

# Kvázikristályok és közelítő szerkezeteik<sup>1</sup>

Botlik Bence - Gyűrűs Boldizsár - Herczeg Donát<sup>2</sup>

ELTE Apáczai Csere János Gyakorlógimnázium és Kollégium; 10.A osztály

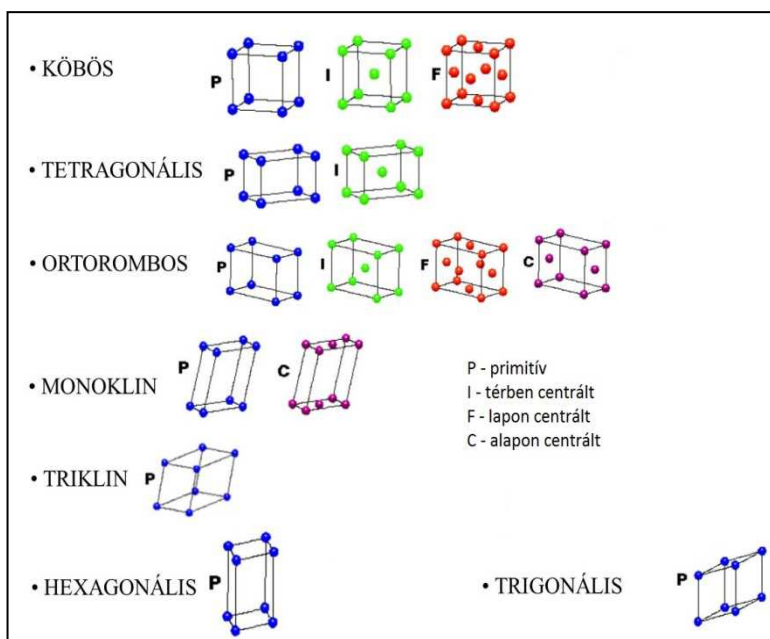
Témavezető: dr. Bartók-Pártay Albert, Leverhulme Early Career Fellow,  
Department of Engineering, University of Cambridge;

Konzulensek: Sparingné Köves Ildikó, Sebő Péter

## I. Kristálytani összefoglaló<sup>3</sup>

Kristályokkal a krisztallográfia, vagy más néven a kristálytan tudományága foglalkozik. A hagyományos definíció szerint kristálynak azokat a szilárd halmazállapotú anyagokat nevezük, amelyek belső szerkezete rendezett, bennük a különböző entitások (atomok, molekulák, ionok) periodikusan helyezkednek el. A kristály alapegysége a kristályrács, amely elvileg felépíthető a legkisebb ismétlődő egység, az elemi cella három térirányba való eltolásával. Ez az eltolási (transzlációs) szimmetria egyértelmű jele a periodicitás meglétének.

Hét elemi kristályrendszer létezik, ezek a köbös (szabályos), tetragonális, (orto)rombos, monoklin, triklin, hexagonális, trigonális (romboéderes) típusok. Ez az elemi cella alakjára vonatkozik, és számos fizikai tulajdonság ebből adódik. Ezen belül 14 alosztály, és még számos egyéb változat létezik. Jellemzi még az elemi cellát az is, hogy benne hogyan helyezkednek el a részecskék; ez alapján megkülönböztetünk primitív, térben centrált, lapon centrált és alapon centrált fajtákat. A pontok az 1. ábrán az elemi entitások középpontjának elhelyezkedésének egy lehetséges fajtáját mutatják, az adott típusra vonatkozóan.



1. ábra; A hét elemi kristályrendszer, különböző centráltságokkal {1}

<sup>1</sup> Jelen munka csak a forrás megjelölésével használható fel.

<sup>2</sup> botlikben@gmail.com; gyurusboldizsar@icloud.com; mondonat@gmail.com

<sup>3</sup> Ajánlott irodalom: Veszprémi T. (2011): *Általános kémia*, Akadémiai Kiadó, Bp.; 5.1.3.1-5.1.3.7 fejezet; Náray-Szabó G. (2013): *Kémia*, Akadémiai Kiadó, Bp; 4.1.6. fejezet - Röntgendiffrakció; Hargittai I. (1983): *Szimmetria, egy kémikus szemével*, Akadémiai Kiadó, Bp.

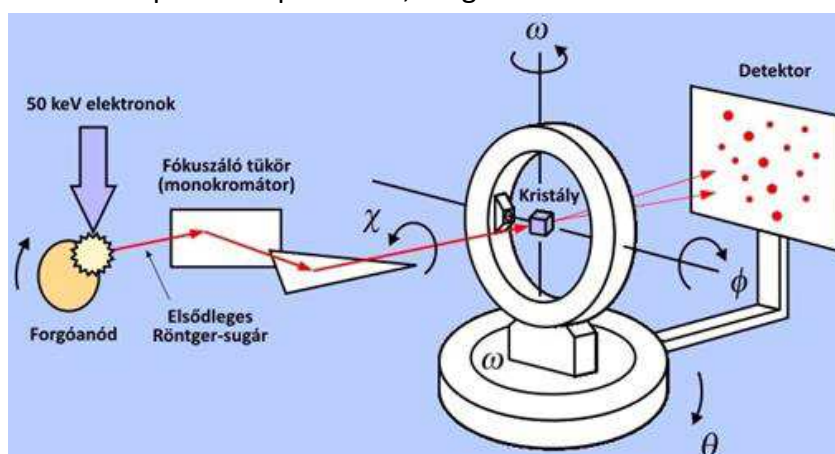
A kristályra további számszerű értékek jellemzőek, ilyenek például a rácscellaméret, amely a rácspontok távolságát jelenti, vagy a koordinációs szám, amely megmutatja, hogy egy részecskét hány másik vesz körül közvetlenül (egyenlő távolságra). Ez utóbbi a részecskék térkitöltésével korrelál, míg az előbbi (adott körülmények között) az anyagi minőségre jellemző érték, hasonlóan, mint a kristály lapjai által bezárt szögek nagysága (szögtörvény). Ez pedig azt is jelenti, hogy egy tökéletes, makroszkopikus egykristály megjelenése, alakja (morfológiája) szigorú szabályok által meghatározott. Ez a fajta szabályosság jól megfigyelhető természetes eredetű, csiszolatlan kristályokon, ám van, hogy a rendszer annyira eltorzult, és olyan sok benne a kristályhiba – ún. diszlokáció –, hogy látszólag rendezetlen rendszerről van szó, pedig lokális szabályosság itt is megfigyelhető, vagy a makroszkopikus kristály kisebb-nagyobb méretű egykristályokból áll össze (2. ábra).

