

# NOBELOVO NAGRADO ZA KEMIJO 2011 JE PREJEL DANNY SHECHTMAN ZA ODKRITJE KVAZIKRISTALOV

JANEZ DOLINŠEK

Institut Jožef Stefan,  
Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani in  
Center odličnosti EN FIST

PACS: 61.44.Br

Kvazikristali so snovi, v katerih obstaja nov red dolgega dosega brez translacijske simetrije. Njihove simetrije vsebujejo kristalografsko „prepovedane“ elemente, kot so 5-, 8- 10- in 12-števna rotacijska os. Kvazikristali so zlitine kovinskih elementov (Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Ni-Co, Tb-Mg-Zn, itd.), kvaziperiodične simetrije pa najdemo tudi v samoorganizirani mehki snovi. Visokokvalitetni kvazikristali imajo veliko električno upornost in majhno toplotno prevodnost, nekateri so trši od jekel, kemijsko nereaktivni (ne korodirajo) in imajo majhen količnik trenja. V njih je možno uskladiščiti velike količine vodika. Za odkritje kvazikristalov je izraelski znanstvenik Danny Shechtman prejel Nobelovo nagrado 2011 za kemijo. Shechtmanovo odkritje kvazikristalov ima zanimivo in poučno zgodovino, ki kaže, kako težko je prodreti s popolnoma novimi spoznanji v mednarodno strokovno javnost.

## NOBEL PRIZE 2011 FOR CHEMISTRY WAS AWARDED TO DANNY SHECHTMAN FOR THE DISCOVERY OF QUASICRYSTALS

Quasicrystals are materials having a new type of perfect long-range order without translational periodicity. Their symmetries (icosahedral, dodecagonal, decagonal, octagonal, and pentagonal) involve symmetry elements such as 5-, 8-, 10- and 12-fold rotation axes, which are incompatible with the periodicity of a Bravais lattice. A consequence of nonperiodicity is that quasicrystals – alloys of metallic elements (Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Ni-Co, Tb-Mg-Zn, etc.) – exhibit more semimetallic to insulating-like properties. Their favourable physical and mechanical properties – high hardness, resistance to corrosion and wear, low friction coefficient, low electrical and thermal conductivity, superplasticity at elevated temperatures, ability to store large amounts of hydrogen – make quasicrystals interesting new materials for the technological application. Quasiperiodic symmetries are observed also in self-organized soft matter. The Nobel prize 2011 for chemistry was awarded to Israeli scientist Danny Shechtman for the discovery of quasicrystals. This discovery has interesting history, showing the difficulties of accepting a new breakthrough discovery in the scientific society.

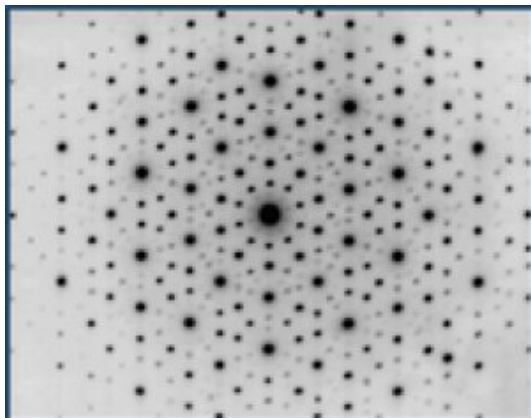
### Uvod

Nobelovo nagrado za kemijo 2011 je prejel izraelski znanstvenik Danny Shechtman (slika 1) z Izraelskega instituta za tehnologijo Technion v Haifi za



**Slika 1.** Danny Shechtman leta 2007 na konferenci „Quasicrystals – The Silver Jubilee“ ob 25. obletnici odkritja kvazikristalov v Jeruzalemu.

