

# Kryształy i kwazikryształy

Radosław Przeniosło

Zakład Struktury Materii Skondensowanej (SMS)  
Instytut Fizyki Doświadczalnej, Wydział Fizyki UW



Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2011

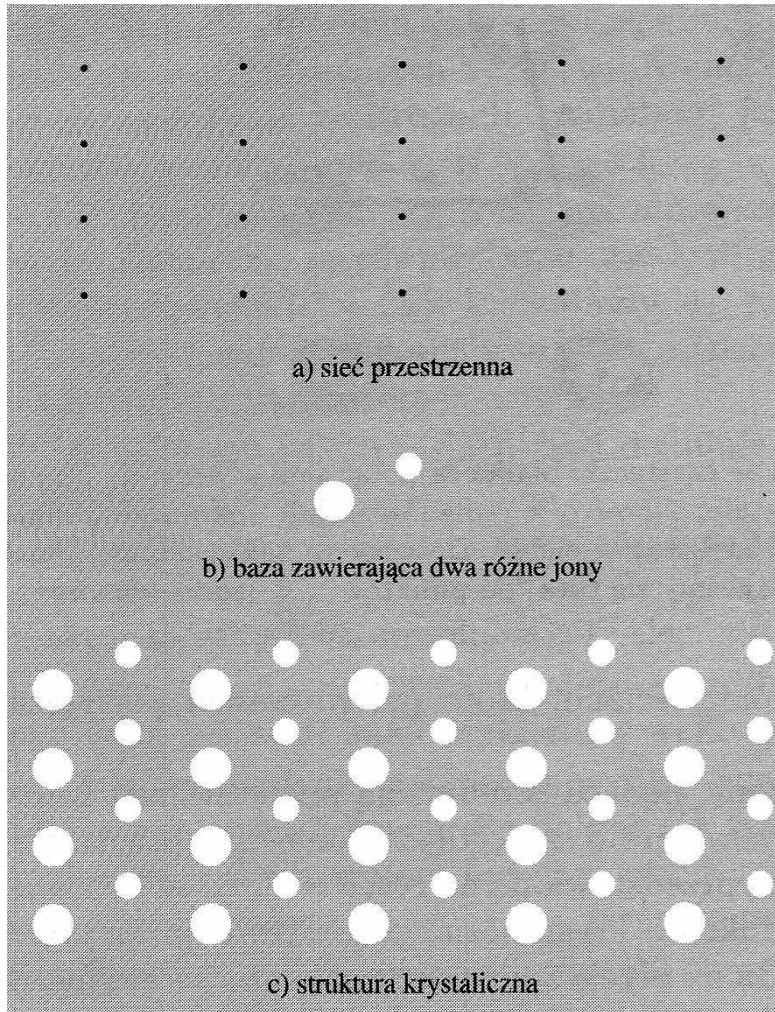
## THE DISCOVERY OF QUASICRYSTALS

**Dan Shechtman**

**Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, Israel**

The Nobel Prize in Chemistry 2011 was awarded to Dan Shechtman  
*"for the discovery of quasicrystals"*.

# Co to jest kryształ ?



Według: C. Kittel  
Wstęp do fizyki ciała stałego

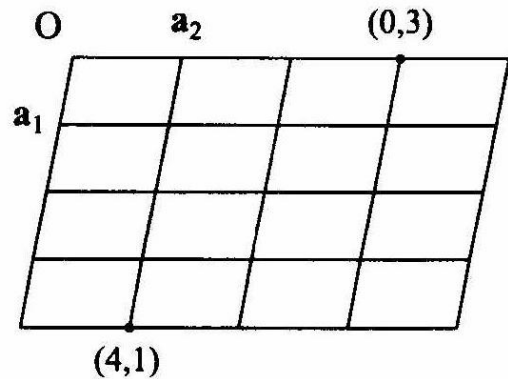
# Matematyczny opis

Sieć :

Zbiór węzłów sieci w położeniach jako kombinacje liniowe trzech niewspółliniowych wektorów:  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$

$$\vec{L} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

gdzie  $l_1, l_2, l_3$  są całkowite



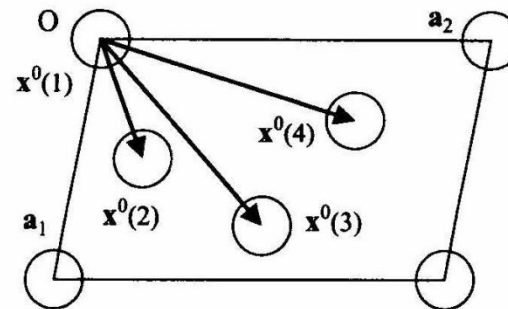
(a)

Baza:

Zbiór atomów położonych wewnątrz komórki elementarnej. Atomy mają współrzędne:

$$\vec{x}^o = x_1^o \vec{a}_1 + x_2^o \vec{a}_2 + x_3^o \vec{a}_3$$

gdzie  $0 \leq x_i^o < 1$



(b)

Według: S. Van Smaalen „Incommensurate Crystallography”

Hence, the classical definition of a crystal is as follows

(before 1992)

*A crystal is a substance in which the constituent atoms, molecules, or ions are packed in a regularly ordered, repeating three-dimensional pattern*

Istnieje 230 grup przestrzennych które opisują struktury krystaliczne (w 3 wymiarach) z symetrią translacyjną. Zostały one opisane w końcu XIX w. przez trzech badaczy:

1 E.S. Fedorov (1891) "Симметрия правильных системъ фигуръ" ("The symmetry of regular systems of figures"), *Zapiski Imperatorskogo S. Petersburgskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*

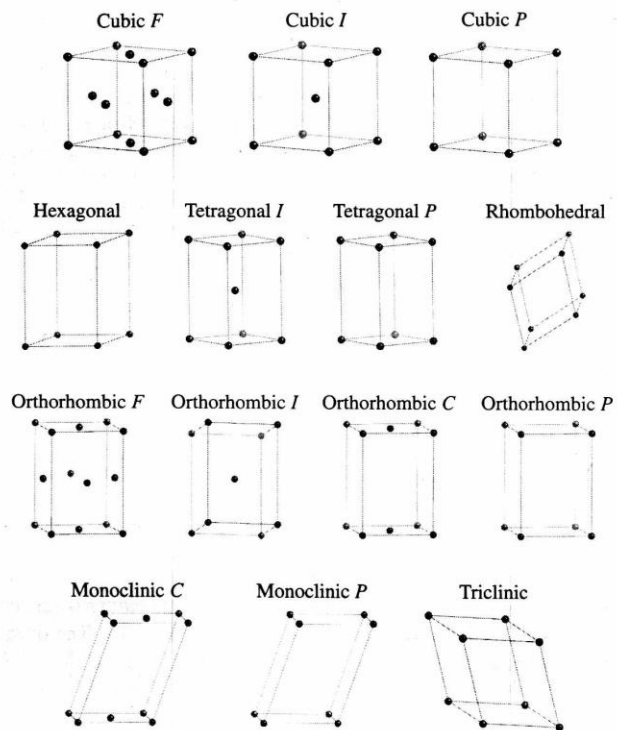
2 A. Schoenflies (1892) *Krystallsysteme und Krystallstruktur*.

3 W. Barlow (1894) "Über die Geometrischen Eigenschaften homogener starrer Strukturen und ihre Anwendung auf Krystalle" ("On the geometrical properties of homogeneous rigid structures and their application to crystals"), *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, 23, pp 1-63.

Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2011 „The Discovery of Quasicrystals” [www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org)

# Sieci Bravais

Układ	Jednostki osiowe	Kąty między osiami
Regularny (cubic)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonalny (tetragonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
rombowy (orthorhombic)	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Jednoskośny (monoclinic)	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$
Trójskośny (triclinic)	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$
Heksagonalny (hexagonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trygonalny (trigonal) (romboedryczny)	$a = b \neq c$ ( $a = b = c$ )	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ ( $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ )



$P222$

$D_2^1$

222

Orthorhombic

No. 16

$P222$

Patterson symmetry  $Pmmm$

$a \neq b \neq c$  oraz  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

4  $u$  1


(1)  $x, y, z$


(2)  $\bar{x}, \bar{y}, z$


(3)  $\bar{x}, y, \bar{z}$

(4)  $x, \bar{y}, \bar{z}$

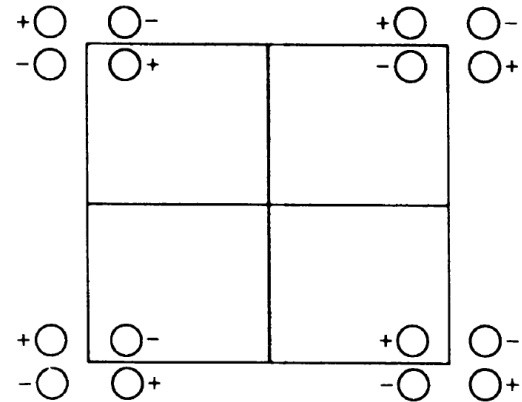
  
Tożsamość

  
Obrót o  $360/2$   
względem osi  $z$

  
Obrót o  $360/2$   
względem osi  $y$

  
Obrót o  $360/2$   
względem osi  $x$

Operatory (1),(2),(3),(4)  
tworzą grupę.



# Możliwe osie obrotu

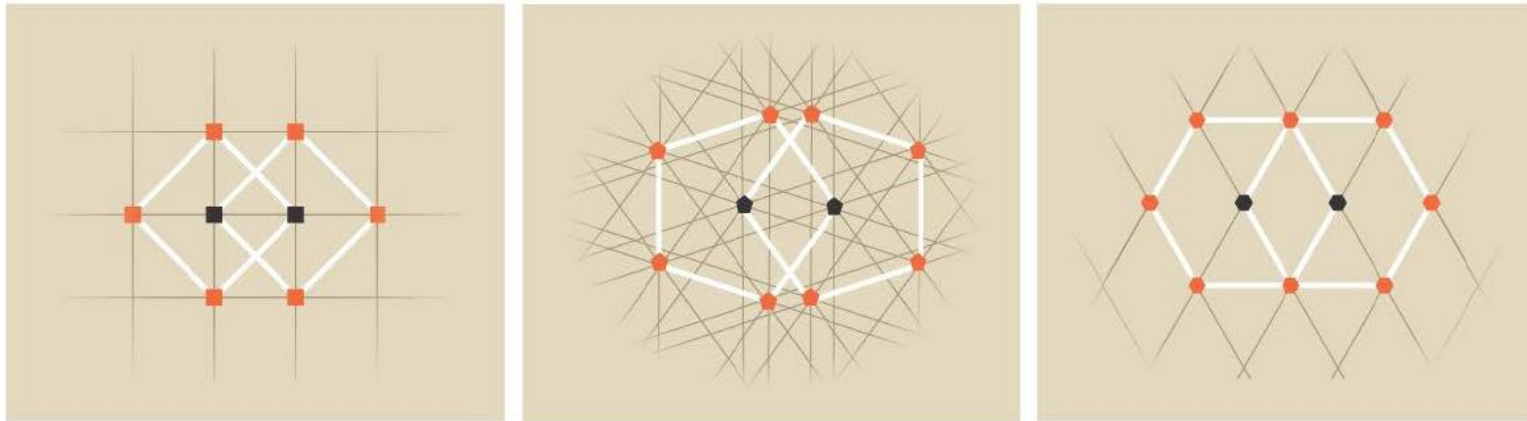
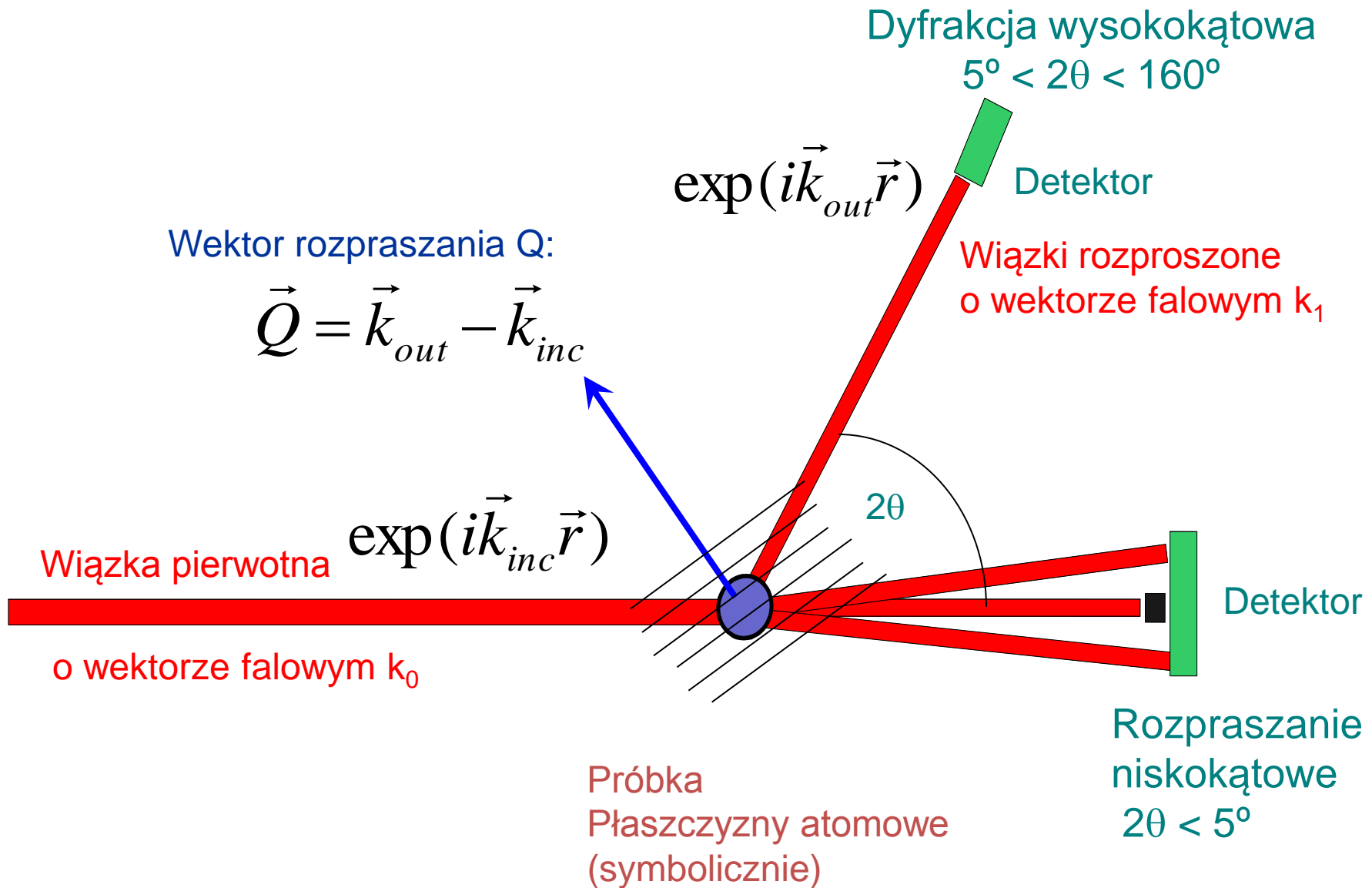


