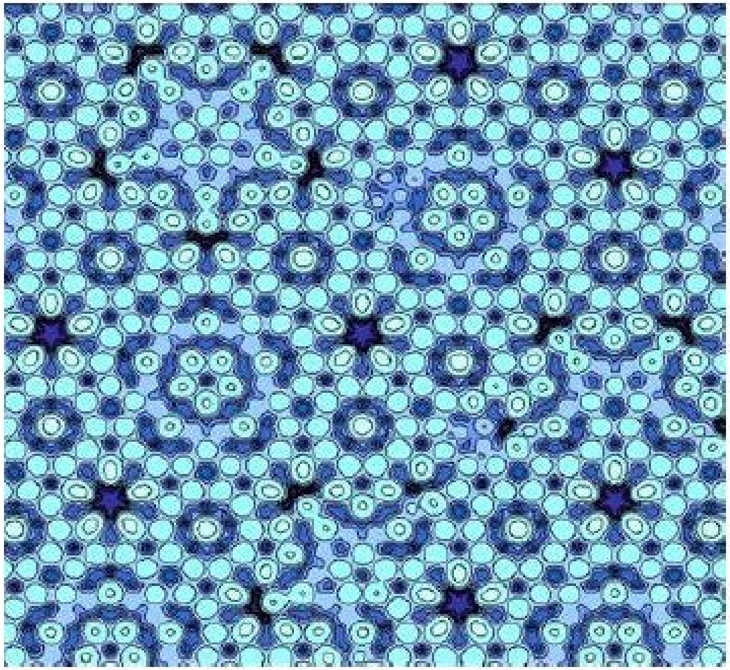
Nobelpreis 2011 Chemie

Daniel Schechtman
(Technion Universität Haifa)

Für die Entdeckung der Quasikristalle (1983)



Raumausfüllung

Johannes Kepler: Harmonices Mundi (1619)

Kristallographisch erlaubte Symmetrien:

2-, 3-, 4- und 6-zählig

5-zählige Symmetrieachsen:

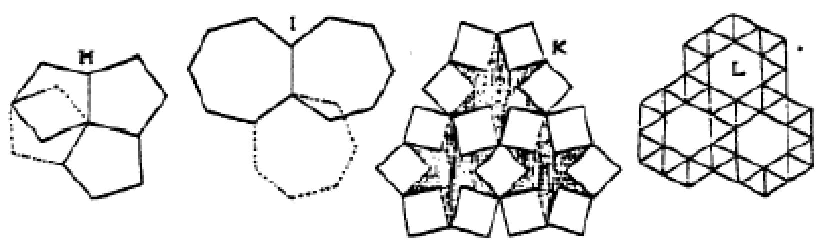
keine Raumfüllung möglich!

XVIII. Propositio

Planum locum perfectissimè explent, Plana ejusdem figurae tantùm tria, Trigoni seni, Tetragoni quaterni, Hexagoni terni.

Nam per XXXIII primi hujus, Trigoni angulus est 2 tertiae unius recti, sex ergò anguli senûm Trigonorum, sunt 12 tertiae, id est, 4 integri. Vide D. D.

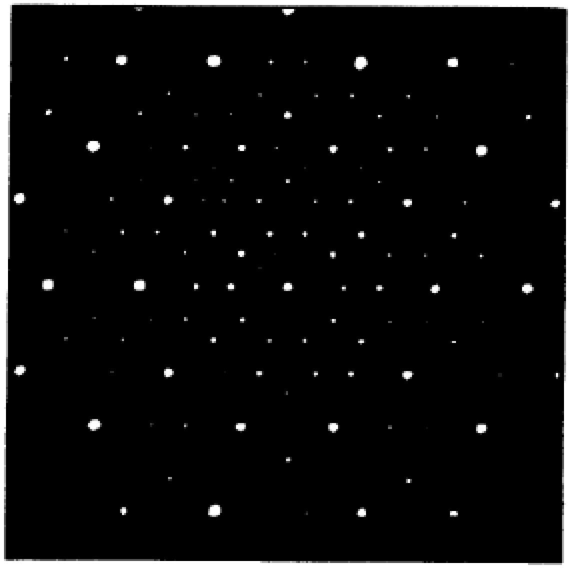
Sic Tetragoni angulus est unus rectus, quatuor ergò quaternorum Tetragonorum anguli, faciunt quatuor rectos. Vide E. *Sic Hexagoni angulus est octo sextae* E. *unius recti; tres ergò trium figurarum, faciunt 24 sextas, id est, 4 rectos, vide* F. F. *At Pentagoni angulus est minor Hexagonico; tres ergò sunt minores 4 rectis; tres ergò hiant. Idem est major Tetragonico: quatuor ergò Pentagonici sunt majores 4 rectis, ergò non capiuntur in uno loco plano, per XVI hujus. Hac de causa vide* H, *cum quarto Pentagono punctis signato. Sic Heptagoni, et omnium* H. *majorum figurarum, angulus major est Hexagonico; tres ergò Heptagonici superant 4 rectos. Vide* I, *ubi duorum Heptagonorum partes in plano tegunt locum* I. *eundem.*



14.2 Quasikristalle

Shechtman et al. (1984):

Elektronenbeugungsbilder mit kristallographisch verbotener Symmetrie an abgeschreckten $Al_{86}Mn_{14}$-Proben.

