

НОБЕЛОВА НАГРАДА ЗА ХЕМИЈА – 2011



Даниел Шехтман ОТКРИВАЊЕ НА КВАЗИКРИСТАЛИТЕ

Добитникот на Нобеловата награда за хемија во 2011 година Даниел Шехтман (Daniel Shechtman) е роден во 1941 година во Тел Авив, Израел. Дипломирал (1966), магистрирал (1968) и докторирал (1972) на Институтот за технологија (Institute of Technology – Technion) во Хаифа, Израел. По докторирањето престојувал три години во Истражувачката лабораторија при Рајт Патерсон (Wright Patterson AFB) во Охајо, САД, за во 1975 година да се вработи во Одделот за инженерство на материјали при Technion во Хаифа, Израел. Во периодот 1981–1983 престојувал на Универзитетот „Џонс Хопкинс“ во Балтимор, Мериленд, САД (Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, USA), каде што и ја открил икосиедарската симетрија која ја отворила новата ера на квазипериодични кристали. Во периодот 1992–1994 престојувал при Националниот институт за стандарди и технологија во САД (National Institute of Standards and Technology – NIST, USA). Истражувањата на проф. Шехтман на Technion се изведувани во Центарот „Луис Еделштајн“ (Louis Edelstein Center) и во Центарот „Вулфсон“ (Wolfson Centre) раководен од него. Пред да ја добие Нобеловата награда за хемија во 2011 година, во периодот од 1986 до 2008 година, проф. Шехтман има добиено вкупно 11 интернационални награди и признанија. Избран член е на Европската академија на науките (European Academy of Sciences), на Американската национална инженерска академија (American National Academy of Engineering) и на Израелската академија на науките (Israel Academy of Sciences).

Вовед

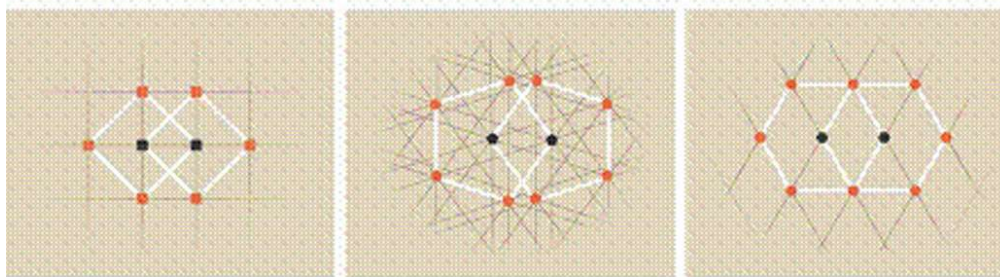
Материјата во цврста состојба секогаш покажува определен степен на подреденост на мали и на долги растојанија. Подреденоста на мали растојанија е својствена за меѓусебното (т.н. локално) сврзување на градбените единици (атоми, јони, молекули) кај хемиските соединенија. Дури и кај материјалите какви што се стаклата, коишто обично се сметаат за комплетно аморфни, присутно е постоење на значителен локален ред (подреденост на мали растојанија). Имено, секој силициумов атом е тетраедарски опкружен со четири кислородни атоми на растојание од 162 pm (1,62 Å), додека растојанието кислород–кислород изнесува 265 pm. Сепак, на поголеми растојанија доаѓа до нарушување на локалната структурна подреденост кај стаклото, при што материјалот го губи својството на кристалност и се вели дека доаѓа до подреденост на големи растојанија.

Откако Абе Хај (Abbé Haüy) во 1784 година покажал дека периодичното повторување на идентични паралелопипеди (сега познати како елементарни ќелии) може да се употреби

за објаснување на надворешниот облик на кристалите, подреденоста на големи растојанија се поврзува со т.н. трансляциона периодичност. Оттогаш класичната дефиниција за кристал е следната: Кристал е супстанција во која конститuentите (атомите, молекулите или јоните) се правилно подредени, формирајќи притоа тридимензионално повторлив образец. Имплицитно тоа значи дека кристалот е бесконечен. Имајќи ја предвид големината на елементарната ќелија (десетина до стотина ангстреми), споредена со големината на кристалот (стотина микрони), практично тоа и не е далеку од вистината. Притоа огромното мнозинство од елементарни ќелии ја создаваат внатрешноста на кристалот, а само многу мал дел од нив ја формираат неговата површина.

