

AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca inżynierska

Łukasz Chuchra

kierunek studiów: **fizyka techniczna**

Analiza serii pików dyfrakcyjnych w kwazikryształach

Opiekun: **dr inż. Radosław Strzałka**

Kraków, styczeń 2020

Oświadczenie studenta

Uprzedzony o odpowiedzialności karnej na podstawie art. 115 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz. U. z 2018 r. poz. 1191 z późn. zm.): „Kto przywłaszcza sobie autorstwo albo wprowadza w błąd co do autorstwa całości lub części cudzego utworu albo artystycznego wykonania, podlega grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 3. Tej samej karze podlega, kto rozpowszechnia bez podania nazwiska lub pseudonimu twórcy cudzy utwór w wersji oryginalnej albo w postaci opracowania, artystyczne wykonanie albo publicznie zniekształca taki utwór, artystyczne wykonanie, fonogram, videogram lub nadanie.”, a także uprzedzony(-a) o odpowiedzialności dyscyplinarnej na podstawie art. 307 ust. 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.) „Student podlega odpowiedzialności dyscyplinarnej za naruszenie przepisów obowiązujących w uczelni oraz za czyn uchybiający godność studenta.”, oświadczam, że niniejszą pracę dyplomową wykonałem osobiście i samodzielnie i nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

Jednocześnie Uczelnia informuje, że zgodnie z art. 15a ww. ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych Uczelnia przysługuje pierwszeństwo w opublikowaniu pracy dyplomowej studenta. Jeżeli Uczelnia nie opublikowała pracy dyplomowej w terminie 6 miesięcy od dnia jej obrony, autor może ją opublikować, chyba że praca jest częścią utworu zbiorowego. Ponadto Uczelnia jako podmiot, o którym mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. — Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.), może korzystać bez wynagrodzenia i bez konieczności uzyskania zgody autora z utworem stworzonego przez studenta w wyniku wykonywania obowiązków związanych z odbywaniem studiów, udostępniać utwór ministrowi właściwemu do spraw szkolnictwa wyższego i nauki oraz korzystać z utworów znajdujących się w prowadzonych przez niego bazach danych, w celu sprawdzania z wykorzystaniem systemu antyplagiatowego. Minister właściwy do spraw szkolnictwa wyższego i nauki może korzystać z prac dyplomowych znajdujących się w prowadzonych przez niego bazach danych w zakresie niezbędnym do zapewnienia prawidłowego utrzymania i rozwoju tych baz oraz współpracujących z nimi systemów informatycznych.

.....

(czytelny podpis)

dr inż. Radosław Strzałka
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH
Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Merytoryczna ocena pracy przez opiekuna:

Pan Łukasz Chuchra podjął się w ramach pracy inżynierskiej interesującego problemu analizy obrazów dyfrakcyjnych kwazikryształów pod kątem ukrytych periodyczności tego aperiodycznego obrazu, prowadzących do ciekawych wniosków nt. faz czynnika strukturalnego. Samo zagadnienie analizy obrazu dyfrakcyjnego struktur aperiodycznych jest mojej ocenie tematem dość zaawansowanym i wykraczającym poza wymagania stawiane na studiach I stopnia. Pan Chuchra w swojej pracy postawił jasny cel: czy na podstawie obrazu dyfrakcyjnego kwazikryształu da się odzyskać kształt średniej komórki elementarnej – obiektu służącego do modelowania struktury atomowej kwazikryształu w metodzie statystycznej, po drodze rozwiązując problem faz czynnika strukturalnego? Swoje badania skupił zarówno na modelowym kwazikrysztaale 1D (ciąg Fibonacciego) oraz 2D (pokrycie Penrose'a), jak i rzeczywistym układzie dekagonalnym AlCuRh. W swojej pracy dyskutuje wszystkie etapy analizy dyfrakcyjnej, począwszy od generacji modelowej struktury aperiodycznej, poprzez teoretyczne i numeryczne obliczenia czynnika strukturalnego i obrazu dyfrakcyjnego, jego analizę pod kątem periodycznych serii pików oraz redukcję do wspólnej obwiedni pików dyfrakcyjnych, na podstawie której odtwarza kształtu rozkładu prawdopodobieństwa położen atomów względem wybranej sieci referencyjnej (tzw. średniej komórki elementarnej). Student wykazał się przy tym biegłością programistyczną i krystalograficzną, dowodząc, że w bardzo dobrym stopniu opanował warsztat numeryczny (transformaty Fouriera 1D i 2D), analityczny i teoretyczny stosowany w opisie tych skomplikowanych układów. W szybkim czasie zapoznał się z metodami wielowymiarowego oraz statystycznego opisu kwazikryształów. W trakcie pracy także wykazał samodzielność w doborze metod, narzędzi i krytycznej analizie wyników, a także wskazywał potencjalne kierunki rozwoju projektu oraz wyszukiwał odpowiednią literaturę przedmiotu. W wyniku projektu inżynierskiego udało się przeprowadzić pełną analizę dla ciągu Fibonacciego oraz zaawansowaną dla pokrycia Penrose'a. Ze względu na znaczny stopień komplikacji w przypadku 2D nie udało się odzyskać kształtu średniej komórki dla tego przypadku, jednak wyniki redukcji obrazu dyfrakcyjnego do wspólnych obwiedni pików są bardzo obiecujące. W ostatniej części inżynierant pokazuje bardzo interesujące wstępne wyniki dla rzeczywistego dekagonalnego kwazikryształu w stopie AlCuRh, które dają nadzieję na praktyczne zastosowanie zaproponowanej metody. Wszystkie wyniki projektu stwarzają duże pole do dalszego rozwoju metody.

Na koniec podkreślę jeszcze, że dyskutowane w pracy podejście do analizy dyfrakcyjnej i strukturalnej układów aperiodycznych jest nowatorskie, co nadaje pracy inżynierskiej p. Chuchry naukowy charakter.

Końcowa ocena pracy przez opiekuna: 5.0

Data: 15.1.2020r.

Podpis:

Skala ocen: 5.0 – bardzo dobra, 4.5 – plus dobra, 4.0 – dobra, 3.5 – plus dostateczna, 3.0 – dostateczna, 2.0 – niedostateczna

dr hab. inż. Jakub Haberko
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH
Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Merytoryczna ocena pracy przez recenzenta:

Praca inżynierska Pana Łukasza Chuchry koncentruje się na problemie generowania jedno- i dwuwymiarowych kwazikryształów oraz obliczaniu ich obrazów dyfrakcyjnych. Porusza również problem rzeczywistego kwazikryształu Al-Cu-Rh. W początkowej części (rozdział 3) Autor opisuje metody generacji kwazikryształu 1D, bazującego na ciągu Fibonacciego. Omawia przestrzeń odwrotną i formalizm średniej komórki elementarnej. Na podstawie obliczeń teoretycznych wyznacza czynnik strukturalny oraz obraz dyfrakcyjny i pokazuje, jak piki można pogrupować w serie. Dyplomantowi udało się ze zredukowanego obrazu dyfrakcyjnego poprawnie odtworzyć kształt średniej komórki elementarnej, korzystając z odwrotnej transformaty Fouriera, jak również uzyskać ten same efekt korzystając z obliczeń numerycznych.

W dalszej części pracy Dyplomant omawia pokrycie Penrose'a, w tym trzy sposoby jego generacji, z uwzględnieniem koncepcyjnie najtrudniejszego, polegającego na rzutowaniu pięciowymiarowej przestrzeni na dwa wymiary. Również tutaj oblicza czynnik strukturalny i obraz dyfrakcyjny. Autorowi udało się także uzyskać zredukowany obraz dyfrakcyjny. Nie powiodło się policzenie średniej komórki elementarnej, jednak w opinii recenzenta na poziomie pracy inżynierskiej nie należy tego traktować jako porażkę.

Ostatnia część pracy poświęcona jest rzeczywistemu kwazikryształowi aksjalnemu Al-Cu-Rh. Tutaj Dyplomant na podstawie zmierzonego obrazu dyfrakcyjnego wyliczył obraz zredukowany, jednak nie udało się już obliczyć średniej komórki elementarnej.

Wykonanie zaprezentowanych tutaj obliczeń wymagało dużego wkładu pracy, zagłębiania się w często niełatwne formalizmy matematyczne, wreszcie napisania własnych skryptów m.in. do generacji struktur kwazikrystalicznych i wyliczania czynników strukturalnych. Praca napisana jest językiem przejrzystym, recenzentowi udało się znaleźć tylko kilka drobnych uchybień. Przykładowo str. 13: jest $\text{Acos}\alpha = 1$ a powinno być $\text{Asin}\alpha = 1$, niezgrabne zdanie „Za jej pomocą...” (str. 14). Drobna nieścisłość pojawia się na str. 14: Rys. 4 przedstawia rozkład gęstości prawdopodobieństwa, a nie histogram. Te drobne niedopatrzenia nie obniżają jednak całościowej oceny niniejszej pracy, która w mojej opinii powinna być wysoka. Uzyskane wyniki, przestudiowany aparat matematyczny i narzędzia (skrypty) napisane w ramach przygotowań do pracy mogą być bardzo użyteczne na dalszych etapach edukacji i pracy naukowej.

Końcowa ocena pracy przez recenzenta: 5.0

Data: 20.1.2020r

Podpis:

Skala ocen: 5.0 – bardzo dobra, 4.5 – plus dobra, 4.0 – dobra, 3.5 – plus dostateczna, 3.0 – dostateczna, 2.0 – niedostateczna

*Chciałbym serdecznie podziękować Panu dr inż. Radosławowi Strzałce
za cierpliwość, wielkie zaangażowanie, poświęcony czas
i cenne wskazówki udzielone przy pisaniu niniejszej pracy*

*Dziękuję moim Rodzicom i Rodzeństwu
za ich wsparcie w każdej trudnej chwili*

Spis treści

1 Wprowadzenie	7
2 Metodyka badań	9
2.1 Język Python	9
2.2 MATLAB	9
3 Kwazikryształ jednowymiarowy	10
3.1 Ciąg Fibonacciego	10
3.2 Generacja Ciągu Fibonacciego	10
3.2.1 Rekurencyjna metoda generacji ciągu Fibonacciego	12
3.2.2 Metoda generacji ciągu Fibonacciego za pomocą rzutowania	13
3.3 Przestrzeń odwrotna i czynnik strukturalny	15
3.4 Metoda średniej komórki elementarnej	16
3.5 Analiza pików dyfrakcyjnych w CF	17
3.5.1 Obliczenia teoretyczne	18
3.5.2 Obliczenia numeryczne	23
3.5.3 Komentarz do wyników	30
3.6 Podsumowanie	30
4 Kwazikryształ dwuwymiarowy	32
4.1 Pokrycie Penrose'a	32
4.2 Podział inflacyjny	33
4.3 Pięciowymiarowa reprezentacja pokrycia Penrose'a	34
4.4 Przestrzeń odwrotna i czynnik strukturalny	36
4.5 Analiza pików dyfrakcyjnych dla pokrycia Penrose'a	38
4.5.1 Obraz dyfrakcyjny	38
4.5.2 Obwiednia zredukowana i grupowanie pików	39
4.6 Podsumowanie	44
5 Rzeczywista struktura - Al-Cu-Rh	45
5.1 Struktura Al-Cu-Rh	45
5.2 Analiza pików dyfrakcyjnych dla AlCuRh	46
6 Zakończenie	49

1. Wprowadzenie

Odkrycie w 1982 roku kwazikryształów przez Dana Shechtmanna zrewolucjonizowało świat fizyki ciała stałego. Do tego czasu nie znano struktur o podobnej charakterystyce. Początkowo środowisko naukowe poddawało w wątpliwość, że opisywane przez Shechtmana układy rzeczywiście stanowią nowy typ materiałów krystalicznych. Czas pokazał jednak, że Shechtman miał rację, co potwierdziła przyznana mu w 2011 roku Nagroda Nobla w dziedzinie chemii za odkrycie kwazikryształów.

Kwazikryształy to bardzo ciekawe struktury z punktu widzenia ich budowy atomowej. Z jednej strony charakteryzują się zakazanymi dla typowych kryształów symetriami 5-, 8-, 10-krotnymi, a z drugiej strony ich obraz dyfrakcyjny ma charakter dyskretny. To właśnie dyskretny charakter obrazu stanowi dzisiaj najważniejszą charakterystykę struktur krystalicznych zgodnie z definicją przyjętą przez Unię Krystalograficzną. Oprócz wspomnianych cech kwazikryształy charakteryzują się również symetrią lokalną oraz uporządkowaniem dalekiego zasięgu struktury atomowej. Ponadto, ze względu na brak symetrii translacyjnej, „tradycyjne” metody opisu kryształów w ich przypadku zawodzą. W ich strukturze nie można wyróżnić komórki elementarnej, przez co należy je rozpatrywać w inny sposób [Senechal, 1996]. W tym celu stosuje się m.in. analizę wielowymiarową oraz metodę statystyczną [Wolny i in., 2018]. Analiza wielowymiarowa opiera się na opisie kwazikryształów w przestrzeni o wymiarze wyższym niż przestrzeń, w której rozpatrywany jest kwazikryształ. W drugiej metodzie, statystycznej, posługujemy się rozkładem prawdopodobieństwa do opisu układu atomów.

Interesująca wydaje się również analiza obrazów dyfrakcyjnych struktur kwazikrystalicznych. Pomimo że sam obraz jest aperiodyczny można wyróżnić w nim serie pików, które są rozłożone periodycznie w ramach danej serii. Takie grupy pików również będą pojawiały się periodycznie w obrazie dyfrakcyjnym, przy czym warto zaznaczyć, że obydwa periody są niewspółmierne [Wolny, Kozakowski, Kuczera, Pytlik, and Strzalka, 2014], [Wolny, Kozakowski, Kuczera, Pytlik, Strzalka, and Wnęk, 2014], [Wolny i in., 2015].

Celem pracy była analiza serii występujących w obrazach dyfrakcyjnych, na przykładzie ciągu Fibonacciego, pokrycia Penrose'a i rzeczywistej struktury dekagonalnego kwazikryształu Al-Cu-Rh. Znając rozkład obrazu dyfrakcyjnego na serie można bez użycia metod iteracyjnych odzyskać informację o fazach czynnika strukturalnego, w przypadku obrazów centralnie symetrycznych. Przy każdym przejściu przez 0 zredukowana obwiednia pików dyfrakcyjnych oznacza zmianę fazy $0 \leftrightarrow \pi$ dla odpowiedniej grupy pików. Odzyskanie fazy czynnika strukturalnego z danych dyfrakcyjnych jest poważnym zagadnieniem. Do jej odtworzenia wykorzystuje się m.in. metody: analizę Pattersona, *charge flipping* oraz *low density elimination* [Steurer and Deloudi, 2009]. Metody te są metodami iteracyj-

cyjnymi, które zazwyczaj są czasochłonne i obciążone błędami numerycznymi. Założeniem metody opisanej w tej pracy jest alternatywny sposób odzyskania faz wprost z obrazów dyfrakcyjnych.

2. Metodyka badań

Niniejsza praca miała na celu zbadania obrazu dyfrakcyjnego kwazikryształów. Najpierw wygenerowano modelową strukturę kwazikrystaliczną, a następnie obliczono jej obraz dyfrakcyjny i dokonano analizy uzyskanego obrazu. W pracy skupiono się najpierw na opisie generacji jednowymiarowej sieci aperiodycznej w postaci ciągu Fibonacciego. Przedyskutowano metody: rekurencyjną oraz wielowymiarową, a następnie wykorzystano je do obliczenia teoretycznego oraz numerycznego obrazu dyfrakcyjnego. W tym celu obliczano czynnik strukturalny, a na jego podstawie natężenie pików dyfrakcyjnych. W pracy wykorzystano również transformatę Fouriera oraz odwrotną transformatę Fouriera do obliczania czynnika strukturalnego oraz średniej komórki elementarnej. W drugiej części analizowano dwuwymiarowy kwazikryształ. Podobnie jak dla ciągu Fibonacciego przyjęto reprezentację takiej struktury w sieci dwuwymiarowej w postaci pokrycia Penrose'a, a następnie przedstawiono metody generacji na podstawie reguł przylegania, podziału inflacyjnego oraz metody wielowymiarowej. Podobnie jak wcześniej przy obliczaniu obrazu wykorzystano czynnik strukturalny, obliczany na podstawie transformaty Fouriera, oraz natężenie pików. Program do obliczeń obrazu dyfrakcyjnego napisano w języku Python, a do analizy uzyskanych pików wykorzystano oprogramowanie MATLAB. W pracy wykorzystano również programy Origin oraz VESTA. Pierwszy z nich wykorzystano do prezentacji dwuwymiarowych obrazów dyfrakcyjnych rozważanego kwazikryształu dwuwymiarowego o postaci pokrycia Penrose'a, a drugi posłużył do prezentacji pokrycia Penrose'a użytego w analizie.

2.1. Język Python

Język Python jest interpretowanym językiem programowania wysokiego poziomu. Ze względu na przejrzystość i zwięzłość swojej składni, a także na możliwości, które oferuje jest szeroko wykorzystywany w nauce i finansach¹. Wszystkie metody generacji, obliczenia obrazu dyfrakcyjnego prowadzone były właśnie w tym języku. Język Python posłużył również do tworzenia wykresów przedstawiających obrazy dyfrakcyjne (zwłaszcza w części o kwazikryształach jednowymiarowym).

2.2. MATLAB

MATLAB jest platformą programistyczną stworzoną z myślą o zastosowaniach w nauce i technice. Ze względu na możliwości języka często wykorzystywany jest do tworzenia symu-

¹ *What is Python? Executive Summary*, [dostęp: 11.12.2019], <https://www.python.org/doc/essays/blurb/>

lacji komputerowych, a także do obliczeń macierzowych oraz analizy sygnałów². Używano go głównie przy przedstawieniu obrazu dyfrakcyjnego dla pokrycia Penrose'a. Ułatwił on jego przedstawienie zwłaszcza przy rozważanej separacji obwiedni obrazu.

3. Kwazikryształ jednowymiarowy

W niniejszym rozdziale dokonano analizy ciągu Fibonacciego jako jednowymiarowej struktury aperiodycznej. Przedyskutowano sposoby generacji ciągu Fibonacciego oraz omówiono zastosowany aparat matematyczny. Obliczono obrazy dyfrakcyjne (teoretycznie i numerycznie), porównano je ze sobą. Dla teoretycznego obrazu dyfrakcyjnego dokonano podziału pików na grupy należące do tej samej serii i dokonano przejścia do zredukowanego obrazu dyfrakcyjnego, na podstawie którego odtworzono kształt średniej komórki elementarnej dla CF. Na podstawie obliczeń numerycznych ustalono wartości parametrów, dla których obliczenia dają poprawne (zgodne z teoretycznymi) wyniki dla obliczeń obrazu dyfrakcyjnego, zredukowanej obwiedni pików oraz odtworzonego kształtu średniej komórki elementarnej, przy jednoczesnym rozsądny czasie obliczeń.

3.1. Ciąg Fibonacciego

Ciąg Fibonacciego (CF) ma wiele fascynujących zastosowań, a odniesienia do niego możemy odnaleźć w m.in. przyrodzie, architekturze, sztuce oraz muzyce. Ma on zastosowanie również w kontekście struktur kwazikrystalicznych. Jedną z własności CF jest jego kwaziaperiodyczność, aściślej ujmując możemy go traktować jako jednowymiarową sieć aperiodyczną. Węzły tej sieci, a także pozycje międzywęzłowe możemy dekorować atomami, w ten sposób otrzymując aperiodyczną strukturę krystaliczną z bazą atomową. W naszym przypadku zawsze będziemy dekorować tylko węzły sieci atomami jednego rodzaju.

