajući popločavanja (engl. *tiling, tessellation*) otkrili tzv. kvaziperiodična popločavanja. Kako se Haüyev model kristala može na prirodan način matematički opisati kao periodično popločavanje prostora, tako se očekivalo da će kvaziperiodična popločavanja poslužiti kao opis građe kvazikristala. Dok su pravilna, periodična, popločavanja proučavana još od antičkih vremena (primjerice, još su pitagorejci u VI. st. pr. Kr. znali da su jedini pravilni mnogokuti takvi da se sukladnim kopijama jednog može popločati ravnina pravilni trokut, kvadrat i pravilni šesterokut; slika 1),[22] neperiodična popločavanja detaljnije su proučavana tek u XX. stoljeću. Među neperiodičnim popločavanjima, neka su se pokazala jako pravilnima (uređenosti) te su postala poznata pod nazivom kvaziperiodična popločavanja. Zanimljivo je da su u oba slučaja matematički modeli otkriveni prije nego njihove primjene u kristalografiji – periodična popločavanja poznata su mnogo stoljeća prije nego što je utvrđena periodičnost unutrašnje građe kristala, dok su prva kvaziperiodična popločavanja otkrivena 1960-ih godina, dvadesetak godina prije otkrića

[b] Čitatelj će jamačno primijetiti kako je iste, 1982., godine objavljen i Mackayev rad u kojemu pokazuje da difrakcijska slika kvaziperiodičnog Penroseova popločavanja pokazuje simetriju 10. reda. Međutim, kako je Shechtmanu trebalo nekoliko godina da dâ objašnjenje svog eksperimentalnog nalaza, može se sa sigurnošću pretpostaviti da nije znao za radove Mackaya.

prvih kvazikristala. Zanimljivo je također i da se među arapskim mozaicima nastalima u XIII. i XIV. stoljeću u Alhambri (Granada, Španjolska) mogu naći i takvi koji se odlikuju kvaziperiodičnim slaganjem i imaju lokalnu simetriju petoga reda. Naravno, nipošto nije sigurno da su oni nastali kao rezultat svjesnih matematičkih promišljanja.



S l i k a 1 – *Periodična popločavanja ravnine pravilnim a) trokutima, b) četverokutima (kvadratima), c) šesterokutima i d) ilustracija nemogućnosti popločavanja ravnine pravilnim peterokutima*

F i g. 1 – *Periodic plane tilings with regular a) triangles, b) quadrilaterals (squares), c) hexagons, and d) an illustration of the impossibility of tiling of a plane with regular pentagons*

Iako je ideja popločavanja intuitivno jasna, da bi se popločavanja mogla primjenjivati kao matematički modeli, potrebno je formalizirati pojam popločavanja. **Popločavanje** je prebrojiva familija zatvorenih skupova (**pločica**) koji ispunjavaju čitav prostor (načelno proizvoljne konačne dimenzije, a u opisima i primjerima najčešće dvodimenzionalni, tj. popunjavaju ravninu) bez rupa i bez preklapanja.[c] Ako zahtijevamo samo da nema rupa, ali dopuštamo preklapanja, govorimo o **prekrivanju**, a ako pak dopuštamo rupe, ali ne i preklapanja, govorimo o **pakiranju**. S matematičke strane nema ograničenja na oblike i veličine pločica – one mogu imati rupe, čak i biti višedijelne, imati zakrivljene ili ravne rubove, biti proizvoljno velike ili male... Standardno se ipak zahtijeva da pločice budu topološki diskovi, što pojednostavljeno rečeno znači da im se rub sastoji samo od jedne zatvorene krivulje koja sama sebe nikad ne siječe (niti se grana). U većini se slučajeva razmatraju samo pločice poligonalnog, ne nužno konveksnog,[d] oblika. Sve pločice danog popločavanja možemo klasificirati po sukladnosti. Ako iz svake klase sukladnih pločica odaberemo po jednu, dobili smo skup **protopločica** popločavanja.[23,24] Primjerice, kristalna struktura može se opisati kao popločavanje prostora generirano jednom jedinom protopločicom – jediničnom ćelijom.

Popločavanje je **periodično** ako posjeduje translacijsku simetriju. To je zadovoljeno ako postoji neki vektor (različit od nulvektora) takav da pomakom objekta (u ovom slučaju popločavanja) za taj vektor dobivamo objekt koji ne možemo razlikovati od polaznog. U pravilu se pod periodičnošću podrazumijeva da se translacijska simetrija pojavljuje u onoliko nezavisnih smjerova kolika je dimenzija prostora (dakle, u ravnini da imamo translacijsku simetriju u dva neparalelna smjera, a u prostoru u tri nekoplanarna smjera). Periodičnost popločavanja ravnine ili trodimenzionalnog prostora povlači nemogućnost pojavljivanja određenih simetrija (*kristalografska restrikcija*). Naime, periodičan objekt u ravnini ili prostoru može kao rotacijske simetrije[e] posjedovati samo rotacije reda[f] 1, 2, 3, 4 ili 6.

Termini neperiodično, aperiodično i kvaziperiodično u kontekstu popločavanja u literaturnim se izvorima nažalost rabe u različitim značenjima. U sklopu ovoga rada rabit ćemo sljedeća značenja tih termina: neperiodično za "nije periodično"; aperiodično za "neperiodično popločavanje čije protopločice ne dopuštaju periodično popločavanje"; **kvaziperiodično** za neperiodično popločavanje koje ima "lokalnu periodičnost", tj. svojstvo da se kopije *svakog* ograničenog dijela popločavanja mogu naći ravnomjerno raspoređene na beskonačno mnogo mjesta u popločavanju.

Uočimo da je u definiciji popločavanja implicitno sadržana pretpostavka njegove beskonačnosti – prekriva se *čitava* ravnina, *čitav* prostor... Razlog je tome što ograničenje na konačne dijelove prostora, zbog njihovih beskonačno mnogo mogućih oblika i veličina, onemogućuje jedinstven pristup i ikakvu razumnu analizu. Nasuprot tome, iz rezultata o (beskonačnim) popločavanjima lako je donositi zaključke o njihovim konačnim dijelovima. Dodatan razlog zahtjeva za beskonačnošću popločavanja je i omogućavanje razmatranja periodičnih popločavanja.[g]

Penroseova i druga kvaziperiodična popločavanja

Najpoznatija među kvaziperiodičnim popločavanjima zasigurno su Penroseova. Otkrio ih je 1974. godine britanski matematički fizičar Sir Roger Penrose, koji u tom trenutku nije u vidu imao nikakvu praktičnu primjenu istih.[25] Penroseova popločavanja koriste se dvjema protopločicama oblika romba[h] (postoji i druga, ekvivalentna, verzija u kojoj su protopločice oblika vrha strijele i oblika deltoida). Penroseove protopločice (slika 2) opisane su manjim od dva unutrašnja kuta: Penroseov "tanki" romb ima manji unutrašnji kut od 36°, a Penroseov "debeli" romb ima manji unutrašnji kut od 72°. Kako je od takvih pločica moguće složiti i periodično i neperiodično popločavanje, Penrose je radi sprječavanja periodičnosti definirao pravila slaganja, koja se mogu izraziti primjerice bojama.

[c] *Prebrojivo* znači jednakobrojno sa skupom *svih* prirodnih brojeva. *Zatvoren skup* u metričkom prostoru (primjerice, u ravnini ili običnom 3D-prostoru uz standardno računanje udaljenosti) je skup sa svojstvom da je limes svakog konvergentnog niza elemenata tog skupa u istom tom skupu, tj. to je skup koji sadrži svoj rub. Zahtjev da popločavanje nema rupa formalno glasi: unija svih pločica je čitav prostor; zahtjev da se pločice ne smiju preklapati formalno glasi: svake dvije pločice su disjunktne do na rubove.

