

KVAZIKRYSTALY ANEB ZA CO BYLA V ROCE 2011 UDĚLENA NOBELOVA CENA ZA CHEMII

ALENA MICHALCOVÁ

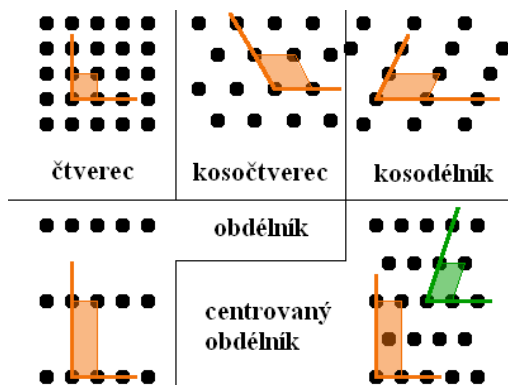
Ústav chemické technologie restaurování památek,
VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
Alena.Michalcova@vscht.cz

Klíčová slova: kvazikrystaly

Kvazikrystaly jsou objekty, které nejsou periodické v trojrozměrném prostoru. Uspořádání atomů v kvazikrystalech se vyznačuje přítomností pěti, deseti, osmi a dvanáctičetných os symetrie, které jsou v klasickém pojetí krystalografie zakázané. Tato definice sice říká vše, ovšem většině lidí podstatu kvazikrystalů příliš neobjasní. Ačkoliv je symetrie kvazikrystalů určována v pěti a výše dimenzionálních prostorech, nám zde postačí vysvětlení ve dvou rozměrech.

Co vlastně znamená, že má nějaký objekt pětičetnou osu symetrie? Znamená to, že pokud objekt otočíme okolo této osy o jednu pětinu kružnice ($360^\circ/5$), bude vypadat stejně jako před otočením. V makroskopickém světě je pětičetná osa symetrie poměrně častá. Všichni si umíme představit květ s pěti okvětními listy, který otáčíme v ose stonku a vždy po pětinaš otočky nepoznáme, jestli jsme květ otočili nebo ne. V mikrosvětě je ovšem situace složitější, neboť pravidelnými pětiúhelníky není možné beze zbytku vyplnit plochu (na rozdíl od čtverců, kosočtverců, obdélníků a kosodélníků, které tvoří základ klasické krystalografie, obr. 1). Nyní, když víme, co je na kvazikrystalech tak zvláštní a jedinečné, pokusme se je popsat detailněji.

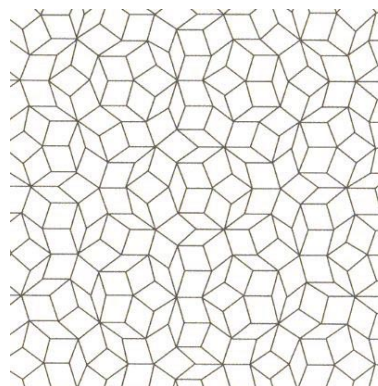
Kvazikrystaly byly objeveny v roce 1982 Danielem Shechtmanem ve slitině AlMn₁₄, od které získal elektro-



Obr. 1. Útvary vyplňující beze zbytku plochu¹

nový difraktogram s desetičetnou osou symetrie v transmisním elektronovém mikroskopu. To byl také jeden z důvodů, proč byla z počátku existence kvazikrystalů odbornou veřejností odmítána². Elektronová difrakce byla považována za méně přesnou a většina krystalografů preferovala difrakci RTG záření. Ovšem kvazikrystaly, které Shechtman získal, byly příliš malé pro monokrystalovou difrakci RTG záření a musel proto čelit značnému zpochybňování svého objevu. Na příklad dvojnásobný nositel Nobelovy ceny Linus Pauling nikdy neakceptoval možnost kvaziperiodického uspořádání atomů v prostoru a vysvětloval ikosaedrickou symetrii jako mnohočetné dvojčatění kubických krystalů. Proto také Shechtmanovi a jeho kolegům trvalo shromáždění všech důkazů k potvrzení jejich objevu více než dva roky a první publikace o kvazikrystalech s názvem „Metalic phase with long-range orientational order and no translational symmetry“ vyšla v roce 1984 (cit.³).