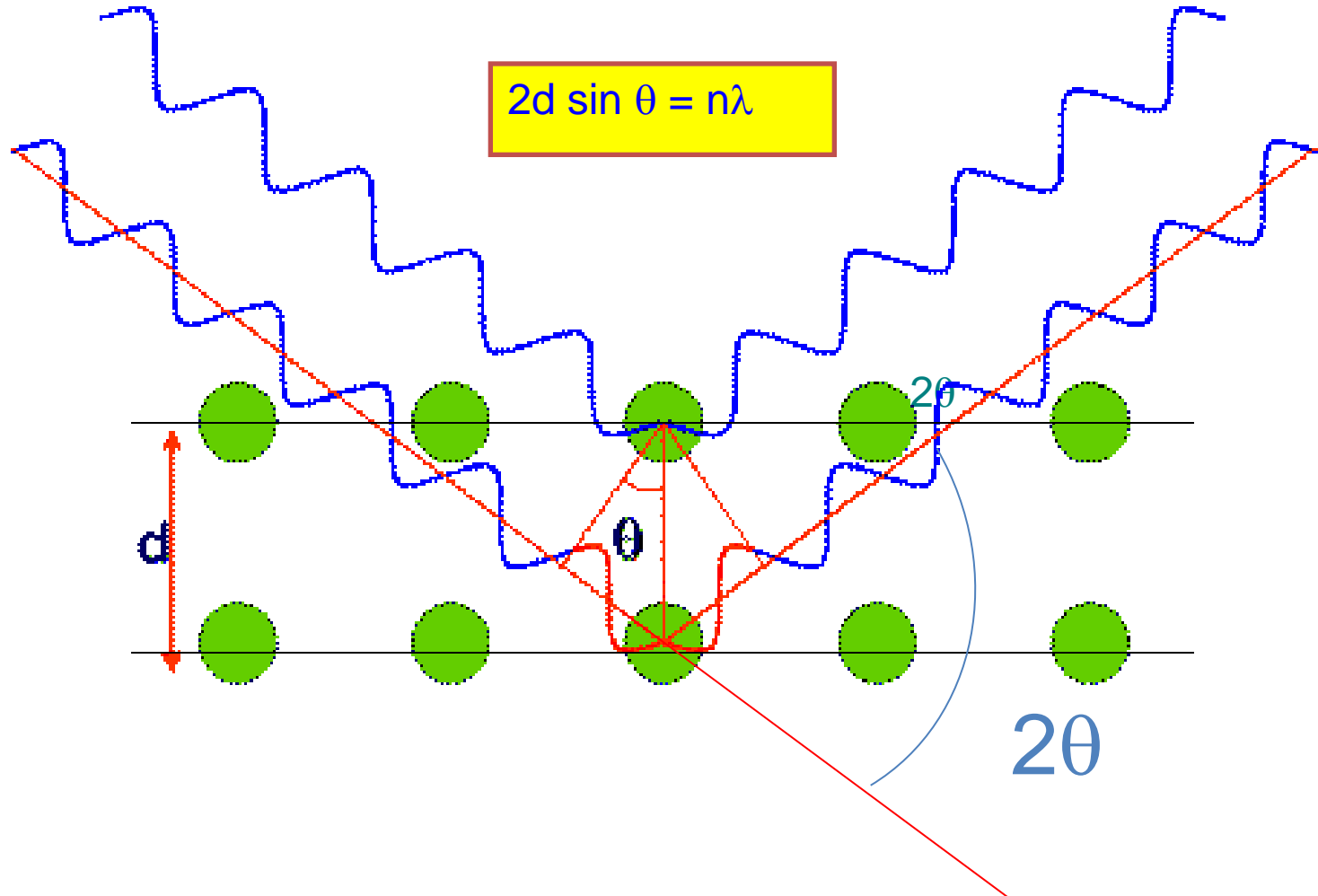
Figure 1. Two 4-fold (left) or 6-fold (right) axes of rotation generate new rotational axes at the same distance of separation as in the original pair. Repeating the procedure yields periodicity. For the pair of 5-fold axes (centre), the procedure instead generates a new, shorter distance. An iterative procedure will thus fill the plane densely with 5-fold axes, and no periodicity will result.

Możliwe są tylko osie 2-krotne, 3-krotne 4-krotne i 6-krotne !  
(180)° (120)° (90)° (60)° !

# Schemat doświadczenia dyfrakcyjnego:



# Warunek dyfrakcji: Prawo Braggów

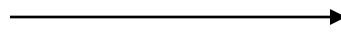


# Dyfrakcja rentgenowska

Prawo Braggów:  $n\lambda = 2d \sin \theta$

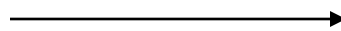
Monochromatyczne promieniowanie X ( $\lambda \approx 0.3 \dots 0.7 \text{ \AA}$ )

Położenie pików  $2\theta$



Stała sieci

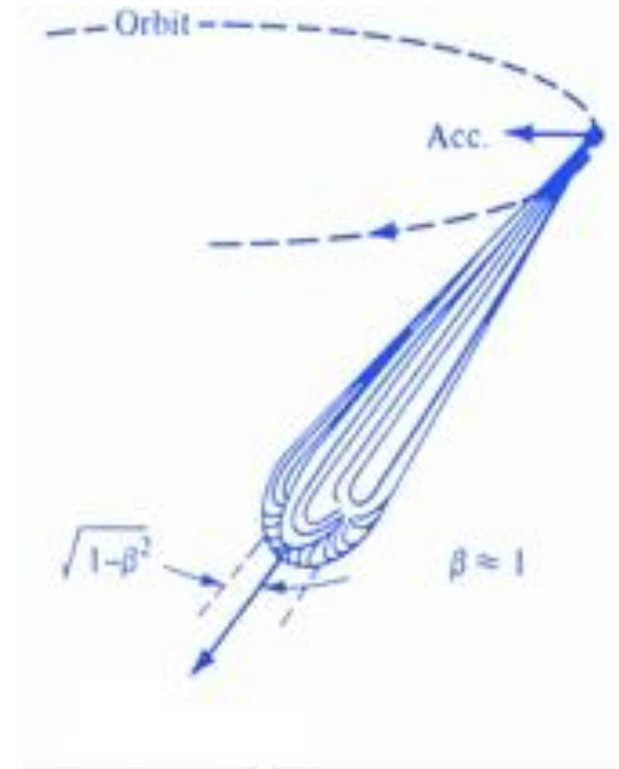
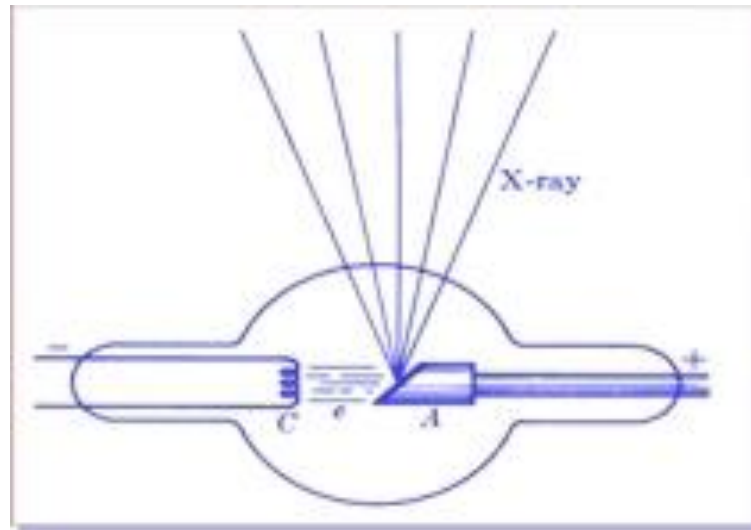
Szerokość pików  $\Delta 2\theta$