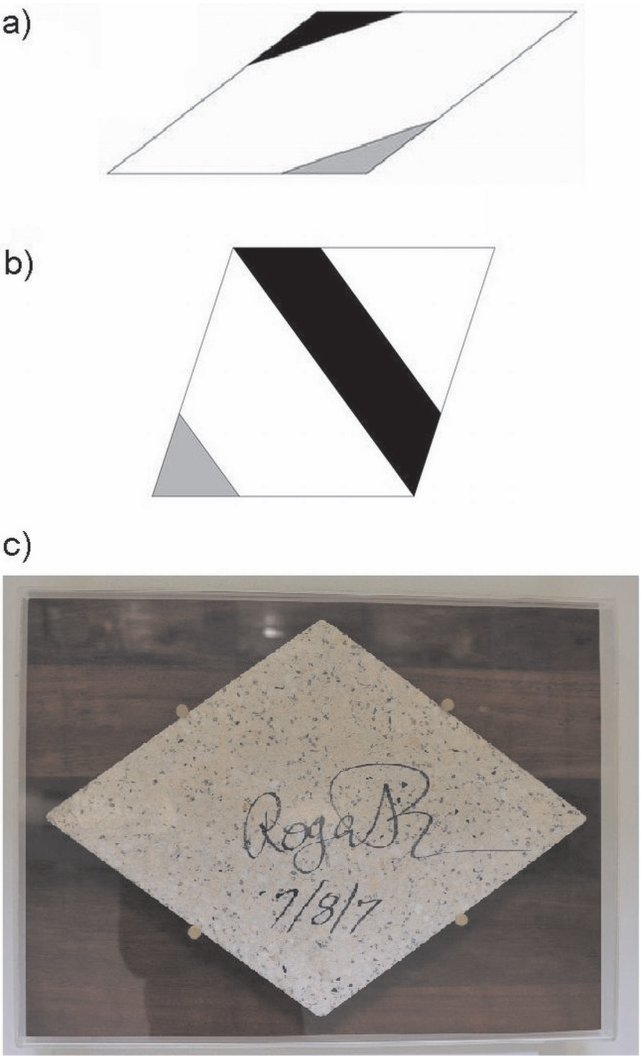
[d] Geometrijski objekt je *konveksan* ako spojnica bilo koje dvije njegove točke čitava leži unutar tog objekta. Primjerice, pravokutnik je konveksan, a zvijezda nije.

[e] Rotacijska simetrija objekta je rotacija sa svojstvom da ne možemo razlikovati taj objekt prije i poslije rotacije.

[f] Rotacija je reda n ako se radi o rotaciji za n-ti dio punog kuta.

[g] Lako je vidjeti da je objekt koji posjeduje translacijsku simetriju nužno beskonačan.

[h] Romb je četverokut kojemu su sve stranice jednake duljine. Svaki romb je paralelogram, pa su mu po dva nasuprotna unutrašnja kuta jednaka, a zbroj dva susjedna unutrašnja kuta iznosi 180°.

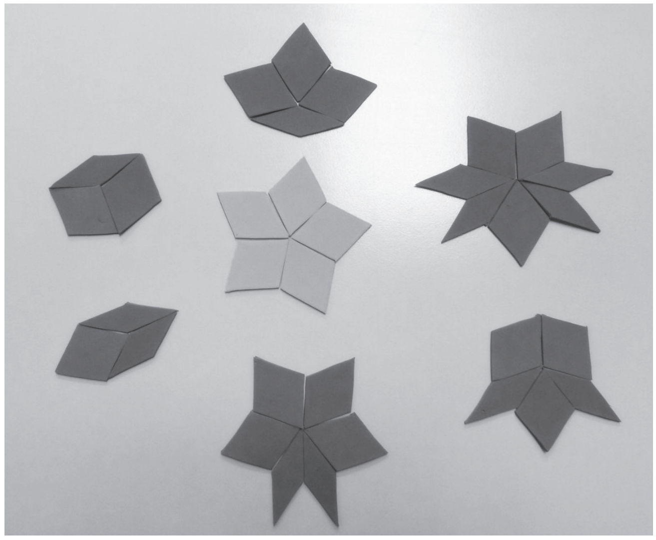


S l i k a 2 – *Penroseove rompske protopločice. a) "tanki" i b) "debeli" romb s dekoracijom koja sugerira pravilo slaganja: pri slaganju neke nije dozvoljeno da ikoja od triju boja jedne pločice bude susjedna različitoj boji neke susjedne pločice. c) Penroseova protopločica s potpisom Rogera Penrosea (slika sa zida* School of Biomedical, Biomolecular and Chemical Sciences *Sveučilišta Zapadne Australije, Crawley, Australija).*

F i g. 2 – *Penrose rhombic prototiles. a) "thin" and b) "fat" rhombus with decoration suggesting the matching rules: the tiles have to join so that none of the colours of one tile is adjacent to a different colour of another tile. c) a Penrose prototile with Roger Penrose's signature (picture from the wall of the* School of Biomedical, Biomolecular and Chemical Sciences *of the University of Western Australia, Crawley, Australia).*

S l i k a 3 – *Profesor Bob Bucat na podu zgrade kemije u* School of Biomedical, Biomolecular and Chemical Sciences *Sveučilišta Zapadne Australije. Pod prikazuje isječak Penroseova popločavanja. Uz glavu profesora Bucata može se uočiti centar simetrije petog reda.*

F i g. 3 – *Professor Bob Bucat on the floor of the chemistry building of the* School of Biomedical, Biomolecular and Chemical Sciences *of the University of Western Australia. The floor represents a part of a Penrose tiling. Next to Professor Bucat's head one can notice the symmetry center of order 5.*



S l i k a 4 – *Sedam mogućih okolina vrhova u Penroseovim popločavanjima. Svjetliji uzorak u sredini slike predstavlja početak popločavanja koji može dovesti do popločavanja sa simetrijom petog reda.*

F i g. 4 – *Seven possible vertex neighbourhoods in Penrose tilings. The lighter pattern in the center of the figure represents the start for a tiling with a possible 5-fold symmetry.*

Penroseova popločavanja (slika 3) imaju mnoga zanimljiva svojstva.[26] U Penroseovim se popločavanjima pojavljuje jedinstveni[i] centar simetrije reda 5 (vidi sliku 3), a aproksimativno posjeduje i simetriju reda 10. Naime, rotiramo li neko Penroseovo popločavanje oko centra simetrije reda 5, nakon 36° doći će do poklapanja velikog dijela popločavanja, a ako se od tog položaja napravi još nevelika translacija, poklapat će se vrlo velik dio popločavanja – samo će ponegdje ostati nakupine pločica koje se ne poklapaju. Štoviše, svaki ograničeni dio zarotiranog popločavanja ponovno možemo naći negdje u početnom popločavanju, no što veći dio tražimo, to je on načelno dalje od polazne pozicije; kaže se da polazno i za 36° (oko centra simetrije reda 5) zarotirano popločavanje sadrže jednaku statističku distribuciju svakog odabranog ograničenog dijela popločavanja.[27]

Postoji sedam načina[28] (slika 4) na koje možemo oko nekog vrha započeti slagati Penroseova popločavanja, no samo će jedan od njih generirati rotacijsku simetriju reda 5.

[i] Geometrijski objekt u ravnini ne može imati više od jednog centra simetrije nekog od redova 5, 7, 8, 9, 10,...

Penrose i engleski matematičar John Horton Conway dokazali su da postoji beskonačno mnogo Penroseovih popločavanja od kojih nijedno nije periodično. No moguće ih je razlikovati samo kad ih se promatra u cjelini – bilo koji ograničeni dio jednog Penroseovog popločavanja može se naći u svakom drugom i nijedno nije jednoznačno određeno nekim svojim ograničenim dijelom[25] (možemo to opisati ovako: profesor Bob Bucat sa slike 3 temeljem poznavanja dijela Penroseovog popločavanja koji je unutar zgrade kemije u *School of Biomedical, Biomolecular and Chemical Sciences* nema načina saznati u kojem od popločavanja se nalazi, a kad bi se mogao kretati proizvoljno daleko,[j] prije ili kasnije susreo bi svaki mogući ograničen uzorak koji se može složiti iz Penroseovih pločica). Jedna od glavnih zajedničkih osobina svih Penroseovih popločavanja jest da je u svakom omjer *ukupnog* broja "debelih" i "tankih" rombova omjer zlatnog reza,[29] $\phi = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1{,}618$, a i omjer površina "debelog" prema "tankom" rombu iznosi ϕ. Upravo je to dokaz neperiodičnosti Penroseovih popločavanja – u svakom periodičnom popločavanju s dvije protopločice omjer njihovih brojnosti u proizvoljno velikom, ali ograničenom, dijelu popločavanja (i stoga u cijelom popločavanju) mora biti uvijek jednak, a kako je to konačan dio, taj je omjer racionalan.[28] Omjer zlatnog reza je pak iracionalan broj, dakle Penroseova popločavanja nisu periodična.