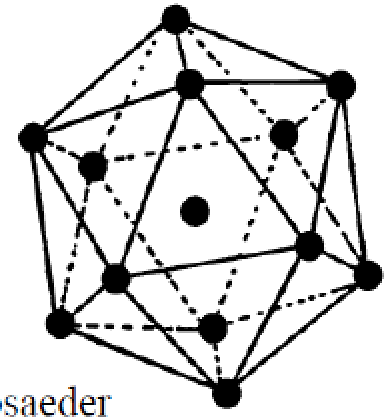


Elektronenbeugungsbild eines ikosaedrischen Quasikristalls in Al-Cu-Fe

10-zählige Symmetrie das Beugungsbildes
==>
5-zählige Ikosaedersymmetie im Festkörpers

neue Klasse von Festkörpern: Quasikristalle

- Eigenschaften von Kristallen (scharfe Beugungsmaxima),
- kristallographisch verbotene Symmetrie

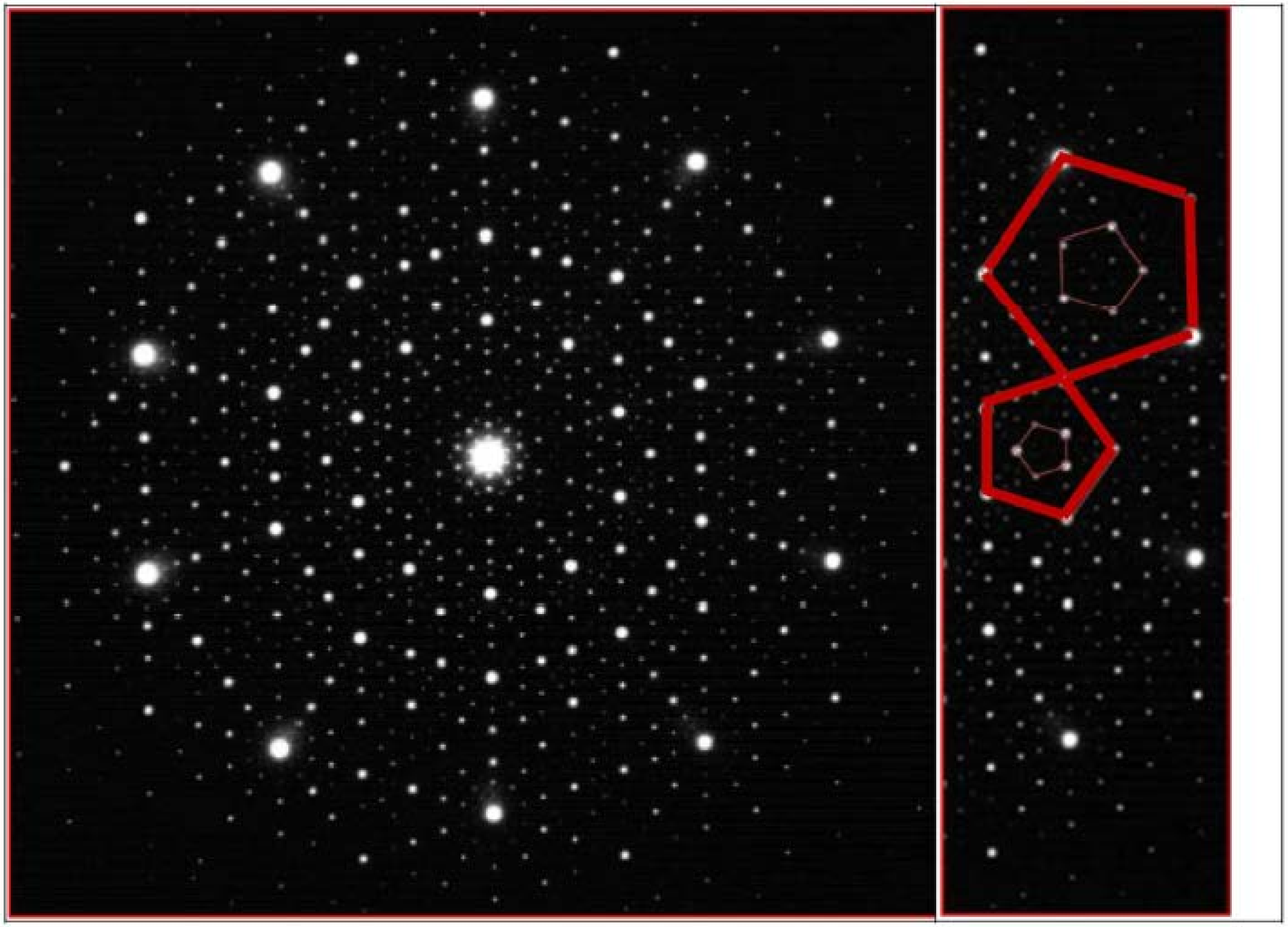


Ikosaeder

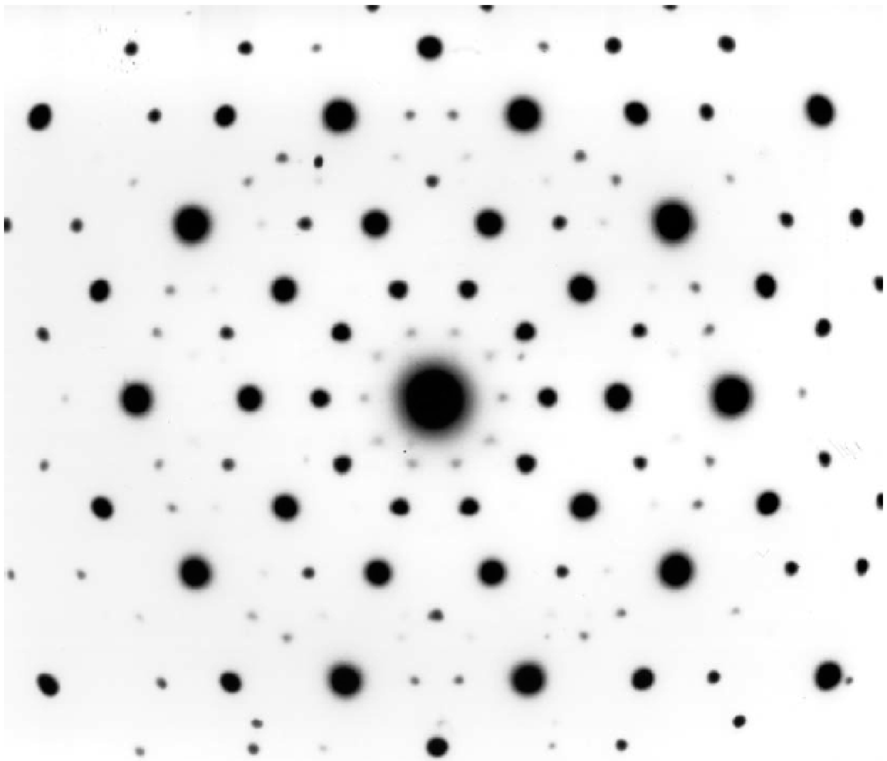
weitere quasikristalline Systeme

- oktogonale Symmetrie (8-zählig)
- dekagonale Symmetrie (10-zählig)
- dodekagonale Symmetrie (12-zählig)

