

Streszczenie pracy doktorskiej pt. „Zastosowanie metod statystycznych do opisu struktury kwazikryształów ikozaedrycznych”

data złożenia pracy: 14.07.2015

Kwazikryształy to struktury krystaliczne, zatem charakteryzujące się występowaniem ostrego obrazu dyfrakcyjnego w przestrzeni odwrotnej, a jednocześnie aperiodyczne, czyli łamiące symetrię translacyjną w uporządkowaniu atomowym. Występowanie niekrystalograficznych symetrii prowadzi w przypadku kwazikryształów do załamania klasycznego podejścia do modelowania struktury atomowej, w tym także pojęcia komórki elementarnej. Kwazikryształy ikozaedryczne, zwane też trójwymiarowymi, są nieperiodyczne w każdym z trzech wymiarów i wykazują pełną symetrię ikozaedru (Platońskiego dwudziestościanu foremego) w obrazie dyfrakcyjnym, w szczególności pięciokrotne osie symetrii. Jest to najliczniej reprezentowana rodzina kwazikryształów, wśród której znane są związki dwu- i trójskładnikowe. Kwazikryształy mają unikalne własności strukturalne, wobec czego ich badaniem zajmują się - obok krystalografów - także fizycy, chemicy i matematycy, a krystalografia kwazikryształów jest nauką interdyscyplinarną.

Ze względu na brak periodyczności w trzech wymiarach nie jest możliwy prosty sposób charakteryzowania struktury kwazikryształów. Najpowszechniej używanym podejściem jest opis wielowymiarowy, gdzie periodyczność jest przywracana strukturze zdefiniowanej w wielu wymiarach, np. sześciu w przypadku kwazikryształów ikozaedrycznych. Struktura atomowa jest modelowana za pomocą tzw. powierzchni atomowych i otrzymywana poprzez rzutowanie z wielu wymiarów. Metoda ta, matematycznie bardzo przejrzysta i relatywnie prosta, daje wyniki, które nie zawsze mają satysfakcjonującą interpretację fizyczną. Mimo ponad 30-stu lat badań nad kwazikryształami nadal stosunkowo niewiele struktur ikozaedrycznych zostało w pełni scharakteryzowanych przy pomocy modeli wielowymiarowych.

W niniejszej pracy zaproponowano alternatywny sposób opisu kwazikryształów ikozaedrycznych, oparty na metodzie statystycznej z wykorzystaniem pojęcia średniej komórki elementarnej. Szczegółowo przedstawiono wszelkie aspekty podejścia statystycznego do kwazikryształów ikozaedrycznych modelowanych za pomocą tzw. pokrycia Ammanna. Przedyskutowano matematyczne własności średniej komórki elementarnej dla modelowego kwazikryształu ikozaedrycznego. Wyprowadzono czynnik strukturalny dla dowolnej dekoracji atomowej jednostek strukturalnych w pokryciu Ammanna i potwierdzono jego poprawność dla przykładu tzw. prostej dekoracji (w wierzchołkach i na krawędziach romboedrów). Wcześniej, dla dekoracji monoatomowej (tylko w węzłach sieci Ammanna), wykazano pełną zgodność metody statystycznej z opisem wielowymiarowym i jej zasadnicze zalety. W odróżnieniu od metody wielowymiarowej zaprezentowane podejście statystyczne pozwala na pełny opis struktury bez potrzeby uciekania się do wielu wymiarów, ograniczając się tylko do przestrzeni fizycznej, gdzie obserwowana jest rzeczywista struktura. Zamiast trudnych do zinterpretowania powierzchni atomowych wprowadza się statystyczne rozkłady rzutów położenia atomowych na tzw. sieci referencyjne. Rozkłady te mają kształty zależne od przyjętej definicji sieci referencyjnych i w najprostszym przypadku są to triakontaedry rombów (Keplerowskie trzydziestościany foremne). Niniejsza rozprawa jest pierwszym tak obszernym studium opisu statystycznego struktury kwazikryształów ikozaedrycznych.

