



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Kvasikristaller – Nobelpriset i kemi 2011 eller

*Hur kan det omöjliga vara
möjligt trots allt?*

Kai Nordlund
19.12.2012





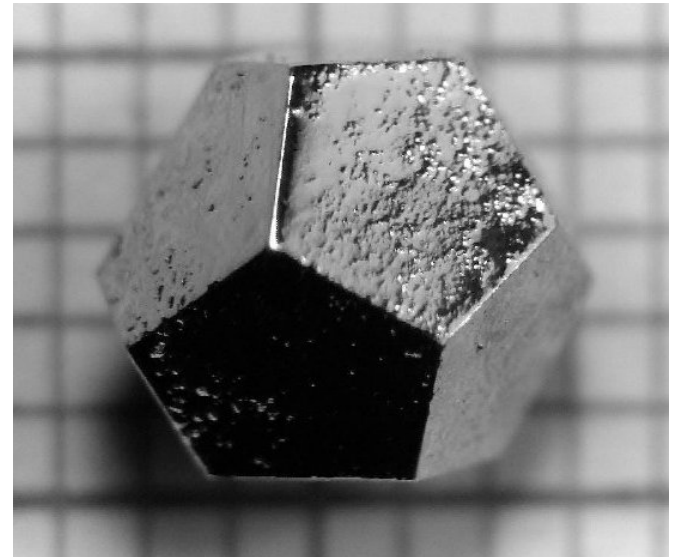
Innehåll

■ Bakgrund

- Materials ordnade struktur
- Kristallografin före år 1982

■ Kvasikrystaller

- Varför är de möjliga trots allt
 - Penrose-tilings
- Vad har de lett till



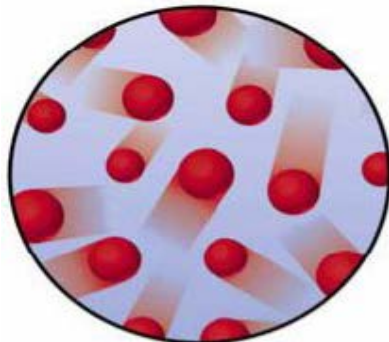
■ Personen bakom upptäckten: Dan Shechtman



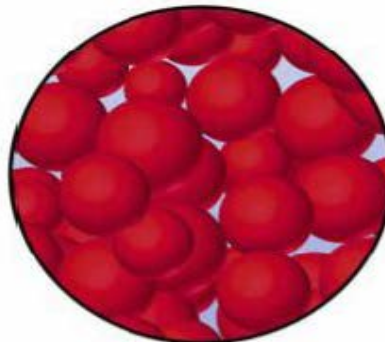
Strukturen hos material

■ Tre grundtillstånd

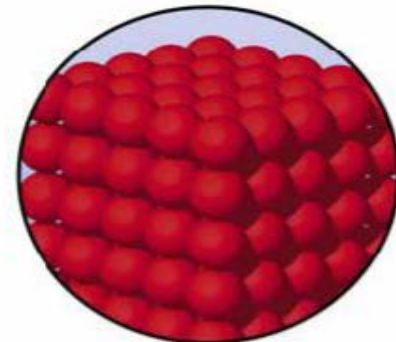
- Fast: atomer rör sig inte från sin plats
 - Kan vara ordnad (kristallin) eller oordnad (amorf)
 - Kan vara ordnad makroskopiskt eller mikroskopiskt
- Vätska: atomer rör sig mellan varandra, men är bundna
- Gas: atomer/molekyler är inte bundna



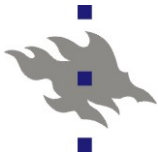
Gas



Liquid

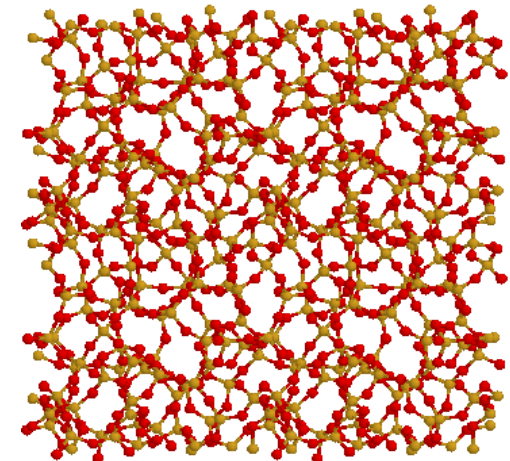
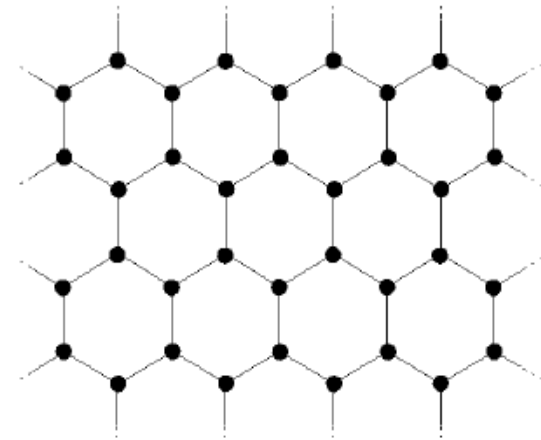