Elektronenbeugung an Ikosaheder



Entdeckung der Quasikristalle



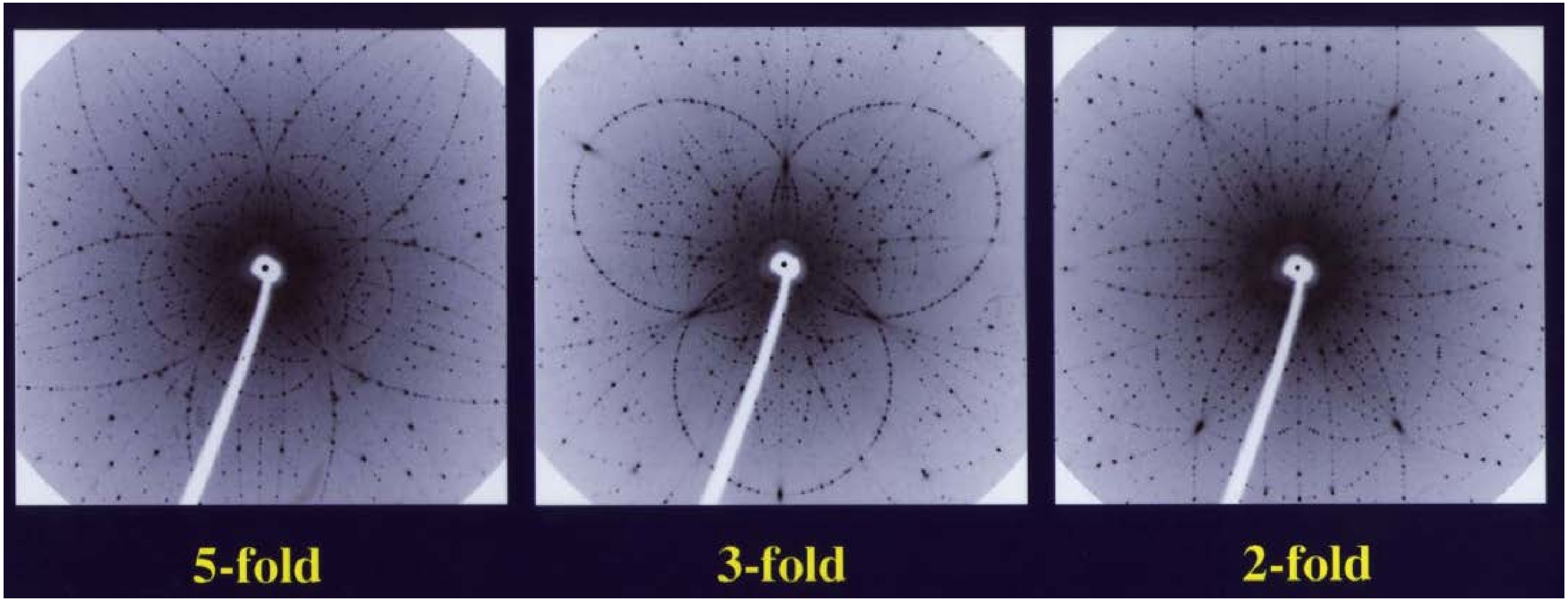
Elektronendiffraktogramm von Al_6Mn

- 10-zählige Symmetrie
- keine Periodizität
- Abstände der Reflexe im „Goldenen Schnitt“:

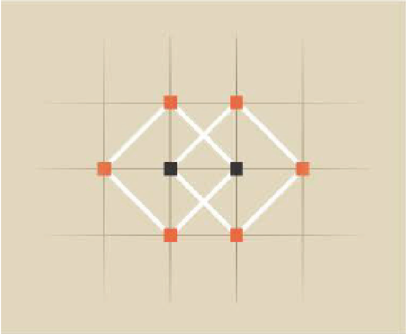
$$\frac{1+\sqrt{5}}{2}$$

- Quasikristalle müssen eine aperiodische, aber geordnete Struktur besitzen

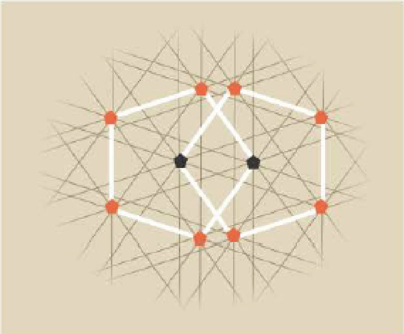
Lauebeugung an i_ZnMgHo



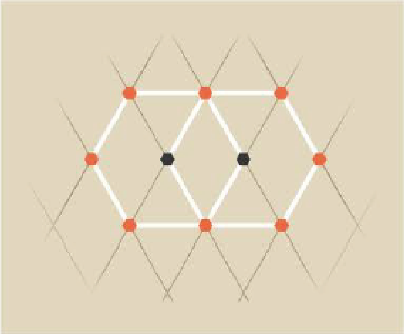
5-zählige Symmetrie ?



