



Osvrt na Nobelovu nagradu za otkriće kvazikristala

Petar Popčević¹

Uvod

Bio sam sam u sobi s elektronskim mikroskopom 8. travnja 1982. godine, kada sam otkrio ikosaedarsku fazu koja je otvorila polje kvaziperiodičnih kristala. Na svečanosti dodjele Nobelove nagrade stajao sam kao predvodnik znanosti o kvazikristalima i bio sam predstavnik više stotina oduševljenih znanstvenika širom svijeta. Ali bez tih predanih znanstvenika, polje kvazikristala ne bi bilo tu gdje je danas. Nagradu, koja je najviše priznanje znanosti koju smo posljednjih četvrt stoljeća otkrili, slavimo svi zajedno.

Daniel Shectman, Prologue, Isr. J. Chem. 51 (2011) 1143².

Kristali

Kao što znamo, sva materija oko nas je građena od atoma. U čvrstim tijelima ti atomi mogu biti pravilno uređeni ili neuređeni te ih stoga dijelimo na kristalne i amorfne. Većina metala u prirodi javlja se u kristalnim fazama što znači da su njihovi osnovni građevni elementi posloženi određenim redom. Nadalje u kristalima je prisutna periodičnost što znači da postoji osnovna građevna jedinica (primitivna ćelija) koja se sastoji od određenog broja atoma i ona se periodično ponavlja u cijelom kristalu. U trodimenzionalnom kristalu moguće je definirati tri vektora \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 te translacijom osnovne ćelije za vektor oblika

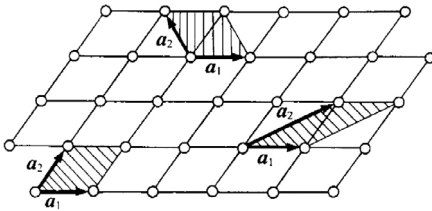
$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad n_i \in \mathbf{Z},$$

možemo izgraditi cijeli kristal. Iz toga slijedi da translacijom kristala za vektor \vec{R} on prelazi u samoga sebe što predstavlja translacijsku invarijantnost kristalne rešetke. Ovo egzaktno vrijedi za beskonačne strukture, no u realnim slučajevima dimenzija jedinične ćelije je nekoliko nanometara dok je dimenzija kristala nekoliko stotina mikrometara i više, što znači da velika većina atoma tvori unutrašnjost dok ih je samo mali dio na površini.

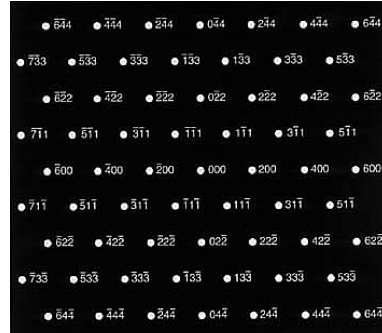
Osim translacijske, kristali posjeduju i rotacijske simetrije. To znači da kad (beskonačni) kristal zarotiramo za neki kut on prelazi sam u sebe. Među rotacijskim simetrijama s translacijskom invarijantnošću su kompatibilne samo rotacijske simetrije 2., 3., 4. i 6. reda, dok npr. 5. i 7. nisu, što je povezano s činjenicom da npr. pravilnim šesterokutima možemo popločati ravninu dok peterokutima ili sedmerokutima to nije moguće. Stoga su u klasičnoj kristalografiji dopuštene samo prve četiri rotacijske

¹ Autor, dr. sc. Petar Popčević, viši je asistent na Institutu za fiziku, e-pošta: ppopcevic@ifs.hr; <http://condensed-matter.ifs.hr/>
² <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ijch.201100122/pdf>

simetrije pošto je definicija kristala glasila: “Kristal je tvar u kojoj su atomi, molekule ili ioni koji je grade, složeni u pravilno uređenu, trodimenzionalnu periodičnu strukturu.”



Slika 1. Primjer jedne dvodimenzionalne kristalne strukture s nekoliko mogućih izbora primitivnih vektora i primitivne ćelije koja sadrži jedan atom.



