

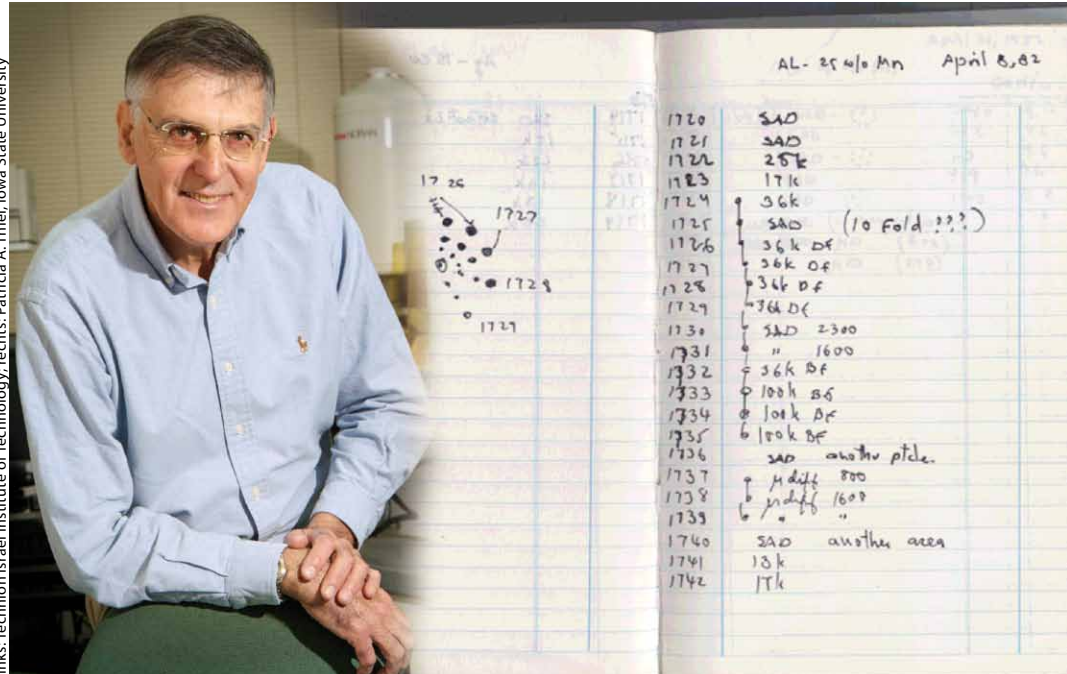
# Eine unmögliche Entdeckung

Für die Entdeckung der Quasikristalle erhält Daniel Shechtman den Chemie-Nobelpreis 2011.

Michael Engel, Johannes Roth und Hans-Rainer Trebin

Traditionell teilen sich Festkörper in zwei Klassen auf: Kristalle und amorphe Phasen. Sie unterscheiden sich durch die Existenz (bzw. das Fehlen) einer atomaren Fernordnung. Seit den Arbeiten von René Just Haüy im 18. Jahrhundert ist bekannt, dass ein periodischer Aufbau die äußere Form von Kristallen erklären kann. Zur Beschreibung genügt eine von drei Vektoren aufgespannte Einheitszelle, die eindeutig mit Atomen belegt („dekoriert“) ist und sich nach den drei Raumrichtungen wiederholt, wie eine in die dritte Dimension erweiterte Tapete. Röntgenstrahlen oder Elektronen streuen an Kristallen um Wellenvektoren aus dem reziproken Gitter, das aus Summen und Differenzen einer Gitterbasis von drei Vektoren besteht.