Robert Ammann, američki matematičar-amater, osmislio je 1976. godine trodimenzionalnu verziju Penroseovih popločavanja, temeljenu na dvije romboedarske[k] protopločice. Ammannovo otkriće potaklo je Penrosea da – u doba kad su kvazikristali još smatrani nemogućima – predloži kvaziperiodično popločavanje prostora tim romboedrima kao model nekih neobjašnjivih molekulskih formacija. Tako je u pismu Martinu Gardneru, poznatom autoru niza vrlo uspješnih popularnomatematičkih knjiga, napisao da "neki virusi rastu u obliku pravilnih dodekaedara i ikozaedara... s Ammannovim neperiodičnim tijelima kao osnovnim jedinicama dobili bi se kvaziperiodični "kristali" s naizgled (kristalografski) nemogućim smjerovima kalanja duž dodekaedarskih ili ikozaedarskih ploha. Je li moguće da virusi rastu na neki takav način koji uključuje neperiodične osnovne jedinice ili je ta ideja premaštovita?".[26,28] Upravo je Gardner u sklopu svoje kolumne "Matematičke igre" (*Mathematical Games*) u časopisu *Scientific American* 1977. popularizirao Penroseove i Ammannove rezultate. Kako su mnoge simetrijske karakteristike Penroseovih popločavanja analogne odgovarajućim svojstvima kvazikristala, ona su poslužila kao njihov prvi matematički model. Jedno od objašnjenja strukture kvazikristala na koje upućuje ovaj model je ideja raspodjele atoma u dva tipa "jediničnih ćelija" koje se slažu u strukturu. S druge strane, problem s Penroseovim popločavanjima kao modelom strukture kvazikristala jest potreba posebnih pravila slaganja kao i činjenica da je dosta teško bez greške složiti neko Penroseovo popločavanje.[30]

Ovdje vrijedi istaknuti da Penroseove pločice, ako zanemarimo pravila slaganja, ravninu mogu popločati i periodično i neperiodično. To im je zajedničko s mnogim drugim tipovima pločica. Šezdesetih godina XX. stoljeća matematičari su počeli istraživati postoje li protopločice koje generiraju isključivo neperiodična popločavanja (tzv. aperiodični skupovi protopločica).[31] Prvo takvo popločavanje otkrio je 1966. godine matematičar Robert Berger, a imalo je 20 426 protopločica. Nakon Bergerova otkrića, počela je potraga za minimalnim aperiodičnim skupom protopločica. Sâm Berger ubrzo je našao aperiodičan skup od 104 protopločice. Godine 1971. otkriveno je Robinsonovo popločavanje,[32] jedno od poznatijih pred-Penroseovih aperiodičnih popločavanja, temeljeno na šest protopločica (nazvano po američkom matematičaru Raphaelu M. Robinsonu). Sâm Penrose je prije opisanog popločavanja nazvanog po njemu otkrio drugačiji aperiodičan skup od šest protopločica. Svježa je pak zanimljivost otkriće jednočlanog aperiodičnog skupa – *Joshua E. S. Socolar i Joan M. Taylor* prije pola godine objavili su članak *Jedna aperiodična šesterokutna pločica*.[33] Ipak, nužnost dodatnih pravila za slaganje ostala je zajedničko svojstvo svih dosad poznatih aperiodičnih skupova protopločica.

[j] To bi vrijedilo da je dotična zgrada kemije beskonačno velika, bez zidova, pokućstva i sl., te da je cijeli pod popločan na isti način.

[k] Romboedar je geometrijsko tijelo omeđeno sa šest rombova ("nakošena kocka").

Struktura kvazikristala

Dvije su temeljne metode čijom se kombinacijom može odrediti struktura kvazikristala. Prva se metoda temelji na elektronskoj transmisijskoj mikroskopiji visokog razlučivanja kojom se dobivene slike rabe u sprezi s približnim strukturnim modelima kako bi se dobio realističan strukturni model. Druga je metoda rješavanje strukture temeljem rendgenske ili elektronske difrakcije na jediničnom (kvazi)kristalu. Kako se upravo difrakcija rendgenskih zraka na kristalima obično navodi kao dokaz periodičnosti njihove strukture, zadržat ćemo se malo na difrakciji na kvaziperiodičnom uzorku.

Difrakcija na kvazikristalima

Difrakcija zračenja na (periodičnim) kristalima obično se uvodi kao rezultat interferencije zračenja reflektiranog na paralelnim mrežnim ravninama kristala (Braggova konstrukcija) ili kao istodobna konstruktivna interferencija na tri linearno neovisna (periodična) niza atoma (von Laueovi uvjeti).

Zamijećene su znatne razlike između difrakcijskih slika periodičnih i kvaziperiodičnih struktura. Difrakcijska slika periodičnih struktura također je periodična (u recipročnom prostoru), iz čega slijedi da refleksi leže na jasno uočljivim ravninama te je svaki refleks moguće jednoznačno opisati trima indeksima. Difrakcijska je slika kvaziperiodičnih struktura ponešto složenija – ne mogu se zapaziti jasno definirane ravnine, a za jednoznačno definiranje refleksâ potrebno je strogo više od tri indeksa, najčešće pet ili šest.[34]

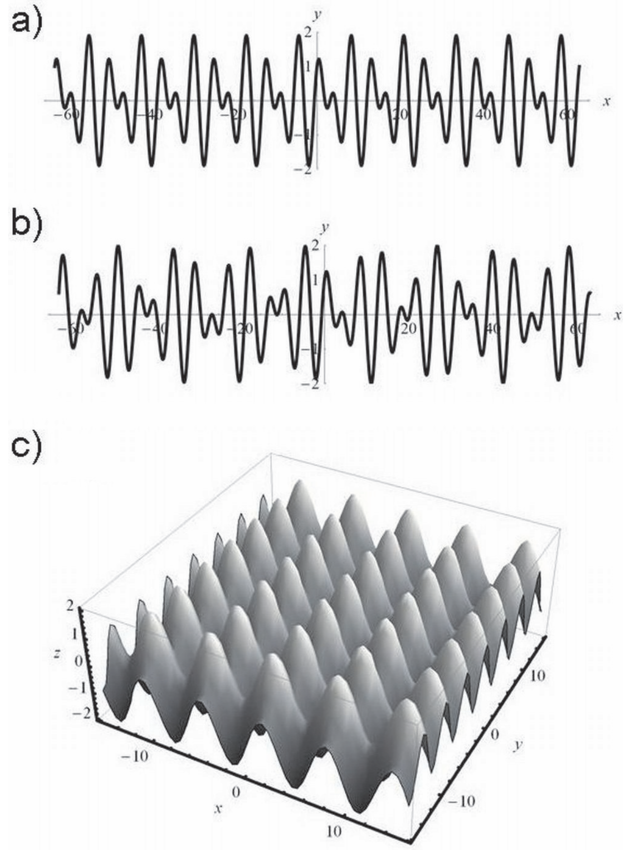
Općenito gledano, matematički je analog fizičke difrakcije Fourierova transformacija. Radi se o određenom analitičkom postupku transformiranja polazne funkcije (koja modelira realni uzorak) u njezin Fourierov transformat (koji modelira pripadni difrakcijski uzorak). Izvorna Fourierova analiza osmišljena je za periodične funkcije, no 1920-ih godina otkriveno je i njezino poopćenje. Danski matematičar i nogometaš Harald August Bohr, brat Nielsa Bohra, uveo je *gotovo periodične funkcije* (funkcije sa svojstvom da se za proizvoljno malo odabrano odstupanje može naći *gotovo* *period* sa svojstvom da pomak varijable za njega uzrokuje odstupanje vrijednosti funkcije manje od odabranog) i pokazao da se (uz uvjet neprekidnosti) mogu razviti u poopćeni Fourierov red.[35] Bohr je također pokazao da se *gotovo periodične funkcije* mogu opisati pomoću periodičnih u višim dimenzijama (ako je za to dovoljna konačna dimenzija, govorimo o kvaziperiodičnoj funkciji). Pojednostavljeno, ove se ideje mogu ilustrirati ovako: Funkcije definane formulom tipa $f(x) = \sin(ax) + \cos(bx)$ su periodične ako su a i b sumjerljivi (omjer im je racionalan broj), a inače kvaziperiodične. Kvaziperiodična funkcija tipa $\sin(ax) + \cos(bx)$ može se shvatiti kao periodična funkcija dviju varijabli ako se supstituira $y = bx$ (slika 5). Bohrovi rezultati u osnovi znače da i kvaziperiodične funkcije imaju diskretan Fourierov transformat, tj. da periodičnost nije nužan uvjet za difrakciju zračenja.