A fentebb említett centráltság csak a fő irányvonalát adja meg az elemi cellán belül a részecskék elhelyezkedésének. Például, a térben centrált köbös elhelyezkedés mind-



össze annyit határoz meg, hogy ha az elemi cella egy csúcsában található részecske, akkor a középpontjában is van. Ezen felül is léteznek viszont szabályok az elrendeződésre: 230-féle tércsoport létezik, amelyek ezeket a szabályokat határozzák meg – így például, hogyha bizonyos koordinátánál található részecske, akkor hol kell még lennie, illetve egyáltalán hol lehet az elemi cellán belül –, az ezt számszerűsítő értékek az ún. Wyckoff-pozíciók. [10]

Az alapján, hogy milyen entitás szerepel a rácspontokon, megkülönböztetünk molekularácst, ahol a részecskék molekulák, a rácscsoporthoz pedig másodlagos kölcsönhatások (diszperziós, dipól-dipól kölcsönhatás, hidrogénkötés). Atomrácokban kovalens kötések összekapcsolt atomok (vagy atomcsoportok) vannak a rácspontokon. A fémrác lényege, hogy delokalizált elektronok tartják össze a rácspontokon rezgő fémionokat. Ionrácokban pedig az ellentétes elektromos töltésű kationok és anionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás tartja össze a rácst. Ebben az esetben megkülönböztetünk alrácokat a kationokra és az anionokra vonatkoztatva.



3. ábra; A röntgendiffrakció folyamata [2]

Az azonos összetételű, de különböző kristályrács típusú módosulatoknál polimorfia (elemek esetében allotrópia), míg a különböző összetételű, de hasonló kristályszerkezetű anyagoknál izomorfia jelentkezik.

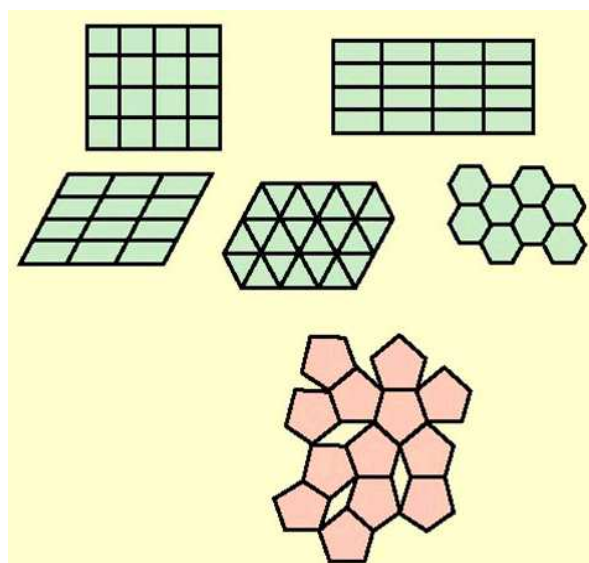
A kristályok szerkezetének legfontosabb vizsgálati módszere a röntgendiffrakció (diffrakció = elhajlás), vagy más néven röntgenkristallográfia. A módszer elvi vázlata a 3. ábrán látható; ez azon alapul, hogy a kristályra monokromatikus (csak egyféle hullámhosszú) röntgensugarakat bocsátanak, amelyek egy része már külsőbb rétegekről visszaverődik, míg másik részük mélyebben behatol a kristályba, és csak belsőbb rétegek részecskéiről verődik vissza. Az eltérő úthossz fáziskülönbséget okoz a hullámokban, amelyek kilépve interferálnak (erősítés vagy gyengítés) egymással, és az így keletkező interferenciakép detektálható. A detektáló ernyőn ezek következtében sötétebb és világosabb foltok rajzolódnak ki, ezt nevezük diffraktogramnak. A foltok területének és elhelyezkedésének elemzésével következtethetünk a rácsállandókra és a belső, mikroszkopikus szerkezetre is (de pontosan megállapítani ezeket igen nehéz feladat, és számítógépes analízist igényel, különösen bonyolultabb kristályrendszerek esetén).

## II. Szimmetriák; a kvázikristályok elméleti háttere és felfedezése

Könnyen belátható, hogy a sík nem tölthető ki hézagmentesen és átfedések nélkül minden alakzattal. Erre csak bizonyos forgási szimmetriákkal rendelkező alakzatok képesek; a szabályos sokszögek közül ennek a feltételnek mindössze a négyzet, téglalap, rombusz (bármely paralelogramma), a háromszög és a szabályos hatszög felelnek meg. Vagyis csak a 2-, 3-, 4- és 6-fogású forgási szimmetriával rendelkező alakzatok (ez az érték azt mutatja meg, hogy ha egy sokszöget a síkban  $360^\circ$ -kal elforgatjuk, hányszor kerül fedésbe az eredeti alakzattal).