In den 1970er-Jahren wurde heftig diskutiert, welche Abweichungen von periodischen Festkörperstrukturen möglich sind. Da gab es zunächst die inkommensurabel modulierten Kristalle, bei denen die Atome wie in einer eingefrorenen Schallwelle sinusförmig ausgelenkt sind. Die Wellenlänge der Modulation und die Gitterkonstante des Ausgangskristalls stehen in einem irrationalen Verhältnis, sodass es kein gemeinsames Vielfaches gibt und eine aperiodische Gesamtstruktur entsteht. Im reziproken Raum tritt zur Gitterbasis des Ausgangskristalls der Wellenvektor der Modulation hinzu, d. h. alle Reflexe sind jetzt Summen und Differenzen von vier Vektoren – ein als „quasi-periodisch“ bezeichneter Zustand. Indem der Modulationsvektor eine eigene Dimension erhielt, entstand ein vierdimensionaler periodischer Kristall, zunächst im reziproken, dann durch Fourier-Transformation im direkten Raum. Aus letzterem geht der inkommensurable Kristall durch Schnitt mit einer



Dan Shechtman entdeckte den ersten Quasikristall in einer abgeschreckten Aluminium-Mangan-Schmelze. Der Laborbucheintrag vom 8. April 1982 doku-

mentiert – mit drei Fragezeichen markiert – eine „verbotene“ zehnzählige Symmetrie in Probe Nr. 1725 (rechts).

dreidimensionalen Hyperebene, dem physikalischen Raum, hervor. Dies war die Geburtsstunde der höherdimensionalen Kristallographie für aperiodische Systeme.

Zu dieser Zeit bestätigte sich auch eine alte Vermutung, wonach sich die Atome in unterkühlten metallischen Schmelzen bevorzugt zu Ikosaedern zusammenfügen. Daher lag die Frage nahe, ob sich die energetisch günstige lokale ikosaedrische Ordnung global fortsetzen lässt. Schon die alten Griechen hatten erkannt, dass eine Translationsperiodizität die Rotationssymmetrien auf 2-, 3-, 4- und 6-zählige Achsen beschränkt. Diese kristallographische Einschränkung zeigt sich z. B. darin, dass sich eine Ebene mit regelmäßigen Drei-, Recht- und Sechsecken vollständig belegen lässt, aber nicht mit regelmäßigen Fünfecken. Somit war klar, dass ikosaedrische Ordnung

mit Periodizität unverträglich ist, weil ein Ikosaeder neben zwei- und dreizähligen auch fünfzählige Achsen besitzt (Abb. 1).

Die Lösung erschien in einem spielerischen Artikel von Roger Penrose [1]. Er zeigte, wie zwei Einheitszellen, nämlich eine dicke und eine dünne Raute, die Ebene unter strengen Anbauregeln lückenlos aperiodisch und fünfzählig symmetrisch bedecken („parkettieren“) (Abb. 2). Rasch war klar, dass das Penrose-Muster auch durch geeignete Projektion von Gitterpunkten eines fünfdimensionalen kubischen Kristalls entsteht. Alan Mackay durchstrahlte ein an den Ecken perforiertes Penrose-Muster in einem optischen Diffraktometer und fand ein zehnzähliges Beugungsmuster. Die Wellenvektoren der Reflexe ließen sich als Summen und Differenzen der fünf Kantenvektoren eines Pentagons darstellen, also

Dr. Michael Engel, University of Michigan, Dr. Johannes Roth und Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin, Universität Stuttgart, Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart

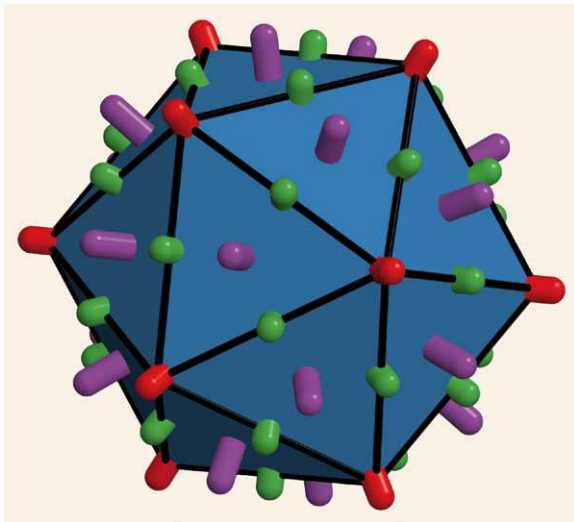


Abb. 1 Ein Icosaeder besitzt sechs fünfzählige Achsen (rot), die von sechs Vertexvektoren aufgespannt werden, zehn dreizählige Achsen (violett) und 15 zweizählige Achsen (grün).