Rozmiar kryształitu

Naprężenia wewnętrzne

# Lampa rentgenowska i synchrotron



# European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) Grenoble

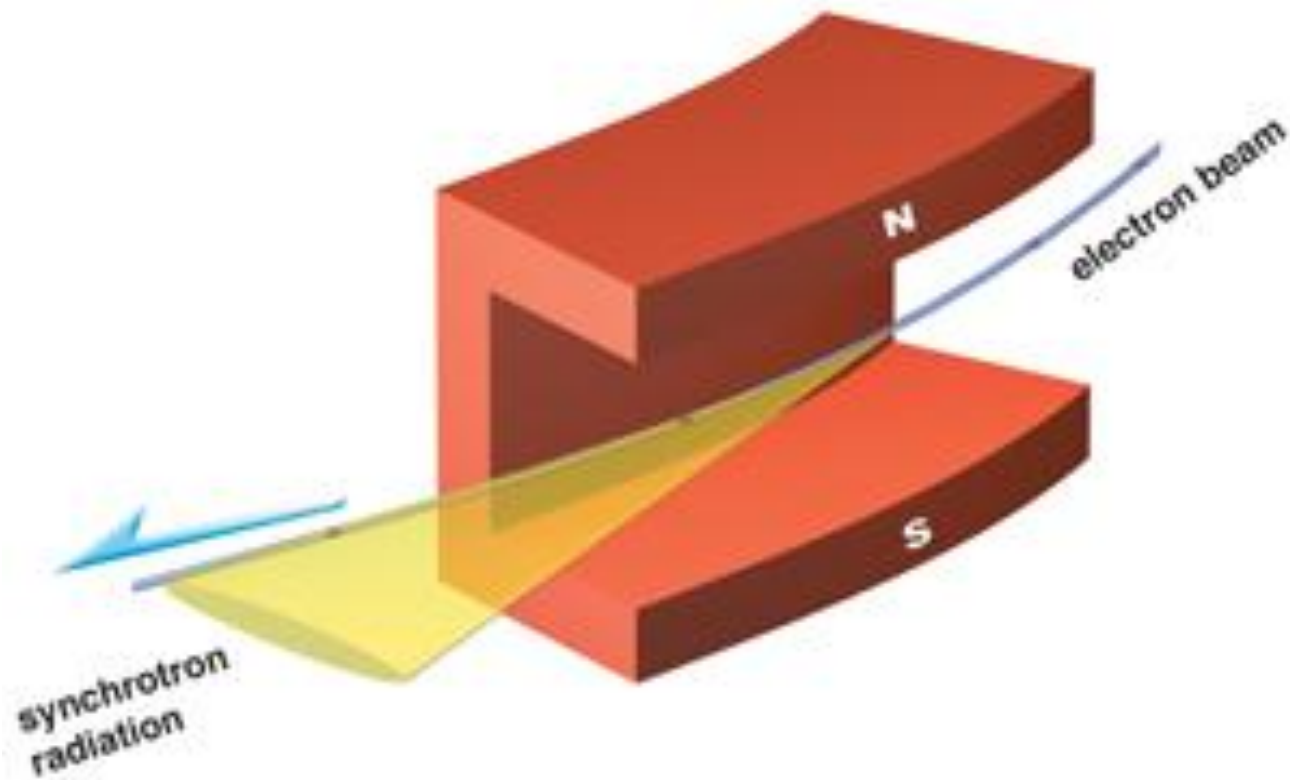


Obwód: 844 m  
Energia 6 GeV

Okolo 50 linii  
eksperymentalnych

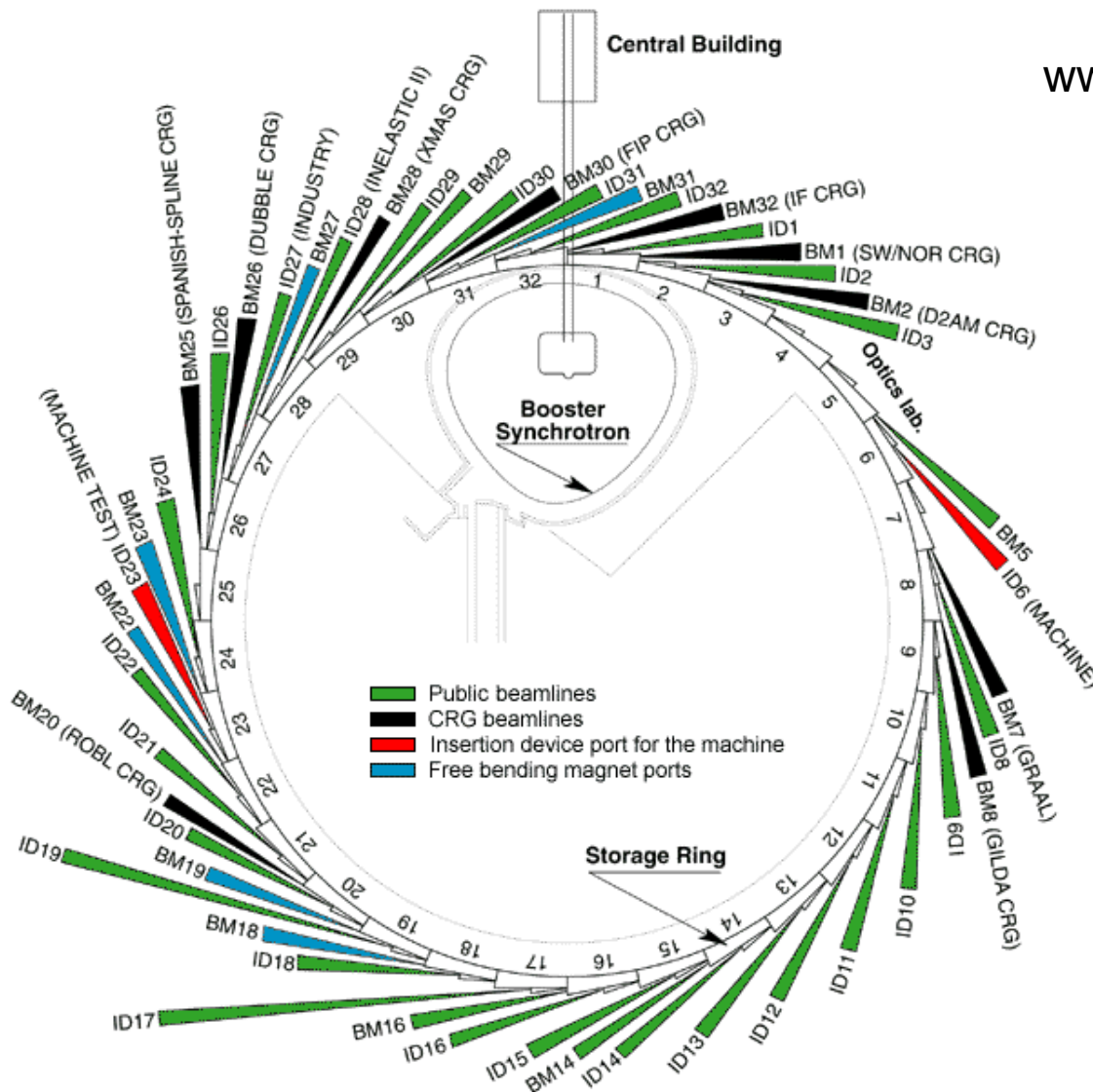
# Magnes zakrzywiający

Zakrzywienie toru elektronów w stałym polu magnetycznym

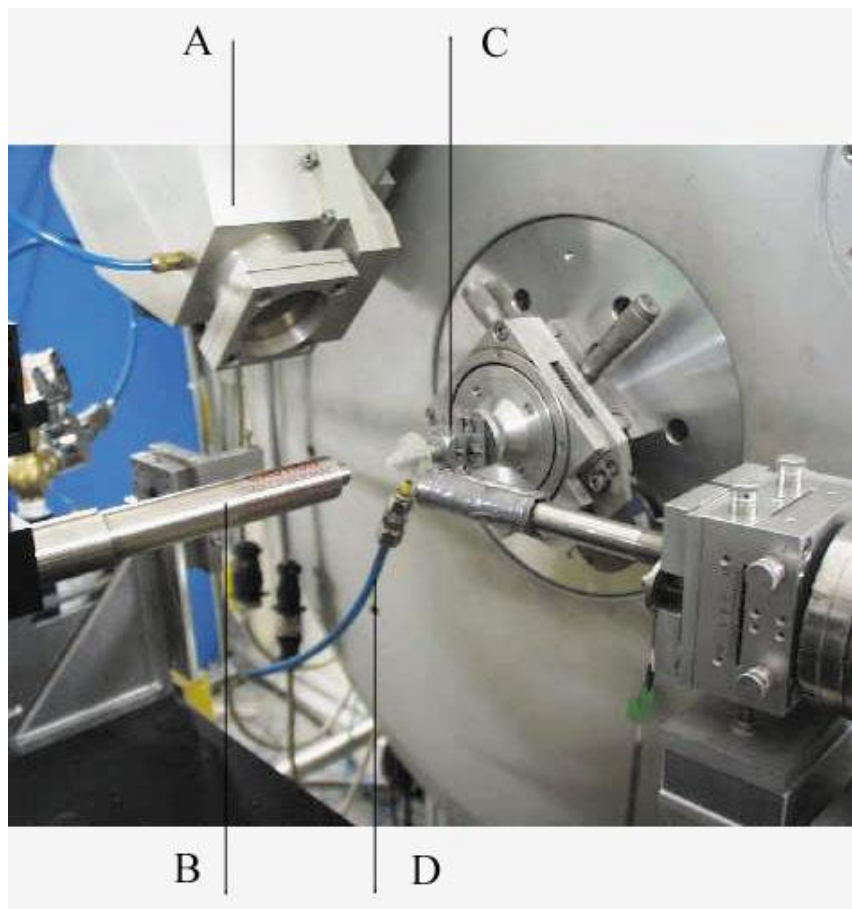


# Plan instrumentów przy synchrotronie (ESRF)

[www.esrf.fr](http://www.esrf.fr)



## Zdjęcie dyfraktometru promieniowania synchrotronowego



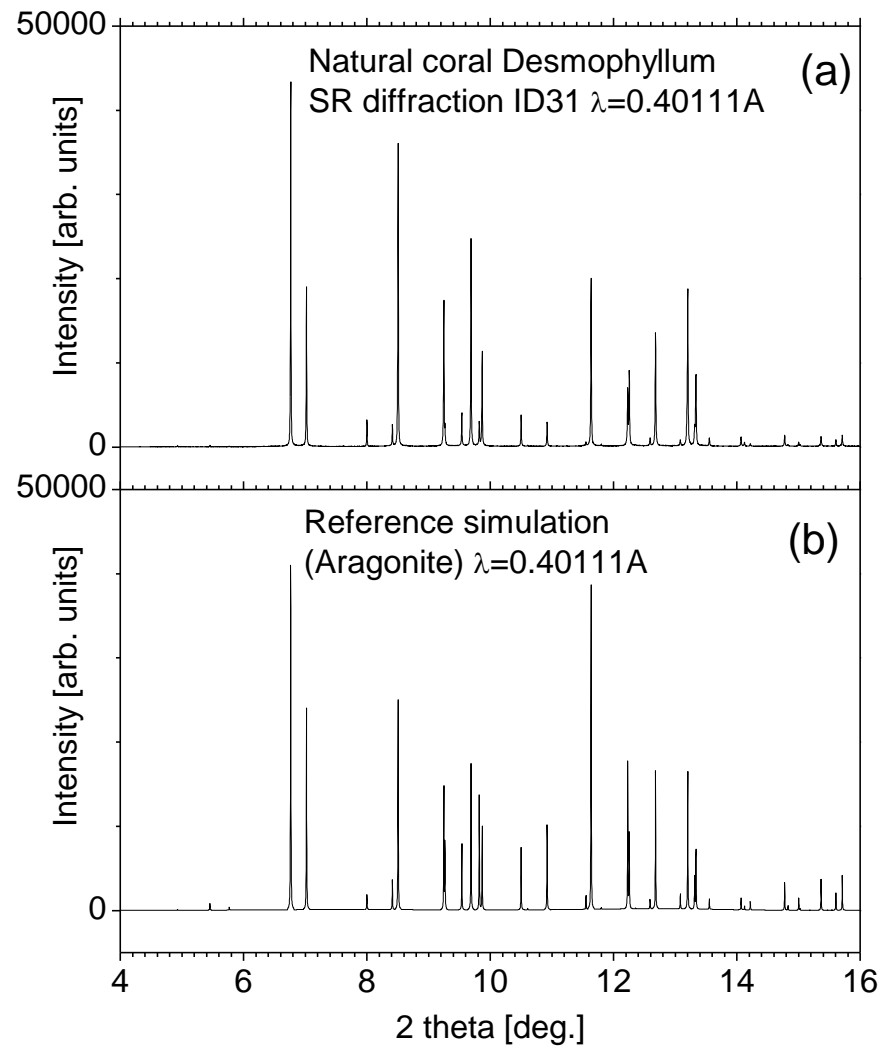
Linia ID-31 ESRF Grenoble

Monochromatyczne promieniowanie synchrotronowe.

Długość fali  $0.4 \text{ \AA} = 0.04 \text{ nm}$

Rozmiar wiązki:  $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$

# Przykładowe wyniki pomiaru dyfrakcji (SR)

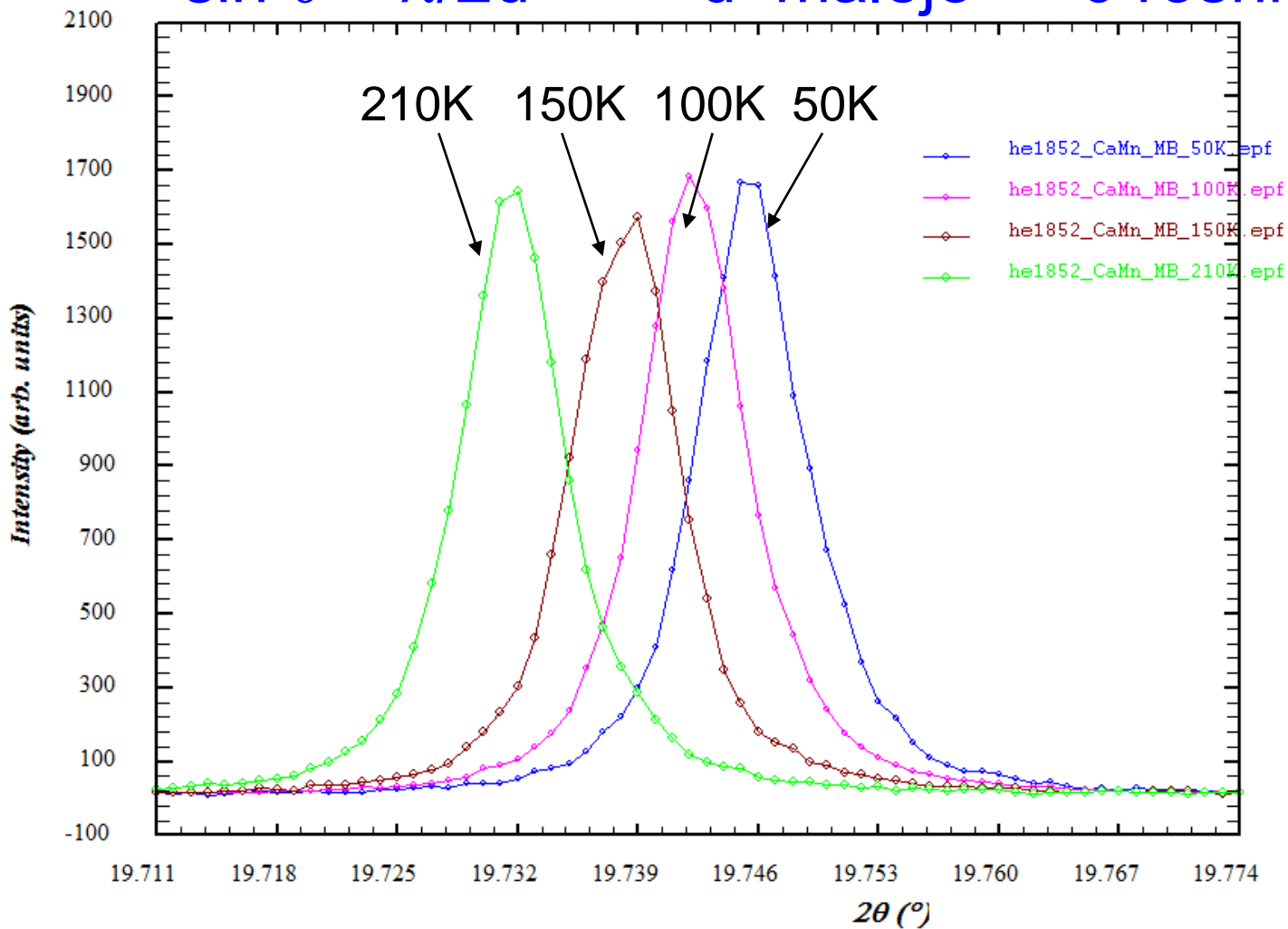


# Zmiana położenia pików dyfrakcyjnego w funkcji temperatury

Normalna rozszerzalność termiczna !!!

$$\sin \theta = \lambda / 2d$$

d maleje  $\rightarrow$   $\theta$  rośnie



# Metoda 2.

## Neutrony jako fale materii

### Hipoteza de Broglie'a

Każdej cząstce posiadającej masę przypisuje się fale materii, przy czym długość fali materii  $\lambda$ , jest odwrotnie proporcjonalna do pędu cząstki  $p$ :

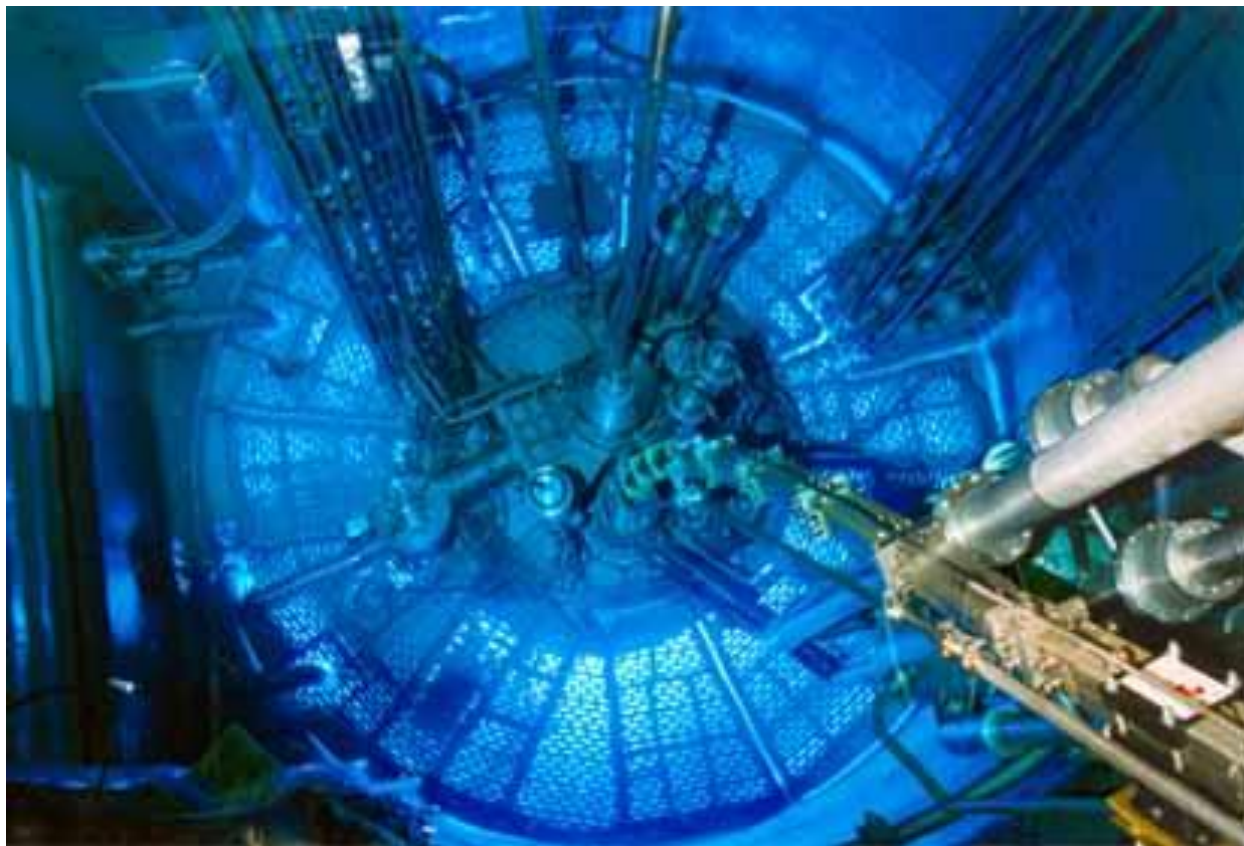
$$\lambda = h/p$$

gdzie  $h$  - stała Plancka

Fale de Broglie'a mogą być rozpatrywane jako fale prawdopodobieństwa, gdyż kwadrat ich amplitudy w danym punkcie przestrzeni określa gęstość prawdopodobieństwa znalezienia w tym punkcie cząstki.