4-zählig

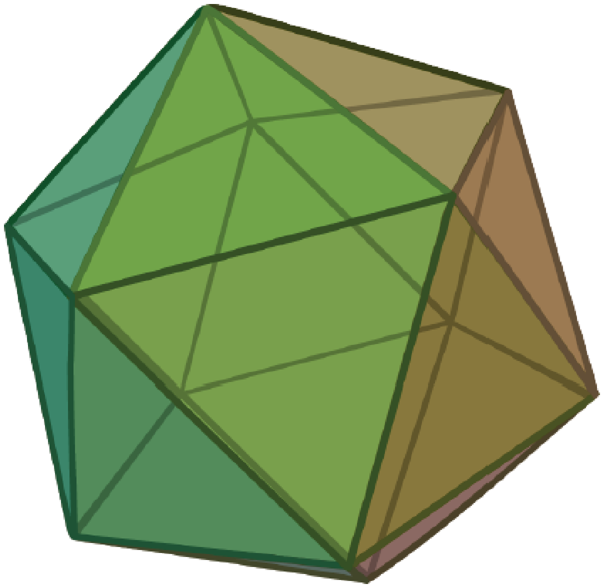


5-zählig

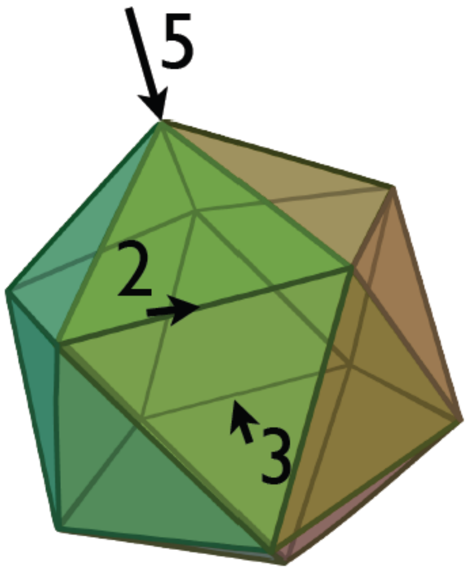


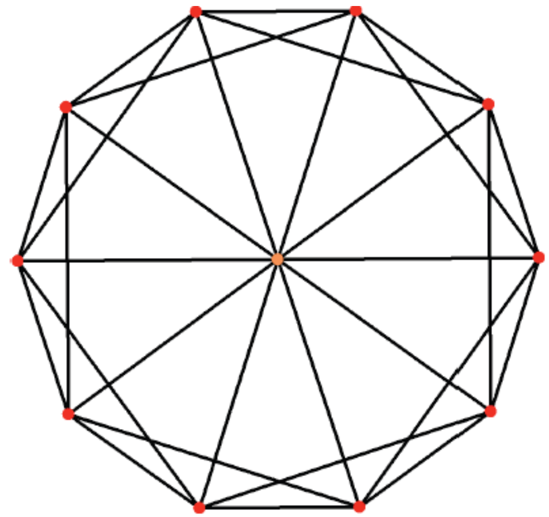
6-zählig

- 5-zählige Symmetrien in periodischem Kristall nicht möglich

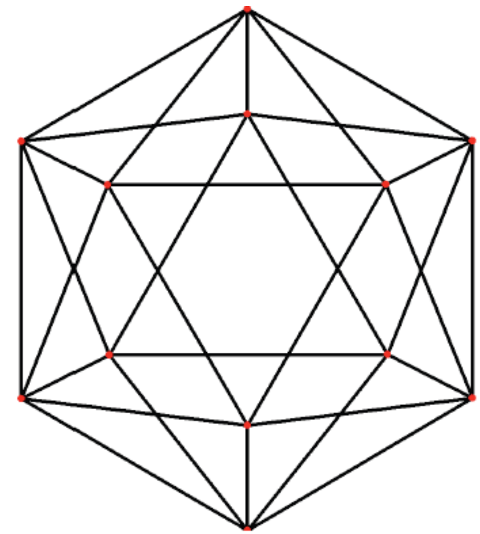


- Ikosaeder besitzt 5-, 3-, und 2-zählige Symmetrie
- lässt sich nicht periodisch anordnen

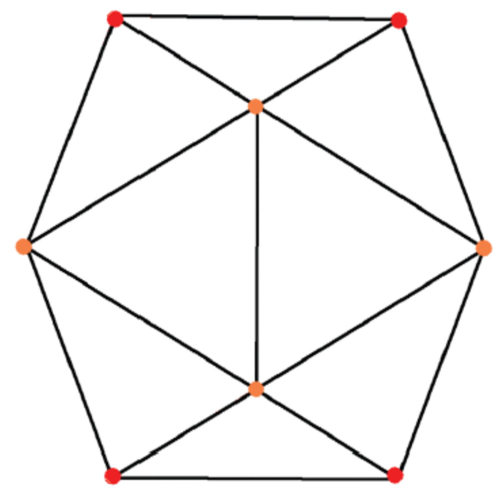




5-zählig



3-zählig



2-zählig

http://en.wikipedia.org/wiki/Icosahedron

Bauprinzip des Normalkristalls:

- Kristall ist raumfüllend aus identischen Einheitszellen aufgebaut
- inkompatibel mit nichtkristallografischer, z.B. ikosaedrischer Symmetrie

Forderung an ein Bauprinzip eines Quasikrisalls:

- schwächere Ordnungsprinzipien als bei Normalkristallen
- Ordnung hinreichend stark um im reziproken Raum scharfe Beugungsreflexe mit nicht-kristallographischer Symmetrie zu erzeugen

Modell des quasiperiodischen Kristalls:

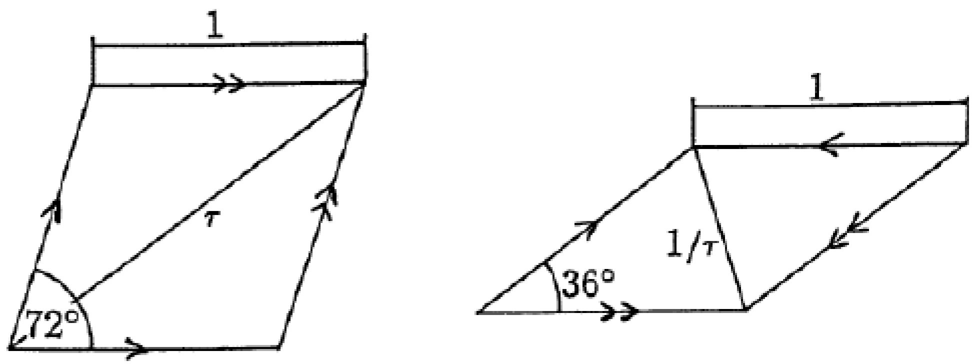
- Quasikristalle sind aus zwei Typen von Bausteinen aufgebaut, die ein raumfüllendes sogenanntes Quasigitter bilden.

14.4.1 Das Penrose-Muster
(Modell für ein zweidimensionales Quasigitter)

Das Penrosemuster wurde Anfang der 70er Jahre, d.h. vor der Entdeckung der Quasikristalle, von Penrose entwickelt.

