

Kvazikristali

Tina Škorjanc

Kvazikristali, znani tudi kot kvaziperiodični kristali, so snovi, ki so po sedmih desetletjih obstoja opredelitve pojma »kristal« to opredelitev spremenili. Odkritje je bilo vredno Nobelove nagrade za kemijo, a pot do nje je bila trnova.

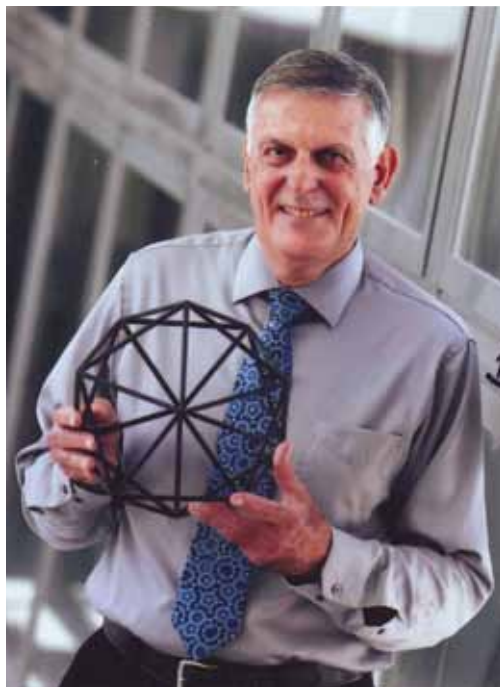
Kristali: urejenost in periodičnost

Če želimo razumeti pojem kvazikristalov, se moramo najprej seznaniti z urejenimi in periodičnimi strukturami. Kristalna mreža na spodnji sliki, sestavljena iz modrih atomov, je tako urejena kot periodična. Zaradi nazornosti je prikazana dvorazsežnostna mreža, čeprav so kristali v resnici trirazsežnostni. Urejenost pomeni, da se položaji atomov v kristalni mreži predvidljivo ponavljajo

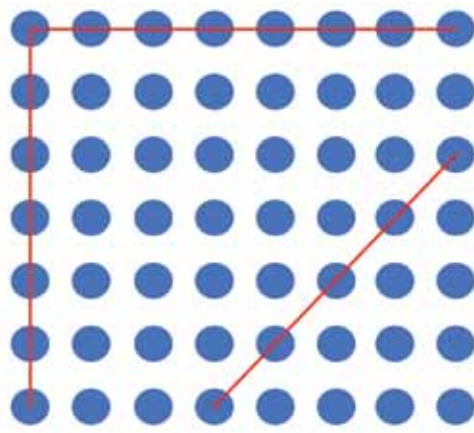
v vse smeri. Če bi kogarkoli od nas prosili, da nadaljuje ponavljajoči se vzorec, bi vsakdo narisal enako kristalno mrežo. Periodičnost pa se nanaša na razdalje med atomi v določeni smeri. Če sledimo rdečim črtam na spodnji sliki, ugotovimo, da so razdalje med posameznimi sosednjimi atomi enake. To ne pomeni, da kristalna mreža vsebuje le eno stalno razdaljo med posameznima sosednjima atomoma, temveč da so te razdalje nespremenjene v določeni smeri. Tradicionalna opredelitev pojma kristala je vsebovala tako urejenost kot periodičnost. Splošno sprejeto dejstvo je bilo, da ima vsak kristal urejeno in periodično strukturo in ta opredelitev je veljala vse od začetkov kristalografije leta 1912 do leta 1982, torej kar sedemdeset let.