Slika 2. Elektronski difraktogram silicija sniman duž [011] osi s indeksiranim difrakcijskim maksimumima.

U početku se simetrija kristalne strukture materijala određivala složenim postupkom promatranja simetrije makroskopskih kristala koji u velikoj mjeri odražavaju mikroskopsku kristalnu strukturu. Otkriće rendgenskih zraka krajem 19. st. je uvelike doprinijelo razvoju kristalografije.

Naime, ako kroz kristal pustimo rendgenske zrake one nakon refleksije u kristalu daju informaciju o njegovoj strukturi. Prvu difrakciju rendgenskih zraka načinili su 1912. Max von Laue, Paul Knipping i Walter Friedrich, koju međutim nisu znali fizikalno objasniti. Te iste godine objasnio ju je William Lawrence Bragg, uz pretpostavku da se kristalne ravnine ponašaju kao polupropusna “zrcala” za rendgenske zrake što je dovelo do poznate Braggove relacije

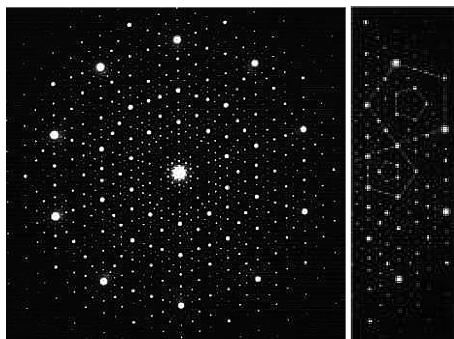
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta,$$

gdje je λ valna duljina rendgenskih zraka, d_{hkl} udaljenost ravnina i θ kut pod kojim nastaje konstruktivna interferencija. Rendgenski difraktogram daje recipročnu rešetku koja je zapravo Fourierov transformat realne rešetke. Difraktogram monokristala se sastoji od niza oštih maksimuma koji svojim položajem u odnosu na ishodište daju informaciju o orijentaciji i udaljenosti kristalnih ravnina. Umjesto rendgenskih zraka može se koristiti i snop elektrona (elektronski mikroskop) kako bi se dobila difrakcijska slika.

Otkriće kvazikristala

Pošto periodično uređenje kristala snižava energiju elektronskog plina u odnosu na neperiodično amorfno uređenje, fizičari su vjerovali da je osnovno stanje svih čvrstih tvari upravo kristalno (periodično). Stoga, kad je izraelski fizičar Dan Shechtman 1982., proučavajući strukturu slitine mangana i aluminijsku koju je dobio jako brzim hlađenjem taljevine, pod elektronskim mikroskopom vidio difraktogram s osi simetrije petog reda to je bilo toliko revolucionarno da je svoje rezultate uspio objaviti tek nakon dvije godine [1]. Uz os simetrije petog reda, struktura koju je dobio, posjedovala je i osi simetrije trećeg i drugog reda, iz čega je zaključio da kristal ima simetriju ikosaedra. Evidentno

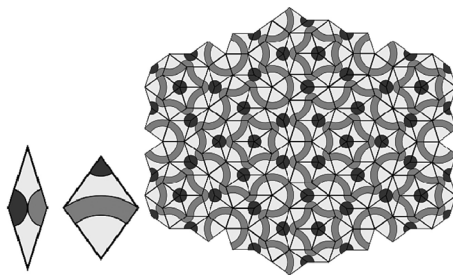
je novo uređenje imalo simetriju petog reda i dugodosežno uređenje, no Shechtman još uvijek nije znao kako su atomi posloženi. Odgovor na ovo pitanje su dali matematičari.



Slika 3. Difraktogram kakvog je dobio D. Shechtman, gdje se jasno vide pentagoni [2].

