

Квазикристалите

От скептицизма до Нобеловата награда

Весела Дечева

По начин на получаване и по голямата си твърдост и корозионна устойчивост напомнят на аморфните метали, наречени метални стъкла, но не са

стъкла. Въпреки че са сплави, съдържащи предимно метали, по електроизолационни и топлоизолационни свойства са много по-добри от най-добрите изолатори. Посрещнати с недоверие и скептицизъм от много учени, 30 години по-късно те „спечелват“ Нобелова награда за откривателя си. За да можем да опишем противоречивите им свойства, първо ще разкажем накратко за аморфните тела и кристалите, защото квазикристалите могат да се разглеждат като свързващо звено между тях.

За твърдите тела в **аморфно състояние** е характерна съгласуваност само в разположението на най-близките съседи на дадена градивна частица (атом или молекула). В природата аморфното състояние е по-малко разпространено, отколкото кристалното. При ниски температури устойчиво е кристалното състояние, но за кристализацията е необходимо много

Квазикристалите навлизат в науката като лабораторно създадени екзотични материали с необикновена структура и свойства. Те приличат на кристали, но притежават симетрия, забранена за кристалните структури.

дълго време. Затова при бързо охлаждане на стопилка се образуват аморфни тела. Например при бързо охлаждане на разтопен кристален кварц се

получава кварцово стъкло. В природата в аморфно състояние се намират кехлибарът, опалът, обсидианът и различни смоли.

За разлика от аморфните тела, **кристалите** са изградени от подредени по определен начин в целия им обем атоми или молекули. Правилната външна форма на кристалите, образувани в естествени или лабораторни условия, още през XVII – XVIII в. насочва учените към представата, че те могат да се опишат чрез периодично повтаряне в пространството на едни и същи атоми или групи от атоми, които са „строителните блокчета“ на кристалната решетка. „Блокчето“, което периодично се повтаря, се нарича елементарна клетка и най-често има форма на паралелепипед. Освен периодично подреждане на елементарните клетки кристалите притежават и оси на симетрия. Основен резултат на науката кристалография е, че **само определени**

оси на симетрия са съвместими с периодичността на кристалната решетка. Такива са осите на въртене от втори, трети, четвърти и шести порядък. Това означава, че решетката съвпада сама със себе си при завъртане на ъгъл $360^\circ/n$, където $n = 2, 3, 4$ и 6 е порядъкът на оста на симетрия. Ето защо елементарните клетки могат да бъдат само различни видове паралелепипеда и правилна шестоъгълна призма. **Кристали с оси на симетрия на пр. от пети порядък не съществуват.** Както не е възможно да се облицова една стена плътно и без припокриване с плочки с форма на правилни петоъгълници, така не е възможно пространството да се запълни плътно и без застъпване с многостени с петкратна симетрия. Предположението, че кристалите се състоят от елементарни клетки с правилна геометрична форма, е теоретично потвърдено едва през 1912 г. от немския физик Лауе (Laue). Той разработва теорията на дифракция на рентгенови лъчи от кристали и предлага да се използват кристали като дифракционна решетка, защото междоатомните разстояния в тях са от същия порядък като дължината на вълната на рентгеновите лъчи (няколко ангстрьома¹). През същата година неговата теория е експериментално потвърдена, като са получени първите **дифракционни картини от кристали.**

За първи път квазикристали са получени от международна група учени под ръководството на израелския физик, химик и специалист по материалознание Д. Шехтман (D. Shechtman) в лабораторията на Националното бюро за стандарти на САЩ. Групата е изследвала структурата на сплави, които се образуват при свръхбързо охлаждане на разтопен алуминий с примеси на желязо и манган. Използвали са метод, при който тънка струя от стопилката се излива върху бързовъртящ се студен диск (6000 об/мин), където тя се разбива на капчици и се изхвърля от центробежната сила в среда от много студен инертен газ.