Kristali: sučne osi

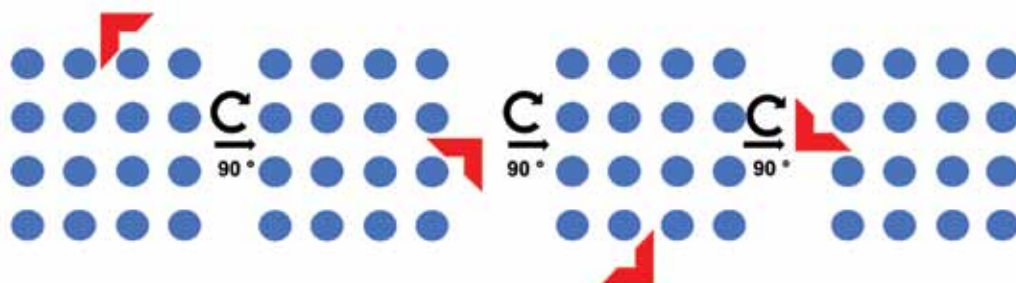
Poleg urejenosti in periodičnosti moramo razumeti tudi pojem sučnih osi v kristalu. Poglejmo simbolično kristalno mrežo na sledeči strani, ki ima na vrhu rdečo ročko. Če primemo za to ročko in celotno strukturo zasučemo za 90 stopinj, se nič ne



Profesor doktor Daniel Shechtman z modelom ikozaedra.
Vir: <http://autographpics.blogspot.com/2012/09/dan-shechtman.html>.



Simbolna mreža atomov v strukturi kristala in njihova periodičnost vzdolž rdečih premic. Skica: Tina Škorjanc.



Pojem 4-števne osi v kristalu. Skica: Tina Škorjanc.

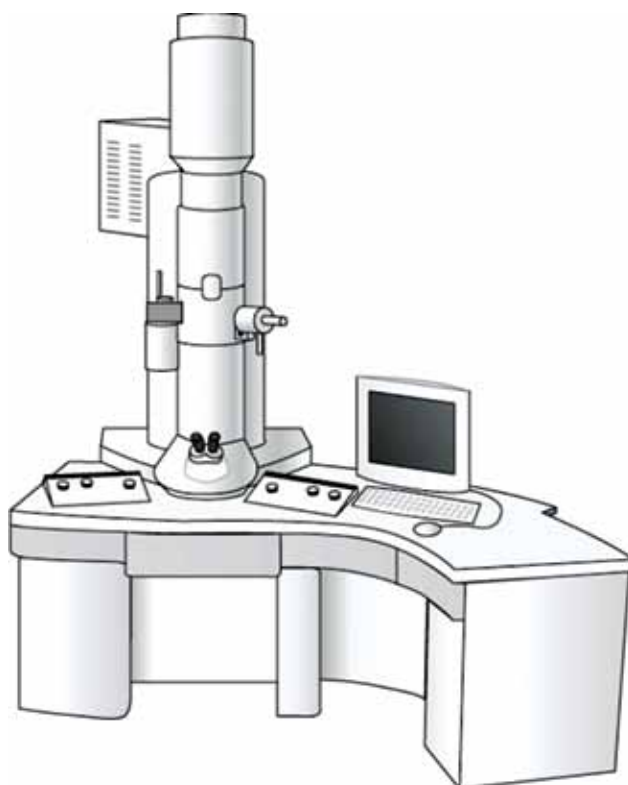
spremeni – dobimo enako kristalno mrežo. Podobno se struktura ne spremeni, kadar jo zasučemo za 180 stopinj, 270 stopinj ali 360 stopinj. Strokovno lahko rečemo, da ima naša struktura štirištevno os (360 stopinj / 90 stopinj = 4). Matematično je bilo dokazano, da je periodičnost kristalnih mrež mogoča le, kadar ima kristal eno-, dvo-, tri-, štiri- in šestštevne osi. To pomeni, da vzorec zavzame kristalografsko enake položaje enkrat, dvakrat, trikrat, štirikrat ali šestkrat pri zasuku za 360 stopinj. Tukaj so se kvazikristali bistveno razlikovali od tradicionalnih kristalov. A pogledjmo si najprej, kako je prišlo do njihovega odkritja.