Секако, вистинските (реалните) кристали не само што се со конечна големина, туку се карактеризираат и со несреденост, така што границите помеѓу кристалинност и аморфност се, на некој начин, определени од самиот метод со кој се изведува експериментот. Така, на пример, за образец за којшто се смета дека е кристален врз основа на истражувања со помош на електронска дифракција, може да се покаже дека е аморфен ако резултатите на истражувањето се засновани на користење на рендгенска дифракција на спрашен образец.

Една од најважните карактеристики на кристалите е симетријата на нивната просторна група. Во доцниот период од XIX-от век, Федоров, Барлоу (Barlow) и Шенфлис (Schoenflies), независно еден од друг, го востановиле постоењето на вкупно 230 различни просторни групи во кои кристализираат супстанциите во кристална состојба. Притоа, врз изолираните молекулски групации, може сè уште да се изведат и многу други локални симетриски операции кои што не се компатибилни со трансляционата симетрија. Од ротационите симетрии дозволени се ротации околу оска од 2-, 3-, 4- и 6-ти ред, додека ротациите околу оска од 5-, 7-ми и секој повисок ред се недозволени. Доказот е многу едноставен и може да се илустрира ако се разгледа како две паралелни оски на ротација од 4- или од 6-ти ред генерираат трансляциона симетрија, додека, пак, две паралелни оски на ротација од 5-ти ред не можат да коегзистираат (слика 1). Доказот покажува дека ротација околу оска од 5-ти ред е некомпатибилна со трансляциона симетрија и, според тоа, со кристалинноста.



Сл. 1. Оска на ротација од 4-ти ред (лево) или од 6-ти ред (десно) генерира нова оска на ротација на исто растојание како кај оригиналната двојка. Повторувањето на процедурата создава периодичност. За двојката врзана за ротација околу оска од 5-ти ред (на средина) процедурата на ротација генерира ново, покосо растојание. Последователното повторување на процедурата на ротација во овој случај доведува до аperiodичност.

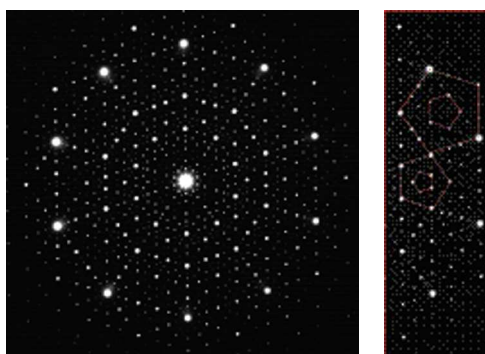
Откривање на квазикристалите

Во плодносниот труд објавен во ноември 1984 година во *Physical Review Letters*, Шехтман (Shechtman) и соработниците, со помош на електронска дифракција, покажале дека нагло стврднатите легури на Al со 10–14 % Mn, спротивно на дотогашните сознанија (накосо изнесени горе и илустрирани на сликата 1), поседуваат икосиедарска симетрија во комбинација со подреденост на големи растојанија (сл. 2). Трудот, којшто ја ставил под знак прашање најфундаменталната вистина на науката за нив (сите кристали поседуваат трансляциони

периодични својства), одекнал како бомба меѓу кристалографите. Во вториот труд, објавен во *Metallurgical Transactions*, кој инаку бил поднесен за објавување пред гореспомнатиот од 1984 година, но излегол од печат подоцна, во 1985 година, Шехтман и Блех (Blech) ја опишале детално синтезата и предложиле модел заснован на подредување (пакување) на икосиедри. Интересно е дека Шехтман и Блех првично трудот го испратиле за објавување (летото 1984 година) во списанието *Journal of Applied Physics*, од каде што уредникот веднаш им го вратил.

Во трудот што набргу бил објавен од страна на Ливајн (Levine) и Штајнхард (Steinhardt), околу 5 седмици подоцна (24 декември 1984), феноменот бил наречен „квазикристаличност“. Со тоа станало јасно дека старата дефиниција за „кристаличност“ станала недоволна за да ја покрие оваа нова класа на подредени цврсти супстанции. Како последица на тоа, дефиницијата за „кристал“ дадена од страна на Интернационалната унија за кристалографија била изменета.