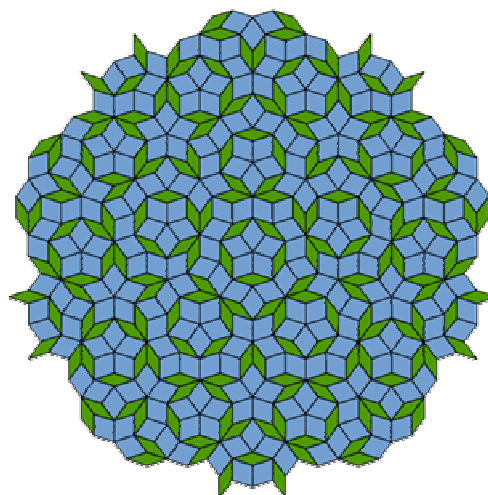
Ellenben, könnyen beláthatóan, például a szabályos ötszög nem alkalmas a sík hézag és átfedésmentes lefedésére (4. ábra). A hézag és átfedésmentes lefedés esetei mind periodikus parkettázások, vagyis van bennük olyan legkisebb egység, melyet a sík két irányába a bázisvektorral és annak egész számú többszöröseivel eltolva felépíthető belőlük az egész síkot lefedő rács. Ezekből következik (következne), hogy ez térben sem lehet másképp, és a háromdimenziós, valódi kristályok is csak ilyen forgási szimmetriákat mutathatnak.

Daniel Shechtman izraeli tudós 1982. áprilisában azonban megdöbbentő felfedezést tett. Hirtelen lehűtött, magas mangántartalmú alumínium-mangán ötvözeteket vizsgálva röntgenkristallográfiás módszerekkel azt tapasztalta, hogy az ötvözetben jelen lévő mikrokristályok tízes forgási szimmetriát mutatnak, amely a kristallográfia hagyományos alapelvei



4. ábra; Síkkitöltés különböző sokszögekkel

alapján közismerten tiltott szimmetria. Mikor azonban eredményeit publikálni akarta, azokat a tudományos folyóiratok eleinte nem voltak hajlandóak közölni, sokan kigúnyolták őt, és a kor egyik legnagyobb kémikusa, Linus Pauling is komolyan támadta Shechtman megfigyelését (úgy vélte, a kutató csak ikerkristályokat észlelt, és azt mondta „kvázikristályok márpedig nem léteznek, csak kvázikémikusok”). Alan L. Mackay – akkor még csak hipotézis szintjén – Shechtman felfedezése után öt hónappal, mikor arról még szinte senki nem tudott, a Magyar Tudományos Akadémián tartott előadást annak a lehetőségéről, hogy egyáltalán nem elvetendő ötlet, hogy kristályok világában is létezhet ötös szimmetria, amennyiben ikozaéderes fázisokat képzelünk el (később ez a róla elnevezett, Mackay-féle ikozaéder tette őt híressé). Shechtman csak két évvel ezután, társ-szerzőkkel együtt tudott megjelentetni egy olyan közleményt, mely méltó volt a felfedezés jelentőségéhez. Ez hatalmas érdeklődést váltott ki, tanulmányok ezrei követték a bejelentést. Az idő során aztán egyre többen kezdtek foglalkozni a kérdéskörrel, és így egyre több és több kvázikristályt fedeztek fel különböző ötvözetekben (2009-ben természetes eredetűt is), és a további vizsgálatokkal illetve az elméleti háttér kidolgozásával egyértelművé vált Shechtman igaza, aki munkásságáért 2011-ben megkapta a kémiai Nobel-díjat. [1][7][8]



5. ábra; Penrose-parkettázás egy részlete {3}

Már az 1960-as években felvetődött a kérdés, hogy lehet-e olyan bizonyítottan aperiodikus csempehalmazt találni, amely hézagmentesen kitölti a síkot. Az első ilyen 1966-ban fedezték fel, és több mint 20 000-féle csempeből állt. Később ez a szám százas, majd tízes nagyságrendre csökkent, igen sokan foglalkoztak a témával, különböző megközelítéseket alkalmazva. Sir Roger Penrose angol matematikus és elméleti fizikus 1977-ben bizonyítottan aperiodikus csempezést hozott létre kétféle csempeből, egy „vékonyabb” és egy „vastagabb” rombusz felhasználásával. Ezen két alapegység kapcsolódásának szabályai vannak (például soha nem alkothatnak paralelogrammát), melyeket később, a 80-as években olyan szintre fejlesztettek, hogy mindössze lokális szabályokat kell figyelembe



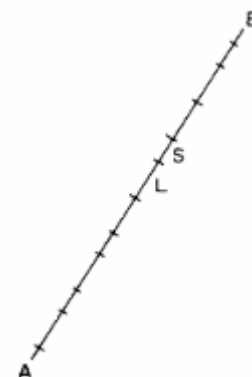
6. ábra; Egy minden térirányban aperiodikus térkitöltés modellje {4}

venni, azaz a csempezés egy bizonyos részletét egyértelmű módon lehet folytatni bármely irányban. Ez a Penrose-parkettázás nevet kapta, egy részlete látható az 5. ábrán. Erre jellem-

zó, hogy bár szabályos, hiányzik belőle az eltolási szimmetria, így a periodikusság is.<sup>4</sup> Azonban, egy tetszőlegesen kiválasztott rész véges tartományon belül valahol biztosan ismétlődni fog. [9][14]

Később a háromdimenziós Penrose-parkettázás (3D Penrose Tiling = 3D PT) kiemelkedően fontosnak bizonyult a kvázikristályok szerkezetének tanulmányozásában, megértésében. A 6. ábrán egy háromdimenziós aperiodikus parkettázás-modellrészlet látható.