Весела Дечева е доцент във Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“. Научните ѝ интереси са в областта на теорията на твърдото тяло.

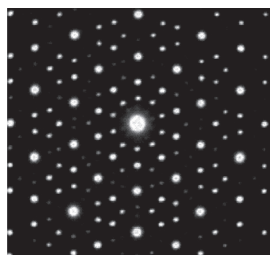
При това скоростта на охлаждане е толкова висока, че сплавта се образува за хилядни от секундата. Откритието е било не само случайно, но и съвсем неочаквано. Поредната стопилка, този път със състав 86 % алуминий и 14 % манган, е подложена на свръхбързо охлаждане по гореописания метод. Получени са микроскопични зърна с размери няколко хилядни от милиметъра, отложени в алуминиева матрица. При тези размери на образците изследването на структурата им може да стане само с електронна дифракция и електронна микроскопия с висока разделителна способност.

Електроните както всички микрочастици имат вълнови свойства. Тяхната дължина на вълната е от порядък на няколко ангстрьома. Това ги прави подходящи за структурни изследвания по метода на електронната дифракция.

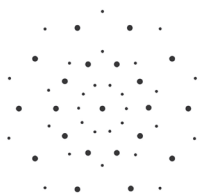
Каква е структурата на квазикристали?

В резултат на облъчването на микрообразците с бавни електрони се получава дифракционна картина, съставена от ярки подредени петна (дифракционни макси-

¹Ангстрьома е единица за дължина, равна на една десетмилионна част от милиметъра.

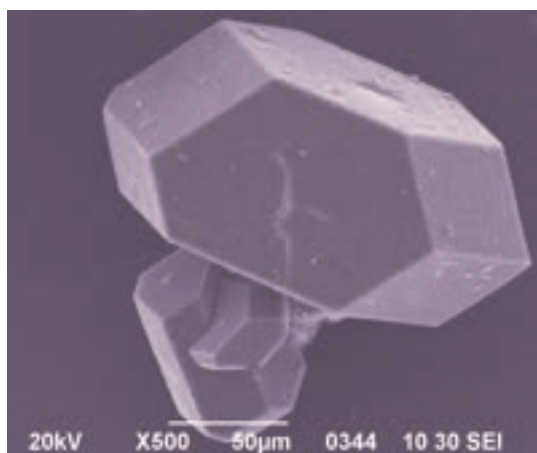


а)



б)

Дифракционна картина от квазикристал
а) експериментално получена
б) теоретично пресметната

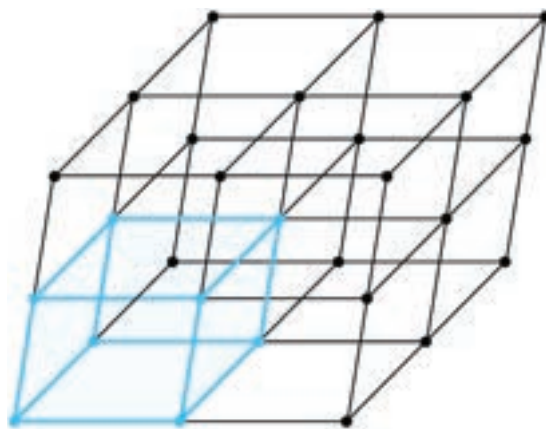


Снимка от електронен микроскоп на кристали на винената киселина, направена в Лабораторията по електронна микроскопия на ИФХ (БАН)