Odkritje kvazikristalov

Kvazikristali so bili odkriti s presevnim elektronskim mikroskopom. Tovrstni mikroskop omogoča, da na vzorec posvetimo z žarkom elektronov in v kristalnih vzorcih se bo žarek pri določenih kotih uklonil. S tujko ta proces imenujemo difrakcija (slovenski izraz je uklon), njegov rezultat pa je vzorec, podoben tistemu na sli-

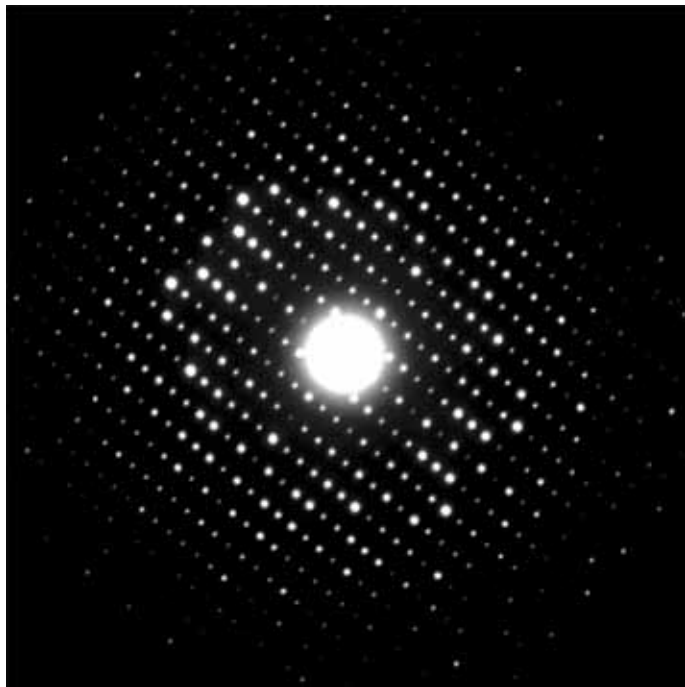
ki na sledeči strani zgoraj, ki ga strokovno imenujemo difraktogram. Iz tega vzorca je mogoče razbrati lastnosti, o katerih smo govorili v prejšnjih odstavkih: posamezne točke se pojavljajo urejeno, prav tako pa opazimo njihovo periodičnost.

Vse to nas počasi pripelje do odkritja kvazikristalov. Ko je izraelski raziskovalec dr. Daniel Shechtman leta 1982 na Nacional-



Presewni elektronski mikroskop.

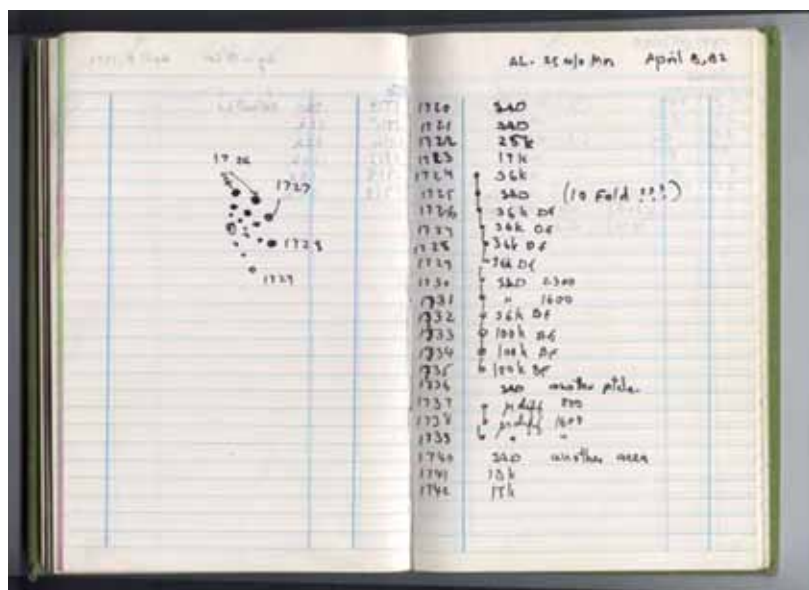
Vir: Wikipedija.