einer erweiterten reziproken Basis. Insofern ähnelt das Muster Kramer und Neri aus Tübingen nutzten die Projektionsmethode, um das Penrose-Muster zu einer Parkettierung des dreidimensionalen Raumes mit zwei Arten von Rhomboedern zu erweitern, bei der alle Kanten parallel zu den Vertexvektoren eines Icosaeders zeigen.

### Von der Skepsis ...

In diese Entwicklungen hinein platzte die Nachricht, dass Shechtman in einer Al-Mn-Legierung scharfe zehnzählige Bragg-Reflexe, also eine fünfzählige Symmetrie gesehen habe. Bei Drehung der Probe fand er noch zwei- und dreizählige Achsen, damit insgesamt eine Icosaedersymmetrie. Shechtman hatte sich 1982 zu einem Sabbatical am National Bureau of Standards in Washington D. C. aufgehalten, um leichte, feste Materialien zu erforschen. Am Morgen des 8. April entdeckte er mit Elektronenbeugung die Reflexe an einer fremdartig aussehenden Stelle der rasch abgeschreckten Schmelze (Abb. 3). Zehnzählige Symmetrie in einem Beugungsbild verletzte die kristallographische Einschränkung und widersprach der damals vorherrschenden Lehrbuchmeinung. In den USA waren Wissenschaftler daher überzeugt, dass die Probe aus fünf periodischen Kristallen unterschiedlicher Orientierung bestehen musste (Zwillingskristall). So ver-

trat der Chemiker Linus Pauling diesen Standpunkt vehement bis an sein Lebensende („There are no quasicrystals, only quasiscientists“). Shechtman wurde von seinem Vorgesetzten sogar nahegelegt, seine Gruppe zu verlassen, um ihr Ansehen nicht zu beschädigen. Er kehrte an seine Heimatuniversität, das Technion in Haifa, zurück, wo ihn sein Kollege Ilan Blech unterstützte. Die beiden entwickelten das Strukturmodell des „ikosaedrigen Glases“ – eine Aneinanderfügung von ausgerichteten ikosaedrigen Clustern ohne feste Translationsordnung. Ihr Paper wurde vom Journal of Applied Physics jedoch abgelehnt.

Shechtman begab sich daraufhin erneut in die USA und wandte sich an die beiden renommierten Materialphysiker John Cahn und Denis Gratias, die zunächst skeptisch waren (Cahn: „Go away, Danny! These are twins and that’s not terribly interesting.“) (Abb. 4). Nach mehreren Anläufen konnte er sie schließlich überzeugen. Ein gemeinsam eingereicherter Artikel erschien am 12. November 1984 in den Physical Review Letters [2]. Beraten von Cahn und Gratias prägten Levine und Steinhardt nur sechs Wochen später, in der Ausgabe vom 24. Dezember 1984, den Ausdruck Quasikristall [3], indem sie die Struktur von Shechtmans Al-Mn-Legierung als Dekoration der beiden Rhomboeder der dreidimensionalen ikosaedrigen Penrose-Parkettierung interpretierten.

Auch das dreidimensionale Muster ist quasiperiodisch, d. h. die Wellenvektoren seiner Fourier-Zerlegung sind Summen und Differenzen einer endlichen Zahl zueinander inkommensurabler Basisvektoren (hier sechs Vertexvektoren des Icosaeders).