3.2. Generacja Ciągu Fibonacciego

Ciąg Fibonacciego możemy definiować za pomocą wzoru rekurencyjnego

$$F_n = \begin{cases} 0 & \text{dla } n = 0, \\ 1 & \text{dla } n = 1, \\ F_{n-1} + F_{n-2} & \text{dla } n > 1 \end{cases} . \quad (1)$$

Stosując ten wzór otrzymamy ciąg liczbowy: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, ... Istnieje

²What is MATLAB?, [dostęp: 11.12.2019], <https://www.mathworks.com/discovery/what-is-matlab.html>

wiele sposobów generacji ciągu Fibonacciego na potrzeby krystalografii struktur aperiodycznych. W niniejszej pracy skupiono się na dwóch sposobach generacji.

3.2.1. Rekurencyjna metoda generacji ciągu Fibonacciego

Przy rekurencyjnej metodzie generacji ciągu Fibonacciego definiujemy dwa odcinki: długi - L oraz krótki - S . Następnie wprowadzamy metodę transformacji odcinka zgodnie z zasadą

$$\begin{aligned} L &\rightarrow L + S \\ S &\rightarrow L \end{aligned} \quad . \quad (2)$$

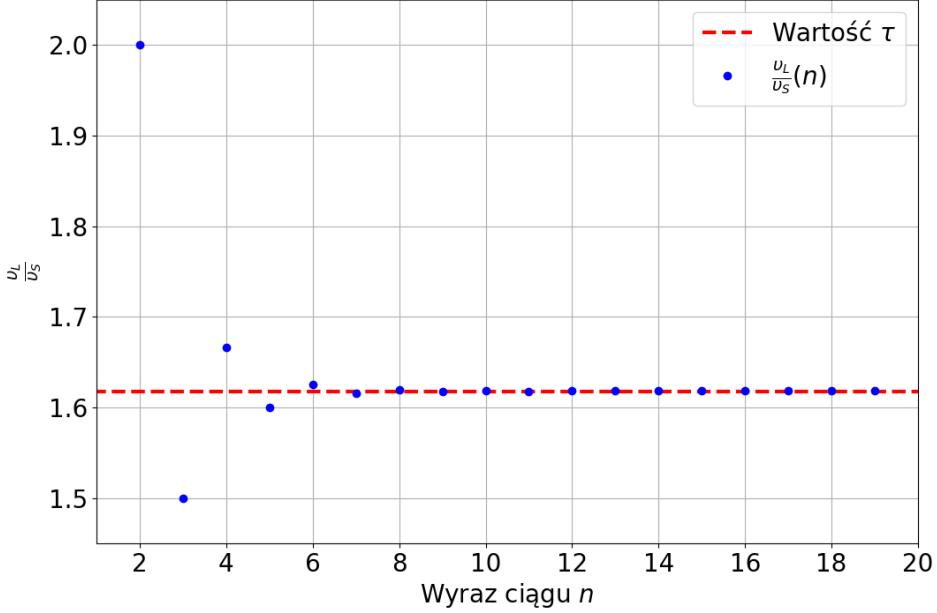
Każdy odcinek długi podmieniamy na odcinek długi i krótki, a każdy odcinek krótki podmieniamy na odcinek długi. W Tabeli 1 przedstawiono wyliczone wyrazu ciągu wraz z liczbą wystąpień odcinka L oraz liczbą wystąpień odcinka S w wyrazie.

Tabela 1. Generacja wyrazów ciągu Fibonacciego. v_L oraz v_S wyrażają odpowiednio: liczbę wystąpień odcinka L oraz liczbę wystąpień odcinka S w wyrazie.

n	Wyraz ciągu	v_L	v_S	$\frac{v_L}{v_S}$
0	S	0	1	-
1	L	1	0	-
2	LS	1	1	1,0
3	LSL	2	1	2,0
4	LSLLS	3	2	1,5
5	LSLLSLSL	5	3	1,67
6	LSLLSLSLLSLLS	8	5	1,60
7	LSLLSLSLLSLLSLLSLLSLLS	13	8	1,625
8	LSLLSLSLLSLLSLLSLLSLLSLLSLLSLLS	21	13	1,6154

Możemy zauważyć, że stosunek $\frac{v_L}{v_S}$ dąży do pewnej wartości. Aby lepiej to zobrazować na Rys.1 przedstawiono zależność $\frac{v_L}{v_S}$ w funkcji n (numer wyrazu w ciągu).

Rys. 1 potwierdza, że iloraz $\frac{v_L}{v_S}$ rzeczywiście zbiega do pewnej wartości. Wartość tą oznamy literą τ , a jej wartość wynosi $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 2 \cos \frac{\pi}{5} \approx 1,618$. Mimo, że dopiero po nieskończonym kroku otrzymujemy idealną strukturę aperiodyczną, już po kilku pierwszych wyrazach ciąg złożony z odcinków L i S przypomina CF. Dlatego możemy przyjąć, że odcinki L i S mają długości pozostające w stosunku $\tau:1$, np. dł. L = τ , dł. S = 1. Niewymierna liczba τ inaczej nazywana jest złotym ilorazem lub złotą liczbą.



Rys. 1. Wykres $\frac{v_L}{v_S}(n)$ wraz z zaznaczoną poziomą linią wartością τ .

3.2.2. Metoda generacji ciągu Fibonacciego za pomocą rzutowania

Inną metodą otrzymania ciągu Fibonacciego jest rzutowanie dwuwymiarowej sieci regularnej o stałej sieci A na wybrany kierunek. Dla sieci regularnej dobieramy pasek rzutowania. Pasek ten zawiera się między dwiema prostymi równoległymi, a jego szerokość T dobieramy tak, aby zawierał jedną komórkę elementarną sieci dwuwymiarowej. Pasek rzutowania jest nachylony pod pewnym kątem α do osi układu kartezjańskiego. Punkty, które zawierają się w pasku rzutujemy na kierunek równoległy x_{\parallel} .

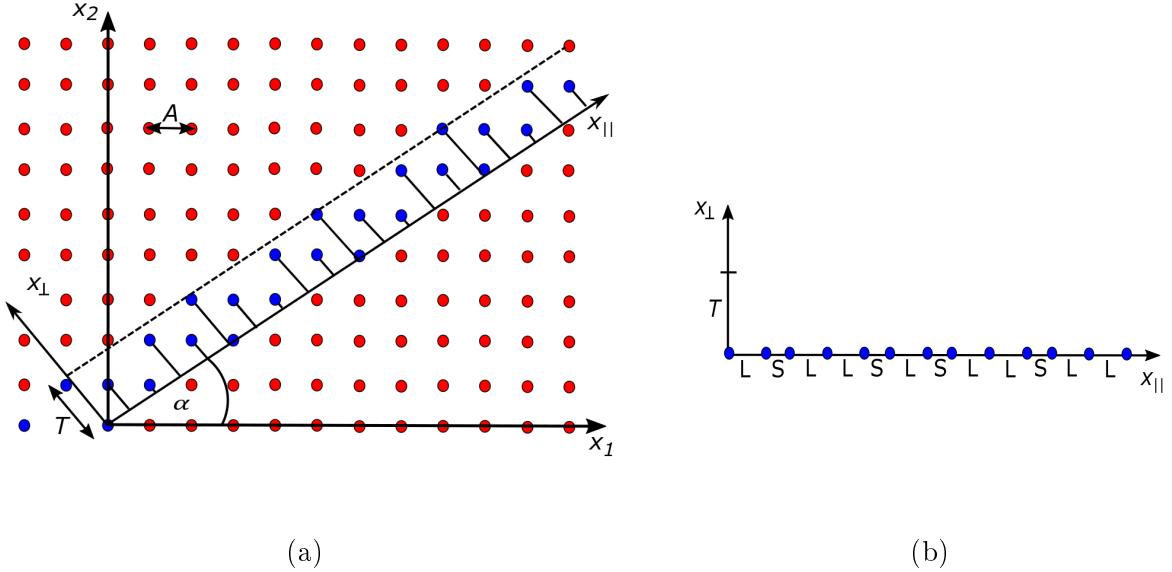
Innymi słowy metoda rzutowania polega na transformacji punktu z układu (x_1, x_2) do nowego układu $(x_{\parallel}, x_{\perp})$, przy czym punkty ulegające transformacji wybieramy tylko z paska rzutowania. Przejście z układu (x_1, x_2) do $(x_{\parallel}, x_{\perp})$ opisuje macierz transformacji

$$\mathbb{A} = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Na podstawie macierzy a możemy zapisać równania

$$\begin{aligned} x_{\parallel} &= x_1 A \cos \alpha + x_2 A \sin \alpha \\ x_{\perp} &= -x_1 A \sin \alpha + x_2 A \cos \alpha \end{aligned} \quad . \quad (4)$$

W efekcie rzutowania na kierunek x_{\parallel} otrzymujemy ciąg punktów. Punkty te tworzą jednowymiarową aperiodyczną sieć i są oddzielone od siebie 2 rodzajami odcinków. Oznaczmy



Rys. 2. Schemat metody rzutowania dwuwymiarowej sieci regularnej na kierunek równoległy - a) przejście z układu (x_1, x_2) do $(x_{\parallel}, x_{\perp})$, b) efekt rzutowania i otrzymana struktura aperiodyczna w nowym układzie.

te odcinki przez S oraz L . Długości tych odcinków możemy zapisać jako

$$\begin{aligned} L &= A \cos \alpha \\ S &= A \sin \alpha. \end{aligned} \tag{5}$$

Przyjmując wartości odcinków $S = 1$ oraz $L = \tau$ możemy wyliczyć wartość kąta α oraz stałą dwuwymiarowej sieci periodycznej A . Okazuje się, że wartości te wynoszą

$$A = \sqrt{1 + \tau^2} \approx 1,902$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\tau} \rightarrow \alpha \approx 31,72^\circ. \quad (6)$$

Wykonując rzutowanie dwuwymiarowej sieci periodycznej przy takiej wartości A oraz α otrzymujemy ciąg Fibonacciego. Warto dodatkowo zauważyć, że $\operatorname{tg} \alpha$ jest liczbą niewymierną. Tylko taki dobór parametru α pozwala na utworzenie w procesie rzutowania struktury aperiodycznej, a przyjęcie $\operatorname{tg} \alpha$ jako liczby wymiernej pozwala na stworzenie jednowymiarowej sieci periodycznej [Strzałka, 2014]. Możemy również zapisać równanie (4) w postaci

$$\begin{aligned} x_{\parallel} &= \tau x_1 + x_2 \\ x_{\perp} &= -x_1 + \tau x_2. \end{aligned} \tag{7}$$

Opisana procedura rzutowania jest znana w literaturze również jako metoda *cut and project* [Strzałka, 2014], [Steurer and Deloudi, 2009]. Opisane podejście zastosowano do rzutowania dwuwymiarowej struktury periodycznej, a w efekcie otrzymania jednowymiarowej struktury kwazikrystalicznej, jednak metodę tą można również użyć przy generacji

dwu- i trójwymiarowej struktury kwazikrystalicznej. Możliwość zastosowania metody *cut and project* do generacji każdej struktury kwazikrystalicznej czynią ją jedną z powszechniejszych metod do ich otrzymywania. [Strzalka, 2010]

3.3. Przestrzeń odwrotna i czynnik strukturalny

W poprzednim rozdziale zrzutowaliśmy dwuwymiarową przestrzeń periodyczną na wybrany kierunek x_{\parallel} . Dla dwuwymiarowej sieci periodycznej możemy również zdefiniować przestrzeń odwrotną, którego dwie składowe wektora sieci odwrotnej będą miały wartości $k = 2\pi/A$. Analogicznie do równania (4) możemy zapisać równania na składowe wektora sieci odwrotnej

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &= h_1 k \cos \alpha + h_2 k \sin \alpha \\ k_{\perp} &= -h_1 k \sin \alpha + h_2 k \cos \alpha. \end{aligned} \quad (8)$$

Po uwzględnieniu $A \cos \alpha = \tau$ oraz $A \cos \alpha = 1$ (zgodnie z poprzednim rozdziałem) możemy zapisać

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &= \frac{2\pi}{\tau^2 + 1} (\tau h_1 + h_2) \\ k_{\perp} &= \frac{2\pi}{\tau^2 + 1} (-h_1 + \tau h_2). \end{aligned} \quad (9)$$

Możemy również zdefiniować czynnik strukturalny [Kozakowski and Wolny, 2013]

$$F(k_{\parallel}) = f \sum_{j=1}^N \exp[i k_{\parallel} x_{\parallel j}], \quad (10)$$

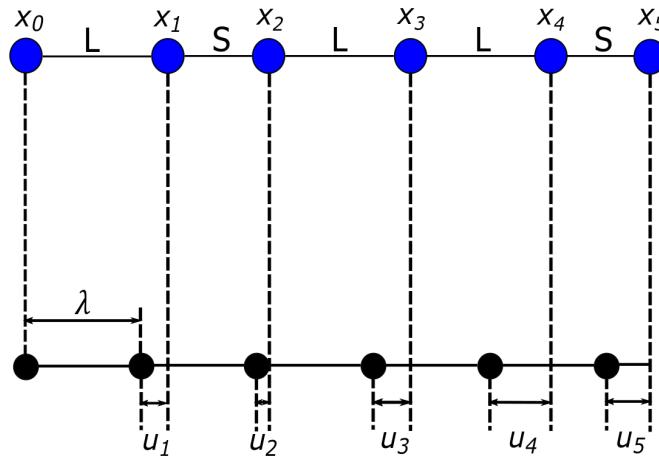
gdzie suma przebiega po położeniach x_j należących do CF. Liczba j indeksuje kolejne położenia w ciągu aż do ostatniego położenia N . Podany czynnik ma kluczowe znaczenie przy obliczaniu obrazu dyfrakcyjnego. Na jego podstawie możemy zdefiniować natężenie pików dyfrakcyjnych

$$I(k_{\parallel}) = |F(k_{\parallel})|^2. \quad (11)$$

Warto zaznaczyć, że używany w niniejszej pracy czynnik strukturalny to tzw. czynnik geometryczny. W takiej postaci jak zaprezentowano go we wzorze (10) pomijamy wszystkie dodatkowe efekty, takie jak czynnik Debye-Wallera. Warto również wyjaśnić jaka jest definicja czynnika f . Nazywamy go atomowym czynnikiem rozpraszania. Jego wartość jest charakterystyczna dla danego pierwiastka. W naszym przypadku przyjmujemy dekorację CF tylko w jego węzłach jednakowymi atomami. Z tego powodu czynnik f jest równy dla każdego atomu, a jego wartość przyjmiemy na potrzeby tej pracy równą 1.

3.4. Metoda średniej komórki elementarnej

Jak już zostało wspomniane kwazikryształy charakteryzują się brakiem periodyczności w ułożeniu atomów. Z uwagi na to, opis struktury jest znacznie utrudniony i wymaga wprowadzenia nowych metod do ich opisu. Jedną z takich metod jest metoda średniej komórki elementarnej. Za jej pomocą opis struktury kwazikryształu odbywa się metodą statystyczną [Kozakowski, 2007]. Schemat metody zaprezentowano na rysunku Rys. 3.



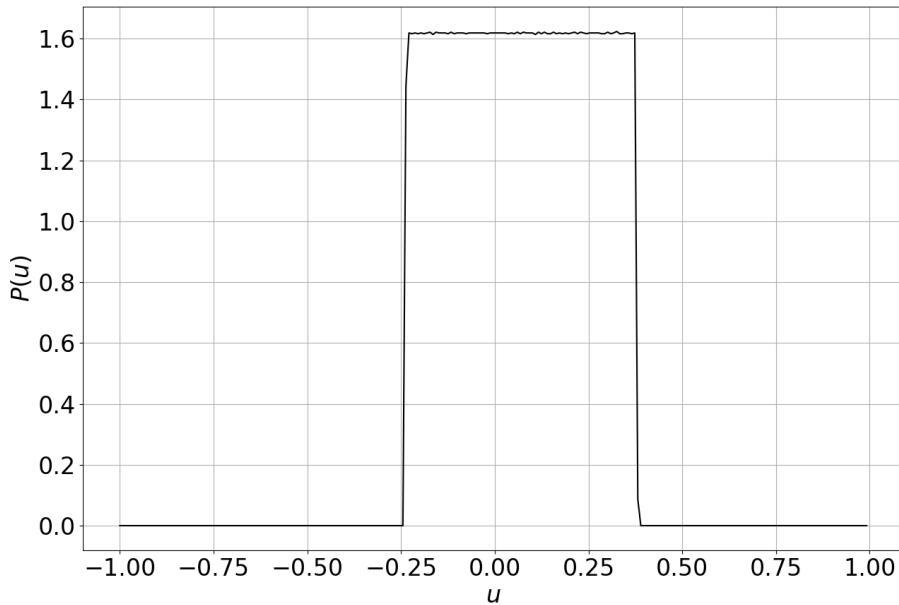
Rys. 3. Schemat metody średniej komórki elementarnej - rzutowanie ciągu Fibonacciego (pozycje zaznaczone niebieskimi punktami) na periodczną sieć referencyjną o stałej sieci λ (pozycje zaznaczone czarnymi punktami).

Do opisu tą metodą aperiodycznej struktury atomowej (w przypadku tej pracy jest to ciąg Fibonacciego) wykorzystuje się matematyczną sieć referencyjną. Atomy z CF rzutujemy na sieć referencyjną o stałej sieci λ . Dla każdego atomu wyznaczamy wartość u , która jest odlegością atomu od najbliższego węzła sieci referencyjnej. Położenie i -go atomu możemy wyrazić za pomocą formuły

$$x_i = \alpha_i \lambda + u_i, \quad (12)$$

gdzie α_i to liczba całkowita określająca liczbę węzłów dzielących i -ty atom oraz początek układu odniesienia. Wybór stałej λ w przypadku ciągu Fibonacciego nie jest przypadkowy i wynosi ona $\lambda = 1 + \frac{1}{\tau^2}$. Dodatkowo warto zaznaczyć, że λ jest również średnią odległością między atomami w CF.

Dla tak zdefiniowanej stałej λ sporządzono histogram rozkładu u . Do generacji wykorzystano ciąg Fibonacciego złożony z 50000 atomów. Wynik przedstawiono na Rysunku 4.



Rys. 4. Histogram rozkładu zmiennej u dla 50000 atomów.

Z wykresu możemy odczytać kilka własności. Otrzymany rozkład jest prostokątny, a jego szerokość jest równa $1/\tau$. Na dodatek znormalizowany wykres wskazuje, że największą wartością $P(u)$ jest liczba τ .

Rozkład $P(u)$ nazywany jest w metodzie statystycznej średnią komórką elementarną i może służyć do modelowania struktury atomowej kwazikryształów. Rozkład ten ma jeszcze jedną cechę. Można udowodnić [Strzałka, 2014], [Strzałka, 2010], [Kozakowski, 2007], że transformata Fouriera z rozkładu $P(u)$ daje w efekcie wartość $F(k)$ zgodnie ze wzorem

$$F(k) = \int_0^{1/\tau} P(u) \exp[i k_0(n - m\tau)u] du, \quad (13)$$

gdzie k_0 jest pewnym stałym wektorem wybranym z sieci odwrotnej, a n i m są całkowitymi indeksami.