A kvázikristályok olyan, szilárd halmazállapotú anyagok, melyek belső szerkezete rendezett, ugyanakkor nem periodikus. Forgási szimmetriájában megjelenhetnek a hagyományos kristallográfia által tiltott szimmetriák is (például leggyakrabban 5-, 10-, 12-fogású forgási szimmetriatengelyek). A pontos matematikai megfogalmazás szerint nincs translációs szimmetriájuk ( $n-1$ -nél több független térirányban, ahol  $n$  a dimenziók száma, amelyen a struktúrát vizsgáljuk, értelmezzük. Ebből az is következik, hogy a három dimenzióban értelmezett kvázikristályoknak lehet periodicitásuk két független térirányban (de nem szükségszerűen), a harmadikban azonban már nem. A szerkezet pontos matematikai leírása és értelmezése igen komplex feladat, és többféle megközelítés is létezik, de mindenképpen összetett számítógépes analízist igényel. A legelfogadottabb értelmezés a fent említett matematikai szabályból származik, ez a magasabb dimenziókból való projekció; eszerint a kvázikristályok sajátos, nemperiodikus szerkezete periodikus 5 vagy 6 dimenzióban értelmezve (a kvázikristály típusától függően). Ebből kifolyólag a szerkezet nem egyszerűen nemperiodikus, hanem kváziperiodikus. Vagyis vannak bizonyos szabályok, amelyek mindig érvényesek a szerkezetre nézve; ezeket egy ún. kváziperiodikus függvény írja le. A 7. ábrán látható egy vonal, amelyen a hosszú és rövid szakaszok kváziperiodikusan váltakoznak: ez formálisan egy egydimenziós kvázikristály-részletnek is tekinthető. [9][13][15]



7. ábra; Kváziperiodikus szakaszok

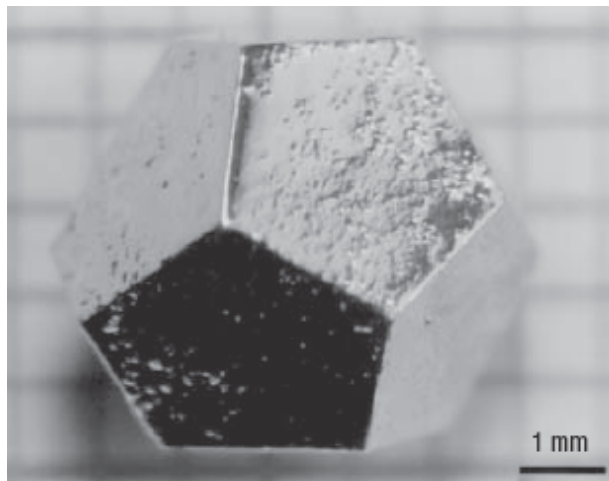
### III. Csoportosításuk, tulajdonságaik, felhasználásuk, kialakulásuk

A kvázikristályok csoportosítása történhet stabilitásuk alapján: megkülönböztetünk stabil és metastabil rendszereket. Az alkotóelemek száma alapján kétkomponensű (bináris) és többkomponensű kvázikristályokat (leggyakrabban három elemből állnak) különíthetünk el; egykomponensű jelenlegi tudásunk szerint nincs.

Fontosabb azonban belső szerkezetet figyelembe vevő csoportosítás. Ezen rendszerezés alapján léteznek poligonális (azaz sokszöges), illetve ikozaéderes kvázikristályok. Míg előbbiekben egy 8/10/12 fogású forgási szimmetriatengely van, és ezen tengely mentén periodikusak, de erre merőlegesen nem; addig utóbbiak minden irányban aperiodikusak.

<sup>4</sup> A továbbiakban a periodikusság (hacsak külön nem emeljük ki az eltérő jelentést) a translációs szimmetria meglétét jelenti.

Előfordulhatnak kvázikristályok az alumínium mesterségesen előállított ötvözeteiben, és egyéb ötvözetekben (például Al-Mn-Si, Al-Ni-Co, Al-Pd-Mn, Al-Li-Cu, Al-Mn, Zn-Mg-Ho, Cd-Ca, Cd-Yb, Ti-Mn) – bizonyos összetételek mellett. Ezen mesterséges anyagokon kívül meteoriteredetű és földi eredetű, természetes kvázikristályt is találtak már. A 8. ábrán egy Zn-Mg-Ho kvázikristály látható, dodekaédes formával. [12]



8. ábra; Egy dodekaédes morfológiájú Zn-Mg-Ho kvázikristály [5]

Előállításuk történhet meghatározott összetételű fémolvadékok nagyon gyors hűtésével (így nincs ideje szétválni a fázisoknak és mikrokristályokat alkotni), vagy amorf anyagok kristályosításán alapuló módszerekkel. Igen változatos tulajdonságokkal rendelkeznek: típustól és összetételtől függően többnyire rugalmasak, mindazonáltal kemények és jó kopásállósággal rendelkeznek. Általában elektromos szigetelők, de a körülményeknek megfelelően félvezetőkké, és szupravezetőkké válhatnak,

felhasználás szempontjából rendkívül kedvező adatokkal. Ezen kitűnő tulajdonságaiknak köszönhetően egyre több területen használják őket: bevonatok, védőfelületek kialakítására (akár a teflon helyettesítésére), precíziós műszerek gyártására, elektromos és mágneses szigetelőanyagként, rétegek szilárdságának növelésére, illetve radioaktív sugárzás felfogására. Széleskörű ipari használatuknak egyelőre viszont még gátat szab igen magas előállítási költségük. [12]

Kialakulásuk és annak feltételei még nem teljesen felderített téma, csak empirikus megfigyeléseink és azokból levont következtetések állnak rendelkezésre, a modellezéssel való előrejelzés szinte kivitelezhetetlen ebben az esetben, hiszen igen komplex rendszerekről van szó, amelynek nagy a kezdeti feltételekre való érzékenysége. Ennek demonstrálására vizsgáljuk a kadmium-ritkaföldfém rendszereket. Ezek közül csak a Cd-Yb rendszerben tudnak kialakulni kvázikristályok. Ismeretes továbbá, hogy a Cd-Ca rendszerben is létezik bináris kvázikristályos fázis. A kialakulás ebből adódóan vélhetőleg szoros kapcsolatban van a vegyértékelektron-szerkezettel: mindössze két ritkaföldfém, az Yb és az Eu ( $[Xe] 4f^{14} 6s^2$  illetve  $[Xe] 4f^7 6s^2$ ) kétvegyértékű a Ca-hoz hasonlóan; az Yb f-alhéja teljesen feltöltött, zárt, az Eu-é félig feltöltött. Így a vegyértékelektron-szerkezet komoly szerepet játszhat a kvázikristályképződésben, az Eu viszont mégsem alkot Cd-mal kvázikristályokat. A másik fő befolyásoló tényező feltételezhetőleg az atomsugár;  $r(Ca)=198$  pm, ez 4 pm-rel tér el  $r(Yb)=194$  pm-től; és 6 pm-rel  $r(Eu)=204$  pm-től. Látható, hogy igencsak esetleges a különbségekből való következtetés, hiszen a 6 pm-es atomsugárbeli különbség már elegendő ahhoz, hogy ne képződjön kvázikristály. Ez persze összefügghet az elektronszámmal is; az eurórium atomban mindössze 63 elektron van, míg az itterbium atomban 70. [3]