Bausteine des Penrose-Musters:

- zwei rautenförmige Kacheln deren Winkel ganzzahlige Vielfache von 36° sind

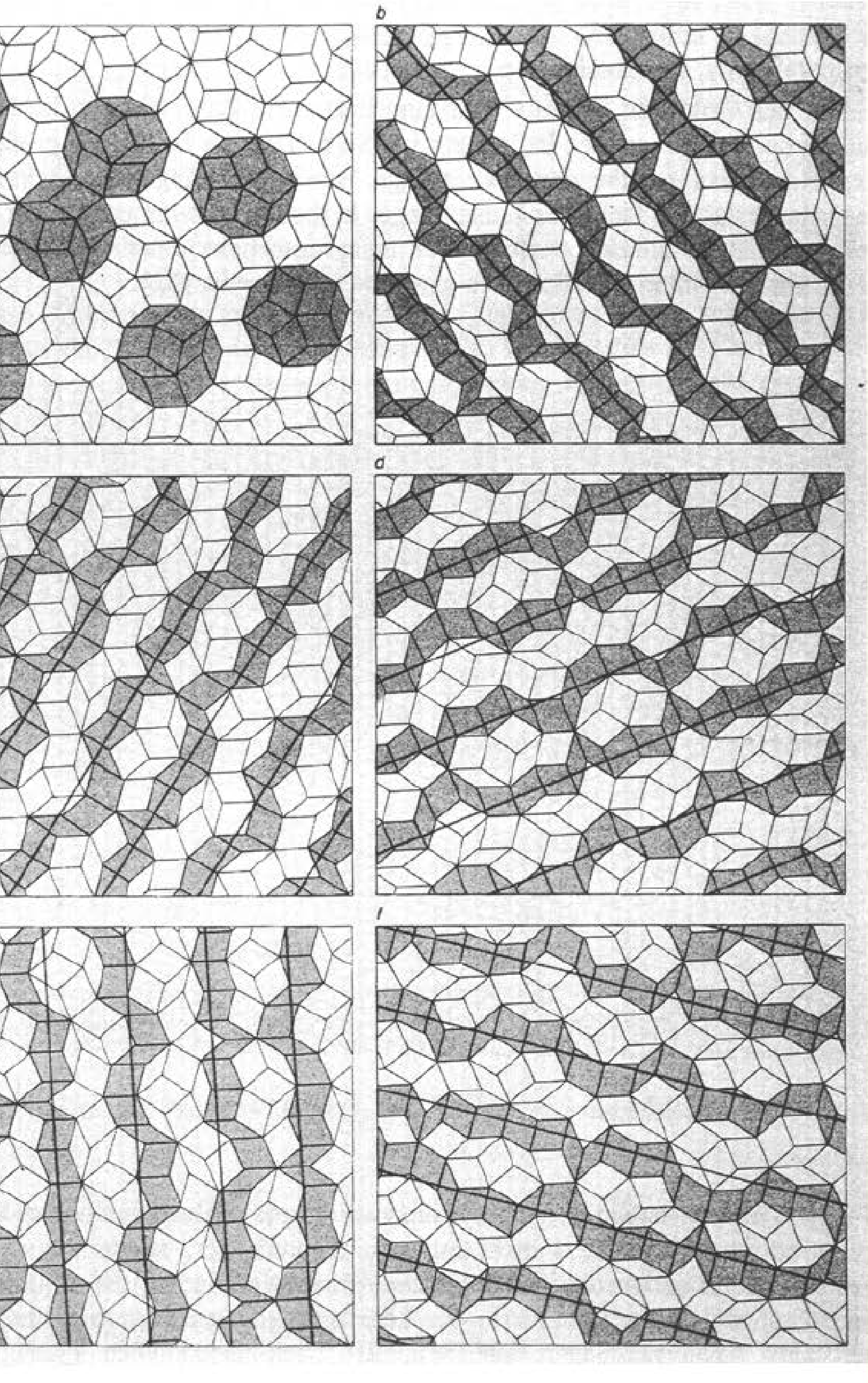


$\tau = \frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$

goldener Schnitt

Aufbauregel:

- Kacheln werden lückenlos derart zusammengefügt, dass zwei aneinandergrenzende Kachelseiten gleichartige Markierungspfeile (Einfach- bzw. Doppelpfeil), die zudem in die gleiche Richtung zeigen, besitzen.



- alle Kanten weisen zu den Ecken eines regelmäßigen Zehnecks
  => langreichweitige fünf- bzw. zehnzählige Orientierungssymme