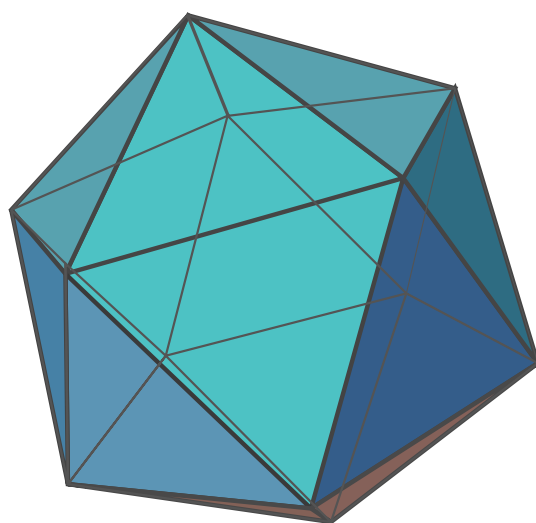
муми), характерна само за кристалите, но... със симетрия, несъвместима с периодичността! Анализът на тези резултати показва, че квазикристалите имат оси на симетрия от втори, трети и **пети (!)** порядък, като ъглите между тези оси съответстват на ъглите между аналогичните оси на симетрия на икосаедъра. Икосаедърът е правилен многостен с 20 стени с форма на равностранен триъгълник, 15 оси от втори порядък, 10 оси от трети порядък и 6 оси от пети порядък. Тъй като симетриите на икосаедъра са забранени в кристалографията, „шехтманитите“ не могат да се причислят към обикновените кристали. Това обаче противоречи на характера на получените дифракционни картини. Неочаквано,

объркващо, поставящо много въпроси! Това се случва през 1982 г. Посрещнато е с недоверие, скептицизъм и дори насмешка от много от колегите на Шехтман. Особено остро изразява отношението си двукратният Нобелов лауреат (за химия и за мир) Л. Полинг (L. Pauling): „Шехтман говори безсмислици. Няма такова нещо като квазикристали, има само квази-учени“.

Изследванията на Шехтман и сътрудниците му обаче продължават. След като изключват възможните обяснения на полу-



Пример за елементарна клетка на кристална решетка



Икосаедър

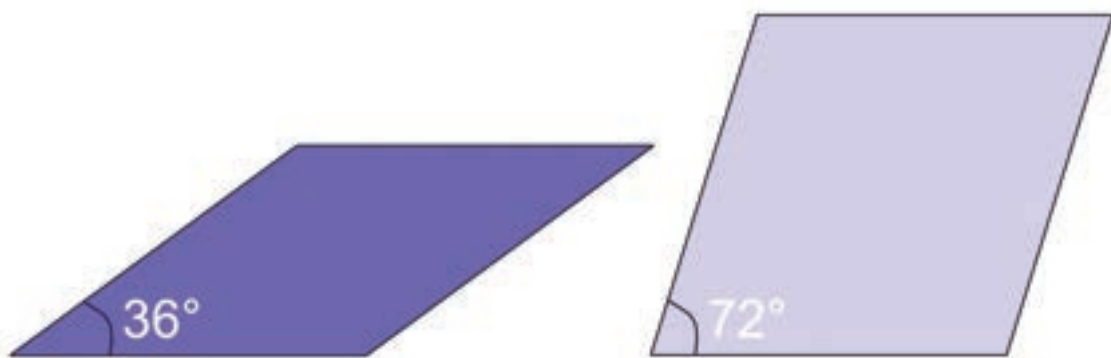
чените резултати с помощта на трагичионната кристалография, те успяват да ги публикуват едва през ноември 1984 г. във водещото списание *Physical Review Letters*. Както групата на Шехтман, така и други изследователи получават много други сплави с подобни необикновени свойства, напр. сплави от алуминий, цинк и манган, от алуминий, мед и желязо. Между тях има и образци с размери около няколко милиметра, видими с просто око. По-големите образци могат да се изследват с дифракция на рентгенови лъчи. Такива изследвания са проведени през 1987 г. и резултатите от тях са много по-убедителни за кристалографите в сравнение с електронната дифракция. По-късно Шехтман ще нарече периода 1982 – 1987 „години на отхвърляне“. Получени са и квазикристали, в които се откриват оси на симетрия от 8-и, 10-и и 12-и порядък, също забранени в кристалографията.