Aperiodično popločavanje

Tijekom 60-tih godina prošlog stoljeća, matematičari su se pitali je li moguće s konačnim skupom pločica napraviti aperiodički beskonačni mozaik. Hao Wang je 1961. dokazao da je to moguće. Dvije godine kasnije Robert Berger je pronašao prvo aperiodičko popločenje s 20426 različitih pločica. S vremenom se povećavao broj nađenih aperiodičkih popločavanja, a broj različitih pločica potrebnih za to se smanjivao, sve dok 1974. britanski profesor matematike, Roger Penrose, nije pronašao popločenje sa samo dvije vrste pločica (dva romba čiji su šiljasti kutovi 36° i 72°). Pri tome se moraju poštivati određena pravila, a prosječan omjer pojavljivanja tih dviju pločica u popločavanju jednak je zlatnom omjeru $\tau = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} = 0.618$. To popločavanje se naziva Penroseovo popločavanje i pokazuje simetriju petog reda (slika 4).



Slika 4. Penroseovo aperiodično popločenje s dva romba ima simetriju petog reda [3].

Ovo popločenje je među ostalim poslužilo pri analiziranju srednjovjekovnih islamskih girih uzoraka. Tako smo shvatili da su arapski umjetnici već u 13. stoljeću kreirali aperiodične mozaike od samo pet različitih pločica. Takvi mozaici, na primjer, krase Alhambra palaču u Španjolskoj te portale i svodove Darb-i Imam grobnice u Iranu.

Kristalograf Alan Mackay u vrhove rombova Penroseovog popločenja stavio je krugove koji bi predstavljali atome pitajući se kakva bi bila difrakcijska slika takve

aperiodične strukture. Kao rezultat je dobio difrakcijsku sliku simetrije desetog reda, vrlo sličnu onoj koju je dobio Shechtman.



Slika 5. Daniel Schetman, fizičar, dobitnik Nobelove nagrade iz kemije za otkriće kvazikristala [4].

Prije nego je Shechtmanov rad o novoj strukturi objavljen, P. Steinhardt ga je imao priliku pročitati, te pošto je bio upoznat s Mackayevim radom, shvatio je da Mackayeva teorijska simetrija desetog reda postoji u Shechtmanovom laboratoriju. Par tjedana nakon Shechtmanovog rada uslijedio je teorijski rad D. Levinea i P. Steinhardta koji su izložili teorijski strukturni model i u tom radu se prvi put pojavljuje naziv kvazikristal.

Koliko je ovo otkriće bilo teško prihvaćeno u znanstvenoj zajednici govori i činjenica da su Shechtmana izbacili iz grupe u kojoj je radio, dok poznati kemičar Linus Pauling nikada nije prihvatio činjenicu da postoje kvazikristali, te je difraktogramе koje je Shechtman dobio pokušavao objasniti nepravilnostima u strukturi kristala kao što su sraslaci [5].

Nakon Shechtmanovog otkrića Međunarodna kristalografska udruga je 1987. promijenila definiciju kristala prema kojoj je sada kristal *bilo koje čvrsto tijelo koje ima diskretnu difrakcijsku sliku*.

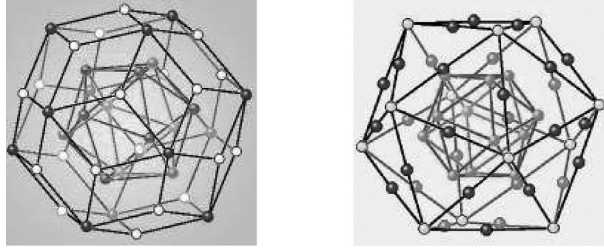
Struktura kvazikristala

Prvi kvazikristali bili su dobiveni ultrabrzim hlađenjem rastaljene mješavine aluminija i mangana te su njihova kristalna zrna bila jako mala a bili su i metastabilni. Nekoliko godina nakon Shechtmanovog otkrića, napravljeni su i prvi stabilni kvazikristali metodama sporog hlađenja (kao što su metoda Czochralskog rasta i Bridgmanova tehnika) koji su bili veći te pogodni za detaljnija proučavanja. Danas znamo da postoje dvije vrste kvazikristala: ikosaedarski i poligonalni.