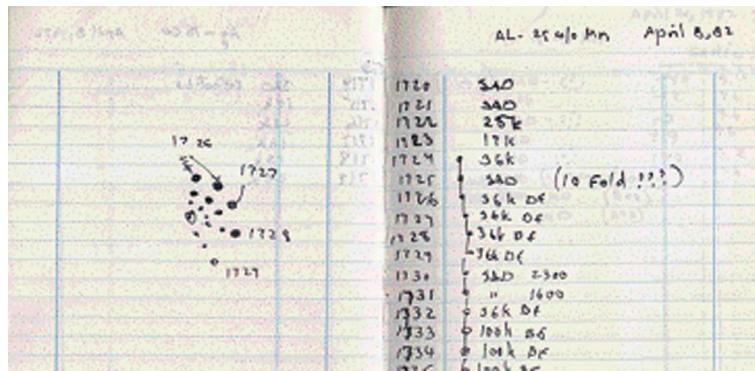
Иако прецизните дефиниции можат да бидат помалку или повеќе важни за науката, оваа новата за кристалот е значајна затоа што таа не се обидува да го дефинира концептот на „кристал“ директно, туку дава една оперативна дефиниција заснована на дифракционата слика на материјалот: Под „кристал“ се подразбира секоја цврста супстанција која има значително дискретен дифракционен дијаграм. Со тоа, откривањето на квазикристалите ги подучи научниците на понизност. Како што е наведено во еден неодамнешен прегледен труд: „Не знаеме кога ќе се открие постоење на наредна класа на непериодични кристални структури или дали воопшто ќе дојде до такво откритие“. Наместо да се направи нова грешка како резултат на многу рестриктивна дефиниција, науката сега со голема претпазливост ги бира искажувањата за подреденост на големи растојанија.



Сл. 2. Електронска дифракциона слика од икосиедарски квазикристал.

Се забележува присуство на правилни петоаголници кои се посебно потенцирани на десната страна од сликата. На овој приказ е очигледен уште еден од големите предизвици на работата на структурата на квазикристалите. Имено, распределбата на интензитетите на дифракционата слика варира за многу редови на големина дури и кај електронската дифракција, а мерењето на многу слаби рефлексии со помош на рендгенска дифракција во разумни временски граници станало можно дури со појавата на модерните дводимензионални детектори кои во ова време на откривање на квазикристалите не биле достапни.

Иако процесот на научни откритија честопати е тешко да се ретрасира, за откривањето на квазикристалите може точно да се каже кога настанало. Имено, од нотесот на Шехтман во кој се прибележани резултатите од електронската микроскопија се гледа дека тоа се случило на 8 април 1982 година (сл. 3). Таму се гледа дека покрај цифрата 1725 (за експозиција) е наведен коментар: (оска од 10-ти ред ???). Првиот коментар на Шехтман притоа бил: „Таква креатура е невозможна“ (на хебрејски: “Eyn chaya kazo”).



Сл. 3. Нотесот на Даниел Шехтман во кој е наведена датата на откривањето на квазикристалите: 8 април 1982. (www.quasi.iastate.edu/discovery.html).

За да биде откриетието уште позапрепастувачко (изненадувачко), Шехтман нашол дека со ротација на образецот тој може да идентификува постоење на оска на ротација од 5-ти ред, како и оски од 3-ти и 2-ри ред. Станало јасно дека симетријата на неговиот образец не била само ротација од 5-ти ред туку и икосиедарска. Составувачот на овој текст многу добро се сеќава дека на предавањата по предметите структура на молекули и кристалохемија, објаснувајќи ја невозможноста кај кристали да постои оска од 5-ти ред, на студентите по хемија (се надевам и тие се сеќаваат) им велел дека ако некој го докаже спротивното, ќе добие Нобелова награда. Се покажа дека, не сакајќи, бил во право.