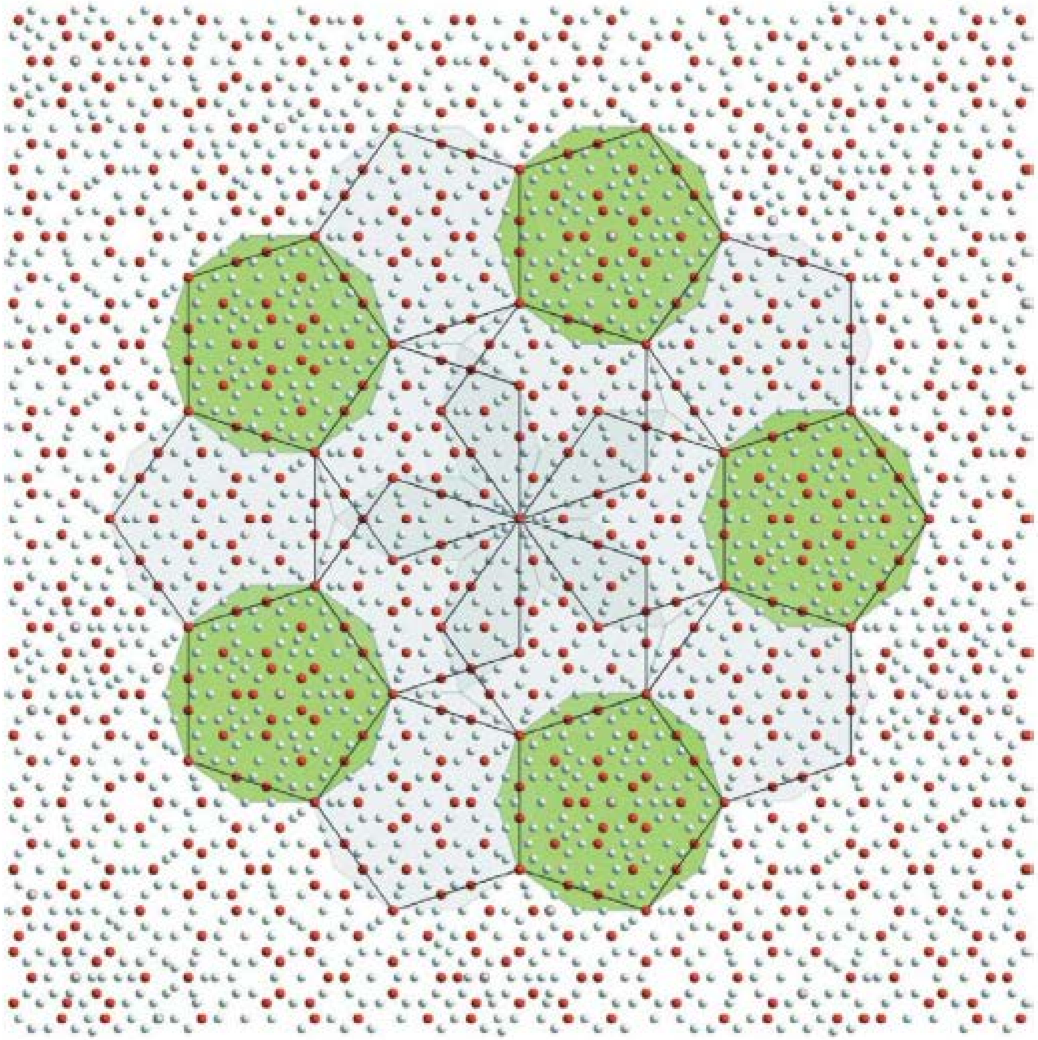
- Kacheln mit parallelen Seiten bilden Systeme von unregelmäßigen Streif ("Würmern"), die eine Scharr von äquidistanten Linien umgeben.

- ínsgesamt 5 Liniensysteme, die sich unter Winkeln von 72° schneiden

- ähnliche Bedeutung der Liniensyste im Quasigitter wie Netzebenen in klassischen Kristallen (=> scharfe Beugungsreflexe).

- Verhältnis von dicken Rauten zu dünnen Rauten: τ

Schnitt durch einen Al-Co-Ni Quasikrisall



Tiling-Methode (Tile: (engl.) Ziegel):

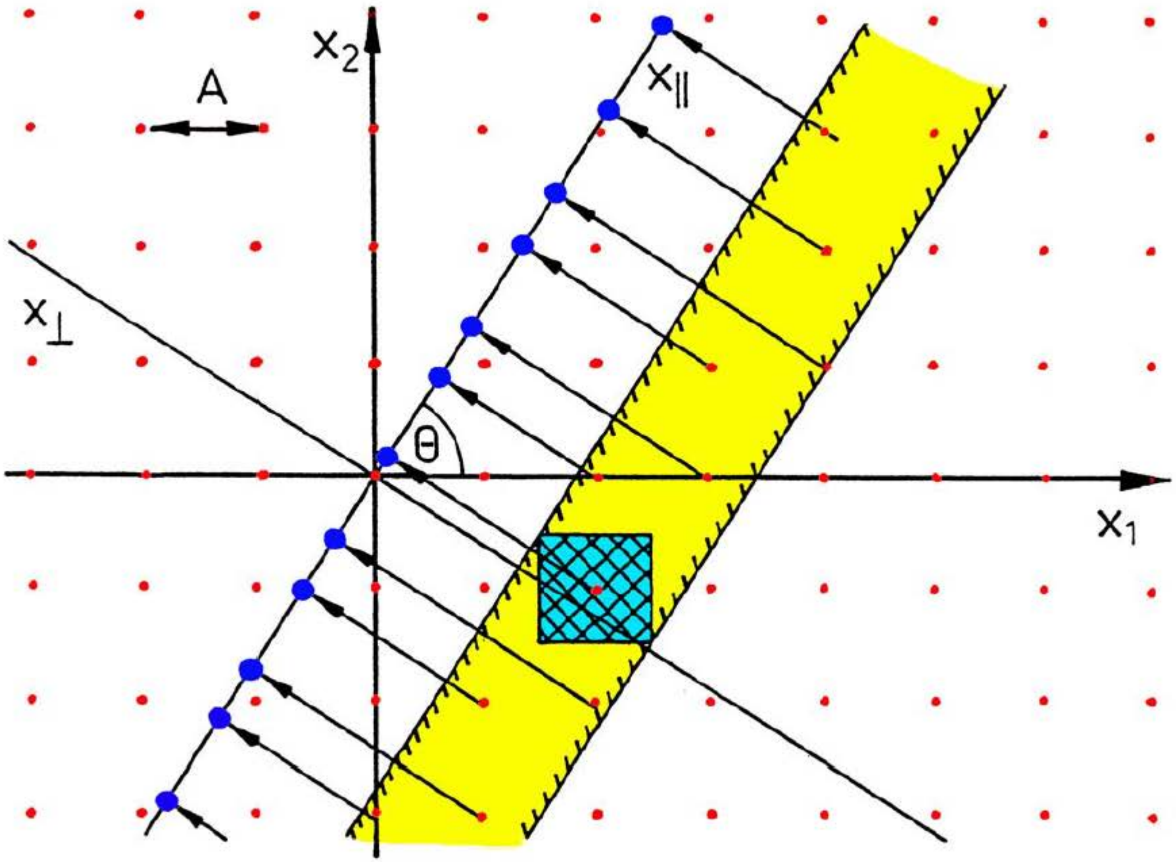
Ausfüllung des Parketts mit geeigneten Kacheln bzw. des Raums mit geeigneten Bausteinen nach gewissen Regeln.