W kontekście analizy strukturalnej kwazikryształów ikozaedrycznych w przestrzeni fizycznej dokonano także weryfikacji już istniejących modeli wielowymiarowych opartych o podsić węzłów sieci Ammanna o „12-krotnym upakowaniu” (ang. *12-fold packing*) pod kątem rzeczywistej struktury atomowej. Dla modelu Takakury (kwazikryształ z układu Cd-Yb) na gruncie obliczeń analitycznych zweryfikowano lokalne otoczenie węzłów sieci. W przypadku modelu Katza-Gratiasa (kwazikryształy z układów Al-Cu-Fe oraz Al-Pd-Mn) zaproponowano i przeanalizowano mechanizm pełnej kontroli nad strukturą atomową w przestrzeni fizycznej (w odróżnieniu od przestrzeni wielowymiarowej) poprzez zbadanie objętościowego udziału wybranych jednostek strukturalnych niewielkiej liczby prostych typów w całej strukturze (ang. *cell-decomposition*). W oparciu o obliczenia energetyczne przedyskutowano potencjalne możliwości

udoskonalenia modelu w kontekście poprawnej gęstości atomowej w przestrzeni fizycznej. Rozważania nt. modeli wielowymiarowych tak ukierunkowane pod kątem analizy w przestrzeni fizycznej nie były dotąd systematycznie prowadzone.

Praca w znaczącej części dotyczy także udoskonalania i pogłębionego rozwoju metody statystycznej do opisu kryształów aperiodycznych w ogólności. Przedyskutowano możliwości i pokazano niewątpliwie korzyści z zastosowania opisu statystycznego w przestrzeni wektora falowego, z wykorzystaniem tzw. funkcji obwiedniej oraz funkcjonalność tzw. dwu-modalnej transformaty Fouriera w możliwym ujednoczonym opisie periodycznych kryształów, kwazikryształów, struktur modulowanych i kwazikrystalicznych aproksymant.

Układ pracy

Prezentowana rozprawa doktorska ma formę zbioru spójnych tematycznie artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych lub przyjętych do druku. Składa się na nią siedem publikacji, które omawiają zastosowanie metody statystycznej do analizy strukturalnej kwazikryształów ikozaedrycznych oraz rozwój samej metody do opisu struktur aperiodycznych. Cykl ten tworzą prace:

- A.1. J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, L. Pytlik, R. Strzałka, *What periodicities can be found in diffraction patterns of quasicrystals?*, Acta Cryst. A **70** (2014) 181-185.
- A.2. J. Wolny, P. Kuczera, R. Strzałka, *Periodically distributed objects with quasicrystalline diffraction pattern*, Appl. Phys. Lett. **106** (2015) 131905.
- A.3. J. Wolny, I. Bugański, R. Strzałka, *Diffraction pattern of modulated structures described by Bessel functions*, manuskrypt przygotowany do publikacji.
- A.4. J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, R. Strzałka, A. Wnęk, *Real space structure factor for different quasicrystals*, Isr. J. Chem. **51** (2011) 1275-1291.
- A.5. R. Strzałka, J. Wolny, P. Kuczera, *The choice of vector basis for Ammann Tiling in a context of the Average Unit Cell*, Aperiodic Crystals, edited by S. Schmid, R.L. Withers & R. Lifshitz, pp. 203-210. Dordrecht, Heidelberg: Springer Science+Business Media 2013.
- A.6. R. Strzałka, J. Wolny, *Structure model for icosahedral quasicrystal based on Ammann tiling*, Acta Phys. Pol. A **126** (2014) 585-588.
- A.7. R. Strzałka, I. Bugański, J. Wolny, *Structure factor for an icosahedral quasicrystal within a statistical approach*, Acta Cryst. A **71** (2015) 279-290.

Rozprawa została uzupełniona o dodatkowe wyniki otrzymane w trakcie pobytu autora na stażach naukowych w grupach Prof. H. Takakury (Uniwersytet Hokkaido w Sapporo, Japonia) oraz Dr. M. Mihalkovič'a (Słowacka Akademia Nauk w Bratysławie, Słowacja). Dotyczą one analizy wybranych modeli wielowymiarowych, ale pod kątem uporządkowania atomów w przestrzeni fizycznej. Wyniki te nie były jeszcze publikowane, badania w tym zakresie będą nadal prowadzone.