### ... zur Goldgräberstimmung

Sofort stürzten sich unzählige Arbeitsgruppen auf das neue Gebiet und synthetisierten neue stabile ikosaedrische Quasikristalle in Zentimetergröße, wie die Phasen i-Al-Cu-Fe und i-Al-Mn-Pd. Parallel dazu wurden Quasikristalle mit acht-, zehn- und zwölfzähliger Symmetrie gefunden, die nur in einer Ebene quasiperiodisch geordnet sind. Senkrecht dazu sind die quasiperiodischen Schichten periodisch gestapelt. Erste Strukturmodelle nutzten Raumparkettierungen, deren Basiszellen geeignet mit Atomen oder Clustern von Atomen dekoriert waren.

Die quasikristallinen Strukturen unterscheiden sich von den inkommensurabel modulierten Kristallen dadurch, dass das Verhältnis der zueinander irrationalen Längenskalen fest und durch die Symmetrie bestimmt ist – bei fünfzähliger Symmetrie gleich dem Goldenen Schnitt. Daher war es notwendig, die höherdimensionale Kristallographie zu modifizieren: Icosaedrische Quasikristalle lassen sich als Schnitte von dreidimensi-

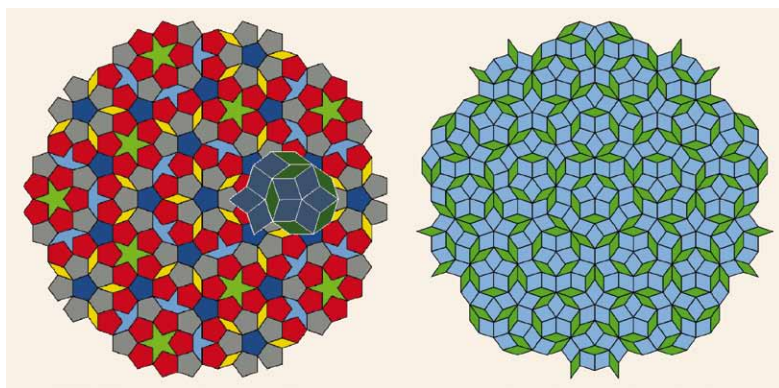


Abb. 2 Das pentagonale Penrose-Muster [1] ist eine quasiperiodische Belegung der Ebene mit Fünfecken (links). Durch Verbindung der Mittelpunkte der Pentagone entsteht in zwei Schritten das bes-

ser bekannte rhombische Penrose-Muster (rechts). Beide Parkettierungen sind weitreichend geordnet, besitzen aber keine Translationssymmetrie.



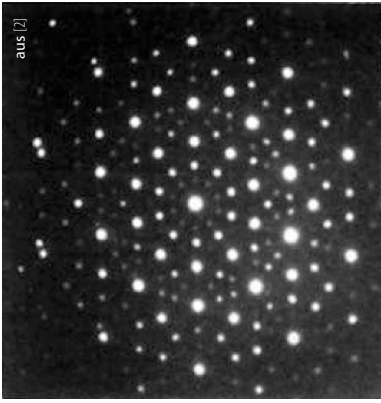


Abb. 3 Dieses Beugungsbild der Al-Mn-Legierung aus Shechtmanns Originalveröffentlichung zeigt eindrucksvoll zehnzählige Bragg-Reflexe.

onalen Hyperebenen durch einen sechsdimensionalen periodischen Kristall darstellen. Dessen Einheitszellen sind belegt mit dreidimensionalen Gebilden, den „atomaren Hyperflächen“, in denen die ganze Strukturinformation liegt.<sup>\*)</sup> Experimentellen Zugang zu den Hyperflächen bietet die Auswertung der Bragg-Reflexe des Quasikristalls. Die Wellenvektoren der Reflexe liegen jedoch dicht im reziproken Raum, sodass die Kristallographen gezwungen waren, eine sehr hohe Anzahl davon mit teils geringer Intensität zu erfassen. Dennoch fiel es zu Beginn schwer, die präzise Position der Atome zu bestimmen, da eine ausgeprägte diffuse Streuung auf intrinsische Unordnung hinwies.