Секако, Шехтман бил свесен за постоењето на фундаменталниот кристалографски закон кој го забранува постоењето на оска на ротација од 5-ти ред, меѓутоа круцијална компонента на ова откриење бил извонредниот квалитет на сликата добиена со електронска дифракција, која давала недвосмислена експериментална потврда за откриетието. Иако ротацијата од 5-ти ред може да се објасни како резултат на близнење, сепак феноменот на близнењето му бил многу добро познат на Шехтман, така што експерименталниот резултат што го добил никаква врска со оваа појава. По откриетието Шехтман потрошил многу време во убедување на колегите за вистинитоста на неговата интерпретација дека станува збор за постоење на оска на ротација од 5-ти ред, а не за близнење, така што нешто повеќе од две години подоцна тој објавил два оригинални труда посветени на наведеното откриење. Јасно дека ова постигнување на Шехтман не се однесува само на откривањето на постоењето на квазикристали, туку и на истакнување на важноста на овој резултат и определеноста и готовноста да комуницира со скептичната научна јавност.

Откриетието било дочекано со практично комплетно негирање од страна на научниците, некои од нив нарекувајќи го и смешно. Притоа раководителот на лабораторијата во која работел Шехтман му дал позната книга од кристалографија и му сугерирал да ја прочита. Шехтман знаел што пишува во книгата, ама сепак повеќе им верувал на добиените експериментални резултати. Тоа го навело раководителот на лабораторијата да го замоли Шехтман да ја напушти истражувачката група.

Од друга страна, пак, откриетието на Шехтман поттикнало многу дебати, но и огромни активности да се синтетизираат примероци. Некои од научниците, копајќи по нивните лабораториски фиоки и наоѓајќи ги старите нотеси, се присетиле дека веќе порано добивале слични експериментални резултати кои ги припишувале на близнење на кристалите. Така, за неколку години, икосиедарските квазикристали биле придружени од аксијални квазикристали со декагонална, октагонална, додекагонална и енеагонална симетрија. Генерално земено, во теоријата постојат два типа на квазикристали. Првиот тип се полигонални (диедарски) квазикристали кои имаат оска на симетрија од 8-ми, 10-ти или 12-ти ред (октагонални, декагонални

или додекагонални квазикристали, соодветно). Тие се периодични надолж овие оски и квазипериодични во рамнините нормални на нив. Вториот тип го чинат икосеदारските квазикристали кои се аperiodични во сите насоки. Меѓутоа, иако квазикристалите поседуваат некрystalографска симетрија, тие не се дефинирани со неа, а откриени се и квазикристали кои поседуваат ротациона симетрија дозволена кај нормалниот тридимензионален простор.

Многу важен момент на патот на успешното определување на структурата на квазикристалите било откривањето на стабилни квазикристали. Стабилни квазикристали израснати до значителни димензии поседуваат типични карактеристики на добро подредени кристални фази. Вакви висококвалитетни примероци биле неопходни за детални структурни истражувања кои довеле до разбирање на структурата на квазикристалите. Првите стабилни икосеदारски квазикристали биле синтетизирани во 1987 година во тернерен систем Fe-Cu-Al, а стабилни аксијални квазикристали една година подоцна. Погolem продор се случил со откривањето на бинарни стабилни икосеदारски квазикристали во 2000 година, користејќи Ca-Cd и Yb-Cd. Бинарниот систем, кој се карактеризира со помала несреденост, бил клучен за добивање на висококвалитетни примероци кои подоцна биле користени за детално проучување на структурата на икосеदारските квазикристали.

Што се квазикристалите?