odkritje kvazikristalov, trdnih snovi z novim strukturnim redom dolgega dosega brez translacijske simetrije. Razlika med klasičnimi kristali in kvazikristali je v strukturi njihovih kristalnih mrež [1]. V kristalih lahko definiramo skupek majhnega števila atomov na določenih medsebojnih legah, ki tvorijo osnovno celico kristalne mreže. Kristal zgradimo tako, da zlagamo osnovne celice v prostor drugo za drugo, podobno kot gradimo zid iz enakih opek. Tako zgrajena kristalna mreža je periodična v prostoru. Pravimo, da v njej obstaja strukturni red dolgega dosega, saj je lega vsakega atoma v prostoru natančno določena z lego osnovne celice. Teorija Bravaisovih mrež nam pove, da lahko prazen prostor enolično zapolnimo le z osnovnimi celicami, ki imajo določeno simetrijo glede na vrtenje. Pri zasuku osnovne celice okrog dane osi se mora razporeditev atomov ponoviti prej kot pri polnem zasuku. Periodične kristalne mreže lahko zgradimo le iz osnovnih celic, ki so simetrične glede na enega od štirih zasukov – za kot 180, 120, 90 ali 60 stopinj. V ravninski mreži imajo take osnovne celice obliko pravokotnika, trikotnika, kvadrata in šesterokotnika. Pravimo tudi, da imajo omenjene osnovne celice simetrijo dvo-, tri-, štiri- ali šestštevne rotacijske osi. Te simetrije v kristalografiji imenujemo „dovoljene“. V principu je možno definirati tudi osnovne celice z drugačnimi simetrijami. Tak primer je peterokotnik, ki pri vrtenju skozi središče preide sam vase že pri zasuku za petino polnega zasuka. Peterokotnik ima simetrijo petštevne osi. S sestavljanjem peterokotnikov pa ravnine ne moremo pokriti v celoti, saj



**Slika 2.** Uklonska slika ikozaedričnega kvazikristala.

med peterokotniki ostajajo prazne vrzeli. Podobno velja, da ravnine ne moremo zapolniti enolično z osnovnimi celicami s simetrijo, višjo od šestekotnika (torej s sedmerokotniki, osmerokotniki, itd.), saj se take osnovne celice prekrivajo. Petštevno simetrijo in simetrije, večje od šestštevne, zato imenujemo kristalografsko „prepovedane“ simetrije.

V več stoletjih raziskav fizike in kemije trdnih snovi je med znanstveniki veljalo prepričanje, da vse kristalne strukture vsebujejo le dovoljene simetrije, medtem ko struktur s prepovedanimi simetrijami v naravi ni. Veliko osuplost je povzročilo odkritje Dannyja Shechtmana leta 1984, ko je objavil strukturo kovinske zlitine aluminij-mangan [2]. Rentgenska uklonska slika je kazala na to, da ima zlitina popolno simetrijo telesa ikozaedra (slika 2).

Simetrija ikozaedra vsebuje poleg dovoljenih simetrijskih elementov dvo- in trištevnihi osi ter simetrije zrcaljenja glede na središčno točko telesa (inverzija) tudi prepovedano simetrijo petštevne osi. Kasneje so odkrili še strukture z drugimi prepovedanimi simetrijami: s pentagonalno (vsebuje petštevno os), oktagonalno (osemštevna os), dekalonalno (desetštevna os) ter dodekagonalno (dvanajstštevna os). Vse te strukture so popolnoma urejene tako, da je lega vsakega atoma v mreži natanko določena. Strukture imajo torej popoln red dolgega dosega. Zaradi vsebnosti prepovedanih simetrij pa take strukture niso prostorsko periodične in ne moremo definirati osnovne celice. Te neperiodične strukture s popolnim redom dolgega dosega so poimenovali kvaziperiodične, kristale s takimi strukturami pa kvazikri-

stale.