Natürlich stellte sich sofort die Frage, warum Quasikristalle überhaupt stabil sind. Weil sie meist bei hohen Temperaturen existieren (und bei tiefen nur abgeschreckt metastabil), könnte eine entropische Stabilisierung der Grund sein. Um diese zu modellieren, war es nötig, die strengen Anbauregeln der Parkettierungen zu lockern und stochastische Kachelungen, „Random Tilings“, zuzulassen. Dabei bewegen sich Atome zwischen benachbarten Gleichgewichtspositionen mit korrelierten Sprungbewegungen. Diese neuen Freiheitsgrade lassen sich in einer erweiterten hydrodynamischen Beschreibung als „Phasonen“ charakterisieren – ein Begriff, der aus der Theorie der inkommensurabel modulierten Strukturen stammt. Eingefrorene Phasonenfluktuationen traten mit

elastischer Neutronenstreuung in den Schultern der Bragg-Reflexe zutage, dynamische mit Synchrotronstrahlung in Speckle-Mustern.

Photoelektronenemissionsspektren lieferten den Hinweis, dass Quasikristalle quantenmechanisch stabil sind. Sie zeigten, dass Quasikristalle häufig eine stark reduzierte elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante, ein sog. Pseudogap, besitzen. Als eine Ursache für dieses für Legierungen untypische Verhalten gilt der Hume-Rothery-Effekt. Demnach stellen sich Struktur und elektronische Zustandsdichte so ein, dass der Kontakt der Brillouin-Zone mit der Fermi-Fläche maximiert wird.

## Gegenwart und Zukunft

In den letzten Jahren gab es große Fortschritte bei der Strukturbestimmung von Quasikristallen. Dabei war es vorteilhaft, die atomare Ordnung hierarchisch zu beschreiben: Hochsymmetrische Atomumgebungen (Cluster) bilden geometrische Bausteine, die sich wie Puzzlesteine zu verschiedenen Kristallformen zusammensetzen lassen (Abb. 5). Der Cluster besteht aus mehreren Schalen von meist ikosaedrischer Symmetrie und lässt sich an periodischen Approximanten der Quasikristalle experimentell und in quantenmechanischen Simulationen bestimmen. Die Fortschritte haben dazu geführt, dass heute die legendäre und lange Zeit quälende Frage von Per Bak: „Where are the atoms?“ in zahlreichen Fällen mit hoher Präzision zu beantworten ist.

Relativ neu ist es, Quasikristalle in mesoskopischen Systemen zu untersuchen. Die erste Beobachtung einer Phase mit zwölfzähligen Beugungsbild gelang 2004 in einem System aus stark verzweigten baumartigen Makromolekülen, sog. Dendrimeren [5]. Ähnliche Beobachtungen folgten mit ABC-Sternpolymeren und einer binären Mischung aus kleinen und etwas größeren Kolloiden. All diese Ergebnisse zeigten deutlich, dass sich das Auftreten von

Quasikristallen nicht auf atomare Systeme beschränkt. Mesoskopische Quasikristalle können als photonische Kristalle dienen, da sie isotrope photonische Bandlücken aufweisen. Dass Quasikristalle weniger exotisch sind als häufig vermutet, unterstrichen Simulationen. So verhalten sich Quasikristalle in einfachen Modellsystemen überraschend ähnlich wie periodische Kristalle. Sie bilden sich in zwei Stufen durch Nukleation und anschließendes Wachstum und tauchen in natürlicher Weise als thermodynamisch stabile Zustände im Phasendiagramm auf [6].

Quasikristalle haben viele Disziplinen beeinflusst. In der Mathematik hat die Erkenntnis, dass nicht nur periodische Ordnung zu scharfen Bragg-Peaks führt, die Diffraktionstheorie hervorgebracht. Auch in der Geologie haben Quasikristalle Spuren hinterlassen. Am Khatyrka-Fluss in Sibirien wurde ein natürliches Al-Cu-Fe-Mineral mit ikosaedrischer Symmetrie gefunden, das seit Kurzem als „Icosahedrit“ offiziell registriert ist [7].