А как се моделират тези структури?

Поради полезната аналогия между тримерните кристали и двумерните покрития (мозайки, паркет) може да се очаква, че съществува мозайка със структура, която е аналогична на примерната структура на квазикристалите. Най-добрият двумерен модел от този вид е разработен от оксфордския професор по

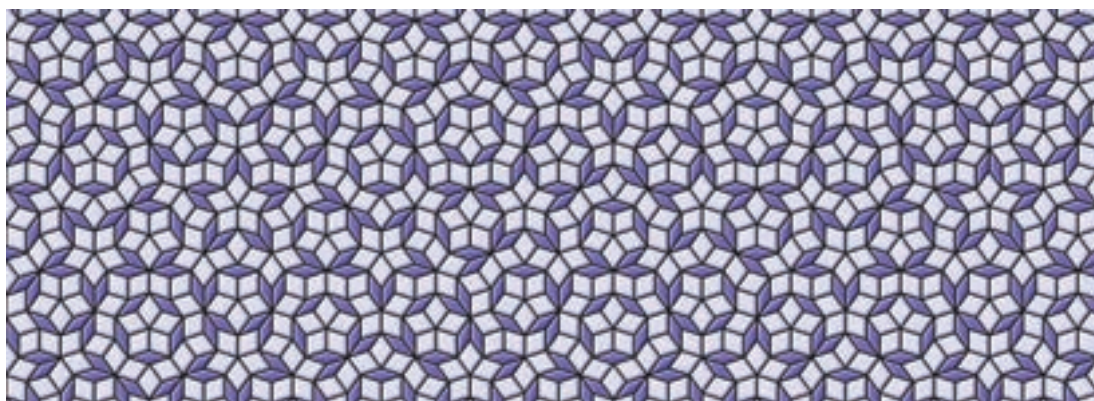
математика Р. Пенроуз (R. Penrose) 10 години преди откриването на „шехтмани-та“. Пенроуз изследва минималния брой елементи, от които може да се наредят само апериодични мозайки, и успява да сведе тези елементи до два ромба с еднакви страни и остри ъгли, равни съответно на 72° и 36° . В **безкрайната мозайка на Пенроуз** отношението на броя на широките към броя на тесните ромбове е равно на златното сечение $\varphi = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1,618 \dots$ Отношението на лицата на двата ромба е равно също на φ . Тъй като φ е ирационално число², не може да се намери елементарна клетка, образувана от цяло число ромбове от всеки вид. За всяка крайна област от мозайката горното отношение е число, толкова по-близко до φ , колкото областта е по-голяма.

Златното сечение е ирационално число, което се получава при решаване на задачата за разделяне на един интервал на две части така, че отношението на дължината на по-дългата част (а) към дължината на по-късата (b) да е равно на отношението на дължината на целия интервал (а + b) към дължината на по-дългата част (а). Пропорцията на златното сечение или близки до нея се срещат в архитектурата, изобразителното изкуство, музиката, изчислителната техника, биологията.



Двата ромба в мозайката на Пенроуз

²Ирационалното число не може да се представи като частно на две цели числа.



Част от безкрайната мозайка на Пенроуз

Златното сечение: ако $a/b = (a + b)/a$, то $a/b = \varphi \approx 1,618...$

Въпреки че мозайката на Пенроуз не е строго периодична, в разположението на двата ромба могат да се открият елементи на висока степен на подреденост, например:

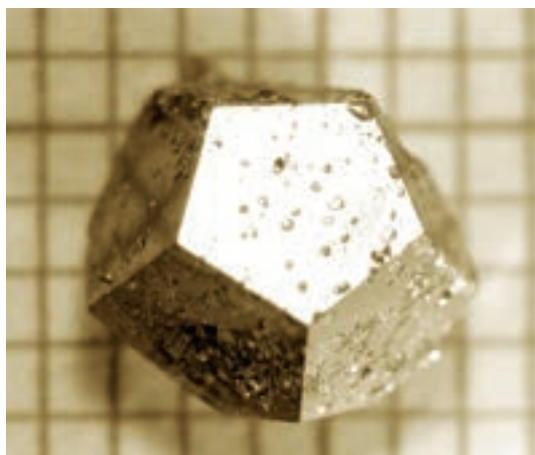
- В мозайката има много правилни гесетоъгълници с напълно еднаква ориентация;
- В нея могат да се намерят произволно големи области с 5-кратна симетрия;
- Всяка нейна крайна област се среща в безкрайната мозайка безкраен брой пъти.

През 1984 г., без да знаят за резултатите на групата на Шехтман, американските теоретици Щайнхардт (Steinhardt) и Ливайн (Levine) започват математическо изследване на примерния аналог на мозайката на Пенроуз. Техният примерен модел е изграден от два ромбоедъра, всяка стена на които е ромб. И тук отношението на броя на ромбоедърите от двата вида в съответната безкрайна структура е равно на φ . Пресметнатата от Ливайн и Щайнхардт дифракционна картина за този модел съвпада поразително с експериментално получената. Те въвеждат и термин на квазикристал.

Любопитно е, че Пенроуз не публикува веднага своето откритие на квазипериодичната мозайка от двата ромба, а го заявява като патент за главоблъсканица. Изключително трудната задача е решена през 1981 г. от холандския математик Де Брюн (de Bruijn). Той показва, че ако от

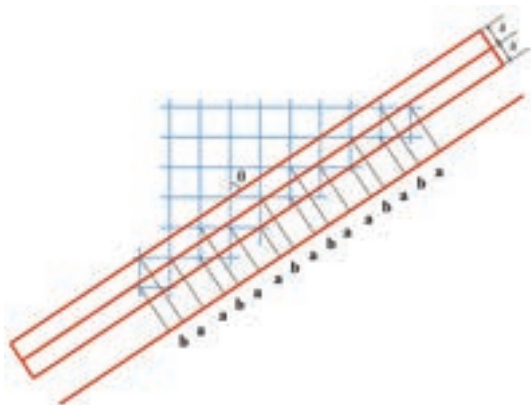
тримерното пространство „се излезе“ в петмерно пространство и от периодична кубична решетка в това пространство се направи срез под определен ъгъл, се получават двумерни мозайки. Когато тангенсът на този ъгъл е рационално число, двумерното сечение е периодична мозайка, а когато е ирационален, мозайката е квазипериодична.

Много скоро след публикацията на Шехтман и сътрудниците му, още в началото на 1985 г., трима студенти от Московския физико-технически институт успяват да опишат икосаедричните квазикристали като подходящи тримерни сечения на шестмерна кубична решетка. Оказва се, че построените по този начин квазипериодични решетки „наследяват“ характера на пресметнатата за тях дифракционна картина от периодичната решетка с по-висока размерност, от която „произлизат“. За нас тези петмерни и шестмерни кубични решетки са абстрактни структури, защото няма как да си ги представим в нашето тримерно пространство. Но с помощта на един нагледен пример можем да разберем как от двумерна периодична решетка се получава едномерна квазипериодична структура. За целта разглеждаме квадратна решетка и начертаваме права, която сключва с линиите на тази решетка ъгъл θ с ирационален тангенс. Начертаваме и ивица с ширина δ от двете страни на пра-



Единичен квазикристал от сплав на алуминий, мед и желязо

вата и проектираме възлите на квадрантната решетка, лежащи във вътрешността на ивицата, върху успоредна на нея права. Пресмятанията показват, че при $\tan \theta = \varphi$ и подходящ избор на δ получените по този начин точки се намират една от друга на две възможни разстояния – интервалите a и b , като $a/b = \varphi$. Редуването на двата интервала не е периодично, а представлява едномерен аналог на двумерната мозайка на Пенроуз. Такава квазипериодична поредица от точки стои в основата на едномерното моделиране на квазикристалите.