Razliko med periodično in kvaziperiodično strukturo lahko predstavimo na enostavnem modelu hipotetičnega enodimenzionalnega kristala v obliki linearne verige, ki je sestavljena iz dolgih (L) in kratkih (S) segmentov [1]. Periodičen kristal dobimo tako, da najprej definiramo osnovno zaporedje obeh segmentov, na primer v obliki LS, nato pa dodajamo osnovno zaporedje v prostor drugo za drugo. Dobimo periodično verigo LSLSLSLSLSL . . . , kjer segment LS predstavlja osnovno celico. Periodičen kristal smo tako dobili z uporabo pravila dodajanja. Kvaziperiodičen kristal pa dobimo, če namesto pravila dodajanja uporabimo pravilo zamenjave: v zaporednih korakih zamenjamo segment L z zaporedjem LS, segment S pa s segmentom L. Veriga sedaj nastaja v inflacijskih korakih takole:

začetno zaporedje:	LS
prva zamenjava:	LSL
druga zamenjava:	LSLLS
tretja zamenjava	LSLLSLSL
	itd.

Rezultat je popolnoma urejena veriga, kjer je lega vsakega od segmentov L in S v verigi natančno določena, vendar pa taka veriga ne kaže nikakršne translacijske periodičnosti; v njej ne najdemo vzorca, ki bi se po neki periodi spet ponovil. Kvaziperiodično strukturo smo tako dobili z uporabo matematičnega pravila zamenjave, zato v verigi obstaja popoln red dolgega dosega, ki pa ni periodičen.

Kristalografsko se periodične in kvaziperiodične strukture velikokrat opisujejo v recipročnem prostoru valovnih vektorjev  $\vec{G}$ , ki je konjugiran direktnemu prostoru Bravaisove mreže. Prostorska porazdelitev atomov  $\rho(\vec{r})$  v realnem prostoru se razvije v Fourierovo vrsto gostotnih valov z vektorji recipročne mreže  $\vec{G}$

$$\rho(\vec{r}) = (1/V) \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}). \quad (1)$$

Tukaj  $V$  predstavlja volumen kristala,  $\rho_{\vec{G}}$  pa so Fourierove komponente atomske gostote. V periodičnih kristalih recipročni vektorji  $\vec{G}$  predstavljajo

diskretno množico, kjer lahko vsak vektor  $\vec{G}$  zapišemo kot celoštevilčno linearno kombinacijo treh bazičnih vektorjev  $\vec{a}_i$ :

$$\vec{G} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3. \quad (2)$$

Trojica celih števil  $h, k, l$  predstavlja Millerjeve indekse. V kvazikristalih število linearno neodvisnih baznih vektorjev v recipročnem prostoru presega dimenzijo realnega prostora. Pri ikozaedričnih kvazikristalih vsebuje recipročni prostor šest bazičnih vektorjev  $\vec{a}_i$  in enačbo (2) je potrebno zamenjati z enačbo

$$\vec{G} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 + n_4\vec{a}_4 + n_5\vec{a}_5 + n_6\vec{a}_6. \quad (3)$$

Tako se ikozaedrična struktura opisuje v šestdimenzionalnem recipročnem prostoru, valovni vektorji  $\vec{G}$  pa tvorijo množico, ki singularno gosto zapolni recipročni prostor. Struktura dekaogonalnih kvazikristalov pa se opisuje v petdimenzionalnem hiperprostoru.

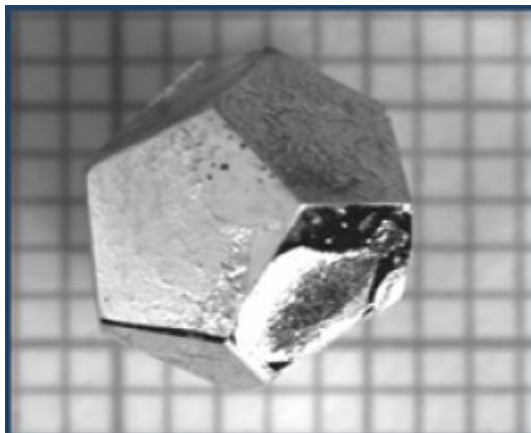
Dejstvo, da vektorji recipročne mreže tvorijo gosto množico, razloži šibke električne in toplotne transportne pojave v kvazikristalih. Elektrone, ki prenašajo električni tok in toploto po kristalu, ter mrežna nihanja, ki prenašajo toploto, lahko v valovni sliki v približku opišemo kot ravne sinusne valove. V periodičnih strukturah se lahko razširjajo ravni valovi s poljubnimi valovnimi vektorji  $\vec{k}$ , razen s tistimi, ki zadoščajo Braggovemu uklonskemu pogoju