Bei der technischen Anwendung stehen die Quasikristalle – ähnlich wie die fast zeitgleich entdeckten Hochtemperatur-Supraleiter – in den Startlöchern. Die besondere Struktur und das ungewöhnliche Verhalten der elektronischen

\*) Eine ausführliche Beschreibung der höherdimensionalen Kristallographie findet sich in [4].

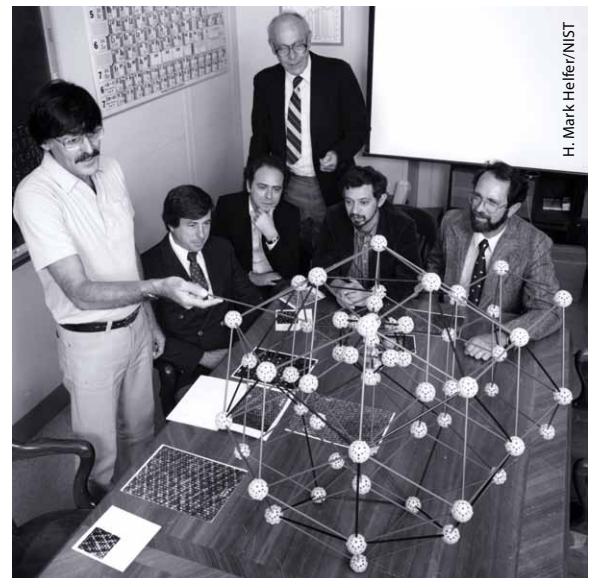
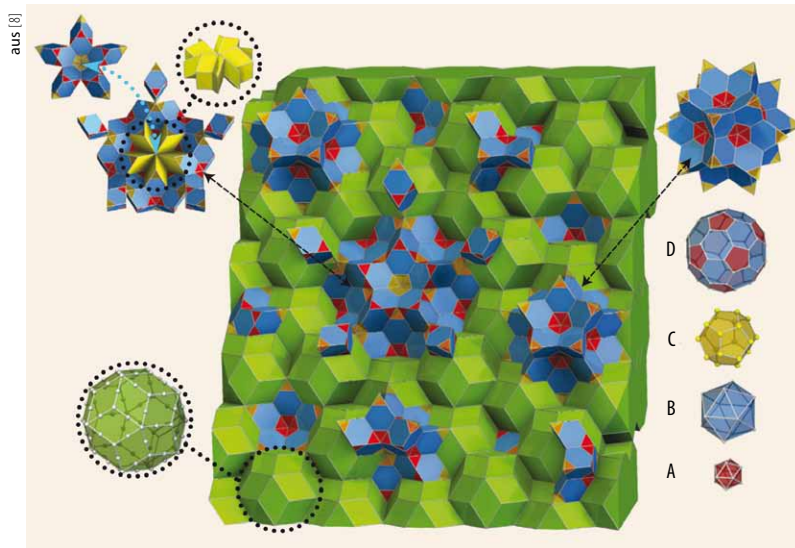


Abb. 4 Dan Shechtman diskutiert mit Kollegen am National Bureau of Standards (heute: NIST) Anfang 1985 über die überraschende Entdeckung. Von links nach rechts: Shechtman, Frank Biancanello, Dennis Gratias, John Cahn, Leonid Bendersky, Robert Schaefer.



**Abb. 5** Clusterstruktur des binären Yb-Cd-Quasikristalls. Er ist aufgebaut aus polyedrischen Bausteinen (Rhombentrikontaeeder in grün und Friauf-Polyeder in blau), die mit Atomen dekoriert sind und sich in ikosaedrischen Clustern mit mehreren Schalen (A–D) anordnen.

Zustandsdichte zwingen den aus Metallatomen zusammengesetzten Quasikristallen nichtmetallische Eigenschaften auf, wie z. B. kleine Wärmeleitfähigkeit oder große Härte. Zudem zeigen sie geringe Reibung und durch physikalische Kräfte vermittelte Adsorption (Physisorption). Mit Quasikristallpulvern beschichtete Oberflächen wirken als glatte Thermobarrieren. In einer Aluminiummatrix eingebettete nanoquasikristalline Ausscheidungen führen zu festen Werkstoffen geringen Gewichts.