Kako bi se potvrdilo da kvaziperiodična popločavanja mogu poslužiti kao modeli strukture kvazikristala (kao i da periodična popločavanja stvarno dobro opisuju strukturu kristala), potrebno je popločavanja opisati funkcijama i izračunati njihove Fourierove transformate, te tako potvrditi diskretnost difrakcijskog uzorka kvaziperiodične strukture.[36] Temeljni pojam u takvom opisu su Deloneovi skupovi**,** koje je kao model kristala uveo ruski alpinist i matematičar Boris Nikolajevič Delone, smatrajući da je za matematički pristup kristalografiji dovoljno promatrati diskretne skupove točaka koji zadovoljavaju samo dva jednostavna uvjeta: postojanje minimalnog i maksimalnog razmaka između točaka skupa (koje predstavljaju čestice koje tvore kristal). Diskretan skup točaka pak možemo modelirati zbrojem Diracovih δ-funkcija, kojem je (uz neke dodatne uvjete) moguće odrediti Fourierov transformat, dakle difrakcijski uzorak. Pomoću takvih matematičkih modela Levine i Steinhardt razradili su model kojim su opisali strukturu Shechtmanove ikozaedarske faze kao kvaziperiodične.

Preostaje nam još osvrnuti se na obradbu podataka koji se dobivaju difrakcijom na kvazikristalnom uzorku. Kao što je gore spomenuto, za indeksiranje difrakcijskih maksimuma u slučaju kvazikristala nisu dovoljna tri indeksa, već je potrebno više njih. To ukazuje na potrebu za višedimenzionalnim prostorima za opis kvaziperiodične strukture.

Matematički gledano, kvaziperiodične strukture mogu se opisati kao projekcije struktura koje su periodične u prostoru dimenzije 4, 5 ili 6 na nižedimenzionalne prostore. Iako to možda nematematičaru zvuči zbunjujuće, osnovnu ideju nije teško objasniti na primjeru. Zamislimo kvadratnu rešetku i u njezinoj ravnini neki "nakosi" pravac p kroz neki čvor rešetke; pritom "nakosi" znači da nije mrežni pravac (ne prolazi nijednom točkom rešetke osim ishodišta, dakle ima iracionalan koeficijent smjera u kristalografskom koordinatnom sustavu). Povučemo tom "nakosom" pravcu p paralelan pravac na udaljenosti jednakoj dijagonali jediničnog kvadrata rešetke i sve točke rešetke koje se nalaze između ta dva pravca projiciramo na p (slika 6). Dobit ćemo beskonačno mnogo točaka na p koje nisu periodično raspoređene na p. S druge strane, raspored tih točaka nije nasumičan – udaljenosti svake dvije susjedne točke imaju samo dvije moguće vrijednosti.[37]

Slično vrijedi i za projekcije iz svakog višedimenzionalnoga na nižedimenzionalni prostor. Tako, krenemo li od rešetke u šesterodimenzionalnom prostoru, možemo projekcijom



S l i k a 5 – *Grafovi realnih funkcija jedne varijable zadanih formulom $f(x) = \sin(x) + \cos(bx)$ ako je a) $b = 3/2$ (periodična funkcija) i ako je b) $b = \sqrt{2}$ (kvaziperiodična funkcija), te c) graf realne periodične funkcije dviju varijabli dobivene iz funkcije b) supstitucijom $y = \sqrt{2}\,x$.*

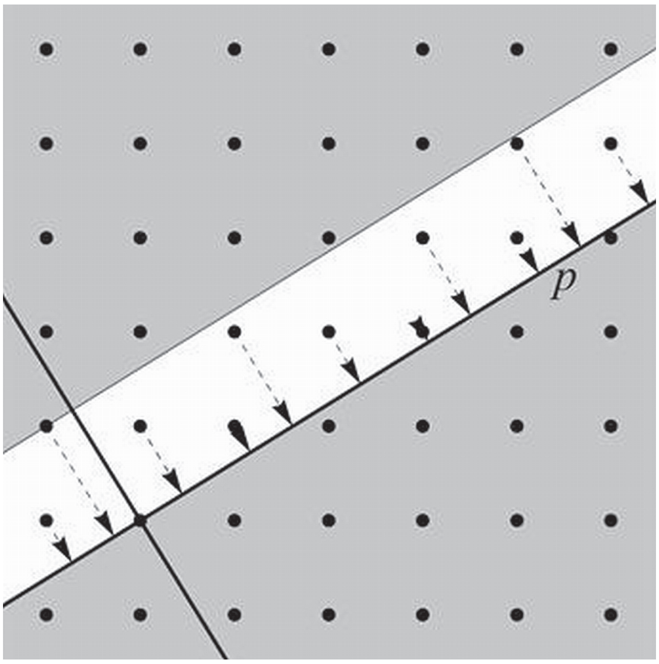
F i g. 5 – *Graphs of real functions of one variable defined by formula $f(x) = \sin(x) + \cos(bx)$ if a) $b = 3/2$ (periodic function) and if b) $b = \sqrt{2}$ (quasiperiodic function), and c) graph of the scalar periodic function of two variables obtained from function b) by substitution $y = \sqrt{2}\,x$.*

dijela prostora između dviju "nakosih" hiperravnina[l] na trodimenzionalni prostor opisati trodimenzionalne kvaziperiodične strukture. Možemo to reći i ovako: ako neki kvazikristal pokazuje ikozaedarsku simetriju (takav je primjerice prvi otkriveni kvazikristal),[12] a ikozaedar ima šest pentagira, njihovi smjerovi mogu poslužiti kao baza šesterodimenzionalnog prostora u kojem će kristal imati periodičnu strukturu s (hiper)kubnom jediničnom ćelijom čiji su bridovi određeni jediničnim vektorima u tih šest smjerova. Projekcija takve šesterodimenzionalne periodične strukture u naš trodimenzionalni prostor je kvaziperiodična. Za obradbu difrakcijskih podataka to znači da je broj indeksâ potrebnih za indeksiranje refleksâ jednak dimenziji[m] po-

---

[l] Hiperravnina je potprostor dimenzije za jedan manje od dimenzije prostora – pravac u ravnini, ravnina u prostoru, 5-erodimenzionalni prostor u 6-erodimenzionalnome.

[m] Dimenzija je broj koji opisuje jedno od temeljnih svojstava (vektorskog) prostora, koje iskazuje koliko najmanje koordinata trebamo da bismo u tom jednoznačno opisali svaki vektor (poziciju). Primjerice, površina Zemlje je dvodimenzionalna jer nam za jednoznačan opis pozicije na istoj trebaju – i dovoljne su – dvije koordinate (zemljopisna širina i dužina), kao i u ravnini (gdje primjenjujemo apscisu i ordinatu kao koordinate).