L. de Broglie „Waves and Quanta” Nature **112**, 540 (1923).

# Reaktor w ILL Grenoble



Widok na synchrotron (ESRF)  
oraz reaktor badawczy (ILL)  
w Grenoble, Francja

[www.esrf.fr](http://www.esrf.fr)  
[www.ill.fr](http://www.ill.fr)



# Sieć odwrotna

$$\vec{a}_1^* = \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{a}_2^* = \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{a}_3^* = \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$$

$$\vec{Q} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad \text{Wektor rozpraszania}$$

$$\vec{Q} \cdot \vec{r} = (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*) \cdot (x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 + z\vec{a}_3) = hx + ky + lz \quad \text{Zmiana fazy fali}$$

$$I = |F(Q)|^2 \quad \text{Natężenie rozproszonych fal}$$

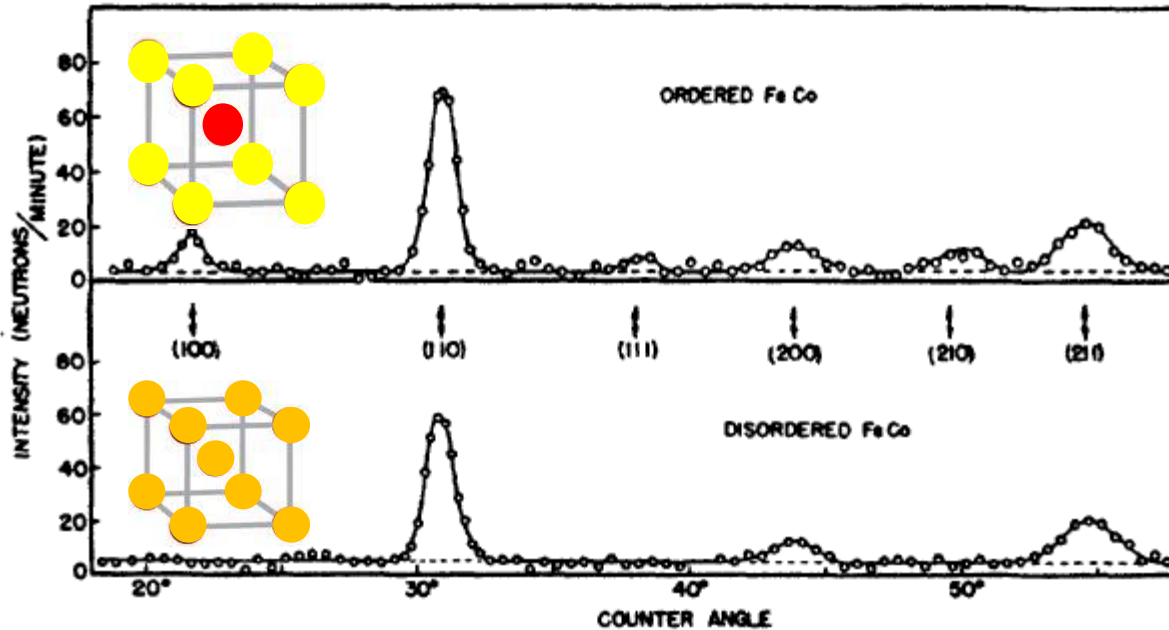
$$F(Q) = \sum_i b_i \exp(2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}) = \sum_i b_i \exp[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

$$|F(Q)|^2 = \left| \sum_{j=0}^{N-1} b_j \exp(2\pi i h \vec{a}_1^* \cdot j \vec{a}_1) \right|^2 = \left| \sum_{j=0}^{N-1} b_j \exp(2\pi i h j) \right|^2 = \begin{cases} N^2 b^2 \dots \text{gdy } h \in \mathbb{Z} \\ 0 \dots \text{gdy } h \notin \mathbb{Z} \end{cases}$$

$$\vec{Q} = h\vec{a}_1^* \quad \text{Wektor rozpraszania musi być taki sam jak}$$

wektor sieci odwrotnej  $\vec{G}$  !!!

# Dyfrakcja neutronów, stop Fe-Co (1949)



Powolne chłodzenie  
750°C – 20°C (100h)

Szybkie chłodzenie  
850°C – 20°C (kilka minut)

FIG. 2. Neutron diffraction patterns for ordered and disordered samples of FeCo.

Sieć bcc: dwa atomy bazy (0,0,0) oraz (1/2,1/2,1/2)

$$F(Q) = \sum_i b_i \exp(2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}_i) = b_1 \exp(0) + b_2 \exp\left[2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)\right] = \begin{cases} b_1 + b_2 \dots dla (h+k+l) = 2n \\ b_1 - b_2 \dots dla (h+k+l) = 2n+1 \end{cases}$$

C.G. Shull and S. Siegel, Phys Rev. 75, 1008 (1949).

# Podsumowanie (struktury z symetrią translacyjną)

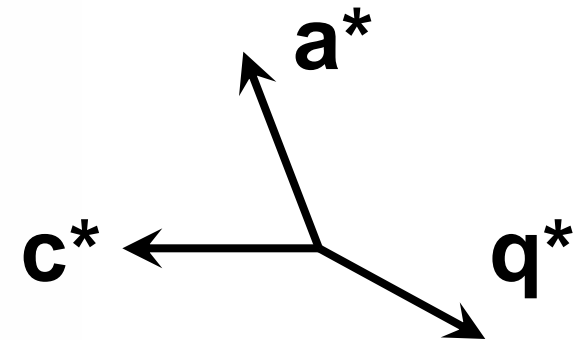
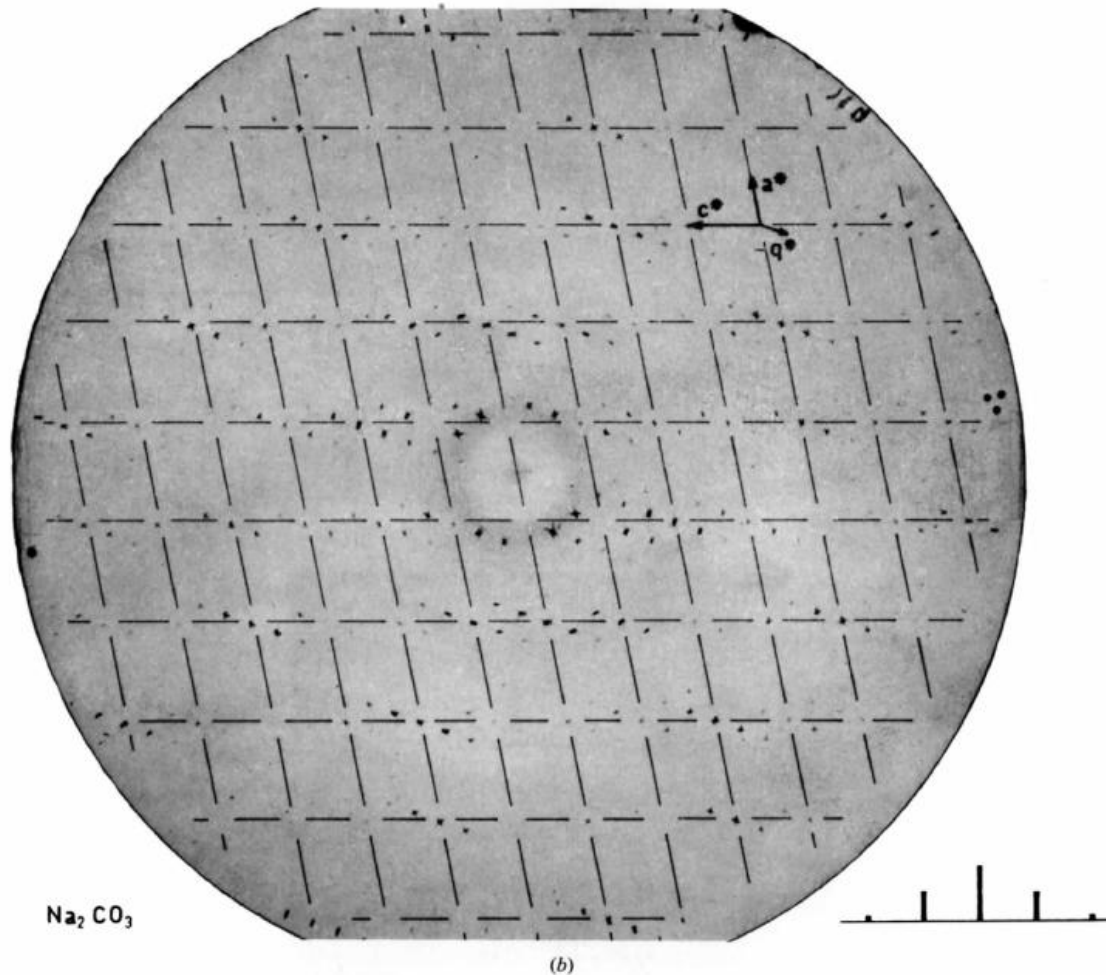
Strukturę krystaliczną opisuje sieć + baza.

Każda struktura jest opisana przy użyciu jednej z 230 grup przestrzennych

Każdy pik dyfrakcyjny ma trzy indeksy (h,k,l) – liczby całkowite

Wektor rozpraszania  $Q = ha_1^* + ka_2^* + la_3^*$   
jest jednym z wektorów sieci odwrotnej

# Dyfrakcja rentgenowska $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1976)



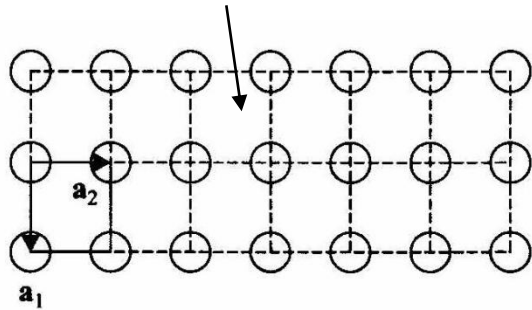
Refleksy o indeksach:

$$Q = ha^* + kb^* + lc^* + mq^*$$

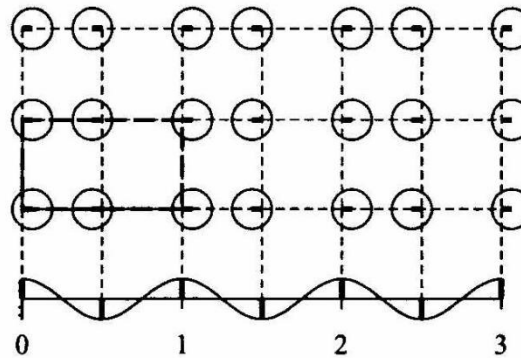
Gdzie  $m = 1, 2, 3, \dots$

Fig. 3 (cont.) (b)  $k = 3$ , a fourth-order satellite is visible near the centre ( $132\bar{4}$ ).

## Struktura podstawowa



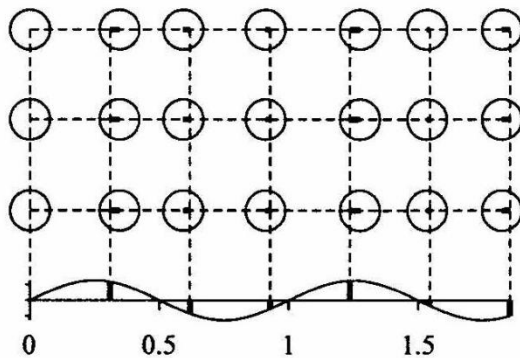
(a)



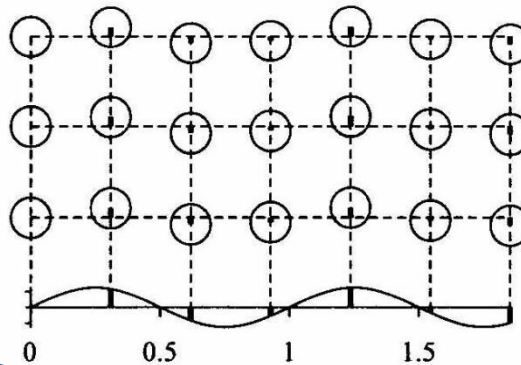
(b)

Modulacja  
współmierna  $q=(1/2)a^*_1$

Powiększenie komórki  
dwukrotnie.



(c)



(d)

Modulacja  
niewspółmierna  
 $q = (2/\sqrt{3})a^*$

Poprzeczna

Podłużna

FIG. 1.2. Crystal structures with displacement modulations. (a) Basic structure. (b) Twofold superstructure with the supercell indicated by heavy dashed lines. (c) Incommensurate longitudinal modulation. (d) Incommensurate transversal modulation. Lattices of the periodic basic structures are indicated by dashed grids. Circles denote atoms that are shifted out of lattice periodic positions by varying amounts given by the heavy bars. Numbers count periods of the modulation waves  $u(\bar{x}_4)$  [eqn (1.7)].

Zakładamy że struktura jest modulowana.

Wektor modulacji  $\vec{q}$       Amplituda modulacji:  $\vec{u}$

$$|F(Q)|^2 = \left| \sum_{j=0}^{N-1} b_j \exp(2\pi i \vec{Q}(j\vec{a}_1 + \vec{u} \cos(\vec{q}\vec{a}_1 j)) \right|^2 = \left| \sum_{j=0}^{N-1} b_j \exp(2\pi i \vec{Q}\vec{a}_1 j) \sum_{j=0}^{N-1} \exp(2\pi i \vec{Q}\vec{u} \cos(\vec{q}\vec{a}_1 j)) \right|^2$$

W szczególnym przypadku modulacji podłużnej gdy  $\vec{u} \parallel \vec{q} \parallel \vec{a}_1$  (oraz  $b=1$ )

$$|F(Q)|^2 = \left| \sum_{j=0}^{N-1} \exp(2\pi i \vec{Q}\vec{a}_1 j) \left\{ 1 + i \vec{Q}\vec{u} \cos(\vec{q}\vec{a}_1 j) \right\} \right|^2 = \text{(zakładamy że } |u| \ll 1)$$

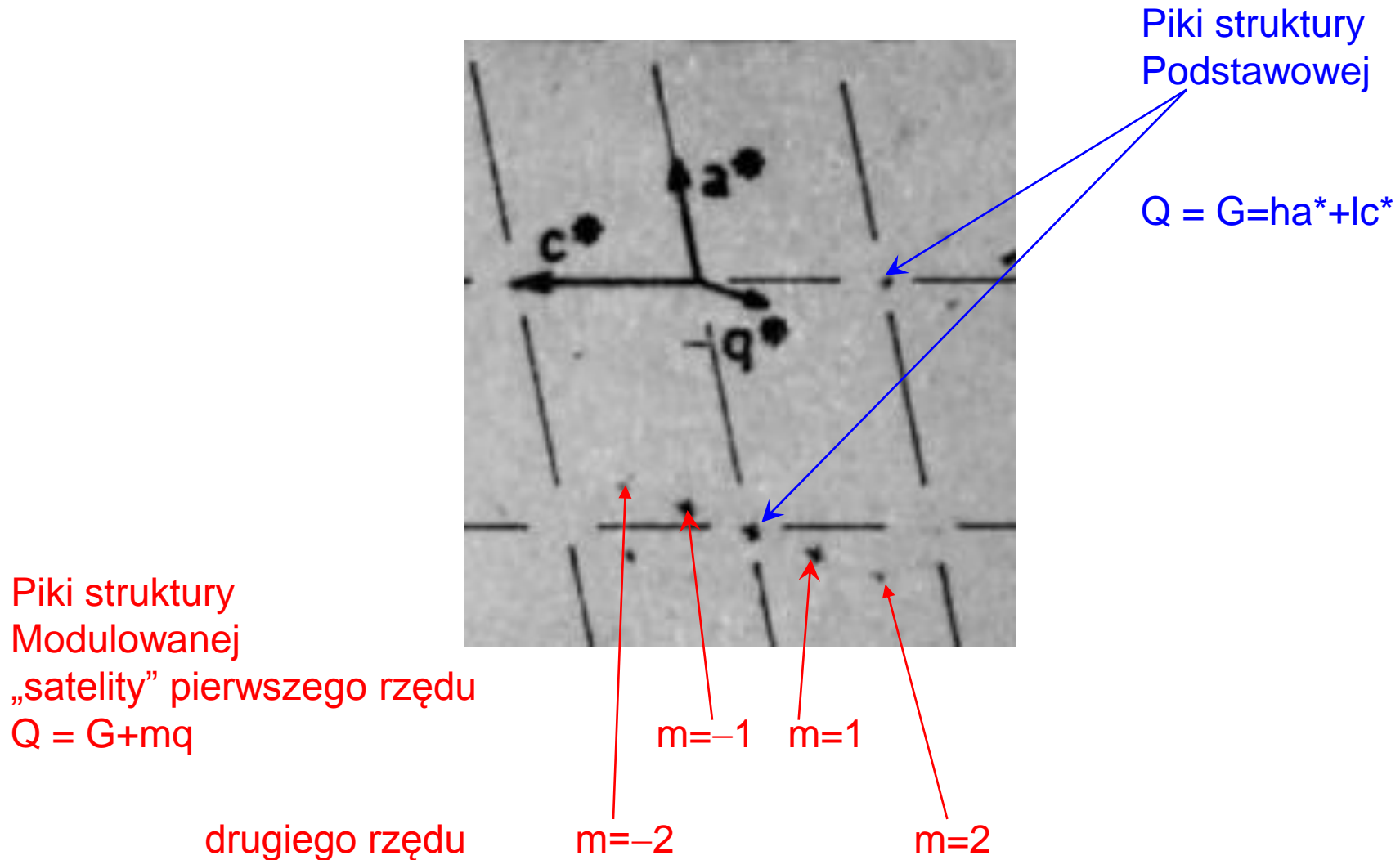
$$= \left| \sum_{j=0}^{N-1} \exp(2\pi i \vec{Q}\vec{a}_1 j) + i \left( \frac{\vec{Q}\vec{u}}{2} \right) \left[ \sum_{j=0}^{N-1} \exp[2\pi i (\vec{Q} + \vec{q})\vec{a}_1 j] + \sum_{j=0}^{N-1} \exp[2\pi i (\vec{Q} - \vec{q})\vec{a}_1 j] \right] \right|^2$$

$$\propto N^2 \delta(\vec{Q} - \vec{G}) + N^2 \left( \frac{\vec{Q}\vec{u}}{2} \right)^2 \left[ \delta(\vec{Q} + \vec{q} - \vec{G}) + \delta(\vec{Q} - \vec{q} - \vec{G}) \right]$$