3.5. Analiza pików dyfrakcyjnych w CF

W tym rozdziale skupiono się na analizie i opisie powstawania obrazów dyfrakcyjnych na podstawie obliczeń teoretycznych i numerycznych. Do wszystkich obliczeń wykorzystano opisany we wcześniejszych rozdziałach ciąg Fibonacciego. W obydwu podejściach skupiono się na wyliczeniu czynnika strukturalnego, a na jego podstawie natężenia pików dyfrakcyjnych oraz prezentacji otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych. Skupiono się również na problemie grupowania serii pików dyfrakcyjnych oraz otrzymywania obwiedni pików dyfrakcyjnych. Na koniec porównano wyniki otrzymane z obliczeń numerycznych oraz teoretycznych.

3.5.1. Obliczenia teoretyczne

Składową równoległą wektora k_{\parallel} z równania (9) możemy zapisać jako

$$k_{\parallel} = nk_0 + mq_0, \quad (14)$$

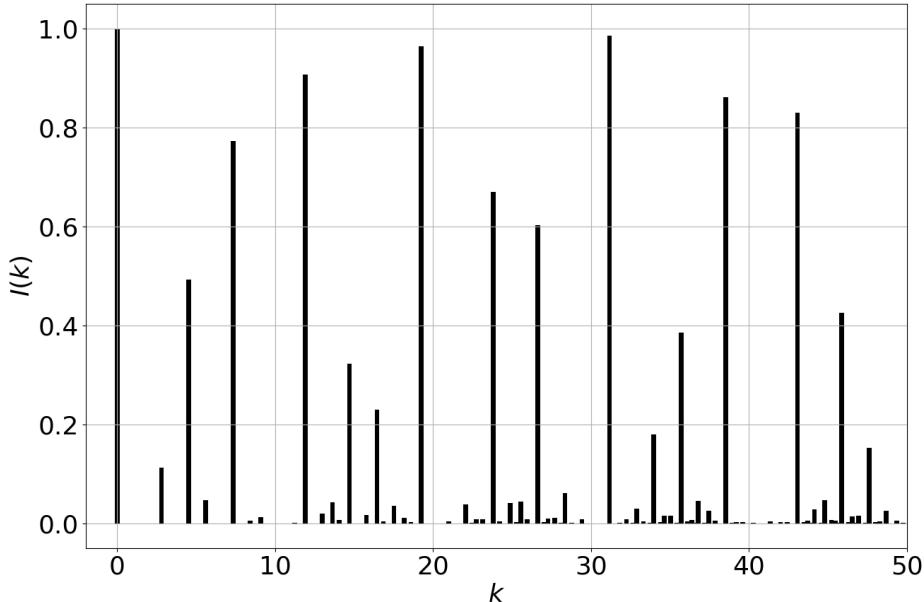
gdzie $k_0 = \frac{2\pi\tau}{\tau^2+1}$, $q_0 = \frac{k_0}{\tau}$, a $n, m \in \mathbb{Z}$. Można udowodnić [Strzalka, 2010], [Kozakowski, 2007], że wzory (10) oraz (13) można przedstawić jako

$$F(\chi) = \frac{\sin \chi}{\chi} \exp[im\pi], \quad (15)$$

gdzie $\chi = \frac{k_0(n-m\tau)}{2\tau}$. Dla takiej wartości czynnika strukturalnego możemy również wprowadzić natężenie linii dyfrakcyjnych, które jest dane wzorem

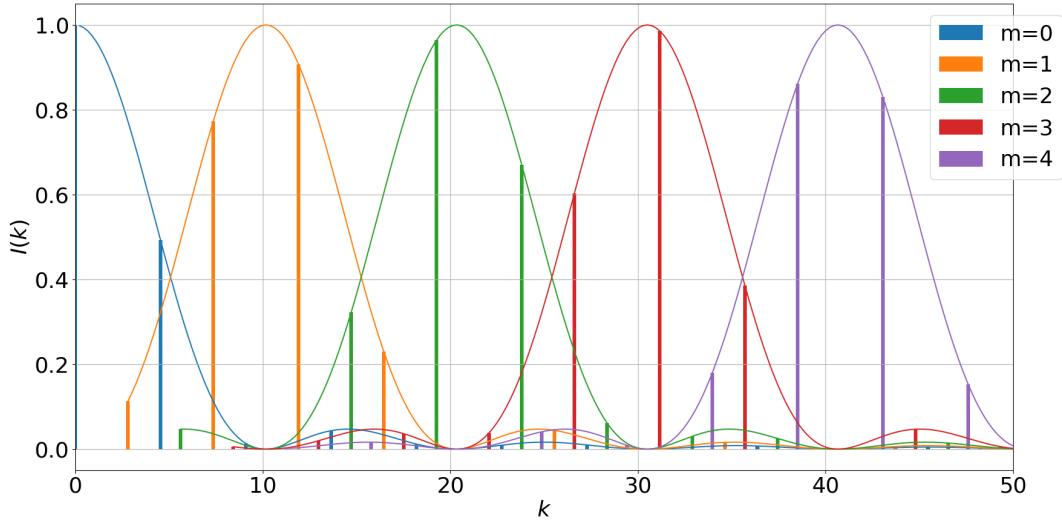
$$I(\chi) = \left(\frac{\sin \chi}{\chi} \right)^2. \quad (16)$$

Na podstawie wzorów (14), (15), (16) sporządzono wykres natężenia w funkcji wartości wektora falowego. Do obliczeń przyjęto wartości n i m z zakresu $\{0, 1, 2, \dots, 49\}$. Wyniki zaprezentowano na Rys.5.



Rys. 5. Teoretyczny obraz dyfrakcyjny kwazikryształu jednowymiarowego obliczony na podstawie wzoru (16).

Liczba m , która występuje w wzorze (14) numeruje serie otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego [Wolny, Kozakowski, Kuczera, Pytlik, and Strzalka, 2014], [Wolny, Kozakowski, Kuczera, Pytlik, Strzalka, and Wnęk, 2014], [Wolny i in., 2015]. Na jej podstawie możemy odseparować każdą serię.

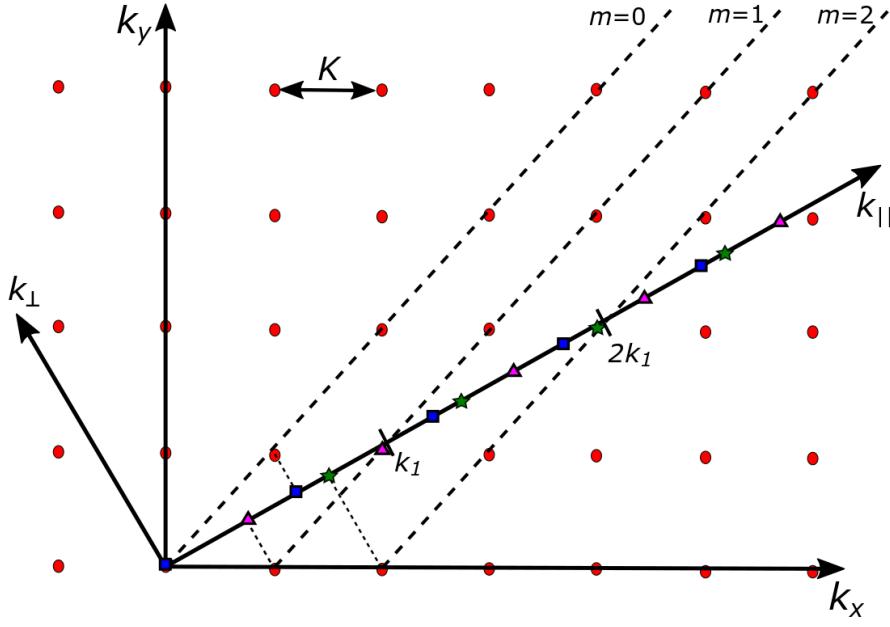


Rys. 6. Teoretyczny obraz dyfrakcyjny kwazikryształu jednowymiarowego obliczony na podstawie wzoru (16) z ponumerowanymi seriemi na podstawie liczby m .

Mimo, że otrzymany obraz dyfrakcyjny jest aperiodyczny można wyróżnić poszczególne serie pików. Każda seria zamknięta się w danej obwiedni, która ma zawsze identyczny kształt. Można również zauważyć, że pik wewnętrzny każdej serii rozmieszczone są w sposób periodyczny. Tak jak liczba m numeruje kolejne grupy, tak liczba n numeruje kolejne pik w serii. Jak widać na wykresie Rys. 6 kolejne grupy występują co pewną stałą wartość. Przesunięcie to definiuje liczba $k_1 = \sqrt{5}k_0 \approx 10,17$ [Wolny, Kozakowski, Kuczera, Pytlik, and Strzalka, 2014]. Istnienie i wartość tej liczby dobrze obrazuje Rys. 7.

Prześledźmy skąd bierze się taka wartość współczynnika k_1 na podstawie grupy o $m = 1$. Rozłożymy wektor przesunięcia k_1 na składowe w kierunku k_x oraz k_y . Ze wzoru (6) wiemy, że dla ciągu Fibonacciego $\tan \alpha$, gdzie α określa kąt między kierunkiem k_{\parallel} oraz k_x , wynosi $1/\tau$. Dodatkowo wiemy, że wybrana struktura periodyczna ma wektor sieci odwrotnej o długości obu składowych $k = \frac{2\pi}{A} = \frac{2\pi}{\sqrt{1+\tau^2}}$. Możemy, więc zapisać układ równań

$$\begin{cases} k_{1x} = \frac{1}{\tan \alpha} k_{1y} = \tau k_{1y} \\ k_{1y} = k_{1x} - k \end{cases} . \quad (17)$$



Rys. 7. Zobrazowanie metody *cut and project* wraz z zaznaczonymi seriami danych numerowanymi przez wartość m . Prostokątnym znacznikiem zaznaczono serie danych dla $m = 0$ zrzutowaną na oś k_{\parallel} , trójkątnym dla $m = 1$, a gwiazdką dla $m = 2$. Na wykresie zaznaczono również graficzną definicję wartości k_1 [Wolny, Kozakowski, Kuczera, Pytlik, Strzalka, and Wnęk, 2014].

Rozwiążając powyższy układ równań otrzymujemy, że

$$\begin{cases} k_{1x} = \tau^2 k \\ k_{1y} = \tau k \end{cases}. \quad (18)$$

Teraz możemy obliczyć długość wektora k_1 , która jest równa

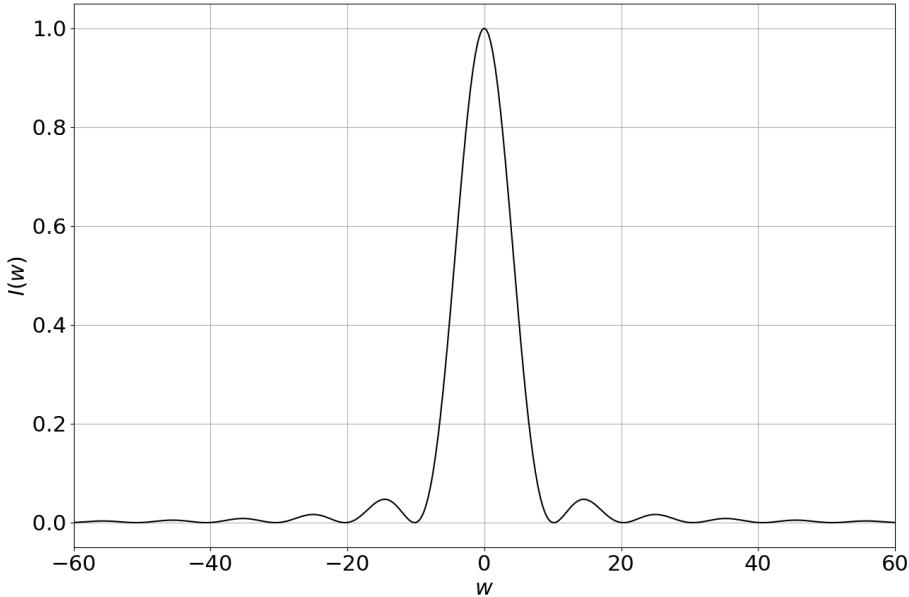
$$k_1 = \sqrt{k_{1x}^2 + k_{1y}^2} = 2\pi\tau \approx 10,17. \quad (19)$$

Skoro znamy już przesunięcie wartość przesunięcia kolejnych grup, możemy zdefiniować nową wartość w , którą określmy wzorem

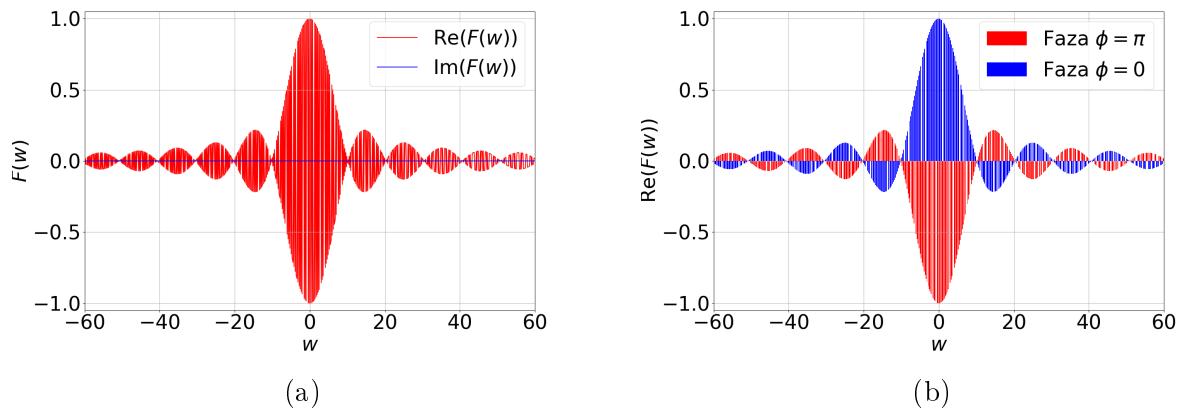
$$w = k - mk_1. \quad (20)$$

Chcemy stworzyć zredukowany obraz dyfrakcyjny. W tym celu musimy wszystkie rozseparowane obwiednie pików przesunąć do jednej, wspólnej obwiedni grupującej wszystkie piki. Uzyskaną obwiednię będziemy przedstawiać w funkcji nowej współrzędnej w . Wyniki możemy zobaczyć na wykresie Rys. 8.

Oprócz uzyskanego zredukowanego obrazu dyfrakcyjnego wyliczono również zredukowany do jednej obwiedni czynnik strukturalny z uwzględnieniem części rzeczywistej i urojonej (Rys. 9a). Jak widać wkład do czynnika strukturalnego wnosi głównie część rzeczywistą.



Rys. 8. Wykres natężenia pików dyfrakcyjnych w funkcji zredukowanej współrzędnej w .



Rys. 9. a)Wykres czynnika strukturalnego w funkcji zredukowanej współrzędnej w . Na rysunku osobno przedstawiono część rzeczywistą i urojoną czynnika; b)Wykres części rzeczywistej czynnika strukturalnego z uwzględnieniem jego fazy.

Ciekawą rzeczą możemy również zaobserwować na Rys. 9b. Rysunek ten przedstawia wykres części rzeczywistej czynnika strukturalnego w zależności od wyliczonej fazy. Wcześniej, we wzorze (15) zdefiniowaliśmy postać czynnika strukturalnego. Z tego wzoru możemy wywnioskować, że faza zawsze będzie równa $\phi = m\pi$, a więc w naszym przypadku będzie ona równa 0 dla parzystego m oraz π dla nieparzystego m . Zgodnie z uzyskanym wykresem możemy zaobserwować, że kiedy obwiednia przechodzi przez wartość 0 jej faza zmienia się z 0 na π i na odwrót.

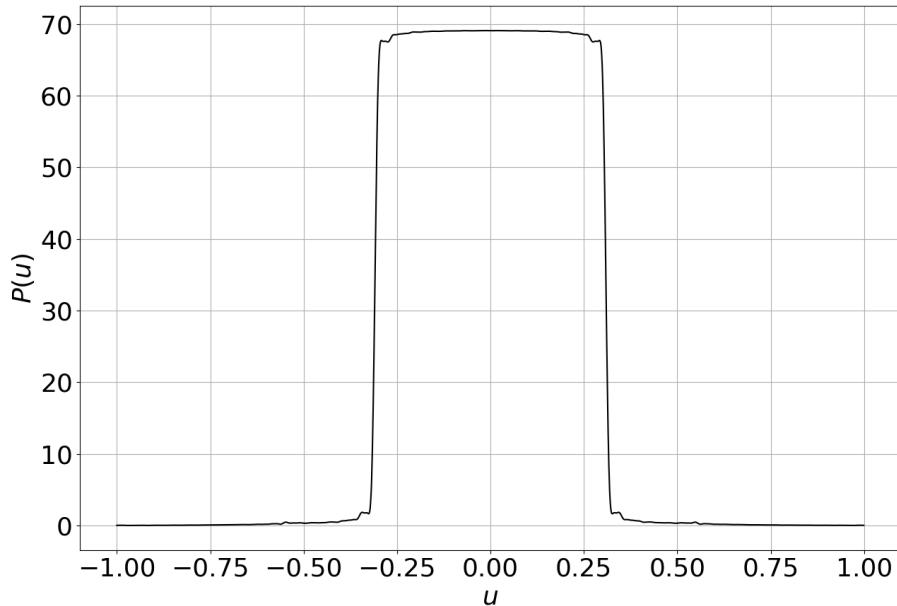
Uzyskana krzywa z Rys. 8 jest obwiednią pików dyfrakcyjnych. Jak widzimy funkcja ta

jest ciągła (obraz kwazikryształów jest teoretycznie nieskończonym gęstym). Na jej podstawie możemy policzyć rozkład $P(u)$ nowej współrzędnej zredukowanej u . Tym razem jednak wykorzystamy do tego odwrotną transformatę Fouriera. Cały czas dążymy do odzyskania informacji strukturalnej o kwazikrysztale wprost z obrazu dyfrakcyjnego. Widzimy, że nasz zredukowany obraz dyfrakcyjny grupuje wszystkie piki, których fazy zmieniają się przy przejściu obwiedni przez zero, a więc licząc transformatę odwrotną z obrazu dyfrakcyjnego możemy odzyskać średnią komórkę elementarną $P(u)$ [Kozakowski and Wolny, 2013]. W ten sposób symulujemy odzyskiwanie informacji strukturalnych z danych dyfrakcyjnych.

Odwrotną transformatę definiujemy w następujący sposób [Kozakowski and Wolny, 2013].

$$P(u) = \int_{-\infty}^{\infty} F(w) \exp[-iuw] dw. \quad (21)$$

Na podstawie wzoru (21) obliczamy rozkład $P(u)$. Do obliczeń zadano zakres $u \in [-1, 1]$ z krokiem 0,001. Wyniki przedstawiono na wykresie Rys.10.



Rys. 10. Kształt średniej komórki elementarnej $P(u)$ odzyskany ze zredukowanego obrazu dyfrakcyjnego $I(w)$, obliczonego teoretycznie.

Zgodnie z oczekiwaniem otrzymaliśmy prostokątny rozkład. I tak jak w przypadku podejścia dla średniej komórki (Rys.4) rozkład ten ma szerokość $1/\tau$. To potwierdza równoważność tych metod w badaniu struktur kwazikrystalicznych oraz możliwość odzyskiwania średniej komórki elementarnej wprost z obrazu dyfrakcyjnego.