Получаване на едномерна квазипериодична поредица от точки от квадратна решетка

Какви са свойствата на квазикристалите и намират ли те практически приложения?

Получените от Шехтман квазикристални образци са устойчиви при стайна температура, но при 350°C започва преход в кристално състояние. От друга страна, някои метални стъкла при подходяща термична обработка преминават в квазикристално състояние. Има една сплав от магнезий, алуминий и цинк, която в зависимост от скоростта на охлаждане на стопилката може да образува или стъкло, или квазикристал, или кристал. Тези примери потвърждават представата за квазикристалите като свързващо звено (с необикновена високоорганизирана микроструктура) между стъклата и кристалите. Техните физически свойства са също така необикновени, както е структурата им.

Едно от най-интересните и неочаквани свойства на квазикристалите, които са сплави с преобладаващо съдържание на метали, е **извънредно високото им електрично съпротивление**. При много ниски температури те се държат като изолатори. С повишаване на температурата съпротивлението им намалява. Например съпротивлението на висококачествен квазикристал от алуминий, паладий и рений при $T = 0,5\text{ K}$ е около $10^9 - 10^{10}$ пъти по-голямо, отколкото на чистия алуминий, а при нагряване намалява, като при стайна температура е около 200 пъти по-малко от нискотемпературната си стойност. Това прави квазикристалите особено интересни за термометрията.

Неочаквано за метални сплави поведение показва и **топлопроводността**. При стайна температура теплопроводността на някои квазикристални сплави е с около два порядъка по-ниска, отколкото на алуминия, и е равна почти на половината от тази на един от най-добрите изолатори – минерала циркон.

Други интересни и перспективни за приложения свойства са тяхната **голяма твърдост и механична устойчивост, високи**



Скалният отломък от Чукотка

антикорозионни качества, нисък коефициент на триене, слабо мокрене. Поради голямата им крехкост при стайна температура обаче квазикристалните сплави се използват предимно като покрития. Те са особено перспективни за покрития на цилиндрите и буталата на двигатели с вътрешно горене поради съчетанието на ниско триене, висока твърдост и висока корозионна устойчивост. Доказана е биологичната съвместимост на квазикристалните материали, която, заедно с останалите им свойства, ги прави много подходящи при имплантиране като покрития на метални части, използвани в хирургията и протезирането. Комбинацията от висока твърдост, слабо мокрене и ниска топлопроводност прави тези материали много подходящи за покрития на готварски съдове – храната не прилепва към дъното на съда, почистването е лесно и без надраскване, липсват химични взаимодействия. Разработена е технология за нанасяне на такива слоеве с дебелина до 1 мм.

При високи температури (над 600 – 700°C) квазикристалните покрития стават **свърхпластични**. Антикорозионните и свърхпластични топлинни екрани могат да намерят приложение в самолето- и ракетостроенето.

Не липсват и предизвикателства пред практическите приложения – основната трудност е създаването на промишлени ко-

личества от технологично доброкачествени квазикристални материали.

А гали могат да се намерят квазикристални образци в природата?

Първите изследвания на най-богатите в света сбирки от естествени минерали не дават очаквания резултат. Едва през 2007 г. от Университетския музей във Флоренция идва първият сигнал. В музейната сбирка има минерал „хатиркит“, постъпил през 1990 г., с произход от планините Коряк в Чукотка, Далечния изток на Русия. Как минералът е попаднал във Флоренция? В продължение на една година се води съдебно следствие, което отвежда учения до 1979 г. Оказва се, че тогава руският геолог В. Крячко е изпратен да търси залежи от платина в тинестите околности на р. Хатирка в Чукотка. Той не намира платина, но донася „няколко скални отломъка с метални фази“. Щайнхардт и италианският му колега Бинди (Bindi) от Университета във Флоренция откриват квазикристална структура в едно от тези скални парчета. Щайнхардт предполага, че това парче е от метеорит с много древен произход. По-нататъшните изследвания потвърждават неговото предположение. През 2010 г. голям екип от учени провежда експедиция в Чукотка, организирана от Бинди и Щайнхардт. Като преодолява много трудности и изпитания и промива повече от един тон утаечни скали, екипът намира още десетина квазикристални образци.

