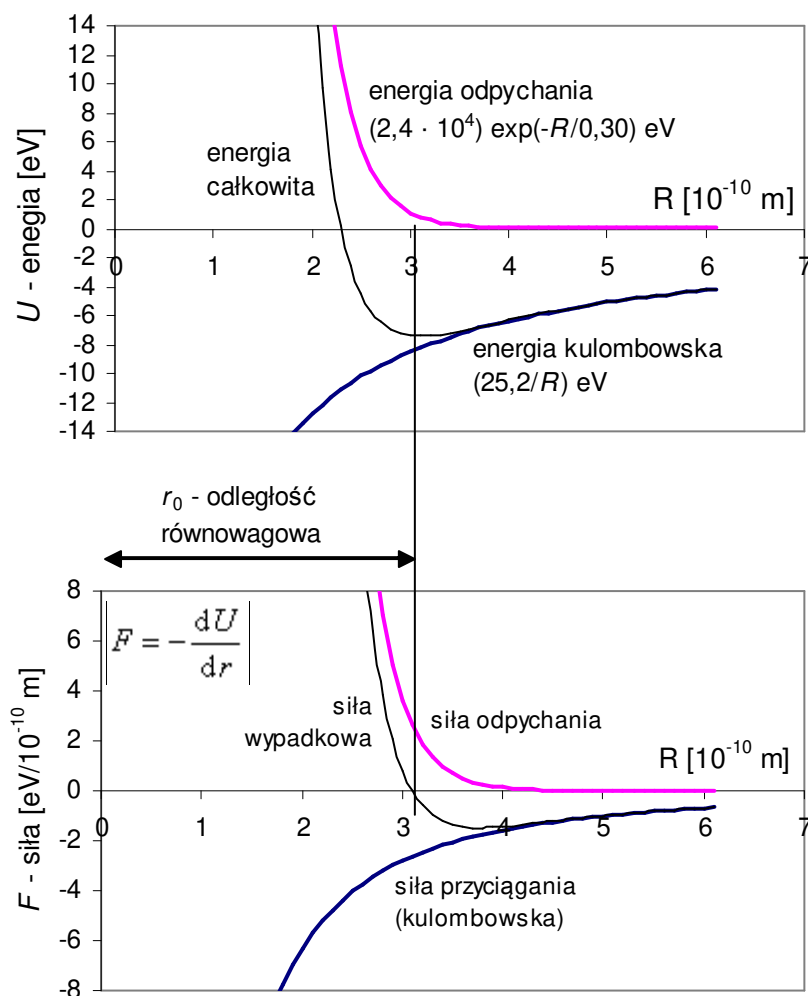


# Temat 1. Ciało stałe. Sieć krystaliczna doskonała. Symetrie kryształów.

## 1.1. Podstawowe pojęcia

### Definicja 1.1.

**Ciało stałe**, to ciało w którym atomy znajdują się w ustalonych pozycjach względem siebie, wyznaczając określoną sieć geometryczną. Dla ciał stałych można wprowadzić pojęcie *położeń węzłowych (równowagowych)*, wokół których atomy wykonują drgania. Ciało stałe pod wpływem niewielkich sił skręcających odkształca się sprężysto, tzn. posiada sprężystość postaci. Fizyka ciała stałego zajmuje się głównie kryształami.



**Rys. 1.1.** Wykres energii oraz siły przypadającej na cząsteczkę w kryształach KCl od odległości między jonami; zaznaczony jest udział energii kulombowskiej i energii odpychania. Na podstawie [2].

### Definicja 1.2

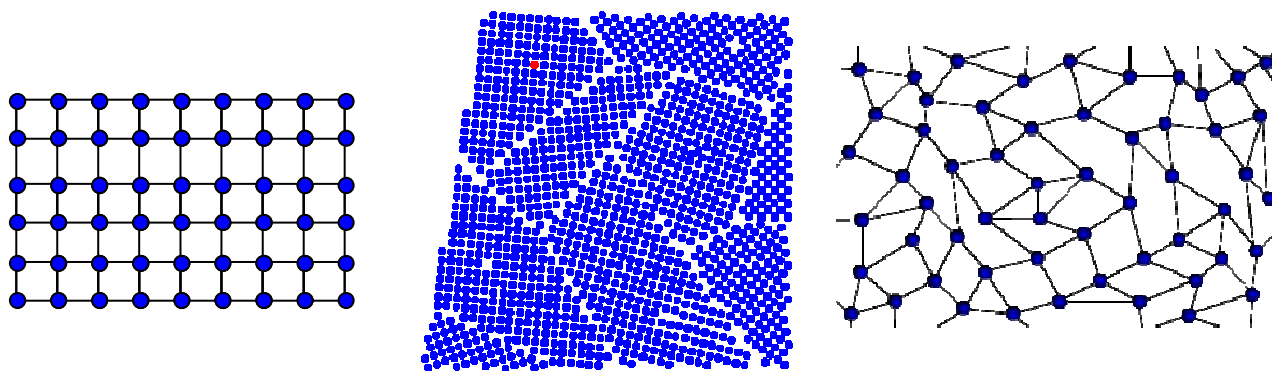
**Kryształ** – ciało, w którym położenia węzłowe atomów tworzą periodycznie uporządkowaną sieć geometryczną.

### Definicja 1.3

**Polikryształ** – rzeczywiste kryształy zwykle są zlepkiem monokryształów różniących się orientacją przestrzenną. W warstwie przejściowej między poszczególnymi monokryształami powstają liczne dyslokacje.

#### Definicja 1.4

**Ciało amorficzne** – ciało stałe niekryształiczne, tzn. ciało w którym nie występuje periodyczne uporządkowania dalekiego zasięgu. Możliwy jest pewien stopień uporządkowania krótkozasięgowego.



a). Struktura monokryształu.    b). Struktura polikryształu.    c). Struktura ciała amorficznego.

**Rys. 1.2.** Struktura ciał stałych o różnym stopniu uporządkowania.

#### Definicja 1.5

**Krytalografia** – nauka zajmująca się zastosowaniem matematycznych praw symetrii do opisu kryształów.

Istnienie periodycznego mikroskopowego uporządkowania początkowo było tylko hipotezą.