3.5.2. Obliczenia numeryczne

Celem obliczeń numerycznych było otrzymanie obrazu dyfrakcyjnego $I(k)$, zredukowanego obrazu $I(w)$, a także poprzez odwrotną transformatę Fouriera średniej komórki elementarnej $P(u)$. W ten sposób symulujemy eksperyment dyfrakcyjny (np. z użyciem promieniowania X), tak jak w dyfraktometrze. Dyskusja w tym rozdziale pozwoli także ustawić odpowiednie parametry do obliczeń numerycznych.

W przypadku podejścia numerycznego wartości $k_{\parallel num}$ generowano z zakresu $[0, 100]$ z różnymi krokami Δk . Same wartości czynnika strukturalnego generowano bezpośrednio ze wzoru (10), a do obliczeń wykorzystano wygenerowany ciąg Fibonacciego dla 500 atomów.

Przy obliczaniu obwiedni dla zredukowanej zmiennej w wykorzystano postać teoretyczną $k_{\parallel teo}$ daną równaniem (14). Wygenerowano łańcuch $k_{\parallel teo}$ dla $n, m \in \{0, 1, 2, \dots, 49\}$. Dla każdej wartości $k_{\parallel teo,i}$ ze zbioru $k_{\parallel teo}$ przeszukiwano zbiór $k_{\parallel num}$. Jeśli wartość

$$|k_{\parallel teo,i} - k_{\parallel num,j}| < \epsilon, \quad (22)$$

gdzie $k_{\parallel num,j}$ - wartość ze zbioru $k_{\parallel num}$, a ϵ - zadana dokładność, to wartość $k_{\parallel num,j}$ przyjmowano wraz z wartościami n i m określonymi dla $k_{\parallel teo,i}$. Następnie dla każdej wartości $k_{\parallel num,j}$ wyliczano wartość zmiennej zredukowanej w zgodnie ze wzorem (20). Mając wykres $I(w)$ wyliczano rozkład $P(u)$ za pomocą odwrotnej transformaty Fouriera (21). Takie postępowanie powtórzono dla każdego kroku Δk z jakim generowano zbiór $k_{\parallel num}$.

Dla każdego wariantu przyjętego kroku sprawdzono również uzyskaną wartość wskaźnika rozbieżności R . Czynnik ten opisuje rozbieżność pomiędzy wartościami zmierzonymi oraz wynikającymi z modelu. W rozważanym przypadku za wartość modelową przyjęto uzyskaną dla danego k wartość $I(k)_{teo}$ obliczoną zgodnie z rozważaniami z rozdziału 3.5, a za wartość zmierzona przyjęto wartość $I(k)_{num}$ uzyskaną według postępowania opisanego powyżej. Czynnik R definiujemy w następujący sposób³

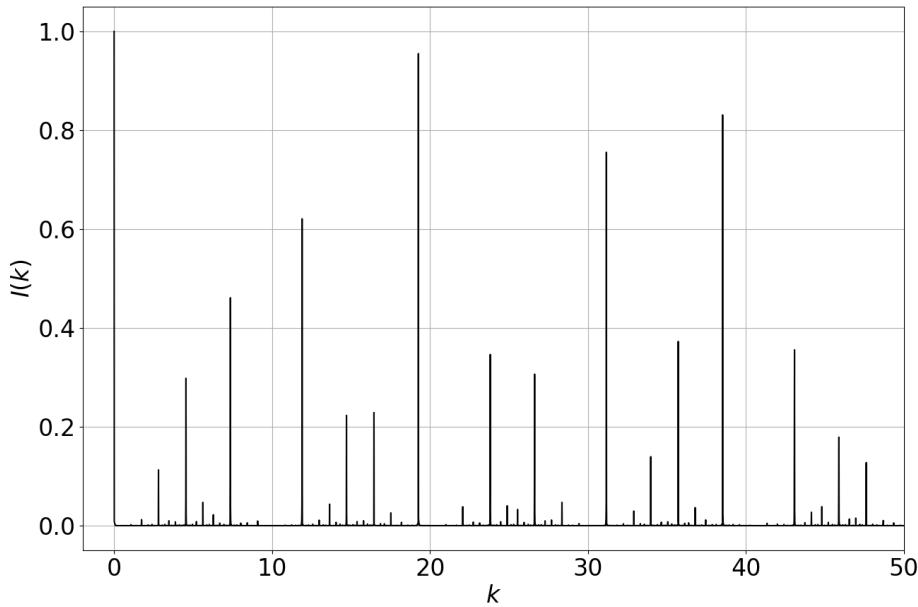
$$R = \frac{\sum_{j=1} |I(k)_{teo} - I(k)_{num}|}{\sum_{j=1} |I(k)_{teo}|} \cdot 100\%. \quad (23)$$

Dzięki analizie wartości czynnika R można będzie stwierdzić, jak bardzo zasymulowany numerycznie obraz dyfrakcyjny (czyli także: otrzymany z pomiarów dyfrakcyjnych) jest zgodny z teoretycznym (modelowym).

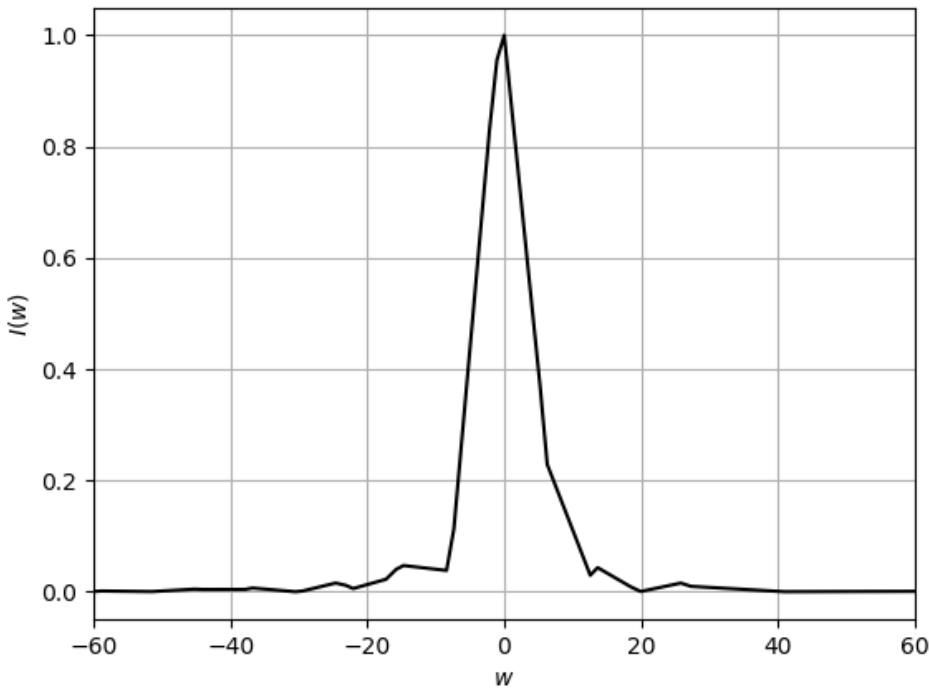
3.5.2.1. Krok 0,01 Do obliczeń przyjęto wartość $\epsilon = 0,001$. Dla kroku $\Delta k = 0,01$ sporządzono wykres $I(k)$ (Rys.11).

Na podstawie uzyskanego obrazu $I(k)$ wyznaczono wykres $I(w)$ (Rys.12).

³ *R factor*, [dostęp: 20.12.2019], https://dictionary.iucr.org/R_factor



Rys. 11. Natężenie pików dyfrakcyjnych w dziedzinie wektora falowego k zadanego w zakresie $[0, 100]$ z krokiem $\Delta k = 0,01$.

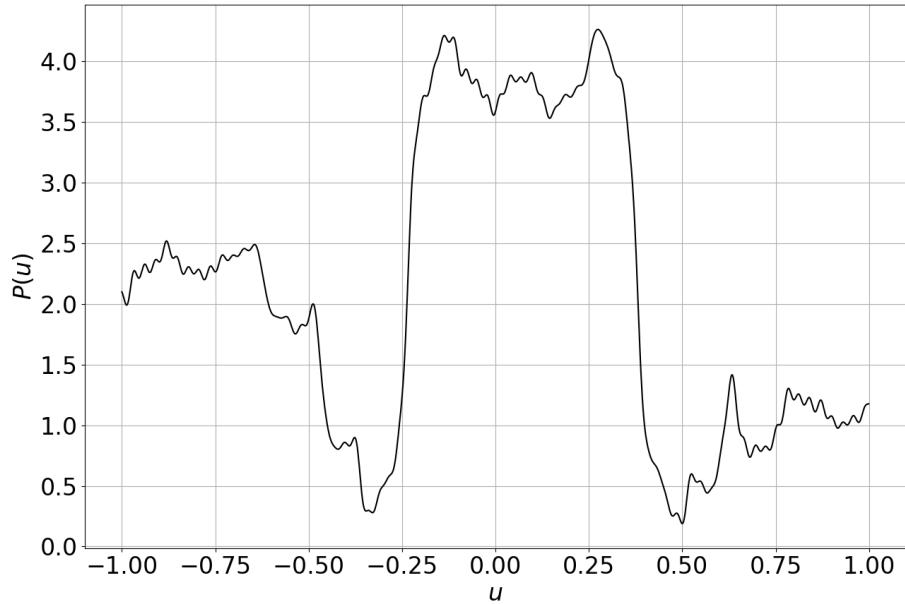


Rys. 12. Rozkład zredukowanej zmiennej w dla k zadanego w zakresie $[0, 100]$ z krokiem $\Delta k = 0,01$.

Jak widać rozkład $I(k)$ jest dyskretny co potwierdza, że strukturę CF możemy uznać jako kwazikryształ. Uzyskany obraz, jednak znaczco odbiega od uzyskanego wykresu $I(k)$ dla

teoretycznych rozważań (Rys.5). Potwierdza to również kształt obwiedni dla zredukowanej zmiennej w . Zgodnie z instrukcją, według której określano zbiór w dla kroku 0,1 i przy $\epsilon = 0,001$ otrzymano 49 wartości w , z których sporządzono wykres Rys.12.

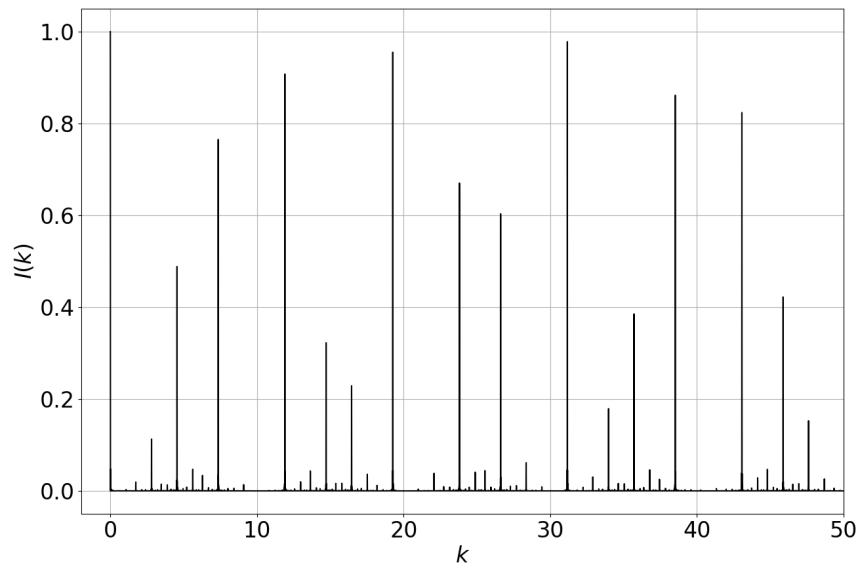
Dla uzyskanej obwiedni $I(w)$ możemy obliczyć rozkład zmiennej u , którą przedstawiono na Rys.13.



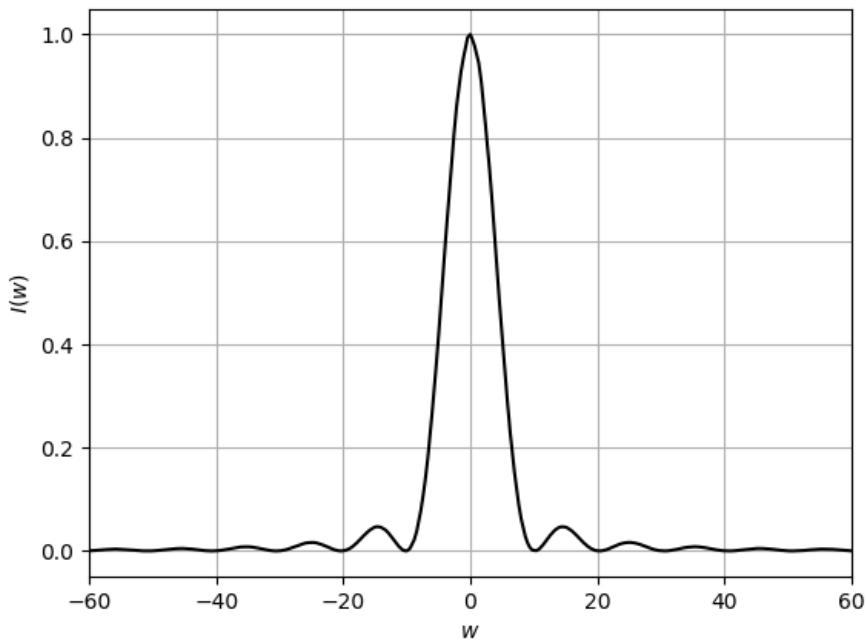
Rys. 13. Rozkład zmiennej u dla kroku 0,01.

Uzyskany rozkład odbiega od modelu teoretycznego i wynikającego z metody średniej komórki. Spodziewany rozkład powinien być prostokątny. Takie wnioski potwierdza również uzyskana wartość czynnika $R = 26,996\%$. Aby uzyskać lepsze wyniki zmniejszamy krok generacji Δk .

3.5.2.2. Krok 0,001 Dla kroku $\Delta k = 0,001$ ustalono wartość $\epsilon = 0,0005$. Dla wygenerowanej listy wartości k sporządzono wykres $I(k)$ - Rys.14 oraz wykres $I(w)$ - Rys.15.



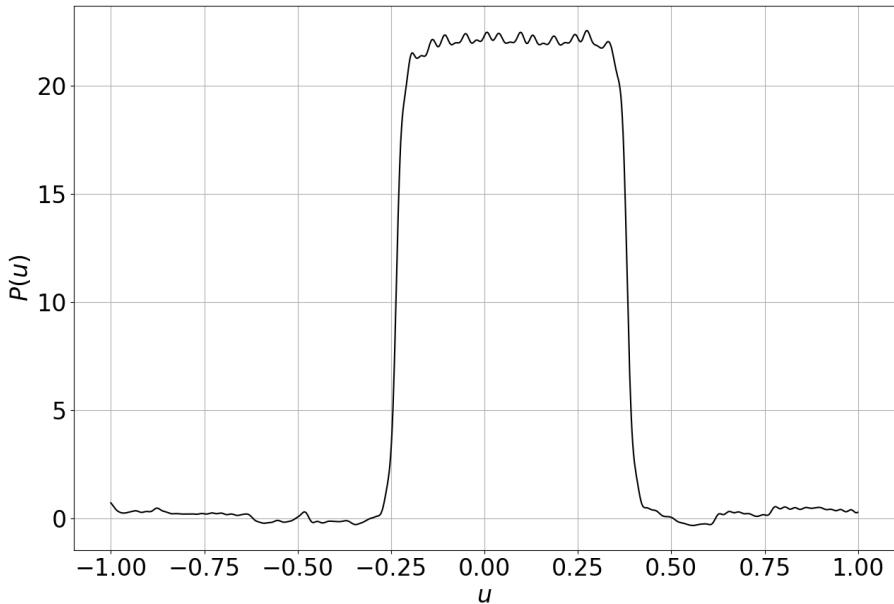
Rys. 14. Natężenie pików dyfrakcyjnych w dziedzinie wektora falowego k zadanego w zakresie $[0, 100]$ z krokiem $\Delta k = 0,001$.



Rys. 15. Rozkład zredukowanej zmiennej w dla k zadanego w zakresie $[0, 100]$ z krokiem $\Delta k = 0,001$ i dla $\epsilon = 0,0005$.

Jak widać zarówno rysunek Rys.14 jak i Rys.15 są znacznie bliższe wartościom teoretycznym. Dla wykresu $I(w)$ widzimy pewne odstępstwa przy wyliczaniu głównego piku. Wartości te wynikają ze zbyt małego kroku dobranego do problemu.

Na wykresie Rys.16 zaprezentowano rozkład zmiennej u .



Rys. 16. Rozkład zmiennej u dla kroku $\Delta k = 0,001$.

Wyraźnie widać zarysowanie rozkładu prostokątnego, co jest pożądanym efektem.

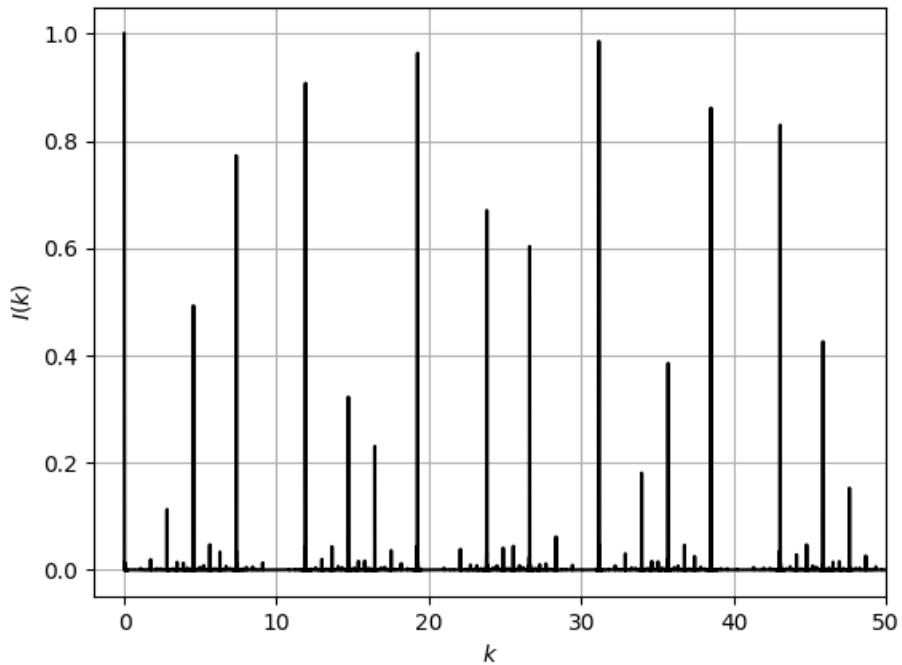
Dla kroku $\Delta k = 0,001$ również obliczono wartość czynnika R . Uzyskano dla niego wartość $R = 0,519\%$.

3.5.2.3. Krok 0,0001 Dla kroku $\Delta k = 0,0001$ ustalono wartość $\epsilon = 0,00005$. Dla wygenerowanej listy wartości k sporządzono wykres $I(k)$ - Rys.17 oraz wykres $I(w)$ - Rys.18.