Nachteile:

- unübersichtlich
- In der Praxis kann nur mit endlich großen Ausschnitten aus dem Quasigitter gearbeitet werden.

Projektionsmethoden:

- Quasigitter werden durch Projektion eines höherdimensionalen Translationsgitters in einen Raum mit niedrigerer Dimension erzeugt.
- Mit der Tiling-Methode erzeugte Quasigitter lassen sich mit Hilfe der Projektionsmethode herstellen.



1) Ausgangspunkt:
   zweidimensionales quadratisches Gitter

2.) Gerade $x_\parallel$ einzeichnen mit Steigung τ ($\theta = \arctan(\tau)$)
   τ: irrational

3.) Streifen der Breite $B = A\,(\sin(\theta)+\cos(\theta))$ parallel zu $x_\parallel$ einzeichnen

4.) Alle Gitterpunkte innerhalb des Streifens auf die Gerade projezieren

=> **quasiperiodische Struktur bestehend aus kurzen und langen Strecken parallel zu** $x_\parallel$

Die Fibonacci Folge als 1D Quasigitter

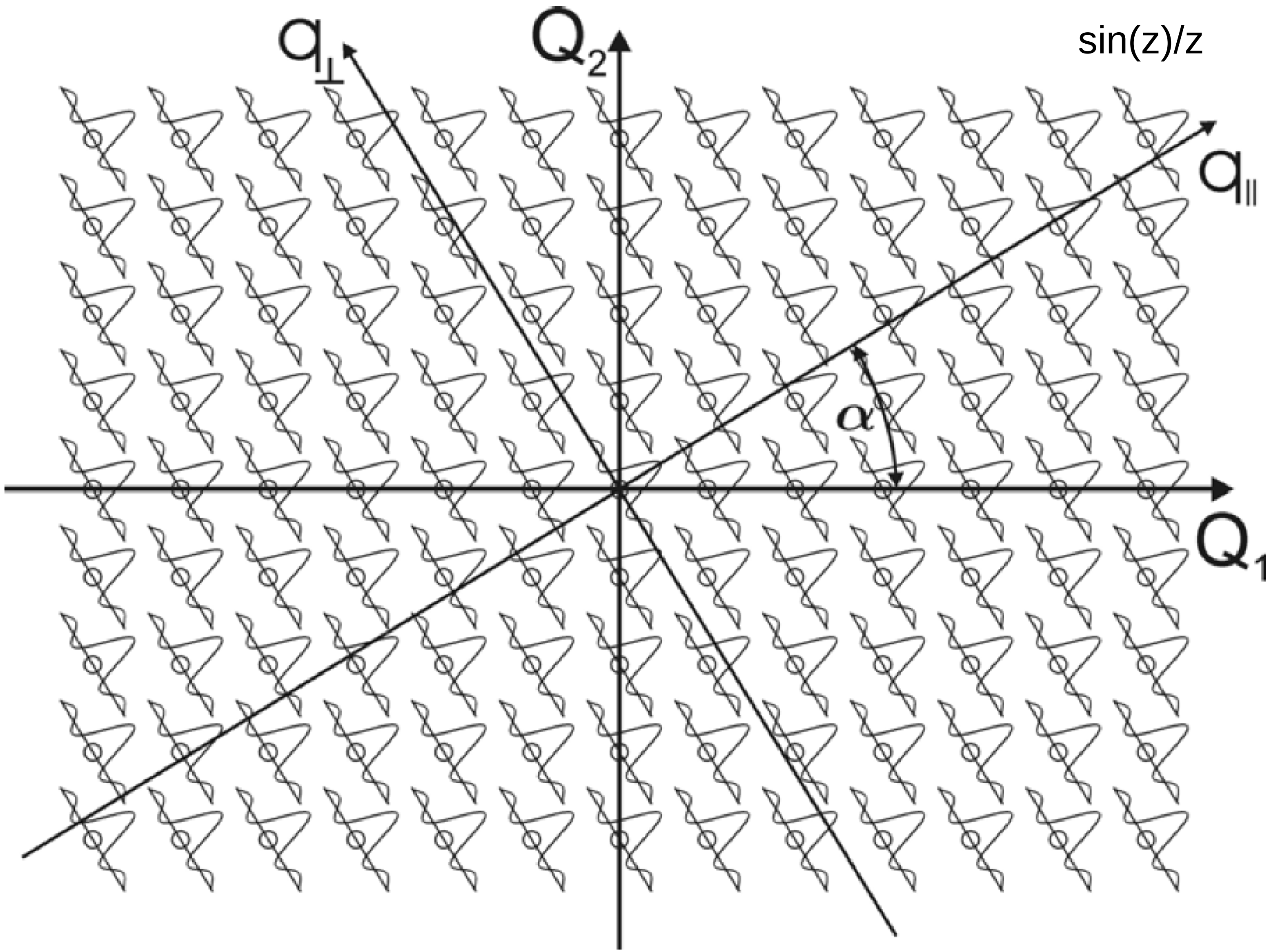
* eindimensionales Quasigitter: Fibonacci Folge
(Leonardo Fibonacci of Pisa (1170-1230))

$$a_{m+2} = a_{m+1} + a_m$$

m -> ∞: Verhältnis der erwachsenen zu jungen Kaninchen -> τ

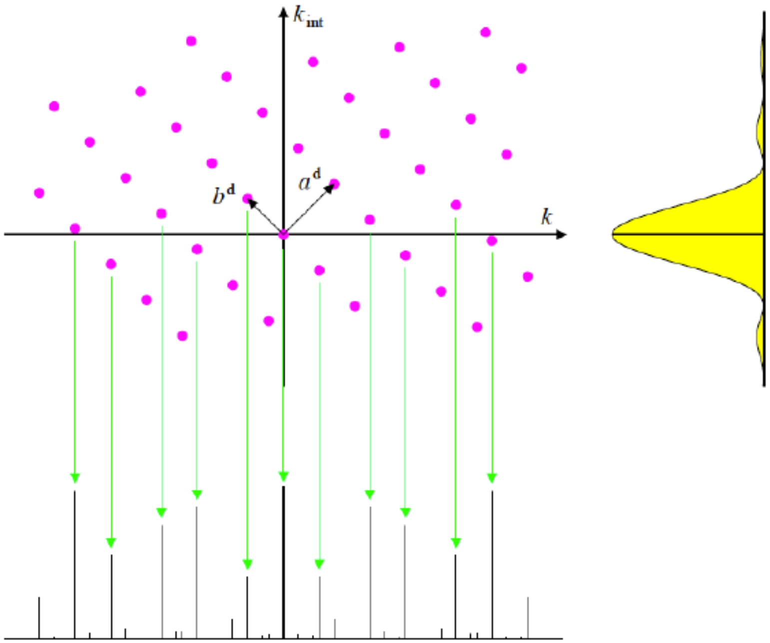
Die Struktur ist selbstaffin (selbstähnlich), aber nicht translations-periodisch !