S l i k a 6 – *Dobivanje kvaziperiodičnog popločavanja "nakosog" pravca projiciranjem točaka dvodimenzionalne rešetke koje se nalaze u nekoj traci između tog i njemu paralelnog pravca*

F i g. 6 – *Obtaining a quasiperiodic tiling of a line by projecting onto it the points of a two-dimensional lattice contained in a strip between the line and a parallel one*

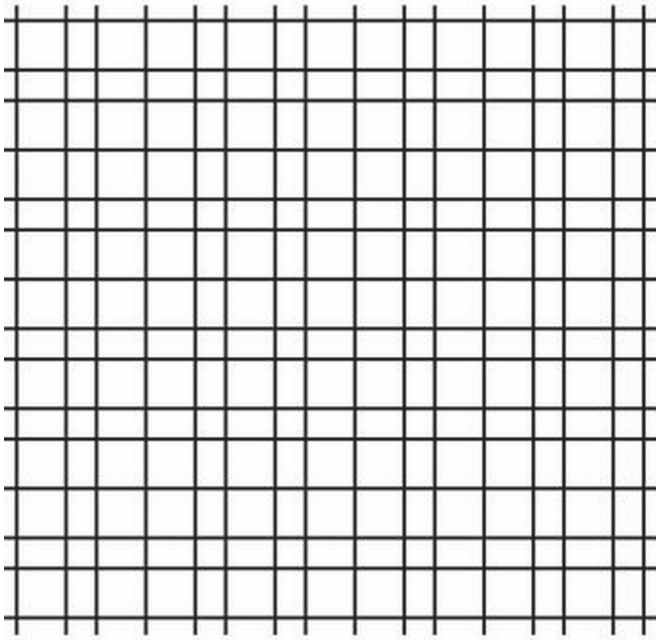
trebnoj za opis strukture kao periodične, tj. dimenzionalnosti prostora u kojemu bi dotična struktura bila periodična.

Stoga se rješavanje strukture kvazikristala i utočnjavanje strukturnog modela temeljem podataka skupljenih difrakcijom na kvazikristalu bitno ne razlikuje od postupaka koji se rabe za *obične* kristale, s tom važnom razlikom da se radi s periodičnim modelom koji je četverodimenzionalan ili s još više dimenzija. Trodimenzionalna struktura kvazikristala iz takvoga se višedimenzionalnoga periodičnog modela dobiva gore opisanim postupkom kao presjek takvog modela trodimenzionalnim prostorom.

Napomenimo ovdje da se već od 1970-ih godina višedimenzionalni prostori rabe za opis kristalnih struktura. Tako je za proučavanje moduliranih struktura 1978. godine objavljena tablica 4895 prostornih grupa u četverodimenzionalnom prostoru.[38] Matematičari su poopćenje periodičnih rešetki i objekata u višedimenzionalnim prostorima osmislili i počeli proučavati u doba prijelaza XIX. u XX. stoljeće.

Simetrije kvazikristala

Prvi otkriveni kvazikristal pokazivao je *nedopuštenu* simetriju reda 5, a i većina otkrivenih kvazikristala pokazuje neku *nedopuštenu* simetriju, te se uvriježilo shvaćanje da kvazikristali moraju imati nekakvu *nedopuštenu* simetriju. U posljednje se vrijeme sve učestalije ističe da taj zahtjev nipošto nije nužan.[39] Naime, kvaziperiodična popločavanja ne moraju posjedovati kristalografski *nedopuštene* simetrije. Primjerice, kvadratno Fibonaccijevo popločavanje (slika 7), iako je kvaziperiodično, ima simetriju opisanu *dopuštenom* grupom točke 4*mm*.[40]



S l i k a 7 – *Kvadratno Fibonaccijevo popločavanje – kvaziperiodično bez nedopuštene simetrije*

F i g. 7 – *Square Fibonacci tiling – quasiperiodic without forbidden symmetry*

Do danas je otkriveno i strukturno okarakterizirano više od stotine kvazikristala. Načelno se mogu podijeliti u dvije skupine. Prvu skupinu čine kvazikristali koji su neperiodični u svim smjerovima. Tipični primjeri takvih kvazikristala su faze ikozaedarske simetrije poput prvootkrivene Shechtmanove. Simetriji ikozaedarske faze odgovara grupa točke $m\bar{3}\bar{5}$. U dotičnoj su grupi točke moguća tri tipa centriranja, koji odgovaraju primitivnoj (*P*), volumno (*I*) i plošno centriranoj (*F*) hiperkubnoj rešetci u šesterodimenzionalnom prostoru. Dotična se centriranja lako razlikuju po razmještaju difrakcijskih maksimuma oko simetrijske osi drugoga reda. Do danas su zapaženi samo tipovi *P* i *F*.[41] Uz ikozaedarske, ovdje valja spomenuti da su u sustavima Ni—V—Si te Al—Mg otkriveni i kubni kvazikristali, tj. kvazikristali koji posjeduju kubnu simetriju (3 osi četvrtoga, 4 osi trećega i 6 osi drugoga reda).[42,43] Dotični su također i primjeri kvazikristala koji ne posjeduju kristalografski *nedopuštenu* simetriju.

Drugu skupinu čine kvazikristali koji se sastoje od kvaziperiodičnih slojeva koji se periodično ponavljaju. Takvi kvazikristali imaju najviše jednu[n] os *nedopuštene* simetrije koja je paralelna s vektorom periodičnog pomaka slojeva. Do sada su poznata četiri tipa takvih kvazikristala. Prvomu tipu pripadaju kvazikristali koji pokazuju simetriju osmoga reda koja odgovara grupi točke 8/*mmm* i zapaženi su u slitinama kroma, nikla i silicija.[44] Drugu skupinu čine kvazikristali simetrije 12. reda (12/*mmm*), kakvi su nađeni u slitinama kroma i nikla.[45] Treća se skupina sastoji od pentagonskih kvazikristala, tj. onih koji imaju samo jednu os petoga reda

[n] Ako skup točaka posjeduje više od jedne rotacijske simetrije reda različitog od 1, onda je taj skup točaka nužno periodičan, a u tom slučaju kristalografska restrikcija određuje rotacije kojih redova se mogu pojaviti više (beskonačno mnogo) puta kao simetrije.

(5/*mm*2),[46] dok je najbrojnija četvrta skupina kvazikristala s jednom osi desetoga reda, među kojima su zabilježeni kvazikristali simetrija grupa točke 10/*mmm*[47] i 10*mm*.[48]

Pojava *nedopuštenih* simetrija u kvazikristalima može se dovesti u vezu s njihovim opisom kao periodičnih struktura u višedimenzionalnim prostorima. Naime, klasična se kristalografska restrikcija odnosi na objekte s translacijskom simetrijom u dvo- i trodimenzionalnom prostoru. U jednodimenzionalnom prostoru (na pravcu) jedini mogući redovi rotacijskih simetrija su 1 i 2, dok u višim dimenzijama postoji više slobode. Pristupajući rotacijskim simetrijama kao ortogonalnim operatorima[o] konačnog reda (ako rotaciju reda *n* ponovimo *n* puta, efekt je kao da nismo ništa radili), što je ekvivalentno uobičajenim geometrijskim definicijama za prostore dimenzija 1, 2 i 3, može se pokazati da su osim rotacija reda 1, 2, 3, 4 i 6 u četvero- ili peterodimenzionalnom prostoru još mogući i redovi 5, 8, 10 i 12, a u šesterodimenzionalnom prostoru još i redovi 7, 9, 14, 15, 18, 20, 24, 30.[49] Iz toga slijedi da, ako kvazikristale doživimo kao periodične u šesterodimenzionalnom prostoru, oni podliježu poopćenoj kristalografskoj restrikciji. To znači da mogu posjedovati rotacijske simetrije gore navedenih redova (a u skladu s time zapaženi su kvazikristali s rotacijskim simetrijama reda 5, 8, 10 i 12 – koje su sve *dopuštene* u šesterodimenzionalnom prostoru), ali ne mogu kao simetriju posjedovati rotaciju niti jednog drugog reda. Tako bi primjerice za opis kvazikristala rotacijske simetrije reda 11 kao periodičnog bio potreban prostor dimenzije najmanje 10.