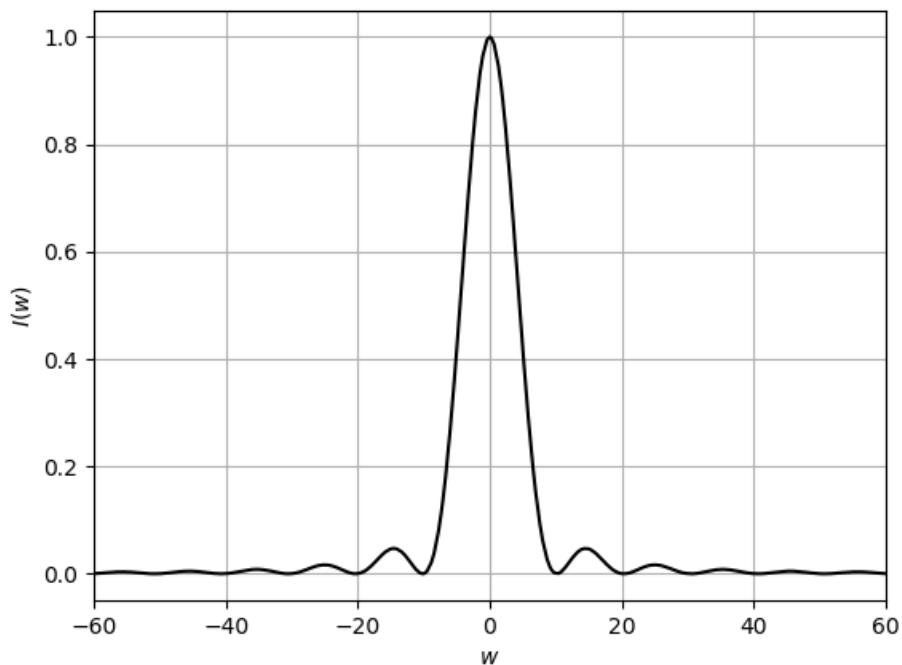
Na podstawie wykresu $I(w)$ wygenerowano również rozkład $P(u)$ - Rys.19.

Dla kroku $\Delta k = 0,0001$ otrzymano wartość czynnika $R = 0,164\%$. Wartość ta potwierdza, że najdokładniejsze wyniki otrzymywano właśnie dla tego kroku.

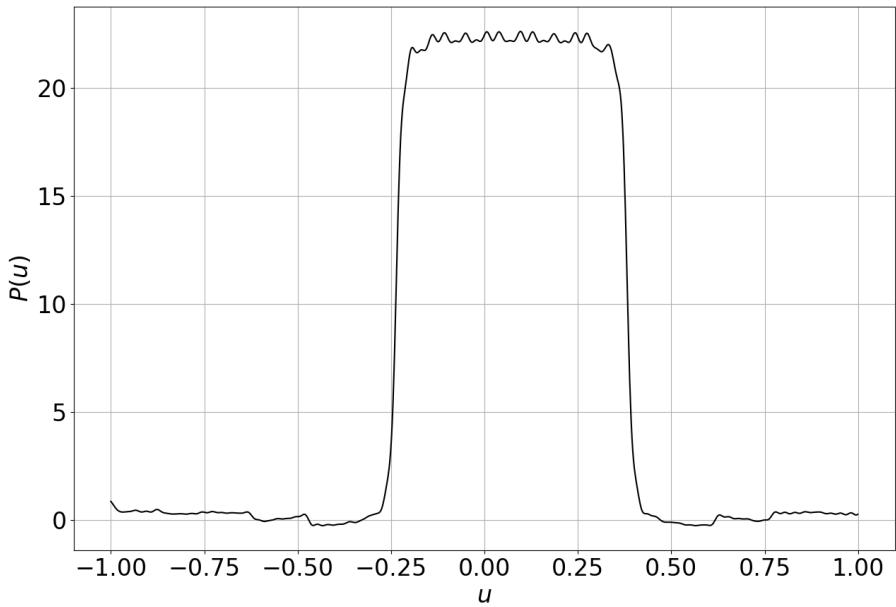
Na koniec dla lepszego uchwycenia dokładności obliczeń porównano wyniki natężen teoretycznych $I(k)_{teo}$ z wyliczeniami wynikającymi z obliczeń numerycznych $I(k)_{num}$. Obydwie wartości przyjmowano dla takich samych, co do zadanej dokładności, wartości k . Wyniki zaprezentowano na wykresie Rys.20.



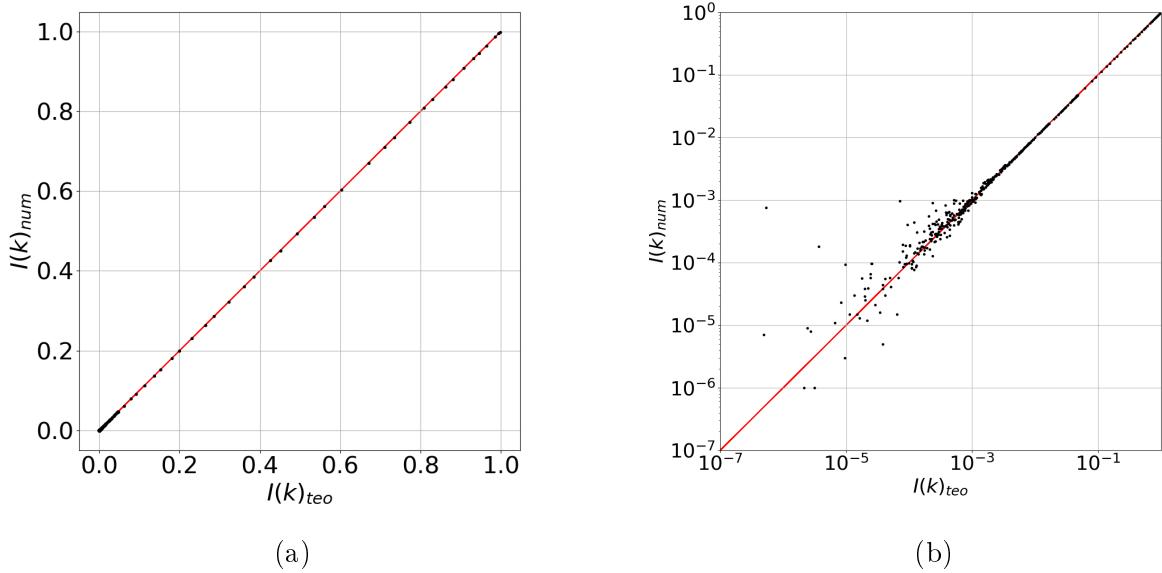
Rys. 17. Natężeńie pików dyfrakcyjnych w dziedzinie wektora falowego k zadanego w zakresie $[0, 100]$ z krokiem $\Delta k = 0,0001$.



Rys. 18. Rozkład zredukowanej zmiennej w dla k zadanego w zakresie $[0, 100]$ z krokiem $\Delta k = 0,0001$ i dla $\epsilon = 0,00005$.



Rys. 19. Rozkład zmiennej u dla kroku $\Delta k = 0,0001$.



Rys. 20. Wykres zależności wyliczeń numerycznych $I(k)_{num}$ od wartości teoretycznych $I(k)_{teo}$ a) w skali normalnej, b) w skali log-log. Na wykresie czerwonym kolorem zaznaczono prostą nachyloną pod kątem 45° .

Na Rys. 20b widzimy, że poniżej wartości 10^{-3} wyniki numeryczne odstają od wyników teoretycznych. Tak jak zostało powiedziane przy kroku $\Delta k = 0,0001$ obliczenia teoretyczne oraz numeryczne są w bardzo dużym stopniu zgodne. Jednak podejście numeryczne zawsze obarczone jest pewnym błędem. Różnica w rezultatach obydwu podejść jest właściwie spowodowana błędami numerycznymi.

3.5.3. Komentarz do wyników

Obliczone numerycznie obrazy dyfrakcyjne ($I(k)$ oraz $I(w)$), a także rozkłady $P(u)$ są oczywiście najlepsze dla jak najmniejszych kroków (np. $\Delta k = 0,0001$). Ale również akceptowalna dokładność (z czynnikiem R zdecydowanie poniżej 1%) wystąpiła dla kroku większego $\Delta k = 0,001$.

Uzyskany obraz numeryczny testowano dla różnych wartości kroku Δk . Dla próbki CF złożonej z 500 atomów sprawdzano dokładność obliczeń poprzez obliczenie czynnika R . Czynnik R pokazuje względną różnicę między obliczeniami numerycznymi i teoretycznymi. W naszym wypadku wartość podawano w procentach. Dla kroku $\Delta k = 0,01$ uzyskano wartość $R = 26,996\%$. Przy takiej wartości należy z dużym dystansem podejść do uzyskanych wyników, co potwierdzają również uzyskane obrazy. Wyniki należy uznać za niewiarygodne. Drugim rozpatrywanym przypadkiem była wartość $\Delta k = 0,001$, dla której uzyskano wartość $R = 0,519\%$. Wartość ta świadczy o dużej dokładności uzyskanych wyników. Uzyskane natężenia i położenia pików zgadzają się z wartościami teoretycznymi w ponad 99%. Na koniec sprawdzono również, czy dalsze zwiększenie kroku ma istotny wpływ na uzyskany obraz dyfrakcyjny. W tym celu sprawdzono wartość $\Delta k = 0,0001$. Uzyskano wartość $R = 0,164\%$. Jest to wartość ponad 3 razy mniejsza niż w przypadku $\Delta k = 0,001$. Jednak warto również wspomnieć o czasie obliczeń w obydwu przypadkach. 10-krotne zmniejszenie kroku generacji k wydłuża czas obliczeń niemal 10-krotnie. Przy kroku $\Delta k = 0,01$ czas ten wynosi 9,93s, przy kroku $\Delta k = 0,001$ 82,30s, a dla $\Delta k = 0,001$ czas ten wynosi już 832,20s. Ma to niebagatelny wpływ w rozpatrywanych przypadkach i stanowiło istotny problem w obliczeniach. Zagadnienie dobrania odpowiedniego kroku Δk jest kluczowe przy analizie jednowymiarowych kwazikryształów metodą opisaną w niniejszej pracy.

Na uzyskane obrazy wpływała również przyjęta liczba atomów w wygenerowanym CF. W pracy przyjęto wartość 500. Zwiększenie tej liczby przy takim samym kroku Δk powoduje, że uzyskany obraz co raz bardziej odbiega od obliczeń numerycznych, a czas obliczeń również się wydłuża.

3.6. Podsumowanie

W rozdziale przedyskutowano proces generacji sieci aperiodycznej na podstawie ciągu Fibonacciego z wykorzystaniem metody rekurencyjnej oraz metody *cut and project*. Zademonstrowano również potrzebę opisu obrazu dyfrakcyjnego za pomocą 2 indeksów oraz wprowadzono czynnik strukturalny dla obliczeń teoretycznych oraz numerycznych. W oparciu o uzyskane wyniki z obliczeń numerycznych przedyskutowano wydajność obliczeń numerycznych dla CF oraz ustalono optymalne parametry w obliczaniu numerycznej

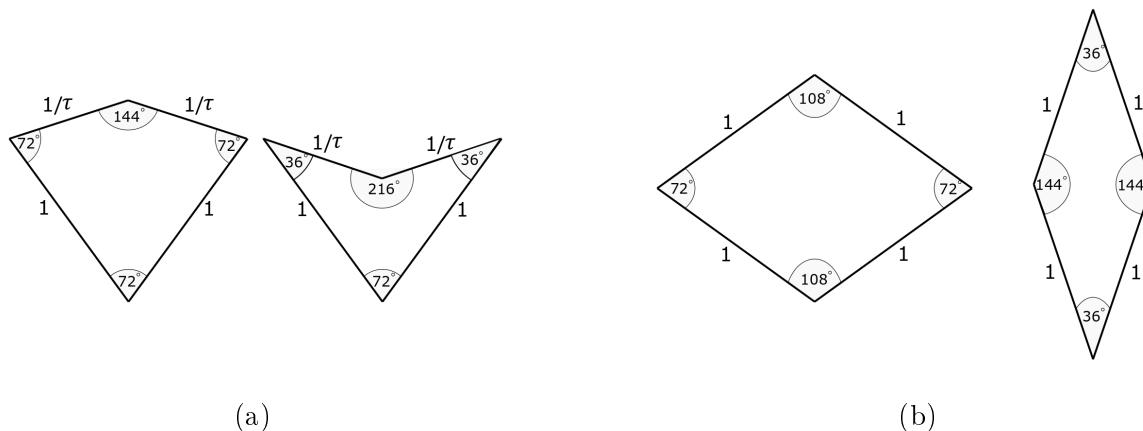
transformaty Fouriera dla ciągu 500 atomów. Numeryczne podejście symuluje eksperyment dyfrakcyjny. Dokonano również analizy metody statystycznej i pokazano, że odwrotna transformata Fouriera ze zredukowanego obrazu dyfrakcyjnego daje kształt średniej komórki elementarnej (czyli rozkładu $P(u)$), potrzebny do modelowania struktury atomowej w metodzie statystycznej. Jest to możliwe dzięki obserwacji, że grupy pików w ramach zredukowanej obwiedni zmieniają fazę czynnika strukturalnego z 0 na π i odwrotnie. Dzięki temu można odzyskać pełną informację strukturalną (w postaci rozkładu $P(u)$) wprost z obrazu dyfrakcyjnego, bez potrzeby używania iteracyjnych metod fazowania.

4. Kwazikryształ dwuwymiarowy

Przykładem struktury przejawiającej dwuwymiarową kwaziperiodyczność są kwazikryształy aksjalne. W budowie takich struktur wyróżnia się jeden kierunek, wzdłuż którego periodycznie ulożone są warstwy. To właśnie poszczególne warstwy wykazują kwaziperiodyczność. Kwazikryształy aksjalne możemy klasyfikować ze względu na symetrię struktur dwuwymiarowych. Wśród nich wyróżnia się najczęściej występujące symetrie pięcikrotne oraz dziesięciokrotne. W niniejszym rozdziale skupiono się właśnie na strukturach dekagonalnych.

4.1. Pokrycie Penrose'a

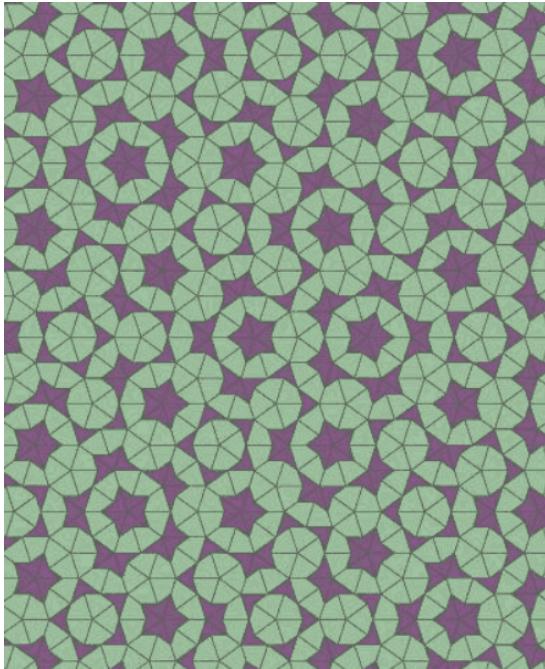
Sposobem prezentacji dwuwymiarowej struktury aperiodycznej jest pokrycie Penrose'a. Opisuje ono pokrycie płaszczyzny skońzoną liczbą elementów. W przypadku rozważanym w zagadnieniu Penrose'a do wypełnienia płaszczyzny użyto dwóch elementów: „strzałki” i „latawca” (Rys.21a) lub romb „cienki” i romb „gruby” (Rys.21b). Zestawy figur spełniają pewne relacje względem siebie. Jak można zauważyc długosci boków „latawców” oraz „strzałek” związane są z liczbą τ , a zarówno katy wewnętrzne jak i stosunki pól powierzchni użytych rombów również związane są z liczbą τ .



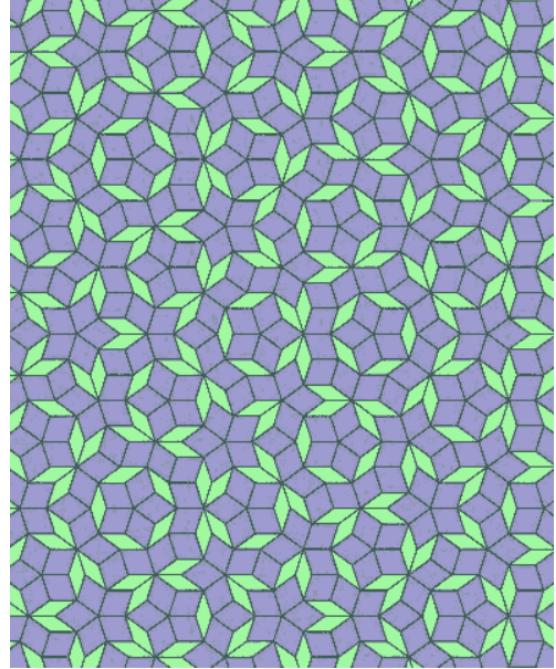
Rys. 21. Figury używane do pokrycia Penrose'a a) „latawiec” oraz „strzałka”, b) romb „gruby” oraz „cienki”.

Samo użycie figur z Rys.21 do wypełnienia powierzchni w losowy sposób nie wystarczy do odtworzenia struktury kwazikrystalicznej. Zwykle ich umieszczanie może doprowadzić do luk w wypełnieniu. Do ich użycia potrzebne są specjalne reguły przylegania, które jednoznacznie określają, którymi bokami powinny stykać się figury. Dopiero taki zestaw zapewnia odpowiednią generację. Reguły przylegania dla „rombów” czy „latawca” i „strzałki” są odpowiednikiem reguły rekurencyjnej tworzenia ciągu Fibonacciego.

Efekty użycia figur do pokrycia Penrose'a zaprezentowano na Rys.22.



(a)



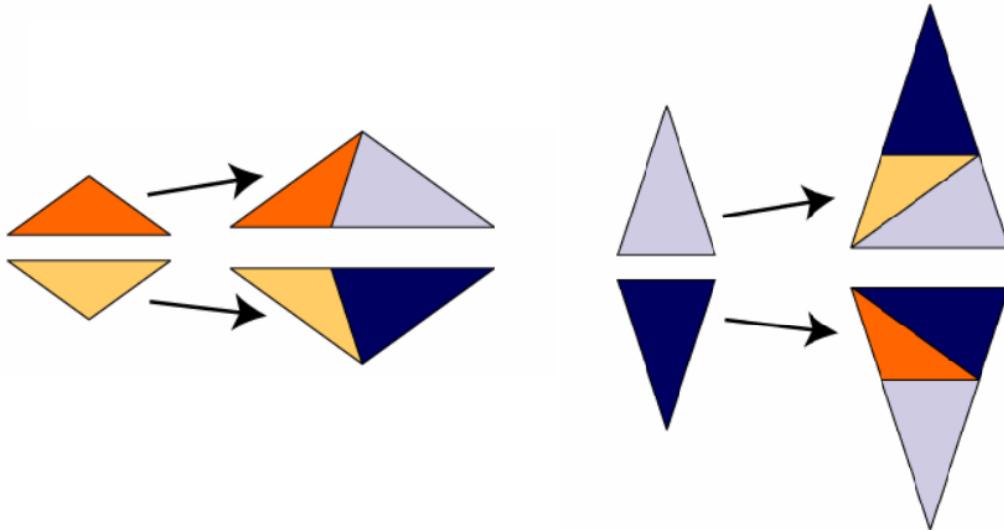
(b)

Rys. 22. Pokrycie Penrose'a zrealizowane a) „latawcami” oraz „strzałkami”, b) rombami „grubymi” oraz „cienkimi” (<http://www.ams.org/publicoutreach/feature-column/fcarc-penrose>).