#### IV. Szerkezet, közelítések, modellezés

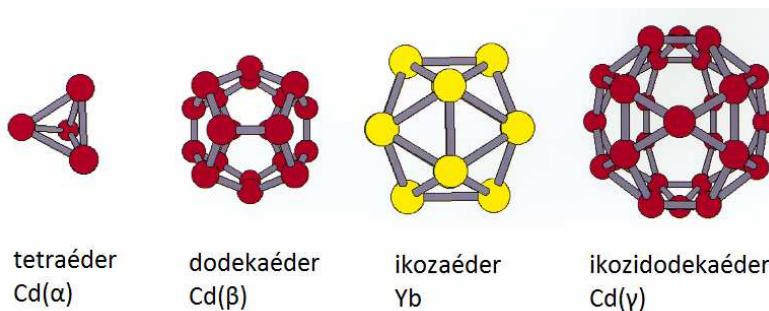
A kvázikristályok szerkezetének modellezése és vizsgálata, matematikai leírásukhoz hasonlóan igen nehéz feladat, illetve egy ma is kutatott terület. A belső struktúra tanulmányozására igen jó lehetőséget nyújtanak az ún. (köbös) kristályos közelítő szerkezetek. A kristályos közelítő szerkezet olyan fázis, amely hasonló vagy azonos összetételű, és elemi cellája olyan atomi elrendeződéseket tartalmaz, mint a kvázikristály, például ikozaédes klasztereket; ám mégis periodikus (hiszen van elemi cellája, jóllehet az igen sok atomot tartalmaz).

Projektünk elsődleges célja a Cd-Yb és Cd-Ca rendszerekben (e kettő nagymértékben hasonló) bizonyos összetételek mellett képződő kvázikristályok szerkezetének vizsgálata, modellezése volt, a közelítő struktúráikon keresztül. A Cd-Yb rendszer volt az elsőként felfedezett termodinamikailag stabil, kétkomponensű kvázikristály (Shechtman eredeti Al-Mn kvázikristálya metastabil volt, hőkezelés hatására könnyen átkristályosodott). A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura és T. J. Sato fedezték fel 2000-ben, indukciós kemencében készített  $Cd_{5,7}Yb$  összetételű olvadék Ar-atmoszféra alatti megszilárdításával (eljárásuk során Cd-Mg-ritkaföldfém rendszereket vizsgáltak, majd abból fokozatosan kihagyták a Mg-komponenst). A minta röntgendiffrakciós vizsgálata során megállapították, hogy abban 2-, 3- és 5-fogású forgási szimmetriatengelyek vannak, melyek arra utaltak, hogy abban kvázikristályos szerkezet alakult ki, hosszútávú ikozaédes renddel. A termodinamikai stabilitásról hőkezeléssel győződtek meg. [4]

A  $Cd_{5,7}Yb$  közelítő szerkezetének kitűnő a  $Cd_6Yb$  kristályos fázis, ugyanis diffrakciós képek jó egyezést mutatnak, összetételük hasonló, és rácsparamétereik aránya megfelel az elméletileg levezetett összefüggésnek. Ez egy igen bonyolult kristály, a belső struktúrájának szemléltetésére két mód is létezik.

Az egyik a klaszteres megközelítés, mely szerint a belső szerkezet felfogható úgy, mint

ikozaédes klaszterek térben centrált köbös elhelyezkedése, illetve a klaszterek közötti „szabad” Cd atomok,  $Im-3$  tércsoport szerinti elrendeződési szabályokkal. A klaszterek 66 atomot tartalmaznak, és a  $Cd_{54}Yb_{12}$  összetétellel jellemezhetők. Négy, egymásba illesz-

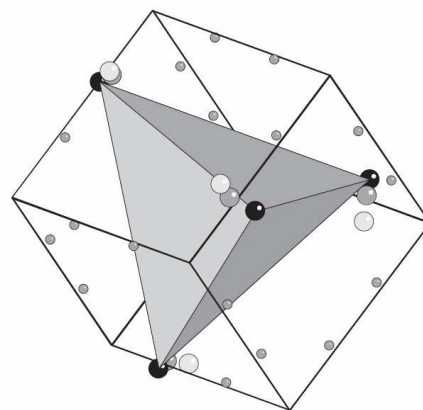


9. ábra; Klaszterek a  $Cd_6Yb$  fázisban, balról jobbra és bentről kifelé haladva [6]

kedő héjból állnak, melyeket rendre az Yb, Cd(α), Cd(β) és Cd(γ)-ok alkotnak (a görög betűk különböző ekvivalens pozíciókat jelölnek). [4][10]