Šest týdnů poté uveřejnili Levine a Steinhardt v článku „Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures“⁴, první teorii vysvětlující existenci kvazikrystalů. Klíčem k této teorii bylo pětičetné dláždění nalezené Rogerem Penrosem v roce 1974 (cit.⁵), které dokazuje, že je



Obr. 2. Penrosovo dláždění⁶

možné zaplnit plochu dvěma typy kosočtverců a takto získaná struktura bude vykazovat pětičetnou osu symetrie, avšak nebude mít translační symetrii (obr. 2). Následnou difrakcí světelného paprsku na modelu Penrosova dláždění provedenou Alanem Mackayem byl získán difraktogram s desetičetnou osou symetrie⁵.

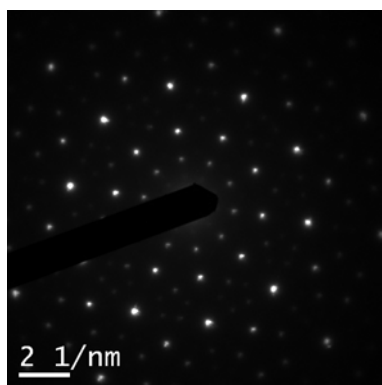
Tyto objevy dokonce vedly v roce 1992 Mezinárodní krystalografickou unii (IUCr) ke změně oficiální definice krystalu. Podle nové definice je krystal každá pevná látka vykazující nespojitý difrakční diagram. Krystaly, ve kterých chybí periodičita v trojrozměrném prostoru, se nazývají aperiodické (nejsou to pouze kvazikrystaly, ale např.

také modulované struktury). Jinými slovy, nová definice opouští nutnost periodicity struktury krystalu v trojrozměrném prostoru a místo ní jako nutnou a dostačnou podmínku stanovuje čisté bodové Fourierovo spektrum pro experimentální difraktogram⁵.

Kvazikrystaly byly nejprve pozorovány v rychle ztuhlých slitinových systémech (byly nalezeny ve více než sto binárních a ternárních intermetalických systémech). Nejčastější výskyt byl popsán ve slitinách Al-TM (TM = přechodný kov). Přibližně polovina z těchto kvazikrystalů je metastabilní a mohou být připraveny pouze metodami rychlého tuhnutí. To jsou postupy, při kterých je tavenina extrémně rychle ochlazena (v řádu milionů K/s), např. atomizace taveniny tlakovým médiem nebo metodou „melt spinning“ (tavenina je tryskou vytlačována na rotující ochlazovací kotouč za vzniku tenkého pásu rychle ztuhlé slitiny). Tyto vysoce nerovnovážné procesy mohou vést ke vzniku kvazikrystalických fází. Metodou „melt spinning“ byla na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha připravena slitina obsahující kvazikrystalickou fázi Al-Cr-Fe, jejíž elektronový difraktogram je na obr. 3.

Na základě difrakční symetrie je možné kvazikrystaly rozdělit do dvou podskupin na N-gonální (s osmi, deseti a dvanáctičetnou osou symetrie) a ikosaedrické (s pětičetnou osou symetrie). Je známo více než 20 stabilních dekagonálních a více než 50 stabilních ikosaedrických kvazikrystalů. Několik oktaedrických kvazikrystalů, které byly objeveny, je metastabilních, stejně je tomu u dodekagonálních⁵. Převaha ikosaedrických kvazikrystalů není překvapující, protože ikosaedrická koordinace je nejčastější atomová koordinace v komplexních intermetalických fázích a také proto, že uspořádání do ikosaedru je nejtěsnější možné⁵.

Kvazikrystaly s jinou rotační symetrií než 5-, 8-, 10- a 12četnou nebyly pozorovány, ačkoliv teoreticky by četnost rotační osy symetrie mohla nabývat hodnoty libovolného celého čísla. Omezené četnosti rotačních os symetrie v kvazikrystalech lze vysvětlit pomocí hypotetického příkladu dvourozměrné struktury. Bylo dokázáno, že pouze



Obr. 3. Elektronový difraktogram kvazikrystalické fáze Al-Cr-Fe

kvazikrystaly založené na druhých mocninách iracionálních čísel vyjádřených vztahem $a+b\sqrt{c}$ (a, b, c jsou racionální čísla) jsou energeticky stabilní. Z toho vyplývá, že pouze kvazikrystaly s četností osy symetrie 5-, 8-, 10- a 12-jsou přípustné⁵.