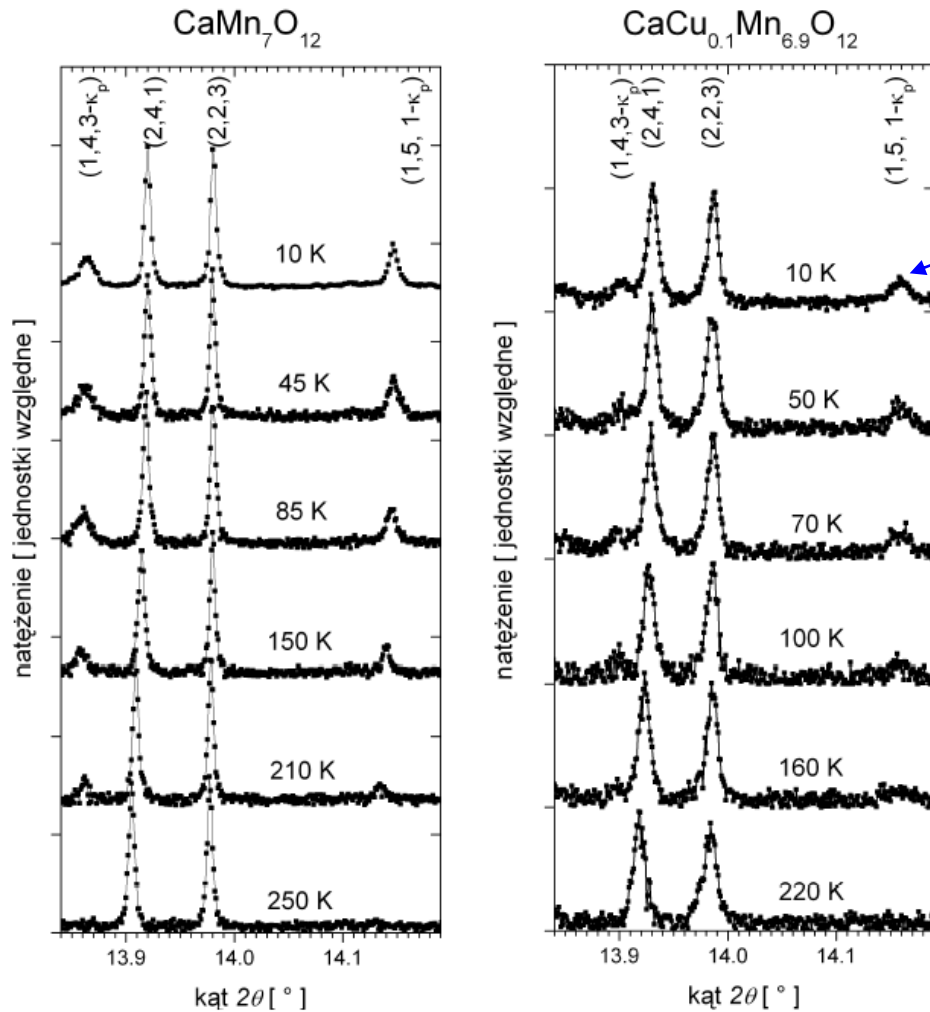
Piki struktury podstawowej dla  $Q = G$

Piki struktury modulowanej tzw. satelity dla  $Q = G - q$  oraz  $Q = G + q$

# Dyfrakcja rentgenowska $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1976)



# Dyfrakcja promieniowania synchrotronowego $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (2009)

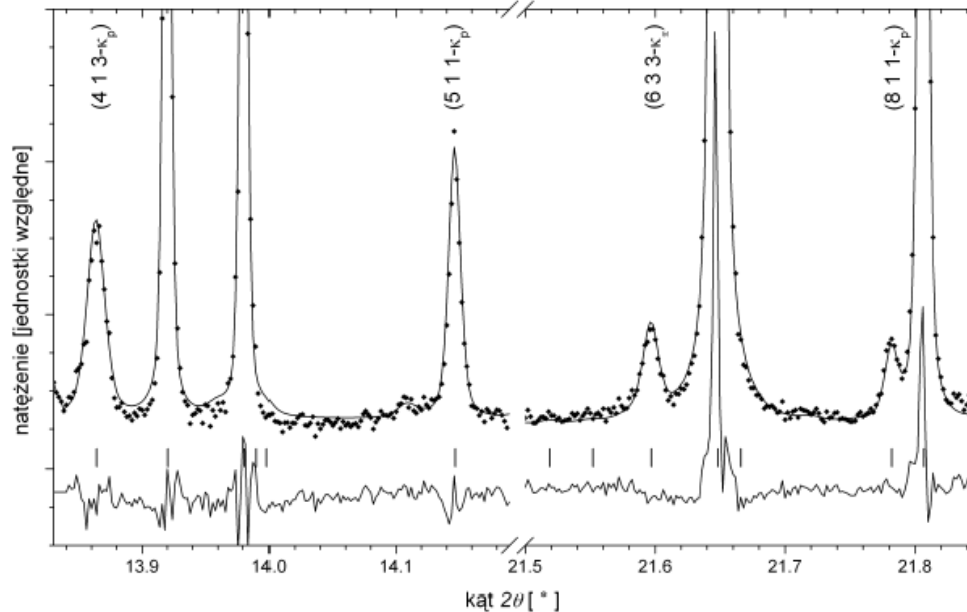


Dodatkowe maksima  
satelitarne (w liczbie ok. 80)  
występują  
poniżej  $T_C = 250$  K

W. Sławiński, R. Przeniosło, I. Sosnowska, M. Bieringer, I. Margiolaki, A. N. Fitch, and E. Suard. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20:104239, 2008.

# Opis ilościowy

## - Modulacja położeń atomów w $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ w 10K



- ▶ położenia atomów są opisane jako

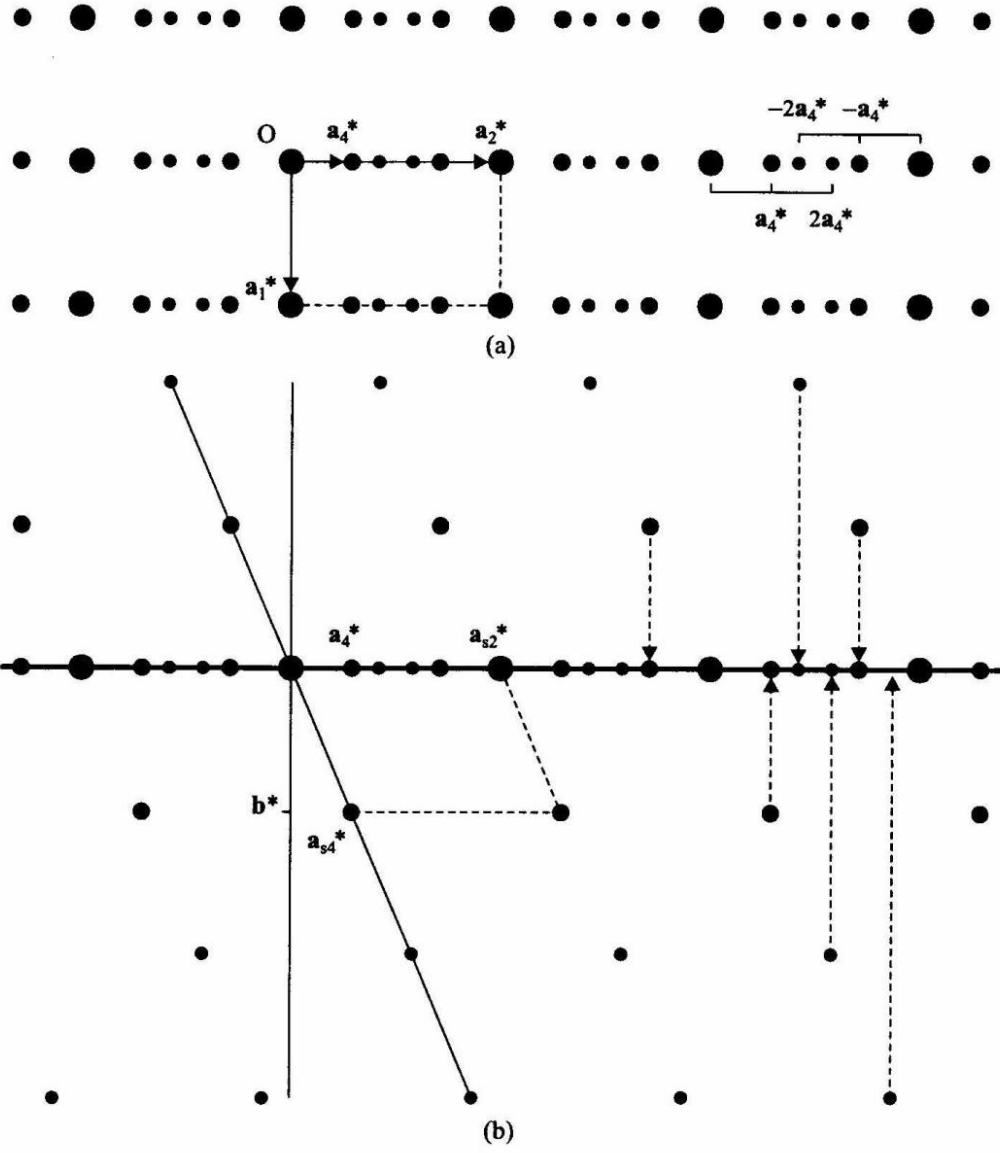
$$x(r_z) = x_0 + A_x \sin(2\pi q r_z) + B_x \cos(2\pi q r_z)$$

$$y(r_z) = y_0 + A_y \sin(2\pi q r_z) + B_y \cos(2\pi q r_z)$$

$$z(r_z) = z_0 + A_z \sin(2\pi q r_z) + B_z \cos(2\pi q r_z)$$

Według: W. Sławiński, praca doktorska, Uniwersytet Warszawski (2009).

W. Sławiński et al. Acta Cryst. B65, 526 (2009).



Konstrukcja przestrzeni 4- wymiarowej, tzw. „super-space”

$$\vec{Q} = h_1 \vec{a}^*_{1} + (h_2 + \gamma h_4) \vec{a}^*_{2} + h_3 \vec{a}^*_{3}$$

Wektor modulacji  $q = \gamma a^*_{12}$   
( $\gamma$  -liczba niewymierna)

Dodajemy wektor  $b^*$  w kierunku prostopadłym do  $a^*_{1}$ ,  $a^*_{2}$  oraz  $a^*_{3}$  (4-ty wymiar)  
Osie rozpinające sieć odwrotną „super-space”:

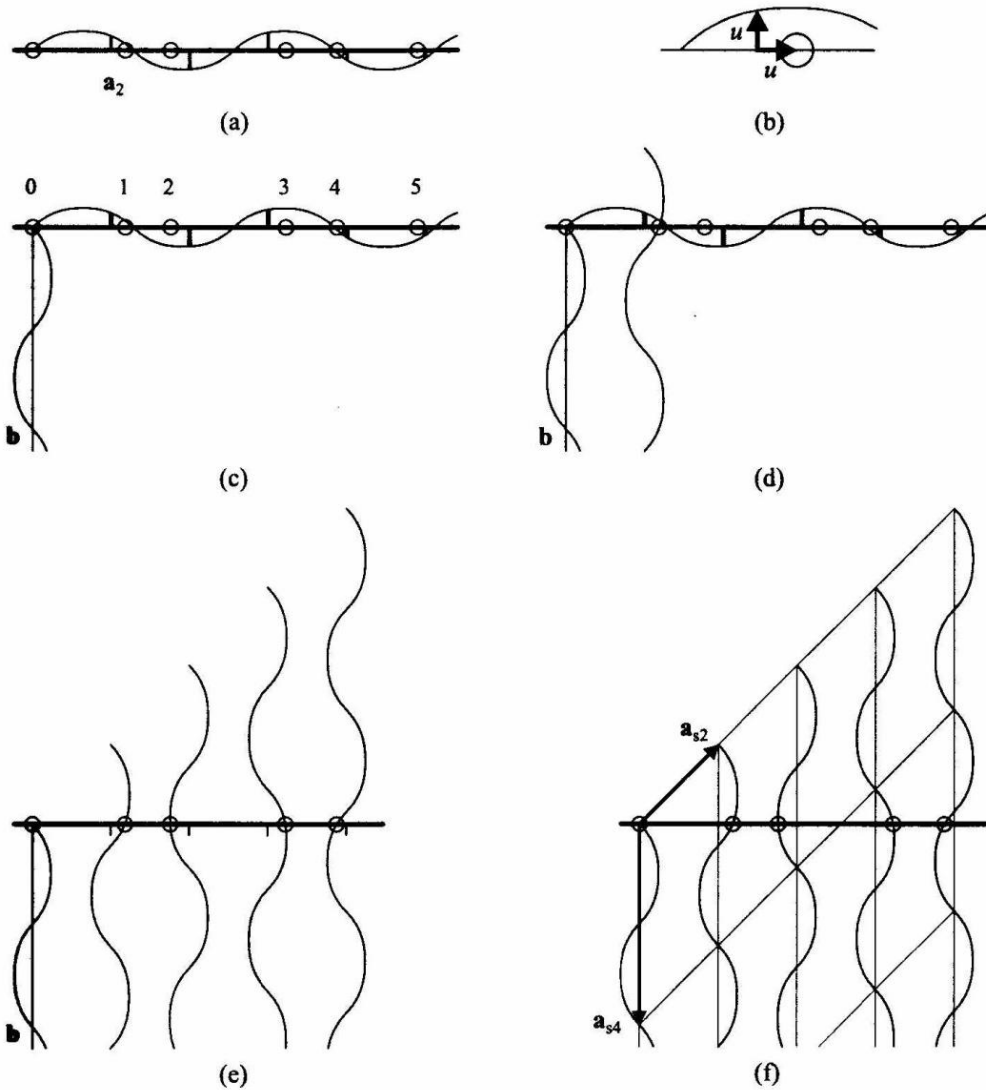
$$\vec{a}^*_{s1} = \vec{a}^*_{1}$$

$$\vec{a}^*_{s2} = \vec{a}^*_{2}$$

$$\vec{a}^*_{s3} = \vec{a}^*_{3}$$

$$\vec{a}^*_{s4} = \gamma \vec{a}^*_{2} + \vec{b}^*$$

FIG. 2.1. (a)  $(h_1 h_2 0)$  Section of reciprocal space of a crystal with a one-dimensional incommensurate modulation. (b)  $(0 h_2 0 h_4)$  Section of reciprocal superspace, illustrating the projection of reciprocal lattice points of superspace onto Bragg reflections in physical space (horizontal thick line).