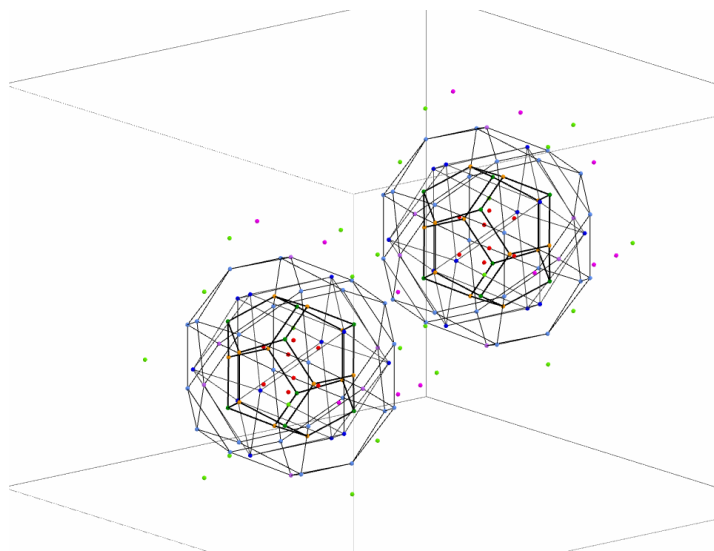
Az legbelső héj négy Cd(α) atomból áll, miközben nyolc atomi pozíció – 8 Cd(α) – helyezkedik el ebben kocka alakzatban, így a betöltöttségi faktor  $\frac{1}{2}$ ; a négy Cd torzult tetraédert formál. Ezen torzult tetraéderek orientációja még igen vitatott: számos lehetséges elhelyez-

kedés van a dodekaéderen belül, és még több, amennyiben vizsgáljuk az egymás melletti klaszterek orientációit és ezek kölcsönös befolyásoló hatását is. Ráadásul 110 K környékén egy fázisátalakulás is megfigyelhető a rendszerben: az addig rendezett klaszterorientációk szabályatlanná válnak, és egyre több olyan alakúvá torzult tetraéder jelenik meg, mely az előzetes modellezések alapján nem kedvezményezett (néhány lehetőséget jeleznek a pontok illetve a berajzolt tetraéder a 10. ábrán). [6]



10. ábra; A belső tetraéder néhány lehetséges orientációja szürke pontokkal jelölve, és a legkedvezőbb elrendeződés kirajzolva [7]

A második (a tetraédert bennfoglaló) héj 20 Cd atomból áll – 20 Cd( $\beta$ ) –, ezek egy szabályos dodekaédert formálnak. A harmadik héj 12 ikozaéderesen elhelyezkedő Yb atomból áll. Ezek szterikus okok miatt kiszorulnak a második héj Cd atomjai által alkotott ötszögek középpontjából, és kicsivel kijebbe helyezkednek el. A negyedik (legkülső) héj 30 Cd atomból áll – 30 Cd( $\gamma$ ) – melyek pontosan a harmadik héj által alkotott ikozaéder élleinek közepén helyezkednek el, ikozidodekaéderes alakban. Ha a 9. ábrán látható klasztereket egymásba toljuk, kirajzolódik, hogy a héjak milyen pontosan tudnak egymásba illeszkedni. [2]

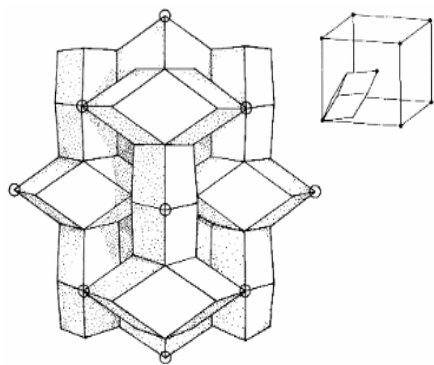


11. ábra; Két reális klaszter és a klaszteren kívüli kadmium atomok [8]

A kristály elemi cellája két ilyen klasztert tartalmaz; ráadásul az ideális (számított) adatokhoz képest torzulásokkal, vagyis a reális klaszter nem ugyanolyan, mint az ideális (a 11. ábrán látható két reális klaszter, a körülöttük elhelyezkedő további kadmium atomokkal együtt). Továbbá, a klaszterek nagy mérete miatt azok feldarabolódnak az elemi cellás kristálytani leírásban, így az elemi cella nem ilyen formában tartalmazza a klasztereket illetve a már említett „szabad” atomokat. A klaszteres forma akkor kapható meg, ha a legkisebb alapegység több eltoltját együtt vizsgáljuk (azaz egy véges kristályrácstarabot).

A másik a romboéderes megközelítés. A 3D PT két alkotóelemből áll: ezek a kiszélesedő romboéder (prolate rhombohedra; PR) és az összenyomott romboéder (oblate rhombohedra; OR). Ezeknek minden oldala rombusz, és minden élük hossza egyenlő. A 3D PT elrendeződés kialakításának első lépése kombinálni két PR-t és két OR-t egy





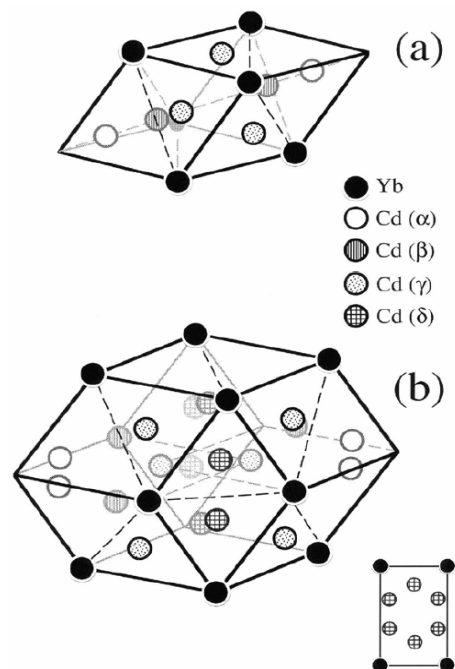
12. ábra; A rombdodekaédes közelítés elemi cellájának sematikus rajza {9}

(a klaszteres közelítéssel ellentétben itt nem teljesen ekvivalens pozíciók vannak azonos betűvel jelölve, mert itt ezeken belül még vannak alosztályok is). A valóságban az ideális szerkezet ebben az esetben is torzul, illetve bizonyos Cd helyek egyáltalán nem töltődnek be, mások betöltöttségi faktora csak 0.5. A  $\text{Cd}_6\text{Yb}$  esetében pedig – ellentétben például az ezzel több hasonlóságot is mutató  $\alpha$ -(Al-Mn-Si) kristállyal – az összenyomott romboéder (OR) atomi struktúrája is nélkülözhetetlen a szerkezet kialakításában. Ezek alapján a későbbiekben bebizonyosodott, hogy többféle atomi struktúrájú PR-nek és RD-nek kell léteznie a valós szerkezetben (a leggyakoribb változat a 13. ábrán látható). [2]