$$2\vec{G} \cdot \vec{k} \pm |\vec{G}|^2 = 0. \quad (4)$$

Stanja  $\vec{k}$ , ki zadoščajo pogoju (4), so izjemna in predstavljajo stoječe valove, ki ne sodelujejo pri transportnih pojavih (ne prenašajo električnega toka in toplote). V kvazikristalih izjema postane pravilo. Zaradi goste množice vektorjev  $\vec{G}$  je Braggov pogoj (4) izpolnjen za skoraj vsak valovni vektor  $\vec{k}$ , zato obstaja le malo ravnih valov, ki bi sodelovali v transportnih pojavih. Posledici sta majhna električna in toplotna prevodnost kvazikristalov.

Doslej je znanih že več kot sto različnih snovi s kvazikristalno strukturo, največ od tega z ikozaedrično simetrijo. Snovi so bile večinoma vzgojene v laboratorijih [3] (slika 3), v naravi so jih našli pred kratkim v mineralih iz Korjaškega pogorja na Kamčatki.

Kvazikristali so zlitine kovinskih elementov (Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Ni-Co, Tb-Mg-Zn, itd.), njihove fizikalno-kemijske lastnosti pa včasih združujejo lastnosti, ki so v klasičnih kovinskih spojinah nezdružljive (npr. kombinacija električni prevodnik in toplotni izolator ter kombinacija trdote,



**Slika 3.** Ikozaedrični kvazikristal Tb-Mg-Dy z dodekagonalno morfologijo (ki je dualna ikozaedrični).

elastičnosti in majhnega količnika trenja). Nekateri visokokvalitetni kvazikristali so trši od jekel in so kemijsko neaktivni (ne korodirajo). V njih je možno skladiščiti velike količine vodika, uporabni pa so tudi kot katalizatorji za pridobivanje vodika iz metanolove pare, v obeh primerih za potrebe pogonov z gorivnimi celicami. Kvazikristale gojimo iz talin, kvalitetni vzorci pa imajo dober strukturni red z majhnim številom defektov v kristalni mreži. Omenjene lastnosti nakazujejo možnost uporabe kvazikristalov za trde prevleke, za plasti s termično zaporo (npr. prevleke strojnih delov, ki se močno grejejo), „tribološke“ materiale (npr. kroglični ležaji in hitro vrteči se deli motorjev), za shranjevanje vodika in za heterogeno katalizo. Zelo atraktivna praktična uporaba kvazikristalov je prevleka kuhinjskih posod in ponev. Zaradi kemijske neaktivnosti posoda ohrani sijaj, zaradi trdote je ne opraskamo pri čiščenju, zaradi slabe toplotne prevodnosti pa se hrana na dnu ne prežge.

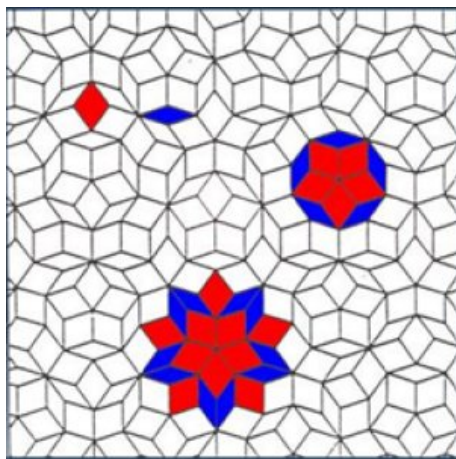
Shechtmanovo odkritje kvazikristalov ima zanimivo in poučno zgodovino, ki kaže, kako težko je prodreti s popolnoma novimi spoznanji v mednarodno strokovno javnost. Pravzaprav Shechtman kvazikristalov ni iznašel, temveč jih je „le“ odkril, saj so bili okrog nas vseskozi že prej, le da zanje nismo vedeli. Kot uradni datum odkritja kvazikristalov velja datum objave članka Shechtmana in še treh kolegov v reviji *Physical Review Letters* 9. oktobra 1984 [2], vendar je dejanski datum odkritja 2. april 1982, ko je Shechtman v svojem laboratoriju za elektronsko mikroskopijo opazil