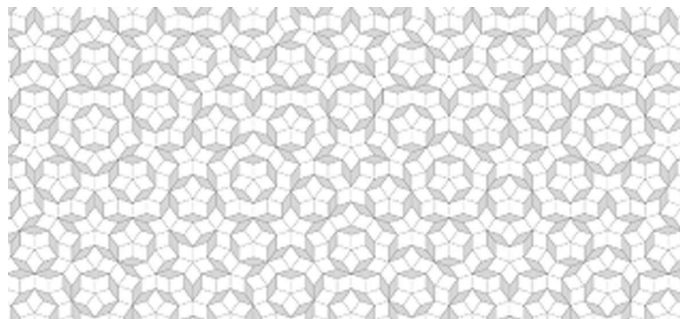
Квазикристал е материјал кој при дифракционен експеримент покажува подреденост на големи растојанија, а притоа нема транслациона периодичност. Всушност, претпоставката (верувањето) дека кристалот мора да биде тридимензионално периодичен била ставена под сомнеж со откривањето на несразмерно модулираните структури (incommensurately modulated structures). Тоа се кристални структури кај кои се појавуваат периодични деформации надолж определена периода, што е некомпатибилно со онаа од стандардната (појдовната) кристална решетка. Постојењето на несразмерност било забележано во структурата на ладно обработените метали во 1927 година, но опсежни истражувања од овој вид не се појавиле сè до објавувањето на резултатите на Вулф (Wolff) и Јанер (Janner) и Јансен (Jansen). Наспроти квазикристалите, овие структури можат да се опишат како деформирани периодични структури, при што симетријата на нивната точковна група дозволува постоење на тридимензионална периодичност. Суперпросторниот формализам, развиен за да се објаснуваат несразмерно модулираните структури, бил исто така адаптиран да се толкуваат и квазикристалите. Така, Херман (Hermann) покажал дека симетриите коишто се некрystalографски за тридимензионални решетки можат да станат кристалографски ако се разгледуваат во повисокодимензионален простор.

Наместо транслациона периодичност, квазикристалите покажуваат друго интригантно симетриско својство наречено себе-сличност (self-similarity). Во икосеदारски и декагонални квазикристали себе-сличноста се однесува на скалирачките својства на златното правило τ , $(5^{1/2} + 1)/2$. Ова својство е очигледно за модели од директниот простор и кај дифракционата слика прикажана на сликата 2. Се смета дека аperiodичните мозаици како што се оние во палатата Алхамбра (Alhambra) во Шпанија и во средновековната исламска џамија во Исфahan (Isfahan) во Иран им помогнале на научниците да го разберат и разјаснат феноменот на структурата на квазикристалите. Имено, кај овие мозаични украси, како и кај квазикристалите, орнаментите (шарите) се правилно подредени, со тоа што никогаш не се повторуваат. Тоа се должи токму на познатото математичко правило на „златен пресек“ (поврзано со т.н. Фибоначиева низа; Fibonacci), според кое секој нареден број е збир на претходните два: 0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, Тоа значи дека нивните дизајнери поседувале ваков вид математички сознанија околу 500–800 години пред научниците од Западот.

Природно прашање што се поставува по откривањето на квазикристалите е „Каде се атомите?“ Постојат разни начини да се добијат информации за нивниот распоред засновани на

микроскопски и дифракциони техники. Важен ограничувачки фактор притоа е релативно малиот број експериментални податоци од квазикристалните дифракциони слики поради слабиот интензитет на многуте рефлекси. Во основа, интензитетот на рефлексите кај квазикристалите варира за многу редови на големина, така што слабите рефлекси можат да се измерат со голема точност само од примероци со висок степен на подреденост.

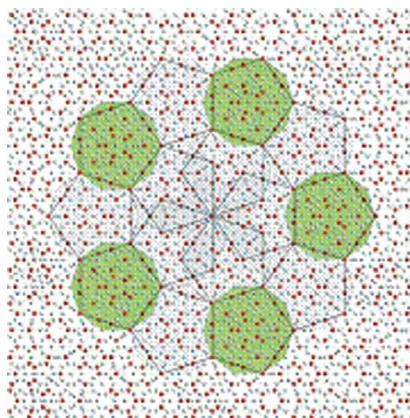
Важно откритие што помогнало да се трасира патот за разбирање на квазикристалите било конструирањето на нивното фамозно пентагонално пополнување предложено од Пенроуз (Penrose). Пенроузовото пентагонално пополнување на просторот (сл. 4) претставува себе-слична слика (self-similar pattern) со оска на симетрија од 5-ти ред, подреденост на големи растојанија и е без транслациона периодичност. Подоцна Де Брујн (De Bruijn) го применил повисокодимензионалниот модел на пополнување на Пенроуз, а Мекеи (Maskau) го применил Пенроузовиот модел на оптичка дифракција и покажал дека има дискретен дифракционен дијаграм. Овие резултати им овозможиле на Ливајн (Levine) и Штајнхарт (Steinhardt) да ги комплетираат нивните значајни поранешни анализи за квазикристалите, а со тоа помогнале да се втемели кредибилитетот на откритието.