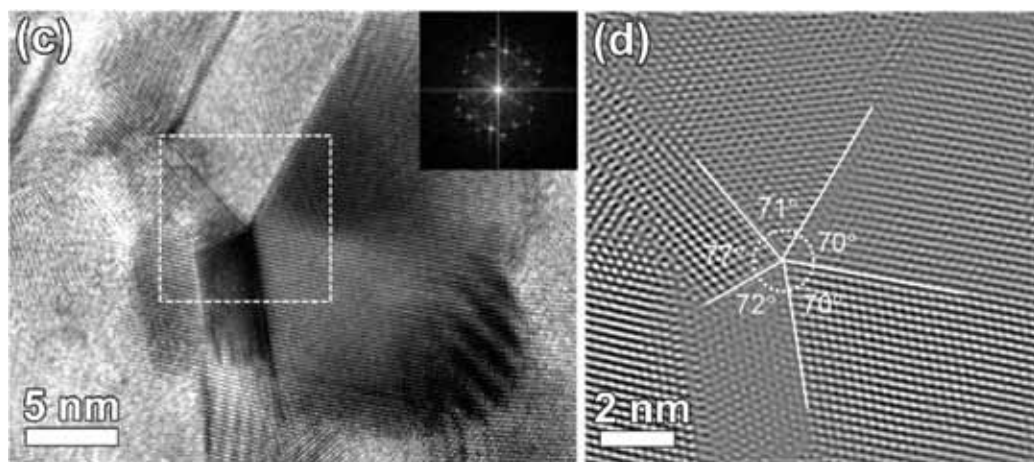
Uklon elektronskih žarkov na vzorcu tantalovega oksida prikazuje tako urejenost kristalne mreže kot njeno periodičnost. Vir: Wikipedija.

nem inštitutu za standarde in tehnologijo v Marylandu v Združenih državah Amerike pod presevnim elektronskim mikroskopom opazoval zlitine aluminija in mangana, je opazil nekaj nenavadnega. Kot kaže stran

iz njegovega laboratorijskega dnevnika, ki je od tedaj postal slaven po vsem svetu, je v posnetku z zaporedno številko 1.725 v kristalu omenjene zlitine opazil desetštevno os. To je bilo zelo nenavadno, saj je do tedaj ve-



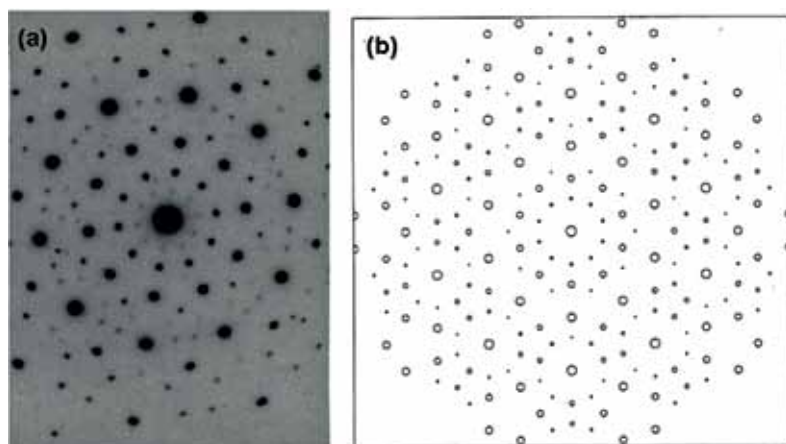
Stran iz Shechtmanovega laboratorijskega dnevnika, zapisana na dan odkritja kvazikristalov. Vir: Structural Chemistry.