Kako s obzirom na simetriju kvaziperiodičnost daje znatno veću slobodu nego periodičnost, broj prostornih grupa kvazikristalnih struktura bitno je veći od 230. Radi klasifikacije kvazikristala s obzirom na simetrije tijekom 1990-ih godina razvijena su poopćenja prostornih grupa. Pritom postoje dva tipa tih poopćenja: jedno se temelji na pojmu *nemogućnosti razlikovanja* struktura kao zamjeni za pojam *poklapanja* u originalnoj definiciji simetrije (simetrija objekta je preslikavanje koje ga preslikava na njega samog, tj. simetrična slika objekta se u potpunosti s njime poklapa), dok se drugi temelji na opisanoj ideji opisa kvaziperiodične strukture kao projekcije periodične iz prostora više dimenzije (tako dobivene grupe poznate su pod nazivom superprostorne grupe).[50]

Razmještaj atoma u kvazikristalima

Svi su do danas poznati kvazikristali slitine koje se sastoje od dva ili više elementa čiji se atomski radijusi jako ne razlikuju. Najčešće nastaju naglim hlađenjem (kaljenjem) taline, ali ne toliko naglim da bi nastalo metalno staklo. U novije vrijeme moguće je pripraviti kvazikristale i sporim hlađenjem, primjerice ikozaedarska faza slitine aluminija, litija i bakra.[18] Mada je većina poznatih kvazikristala metastabilna i blagim zagrijavanjem prelaze u klasične kristalne faze, poznato je i više kvazikristalnih faza koje su termodinamički stabilne pri normalnim okolnostima. To su većinom ternarni kvazikristali (tj. oni koji se sastoje od triju elemenata), mada su poznata i dva binarna kvazikristala, oba slitine kadmija.[51,52]

Činjenica da su svi do sada poznati kvazikristali intermetalni, upućuje na moguć razlog njihova postojanja. U metalnim naime strukturama bitne su međuatomske udaljenosti, dok vezni kutovi ne igraju značajnu ulogu. Zamjena pojedinog atoma u gusto pakiranoj slagalini drugim atomom koji je nešto manjeg radijusa dovodi do pojave lokalnih defekata koordinacije, čime nastaju atomske konfiguracije koje se ne mogu učinkovito pakirati u periodične slagaline. U takvim slučajevima kvaziperiodično pakiranje najučinkovitije popunjava prostor, te kao takvo odgovara energijskom minimumu.

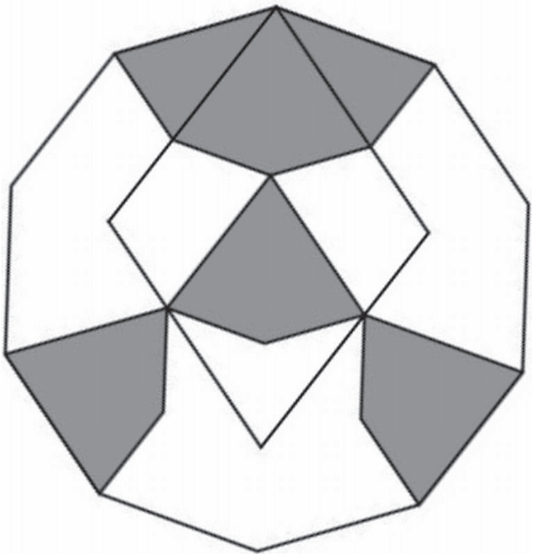
Strukture se kvazikristala obično opisuju kao neperiodična slaganja metalnih klustera. Dotični se pak klusteri sastoje od koncentričnih poliedara različitih vrsta atoma. Dva su osnovna tipa klustera u kvazikristalima – Mackayevi *pseudo*-ikozaedarski (*pseudo-icosahedral Mackay*; PIM) te Bergmanovi klusteri. Prvi se sastoje od 54 atoma triju vrsta poredanih u 3 ljuske: mali ikozaedar jedne vrste umetnut je u veći ikozaedar druge vrste koji je pak umetnut u ikozadodekaedar treće vrste. Zapažena je i inačica u kojoj je u središtu namjesto ikozaedarskog centra nakupina od 9 atoma nalik prostorno centriranoj kocki. Dotični su klusteri karakteristični u razredu ikozaedarskih faza koji se preme tipičnom predstavniku naziva Al–TM-razredom (od *Al-transition metal*; slitine aluminija s prijelaznim metalima). Bergmanov tip klustera sastoji se od 44 atoma također raspoređenih u tri ljuske, od kojih su prva i treća ikozaedri sastavljeni od dviju vrsta atoma, dok je međuljuska dodekaedar atoma treće vrste. Bergmanovi su klusteri karakteristični za Al–Mg–Zn-razred kvazikristala, nazvan tako prema karakterističnom predstavniku skupine. U dvama stabilnim binarnim kvazikristalima zapaženi su 66-eroatomni klusteri načelno nalik PIM-klusterima, jedino narušene ikozaedarske geometrije. Unutarnja ljuska je tetraedar jedne vrste atoma, druga ljuska je dodekaedar iste vrste, treća ikozaedar druge vrste, a četvrta ikozadodekaedar prve vrste.

Njemačka matematičarka Petra Gummelt prilagodila je matematički model temeljen na kvaziperiodičnim popločavanjima za opis struktura kvazikristala pomoću atomskih klustera. Ona je 1995. godine predložila kvaziperiodično prekrivanje ravnine s jednom jedinom protopločicom oblika pravilnog deseterokuta te tako ponudila objašnjenje strukture kvazikristala jednom (doduše, dekoriranom) jediničnom ćelijom. Pritom postoje pravila preklapanja pločica (dakle, ne radi se o popločavanju), gdje se pločice prekrivaju u skladu s određenim zadanim pravilima (slika 8). Ta se preklapanja mogu interpretirati kao dijeljenje atoma među susjednim klusterima. Zanimljivo je spomenuti da je ovakvo prekrivanje ravnine prirodno vezano uz Penroseovo popločavanje, koje lako generiramo tako da u svaki deseterokut prekrivanja ucrtamo "debeli" romb (slika 8), a dio ravnine neprekriven tim "debelim" rombovima popunimo "tankima".[53] Pristup temeljen na modelu Petre Gummelt uspješno je primijenjen pri opisu struktura više kvazikristala, primjerice dekagonske faze u slitini aluminija, kobalta i nikla.[54]

Prirodni kvazikristali

Nakon što je postojanje kvazikristala prihvaćeno kao znanstvena činjenica, počelo se nametati pitanje jesu li kvazikristali isključivo umjetne tvorbe ili se možda mogu pronaći i u

[o] Ortogonalni operator je linearni operator koji ne mijenja udaljenost. Linearni operator je preslikavanje između vektorskih prostora koje čuva zbrajanje i množenje skalarom.



S l i k a 8 – *Gummeltičina deseterokutna pločica s ucrtanim "debelim" Penroseovim rombom. Dvije pločice se smiju preklopiti samo tako da bijeli dio poklapa bijeli (i sivi poklapa sivi), a pritom je svaki brid svakog deseterokuta preklopljen bar jednom pločicom.*

F i g. 8 – *Gummelt's decagonal tile with inscribed "fat" Penrose rhombus. Two tiles are allowed to overlap only in such a way that white parts overlap white ones (and grey overlap grey ones), and every edge of every decagon has to be overlapped by a tile.*

prirodi. Nakon više pokušaja da se u mineraloškim zbirkama pojedinih muzeja identificira neki kvazikristal, započela je sustavna potraga za kvazikristalima u prirodnim uzorcima ispitivanjem njihovih rendgenskih difraktograma praha. Temeljem preko 9000 ispitanih difraktograma izabrano je 50 onih koji su smatrani najboljim kandidatima, i koji su potom proučeni elektronskom mikroskopijom te rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu. Nažalost, niti jedan od uzoraka nije se pokazao kvazikristalom.