Za klasu poligonalnih kvazikristala karakteristično je postojanje kvaziperiodičnih atomskih slojeva koji mogu imati osi simetrije osmog, desetog i dvanaestog reda, te se stoga nazivaju oktagonanim, dekagonalnim i dodekagonalnim kvazikristalima. Te ravnine se periodično slažu u smjeru okomitom na njih, te su kvazikristali ove vrste kvaziperiodični u dvije dimenzije dok su duž treće periodični. Kao posljedica ovakve strukture, ti kvazikristali pokazuju značajnu anizotropiju fizikalnih svojstava duž periodičnog u odnosu na kvazikristalne smjerove.

Kod ikosaedarskih kvazikristala je aperiodičnost prisutna u sve tri dimenzije. Atomi su postavljeni u grozdove ikosaedarske simetrije, tj. imaju 12 osi rotacije petog reda, 20 osi trećeg reda i 15 osi drugog reda. Neki od najčešćih grozdova su Bergmanov i

Mackayev (slika 6), a sastoje se od nekoliko slojeva. Grozdovi koji grade kvazikristal mogu se međusobno prožimati tvoreći aperiodičnu složenu strukturu.



Slika 6. a) Bergmanov grozd \rightarrow unutrašnji ikozedarski grozd (12 atoma), drugi dodekaedarski (20 atoma) i treći ikozedarski (12 atoma).

b) Mackayev grozd \rightarrow unutrašnji ikosaedarski grozd (12 atoma), drugi ikosidodekaedar (30 atoma) i vanjski ikosaedar (12 atoma).

Difrakcijski maksimumi kvazikristala se kao i oni kod periodičnih kristala mogu opisati linearnom kombinacijom jediničnih vektora baze recipročnog prostora. Baza recipročnog prostora periodičnih kristala sadrži tri vektora, dok je za opis difrakcijske slike kvazikristala potrebno više vektora (5 za poligonalne i 6 za ikosaedarske kvazikristale). Stoga se i difrakcijski maksimumi opisuju s 5 ili 6 Millerovih indeksa.

Opisivanje kvazikristalne strukture (položaja atoma) je prilično složen postupak pošto se kod njih ne može definirati jedinična ćelija kao kod periodičnih kristala. Stoga su razvijene različite metode. Jedna od njih je višedimenzionalna analiza. U okviru ove metode kvazikristali se opisuju kao periodične strukture u višedimenzionalnom hiperprostoru (5D za poligonalne, 6D za ikosaedarske kvazikristale), a određenom se njihovom projekcijom na realni trodimenzionalni prostor gubi periodičnost. Pri tome simetrije koje su u trodimenzionalnom prostoru bile kristalografski zabranjene (inkompatibilne s translacijskom invarijantnošću) mogu postojati u višedimenzionalnom prostoru. Ikosaedarska simetrija je kristalografski dopuštena u šesterodimenzionalnom prostoru gdje je svaka koordinatna os okomita na hiperravninu koju razapinju ostalih pet osi. Primjenom projekcijske matrice

$$M = (\tau^2 + 1)^{-\frac{1}{2}},$$

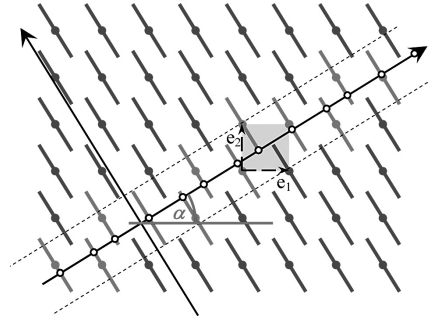
na hiper kocku u 6-dimenzionalnom prostoru za projekciju u 3-dimenzionalni prostor dobivamo ikosaedar. Zlatni rez τ se prirodno pojavljuje kod svih simetrija 5. reda kao omjer dijagonale i stranice peterokuta.