Osie rozpinające sieć odwrotną „super-space”:

$$\vec{a}^*_{S1} = \vec{a}^*_1$$

$$\vec{a}^*_{S2} = \vec{a}^*_2$$

$$\vec{a}^*_{S3} = \vec{a}^*_3$$

$$\vec{a}^*_{S4} = \gamma \vec{a}^*_2 + \vec{b}^*$$

Osie rozpinające sieć „super-space”:

$$\vec{a}_{S1} = \vec{a}_1$$

$$\vec{a}_{S2} = \vec{a}_2 - \gamma \vec{b}$$

$$\vec{a}_{S3} = \vec{a}_3$$

$$\vec{a}_{S4} = \vec{b}$$

FIG. 2.5. (a) Modulation wave superimposed on a row of atoms. (b) Displacement of an atom derived from the value of the modulation wave at the basic structure position. (c) Rotation about atom 0. (d) Rotation about atom 1. (e) Rotated waves for all atoms. Vertical bars indicate the basic structure positions of the atoms. (f) Same as Fig. 2.5(e) with grid lines highlighting

$$\vec{a}_{Si} \vec{a}^*_{Sj} = \delta_{ij}$$

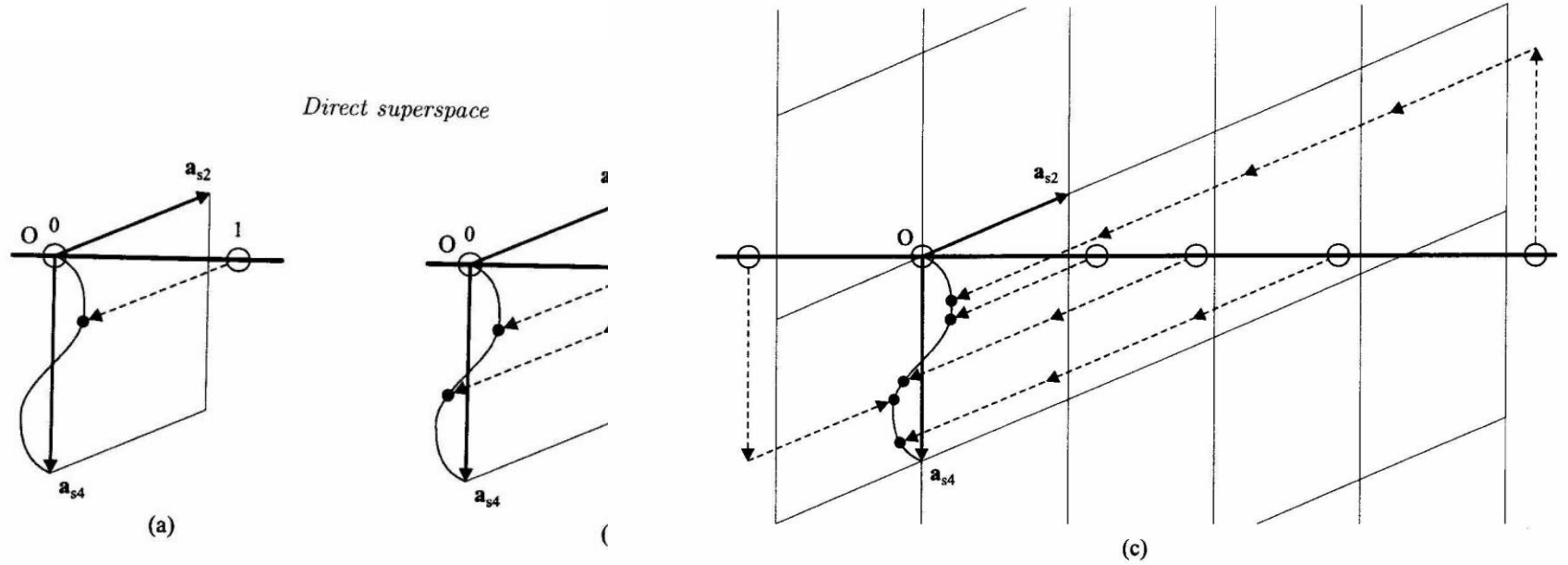


FIG. 2.6. Continued on next page.

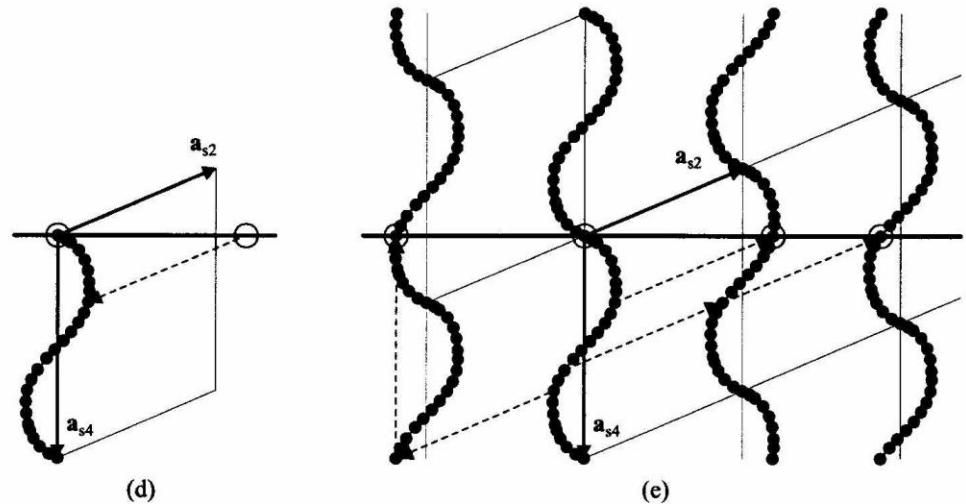
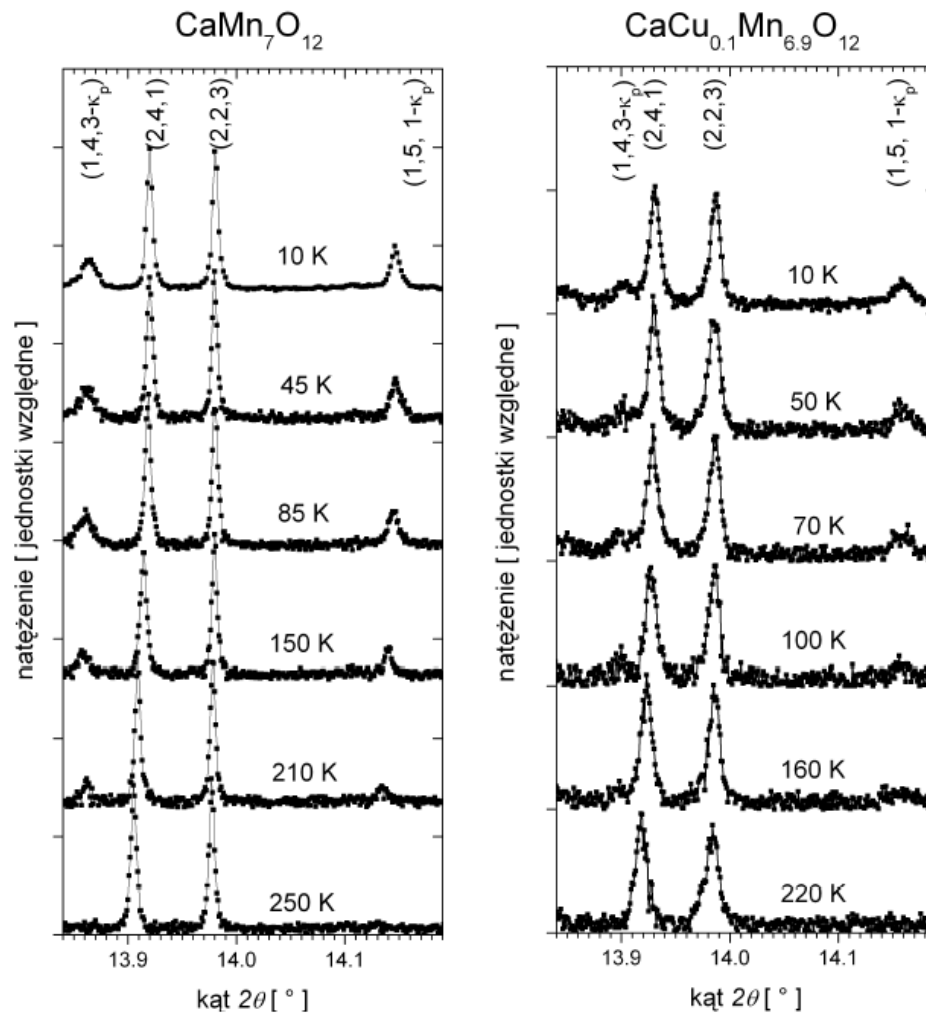


FIG. 2.6. Generalized electron density derived by superspace translations applied to the atoms in physical space. (a) Translation of atom 1 towards the first unit cell. (b) Translation of atom 2. (c) Translation of several atoms. (d)

# Dyfrakcja promieniowania synchrotronowego - Występowanie satelitarnych maksimów dyfrakcyjnych (ESRF – ID31)



Dodatkowe maksima  
satelitarne (około 80)  
występują  
poniżej  $T_C = 250$  K

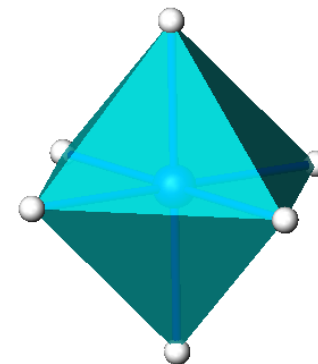
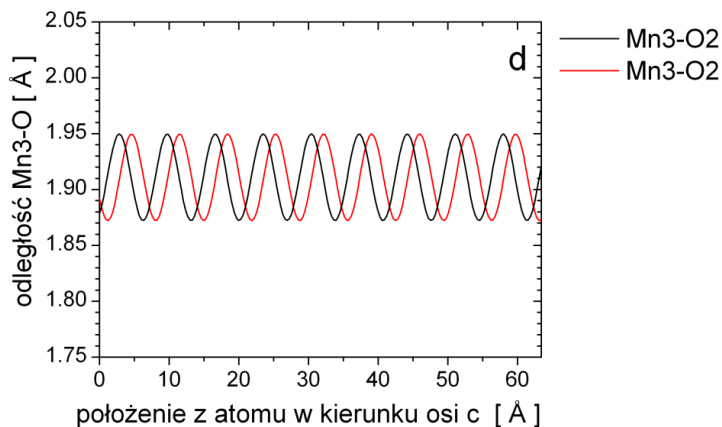
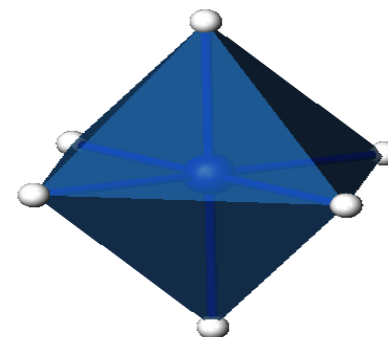
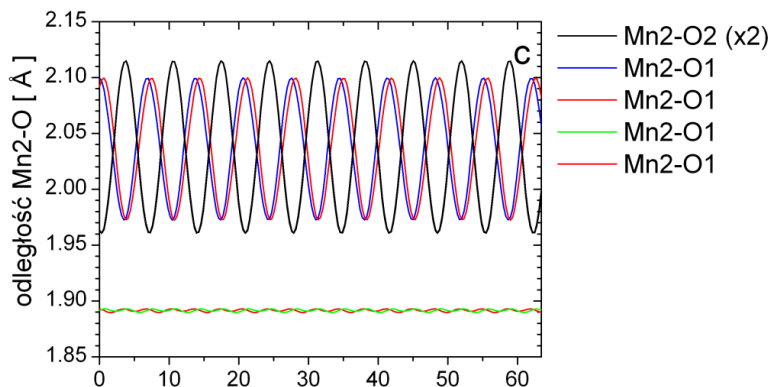
**Table 2**Structural parameters of  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  at  $T = 10$  K.

The basic structure position and modulation parameters in relative coordinates [see equation (1)] and the isotropic ADP  $B$  ( $\text{\AA}^2$ ) are given. Results obtained by using the program *JANA2006* (Petricek *et al.*, 2006).

Atom	Position	$B$ ( $\text{\AA}^2$ )	$A_i$	$B_i$	
Ca	$x_0$	0	0.46 (2)	–	–
	$y_0$	0	–	–	–
	$z_0$	0	–	–0.00905 (87)	–
Mn1	$x_0$	0.5	0.29 (1)	0.01062 (17)	–
	$y_0$	0	–	–0.00395 (24)	–
	$z_0$	0	–	0.00854 (28)	–
Mn2	$x_0$	0.5	0.29 (1)	0.00634 (14)	–
	$y_0$	0.5	–	0.00431 (18)	–
	$z_0$	0.5	–	–0.00255 (33)	–
Mn3	$x_0$	0	0.29 (1)	–	–
	$y_0$	0	–	–	–
	$z_0$	0.5	–	0.00686 (62)	–
O1	$x_0$	0.2231 (3)	0.41 (1)	0.00640 (49)	0.00334 (51)
	$y_0$	0.2742 (3)	–	0.00794 (48)	–0.00403 (48)
	$z_0$	0.0817 (3)	–	0.00037 (82)	–0.00042 (90)
O2	$x_0$	0.3416 (2)	0.41 (1)	0.00722 (47)	–0.00047 (67)
	$y_0$	0.5217 (2)	–	0.00077 (48)	–0.00011 (59)
	$z_0$	0.3414 (3)	–	0.00764 (82)	–0.00958 (80)

Według: W. Sławiński, praca doktorska, Uniwersytet Warszawski (2009).  
W. Sławiński et al. *Acta Cryst.* B65, 526 (2009).