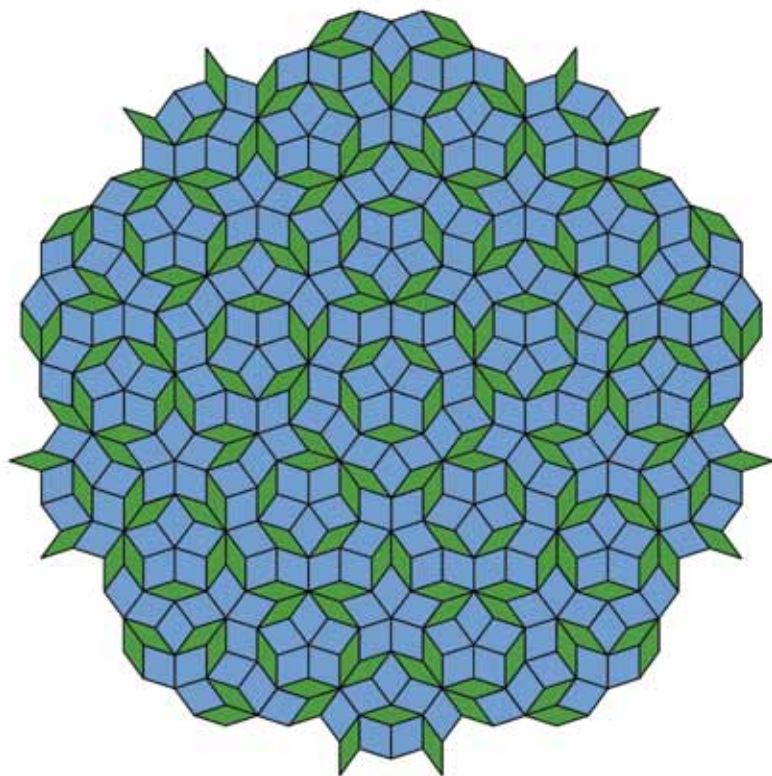
Dvojčičenje v vzorcu nanokristalnega bakra. Vir: Acta Materialia.

ljalo prepričanje o obstoju zgolj eno-, dvo-, tri-, štiri- in šestštevnihi osi. Do tedaj edina možna razlaga za obstoj desetštevne osi je bilo tako imenovano dvojčičenje kristalov. To je pojav, pri katerem si dva sicer ločena kristala v simetrijskem smislu delita nekaj točk kristalne mreže. V difraktogramu bi tako denimo pet posameznih, a na določenih mestih dotikajočih se kristalov lahko kazalo navidezno petštevno os. Shechtman je takoj pomislil, da je naletel na tovrstno dvojčičenje, zato je pod mikroskopom iskal tovrstne spojene kristale. A zaman, ni jih našel.

Poleg petštevne osi je imela zlitina aluminija in mangana še eno nenavadno lastnost. V difraktogramu ni bilo opaziti periodičnosti: posamezne točke vzdolž navideznih premic med seboj niso bile enako oddaljene. Tudi to je bilo povsem v neskladju s tedaj obstoječo opredelitvijo kristalov. A ker dvojčičenja nikakor ni mogel najti v svojem vzorcu, hkrati pa je bil njegov vzorec nenavadno temne barve, je Shechtman postal prepričan, da je odkril nekaj novega – kristal, ki se ne ujema z obstoječo dogmo o tem, kaj kristali pravzaprav so. Njegova zlitina je bila sicer urejena, ni pa imela klasične periodičnosti.



Difraktogram zlitine aluminija in mangana, ki prikazuje kvaziperiodičnost. Vir: Physical Review Letters.



Penrosove ploščice, ki v dveh razsežnostih kažejo kvaziperiodičnost. Vir: Wikipedija.

Kasneje je bilo tudi ugotovljeno, da so v difraktogramu razmerja razdalj posameznih točk od središča sledila Fibonaccijevemu zaporedju.