Solid



Fasta materials strukturer

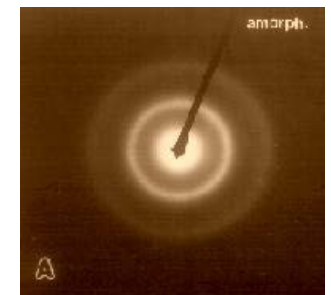
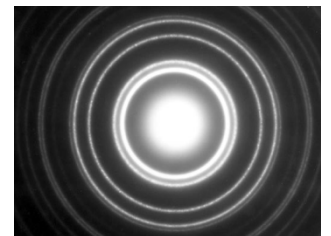
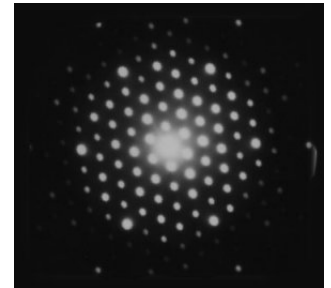
- Ett kristallint ämne är ett där atomerna är ordnade i ett regelbundet upprepande mönster
 - Har lång-räckviddsordning
- En 'upprepande box'
- Ändligt antal bindningsvinklar för närmaste grannar
- Före 1982, trodde man att det enda alternativet var oordnade = amorfa ämnen
 - T.ex. vanligt glas





Diffraktionsmönster

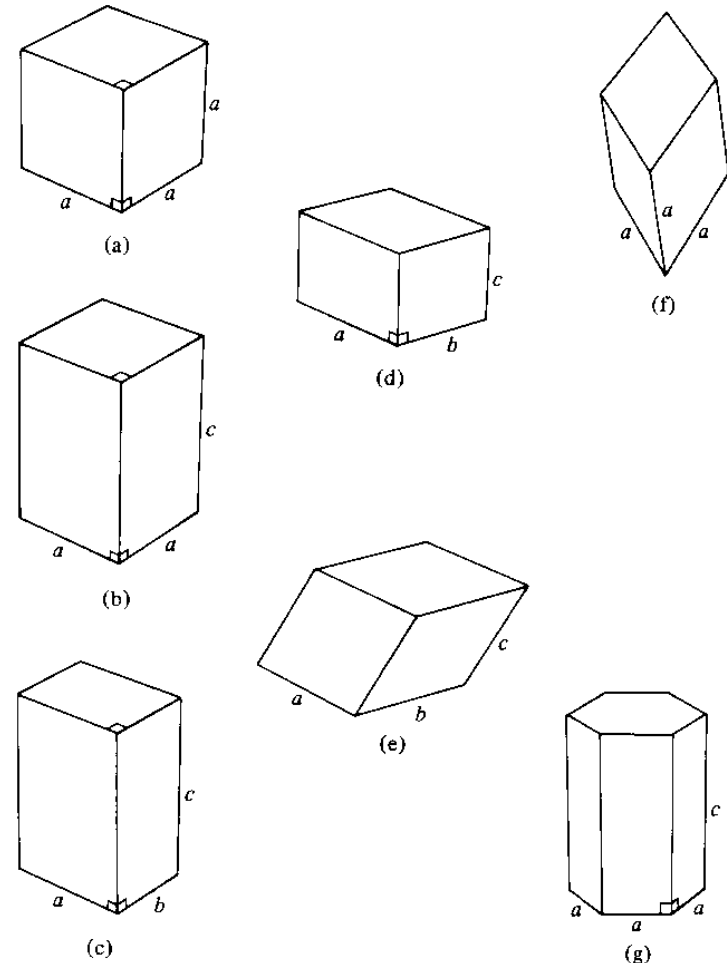
- Det mesta vi vet om kristallstrukturer har bestämts med diffraktion:
 - Röntgen, elektron, neutron
 - Mäter den s.k. **reciproka rymden**:
 - Fouriertransformation av gitterpositionerna
- En enhetskristall uppvisar diskreta pikar
- En mångkristallint ämne uppvisar väl avgränsade ringar ('rotation av enhetskristallmönstret')
- Ett amorft ämne uppvisar diffusa utspridda ringar

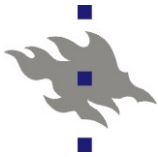




Kristallsystem

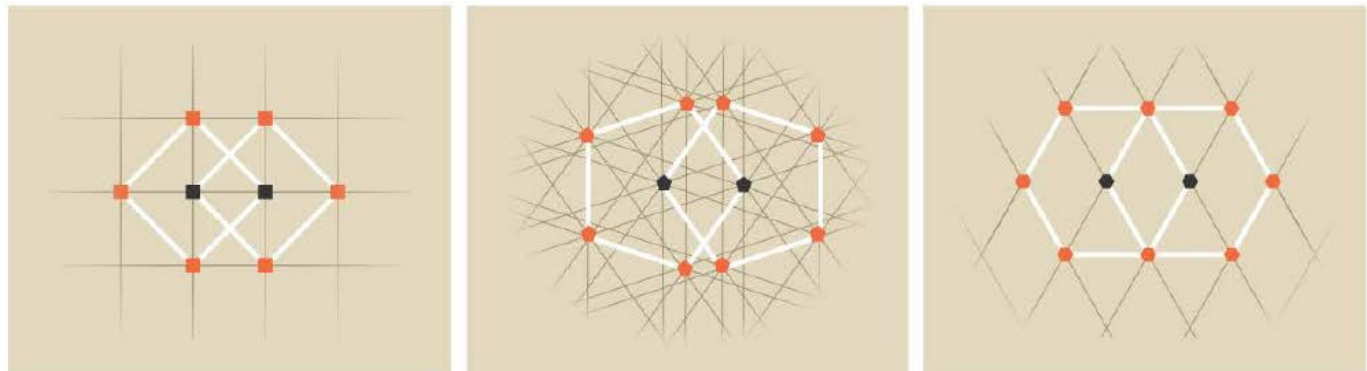
- Läran om kristaller = kristallografi visade via matematisk grupp teori redan på 1800-talet att det finns ett ändligt antal möjliga sätt att upprepa en "box" i 2 eller 3 dimensioner så att inga glapp uppstår
- Dessa s.k. kristallsystem är exakt 7 stycken till antalet, och visas till höger