Nakon neuspješne sustavne potrage, P. J. Steinhardt i L. Bindl su problemu pristupili s kemijskog stanovišta.[55] Oni su naime krenuli u potragu za mineralima koji kemijskim sastavom odgovaraju poznatim sintetskim kvazikristalima. Tako su u Prirodoslovnom muzeju u Firenzi (*Museo di Storia Naturale*) naišli na mineral katirkit, prirodnu slitinu nominalne formule $(Cu,Zn)Al_2$. Detaljnijom se analizom pokazalo da je uz tetragonski katirkit, uzorak sadržavao i rompski kupalit ((Cu,Zn)Al), nepoznati mineral sastava AlCuFe, te zrna promjera 90 – 120 µm slitine kemijskog sastava $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$ koja su pokazivala oštre difrakcijske maksimume i elektronsku difrakcijsku simetriju desetog reda. Pomnije difrakcijsko proučavanje izdvojenih zrna pokazalo je ikozaedarsku simetriju, potvrdivši tako da je riječ o kvazikristalu. Kako je dotični mineral pronađen u stijenju iz razdoblja triasa, na nenastanjenom i teško dostupnom području, zaključeno je da je vjerojatnost da je uzorak nastao ljudskim djelovanjem zanemariva, te da je riječ o prirodnom kvazikristalu nastalom prije oko 200 milijuna godina, usprkos činjenici da je on po sastavu većinom metalni aluminij. Kako je uz kovinske minerale u uzorku bio pronađen i stišovit, forma silicijeva dioksida koja nastaje pri visokim tlakovima (oko 10 GPa), očito je uzorak nastao pri ekstremnim uvjetima, moguće pri udaru meteorita.

Svojstva i potencijalne primjene kvazikristala

Mada su kvazikristali izgledom nalik kovinama (tj. neprozirni i metalnoga sjaja), fizička im se svojstva drastično razlikuju od svojstava elemenata od kojih potječu.[56,57] Vrlo su tvrdi i krti do temperatura od nekoliko stotina Celzijevih stupnjeva, iznad kojih postaju meki i plastični. Kada pucaju, ne pokazuju jasnu kalavost, već se lome nepravilno, budući da pukotina zaobilazi metalne klustere u strukturi.

Kvazikristali također imaju i vrlo niske energije površine. Posljedično ih voda i vodene otopine gotovo uopće ne kvase, a koeficijenti trenja su im vrlo niski, te se pri trenju vrlo malo troše. Vrlo su slabi vodiči električne struje (gotovo izolatori), a vodljivost im s porastom temperature raste. Također su vrlo slabi vodiči topline, te im je toplinska vodljivost sličnija onoj metalnih oksida negoli metalâ.

Zbog male toplinske vodljivosti, kvazikristali bi mogli naći primjene kao toplinski izolatori (kao zamjena za keramiku) – tanak sloj kvazikristala zagrijan na temperaturu pri kojoj postaje savitljiv mogao bi poslužiti kao znatno bolji i mehanički otporniji izolator od keramičkih (primjerice cirkonijeva dioksida). Zapreka njihovoj uporabi u te svrhe jesu niska tališta većine kvazikristala, no uspješna priprava kvazikristala s talištem iznad 1100 °C ukazuje da bi se ta prepreka u budućnosti mogla zaobići.[58] S druge strane, površinska svojstva kvazikristalnih materijala omogućavaju njihovu potencijalnu primjenu kao zamjenu za teflon, navlast zato što je zbog bitno veće tvrdoće neljepiv (neadhezivni) sloj kvazikristala bitno otporniji na mehanička oštećenja (grebanje) od teflona.[59] Zbog toga je saglediva primjena u motorima s unutrašnjim izgaranjem i u zaštitnim oblogama raketnih motora. Također se spominje i njihov potencijal kao materijala za skladištenje vodika te u sintezi kompozitnih materijala.[60]

Zaključak

Kako se Nobelova nagrada, u skladu s osnivačevom oporukom, načelno ima dodjeljivati za izravno primjenjiva otkrića,[65] na prvi pogled možda nije jasno zašto je prošlogodišnja Nobelova nagrada za kemiju dodijeljena za otkriće kvazikristalâ, budući da njihova možebitna praktična uporaba trenutačno još uvijek postoji samo u teoriji. Važnost Shechtmanova otkrića međutim nije u praktičnoj uporabi nove vrste krutine, već u utjecaju koji je ono imalo na naše shvaćanje (i razumijevanje) strukture krutina. Kvazikristali su pružili prvi jasan eksperimentalni dokaz postojanja uređenih struktura različitih od periodičnih i time jasno pokazali ograničenje našega shvaćanja pravilâ slaganja atoma (i molekula) u čvrstoj fazi.[61,62,63,64] Tamo gdje su prije postojale jasne tvrdnje o kristalnoj strukturi, danas su mnoga otvorena pitanja o suodnosu amorfnog i uređenog stanja koja više nisu jasno odvojena, već povezana nizom međustanja. Iz tih su se pitanja razvili cijeli novi pravci istraživanja, dapače cijele nove poddiscipline znanosti o čvrstome stanju. Štoviše, otkriće kvazikristala pospješilo je i razvoj matematike potičući rad na dokazivanju mnoštva novih teorema. Time je znanosti načinjena bitno veća usluga nego li bi to bilo moguće otkrićem najšire upotrebljivih materijala.

ZAHVALE

Za slike 2 c) i 3 želimo posebno zahvaliti profesoru Bobu Bucatu, School of Biomedical, Biomolecular and Chemical Sciences Sveučilišta Zapadne Australije, Crawley, Australija.

Kratice, akronimi i simboli
Abbreviations, acronyms and symbols

DNA	– deoksiribonukleinska kiselina – deoxyribonucleic acid
F	– plošno centrirana rešetka – face centred lattice
I	– volumno centrirana rešetka – body centred lattice
P	– primitivna rešetka – primitive lattice
PIM	– pseudo-ikosaedarski Mackayev (kluster) – pseudo-icosahedral Mackay (cluster)
TM	– prijelazni metal – transition metal
ϕ	– omjer zlatnog reza – golden ratio