Przełomowe odkrycia:

- XVIII wiek – mineralodzy zauważyli, że wskaźniki opisujące kierunki wszystkich płaszczyzn kryształu są liczbami całkowitymi.
- Na początku XX wieku Max von Laue (1912) oraz William Henry Bragg i William Lawrence Bragg (1913) stworzyli podstawy badań mikroskopowej struktury kryształów na podstawie dyfrakcji promieni rentgenowskich na kryształach.

#### Definicja 1.6

**Sieć Bravais’go** (zwana także *siecią prostą*) określa charakter okresowego uporządkowania w przestrzeni powtarzających się elementów strukturalnych kryształu. Elementami tymi mogą być pojedyncze atomy, grupy atomów, molekuły, jony, itp. Istnieją dwie równoważne definicje sieci Bravais’go:

1. Sieć Bravais’go jest dyskretnym, nieskończonym zbiorem punktów przestrzeni, uporządkowanych w ten sposób, że przy obserwacji układu z dowolnego należącego doń punktu  $\mathbf{R}$  wzajemne rozmieszczenie punktów układu i jego orientacja są zawsze takie same.
2. Trójwymiarowa sieć Bravais’go jest zbiorem tych wszystkich punktów przestrzeni, których wektory wodzące mają postać:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.1)$$

gdzie współczynniki  $n_1, n_2, n_3$  przybierają dowolne wartości całkowite, natomiast  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  są dowolną trójką wektorów nie leżących w jednej płaszczyźnie. Wektory  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  nazywamy *wektorami prymitywnymi/podstawowym/bazowymi sieci*.

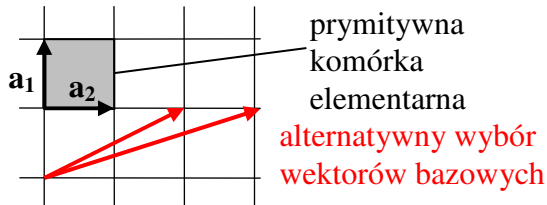
Istnieją trzy rodzaje przekształceń symetrii kryształu przeprowadzających strukturę krystaliczną samą w siebie:

- 1) translacja,
- 2) przekształcenia ze stałym punktem sieciowym, tzn. obroty wokół osi, odbicia względem płaszczyzny, inwersja ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ).
- 3) kombinacje przekształceń typu 1 i 2.

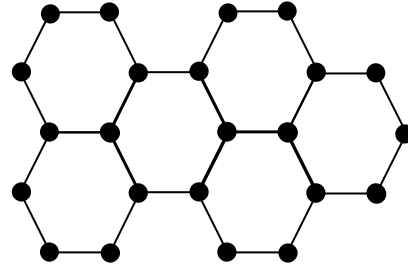
Dwuwymiarowa sieć Bravais'go

Przykłady:

- Prosta sieć kwadratowa – sieć Bravais'go rozpięta na dwóch prostopadłych wektorach  $\mathbf{a}_1$  i  $\mathbf{a}_2$  o równej długości
- Wierzchołki sześciokątów w strukturze „plastra miodu” **nie** tworzą płaskiej sieci Bravais'go.



Rys. 1.3. Prosta sieć kwadratowa.



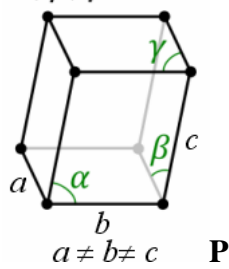
Rys. 1.4. Struktura plastra miodu.

Dla dowolnej sieci Bravais'go istnieje nieskończenie wiele układów wektorów bazowych, na których można rozpiąć sieć. Najczęściej wybiera się je tak, by miały najmniejszą długość spośród wszystkich możliwych trójek wektorów.

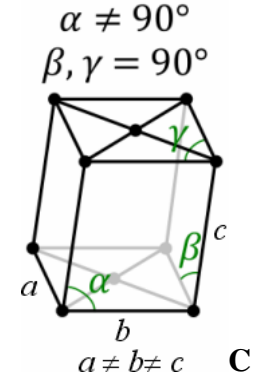
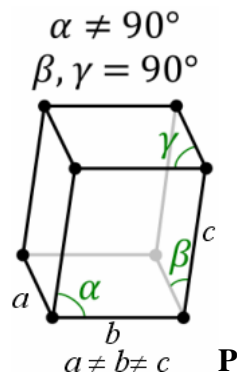
Trójwymiarowa sieć Bravais'go

Istnieje siedem układów wektorów bazowych sieci Bravais'go, które generują 7 układów krystalograficznych. Uwzględnienie możliwości centrowania ścian i objętości komórek rozpiętych na tych wektorach prowadzi do skonstruowania 14-tu możliwych sieci Bravais'go. Tylko niektóre rodzaje centrowania są użyteczne dla danego układu wektorów bazowych – przykładowo układ tetragonalny centrowany w podstawie jest równoważny jest równoważny prymitywnej sieci tetragonalnej o mniejszej komórce elementarnej.

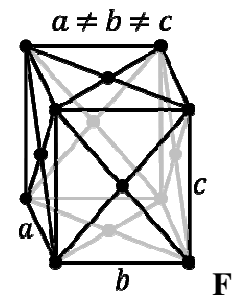
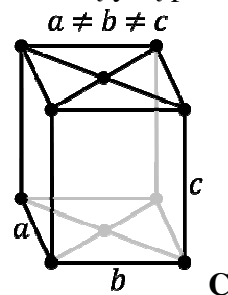
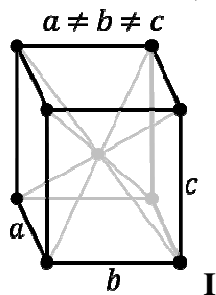
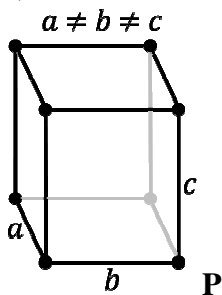
1) układ trójskośny (*ang.* triclinic)  
 $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$



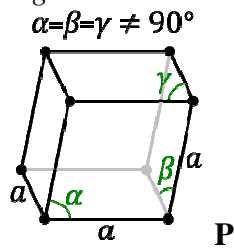
2) układ jednoskośny (*ang.* monoclinic)



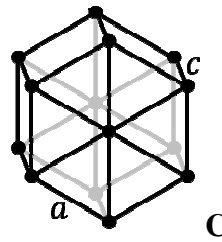
3) układ rombowy (*ang.* orthorhombic) – wszystkie kąty są proste.