Сл. 4. Пентагонално пополнување според Пенроуз.

Се забележува дека локалната ротациона симетрија околу оска од 5-ти ред, дури и при отсуство на каква било транслациона симетрија, го исполнува просторот. Декорирањето на двете површини со структурни мотиви или, како во експериментот на Мекеи, едноставното идентификување на врвовите како атомски позиции, ја генерира квазипериодичната структура.

Уточнети структури на квазикристали започнале да се појавуваат во доцните 1980-ти години. Структурната резолуција на декагоналните, а подоцна и на стабилните икосиедарски квазикристали го достигнала нивото на периодичните кристали (сл. 5). Така прашањето „Каде се атомите?“ добило задоволителен одговор. Веродостојноста на денешните модели за квазикристалите е на ниво на моделите за конвенционалните кристали, со што нивната структура овозможила да се разберат и толкуваат физичките својства на квазикристалите. Сепак, моделирањето на квазикристалите и понатаму претставува предизвик за научниците.



Сл 5. Приказ на структурата на Al-Co-Ni нормално на декагоналната оска

Својства и примена на квазикристалите

Интерметалните квазикристали се типично тврди и кршливи материјали со необични транспортни својства и со многу ниска површинска енергија. Термалната и електронската спроводливост кај цврстите материјали е зголемена со помош на фононите и со Блоховите (Bloch) бранови кои се создаваат како последица на периодичната природа на кристалите. Кај квазикристалите отсуството на такви колективни транспортни модови доведува до својства што се поблиски до стаклата одошто до нормалните кристали. Ниската површинска енергија, пак, ги прави квазикристалите корозионо и адхезионо отпорни материјали со низок коефициент на триење. Овие својства ги прават квазикристалите погодни за производство на отпорни материјали пресвечени со квазикристали (на пр. садови за готвење), потоа за производство на легури пресвечени со квазикристални наночестички (на пр. хируршки инструменти, жилети за бречење и сл.). Се претпоставува дека квазикристалите во иднина би можеле да се употребуваат и во авионската индустрија, потоа како погодна средина за реверзибилна депозиција на водород и сл.

Појавување на квазикристалите

Првите квазикристали откриени од Шехтман биле синтетички интерметални материјали. Оттогаш за стотици интерметални материјали е покажано дека создаваат квазикристали, а неодамна е покажано и дека неколку други типови на системи се квазикристални. Првиот објавен квазикристал од друг систем бил од дендрични течни кристали, потоа од кополимери и неодамна од наночестички. Во најново време е идентификуван природен квазикристален минерал икосахедрит во примерок од реката Катирка (Khatyrka) во Чукотка (Chukotka), Русија.

Како заклучок:

Приказната на Шехтман за откривањето на квазикристалите е, без сомнение, уникатна. Имено, по којзнае којпат во историјата на науката научниците биле присилени да војуваат против веќе етаблирани „вистини“ за кои во краен случај се покажало дека биле само претпоставки. Меѓу најжестоките критичари на Шехтман и неговите квазикристали бил еден од најеминентните научници во светот од областа на структурната хемија Лајнус Полинг (Linus Pauling), двоен добитник на Нобелова награда (1954 година – за хемија и 1962 година – за мир). Тоа јасно покажува дека дури и најславните научници не се имуни на конвенции. Избегнувањето да се робува на предрасудите и поседувањето на смелост да се стават под знак прашање веќе етаблираните научни сознанија, треба всушност да бидат најважните карактерни црти на научниците.

КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Sven Lidin
Professor of Inorganic materials, Lund University,
Member of the Nobel Committee for Chemistry,
The Royal Swedish Academy of Sciences,
Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2011,
THE DISCOVERY OF QUASICRYSTALS
- [2] <http://en.wikipedia.org/wiki/Quasicrystal>
- [3] http://mcs.open.ac.uk/ugg2/quasi_intro6.shtml
- [4] <http://kva.se>

Подготвил:
Глигор Јовановски

Македонска академија на науките и уметностите, Скопје
Институт за хемија, Природно-математички факултет,
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје