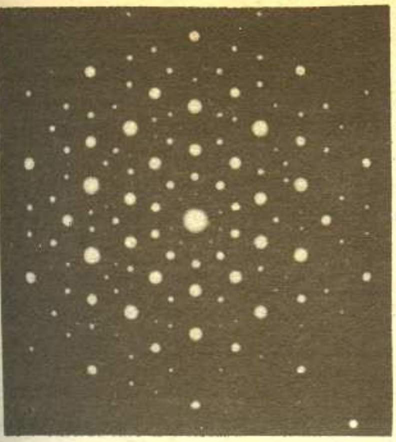
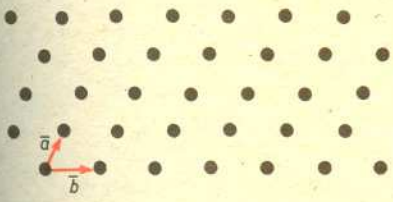
Czy można odkryć to, co nie może istnieć —czyli o kryształach z osią pięciokrotną



Dr Andrzej HENNEL

Przed kilku laty, dokładnie 8 kwietnia 1982 roku, dr Daniel Shechtman z Haify (Izrael) przebywający na stażu w National Bureau of Standards (Maryland, USA) wszedł do pokoju swojego starszego kolegi dr Johna Cahna i pokazał mu otrzymany obraz dyfrakcji elektronów na krysztale Al_6Mn. Zdumiony Cahn ujrzał to, co nasi Czytelnicy mogą zobaczyć na fotografii obok, a mianowicie układ jasnych plam wyznaczających coraz to większe dziesięciokąty foremne. „Przecież to niemożliwe, takich kryształów nie ma" — powiedział do Shechtmana. I taki był początek wielkiej naukowej sensacji.

Periodyczność i dozwolone osie symetrii w kryształach



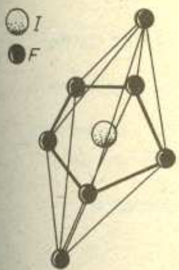
Rys. 1

Aby zrozumieć reakcję Cahna, musimy przypomnieć podstawowe prawa krystalografii. Dla uproszczenia rozpatrzymy tylko przypadek dwuwymiarowy. Sieć krystaliczną na płaszczyźnie budujemy za pomocą dwóch dowolnych wektorów **a** i **b**. Położenia kolejnych atomów w naszej sieci otrzymujemy przez dodawanie dowolnej liczby tych wektorów (rys. 1). Tak otrzymana sieć jest nieskończona i periodyczna, tzn. przesunięcie jej o dowolny wektor, będący kombinacją liniową wektorów **a** i **b**, nie zmienia żadnej własności sieci.

Periodyczność sieci krystalicznych jest cechą tak istotną, iż na ogół służy do zdefiniowania ciał stałych, w odróżnieniu od takich substancji, jak np. szkło, które są przechłodzonymi cieczami.

O grupach krystalograficznych piszemy na stronie czwartej.

Następną istotną własnością sieci krystalicznych jest ich symetria obrotowa. Po obrocie wokół osi symetrii o pewien kąt każdy atom sieci trafia w miejsce innego atomu (lub swoje własne). Na przykład sieć kwadratowa może być obracana wokół dowolnego atomu o kąty $\pi/2$, π, $3\pi/2$ i 2π. Taką oś nazywamy czterokrotną. Pod koniec XIX wieku wykazano, że w kryształach możliwe jest istnienie wyłącznie osi symetrii dwukrotnych (obrót o π), trójkrotnych ($2\pi/3$), czterokrotnych ($\pi/2$) i sześciokrotnych ($\pi/3$).



Rys. 2

Zakaz istnienia pięciokrotnych, siedmiokrotnych czy dziesięciokrotnych osi symetrii w kryształach nie jest oczywiście obowiązujący w przypadku izolowanych cząsteczek, które mogą mieć absolutnie dowolną symetrię. I tak na przykład istnieje szereg cząsteczek z pięciokrotną osią symetrii. Jedna z nich przedstawiona jest na rysunku 2; jest to cząsteczka IF_7 o kształcie podwójnej piramidy pięciokątnej. Gorzej jest z osiami siedmiokrotnymi — jedyna znana cząsteczka o symetrii siedmiokrotnej to jon $C_7H_7^+$.

Bryły platońskie są to wielościany zbudowane z wielokątów foremnych. Z trójkątów równobocznych można zbudować trzy bryły — czworościan foremny (tetraedr), ośmiościan foremny (oktaedr) i dwudziestościan foremny (ikosaedr). Z kwadratów można zbudować sześcian, a z pięciokątów foremnych — dwunastościan. Innych brył regularnych z jednakowych wielokątów foremnych zbudować się nie da.

Od ponad stu lat za najwyższe symetrie w kryształach uważano symetrię tetraedryczną i oktaedryczną, scharakteryzowane przez tzw. bryły platońskie. Trzecia, najbogatsza z symetrii brył platońskich — symetria ikosaedru uznana została za nie istniejącą w ciałach stałych, gdyż cegłami w kształcie ikosaedrów nie można wypełnić przestrzeni. Ten kategoryczny zakaz został nieco osłabiony w XX wieku, gdy stwierdzono, iż atomy niektórych pierwiastków, np. boru, łączą się w ten sposób, że 12 atomów zajmuje wierzchołki ikosaedru. Natura musiała dokonać jeszcze jednego kroku — zbudować z ikosaedrów bryłę, która dobrze wypełnia przestrzeń. I tak ikosaedry boru B_{12} można łączyć na kilka sposobów w gigantyczne (w atomowej skali) komórki elementarne. Tzw. β-romboedryczny bor ma aż 105 atomów w komórce elementarnej. Składa się na nią siedem ikosaedrów i jeszcze 21 atomów wypełniających wolne miejsca między ikosaedrami. Z kolei β-tetraedryczny bor ma 190 atomów w komórce elementarnej. Znane są również przykłady wirusów, krystalizujących w formie ikosaedrów, które następnie łączą się w komórki sześcienne. Oczywiście tak powstałe kryształy nie mają symetrii ikosaedrów, tylko symetrię odpowiednich komórek elementarnych. Dlatego też do roku 1982 nie było znane widmo dyfrakcji elektronów czy promieni X na krysztale, które by miało symetrię inną niż dwu-, trój-, cztero- lub sześciokrotną.

Rozwiązanie zadania M 444. Ponieważ $\sin^2 x = 1 - \cos^2 x = 1 - \sin^2\left(x - \frac{\pi}{2}\right)$, więc pole figury ograniczonej prostymi $x = 0$, $y = 1$ oraz wykresem funkcji $\sin^2 x$ jest równe polu figury, o której mowa w zadaniu. Obie te figury dają w sumie prostokąt o bokach $\frac{\pi}{2}$ i 1. Pole każdej z nich wynosi więc $\frac{\pi}{4}$.

Odkrycie Shechtmana

Shechtman badał cienkie warstwy gwałtownie ochłodzonych stopów glinu z manganem, chromem, żelazem, platyną, rutenem i molibdenem. I właśnie widmo dyfrakcji elektronów na stopie glinu z manganem ku jego zdziwieniu nie pasowało do dotychczas obowiązującach reguł i zostało początkowo zakwestionowane przez Cahna. Shechtman okazał się jednak badaczem cierpliwym i upartym. Mimo nieufności swoich kolegów przekonał ich, że jego rezultaty nie są

Rozwiązanie zadania F 202. Przy przejściu od stanu początkowego (objętość V_1 i temperatura T_1) do końcowego (V_2, T_2) ciśnienie zewnętrzne wykonuje nad gazem pracę $W = P_2(V_1 - V_2)$, która jest równa zmianie energii wewnętrznej gazu $U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1)$, gdzie C_v jest ciepłem właściwym przy stałej objętości. Korzystając z równania stanu gazu doskonałego i relacji $C_p - C_v = R$ (C_p — ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu) otrzymujemy

$$T_2 = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma}\,\frac{P_2 - P_1}{P_1}\right)T_1,$$

gdzie $\gamma = C_p/C_v$.