nenavadno uklonsko sliko zlitine mangan-aluminij, ki je kazala desetštevno simetrijo. Tedaj je „vedel, da je to nemogoče“ že zato, ker je nekaj let prej kot študent opravil izpit iz kristalografije na Institutu Technion, kjer je v učbeniku pisalo, da take strukture niso mogoče. Svoj takratni dvom o dobljenem rezultatu je izrazil v delovnem zvezku z opazko v hebrejščini, da „taka žival ne obstaja“. Tedaj se je pokazala vsa čvrstost in odprtost Shechtmanovega duha, ki bi lahko svoj nenavadni rezultat bodisi pripisal eksperimentalni napaki, bodisi poslušal „prijateljske“ nasvete svojih uveljavljenih kolegov in rezultat zavrgel ali pa se uklonil posmehu kolegov ter rezultat za vedno pozabil. Namesto tega je zavzel stališče „ne verjemi samo zato, ker tako piše v knjigah“.

Že nekaj let pred Shechtmanovim odkritjem je potekala živahna akademska igra matematikov, ki so skušali pokriti ravnino z objekti kvaziperiodičnih simetrij (npr. s peterokotniki ali osmerokotniki), in sicer tako, da bi bila ravnina pokrita enolično brez prekrivanja objektov in brez praznin med njimi. Britanskemu matematiku Rogerju Penrosu je uspelo ustvariti pokritje (pravzaprav teoretični dvodimenzionalni kvazikristal), kjer je bil peterokotnik obkrožen s še petimi peterokotniki, vsi skupaj so bili v večjem peterokotniku, vzorec pa se je inflatorno nadaljeval v smeraj večje peterokotnike. Pri tem pokritju ni uporabil le peterokotnikov, temveč tudi njihove dele. Pokritje je poznano kot Penrosov vzorec (slika 4) in ima petštevno simetrijo.

Drug britanski znanstvenik, kristalograf Alan Mackay, je uporabil Penrosov vzorec in z njim simuliral uklonski eksperiment ter potrdil, da ima uklonska slika tudi petštevno simetrijo. Shechtmanu Mackayeve ugotovitve takrat še niso bile znane. Po svojem odkritju je Shechtman pričel poizvedovati pri drugih strokovnjakih s področja, kaj vedo o strukturah s kristalografsko prepovedanimi simetrijami. Vsa velika imena kristalografije so Shechtmanovo odkritje zavrgla, saj Shechtmanovo ime tedaj še ni imelo veljave. Po svoje je bilo to za Shechtmana ugodno, saj ni nihče skušal ponoviti njegovega eksperimenta. Končno je Ilan Blech, izraelski strokovnjak za rentgenski uklon, prisluhnil novemu odkritju in skupaj sta pričela razvijati strukturne modele, ki bi ustrezali desetštevni uklonski sliki.

V istem času je potekala še povezana matematična aktivnost na Univerzi Pennsylvania, ker je doktorski študent Dov Levine pod mentorstvom Paula Steinhardta izdelal disertacijo in v njej objavil teoretični model kri-



**Slika 4.** Penrosova mreža s petštevno simetrijo.

stalne strukture, ki je odlično popisala Shechtmanov rezultat. Levin je želel rezultat objaviti, vendar je Steinhardt temu nasprotoval, saj se je bal reakcije kolegov zaradi splošno priznane dogme o neobstoju kristalnih struktur s prepovedanimi simetrijami.