Die Quasikristallforschung nutzt verstärkt die neu entwickelte Palette an Methoden, um komplexe metallische Phasen zu synthetisieren und zu analysieren. Dies sind meist aus Clustern aufgebaute periodische Kristalle mit sehr großen Gitterkonstanten und einer den Quasikristallen ähnlichen lokalen Struktur. Die Einheitszellen enthalten hunderte oder tausende von Atomen (der Rekord liegt bei 23 134). Man hat viele Freiheitsgrade, um physikalische und anwendungstechnisch relevante Eigenschaften einzustellen, z. B. Thermokraft oder Katalyse.

## Würdigung

Shechtman hat nach der Entdeckung weiterhin Mikrostrukturen und mechanische Eigenschaften kristalliner und amorpher Leichtmetalle studiert. Sein Verdienst ist es, seinem Credo „Fight for the

truth, fight for what you believe“ treu geblieben zu sein und trotz anfänglich großer Widerstände seiner Beobachtung zur Anerkennung verholfen zu haben. Damit hat er eine Revolution in der Kristallographie ausgelöst. Eine Klasse neuer Strukturen kam ans Licht. Zudem war es nötig, die Definition des Kristalls zu ändern, von „Substanz aus regulär geordneter, sich wiederholender dreidimensionaler Anordnung aus Atomen“ zu „Festkörper mit im Wesentlichen diskrettem Beugungsmuster“ [9]. Neue Beschreibungen aperiodischer Systeme wurden entwickelt, Strukturanalysemethoden verfeinert, Kristallzüchtungsmethoden optimiert. Mit seiner singulären Tat hat Shechtman nicht nur Kristallographie, Strukturchemie und Festkör-

perphysik, sondern auch die Physik der weichen Materie und angrenzende Disziplinen befruchtet.

## Literatur

- [1] R. Penrose, *Bulletin of the Institute of Mathematics and its Applications* **10**, 266 (1974)
- [2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias und J. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984)
- [3] D. Levine und P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2477 (1984)
- [4] W. Steurer und S. Deloudi, *Crystallography of Quasicrystals: Concepts, Methods and Structures*, Springer Series in Materials Science (2009)
- [5] X. Zeng et al., *Nature* **428**, 157 (2004)
- [6] M. Engel und H.-R. Trebin, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 225505 (2007)
- [7] L. Bindi, P. J. Steinhardt und P. J. Lu, *Nature* **324**, 1306 (2009)
- [8] H. Takakura et al., *Nature Materials* **6**, 58 (2007)
- [9] International Union of Crystallography, Report of the Executive Committee for 1991, *Acta Cryst.* **A48**, 922 (1992)

## DIE AUTOREN

**Michael Engel** (FV Metall- und Materialphysik) hat in Stuttgart Physik und Mathematik studiert und 2008 über Quasikristalle und komplexe Kristalle promoviert. Derzeit ist er Postdoc im Laboratory for Computational Nanoscience & Soft Matter Simulation an der University of Michigan.



**Johannes Roth** (FV Metall- und Materialphysik sowie Dynamik, Statistische Physik) hat in Stuttgart studiert und promoviert. Anschließend war er Stipendiat an der Cornell University. Seit seiner Habilitation 2005 ist er Akademischer Oberrat an der Uni Stuttgart. In den letzten 15 Jahren hat er an mehreren DFG-Projekten zu Quasikristallen gearbeitet.



**Hans-Rainer Trebin** (FV Metall- und Materialphysik sowie Dynamik, Statistische Physik) hat an der LMU München studiert und in Regensburg promoviert und habilitiert. Seit 1985 ist er Professor an der Uni Stuttgart. Trebin koordinierte bis 2003 ein DFG-Schwerpunktprogramm zu Quasikristallen und war Co-Chairman der 7. Internationalen Quasikristalltagung 1999 in Stuttgart.