Literatura
References

1. *C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti,* Fundamentals of Crystallography, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 2002.
2. *W. T. Read, Jr.*, Dislocations in Crystals, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1953.
3. *S. Tanisaki*, Microdomain structure in the parelectric phase of $NaNO_2$, J. Phys. Soc. Jap. **16** (1961) 579.
4. *T. Janssen*, *T. Janner*, *A. Looijenga-Vos*, *P. W. de Wolff,* Incommensurate and commensurate modulated structures, International tables for Crystallography vol. C 2006. (prvo izdanje IUCr & Kulwer Academic Publ., Dordrecht/Boston/London, 1992.), str. 907–955.
5. *P. M. de Wolff*, The pseudo-symmetry of modulated crystal structures, Acta Cryst. A **30** (1974) 777–785.
6. *A. Janner, T. Janssen,* Symmetry of periodically distorted crystals, Phys. Rev. B **15** (1977) 643–658.
7. *E. Šredinger*, Šta je život?, Um i materija, Kultura, Beograd, 1980.
8. *A. Mackay*, Generalised Crystallography, Izvj. Jugosl. Centr. Krist. (Zagreb) **10** (1975) 15–36.
9. *A. Mackay*, Crystallography and the Penrose Pattern, Physica **114** A (1982) 609–613.
10. *P. Duwez, R. H. Willens,* Rapid Quenching of Liquid alloys, Trans. Met. Soc. AIME **227** (1963) 362–365.
11. *I. Hargittai*, There is no such animal – Lessons of a discovery, Struct. Chem. **22** (2011) 745–748.
12. *D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn,* Mettalic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1951–1953.
13. *A. Shtull-Trauring*, Clear as crystal, URL: http://www.haaretz.com/weekend/magazine/clear-as-crystal-1.353504 (10. 2. 2012.).
14. *L. J. Swartzendruber, D. Shechtman, L. Bendersky, J. W. Cahn,* Nuclear γ-ray resonance observations in an aluminum-based icosahedral quasicrystal, Phys. Rev. B **32** (1985) 1383–1385.
15. *D. Levine, P. J. Steinhardt,* Quasicrystals: A new class of ordered structures, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2477–2480.
16. *L. Pauling*, Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals, Nature **317** (1985) 512–514.
17. *L. Pauling*, So-called icosahedral and decagonal quasicrystals are twins of an 820-atom cubic crystal, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 365–368.
18. *B. Dubost, J. M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort, M. Audier,* Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology, Nature **324** (1986) 48.
19. *V. Stilinović, F. M. Brückler,* Nobelova nagrada za kemiju 2011. – dobitnik: Dan Shechtman za otkriće kvazikristala, Kem. Ind. **60** (2011) 694–695.
20. URL: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/popular-chemistryprize2011.pdf (10. 2. 2012.).
21. URL: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/advanced-chemistryprize2011.pdf (10. 2. 2012.).
22. *T. C. Hales*, The Honeycomb Conjecture, Discrete Comput. Geom. **25** (2001) 1–22.
23. *B. Grünbaum, G. C. Shephard*, Tilings and Patterns, W. H. Freeman and Company, New York, 1987, str. 16–35.
24. URL: http://www.math.cornell.edu/%7Emec/2008-2009/KathrynLindsey/PROJECT/homepage.html (25. 10. 2011.).
25. *I. Peterson*, Mathematische Expeditionen, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, 1998, str. 208–219.
26. *M. Gardner*, Penrose Tiles to Trapdoor Ciphers, The Mathematical Association of America, Washington D. C., 1989, str. 1–30.
27. URL: http://www.tau.ac.il/~ronlif/symmetry.html (25.10.2011.).
28. URL: http://intendo.net/penrose/info.html (25.10.2011.).
29. URL: http://www.quadibloc.com/math/pen01.htm (25. 10. 2011.).
30. URL: http://www.sciencenews.org/sn_arch/10_12_96/bob1.htm (25. 10. 2011.).
31. URL: http://www.uwgb.edu/dutchs/symmetry/aperiod.htm (25. 10. 2011.).
32. URL: http://paulbourke.net/texture_colour/nonperiodic/ (25. 10. 2011.).
33. *J. E. S. Socolar, J. M. Taylor,* An aperiodic hexagonal tile, J. Comb. Theory, Series A, **118** (8) 2011, 2207–2231.
34. *A. Yamamoto*, Crystallography of Quasiperiodic Crystals, Acta Cryst. A **52** (1996) 509–560.
35. URL: http://arxiv.org/PS_cache/math-ph/pdf/9901/9901014v1.pdf (25. 10. 2011.).
36. *S. Akiyama, J.-Y. Lee,* Determining Quasicrystal Structures On Substitution Tilings, Philos. Mag. **91** (2011) 2709–2717.
37. URL: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/jcrystal/steffenweber/qc.html (25.10.2011.).
38. *M. Senechal*, Quasicrystals and Geometry, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1995, str. 1–33.
39. *R. Lifshitz*, Quasicrystals: A Matter of Definition, Found. Phys., **33** (2003) 1703–1711.
40. *R. Lifshitz*, The square Fibonacci tiling, J. Alloys Compd. **342** (2002) 186–190.
41. *A. P. Tsai*, Metallurgy of quasicrystals, u: *Z. M. Stadnik* (ur.), Physical Properties of Quasicrystals, Springer Series in Solid State Science, Vol. 126, Springer Verlag, Berlin, 1999., str. 5–50.

42. *Y. C. Feng, G. Lu, H. Q. Ye, K. H. Kuo, R. L. Withers, G. van Tendeloo,* Experimental evidence for a projection model of a cubic quasi-crystal, J. Phys.: Cond. Matter **2** (1990) 9749–9755.
43. *P. Donnadieu, H. L. Su, A. Proult, M. Harmelin, G. Effenberg, F. Aldinger,* From modulated phases to a quasiperiodic structure with a cubic point group and inflation symmetry, J. Phys. I France **6** (1996) 1153–1164.
44. *N. Wang, H. Chen, K. H. Kuo,* Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1010–1013.
45. *T. Ishimasa, H.-U. Nissen, Y. Fukano,* New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 511–513.
46. *M. Saito, M. Tanaka, A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto,* Space group determination of decagonal quasicrystals of an Al70Ni15Fe15 alloy using convergent-beam electron diffraction, Jpn. J. Appl. Phys. A **31** (1992) L109–L112.
47. *L. Bendersky*, Decagonal phase, J. Phys. France 47 (1986) C3 457–464.
48. *K. K. Fung, C. Y. Yang, Y. Q. Zhou, J. G. Zhao, W. S. Zhang, B. G. Shen,* Icosahedrally related decagonal quasicrystal in rapidly cooled Al-14-at.%-Fe alloy, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2060–2063.
49. *J. Bamberg, G. Cairns, D. Kilminster,* The crystallographic restriction, permutations, and Goldbach's conjecture, Am. Math. Mon. **110** (2003) 202–209.
50. *R. Lifshitz*, The Symmetry of Quasiperiodic Crystals, Physica A **232** (1996) 633–647.
51. *J. Q. Guo, E. Abe, A. P. Tsai,* Stable icosahedral quasicrystals in binary Cd-Ca and Cd-Yb systems. Phys. Rev. B **62** (2000) R14605–R14608.
52. *A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura, T. J. Sato,* A stable binary quasicrystal, Nature, **408** (2000) 537–538.
53. URL: http://wwwphy.princeton.edu/~steinh/quasi/book.html (25. 10. 2011.).
54. *A. Cervellino, T. Haibach, W. Steurer,* Structure solution of the basic decagonal Al–Co–Ni phase by the atomic surfaces modelling method, Acta Cryst. B **58** (2002) 8–33.
55. *P. J. Steinhardt, L. Bindi,* Once upon a time in Kamchatka: The search for natural Quasicrystals, Phyl. Mag. (2010) 1–6.
56. *J. M. Dubois*, Structure and properties of quasicrystals and their potential of technological applications, Ann. Chim. Fr. **18** (1993). 423–445.
57. *D. J. Sordelet, J. M. Dubois,* Quasicrystals: Perspectives and potential applications, MRS Bull. **22** (1997) 34–37.
58. *P. Archambault, P. Plaindoux, E. Belin-Ferré, J. M. Dubois,* Thermal and electronic properties of an approximant of the decagonal phase, u: *J. M. Dubois, P. A. Thiel, A. P. Tsai, K. Urban* (ur.), Quasicrystals, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Warrendale, 553, 1999., str. 409–414.
59. *J. M. Dubois, P. Brunet, E. Belin-Ferré,* Potential applications of quasicrystalline materials, u: *E. Belin-Ferré, C. Berger, M. Quiquandon, A. Sadoc* (ur.), Quasicrystals. Current topics, World Scientific, Singapore, 2000., str. 498–532.
60. *E. Belin-Ferré, V. Demange, J. M. Dubois,* Aperiodic Intermetalics. The Example of Quasycrystals, Cryst. Rev. **10** (2004) 111–179.
61. *J. P. Steinhardt, S. Ostlund,* The Physics of Quasicrystals, World Scientific, Singapore, 1987.
62. *C. Janot*, Quasicrystals: A primer, Monographs on the Physics and Chemistry of Materials, Oxford Univ. Press, Oxford, 1992.
63. *T. Janssen, G. Chapius, M. de Boisieu,* Aperiodic Crystals: From Modulated Phases to Quasicrystals, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography 20, Oxford Univ. Press, Oxford, 2007.
64. *W. Steuer, S. Doleudi,* Crystallography of Quasicrystals, Springer Series in Materials Science, 2009.
65. URL: http://www.nobelprize.org/alfred_nobel/will/will-full.html (25. 10. 2011.).

SUMMARY

Quasicrystals – Discovery, Structure and Properties

V. Stilinović[1] and F. M. Brückler[2]*

Quasicrystals are solid materials the structures of which can have crystallographically *forbidden* symmetries, e.g. of the fifth order, and do not have the translational invariance charactistic for *classical* crystals. Their properties are quite different from those of *classical* crystals. Although all being metals, they are poor conductors of heat and electricity and are hard and brittle. Their structures can be described as quasiperiodic. The mathematical description of quasiperiodicity predates the discovery of quasicrystals and has greatly facilitated the study and the interpretation of the quasicrystals' structures and properties. This paper provides an overview of the most basic results of the study of quasicrystals and quasiperiodicity.

[1] *University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Chemistry, Horvatovac 102a 10 000 Zagreb, Croatia*
[2] *University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Mathematics, Bijenička 30, 10 000 Zagreb, Croatia*

Received November 3, 2011
Accepted February 21, 2012