4.2. Podział inflacyjny

Innym sposobem generacji pokrycia Penrose'a jest podział inflacyjny. Realizowany jest po-przez wprowadzenie trójkątów Robinsona. Są to dwa trójkąty równoramienne: duży trójkąt o długości podstawy 1 oraz długości ramienia τ i kątach wewnętrznych 108° , 36° , 36° oraz mały trójkąt o długości podstawy τ oraz długości ramienia 1 i kątach wewnętrznych 36° , 72° , 72° . Trójkąty Robinsona w następnym kroku dzielimy według reguły pokazanej na rysunku Rys.23.

Z dużego trójkąta zawsze powstają 2 nowe, duże trójkąty oraz 1 nowy, mały, a z małego powstaje 1 nowy, duży oraz 1 nowy, mały. Można dodatkowo zauważać jak skalują się długości boków nowych trójkątów. Każdy podział generuje nową parę trójkątów Robinsona, których długości boków są τ -razy mniejsze. Przy nieskończonej liczbie podziałów można otrzymać strukturę aperiodyczną. Warto również zauważać, że na podstawie „dużych” oraz „małych” trójkątów można wytworzyć romby opisane na Rys.21b.

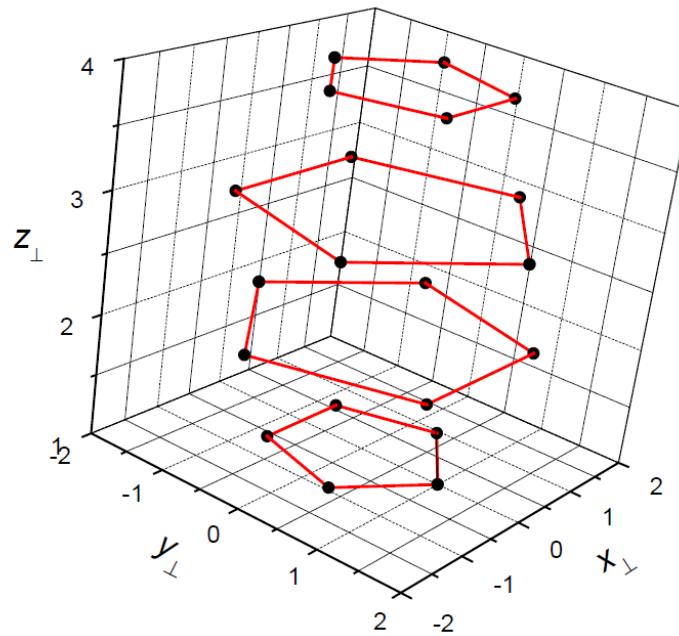


Rys. 23. Reguła podziału trójkątów Robinsona. Kolorami pomarańczowym oraz żółtym oznaczono „małe” trójkąty, a na niebiesko oraz szaro „duże” trójkąty (<http://tilings.math.uni-bielefeld.de/substitution/tuebingen-triangle>).

4.3. Pięciowymiarowa reprezentacja pokrycia Penrose'a

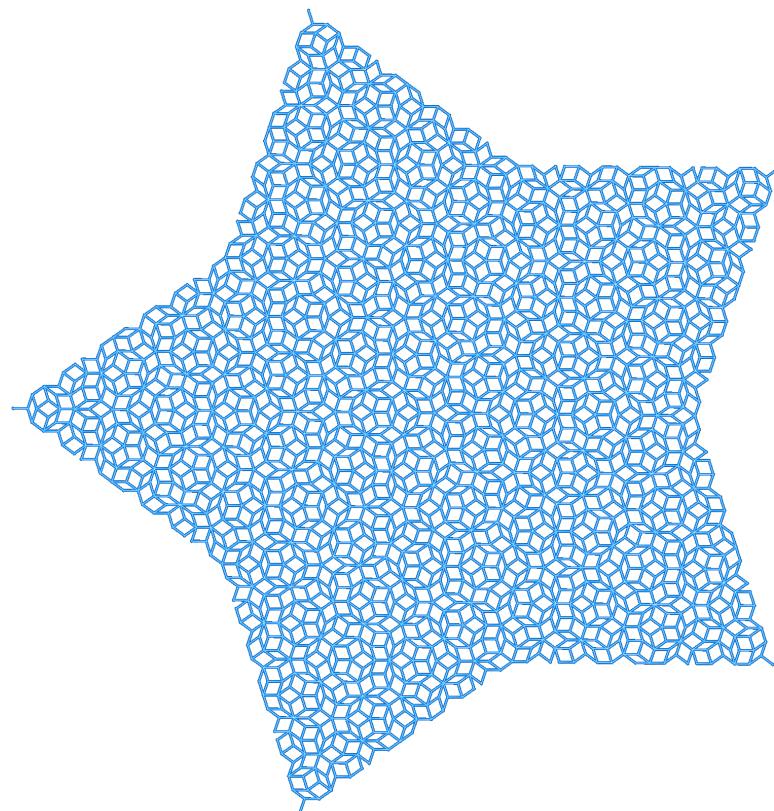
Ostatnim dyskutowanym sposobem generacji pokrycia Penrose'a jest tzw. metoda wielowymiarowa. Jest ona analogią do dyskutowanej w rozdziale 3.2.2 metody *cut and project*. Aby ją zastosować definiujemy 5-wymiarową przestrzeń regularną M , którą rzutujemy na jej dwuwymiarową podprzestrzeń M_{\parallel} . Drugą podprzestrzeń przestrzeni M nazwijmy M_{\perp} . Całą przestrzeń możemy wyrazić jako $M = M_{\parallel} \oplus M_{\perp}$. Podobnie jak w podejściu jednowymiarowym otrzymaliśmy dwie podprzestrzenie, z których pierwsza jest przestrzenią fizyczną, a druga powierzchnią prostopadłą. Również podobnie jak w przypadku jednowymiarowym to w przestrzeni M_{\parallel} będziemy opisywać strukturę Penrose'a. [Strzalka, 2010]

Aby otrzymać strukturę Penrose'a należy na przestrzeń M nałożyć pasek rzutowania, podobnie jak było to w przypadku jednowymiarowego CF, gdzie wprowadziliśmy pasek rzutowania T . To właśnie przestrzeń M_{\perp} określa, które punkty w nim się znajdują. Odpowiedź daje zrzutowanie przestrzeni M na podprzestrzeń M_{\perp} . Jeśli chcemy określić, czy dany punkt należy do paska rzutowania wystarczy sprawdzić, czy jego rzut na przestrzeń M_{\perp} należy do tzw. powierzchni atomowej. W przypadku pokrycia Penrose'a powierzchnia atomowa przyjmuje charakterystyczny kształt. Tworzy ją 32 wierzchołki hipersześcianu 5D. Punkty te po zrzutowaniu dają układ czterech pięciokątów, pozostałe 10 punktów tworzą pięciokąty zawierające się w dużych pięciokątach [Kozakowski, 2007]. W efekcie, pokrycie Penrose'a w przestrzeni fizycznej utworzą te punkty 5-wymiarowej przestrzeni M , których współrzędne prostopadłe należą do jednego z 4 pięciokątów rozpinających powierzchnię atomową dla zbioru Penrose'a.



Rys. 24. Powierzchnia atomowa dla pokrycia Penrose'a [Kozakowski, 2007].

Jak już zostało powiedziane zrzutowanie M na podprzestrzeń M_{\parallel} daje w efekcie strukturę Penrose'a. Taką strukturę wykorzystano również w dalszej części tego rozdziału do analizy obrazów dyfrakcyjnych. Na rysunku Rys.25 zaprezentowano użyte pokrycie Penrose'a w reprezentacji z użyciem rombów.

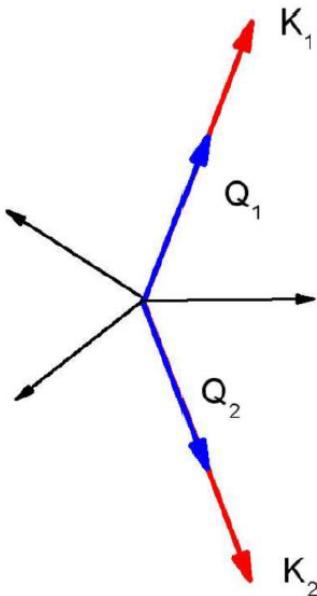


Rys. 25. Pokrycie Penrose'a użyte w analizie.

Zaprezentowana struktura składa się z 2300 atomów położonych w narożnikach naniesionych rombów „grubych” oraz „cienkich”. Jak widać struktura ta spełnia warunki pokrycia Penrose'a - nie są generowane luki między rombami, a naniesione kształty rombów w programie VESTA są zgodne z tymi z Rys.21b. Zaprezentowana struktura nie została wygenerowana przez autora tej pracy. Została ona użyta tylko w celu zaprezentowania efektów dalszej analizy.

4.4. Przestrzeń odwrotna i czynnik strukturalny

W podejściu jednowymiarowym do obliczeń obrazu dyfrakcyjnego wprowadziliśmy pojęcie przestrzeni odwrotnej, a także podaliśmy definicje składowych wektora rozpinającego taką przestrzeń. Podobne podejście zastosujemy w tym rozdziale. Skoro do opisu jednowymiarowej przestrzeni aperiodycznej potrzebowaliśmy 2 jednowymiarowych sieci odniesienia, to dla dwuwymiarowej struktury aperiodycznej będziemy potrzebowali 2 dwuwymiarowych sieci odniesienia. Wektorów, które rozpinają taką sieć będziemy jednak szukać nie w sieci kwadratowej lub prostokątnej, ale w sieci skośnokątnej [Kozakowski, 2007]. Wektory, które rozpinają te sieci nazwijmy K_1, K_2 oraz Q_1, Q_2 . Układ podanych wektorów zaprezentowano na Rys. 26.



Rys. 26. Układ wektorów rozpinających dwie sieci odniesienia dla pokrycia Penrose'a [Kuczera, 2009].

Każdy z tych wektorów możemy z kolei rozłożyć na składowe. Tak jak powiedziano we wcześniejszym rozdziale do reprezentacji używamy pięciowymiarowej przestrzeni M . W

takim wypadku wektory K_1, K_2, Q_1, Q_2 możemy zapisać jako

$$\begin{aligned} K_1 &= [k_{0x}, k_{0y}, k_{0x}^\perp, k_{0y}^\perp, k_{0z}^\perp] \\ K_2 &= [k_{0x}, -k_{0y}, k_{0x}^\perp, -k_{0y}^\perp, k_{0z}^\perp] \\ Q_1 &= [q_{0x}, q_{0y}, q_{0x}^\perp, q_{0y}^\perp, q_{0z}^\perp] \\ Q_2 &= [q_{0x}, -q_{0y}, q_{0x}^\perp, -q_{0y}^\perp, q_{0z}^\perp], \end{aligned} \quad (24)$$

gdzie

$$\begin{aligned} k_{0x} &= \tau q_{0x} = \frac{2\pi}{5a} \\ k_{0y} &= \tau q_{0y} = \frac{2\pi}{5a} \tau \sqrt{\tau + 2} \\ k_{0x}^\perp &= \frac{q_{0x}^\perp}{\tau} = \frac{2\pi}{5a} \\ k_{0y}^\perp &= \frac{q_{0y}^\perp}{\tau} = \frac{2\pi}{5a\tau^2} \sqrt{\tau + 2} \\ k_{0z}^\perp &= -2q_{0z}^\perp = -2\frac{2\pi}{5a} \end{aligned} \quad (25)$$

Dowolny wektor sieci odwrotnej możemy wyrazić przez kombinację liniową wektorów K_1, K_2, Q_1, Q_2

$$G = n_1 K_1 + m_1 Q_1 + n_2 K_2 + m_2 Q_2, \quad (26)$$

gdzie liczby n_1, m_1, n_2, m_2 są dowolnymi liczbami całkowitymi. Podobnie jak w przypadku jednowymiarowym liczby te indeksują piki w obrazie dyfrakcyjnym. Dowolny pik o tak zadanych indeksach ma współrzędne $k_x, k_y, k_x^\perp, k_y^\perp, k_z^\perp$. Pozycje w przestrzeni fizycznej, dla których mogą pojawić się piki dyfrakcyjne związane są z dwoma składowymi wektora G : k_x i k_y . Te składowe, na podstawie wzorów (24), (25) oraz (26) definiujemy następująco

$$\begin{aligned} k_x &= k_{0x} \left(n_1 + n_2 + \frac{m_1 + m_2}{\tau} \right) \\ k_y &= k_{0y} \left(n_1 - n_2 + \frac{m_1 - m_2}{\tau} \right). \end{aligned} \quad (27)$$

Dążymy do tego, aby obliczyć obraz dyfrakcyjny dla pokrycia Penrose'a. Do tego potrzebujemy zdefiniowanego czynnika strukturalnego. W przypadku jednowymiarowym każdy punkt CF opisywała jedna współrzędna x . Teraz każdy punkt z Rys. 25 określa dwie współrzędne: x oraz y . Czynnik strukturalny będzie miał postać

$$F(k_x, k_y) = \sum_{j=1}^N \exp[i(k_x x_j + k_y y_j)]. \quad (28)$$

We wzorze liczba j oznacza kolejny punkt z Rys. 25, a N liczbę punktów, po których będziemy sumować. Definiujemy również natężenie pików

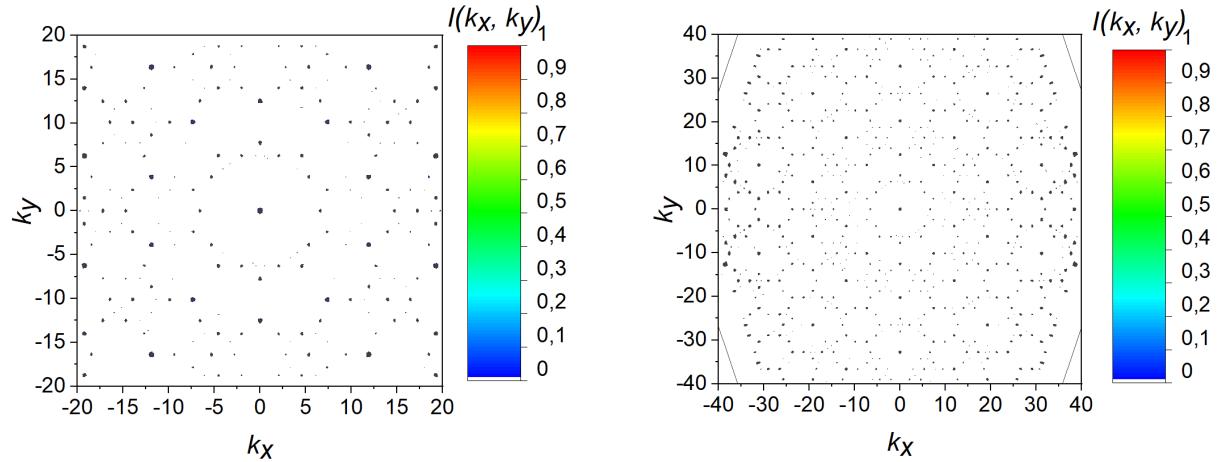
$$I(k_x, k_y) = |F(k_x, k_y)|^2. \quad (29)$$

4.5. Analiza pików dyfrakcyjnych dla pokrycia Penrose'a

W rozdziale przeanalizowano sposób obliczania obrazów dyfrakcyjnych dla pokrycia Penrose'a. Do obliczeń wykorzystano pokrycie Penrose'a, które zaprezentowano na Rys. 25. Skupiono się na sposobie wykorzystania wzoru (28) do obliczenia czynnika strukturalnego, a następnie natężeń pików. Zaprezentowano uzyskany obraz dyfrakcyjny, a następnie rozpatrywano sposób uzyskania zredukowanej obwiedni. Na koniec rozpatrzono problem separacji obwiedni dla zredukowanego obrazu dyfrakcyjnego i przedstawiono sposób, który do tego wykorzystano.

4.5.1. Obraz dyfrakcyjny

Aby obliczyć obraz dyfrakcyjny nałożono ograniczenie na indeksy n_1, m_1, n_2, m_2 . Generowano je tylko w zakresie $-12, -11, \dots, 11, 12$. To pozwoliło w rozsądny sposób ograniczyć czas obliczeń, przy braku straty dokładności obliczeń. Dla tak zdefiniowanych indeksów obliczono czynnik strukturalny oraz natężenie piku. Uzyskany obraz dyfrakcyjny zaprezentowano na Rys. 27. Przy prezentacji odfiltrowano obraz dla punktów o natężeniu poniżej 1% wartości maksymalnej piku, a więc pominięto piki o natężeniu względym poniżej 0,01.



Rys. 27. Mapa konturowa uzyskanego obrazu dyfrakcyjnego $I(k_x, k_y)$ dla dwóch zakresów położień pików dyfrakcyjnych.

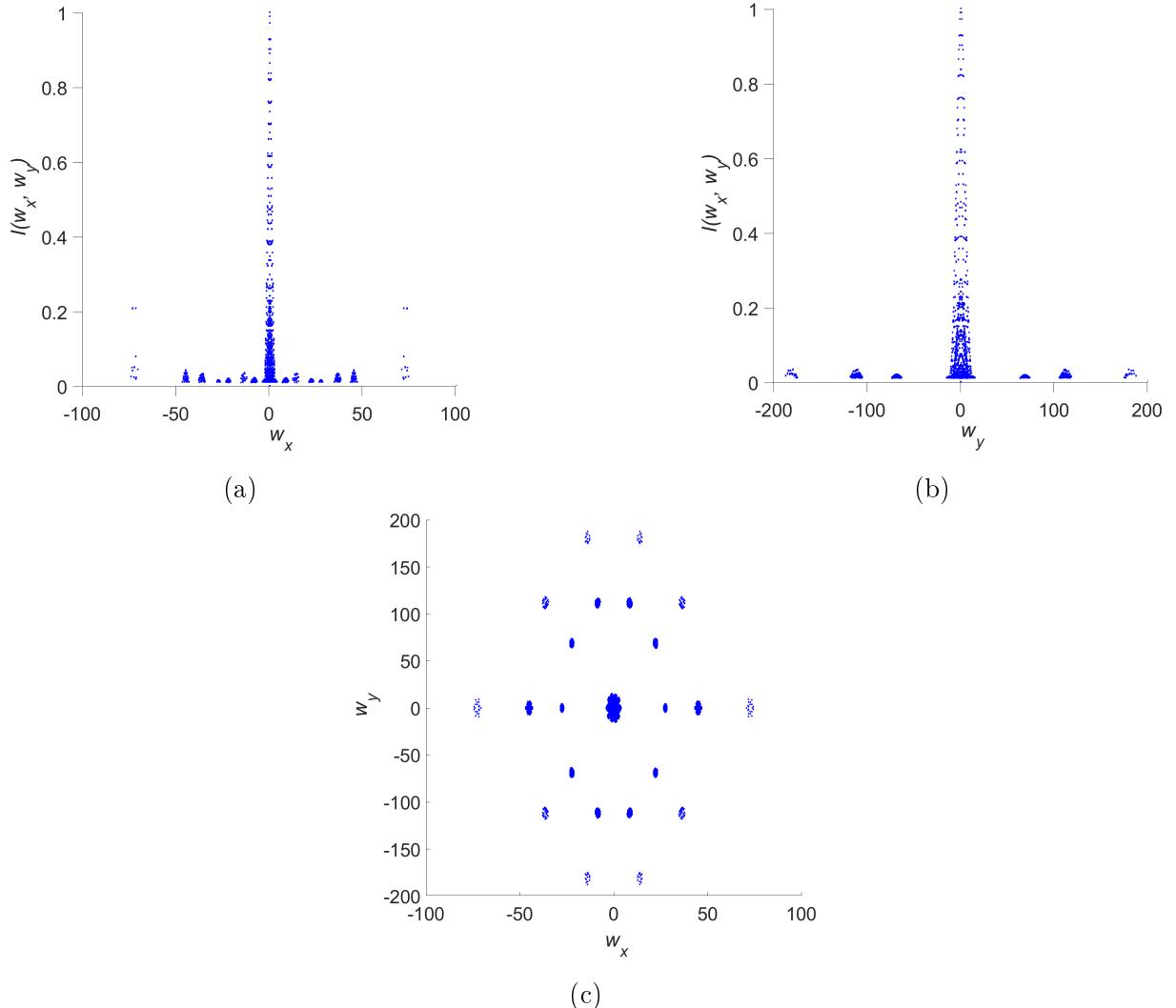
Na obrazach dyfrakcyjnych widać wyraźnie zarysowane dziesięciokąty. Punkty odpowiadające wierzchołkom dziesięciokątów mają taką samą wartość natężenia. Uzyskany obraz charakteryzuje się symetrią 10-krotną, która jest zabroniona dla kryształów periodycznych. To potwierdza, że pokrycie Penrose'a jest rzeczywiście strukturą aperiodyczną imitującą dwuwymiarowy kwazikrystal.