Drugi pristup rješavanju strukture se bazira na traženju određenih geometrijskih likova ili tijela (grozdova atoma) te njihovom aperiodičkom popunjavanju prostora tako da reproduciramo kvazikristal. Prednost ove metode je intuitivnost te mogućnost direktnog uspoređivanja s podacima mikroskopije. U praksi su ove dvije metode komplementarne i često se koriste zajedno. Model koji se dobio popločavanjem može se koristiti i kao početna konfiguracija za višedimenzionalnu analizu koja kroz par iteracija pokušava dobiti difrakcijsku sliku [2].

Važna klasa slitina su i aproksimanti kvazikristala (slitine koje imaju vrlo sličan sastav kao i kvazikristali, ali su periodični) pošto im je i lokalna struktura slična onoj u kvazikristalima [3]. Oni se dobivaju kao racionalna projekcija hiperstrukture na realni prostor dok se kvazikristali dobivaju kao iracionalna projekcija. Na slici 7 prikazan je primjer dobivanja jednodimenzionalne aperiodične strukture (Fibonaccijev niz) iz periodične kvadratne rešetke. Ovdje je $\text{tg } \alpha = \tau$. Ukoliko bi $\text{tg } \alpha$ bio racionalan broj,

dobivena struktura bi bila periodična i nju bi nazvali aproksimantom fibonaccijeveg niza pošto je dobivena iz iste polazne strukture. Što je kut projekcije aproksimanta bliži kutu projekcije kvazikristala to je sličnija struktura aproksimanta onoj kod kvazikristala.

Još jedan problem kod rješavanja strukture kvazikristala je pojava parcijalne okupiranosti, tj. ekvivalentna mjesta u rešetci ne zauzima uvijek ista vrsta atoma. Značajan doprinos rješavanju kristalne strukture kvazikristala se dogodio sintezom stabilne binarne ikosaedarske faze.



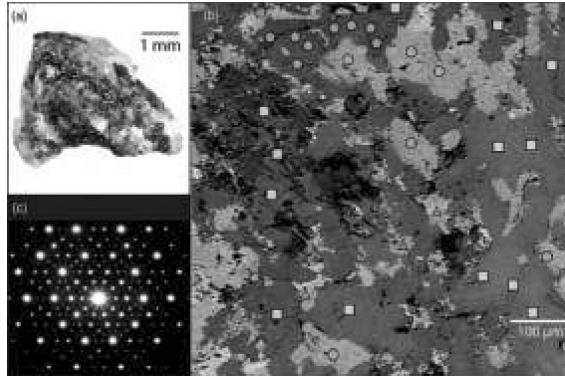
Slika 7. Primjer jednodimenzionalnog kvaziperiodičnog niza (Fibonaccijev niz) dobivenog projekcijom dvodimenzionalne jednostavne kubične rešetke na pravac [3].

Svojstva kvazikristala

Kvazikristali su slitine dvaju ili više (najčešće tri) elementa čiji se atomski radijusi ne razlikuju znatno. Građeni su najčešće na bazi aluminija, tj. Al-TM slitine (TM je prijelazni metal kao Cu, Fe, Ni, Mn, Co). No ima ih i koji su građeni od polumetala i prijelaznih metala (V-Ni-Si, Cr-Ni-Si, B-Ti-Ru, Ga-Mn), rijetkih zemalja (Cd-Yb) i nekih zemnoalkalijskih elemenata (Zn-Mg-RE (RE = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y)), dok su neki građeni isključivo na bazi prijelaznih metala (Nb-Fe, Cr-Ni, V-Ni). Iako su izgledom nalik kovinama (neprozirni i metalnog sjaja) njihova fizikalna svojstva se bitno razlikuju od svojstava elemenata od kojih su građeni. Vrlo su tvrdi i kruti do temperatura od nekoliko stotina stupnjeva Celzija, a iznad postaju meki i plastični. Imaju vrlo niske energije površine te ih voda i vodene otopine gotovo uopće ne kvase, a koeficijenti trenja su im vrlo niski. I do milijun puta slabije vode struju od metala. Također su loši vodiči topline, te im je toplinska vodljivost sličnija onoj metalnih oksida negoli metala. Zbog male toplinske vodljivosti, mogli bi naći primjene kao toplinski izolatori (kao zamjena za keramiku). S druge strane, površinska svojstva kvazikristala omogućuju njihovu primjenu kao zamjena za teflon na kuhinjskim tavama pošto je neadhezivni kvazikristalni sloj znatno otporniji na mehanička oštećenja od teflona [6,7]. Zbog svoje tvrdoće našli su primjenu i u izradi oštrica kirurških žileta te tankih igala koje se koriste pri operacijama oka. Spominje se i njihova potencijalna primjena u skladištenju vodika.