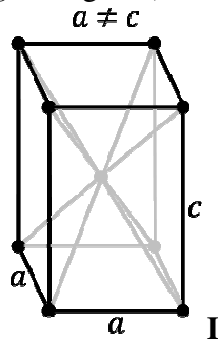
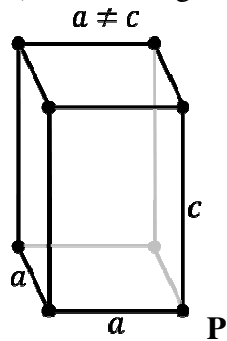
4) układ trygonalny / romboedryczny  
(ang. rhombohedral)



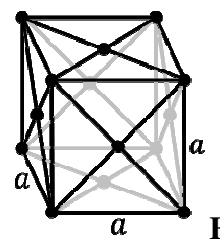
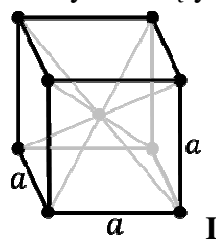
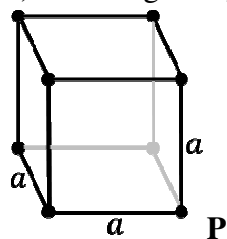
5) układ heksagonalny (ang. hexagonal)



6) układ tetragonalny (ang. tetragonal) – wszystkie kąty są proste.



7) układ regularny (ang. cubic) – wszystkie kąty są proste.



**Rys. 1.5.** Czternaście trójwymiarowych sieci Bravais'go. Oznaczenia:

P – komórki proste,

I – komórki centrowane w objętości,

F – komórki centrowane ściennie,

C – komórki centrowane w podstawie.

Oznaczenia angielskie stosowane dla układu regularnego:

SC – simple cubic,

BCC – body centered cubic,

FCC – face centered cubic.

Definicja 1.7

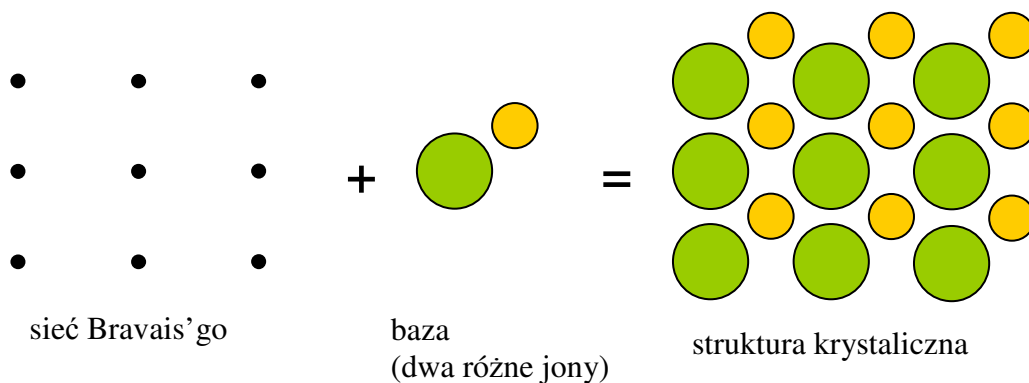
**sieć złożona** lub **sieć z bazą** – opis położenia atomów w kryształach wymaga umieszczenia powtarzalnej grupy atomów w każdym węzle sieci Bravais'go. W **sieci prostej** na jeden węzeł sieci przypada jeden atom.

Definicja 1.8

**baza atomowa** – jeden atom lub grupa atomów przyporządkowana do każdego węzła sieci Bravais'go.

Definicja 1.9

**struktura krystaliczna** = sieć Bravais'go + baza atomowa.



**Rys. 1.6.** Struktura krystaliczna powstająca przez dodanie bazy do każdego węzła sieci Bravais'go.

Definicja 1.10

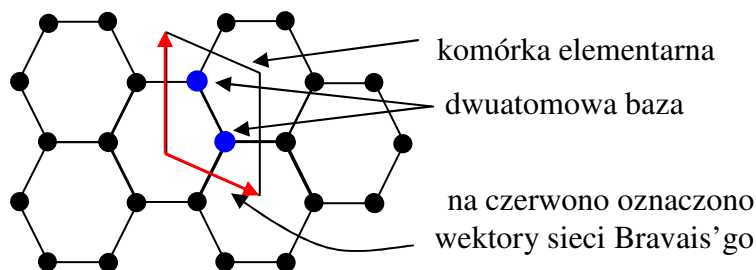
**Komórka elementarna/prymitywna** – w wyniku translacji o wszystkie wektory danej sieci Bravais'go wypełnia całą przestrzeń bez luk i nakrywania się. Komórka elementarna jest komórką o najmniejszej objętości. Na komórkę elementarną przypada zawsze jeden węzeł sieci. Komórka elementarna nie musi być równoległościanem, nie musi też zawierać węzłów sieci w swych wierzchołkach. Wybór komórki elementarnej nie jest jednoznaczny.

Definicja 1.11

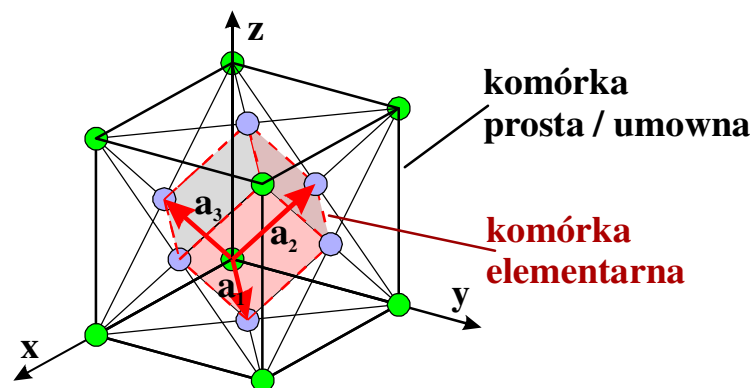
**Oczywista komórka elementarna/prymitywna** – jest zawsze równoległościanem zbudowanym z podstawowych wektorów translacji  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  sieci Bravais'go, tzn. jest zbiorem punktów postaci:

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.2)$$

gdzie  $x_1, x_2, x_3 \in [0; 1]$ .