Кога идва признанието?

И така, с течение на годините се натрупва огромен брой публикации от много учени върху резултатите от различни експериментални, теоретични и приложни изследвания, свързани със структурата, моделирането, свойствата и приложенията на квазикристалите, открити от Шехтман. В лабораторни условия са получени стотици видове квазикристални материали с различен химичен състав и възможности за различни приложения. Издадени са книги, квазикристалите влизат и в учебниците, заявени са патенти,



Даниел Шехтман

провеждат се международни научни конференции. Намерени са и са изследвани природни квазикристални образци.

Но едва на 5 октомври 2011 г. идва голямото международно признание за първооткривателя. Почти 30 години след получаването и изследването на първите образци Даниел Шехтман става носител на Нобелова награда за химия „за откриването на квазикристалите“. Заг това формално определение от четири думи обаче стоят години на скептицизъм, неразбиране и отхвърляне от страна на голяма част от научната общност, но за Шехтман това са и години на упорит труд и отстояване на резултатите, в които е убеден. Неслучайно на един слайд от Нобеловата му лекция се вижда част от стих 4 на Псалм 22 от Стария завет:

„Да тръгна и по долината на смъртната сянка, няма да се уплаша от злото...“

А запитан в едно интервю, на какво се е научил от своите научни битки, Шехтман отговаря:

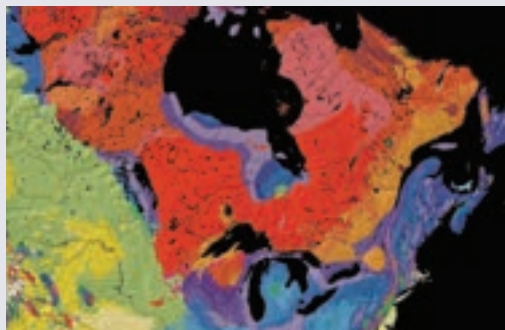
„Целеустременост. Ако получите резултат, в който вярвате, борете се за него.“

Благодаря на доц. д-р Богдан Рангелов за предоставената снимка от електронен микроскоп и за техническото оформяне на фигурите.

ЛЮБОПИТНО

Най-старата вода на земята

Земните пластове, дори на големи дълбочини, са в постоянно движение. Въпреки това в земната кора има места, които са съхранили в скални образувания резервоари, в които се съдържа вода отпреди милиони години. До неотдавна се приемаше, че най-старата вода в дълбочините на Земята е отпреди 25 милиона години. Намира се в една южноафриканска мина и е доказано, че дори съдържа някакъв вид микроорганизми, които могат да живеят без кислород в пълно отсъствие на светлина.



Картата показва възрастта на скалите в различни региони на Северна Америка. Участъците, оцветени в червено, където учените са намерили най-старата вода, са се формирали преди 2,7 милиарда години

Авторитетното научно списание „Найчър“ публикува през май 2013 г. статия от Грег Холанд (Greg Holland) и сътрудници за техни изследвания върху възрастта на водата, намерена на дълбочина от 2,4 км в една канадска мина, провинция Онтарио, в скална маса на медно-цинкови руди. Намерената във формирал се в скалата резервоар вода съдържала освен водород, азот и метан, също и определени количества от благородните газове неон, аргон и ксенон. По съотношението на количествата на изотопите на всеки от тези елементи изследователите установяват възрастта на намерената от тях вода. Оказало се, че водата е престояла в затвореното пространство около 2,7 милиарда години.

По Nature