Reziprokes Gitter des Quasikristalls



FT(Punktgitter * Kasten) = FT (Punktgitter) * FT (Kasten)

Beugung an Quasikristallen



$$\overset{*}{r}_{PC} = h\overset{*}{a}_1 + k\overset{*}{a}_2 + l\overset{*}{a}_3$$

$$\overset{*}{r}_{QC} = n_1\overset{*}{a}_1 + n_2\overset{*}{a}_2 + n_3\overset{*}{a}_3 + n_4\overset{*}{a}_4 + n_5\overset{*}{a}_5 + n_6\overset{*}{a}_6$$

- Beugung für

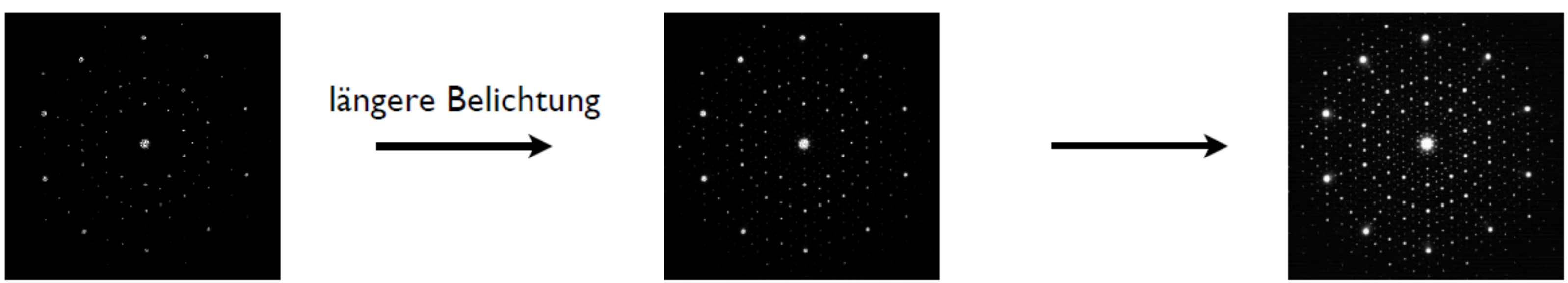
$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{r}^{\,*}$$

- unendlich viele Vektoren in einem endlichen Bereich des reziproken Gitters
- in Quasikristallen bilden r*-Vektoren eine dichte Menge

➡ Gleichung immer erfüllt

➡ alle höherdimensionalen Gitterpunkte führen zu Diffraktion

- kontinuierliches Spektrum mit starken Intensitätsunterschieden:



Metastabile und stabile Quasikristalle

2 Klassen quasikristalliner Phasen:
- metastabile quasikristalline Phasen
- stabile quasikristalline Phasen

Metastabile Quasikristalle

* Unterkühlung der Schmelze unter virtuelle Schmelztemperatur der metastabilen Phase bei Herstellung notwendig

* geeignete Herstellungsverfahren:
  - schnelles Abschrecken (Schmelzspinnen, Laserschmelzen, Splatkühlen ...)
  - Ausschaltung heterogener Keimstellen (tiegelfreies Prozessieren)

Stabile Quasikristalle

* Phasen thermodynamisch stabil (nicht notwendgerweise bei Raumtemperatur sondern vielfach Hochtemperaturphasen)

* keine tiefe Unterkühlung der Schmelze notwendig
  => langsame Prozesse nahe am Gleichgewicht möglich
  (Herstellung großer Einquasikristalle)

Stabile Quasikristalle

System	Zusammensetzung ca.	Symmetrie
Al-Cu-Fe	$Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$	ikosaedrisch
Al-Cu-Co	$Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$	dekagonal
Al-Ni-Co	$Al_{65}Ni_{20}Co_{15}$	dekagonal
Al-Pd-Mn	$Al_{72}Pd_{20}Mn_{8}$	ikosaedrisch/dekagonal
Al-Ni-Fe	$Al_{71}Ni_{24}Fe_{5}$	ikosaedrisch
Cd-Yb	$Cd_{85}Yb_{15}$	ikosaedrisch
Ti-Zr-Ni	$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	ikosaedrisch
Zn-Mg-RE (RE=Ho,Dy,Y,Gd,Tb,Er)	$Zn_{60}Mg_{30}RE_{10}$	ikosaedrisch

Herstellung durch Kristallzucht

Voraussetzungen:

* stabile quasikristalline Phase
* Zweiphasengleichgewicht:

  Schmelze - quasikristalline Phase

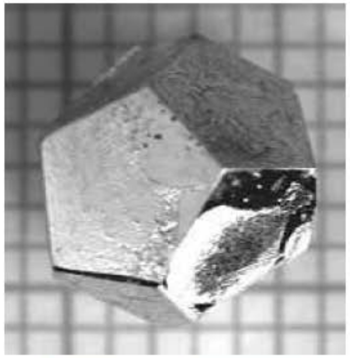
Anwendung klassischer Kristallzucht-techniken, z.B.:

* Bridgman-Technik
* Czochralski-Verfahren
* Flux-growth Technik

Größe der Einquasikristalle:

bis zu mehreren Zentimetern

Al-Pd-Mn Einquasikristall (FZ-Jülich, IFF-IMF)



Zn-Mg-Dy Einquasikristall (FZ-Jülich, IFF-IMF)

Czochralski-Züchtung eines Einquasikristalls (FZ-Jülich, IFF-IMF)