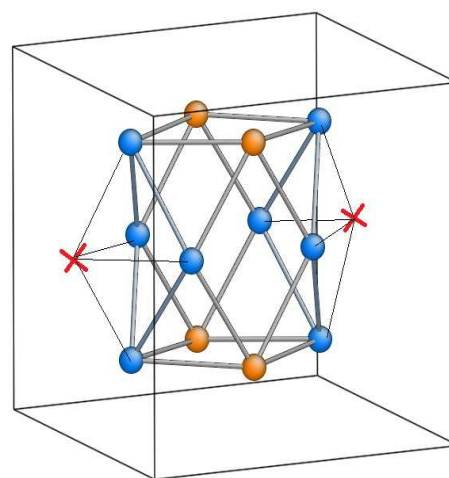
Természetesen a kristályunk szerkezete csak egyféle – mi mégis két, látszólag merőben eltérő megközelítést mutattunk be. A két modell között azonban meg tudjuk teremteni a kapcsolatot, ezt azonban a torzulások és penetrációk miatt nehéz meglátni és jól demonstrálni. A 14. ábrán látható a kétféle megközelítés legalapvetőbb kapcsolata; amennyiben a teljes szerkezetet nézzük, kirajzolódik egy torzult RD, melynek két csúcsa a látottakhoz hasonlóan „üres”. Azonban ha csak a gömböket nézzük, felfedezhetünk egy erősen torzult ikozaédert. Ennek analógiájára a többi klaszterszerkezet is felfedezhető a második megközelítésben, azonban minden reláció leírása igen nagy terjedelmet igényelne, így ettől itt eltekintünk.

rombdodekaéderré (rhombic dodecahedron; RD) – ez csak a romboéderek bizonyos mértékű penetrációjával lehetséges. Nyolc RD és hat PR kerül egy elemi cellába, meghatározott formációban, a 12. ábrán látható módon. [2][5]

Az idealizált  $\text{Cd}_6\text{Yb}$  struktúrában, ezen megközelítéssel az atomi helyeknek öt osztálya van: az Yb-hely, mely együtt jár néhány „lyukkal”, és négyféle típusú Cd-hely, amelyek rendre az  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  és  $\delta$  görög betűkkel vannak jelölve



13. ábra; Egy PR és RD, a szerkezetben leggyakrabban előforduló atomi elrendezés feltüntetésével {10}



14. ábra; Egy torzult ikozaéder és RD kapcsolata {8}

Projektünk során a szakirodalom alapján való szerkezetrajzolásokat GeoGebrával végeztük, míg saját szimulációinkat, illetve modellezéseinket az AtomEye nevű programmal. Ezen szimulációink során, melyekhez kiindulási adatokként a forrásban megjelölt cikkekből származó adatokat használtuk, megpróbáltuk relaxálni, azaz egy ún. Embedded Atom Model vagy más néven Glue Model nevű, atomi kölcsönhatásokat leegyszerűsítve vizsgáló, és ezek alapján egy erőteret szimuláló modell alapján a struktúrát az elméletileg legkedvezőbb energetikai helyzethez közelebb hozni. Azonban ez az erőter bizonyos körülmények között nem működött jól, egyenesen össze tud omlani. Így a cikkben ([6], P. Brommer, F. Gähler, M. Mihalkovi: Ordering and correlation of cluster orientations in  $\text{CaCd}_6$ ) leírtakkal szemben nem ugyanolyan eredményre jutottunk, amelyet témavezetőnk megerősített, így a cikk szerzőivel már felvettük a kapcsolatot a probléma megtárgyalása céljából.

Magának a kvázikristálynak a szerkezetét már sokkal nehezebb szemléletesen megmutatni (tekintve hogy nem periodikus), azonban elméleti síkon a legegyszerűbb megfogalmazás, hogy leírható különböző, a PR-hez és RD-hez hasonló, torzult szerkezeti elemek kváziperiodikus elrendeződéseként.

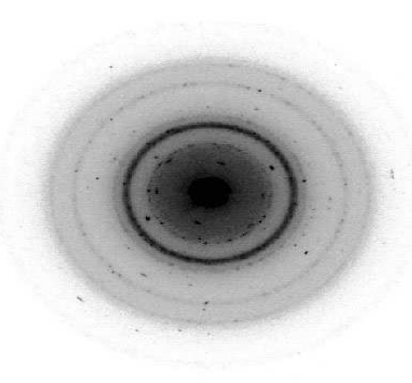
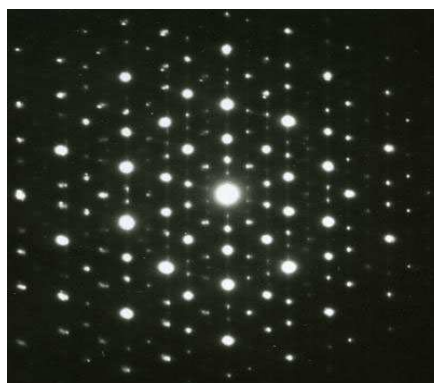
## V. A kristály modern értelmezése

A kristály már említett hagyományos definícióját azóta már pontosította a Nemzetközi Krisztallográfiai Unió, mégpedig úgy, hogy a diffrakciós kép alapján meg lehessen

ítélni, hogy a minta kristálynak tekintendő-e; ez alapján már a kvázikristályok is kris-

tálynak számítanak. Az új definíció szerint kristály az, ami ún. Bragg-diffrakciós képet alkot. Azaz, amelynek diffraktogramján diszkrét „pontok” jelennek meg. [9][11]