Kristallsystemens symmetri

- Den centrala egenskapen för kristallsystem är deras symmetri, d.v.s. hurdana rotationer man kan göra så att egenskaperna bevaras
- Det går att bevisa **exakt matematiskt** att möjliga symmetrier är 2, 3, 4, 6, medan 5- och 7-faldigt är omöjligt
- Beviset kan förstås intuitivt ur följande bild:
 - Rotation i $360/4=90$ grader (vänster) och $360/6=60$ -grader (höger) leder till att atomerna är på vettiga ställen där det fanns atomer förr
 - Rotation i $360/5=72$ grader leder till atomer vansinnigt nära varandra

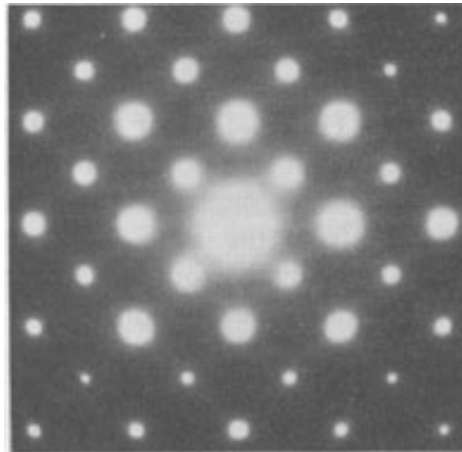




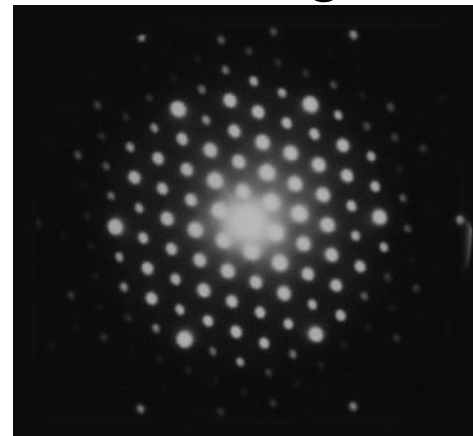
Symmetri och röntgendiffraktion

- Röntgendiffraktion mäter (förenklat sagt) kristallriktningar
- Symmetrin i ett röntgendiffraktionsmönster mäter direkt kristallens symmetri
- Därmed är 5-faldig, 7-faldig, 10-faldig etc. symmetri omöjlig i en kristall
- Typiska normala diffraktionsmönster

4-faldig



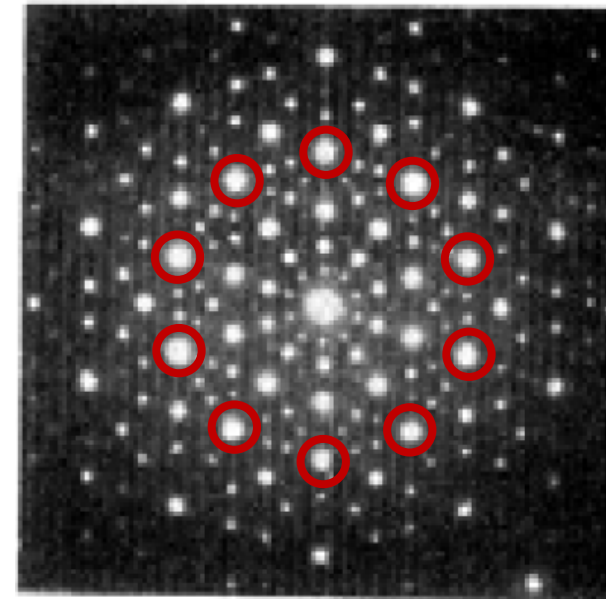
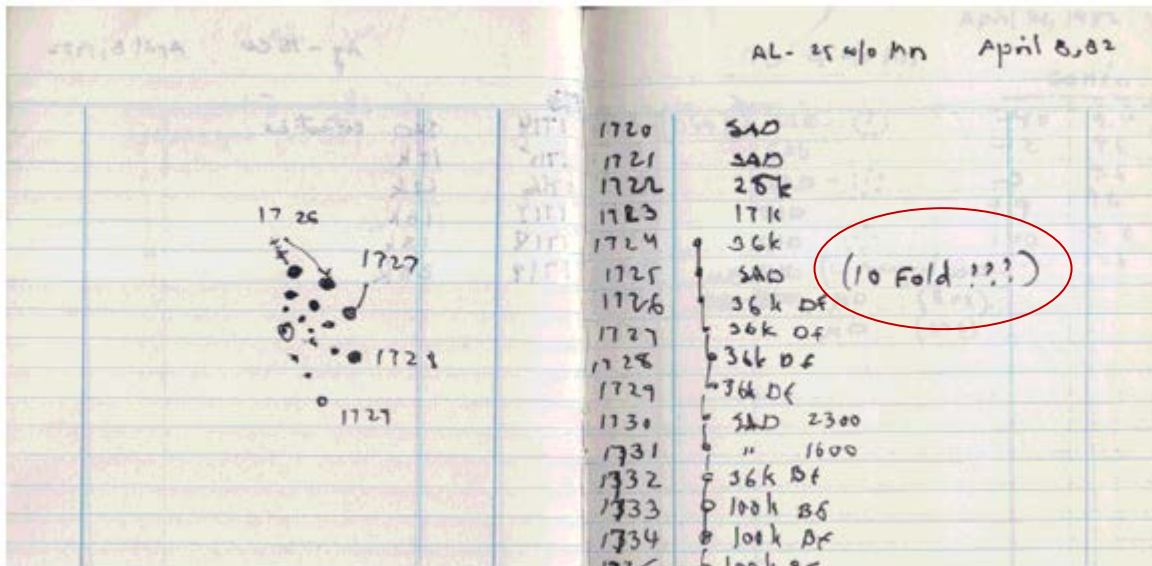
6-faldig