4.5.2. Obwiednia zredukowana i grupowanie pików

Podobnie jak w przypadku jednowymiarowym spodziewamy się, że uzyskany obraz charakteryzuje się występowaniem serii grupujących piki związane pewną zależnością między indeksami n_1, m_1, n_2, m_2 . Redukcja serii pików do wspólnych obwiedni pozwoli nam w dalszej kolejności wyznaczyć średnią komórkę elementarną dla danej struktury. W rozważanym, dwuwymiarowym przypadku redukcję przeprowadzamy do współrzędnych w_x oraz w_y . Redukcja zachodzi zgodnie ze wzorami [Kozakowski and Wolny, 2005]

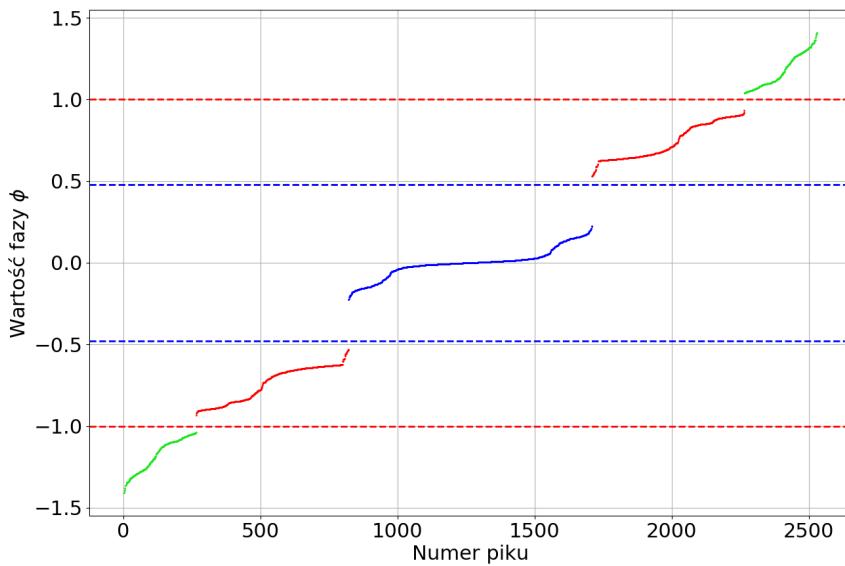
$$\begin{aligned} w_x &= c_1 k_0 (n_x - m_x / \tau) \\ w_y &= s_1 k_0 (n_y - m_y / \tau), \end{aligned} \quad (30)$$

gdzie $c_1 = \cos(2\pi/5)$, $s_1 = \sin(2\pi/5)$, $k_0 = 4\pi\tau/5$, $n_x = n_1 + n_2$, $n_y = n_1 - n_2$, $m_x = m_1 + m_2$, a $m_y = m_1 - m_2$. Wzór (30) zastosowano do obliczenia zredukowanych pozycji pików z Rys. 27 oraz uzyskanie zredukowanego obrazu dyfrakcyjnego dla pokrycia Penrose'a, co zaprezentowano na Rys. 28.



Rys. 28. Mapa konturowa uzyskanego obrazu dyfrakcyjnego $I(w_x, w_y)$.

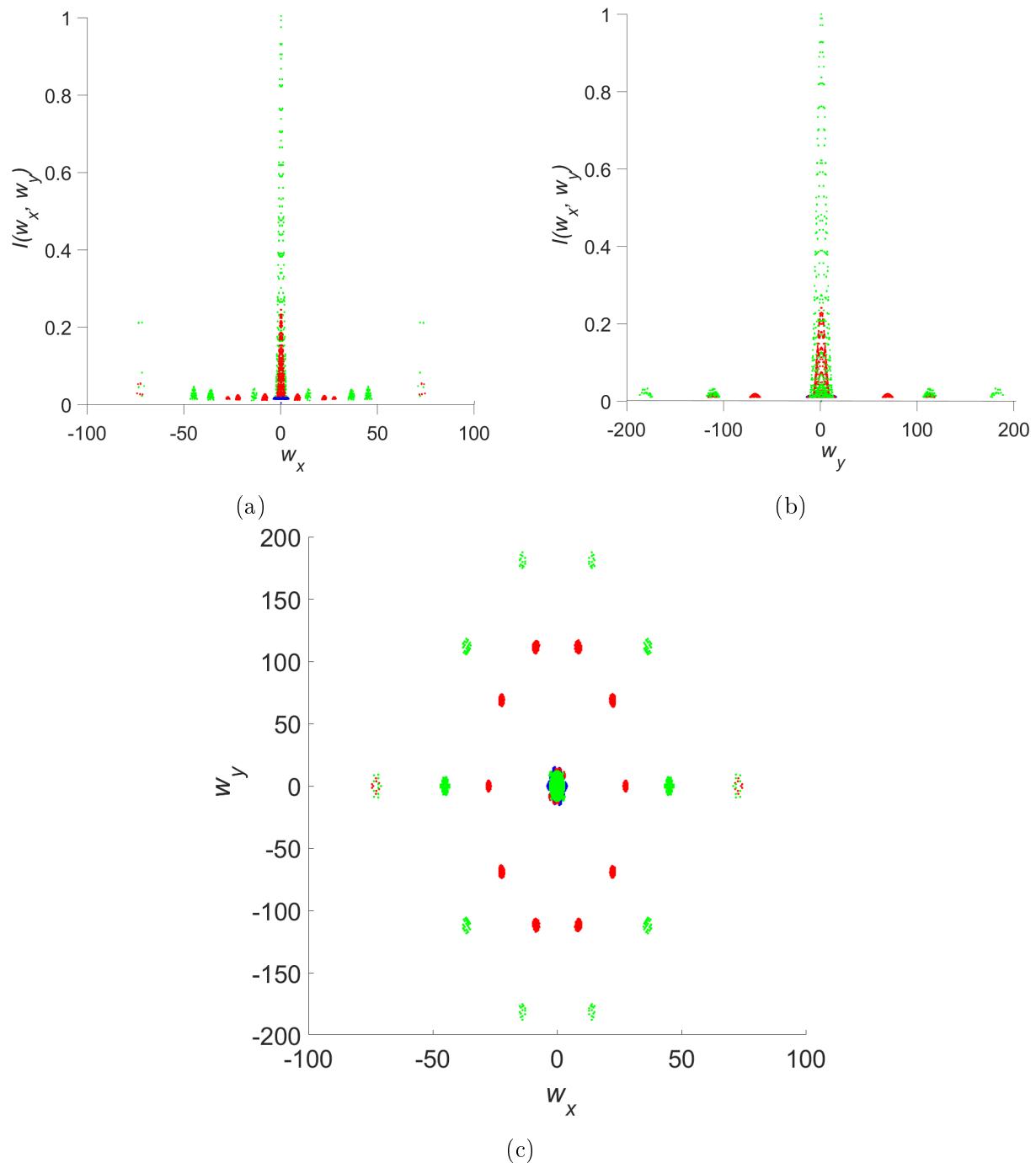
Jak widać z otrzymanych rysunków, pikи grupują się w skupiska tworząc w ten sposób wierzchołki dziesięciokątów, co wskazuje, że użyte wzory na redukcję mogą działać w poprawny sposób. Można, więc sądzić, że udało się uzyskać zredukowaną obwiednię. Gdy się jednak przypatrzymy rysunkowi Rys. 28a lub 28b zobaczymy, że dodatkowa obwiednia (mniejsza) zawiera się w innej obwiedni (większej). Aby wyznaczyć średnią komórkę elementarną musimy odseparować obwiednie, które uzyskaliśmy w wyniku redukcji. W naszym wypadku takich obwiedni znajdziemy 3 [Kozakowski and Wolny, 2013]. Przepisu na separację obwiedni poszukiwano wśród zależności wskaźników n_x, m_x, n_y, m_y , jednak nie znaleziono formuły, która opisywałaby każdą z obwiedni. Ciekawe efekty dała dopiero analiza fazy czynnika strukturalnego. Dla danej obwiedni wszystkie pikи, które się w niej znajdują powinny mieć takie same wartości fazy [Kozakowski and Wolny, 2013]. Przeszukano, więc pikи pod kątem wartości fazy, jednak również tutaj pikи nie grupowały się wśród konkretnych wartości. Dla danych pików tworzyły się za to pasma, w których zawierały się fazy o zbliżonych wartościach. Istnienie poszczególnych pasm można zaobserwować na Rys. 29.



Rys. 29. Wykres fazy czynnika strukturalnego dla pokrycia Penrose'a. Na rysunku liniami przerywanymi narysowano graniczne wartości fazy pomiędzy poszczególnymi pasmami (ustalone arbitralnie).

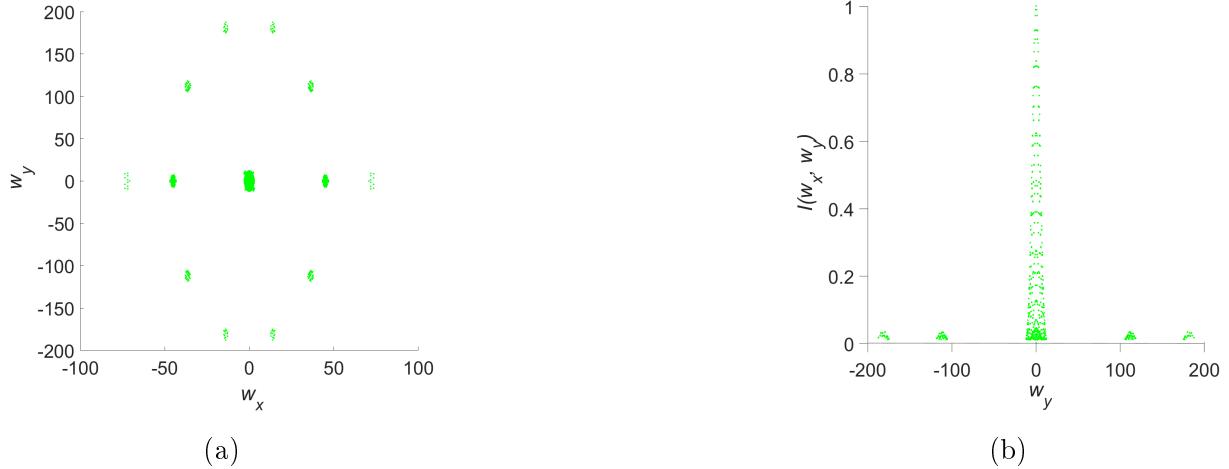
Wyróżnić możemy trzy grupy pasm. Pierwsza grupa to wszystkie fazy z przedziału wartości $(-0.23, 0.23)$ oznaczona kolorem niebieskim. Druga grupa to pasma z przedziału $(0.53, 0.94)$ oraz symetrycznie do tego przedziału dla wartości ujemnych $(-0.94, -0.53)$ (kolor czerwony). Ostatnia grupa to wartości fazy powyżej 1.03 oraz symetrycznie wartości fazy poniżej -1.03 (kolor zielony). Na potrzeby obliczeń przyjęto, że dane grupy faz odpowiadają kolejnym obwiedniom zredukowanego obrazu dyfrakcyjnego $I(w_x, w_y)$. Dla

tak zdefiniowanych obwiedni otrzymano obraz Rys. 30.

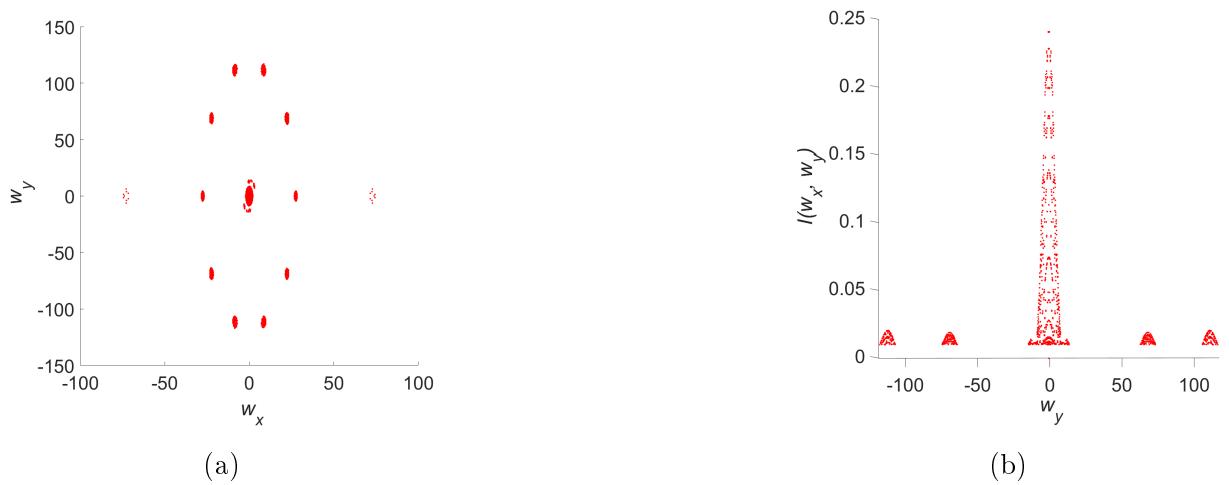


Rys. 30. Zredukowany obraz dyfrakcyjny wraz z zaznaczonymi obwiedniami. Kolory obwiedni odpowiadają kolorom pasm z wykresu Rys. 29.

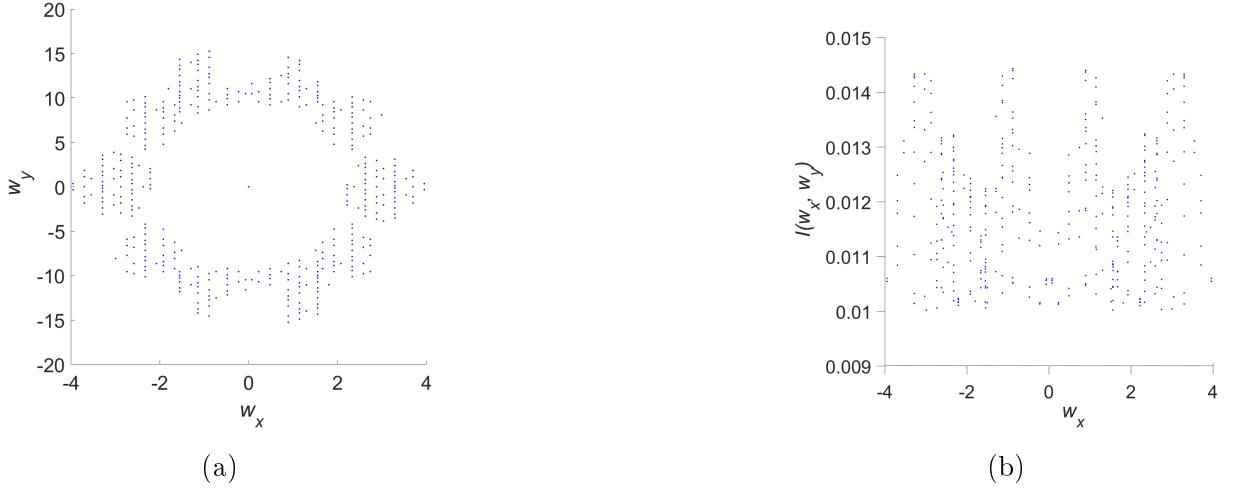
Jak widzimy udało się odseparować poszczególne obwiednie. Każda z nich charakteryzuje się symetrią dziesięciokrotną, co widać na Rys. 31, Rys. 32 oraz Rys. 33, które przedstawiają poszczególne obwiednie.



Rys. 31. Zredukowany obraz dyfrakcyjny - obwiednia dla wartości fazy powyżej 1.03 oraz poniżej -1.03 .



Rys. 32. Zredukowany obraz dyfrakcyjny - dla faz z przedziału $(0.53, 0.94)$ oraz $(-0.94, -0.53)$.



Rys. 33. Zredukowany obraz dyfrakcyjny - dla faz z przedziału $(-0.23, 0.23)$.

Jak widzimy na zredukowanych obrazach dyfrakcyjnych obwiednie są rozciągnięte wzdłuż osi w_y i spłaszczone wzdłuż w_x . Wynika to z przyjętych wartości c_1 oraz s_1 we wzorze (30).

Udało się uzyskać zredukowany obraz dyfrakcyjny oraz odseparować poszczególne obwiednie. Pozwala nam to na obliczenie średniej komórki elementarnej $P(u_x, u_y)$. Dla przypadku jednowymiarowego do tego celu użyto wzoru (21). W podejściu dwuwymiarowym cała analiza znacznie bardziej się komplikuje. Jak już powiedzieliśmy przy okazji podejścia 1D na podstawie znanego rozkładu średniej komórki możemy odtworzyć wartość czynnika strukturalnego (wzór (13)). Taką operację możemy również zastosować w przypadku kwazikryształów 2D. Taką relację opisuje wzór [Kozakowski, 2007]

$$F(w_x, w_y) = \sum_{j=1}^4 \exp[i\phi_j] \int \int P_j(u_x, u_y) \exp[i(w_x u_x + w_y u_y)] du_x du_y, \quad (31)$$

gdzie wartość $\phi_j = z_\perp(n_x k_{\perp z} + m_x q_{\perp z})$. Jak widzimy wzór na czynnik strukturalny dla zbioru Penrose'a w metodzie statystycznej uległ sporej modyfikacji względem podejścia jednowymiarowego. Pojawia się dodatkowa suma z czynnikiem fazowym ϕ_j . Wcześniej mówiliśmy, że do opisu pokrycia Penrose'a używamy pięciowymiarowej przestrzeni M . Tę z kolei podprzestrzeń rozkładamy na podprzestrzeń fizyczną M_{\parallel} oraz prostopadłą M_{\perp} . Powiedzieliśmy również, że w podprzestrzeni M_{\perp} jest trójwymiarowa oraz zdefiniowaliśmy tzw. powierzchnię atomową w niej zawartą. Wartość ϕ_j jest właśnie związana z współrzędną z tej podprzestrzeni, a indeks $j = \{1, 2, 3, 4\}$ numeruje pięciokąty tworzące powierzchnię atomową (Rys. 24). W podejściu statystycznym możemy to interpretować tak, że teraz całkę po rozkładzie średniej komórki elementarnej obliczamy po kolejnych pięciokątach rozpinających powierzchnię atomową. Takie przedstawienie czynnika strukturalnego znaczco utrudnia nasze rozważania, gdyż wymaga bardziej skomplikowanego sposobu na obliczenie średniej komórki elementarnej z czynnika strukturalnego. Z uwagi

na to próby obliczenia rozkładu $P(u_x, u_y)$ przeprowadzone na potrzeby tej pracy nie przy-
niosły poprawnych wyników. Poprawne obliczenia powinny odtworzyć wygląd średniej
komórki podobny do tego z rysunku Rys. 24.

4.6. Podsumowanie

W rozdziale przedyskutowano sposoby generacji dwuwymiarowej sieci aperiodycznej na podstawie pokrycia Penrose'a. Zaprezentowano 3 metody generacji: generacja na podsta-
wie reguł przylegania, podział inflacyjny oraz wielowymiarową metodę generacji, która
jest analogią do dyskutowanej w rozdziale 3.3.2 metody *cut and project*. Na podstawie
struktury aperiodycznej przedyskutowano obliczanie obrazu dyfrakcyjnego. W tym ce-
lu podano postać czynnika strukturalnego oraz natężenia pików użytego w obliczeniach.
Definicje wykorzystano do obliczeń obrazu dyfrakcyjnego. Uzyskany obraz charakteryzu-
je się zakazaną w typowych kryształach symetrią 10-krotną. Następnie obliczony obraz
dyfrakcyjny wykorzystano do wyliczenia średniej komórki elementarnej pokrycia Penro-
se'a. W tym celu wykonano redukcję obrazu dyfrakcyjnego, a następnie rozpatrywano
problem separacji obwiedni. Zaprezentowano sposób separacji poszczególnych obwiedni i
zaproponowano sposób obliczeń, dzięki którym można obliczyć rozkład $P(u_x, u_y)$. W toku
przeprowadzonych badań, z uwagi na złożoność problemu, nie udało się uzyskać obrazu
średniej komórki elementarnej dla pokrycia Penrose'a. Wykonane obliczenia można jed-
nak wykorzystać do dalszej pracy w celu uzyskania pożdanego rozkładu. Zaprezentowane
podejście pokazuje, że nawet niepełna analiza daje właściwe rezultaty i może być dalej
wykorzystywana.

5. Rzeczywista struktura - Al-Cu-Rh

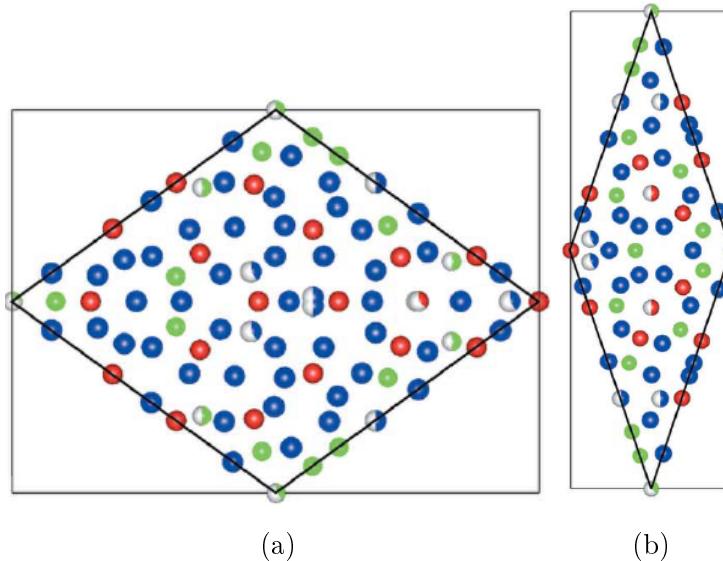
Oprócz wcześniej dyskutowanych struktur aperiodycznych w niniejszej pracy wykonano również analizę rzeczywistej struktury kwazikryształu z rodziny Al-Cu-Rh. W przeciwieństwie do modelowych struktur, takich jak ciąg Fibonacciego i pokrycie Penrose'a, rzeczywista struktura jest dużo bardziej skomplikowana, w związku z tym jej analiza wymaga również odpowiedniego podejścia do problemu. W rozdziale próbowało dokonać analizy obrazu dyfrakcyjnego związku Al-Cu-Rh, bazując na rozważaniach z poprzednich rozdziałów.

5.1. Struktura Al-Cu-Rh

Istnienie struktury dekagonalnej w układzie Al-Cu-Rh zostało pierwszy raz zauważone w 1989 roku. W 2012 roku były prowadzone badania nad uzyskaniem obrazu dyfrakcyjnego wspomnianej struktury [Kuczera i in., 2012]. Związek został przygotowany z pierwiastków Al (wartość 99,9999%), Cu (wartość 99,999 %) oraz Rh (wartość 99,95 %). Mieszanina składników została w kolejnym kroku stopiona w wysokiej temperaturze. Po tym procesie powstałą mieszaninę powoli schładzano do temperatury 1173K z prędkością 1 K/min. Po osiągnięciu takiej temperatury próbki przez 2 tygodnie wyżarzano, a po tym czasie poddano ją hartowaniu w wodzie. Cały proces został przeprowadzony w ampułce wykonanej z tantalu wypełnionej argonem. Do pomiaru obrazu dyfrakcyjnego wykorzystano dyfraktometr monokrystaliczny KUMA KM6-CH z zadana długą długością fali promieniowania rentgenowskiego $\lambda = 0,698 \text{ \AA}$. Do zbierania oraz przetwarzania danych wykorzystano program *CrysAlis Pro*. Dla kryształu zebrano dwa komplety danych. Za pierwszym razem wykorzystano krótki czas ekspozycji, aby uniknąć przesycenia dużymi refleksami. Za drugim razem wykorzystano długi czas ekspozycji, aby znaleźć największą liczbę małych refleksów. W efekcie otrzymano zbiór danych dla 162939 pików [Kuczera i in., 2012]. Do analizy wykorzystano gotowy obraz dyfrakcyjny kryształu Al-Cu-Rh. Przytoczony opis wytwarzania oraz pomiaru obrazu dyfrakcyjnego struktury Al-Cu-Rh miał za zadanie przybliżyć czytelnikowi pochodzenie danych pomiarowych wykorzystanych w analizie. Dane te nie zostały uzyskane przez autora niniejszej pracy.

5.2. Analiza pików dyfrakcyjnych dla AlCuRh

Analizę z rozdziałów o kwazikrysztale jednowymiarowym oraz dwuwymiarowym chcemy odnieść do rzeczywistej struktury na podstawie Al-Cu-Rh. Jak powiedziano taka struktura jest znacznie bardziej skomplikowana od modelowego przykładu pokrycia Penrose'a. Przede wszystkim w pokryciu Penrose'a rozważaliśmy dekorację jedynie w wierzchołkach rombów „grubych” oraz „cienkich”. W przypadku rzeczywistej struktury dekoracja jest znacznie bardziej skomplikowana, co można zobaczyć na Rys. 34.



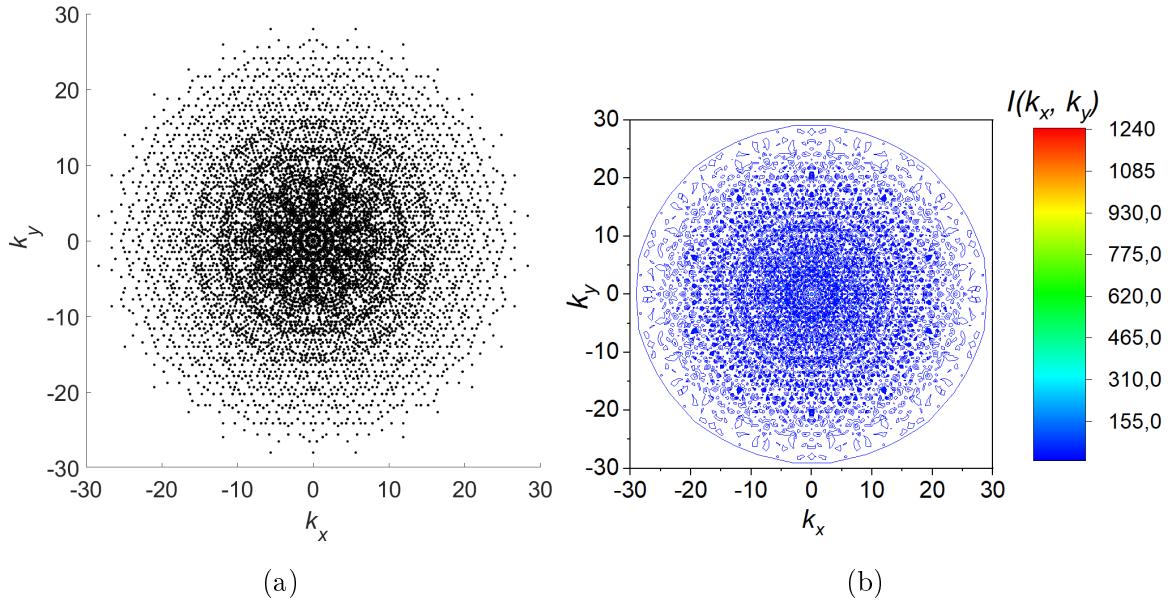
Rys. 34. Dekoracja Al-Cu-Rh a) dla rombu „grubego”, b) dla rombu „cienkiego”. Na rysunku niebieskie znaczniki oznaczają atomy Al, zielone atomy Cu, a czerwone atomy Rh. Niepełne kulki oznaczają częściowe obsadzenie pozycji atomowej danym atomem [Kuczera i in., 2012].

Jak widzimy atomy rozpatrujemy nie tylko w wierzchołkach rombów, ale również na ich krawędziach oraz wewnętrz figur.

Dane uzyskane z dyfraktometru zawierały m.in. odczyty wartości całkowitych związanych z indeksami n_1, n_2, m_1, m_2 oraz zmierzone wartości natężenia konkretnych pików. Na podstawie tych danych sporządzono obraz dyfrakcyjny (Rys. 35).

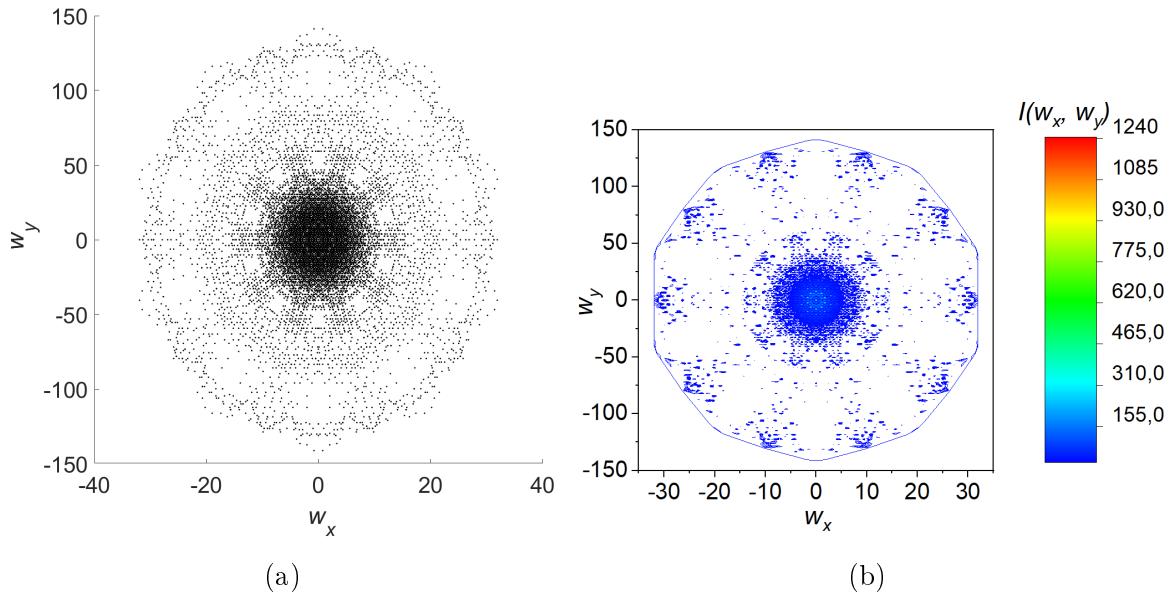
Jak widać również dla tej struktury widzimy wyraźną symetrię 10-krotną, co potwierdza, że Al-Cu-Rh ma strukturę kwazikryształu. Uzyskane piki dyfrakcyjne są wyraźne oraz ostre, a w wierzchołkach dziesięciokątów możemy zauważać wyższą wartość natężenia.

W zaprezentowanym podejściu we wcześniejszych rozdziałach generowaliśmy również zredukowany obraz dyfrakcyjny. W tym celu, podobnie jak dla pokrycia Penrose'a, chcieliśmy wykorzystać do tego współrzędne zredukowane w_x oraz w_y . Na podstawie indeksów n_1, n_2, m_1, m_2 obliczono indeksy n_x, n_y, m_x, m_y , a następnie na podstawie wzoru (30) ob-



Rys. 35. Obraz dyfrakcyjny uzyskany dla struktury Al-Cu-Rh. Rysunek a) przedstawia położenie pików dyfrakcyjnych. Na rysunku b) przedstawiono mapę konturową uzyskaną dla tego obrazu.

liczono wartości w_x oraz w_y . Zredukowany obraz dyfrakcyjny zaprezentowano na Rys. 36.



Rys. 36. Zredukowany obraz dyfrakcyjny $I(w_x, w_y)$ dla Al-Cu-Rh. Rysunek a) przedstawia położenie pików dyfrakcyjnych. Na rysunku b) przedstawiono mapę konturową uzyskaną dla tego obrazu.

Jak widzimy zaprezentowane wzory grupują również obraz dyfrakcyjny Al-Cu-Rh. Po grupowaniu możemy zauważać wyraźnie zarysowane grupy pików zgromadzone w wierzchołkach dziesięciokątów. Celem było pogrupowanie obwiedni w podobny sposób jak reali-

zowanego to przy pokryciu Penrose'a. Tak jak już wspomniano do dyspozycji z otrzymanego obrazu mamy jedynie indeksy pików oraz ich natężenie i nie mamy informacji o fazie piku, która wcześniej posłużyła nam właśnie do grupowania. Aby skutecznie odseparować obwiednie należy znaleźć funkcję opisującą każdą z nich na podstawie wartości indeksów n_x, n_y, m_x, m_y . Wykonanie takiej separacji znacząco przybliżyłoby do uzyskania efektu końcowego - średniej komórki elementarnej. Taka analiza okazuje się być bardzo zaawansowana i jej przeprowadzenie wymaga dalszych pogłębianych badań.

6. Zakończenie

W pracy przedyskutowano sposoby generowania modelowych struktur kwazikrystalicznych na przykładzie ciągu Fibonacciego oraz pokrycia Penrose'a, a następnie obliczano dla nich obrazy dyfrakcyjne. Dalsza analiza uzyskanych wyników przyniosła rezultaty w postaci rozwiązania problemu redukcji obrazów dyfrakcyjnych oraz grupowania obwiedni pików w przypadku jedno- i dwuwymiarowym. Zaprezentowana analiza posłużyła również do rzeczywistej struktury kwazikrystalicznej Al-Cu-Rh. Również dla niej zaprezentowano uzyskany eksperymentalnie, pełny obraz dyfrakcyjny oraz obliczony zredukowany obraz. Wyniki potwierdzają poprawność założeń wykorzystanych w niniejszej pracy.

Praca miała na celu przybliżyć sposoby analizy struktur aperiodycznych w oparciu o ich obrazy dyfrakcyjne oraz metody grupowania serii pików w nich występujących. Znając rozkład obrazu dyfrakcyjnego na serie możemy odzyskać informację o fazie czynnika strukturalnego, co również dyskutowano w tej pracy. Dalsze badania w tej kwestii mogą pozwolić na odtwarzanie fazy czynnika dla dwuwymiarowych struktur kwazikrystalicznych przy pomocy nowatorskiej metody, bez uciekania się do czasochłonnych metod iteracyjnych.

Obecnie prowadzone są badania nad kwazikryształami, które mogą przynieść dla nas wymierne korzyści w przyszłości. Mimo że kwazikryształy są trudnymi w opisie strukturami i wciąż nie znamy ich wszystkich cech i własności, stanowią one bardzo ciekawy obiekt badań, który warto dalej analizować. W krystalografii kwazikryształów wciąż pozostaje wiele pytań bez odpowiedzi.

Bibliografia

References

- Kozakowski, B. (2007). *Analiza dyfrakcyjna dwuwymiarowych kwazikryształów* [Praca doktorska]. Akademia Górnictwo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- Kozakowski, B., & Wolny, J. (2005). Decorated quasicrystals and their diffraction patterns. *Philos. Mag.*, 86 (03-05), 549–555.
- Kozakowski, B., & Wolny, J. (2013). *Average unit cell in fourier space and its application to decagonal quasicrystals.in aperiodic crystals*. Schmid S., Lifshitz, R., Withers, R.L., Eds.; Springer: Berlin, Germany.
- Kuczera, P. (2009). *Udokładnienie struktury dekagonalnego kwazikryształu al-ni-co z wykorzystaniem metod statystycznych*. [Praca magisterska]. Akademia Górnictwo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- Kuczera, P., Wolny, J., & Steurer, W. (2012). Comparative structural study of decagonal quasicrystals in the systems al–cu–me (me = co, rh, ir). *Acta Cryst.*, B68, 578–589.
- R factor* [dostęp: 20.12.2019]. (n.d.). https://dictionary.iucr.org/R_factor
- Senechal, M. (1996). *Quasicrystals and geometry*. Cambridge Univ. Press.
- Steurer, W., & Deloudi, S. (2009). *Crystallography of quasicrystals : Concepts, methods and structures*. Springer.
- Strzalka, R. (2010). *Struktura wybranych kwazikryształów*. [Praca inżynierska]. Akademia Górnictwo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- Strzałka, R. (2014). *Kwazikryształy o symetrii ikozaedrycznej - struktura i obraz dyfrakcyjny*. [Praca magisterska]. Akademia Górnictwo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- What is matlab?* [dostęp: 11.12.2019]. (n.d.). <https://www.mathworks.com/discovery/what-is-matlab.html>
- What is python? executive summary* [dostęp: 11.12.2019]. (n.d.). <https://www.python.org/doc/essays/blurb/>
- Wolny, J., Bugański, I., & Strzałka, R. (2018). Model refinement of quasicrystals. *Crystallography Reviews*, 24 (01), 22–64.
- Wolny, J., Kozakowski, B., Kuczera, P., Pytlik, L., & Strzalka, R. (2014). What periodicities can be found in diffraction patterns of quasicrystals? *Acta Cryst.*, A70, 181–185.
- Wolny, J., Kozakowski, B., Kuczera, P., Pytlik, L., Strzalka, R., & Wnęk, A. (2014). Periodic series of peaks in diffraction patterns of aperiodic structures. *Acta Phys. Pol. A*, 126, 625–628.

Wolny, J., Kuczer, a. P., & Strzalka, R. (2015). Periodically distributed objects with quasicrystalline diffraction pattern. *Appl. Phys. Lett.*, 160.