Ta neklasična periodičnost oziroma kvaziperiodičnost pa ni očarala le kemikov, temveč je navduševala tudi matematike. Anglež Roger Penrose, kasneje tudi sam Nobelov nagrajenec, je dvorazsežnostno kvaziperiodičnost prikazal le z dvema različnima ploščicama v obliki romba z notranjima kotoma 72 stopinj in 36 stopinj. Pokazal je, da lahko zgolj s tema dvema ploščicama pokrijemo tla, ne da bi ustvarili luknje. V tako nastali strukturi pa ni prav nobenega motiva, ki bi se periodično ponavljal v kateri koli smeri. Posledično lahko govorimo o kvaziperiodičnosti v dveh razsežnostih. A naš svet je trirazsežen, kakšne gradnike pa premore kvaziperiodičnost v treh razsežnostih?

Ikozaeder

Za odgovor na zgornje vprašanje se moramo spet zateči k presevnemu elektronskemu mikroskopu. V tem mikroskopu obstaja možnost nagibanja in vrtenja vzorca. To v našem primeru pomeni, da lahko vzorec nagnemo ali zavrtimo pod določenim kotom in nato ponovno posnamemo uklon elektronskega žarka, pri čemer posnamemo nov difraktogram. Ta postopek lahko ponavljamo poljubnokrat in tako ugotavljamo oziroma prepoznavamo različnoštevne osi v kristalu. V primeru zlitine aluminija in mangana so na ta način prepoznali dvo-, tri- in petštevne osi, kar je pripeljalo do opisa gradnikov kvaziperiodičnosti v treh razsežnostih. Imenujejo se ikozaedri. Če si te gradnike sila težko predstavljate, si oglejte nogometno žogo. Tudi ta ima namreč simetrijo ikozaedra. Če jo primerno postavite, boste opazili, da



Prikaz dvo-, tri- in petštevne osi v ikozaedru na primeru nogometne žoge. Skica: Tina Škorjanc.

ima dvo-, tri- in petštevne osi. V svojem zabavnem predavanju na nedavni mednarodni konferenci v kraju Lindau se je Shechtman pošalil, da ne glede na državo tudi najboljša nogometna ekipa in njeni člani ne vedo, da igrajo z ikozaedrom.

Dolga vrsta zavrnikov

Lahko si predstavljamo, da je sporna trditev mladega in tedaj še ne svetovno uveljavljenega znanstvenika v svetu kristalografije dvignila precej prahu. Na prvo oviro je znanstvenik naletel že, ko je želel objaviti prvi znanstveni članek z opisom odkritja nove kristalne oblike. Znanstvena revija *Journal of Applied Physics* je članek zavrnila, ne da bi ga poslala v ocenjevanje recenzentom, z razlago, da to delo ni zanimivo za njihove bralce. Leto kasneje je bilo delo v skrajšani obliki objavljeno v reviji *Physical Review Letters*.

Naslednja zavrnitev se je zgodila kar v laboratoriju, v katerem je Shechtman raziskoval. Njegov nadrejeni mu je nekega dne prinesel učbenik o kristalografiji, rekoč, naj si prebere to knjigo in razumel bo, da so njegove trditve povsem nesmiselne. Ker je izrazil nestrinjanje, ga je naslednji dan čakal poziv, da laboratorij zapusti. Tako je Shechtman po lastnih besedah postal znanstvena sirota, ki pa jo je »posvojil«¹ sosednji laboratorij. Tam je nadaljeval svoje delo, za katerega je bil leta 2011 nagrajen z Nobelovo nagrado za kemijo.

Tretja zavrnitev je prišla iz mednarodne zveze kristalografov, za katero so bili podatki, pridobljeni s presevnim elektronskim mikroskopom, nezadostni. Zahtevali so uporabo bolj konvencionalne (običajne) tehnike za analizo kristalnih struktur, in sicer rentgenske difrakcije z enim kristalom. Težava je bila, da so bili kristali Shechtmana premajhni, da bi jih s to tehniko lahko analizirali, gojenje večjih kristalov pa se je pokazalo za precejšen izziv. Leta 1987 je večje kristale uspelo pripraviti profesorju doktorju An-Pang Tsaiju in šele takrat je bilo možno zadostiti merilom mednarodne zveze kristalografov. Kvaziperiodičnost in kvazikristali so postali resničnost.