Prirodni kvazikristali

U prirodi su kvazikristali nađeni tek nedavno. Potraga koju je inicirao P. Steinhardt trajala je cijelo desetljeće. Krenula je pretraživanjem baze podataka Međunarodnog centra za difrakciju koja sadrži više od 80 000 difraktograma, no tu nije nađen niti jedan novi kvazikristal. Tada je potraga proširena na sve minerale koji imaju sastav sličan do sad sintetiziranim kvazikristalima. Na taj način se došlo i do uzorka khatyrkita (slika 8) pohranjenog u muzeju u Firenci, a koji je sadržavao mikročestice ikosaedarske Al-Cu-Fe faze [8,9].



Slika 8. a) Tamniji dijelovi uzorka uglavnom sadrže khatyrkit (CuAl_2) i kupalit (CuAl), ali sadrže i granule prikazane na desnoj strani slike.
 b) Slika tankog sloja khatyrkita dobivena povratnim raspršenjem elektrona. Pentagoni označavaju mjesto gdje je nađena ikosaedarska faza.
 c) Difrakcijska slika prirodnog kvazikristala dobivena snimanjem duž osi simetrije petog reda.

Ovaj mineral je nađen u Koryak gorju na sjevernom dijelu Kamčatke. Zadnja istraživanja tog uzorka na temelju analize kisikovih izotopa pokazuju da on vrlo vjerojatno nije nastao na zemlji već da je ovamo dospio u obliku meteorita. Starost mu se procjenjuje na oko 4.5 milijardi godina (što je otprilike starost sunčevog sustava) [10]. Potraga se nastavlja ne bi li se našli i drugi kvazikristalni sustavi iz kojih bi se nešto više moglo naučiti o uvjetima potrebnim za njihovo nastajanje.

Literatura

- [1] D. SHECHTMAN, I. BLECH, D. GRATIAS, AND J. W. CAHN, *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*, Physical Review Letters, **53** (1984) 1951–1953.
- [2] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/index.html
- [3] PETAR POPČEVIĆ, *Anizotropija transportnih svojstava aproksimantna dekadonalnih kvazikristala*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
http://bib.irb.hr/datoteka/488296.Petar_Popevi_Doktorat.pdf
- [4] N. WITHERS, *Crazy crystals?*, Nature Chemistry, **3** (2011) 906.
- [5] <http://www.nobelprize.org/mediaplayer/index.php?id=1730>
- [6] J. M. DUBOIS, *Structure and properties of quasicrystals and their potential of technological applications*, Annales de Chimie, Science des Matériaux, **18** (1993) 423–445.
- [7] D. J. SORDELET, J. M. DUBOIS, *Quasicrystals: Perspectives and potential applications*, Materials Research Society Bulletin, **22** (1997) 34–37.
- [8] L. BINDI, P. J. STEINHARDT, N. YAO, AND P. J. LU, *Science; Natural Quasicrystals*, **324** (2009) 1306–1309.
- [9] P. J. STEINHARDT AND L. BINDI, Philosophical Magazine, **91** (2011) 2421–2426.
- [10] L. BINDI, J. M. EILER, Y. GUAN, L. S. HOLLISTER, G. MACPHERSON, P. J. STEINHARDT, N. YAO, *Evidence for the extraterrestrial origin of anatural quasicrystal*, Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, **109** (2012) 1396–1401.