# Odległości między atomami w oktaedrze $\text{MnO}_6$



Według: W. Sławiński, praca doktorska, Uniwersytet Warszawski (2009).  
W. Sławiński et al. Acta Cryst. B65, 526 (2009).

# Podsumowanie (struktury modulowane)

Gdy modulacja jest współmierna (np.  $L=na_1$ ) wystarczy powiększyć  $n$  razy rozmiar komórki elementarnej w kierunku  $a_1$ . Można użyć formalizmu dla struktur z symetrią translacyjną (i jednej z 230 grup przestrzennych)

Gdy modulacja jest niewspółmierna, trzeba wprowadzić „superspace” w co najmniej 4 wymiarach.

Można wprowadzić operacje symetrii w przestrzeni „superspace” żeby opisać w pełni strukturę krystaliczną. Potrzebne jest zastosowanie 4-wymiarowych grup przestrzennych (de Wolff, Janner, Janssen).

Rzut z przestrzeni 4 –wymiarowej do 3-wymiarowej określa położenia atomów w sieci krystalicznej.

- P.M. de Wolff (1974) “The pseudo-symmetry of Modulated crystals”, *Acta Crystallographica* **A 30**, pp 777-785.  
A. Janner, T. Janssen (1977) “Symmetry of periodically distorted crystals”, *Physical Review* **B15**(2), pp 643–658.  
A. Janner, T. Janssen (1979) “Superspace groups”, *Physica* **99A**, pp 47–76.  
A. Janner, T. Janssen (1980) “Symmetry of incommensurate crystal phases. I. Commensurate basic structures”, *Acta Crystallographica* **A36**, pp 399–408.  
A. Janner, T. Janssen (1980) “Symmetry of incommensurate crystal phases. II. Incommensurate basic structures”, *Acta Crystallographica* **A36**, pp 408–415.

### 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)

'Go away, Dany. These are twins and that's not terribly interesting.'

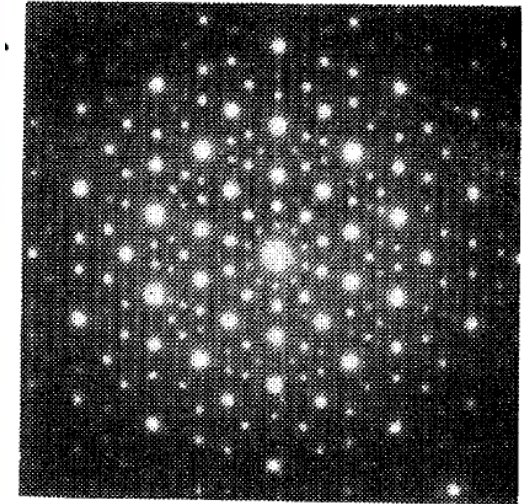
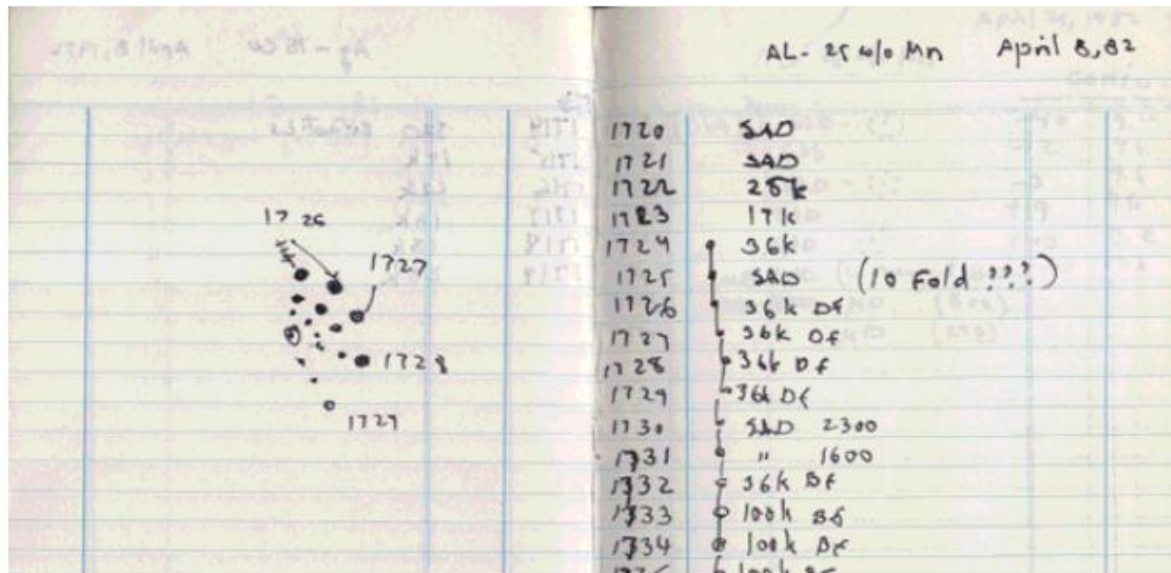


Figure 3. The notebook of Dan Shechtman dating the discovery of quasicrystals to 8 April 1982 ([www.quasi.iastate.edu/discovery.html](http://www.quasi.iastate.edu/discovery.html)).

## 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*

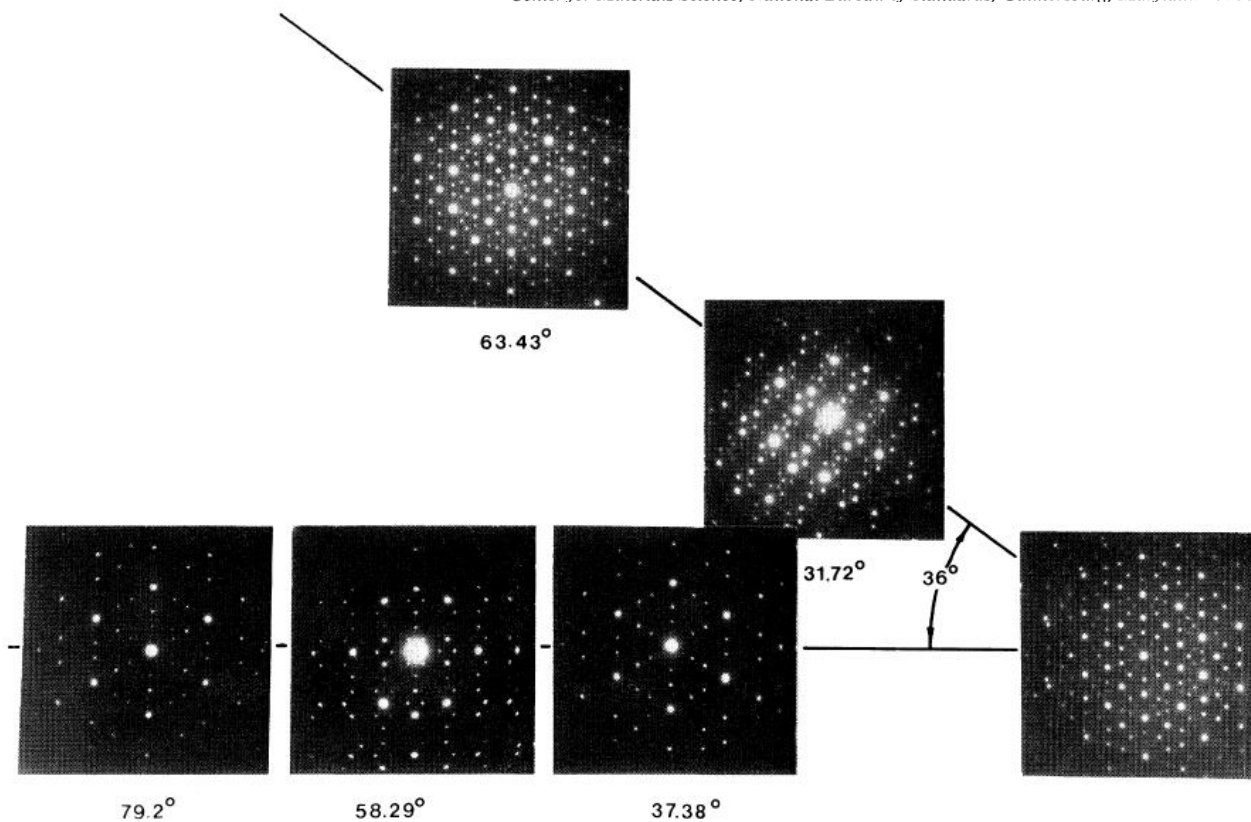


FIG. 2. Selected-area electron diffraction patterns taken from a single grain of the icosahedral phase. Rotations match those in Fig. 1.

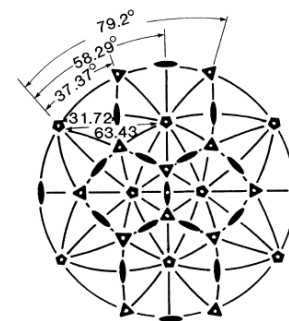
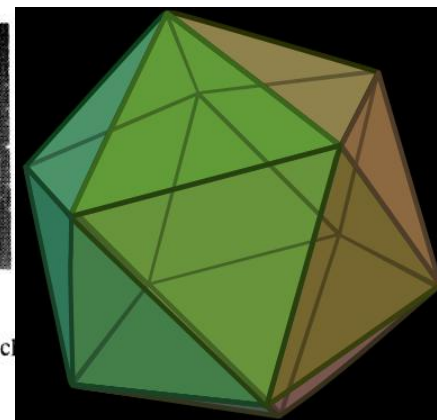
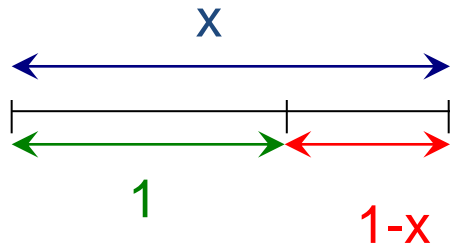


FIG. 1. Stereographic projection of the symmetry elements of the icosahedral group  $m\bar{3}5$ .

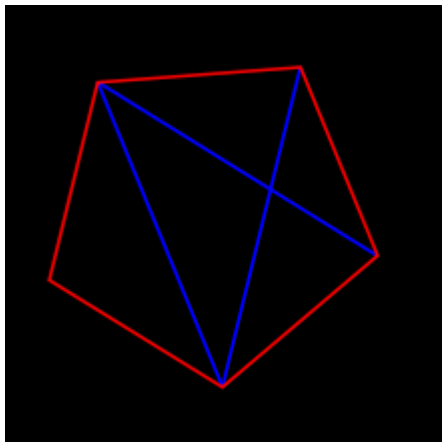


Złoty podział:

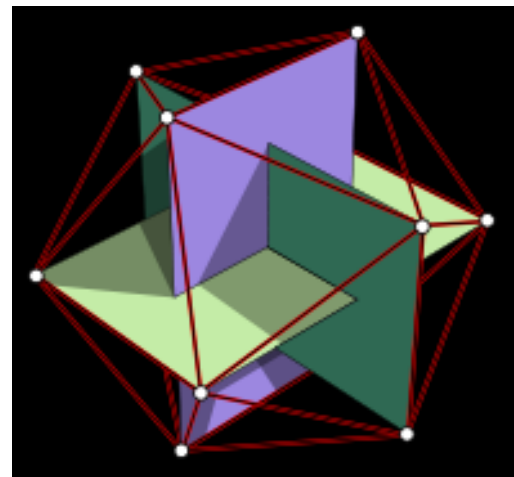


$$\tau = \frac{x}{1} = \frac{1}{x-1} \Rightarrow \tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1.618$$

Pięciokąt foremny o boku 1  
ma przekątną o długości  $\tau$



Dwudziestościan foremny  
z boku o długości 2 ma  
Wierzchołki o współrzędnych:



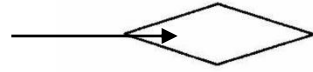
$$(0, \pm 1, \pm \tau)$$

$$(\pm 1, \pm \tau, 0)$$

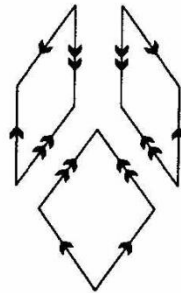
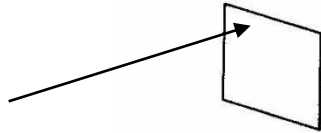
$$(\pm \tau, 0, \pm 1)$$

# Dywan Penrose'a

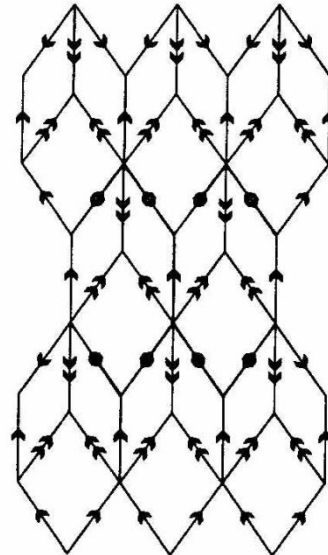
„Chudy” romb  
kąt  $360^\circ/10 = 36^\circ$



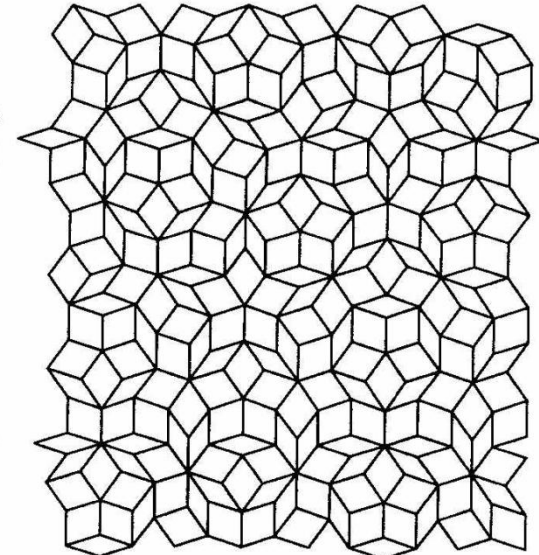
„Gruby” romb  
kąt  $360^\circ/5 = 72^\circ$



(a)



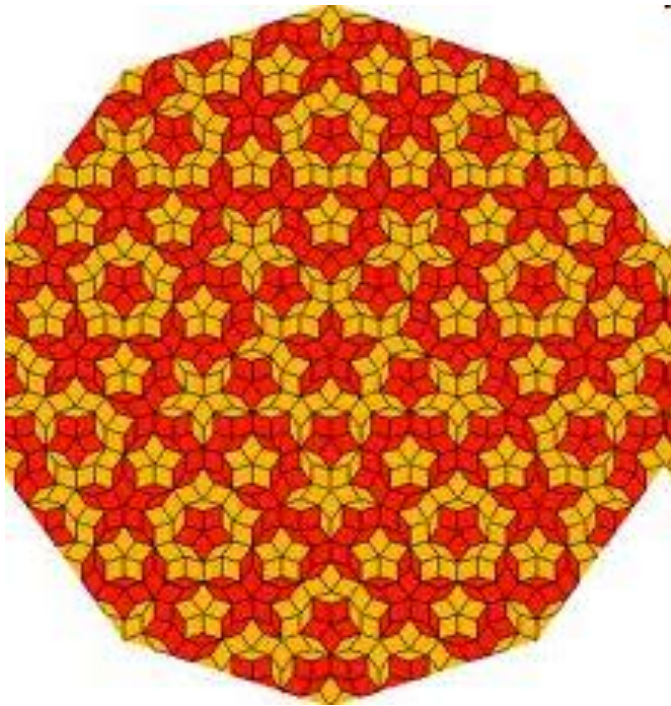
(b)



(c)

FIG. 1.6. (a) Fat and skinny rhombuses and the formation of a hexagonal unit cell from two skinny and one fat rhombus. (b) Two-dimensional periodic tiling that violates the matching rules. (c) Two-dimensional Penrose tiling that fulfills the matching rules. Penrose tiling drawn with QUASIC by E. Weeks.