Téves az az értelmezés – amely egy már régen megállapított matematikai törvény félreértelmezéséből adódott, és a kvázikristályok felfedezéséig senki nem vitatta –, miszerint kizárólag belső szerkezetükben periodikus szilárd anyagok diffrakciós képén jelenhetnek meg diszkrét pontok. Valójában a majdnem teljesen periodikus – így a kváziperiodikus kristályok is – képesek erre, egyedül a szabálytalan, amorf anyagok nem. Ez látható a 15. ábrán, balra egy kvázikristály diffraktogramja, rajta diszkrét pontokkal, míg jobbra egy amorf anyagé, éles határok és diszkrét pontok nélkül. [9]



15. ábra; Különböző röntgendiffrakciós képek, balra egy kvázikristályé (ez a tízfogású forgási szimmetriából megállapítható), jobbra egy amorf anyagé

## VI. Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetet nyilvánítani iskolán belüli konzulenseinknek, Sparingné Köves Ildikó tanárnőnek és Sebő Péter tanár úrnak, akik jó tanácsokkal láttak el minket, és adminisztrálták az iskola felé haladásunkat. Köszönet illeti Pirity Tamás tanár urat, aki az informatikai részekben segített minket, és lendített át számos problémán. Végül, de nem utolsó sorban a legnagyobb köszönet témavezetőnknek, dr. Bartók-Pártay Albertet illeti, aki életre hívta a projektet, idejét nem sajnálva mindenben segített a munkánk során, hasznos szakirodalmakkal látott el, kérdéseinkre mindig készségesen részletes magyarázatot adott, és aki nélkül nem jöhetett volna létre projektünk.

## VII. Források

- [1] Shechtman, D. - Blech, I. - Gratias, D. - Cahn, J. W.: Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry; *Physical Review Letters*, vol. 53., 1984.
- [2] Takakura, H. - Guo, J. Q. - Tsai, A. P.: Crystal and quasicrystal structures in Cd-Yb and Cd-Ca binary alloys; *Philosophical Magazine Letters*, vol. 81., 2001.
- [3] Guo, J. Q. - Abe, E. - Tsai, A. P.: Stable icosahedral quasicrystals in binary Cd-Ca and Cd-Yb systems; *Physical Review B*, vol 62., 2000.
- [4] Tsai, A. P. - Guo, J. Q., - Abe, E. - Takakura, H. - Sato, T. J.: A stable binary quasicrystal; *Nature*, vol. 408., 2000.
- [5] Elser, Veit - Henley, Christopher L.: Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys; *Physical Review Letters*, vol. 55., 1985.
- [6] Brommer, P., Gähler, F., Mihalkovi, M.: Ordering and correlation of cluster orientations in  $\text{CaCd}_6$ ; *Philosophical Magazine*, 2010.
- [7] Hargittai István: A kvázikristály többé már nem kvázi...; *Magyar Kémikusok Lapja*, 66. évf., 12. szám, 2011.
- [8] Hargittai István: Újabb anyagtudományi Nobel-díj: Dan Shechtman és a kvázikristályok felfedezése; *Fizikai Szemle*, 11. szám, 2011.
- [9] dr. Tasnádi Tamás: Rend, rendezetlenség, szimmetriák című előadása (2015. SZEPTEMBER 25.)
- [10] Im-3 tércsoport Wyckoff-pozíciói  
[www.crysl.ehu.es/cgi-bin/crysl/programs/nph-wp-list?gnum=204](http://www.crysl.ehu.es/cgi-bin/crysl/programs/nph-wp-list?gnum=204)
- [11] Daniel Oberhaus: Quasicrystals are nature's impossible matter  
[motherboard.vice.com/read/quasicrystals-are-natures-impossible-matter](http://motherboard.vice.com/read/quasicrystals-are-natures-impossible-matter)
- [12] Princeton: Quasicrystals cikkei  
[www.phy.princeton.edu/~steinh/quasicrystals.html](http://www.phy.princeton.edu/~steinh/quasicrystals.html)

[13] Jcrystal: Quasicrystals, <http://www.jcrystal.com/steffenweber/qc.html>

[14] Enciclopedia Britannica: Quasicrystal  
[www.britannica.com/science/quasicrystal](http://www.britannica.com/science/quasicrystal))

[15] EnWikipedia: Quasicrystal  
[en.wikipedia.org/wiki/Quasicrystal](http://en.wikipedia.org/wiki/Quasicrystal))

### *Képek forrásai:*

{1} A slideshare.net-en lévő prezentációból kivett kép magyar nyelvre fordítva  
[www.slideshare.net/umairbukhari3/crystal-systems](http://www.slideshare.net/umairbukhari3/crystal-systems)

{2} [www2.sci.u-szeged.hu/inorg/MOMA/ch07s03.html](http://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/MOMA/ch07s03.html)

{3} [en.wikipedia.org/wiki/Penrose\\_tiling#/media/File:Penrose\\_Tiling\\_%28Rhombi%29.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/Penrose_tiling#/media/File:Penrose_Tiling_%28Rhombi%29.svg)

{4} [tenzorro.livejournal.com/8150.html](http://tenzorro.livejournal.com/8150.html)

{5} [upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Ho-Mg-ZnQuasicrystal.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Ho-Mg-ZnQuasicrystal.jpg)

{6} Tsai, A. P. - Guo, J. Q., - Abe, E. - Takakura, H. - Sato, T. J.: A stable binary quasicrystal;  
*Nature*, vol. 408., 2000.

{7} Brommer, P., Gähler, F., Mihalkovi, M.: Ordering and correlation of cluster orientations in  
CaCd<sub>6</sub>; *Philosophical Magazine*, 2010.

{8} Saját készítésű ábra

{9} Elser, Veit - Henley, Christopher L.: Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys;  
*Physical Review Letters*, vol. 55., 1985.

{10} Takakura, H. - Guo, J. Q. - Tsai, A. P.: Crystal and quasicrystal structures in Cd-Yb and Cd-Ca binary alloys; *Philosophical Magazine Letters*, vol. 81., 2001