Ačkoliv bylo od objevu kvazikrystalů provedeno mnoho strukturních studií, jejich struktura ještě není popsána vyčerpávajícím způsobem. Jedním z hlavních důvodů je fakt, že po Shechtmanově objevu se o kvazikrystaly začali zajímat především matematici a fyzici, zatímco materiáloví inženýři a krystalografové zůstali poněkud stranou. Z hlediska matematiky bylo zajímavé zkoumat dláždění, které kvazikrystaly tvoří. Tyto studie vedly k prohloubení znalostí v oblastech diskretní geometrie, teorie grup, ergodické teorie a v neposlední řadě k hlubšímu pochopení ornamentálního umění. Naopak motivací ke studiu kvazikrystalů pro materiálově orientovanou vědu byla možnost získání materiálu s neobvyklými vlastnostmi, které by plynuly z kvaziperiodické struktury. Základním rozdílem mezi krystaly a kvazikrystaly je charakter uspořádání struktury materiálu na dlouhou vzdálenost. Z tohoto důvodu byl předpovídán největší rozdíl ve vlastnostech citlivých na uspořádání struktury na dlouhou vzdálenost. Prvním příkladem byly elektrická a tepelná vodivost, které se zprvu zdály být u kvazikrystalických materiálů výrazně odlišné od klasicky krystalických. Bohužel dalším výzkumem bylo dokázáno, že největší podíl na rozdílu vlastností neměla kvazikrystalická struktura, ale oxidické vrstvy přítomné v materiálu⁷. Byly provedeny mnohé další experimenty, ale obecně je příprava kvalitních kvazikrystalických vzorků limitujícím faktorem ve studiu těchto zajímavých a slibných materiálů. V současné době jsou kvazikrystalickými precipitáty vytvrzené speciální druhy ocelí⁷. Novější studie jsou směřovány ke kvazikrystalům s fotonickými vlastnostmi⁷. Kvazikrystaly mohou být také zajímavou alternativou ke keramickým částicím (SiC nebo Al_2O_3) používaným k výrobě kompozitních materiálů s kovovou maticí⁸. V tomto typu aplikací je velkou výhodou kvazikrystalů jejich kovový charakter, který vede k tvorbě pevnějšího rozhraní mezi výtuzí a maticí. Nezanedbatelná je také lepší recyklovatelnost těchto materiálů⁸. Širšímu využití kvazikrystalických materiálů ovšem brání rozklad většiny kvazikrystalů za zvýšených teplot⁵.

LITERATURA

1. http://users.aber.ac.uk/ruw/teach/334/bravais_2d.png, staženo dne 22.11.2011.
2. <http://mahboobinfo.blogspot.com/2011/11/noble-prize-in-chemistry-2011-crystal.html>, staženo dne 22.11.2011.
3. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W.: Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984)
4. Levine D., Steinhard P.J.: Phys. Rev. Lett. 53, 2477 (1984)
5. Steurer W., Deloudi S: Acta Crystallogr., Sect. A 64, 1 (2008)

6. http://asymptotia.com/wp-images/2006/10/penrose_tiling.jpg, staženo dne 22.11.2011.
7. <http://www.jcrystal.com/steffenweber/qc.html>, staženo dne 19.1.2011.
8. Laplanche G., Joulain A., Bonneville J., Schaller R., El Kabir T.: *J. Alloys Compd.* 493, 453 (2010)

A. Michalcová (*Department of Chemical Technology of Monuments Conservation, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Quasicrystals or – for What The Nobel Prize in Chemistry Was Awarded in 2011**

Quasicrystals are aperiodic objects in three dimensional space which exhibit 5-, 8-, 10 a 12- fold rotational symmetry forbidden in classical crystallography. They were discovered by Daniel Shechtman in rapidly solidified AlMn14 alloy in 1982. He managed to get over initial dislike of scientists community and for his significant work he was awarded The Nobel Prize in Chemistry 2011.

**Proděkan chemické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze upozorňuje,
že v akademickém roce 2012/13
je možno studovat v následujících studijních programech/oborech
v navazujícím magisterském studiu**

Studijní program: Chemie

Studijní obory:

Analytická chemie

Anorganická chemie

Fyzikální chemie

Biofyzikální chemie

Makromolekulární chemie

Organická chemie

Chemie životního prostředí

Modelování chemických vlastností nano- a biostruktur

Učitelství chemie a biologie pro SŠ

Učitelství chemie a matematiky (UK MFF) pro SŠ

Učitelství chemie jednooborové

Studijní program: Biochemie

Studijní obor:

Biochemie

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Studijní obor:

Klinická a toxikologická analýza

Přihlášky a podrobné informace lze získat na adrese: PřF UK, studijní oddělení, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel: 221 951 155, 221 951 156. Přihlášky ke studiu se přijímají do 29. února 2012.

Další informace naleznete na webových stránkách PřF UK – www.natur.cuni.cz.