# Dywan Penrose'a



[Roger Penrose](#) in the foyer of the Mitchell Institute for Fundamental Physics and Astronomy, [Texas A&M University](#), standing on a floor with a Penrose tiling (wikipedia.org)

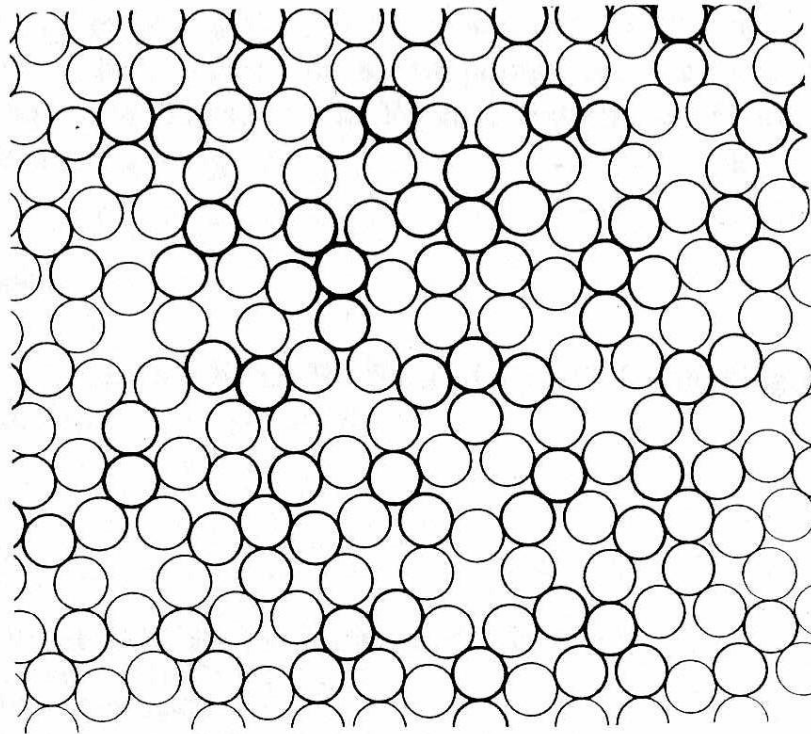
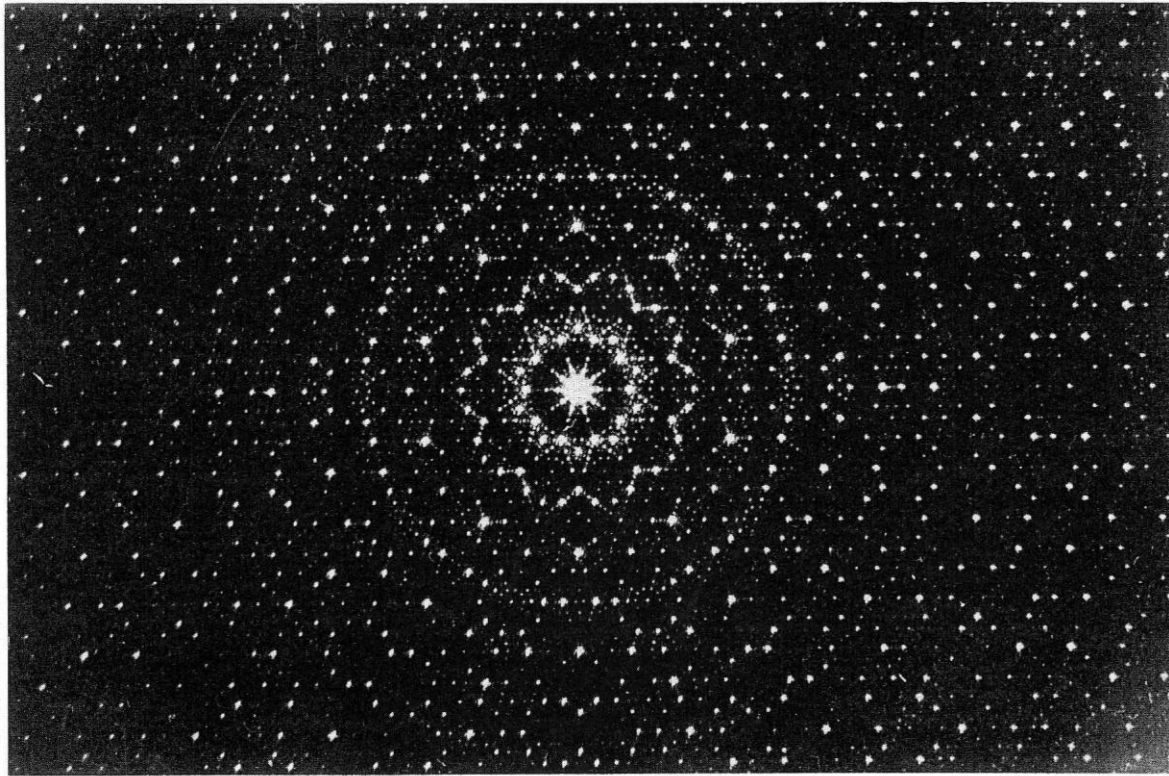


Fig. 4. A circle has been placed on each quasi-lattice point of the two-dimensional pattern to model a possible atomic structure.

# Obraz dyfrakcyjny dywanu Penrose'a

Obiekty ułożone w dywan Penrose'a nie mają symetrii translacyjnej,  
Ale mają obraz dyfrakcyjny posiadający 5 krotne osie obrotu !

ALAN L. MACKAY



612

Fig. 5. The optical transform of the pattern of fig. 4. The annular objects show in the circular strong and weak modulations of the transform. The pattern itself exhibits local ten-fold symmetry and repeats the shape of the quasi-lattice cells which gave rise to it.

## 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)

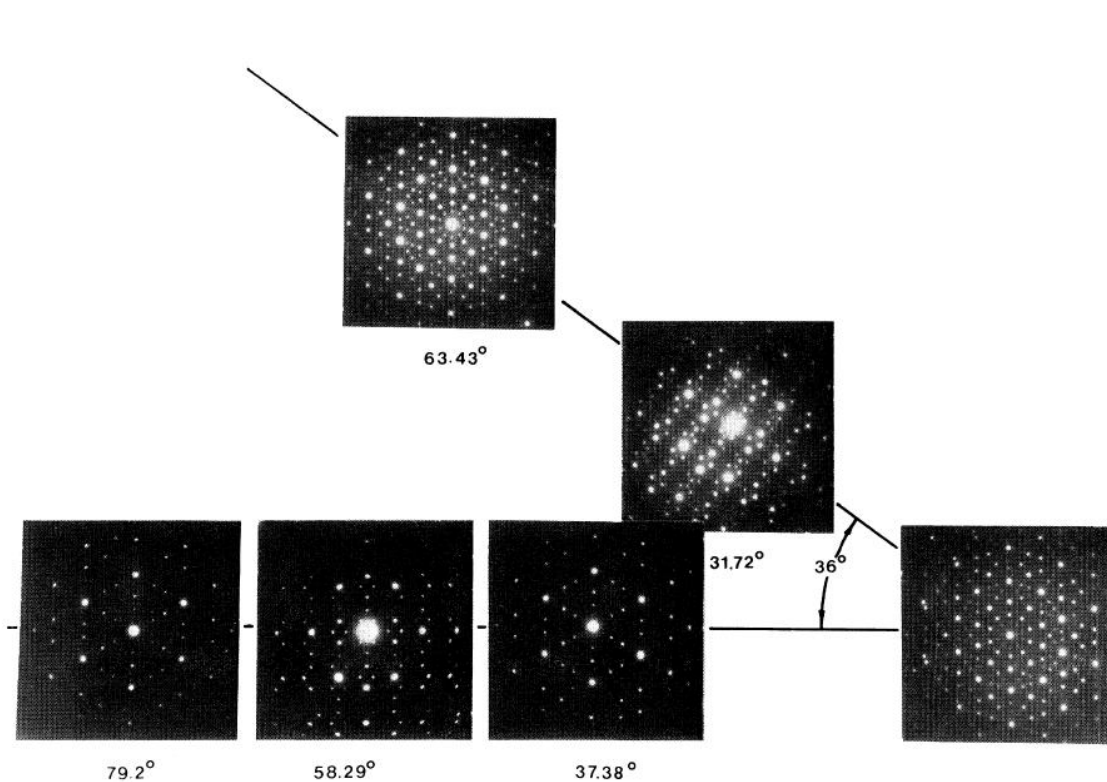


FIG. 2. Selected-area electron diffraction patterns taken from a single grain of the icosahedral phase. Rotations match those in Fig. 1.

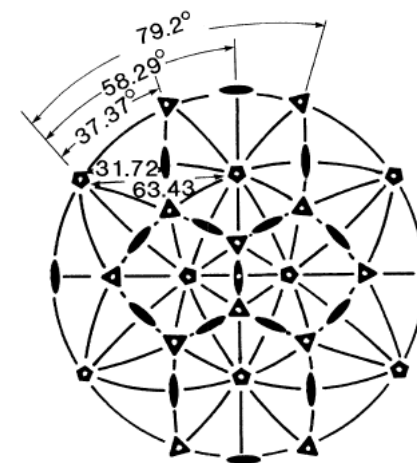


FIG. 1. Stereographic projection of the symmetry elements of the icosahedral group  $m\bar{3}5$ .

Układ opisywany jest w przestrzeni 6-wymiarowej.

Operator rzutu z przestrzeni 6-wymiarowej do 3-wymiarowej:

$$M = (\tau^2 + 1)^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \end{pmatrix}.$$

Obrazem sześcianu w przestrzeni 6-wymiarowej „tzw. hypercube” jest układ połączonych dwudziestościanów (bez translacyjnej symetrii).

# Niedowierzanie

„Other early sceptics such as double Nobel laureate Linus Pauling never accepted the reality of quasiperiodic order: ‘Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals’ (Pauling, 1985). However, the increasing quality of quasicrystals and their diffraction data forced him to use continuously larger unit cells for his twinning models, from a mere 1120 (Pauling, 1985) up to a remarkable 19400 atoms per unit cell (Pauling, 1989).”

W. Steurer and S. Deloudi, *Acta Cryst* A64, 1 (2007)

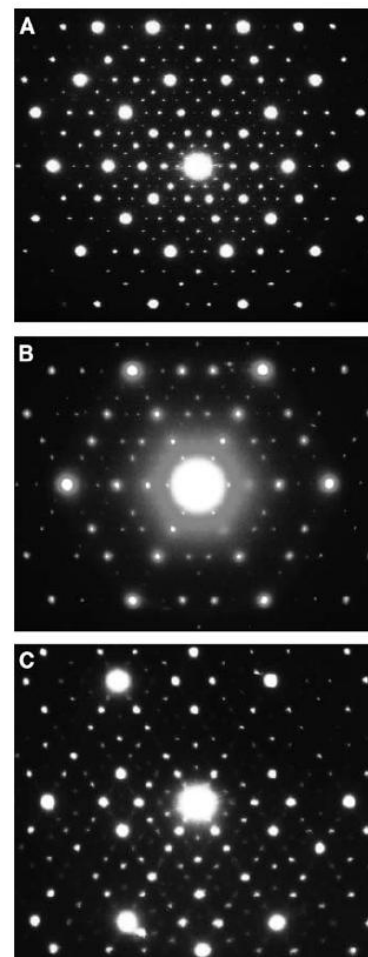
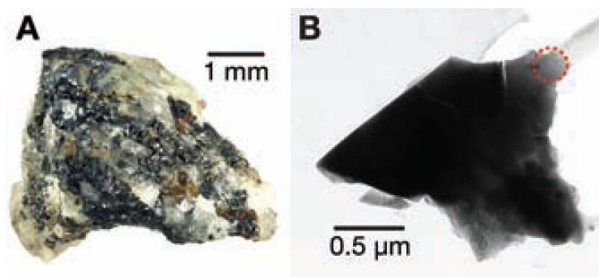
Pauling, L. (1985). *Nature* (London), 317, 512–514.

Pauling, L. (1989). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 86, 8595–8599.

# Natural Quasicrystals

Luca Bindi,<sup>1</sup> Paul J. Steinhardt,<sup>2\*</sup> Nan Yao,<sup>3</sup> Peter J. Lu<sup>4</sup>

Quasicrystals are solids whose atomic arrangements have symmetries that are forbidden for periodic crystals, including configurations with fivefold symmetry. All examples identified to date have been synthesized in the laboratory under controlled conditions. Here we present evidence of a naturally occurring icosahedral quasicrystal that includes six distinct fivefold symmetry axes. The mineral, an alloy of aluminum, copper, and iron, occurs as micrometer-sized grains associated with crystalline khatyrkite and cupalite in samples reported to have come from the Koryak Mountains in Russia. The results suggest that quasicrystals can form and remain stable under geologic conditions, although there remain open questions as to how this mineral formed naturally.



**Fig. 4.** The fivefold (A), threefold (B), and twofold (C) diffraction patterns obtained from a region (red dashed circle) of the granule in Fig. 1B match those predicted for a FCI quasicrystal, as do the angles that separate the symmetry axes.

The phenomenon was rapidly christened “quasicrystallinity” by Levine and Steinhardt in a paper<sup>8</sup> that appeared a mere five weeks later (24 December 1984). Clearly, the old definition of crystallinity was insufficient to cover this new class of ordered solids, and as a consequence, the definition of “crystal” given by the International Union of Crystallography was changed.

While formal definitions may be more or less important to science, this one is interesting because it makes no attempt to define the concept of “crystal” directly, but rather provides an operative definition based on the diffraction pattern of the material: *By "Crystal" is meant any solid having an essentially discrete diffraction diagram.* The discovery of quasicrystals has taught us humility. As pointed out in a recent review<sup>9</sup>: “We do not know when the next class of non-periodic exciting crystal structures will be discovered, or if there will be such a discovery at all.” Rather than making the mistake of again being overly restrictive, science now treats exclusive statements about long-range order with caution.

Dziękuję Państwu  
za uwagę