A bitke za priznanje kvazikristalov še ni bilo konec. Profesor doktor Linus Pauling, ustanovitelj Ameriškega kemijskega društva (American Chemical Society, ACS) in najplivnejši kemik svojega časa v Združenih državah Amerike, odkritju ni bil naklonjen. Na eni od rednih konferenc društva naj bi celo izjavil, da so kvazikristali delo kvaziznanstvenikov, čemur je ploskalo kakih tisoč ljudi. A menda se je s Paulingovo smrtjo obdobje zavračanja kvazikristalov končalo, opredelitev kristala pa se je dokončno spremenila. Urejenost in periodičnost nista bili več sopomenki. Kristali so še vedno urejene strukture, ki pa so lahko periodične ali pa tudi ne.

Zaključek

Ob zaključku se zdi smotrno vprašanje, zakaj so bili kvazikristali odkriti tako pozno, torej šele v osemdesetih letih prejšnjega stoletja, kar sedemdeset let po začetku kristalografije. Niso redki. Niso sestavljeni iz redkih elementov. Ni jih težko pripraviti. Mnogi so obstojni in se po toplotenju ter ponovni strditvi ne spremenijo. Trik je bil zelo verjetno v tem, da so bili kvazikristali tako majhni, da jih je bilo mogoče odkriti le s presežno elektronsko mikroskopijo. Danes so taki mikroskopi zelo razširjeni, tudi v Sloveniji jih imamo nekaj, a v osemdesetih letih ni bilo prav veliko znanstvenikov, ki so se poklicno ukvarjali s to tehniko. Po besedah profesorja doktorja Shechtmana pa je bilo ključna predvsem vztrajnost. »Če verjameš zgolj v knjige, se posveti religiji. V znanosti pišemo knjige na novo,« je bil sklep njegovega predavanja na 71. srečanju mladih znanstvenikov z Nobelovimi nagradenci v nemškem mestecu Lindau.

Viri in literatura:

Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J. W., 1984: *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*. *Physical Review Letters*, 53: 1951.

Cao, Z. H., in sod., 2015: *Size dependence and associated formation mechanism of multiple-fold annealing twins in nanocrystalline Cu*. *Acta Materialia*, 95: 312–323.

Hargittai, I., 2022: *Forty years of quasicrystals: a bumpy road to triumph*. *Structural Chemistry*, 33: 311–314.

Spletni naslovi:

<https://www.mediatheque.lindau-nobel.org/videos/39767/dan-shechtman/laureate-shechtman>.

<https://en.wikipedia.org/wiki/Quasicrystal>.

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2011/summary/>.



Tina Škorjanc je doštudirala biokemijo na newyorški univerzi v Abu Dhabiju, doktorirala pa je iz kemije (področja znanosti o materialih) na Univerzi v New Yorku. Njeno raziskovalno delo zajema sintezo in opredelitev kovalentnih organskih polimerov in ogrodij za različne rabe, med drugim čiščenje vode, biomedicinske namene, katalizo in senzoriko. Od septembra leta 2020 je zaposlena na Univerzi v Novi Gorici, kjer njene raziskave financira evropska shema Marie Skłodowska Curie Actions (MSCA) (Ukrepi Marie Skłodowske-Curie). V letošnjem letu je predstavljala Slovenijo na 71. srečanju mladih znanstvenikov z Nobelovimi nagradenci v nemškem kraju Lindau, kar je bil povod za nastanek tega članka. Je tudi prejemnica Preglove nagrade za izjemno doktorsko delo s področja kemije, ki jo podeljuje Kemijski inštitut, in finalistka izbora za nagrado Prometej znanosti, ki jo podeljuje Slovenska znanstvena fundacija.