W procesie odwracalnym z równania adiabaty $PV^{\gamma} = \text{const.}$ wynika

$$T_2^{\text{odwr}} = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Porównanie obu wzorów pokazuje, że przy gwałtownym adiabatycznym ściskaniu temperatura gazu wzrasta mniej niż przy ściskaniu odwracalnym.

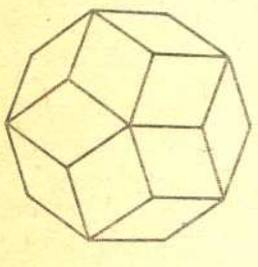
wynikiem tzw. zbliźniaczeń w krysztale czy też błędów eksperymentalnych. Otrzymane widma dla pewnych kierunków padania wiązki elektronów miały symetrię dziesięciokrotną, a przy obrotach kryształu o 63°43′ ponownie obserwowano ten sam obraz. Trzeba dodać, że kąty między osiami pięciokrotnymi w ikosaedrze są równe właśnie 63°43′. Nie wchodząc w szczegóły można stwierdzić, iż obracając próbki w różnych kierunkach i pod różnymi kątami Shechtman zrekonstruował symetrię ikosaedru (sześć osi pięciokrotnych, dziesięć trzykrotnych i piętnaście dwukrotnych). Badane ziarna krystaliczne były bardzo małe (2 μm), ale zawierały dostatecznie wiele atomów, by określić je jako kryształy. Ostrość otrzymanych widm również potwierdzała wysoką jakość uporządkowania badanych struktur.

Shechtman stwierdził, iż faza ikosaedryczna ma skład 14% Mn i 86% Al i jest trwała w temperaturze pokojowej. Po podgrzaniu do 400°C sieć ta przechodzi w „zwykłe" kryształy Al_6Mn. Jest to więc faza metastabilna, podobnie jak np. diament jest metastabilnym kryształem węgla, co nie przeszkadza, by był niezwykle twardy i trwały w temperaturze pokojowej.

Pierwszy komunikat o istnieniu fazy ikosaedrycznej opublikowano ostatecznie (po długotrwałym sprawdzaniu i weryfikowaniu wyników eksperymentalnych) w listopadzie 1984 roku i, jak się okazało, był to początek lawiny prac teoretycznych i eksperymentalnych poświęconych tej nowej klasie ciał stałych. Co ciekawe, okazało się, że już od 10 lat istnieje matematyczny model sieci o symetrii pięciokrotnej — tzw. kafelki Penrose'a.

Kafelki Penrose'a

Roger Penrose jest profesorem fizyki teoretycznej w Oxfordzie, jednakże poza teorią względności i mechaniką kwantową zajmuje się on również nietypowymi problemami matematyki. Jednym z takich problemów, który udało mu się rozwiązać w 1974 roku, było zagadnienie pokrycia płaszczyzny w sposób nieperiodyczny wielokątami możliwie najmniejszej liczby rodzajów. Znalezione przez niego dwa kafelki (latawiec i grot) i sposób ich układania prowadzą do pięknych wzorów geometrycznych i mogą być wykorzystane w różnego rodzaju wzornictwie i produkcji układanek. Dlatego też Penrose wystąpił najpierw o patenty w różnych krajach, a dopiero po ich uzyskaniu pozwolił na udostępnienie swojego pomysłu opinii publicznej na łamach czasopisma *Scientific American*.