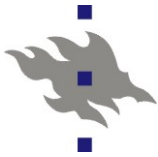


Den stora överraskningen

- Dan Schectman jobbade 1982 med att mäta diffraktion i Al-Mn metallegeringar, och den 8.4.1982 kom han med en förbluffande upptäckt:



63.43°



Vad hände sedan?

- Schechtman kunde sin kristallografi, och visste väl att detta borde vara omöjligt
 - Men han undersökte saken vidare och lyckades övertyga sig själv om att upptäckten var verklig
- Resultaten publicerades år 1984 i **fysikens** mest ansedda tidsskrift Physical Review Letters

VOLUME 53, NUMBER 20

PHYSICAL REVIEW LETTERS

12 NOVEMBER 1984

Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry

D. Shechtman and I. Blech

Department of Materials Engineering, Israel Institute of Technology–Technion, 3200 Haifa, Israel

and

D. Gratias

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, Centre National de la Recherche Scientifique, F-94400 Vitry, France

and

J. W. Cahn

Center for Materials Science, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20760

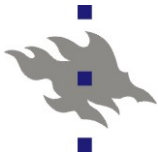
(Received 9 October 1984)

We have observed a metallic solid (Al–14-at.%-Mn) with long-range orientational order, but with icosahedral point group symmetry, which is inconsistent with lattice translations. Its



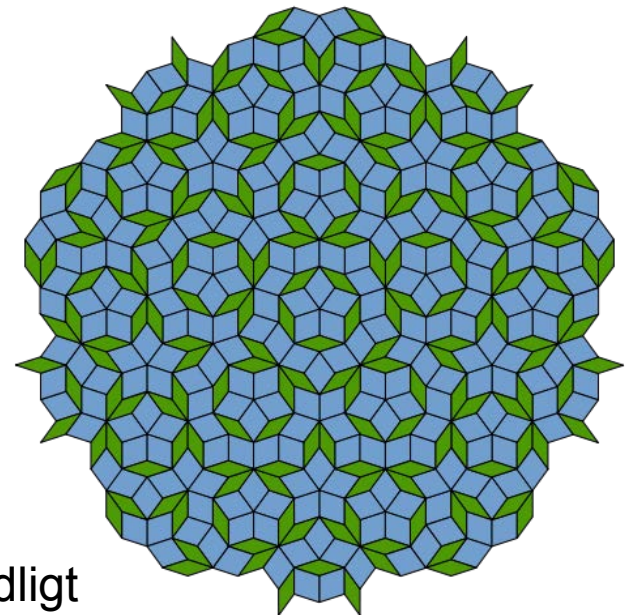
Skepsis

- Det fanns först en massa skepsis till Schectmanns resultat
- Hans egna kolleger trodde inte först på honom:
 - ” The head of the laboratory gave him a textbook of crystallography and suggested he should read it ... All the commotion finally led his boss to ask him to leave the research group, as Shechtman himself recalled later.”
- T.o.m. Linus Pauling, en av de högst ansedda kemisterna någonsin, sade:
 - “Danny Shechtman is talking nonsense. There is no such thing as quasicrystals, only quasi-scientists,”



Men...

- Men samtidigt började en massa andra söka efter dessa kristaller, upptäckten verifierades, och en massa tilläggstyper av kristaller hittades
- Atomstrukturen förstås nu väl
- Den kan förstås på basis av så kallade "Penrose Tilings", Penrose-tesselation, där man bygger upp ett regelbundet men inte upprepande mönster av lämpligt valda romber
 - Denna har inte translations-symmetri men nog 5-faldig eller 10-faldig symmetri
 - Antalet vinklar mellan noder är ändligt





Atomär modell

- Atomär modell och experimentell bild av kvasikristaller:

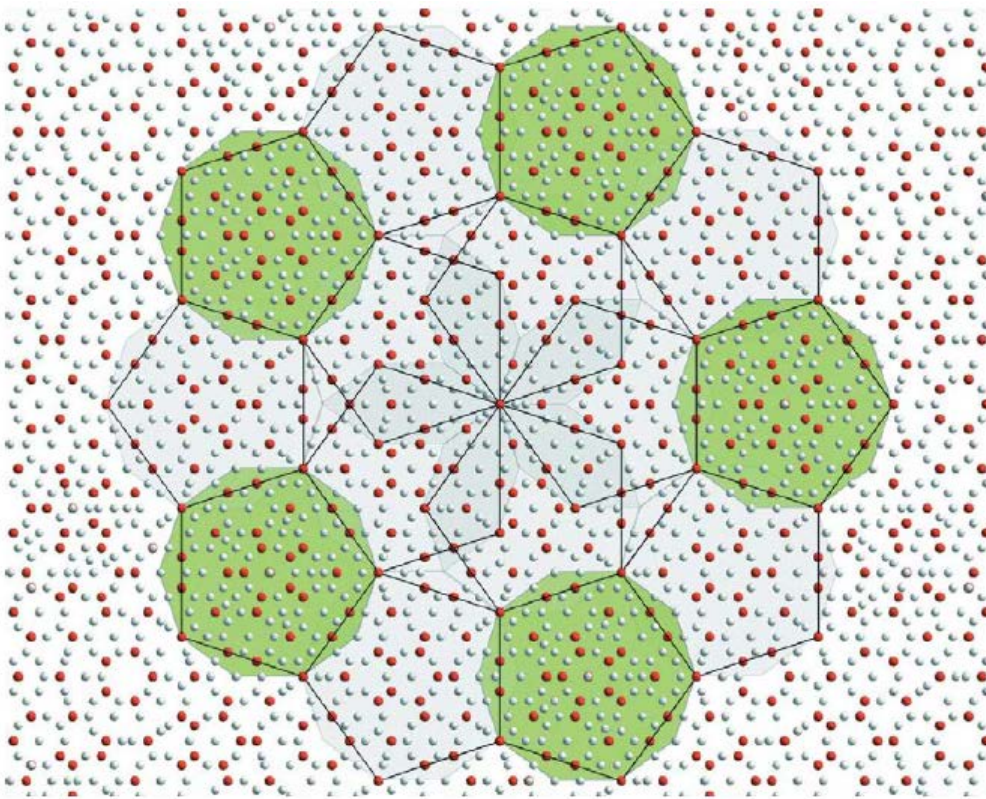
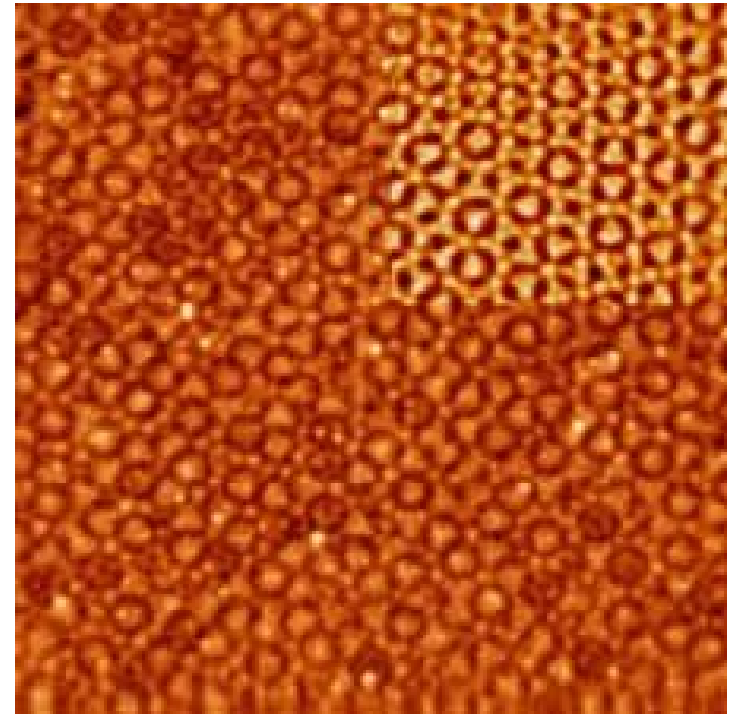


Figure 8. Section perpendicular to the decagonal axis of Al-Co-Ni³⁶.

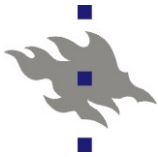


[http://www.liv.ac.uk/physics/cmp/surface_physics/quasicrystal_surfaces.html]



Matematisk förståelse

- Man förstår numera också (åtminstone delvis) matematiskt hur dessa kan uppstå
- Ikosaedrisk symmetri kan förekomma i en kristallsystem i en 6-dimensionell rymd
- Projektionen av denna kristall till tre dimensioner kan leda till en kvasikristallin struktur i vår rymd
- Kvasikrystaller är annars också intressanta matematiskt, bl.a. dyker det gyllene snittet och Fibonaccis tal upp i dem...
 - Atomavstånden följer Fibonacci-serien 1, 1, 2, 3, 5, 8, ...