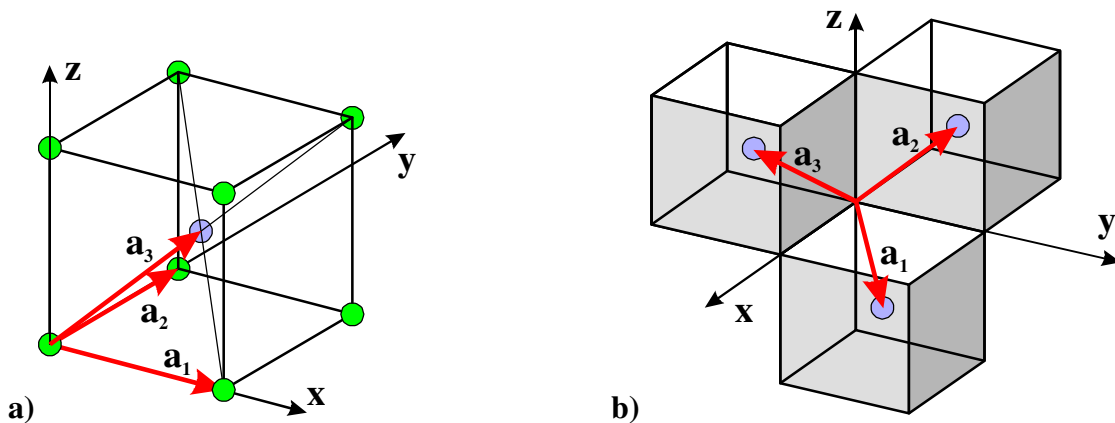
**Rys. 1.7.** Jeden z możliwych wyborów komórki elementarnej w płaskiej strukturze typu „plaster miodu”.



**Rys. 1.8.** Jeden z możliwych wyborów wektorów prymitywnych w regularnej sieci płasko centrowanej FCC. Jeśli wyjściową sieć regularną generują wektory  $a\mathbf{x}, a\mathbf{y}, a\mathbf{z}$ , to jako wektory prymitywne można wybrać:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\mathbf{x} + \mathbf{y}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\mathbf{y} + \mathbf{z}),$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\mathbf{x} + \mathbf{z}).$$



**Rys. 1.9.** Dwa z możliwych sposobów wyboru wektorów prymitywnych w regularnej sieci centrowanej objętościowo BCC. Jeśli wyjściową sieć regularną generują wektory  $a\hat{x}$ ,  $a\hat{y}$ ,  $a\hat{z}$ , to jako wektory prymitywne można wybrać: (a)  $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$ ,  $\mathbf{a}_2 = a\hat{y}$ ,  $\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$  albo (b)  $\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$ ,  $\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ ,  $\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$ .

Definicja 1.12

**Liczba koordynacyjna** – liczba najbliższych sąsiadów jednego punktu sieci Bravais’go. Ze względu na okresowość sieci każdy punkt ma taką samą liczbę najbliższych sąsiadów. Przykładowo prosta sieć regularna ma liczbę koordynacyjną równą 6, w strukturze FCC liczba koordynacyjna wynosi 12, w strukturze BCC wynosi 8.

Definicja 1.13

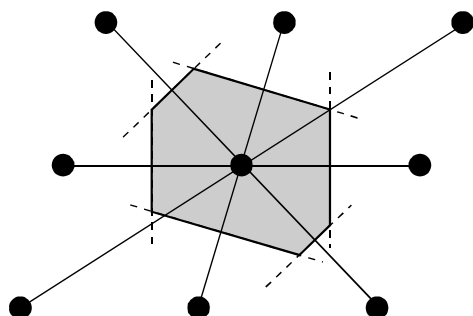
**stałe sieci** – rozmiary komórki elementarnej.

Wadą komórki prymitywnej zbudowanej na wektorach sieci Bravais’go jest brak pełnej symetrii sieci.

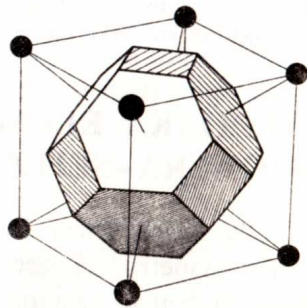
Definicja 1.14

**komórka elementarna Wignera-Seitza** – komórka, która dobrze odzwierciedla symetrię sieci i zawiera zawsze tylko jeden węzeł.

Budowa: ustalony węzeł sieci łączy się ze wszystkimi jego sąsiadami (nie koniecznie najbliższymi), a otrzymane odcinki przepoławia się płaszczyznami normalnymi. Fragmenty tych płaszczyzn łącząc się tworzą wielościan, w środku którego znajduje się wybrany węzeł.



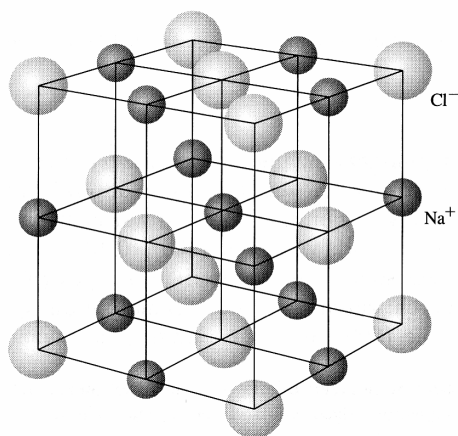
**Rys. 1.10.** Przykład budowy komórki Wignera-Seitza dla dwuwymiarowej sieci ukośnej.