Rys. 3

Para kafelków — latawiec i grot nie jest bynajmniej jedyną możliwą. Na przykład dwa romby o kątach ostrych, wynoszących $\frac{2\pi}{5}$ i $\frac{\pi}{5}$, również są „dobrymi" kafelkami (rys. 3). Podobnych par można znaleźć wiele. Najważniejsze cechy wzorów otrzymywanych z kafelków Penrose'a to nieperiodyczność i pojawienie się bardzo często pięciokrotnej osi symetrii, co, jak łatwo się domyślić, wynika z wyboru wartości kąta $\frac{2\pi}{5}$. Przykłady takich wzorów, jak też sposób projektowania różnych kafelków znajdzie Czytelnik w artykule „Mógł Penrose ..." w tym numerze *Delty*.

Własności geometryczne układów kafelków Penrose'a są bardzo ciekawe, natomiast z punktu widzenia fizyka interesująca jest możliwość istnienia sieci dwuwymiarowej o określonej symetrii, ale nie periodycznej. Pojawia się więc potrzeba wprowadzenia nowego pojęcia, tzw. kwaziperiodyczności, w celu opisania takiego nieperiodycznego porządku. Narzuca się też pytanie, czy można przenieść te rozważania na przypadek trójwymiarowy, czyli czy mogą istnieć kwazikryształy. Okazuje się, iż odpowiedź na to pytanie jest pozytywna. Para romboedrów, których kąty są wielokrotnościami kąta $\pi/5$, umożliwia nieperiodyczne wypełnienie przestrzeni i prowadzi do występowania symetrii ikosaedrycznej. Taki kwazikryształ mimo braku periodyczności może mieć płaszczyzny krystaliczne i w konsekwencji może dać ostry obraz dyfrakcyjny przy naświetlaniu promieniami X czy elektronami. Wydaje się więc, iż odkryte przez Shechtmana stopy są kwazikryształami.

Zakończenie

Jak należy sądzić, mamy do czynienia z początkiem badań nowej klasy struktur uporządkowanych, która znajdzie swoje miejsce między kryształami a nieuporządkowanymi ciałami, jakimi są szkła. Wiele pytań wymaga jeszcze odpowiedzi — nie wiemy nawet, jak są ułożone atomy w ikosaedrach kwazikryształu. Wiele osób podchodzi do hipotezy kwazikryształu z ogromnym sceptycyzmem. Między innymi Linus Pauling, laureat nagrody Nobla, autorytet w dziedzinie krystalografii, oświadczył ostatnio na jednej z konferencji naukowych, iż model ten budzi jego bardzo poważne wątpliwości. Wydaje się jednak, iż kwazikryształy są czymś realnym. Shechtman przez dwa lata sprawdzał swoje eksperymenty, a teraz inni, zachęceni jego odwagą, zaczynają publikować swoje „nieprawdopodobne i niemożliwe" wyniki. No cóż, nikt nie lubi, kiedy to, co uważał za pewnik, przestaje obowiązywać, ale ile to już razy tak było w historii nauki ... .

Rozwiązanie zadania M 443. Przypuśćmy, że funkcja $\sin x$ jest wielomianem stopnia n. Wtedy $\cos x = \sin\left(x + \frac{\pi}{2}\right)$ jest też wielomianem stopnia n. Ale $\cos x = (\sin x)'$, wobec tego funkcja cosinus jest wielomianem stopnia niższego niż n — sprzeczność.
Można i tak:
Jeśli $f(x) = \sin x$ jest wielomianem, to $g(x) = f\left(x + \frac{\pi}{2}\right) = \cos x$ też jest wielomianem. Ponieważ $f^2 + g^2 \equiv 1$, zatem f i g są wielomianami stopnia zero, co jest niemożliwe. Można to zadanie rozwiązać na jeszcze wiele sposobów. Wystarczy np. zauważyć, że sinus jest funkcją okresową lub że ma nieskończenie wiele pierwiastków, a takich własności nie ma żaden wielomian niezerowego stopnia.