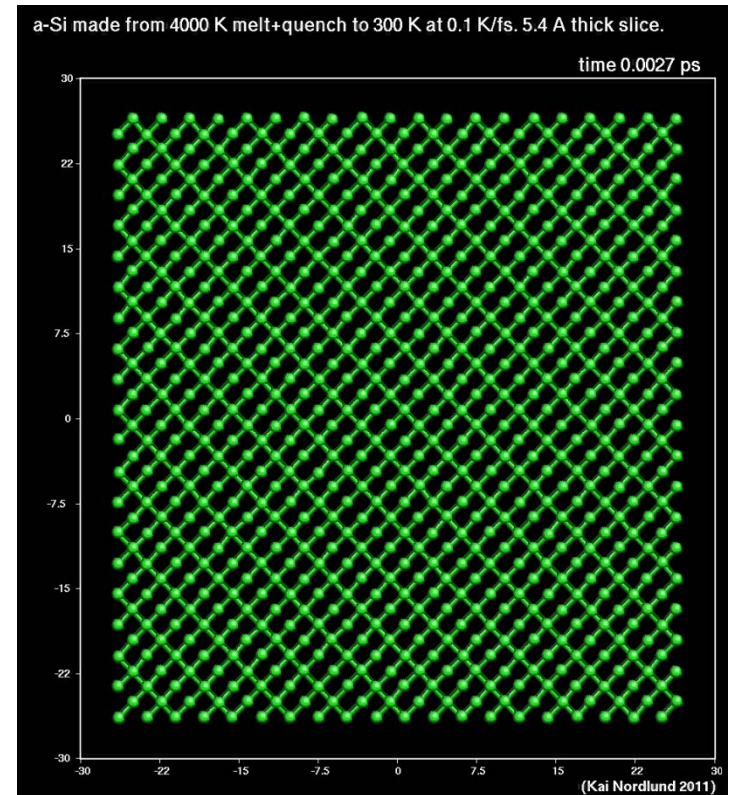


Men ändå...

- Trots förståelsen, är de inte alls enkla att behandla
- En kristall är trivial att beskriva matematiskt, och både dem och ett amorft ämne kan man lätt göra på dator
- Men en kvasikristall??

```
basis(1,1)=0.0;    basis(1,2)=0.0;    basis(1,3)=0.0;
basis(2,1)=0.5;    basis(2,2)=0.5;    basis(2,3)=0.0;
basis(3,1)=0.5;    basis(3,2)=0.0;    basis(3,3)=0.5;
basis(4,1)=0.0;    basis(4,2)=0.5;    basis(4,3)=0.5;
offset(1)=0.25;    offset(2)=0.25;    offset(3)=0.25;
nbasis=4;

n=1;
do i=0,nx-1
  do j=0,ny-1
    do k=0,nz-1
      do l=1,nbasis
        x(n)=-xsize/2+(i+offset(1)+basis(l,1))*a
        y(n)=-ysize/2+(j+offset(2)+basis(l,2))*a
        z(n)=-zsize/2+(k+offset(3)+basis(l,3))*a
        n=n+1
      enddo
    enddo
  enddo
enddo
```





Praktiska tillämpningar?

- Kvasikristaller har även hittats (helt nyligen) i naturliga mineraler i Ryssland
- Tillsvdare har de få (antagligen inga) direkta praktiska tillämpningar där de använts medvetet
- Enligt Nobel-pessmeddelandet:
 - **”Ett svenskt företag [Sandvik] har också funnit kvasikristaller i ett av sina stål, där de fungerar som en slags armering. ”**
 - **”Kvasikristallers dåliga värmeledningsförmåga gör att de kan bli användbara som så kallade termoelektrika, material som omvandlar värme till elektrisk ström. Det stora målet med sådan forskning är att kunna återanvända spillvärme från till exempel bilar och lastbilar.**
 - **”Idag experimenterar forskare också med kvasikristaller som till exempel beläggning i stekpannor, värmeisolerande material i motorer och komponenter i energisnåla ljusemitterande dioder (LED).”**



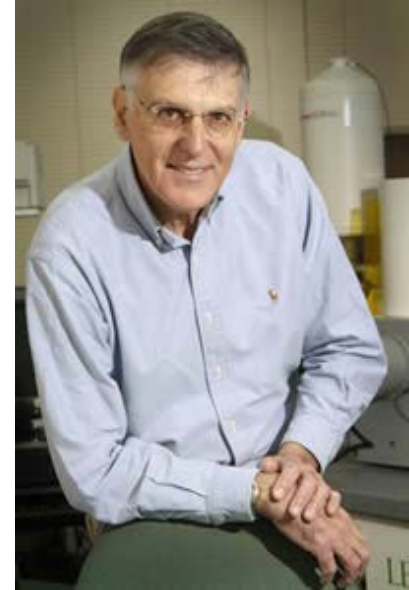
Den viktigaste följden

- Den fundamentalt viktigaste följden av kvasikristaller är helt klart att hela begreppet kristall måste definieras om
- Tidigare definierades kristaller som:
 - ***“A crystal is a substance in which the constituent atoms, molecules, or ions are packed in a regularly ordered, repeating three-dimensional pattern.”***
- År 1992 definierade den internationella kristallografiunionen om dem att innefatta kvasikristaller
 - ***“By “Crystal” is meant any solid having an essentially discrete diffraction diagram.”***
= ett ämne vars diffraktionsmönster uppvisar diskreta pikar