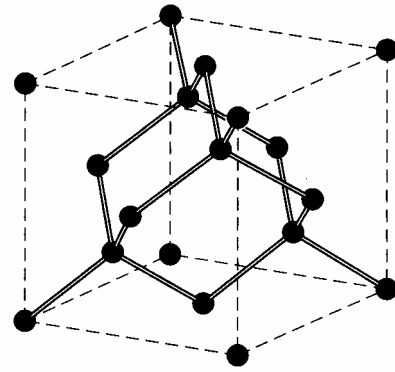
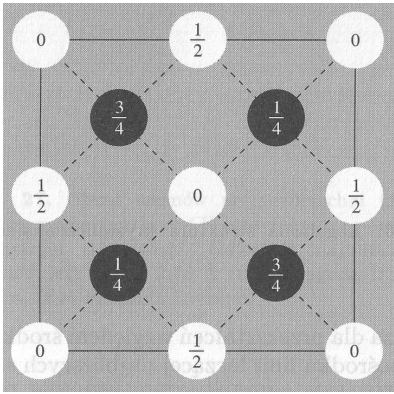
**Rys. 1.11.** Komórka Wignera-Seitza sieci BCC w kształcie ośmiościanu ściętego (14 ścian). Otaczający sześciian jest komórką umowną z punktami sieciowymi we wszystkich wierzchołkach i w jednym punkcie w środku sześcianu (nie pokazany na rysunku) [1].

Niektóre struktury krystaliczne są na tyle często spotykane, że otrzymały nazwy wywodzące się od najpopularniejszych przedstawicieli. W szczególności są to:

- Struktura chlorku sodu (Rys. 1.12) – sieć regularna centrowana powierzchniowo. Jony sodu i chloru są usytuowane na przemian w pozycjach tworzących sieć kubiczną prostą. Inne przykłady kryształów o tej strukturze: LiF, PbS, AgBr, MnO,
- Struktura diamentu (Rys. 1.13) – układ dwóch sieci regularnych centrowanych powierzchniowo przesuniętych wzdłuż głównej przekątnej sześcianu o jedną czwartą jej długości. We wszystkich węzłach tej sieci znajduje się atomy jednego rodzaju. Każdy atom otoczony jest czterema najbliższymi sąsiadami tworzącymi tetraedr. Inne przykłady kryształów o tej strukturze: Si, Ge, Pb.
- Struktura blendy cynkowej ZnS (Rys. 1.14) – podobna do struktury diamentu ale dwie sieci FCC są zbudowane z innych atomów. W tej strukturze krystalizuje wiele związków złożonych z atomów grup III i V, np.: GaAs, GaP, InSb.
- Struktura heksagonalna o najgęstszym upakowaniu HCP (ang. *Hexagonal Close Packed*) – nie jest to sieć Bravais’go, lecz składa się z dwóch przesuniętych heksagonalnych sieci Bravais’go (Rys. 1.15). W tej strukturze krystalizują m.in.: Zn, Cd, Be, Mg, Re.



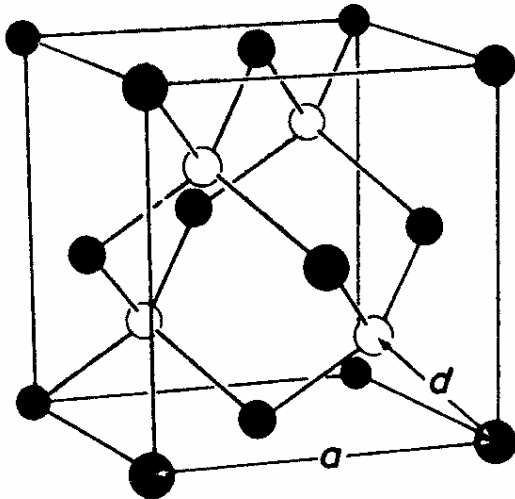
**Rys. 1.12.** Struktura chlorku sodu [2].



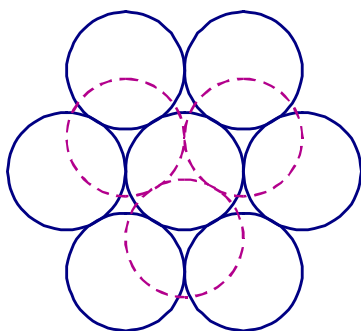
a) położenia atomów rzutowane na ścianę sześcianu komórki umownej. Węzły 0 i  $\frac{1}{2}$  tworzą sieć FCC, węzły  $\frac{1}{4}$  i  $\frac{3}{4}$  tworzą drugą przesuniętą sieć FCC.

b) układ atomów w sześciennej komórce umownej.

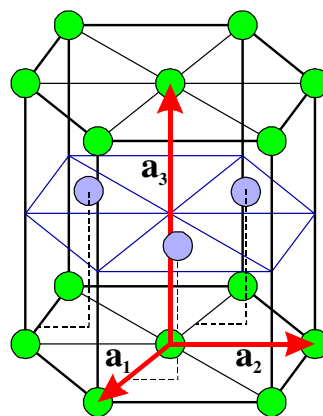
**Rys. 1.13.** Struktura diamentu – układ dwóch sieci regularnych centrowanych powierzchniowo przesuniętych wzdłuż głównej przekątnej sześcianu o jedną czwartą jej długości [2].



**Rys. 1.14.** Struktura blendy cynkowej – analogiczna jak struktura diamentu ale dwie sieci FCC są obsadzone przez różne jony.



a) układ atomów w kolejnych warstwach.



b) dwie podsieci heksagonalne przesunięte

$$\text{o wektor } \mathbf{r} = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3.$$

**Rys. 1.15.** Struktura HCP - heksagonalna o najgęstszym upakowaniu.



Układ atomów w kryształach może wykazywać pewną symetrię [4]:

1. Odbicie – na przykład symetria zwierciadlana względem płaszczyzny  $yz$  jest określona przez transformację współrzędnych:  $x' = -x$ ,  $y' = y$ ,  $z' = z$ . Obecność płaszczyzny zwierciadlanej jest oznaczana symbolem  $m$ .
2. Inwersja – odbicie względem punktu opisane przez transformację współrzędnych:  $x' = -x$ ,  $y' = -y$ ,  $z' = -z$ . Inwersja jest oznaczana symbolem  $\bar{1}$ .
3. Obroty – obrót wokół pełnej osi o zadany kąt prowadzi do układu identycznego z początkowym. Liczba takich obrotów składających się na kąt pełny nazywana jest krotnością osi. Oprócz banalnego przypadku obrotu o  $360^\circ$  w kryształach idealnych możliwe są osie dwu-, trój-, cztero- i sześciokrotne oznaczane liczbami 2, 3, 4 i 6.
4. Obroty inwersyjne – obrót po którym następuje inwersja. Osie obrotów inwersyjnych są oznaczane symbolami  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ .

### Definicja 1.15

**krytalograficzne grupy punktowe** – kombinacje wymienionych powyżej elementów symetrii (bez translacji). Istnieją 32 różne grupy punktowe.

### Międzynarodowy system oznaczania grup punktowych

Jednym z najpopularniejszych sposobów oznaczania grup punktowych jest określenie zbioru generatorów grupy symetrii, np.  $4mm$  oznacza oś czterokrotną i dwie płaszczyzny zwierciadlane. Generatory to minimalny zbiór elementów symetrii, z których można odtworzyć wszystkie elementy symetrii. Obowiązują reguły:

- $m$  jest preferowane przed  $\bar{2}$ ,
- płaszczyzna zwierciadlana prostopadła do osi symetrii jest zapisywana jako  $2/m$ ,
- dwa niezależne zespoły płaszczyzn zwierciadlanych oznaczamy  $mm$ .

**Tabela 1.1.** Wykaz wszystkich grup punktowych.

Układ krytalograficzny	Grupy punktowe
Trójskośny	1, $\bar{1}$
Jednoskośny	2, $m$ , $2/m$
Rombowy	$222$ , $mm2$ , $mmm$
Tetragonalny	4, $\bar{4}$ , $4/m$ , $422$ , $4mm$ , $\bar{4}2m$ , $4/mmm$
Trygonalny	3, $\bar{3}$ , $32$ , $3m$ , $\bar{3}m$
Heksagonalny	6, $\bar{6}$ , $6/m$ , $622$ , $6mm$ , $\bar{6}2m$ , $6/mmm$
Regularny	$23$ , $m\bar{3}$ , $432$ , $\bar{4}3m$ , $m\bar{3}m$

## 1.2. Znaczenie symetrii ośrodków

Liczne właściwości fizyczne kryształów są opisane tensorami różnej rangi. Na symetrię tensora wynikającą z natury opisywanego zjawiska nakłada się symetria własna ośrodka, określona przez grupę punktową.

### Przykład 1.1: tensor podatności elektrycznej

Wektor polaryzacji elektrycznej w kryształach jest dany wzorem

$$\mathbf{P}_i = \epsilon_0 \chi_{ij} \mathbf{E}_j, \quad (1.3)$$

gdzie  $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni,  $\mathbf{E}_j$  – składowe wektora natężenia pola elektrycznego,  $\chi_{ij}$  - składowe tensora podatności elektrycznej. Jeżeli ośrodek nie wykazuje żadnej symetrii, to tensor  $\chi$  ma symetrię własną

$$\chi_{ij} = \chi_{ji}. \quad (1.4)$$

Jeżeli dany ośrodek wykazuje pewną symetrię, to po dokonaniu transformacji ośrodka przez odpowiedni element symetrii nowy związek

$$\mathbf{P}_i = \epsilon_0 \chi'_{ij} \mathbf{E}_j \quad \text{albo równoważnie} \quad \mathbf{P}'_i = \epsilon_0 \chi_{ij} \mathbf{E}'_j, \quad (1.5)$$

musi być tożsamy ze związkiem wyjściowym (1.3).

Jeżeli  $\mathbf{d}$  jest macierzą transformacji odpowiadającą danemu elementowi symetrii, to wektory podlegają transformacji według wzorów

$$\mathbf{P}' = \mathbf{d} \mathbf{P}, \quad \mathbf{E}' = \mathbf{d} \mathbf{E}, \quad (1.6)$$

natomiast tensor  $\chi$  zapisany w postaci tablicy  $3 \times 3$  transformuje się następująco

$$\chi' = \mathbf{d} \chi \mathbf{d}^T, \quad (1.7)$$

gdzie  $\mathbf{d}^T$  jest macierzą transponowaną względem  $\mathbf{d}$ .

Należy dokonać wszystkich możliwych transformacji poprzez elementy symetrii będące generatorami grupy punktowej oraz wszystkie nietożsame złożenia tych elementów. W rezultacie otrzymamy układ dwóch lub więcej równań w postaci (1.3), (1.5), ... . Rozwiązanie układu prowadzi do wniosku, że wraz ze wzrostem symetrii ośrodka zmniejsza się liczba niezależnych składowych w opisującym go tensorze (przykłady w Tabeli 1.2).

**Tabela 1.2.** Zmiany postaci tensora podatności elektrycznej ze wzrostem symetrii ośrodka.

grupa 1 6 niezależnych skł.	grupa 2 (oś 2    z) 4 niezależne skł.	grupa 222 3 niezależne skł.	grupa $\bar{4}2m$ 2 niezależne skł.
$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{12} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{13} & \chi_{23} & \chi_{33} \end{bmatrix}$	$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & 0 \\ \chi_{12} & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}$	$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}$	$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}$

Przykład 1.2: Niektóre zjawiska nie mogą w ogóle występować w kryształach o specyficznej symetrii – np. tensor liniowego efektu elektro-optycznego zeruje się w ośrodkach posiadających środek symetrii, np. w grupie punktowej  $mmm$ .

Postacie wielu tensorów dla wszystkich grup punktowych są zebrane w tablicach, np.: Yu.I. Sirotnin, M.P. Shaskolskaya, „Fundamentals of Crystal Physics”, Mir Publishers, Moscow 1982.

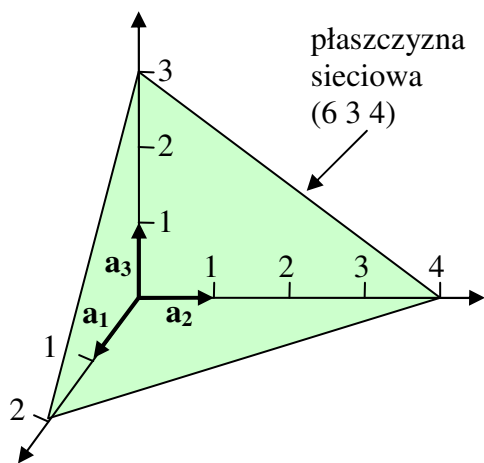
### 1.3. Wskaźniki płaszczyzn krystalicznych

#### Definicja 1.16

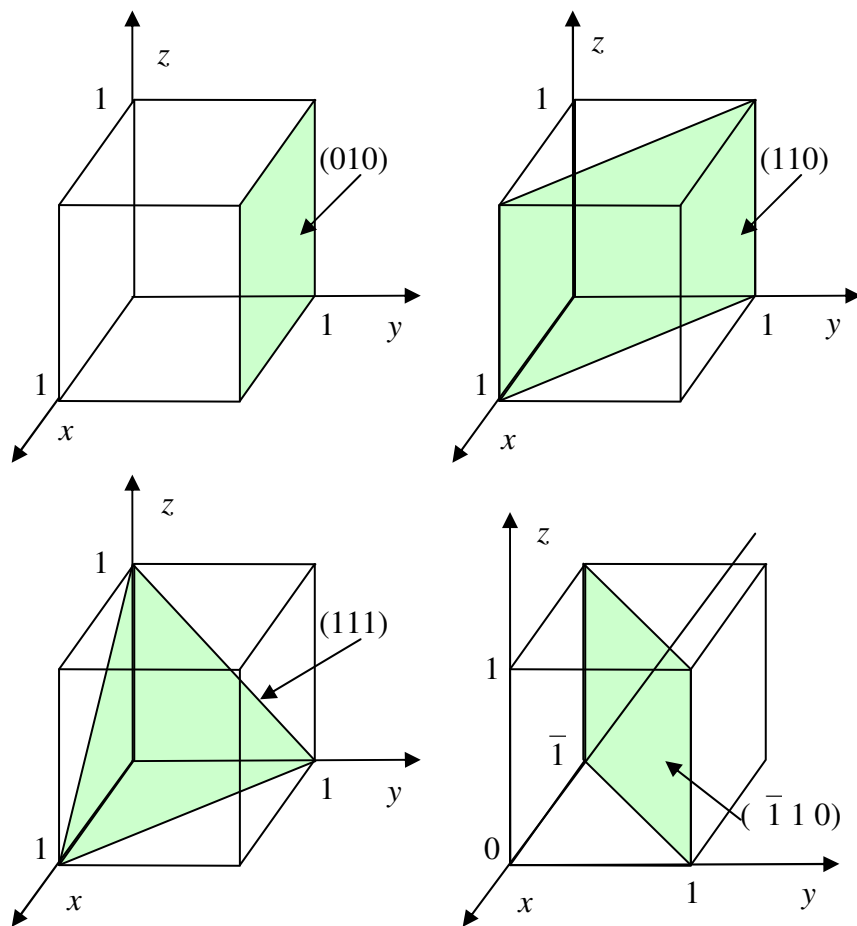
**Płaszczyzną sieciową** nazywamy dowolną płaszczyznę zawierającą co najmniej trzy niewspółliniowe punkty sieciowe.

Orientację płaszczyzny sieciowej opisuje się przy użyciu **wskaźników Millera** wyznaczanych następująco:

- Znajdujemy współrzędne  $h', k', l'$  przecięcia płaszczyzny z osiami w jednostkach stałych sieci  $a_1, a_2, a_3$ .
- Tworzymy odwrotności  $1/h', 1/k', 1/l'$ .
- Znajdujemy wskaźniki Millera ( $h k l$ ) jako trzy najmniejsze liczby całkowite o tym samym stosunku jak dla odwrotności  $1/h', 1/k', 1/l'$ .
- Jeżeli np.  $h' \rightarrow \infty$ , to odpowiedni wskaźnik Millera zapisujemy  $h = 0$ . Ujemny wskaźnik np.  $h$  zapisujemy jako  $\bar{h}$ .



**Rys. 1.16.** Przykład wyznaczania wskaźników płaszczyzny sieciowej (634). Dana płaszczyzna przecina osie w punktach wskazywanych przez wektory  $2\mathbf{a}_1$ ,  $4\mathbf{a}_2$ ,  $3\mathbf{a}_3$ . Odwrotnościami wielokrotności wektorów są liczby  $1/2$ ,  $1/4$ ,  $1/3$ . Najmniejsze liczby całkowite o tym samym stosunku to 6, 3, 4.



**Rys. 1.17.** Przykłady wskaźników ważniejszych płaszczyzn sieciowych.

Definicja 1.17

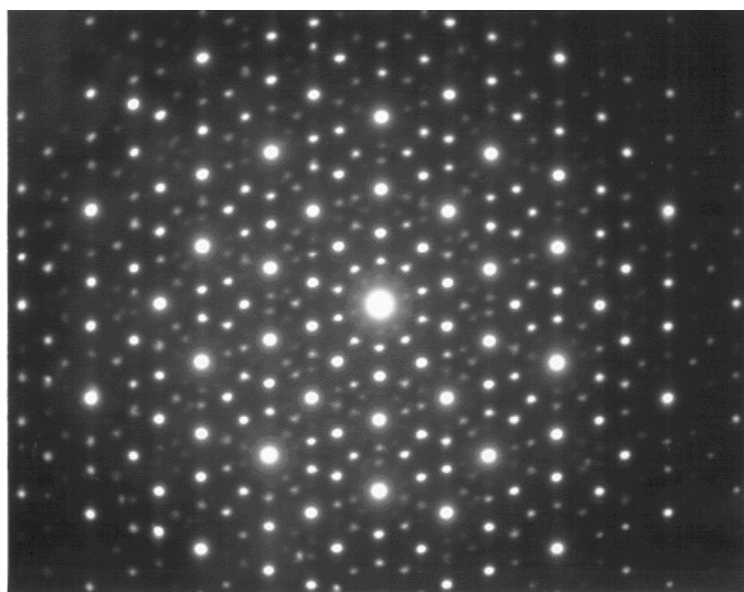
**Rodzina płaszczyzn sieciowych** – zbiór równoległych i równoodległych płaszczyzn sieciowych, które razem wzięte zawierają wszystkie punkty trójwymiarowej sieci Bravais’go.