Shechtman je tudi sam odlašal z objavo rezultata v mednarodnem strokovnem tisku. Končno sta z Blechom sklenila odkritje poslati v objavo v revijo *Journal of Applied Physics*, vendar na način, da sta „drevo skrila v gozd“, tako da bi površni bralec informacijo o prepovedani simetriji prezrl v gori metalurških informacij o študirani zlitini. Urednik je članek zavrnil z obrazložitvijo, da ni dovolj zanimiv za fizike. Shechtman se je tedaj zavedel, da mora izboljšati prezentacijo odkritja. Za pomoč je zaprosil Johna Cahn z ameriškega *National Bureau of Standards*, kjer je Shechtman gostoval pred leti. Cahn je tedaj že vedel za odkritje, vendar prvi dve leti vanj ni verjel. Po dveh letih je spremenil svoje prepričanje in je pričel aktivno sodelovati pri interpretaciji rezultatov. Pridružil se jim je še francoski kristalograf Denis Gratias, ki je razložil matematični opis kristalografije. Vsi skupaj so potem poslali izboljšani rokopis članka v revijo *Physical Review Letters*, ki je članek takoj sprejela in ga objavila 12. novembra 1984 pod naslovom *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry* [2]. Odgovor strokovne javnosti je bil takojšen in silovit. Teoretiki so Shechtmanovo eksperimentalno odkritje takoj povezali s teorijama



Penrosa in Mackaya. Levinov in Steinhardtov članek v isti reviji je sledil skoraj istočasno. Naslov njunega članka je *Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures*, in ta članek je kvazikristalom tudi dal poimenovanje. Kmalu zatem pa je prišel hladen tuš v obliki kritike dvakratnega Nobelovega nagrajenca Linusa Paulinga, enega takrat največjih avtoritet na področju struktur materialov, ki je v karieri tudi sam podrl nekaj znanstvenih dogem. Paulingova zavrnitev Shechtmanovega odkritja z izjavo, da gre za kristalne dvojčke, je bila izjemno boleča, vendar Shechtman svojega odkritja ni preklical. Pauling je preminil leta 1994, ne da bi sprejel Shechtmanovo odkritje. Podobno situacijo je opisal že nemški velikan fizike Max Planck z izjavo da „nova znanstvena dognanja ne triumfirajo s prepričanjem sodobnih nasprotnikov o njihovi veljavnosti, temveč s tem, da po smrti nasprotnikov njihovi nasledniki z lahkoto sprejmejo novo dognanje“.

Danes v svetu ni več kristalografa, ki ne bi sprejel Shechtmanovega odkritja. Na podlagi odkritja kvazikristalov je Mednarodna zveza za čisto in uporabno kemijo IUPAC spremenila definicijo kristalov iz „kristali so translacijsko periodične strukture“ v bolj splošno „kristali imajo diskreten uklonski spekter“ in s tem vsebujejo tudi kvazikristale.

V raziskave fizike kvazikristalov smo se pred petnajstimi leti dejavno vključili tudi slovenski znanstveniki. Na Oddelku za fiziko trdne snovi Instituta Jožef Stefan in Fakulteti za matematiko in fiziko Univerze v Ljubljani raziskujemo strukturne, električne, magnetne in termične lastnosti ikozaedričnih, dekadagonalnih in dodekadagonalnih kvazikristalov. V tem času smo navezali stike tudi z Dannyem Shechtmanom. Potrditev kvalitete in mednarodne vpetosti naših raziskav ter Shechtmanovega osebnega strokovnega priznanja našega dela je bilo tudi vabilo na praznovanje Shechtmanovega 70. rojstnega dne, ki je bilo januarja 2011 v Haifi, nanj pa je bilo povabljenih 20 vodilnih znanstvenikov s področja kvazikristalov z vsega sveta. Strokovna predavanja v okviru praznovanja so dostopna na portalu YouTube na spletnem naslovu <http://www.youtube.com/watch?v=GSTIsw59BDQ>.

## LITERATURA

- [1] C. Janot, *Quasicrystals – A Primer*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias in J. W. Cahn, *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*, Phys. Rev. Lett. **53** (1984), 1951–1953.
- [3] M. Feuerbacher, C. Thomas in K. Urban, *Single-quasicrystal growth, Quasicrystals*, (ed. H.-R. Trebin), Wiley-VCH GmbH, 2003, 1–26.