Personen bakom upptäckten: Dan Shechtman

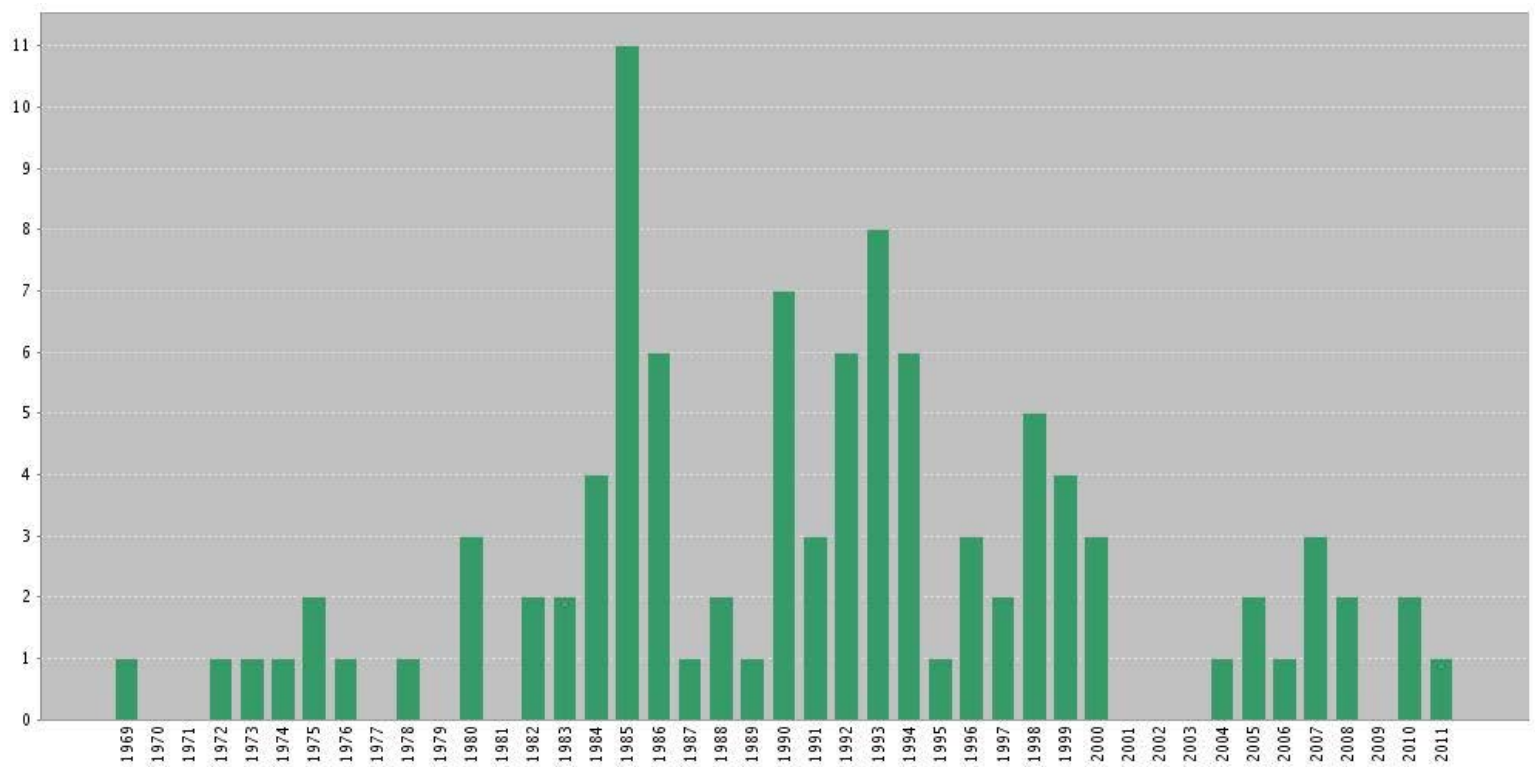
- Föddes 24.1.1941 i Tel Aviv, Israel (dåvarande “Palestinska mandatet”)
- B. Sc. 1966, M. Sc. 1968, PhD 1972, Technion, Haifa, Israel
- Postdoc vid Wright Patterson Air Force Base, Ohio, 1972-1975,
- 1975-1977 Lecturer, Technion
- 1977-1984 Senior lecturer, Technion
- **1981-1983 Sabbatical vid Johns Hopkins-universitetet i Maryland, USA, där han upptäckte kvasikrystaller**
- 1984-1986 Associate professor vid Technion
- 1986- Professor i Technion
 - Dessutom deltid (5 mån/år) i Ames Lab, Iowa, USA,
- Gift, 4 barn

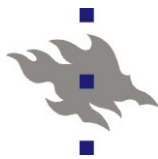




Vetenskapliga produktionen

- Hans vetenskapliga produktion är numerärt överraskande liten, bara 100 papper på över 40 år





Vetenskapliga produktionen, 2

■ H-index “bara” 21

■ Men listan toppas av:

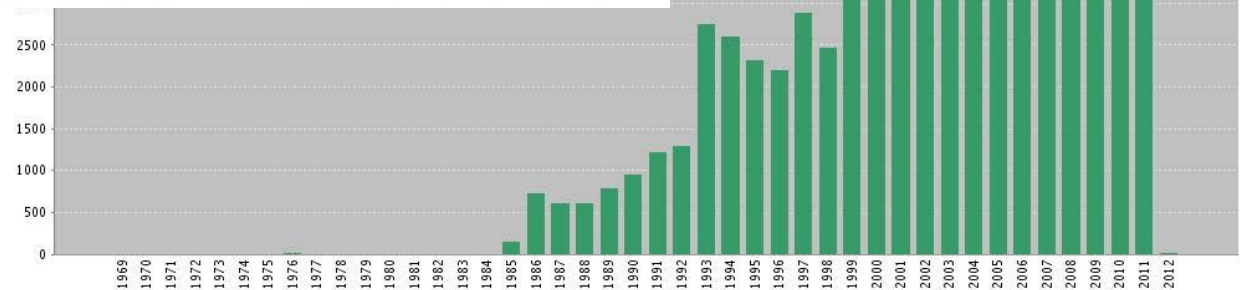
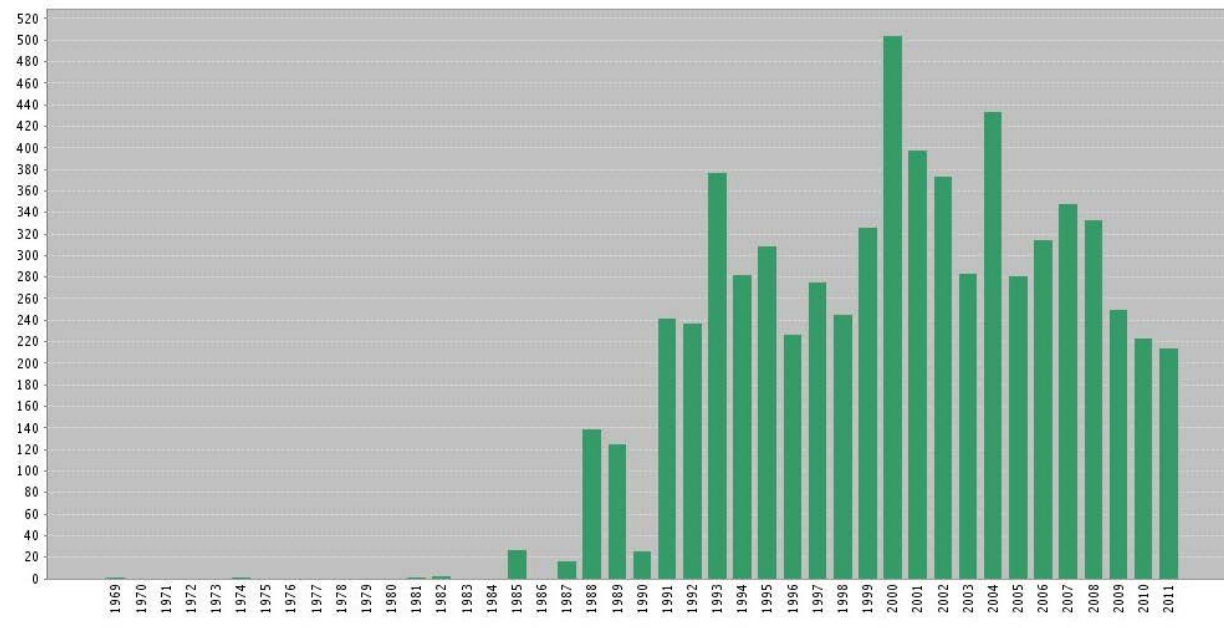
Results: 100 Page 1 of 10 Go Sort by: Times Cited -- highest to lowest

	2008	2009	2010	2011	2012	Total	Average Citations per Year
<input type="checkbox"/> Use the checkboxes to remove individual items from this Citation Report or restrict to items published between 1945 and 2012 Go	184	140	132	118	0	5538	145.74
<input type="checkbox"/> 1. Title: METALLIC PHASE WITH LONG-RANGE ORIENTATIONAL ORDER AND NO TRANSLATIONAL SYMMETRY Author(s): SHECHTMAN D; BLECH I; GRATIAS D; et al. Source: PHYSICAL REVIEW LETTERS Volume: 53 Issue: 20 Pages: 1951-1953 DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.1951 Published: 1984	132	98	84	84	0	3298	117.79
<input type="checkbox"/> 2. Title: DEFORMATION AND FRACTURE OF TIAL AT ELEVATED-TEMPERATURES Author(s): LIPSITT HA; SHECHTMAN D; SCHAFRIK RE Source: METALLURGICAL TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE Volume: 6 Issue: 11 Pages: 1991-1996 Published: 1975	3	5	0	1	0	425	11.49
<input type="checkbox"/> 3. Title: PLASTIC-DEFORMATION OF TIAL Author(s): SHECHTMAN D; BLACKBUR.MJ; LIPSITT HA Source: METALLURGICAL TRANSACTIONS Volume: 5 Issue: 6 Pages: 1373-1381 DOI: 10.1007/BF02646623 Published: 1974	1	0	2	1	0	240	6.32
<input type="checkbox"/> 4. Title: THE MICROSTRUCTURE OF RAPIDLY SOLIDIFIED AL6MN Author(s): SHECHTMAN D; BLECH IA Source: METALLURGICAL TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE Volume: 16 Issue: 6 Pages: 1005-1012 DOI: 10.1007/BF02811670 Published: 1985	6	1	2	1	0	232	8.59
<input type="checkbox"/> 5. Title: THE EFFECT OF RAPID SOLIDIFICATION VELOCITY ON THE							



Impakten av kvasikristallet

Antal publikationer och citationer



Results found: 6830

Sum of the Times Cited [?]: 87270

Sum of Times Cited without self-citations [?]: 36337

Citing Articles[?]: 27210

Citing Articles without self-citations [?]: 21213

Average Citations per Item [?]: 12.78

h-index [?]: 99



Sammanfattning

- Dan Shechtman fick Nobelpriset för en singular (känt på en dags noggrannhet, gjort ensam), överraskande upptäckt av stor fundamental betydelse