## 1.4. Kwazikryształy / *quasi-kryształy* (ang. *quasicrystals*)

Kwazikryształy zaobserwował po raz pierwszy Dan Shechtman w 1982. W 2011 roku Dan Shechtman otrzymał za odkrycie kwazikryształów Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Cechą charakterystyczną kwazikryształów jest obecność elementów symetrii wykluczonych przez klasyczną krytalografię. Dotychczas udokumentowano eksperymentalnie występowanie osi symetrii 5-, 8-, 10- i 12-krotnych.

Czy kwazikryształ jest kryształem?

- **Argument za:** kwazikryształy wykazują wyraźne dyskretne widmo dyfrakcyjne, co wskazuje na istnienie uporządkowania dalekiego zasięgu (rys. 1.18). Uporządkowanie to ma charakter orientacyjny.
- **Argument przeciw:** szczelne wypełnienie przestrzeni komórkami o jednym kształcie nie daje możliwości zbudowania struktury posiadającej oś 5-, 8-, 10- lub 12-krotną. W konsekwencji fundamentalne pojęcia klasycznej krytalografii takie jak symetria translacyjna w przestrzeni trójwymiarowej i sieć Bravais'go nie mają zastosowania do kwazikryształów.



**Rys. 1.18.** Przykład diagramu dyfrakcyjnego kwazikryształu 3D.

Źródło: <http://spacecollective.org/michaelerule/5810/Quasicrystal-Diffraction-Patterns>

Definicja 1.18 (rewizja definicji „kryształu”)

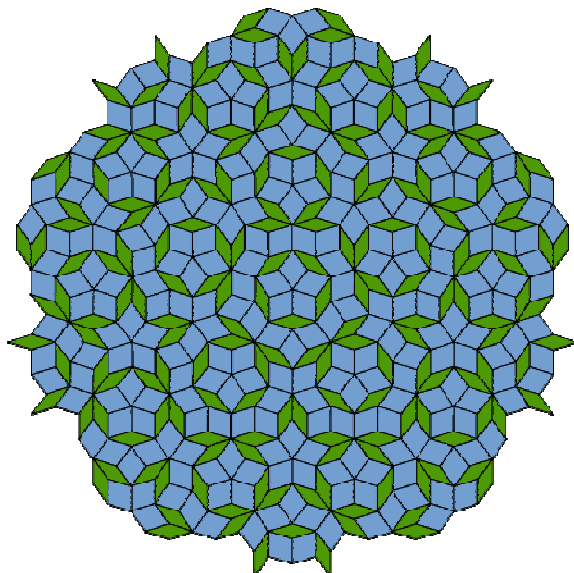
Odkrycie kwazikryształów zobligowało Międzynarodową Unię Krytalograficzną do zmiany w 1991 roku dotychczasowej definicji kryształu opartej na translacyjnej symetrii trójwymiarowej sieci. Obecnie za „**kryształ**” uważa się każde ciało wykazujące dyskretny diagram dyfrakcyjny. Ponadto zdefiniowano pojęcie „**kryształ aperiodyczny**” jako dowolny kryształ, w którym nie można rozważać istnienia trójwymiarowej okresowości sieci [\*].

[\*] International Union of Crystallography (1992). "Report of the Executive Committee for 1991". Acta Cryst. (1992), vol. A48 (6), str. 928, doi:10.1107/S0108767392008328.

Kwazikryształy można podzielić na dwa rodzaje:

- 1) Kwazikryształy trójwymiarowe / ikozaedryczne (ang. *icosahedral*) - nie wykazują okresowości translacyjnej w żadnych kierunku.
- 2) Kwazikryształy dwuwymiarowe (ang. *polygonal or dihedral quasicrystals*), które mają oś 8-, 10- albo 12- krotną i wykazują translacyjną okresowość tylko wzdłuż tej osi.

Robert Berger i Maciej Mende udowodnili w roku 1966, że możliwe jest szczelne nieokresowe pokrycie płaszczyzny (parkietaż) przy użyciu kafelków o skończonej liczbie kształtów. Najprostsze pokrycie odkrył Roger Penrose w 1973 (*ang. Penrose tiling*), w którym wymagane są tylko dwa rodzaje rombów (rys. 1.19). Rozmieszczenie refleksów dyfrakcyjnych generowanych przez kwazikryształy jest charakterystyczne dla aperiodycznych dwuwymiarowych pokryć.



**Rys. 1.19.** Pokrycie Penrose złożone z dwóch rodzajów kafelków.

### Materiały kwazikrystaliczne

Pierwsze zbadane kwazikryształy zostały znalezione w rosyjskich górach. Prawdopodobnie są to materiały pochodzenia kosmicznego. W laboratoriach kwazikryształy wytwarza się od 1984 roku. Kwazikryształy tworzą się zwykle w trójskładnikowych stopach popularnych pierwiastków, dla przykładu: Al-Cu-Fe, Al-Ni-Co, Al-Pd-Mn.

Pierwsza generacja kwazikryształów była uzyskiwana podczas szybkiego przechłodzenia stopu metali ze stanu ciekłego. Uzyskana w ten sposób struktura jest stanem pośrednim między fazą amorficzną a fazą krystaliczną a ułożenie atomów nie odpowiada minimum energii swobodnej. Później otrzymano także stabilne struktury kwazikrystaliczne dla ściśle określonych składów stopów metali, np.  $\text{Al}_{0.62}(\text{CuFe})_{0.38}$ .

Struktura i właściwości kwazikryształów są całkowicie odmienne od struktury i właściwości pierwiastków wchodzących w skład stopu. Materiały te wykazują:

- wysoką wytrzymałość mechaniczną,
- wyjątkową odporność na korozję,
- niskie przywieranie.

Stal z powłoką kwazikrystaliczną znalazła już zastosowanie do produkcji wysokiej jakości ostrzy do golenia oraz igieł lekarskich. Trwają prace nad kolejnymi zastosowaniami...