

Über den quasikristallinen Zustand

Von Sten Andersson*, Sven Lidin, Michael Jacob und Osamu Terasaki

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Zeit ist zwar noch nicht ganz sicher, ob das durch unsere Brille Gesehene auch wirklich auf Dauer tragfähig sein wird, aber selbst wenn nur das Schöne in den Strukturen fester Stoffe bleiben sollte, es hätte sich allemal gelohnt^[**].

1. Einleitung

Als Einleitung wollten wir eigentlich über von Schnerings umfangreichen Beitrag zur Festkörperforschung schreiben. Als wir aber Seite um Seite füllten, ohne zu einem Ende zu kommen, wurde uns bewußt, daß wir den Umfang unseres Artikels sprengen würden. Da keine Möglichkeit zur Kürzung bestand, haben wir aufgegeben.

In einem kleinen Buch von *Kowalewski*^[3] aus dem Jahre 1921 sind einige bemerkenswerte Dinge enthalten, über die wir hier zunächst berichten möchten. *Kowalewski* beschreibt dort den Keplerschen Körper, ein Keplersches Dreißigflach, das wir wohl rhombisches Triakontaeder oder nur Triakontaeder nennen. Dieses Polyeder besteht aus, wie *Kowalewski* sie nennt, Keplerschen Rhomben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Verhältnis ihrer Diagonalen gleich dem goldenen Schnitt $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2$ ist. *Kepler* Interesse an diesem Polyeder war darin begründet, daß es eine Verknüpfung zweier Platonischer Körper darstellt: Die kleinen Diagonalen bilden die Kanten eines Dodekaeders und die großen die eines Ikosaeders. Dreißig solche Keplersche Rhomben ergeben das Triakontaeder.

Kowalewski zeigt in seinem Buch, daß das Triakontaeder auch aus zwei anderen Bausteinen, die er Flachblöcke und Steilblöcke nennt, aufgebaut werden kann. Heute nennen wir diese abgeflachte bzw. gestreckte Rhomboeder. *Kowalewski* zeigte, wie zwanzig dieser Rhomboeder, zehn von jeder Sorte, das Triakontaeder bilden, und er war sich sicher, daß *Kepler* dies schon wußte, während er Zweifel daran hatte, ob *Kepler* auch die Regeln^[4], die er außerdem für eine Raumerfüllung mit diesen Körpern, in seinem Fall mit dem Triakontaeder, mit Hilfe eines Farbschemas ableitete, bereits kannte.

Kowalewski fand auch, daß 32 der 64 Ecken eines sechsdimensionalen Würfels das sechsdimensionale *Urbild* des Triakontaeders konstituieren. Die anderen 32 Ecken bilden ebenfalls eine *Urform*, ein *Komplement* zur ersten, welche im dreidimensionalen Raum als Triakontaeder erscheint. Er leitete darüber hinaus ab, daß die zwanzig Blöcke, welche das Triakontaeder aufbauen, im sechsdimensionalen *Urbild* als gleich große dreidimensionale Würfel erscheinen.

Kowalewski beschreibt weiter das Rhomben-Dodekaeder als eine Verbindung von vier Flachblöcken, von denen jeder

aus sechs Rhomben mit dem Diagonalenverhältnis 1:2 besteht (Abb. 1). Dieser grundlegende *Kowalewski-Flachblock* ist die kleinste Einheit zur raumerfüllenden Beschreibung der kubisch innenzentrierten (bcc) Struktur. Nach *Kowalewski* bilden 14 der 16 Ecken eines vierdimensionalen Würfels das *Urbild* des Rhomben-Dodekaeders.

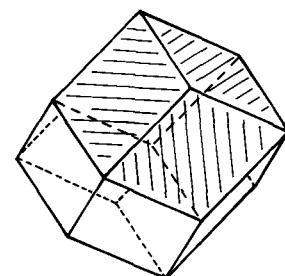


Abb. 1. Das Rhomben-Dodekaeder mit einem der vier Kowalewski-Flachblöcke, die es aufbauen.

2. Ein Modell für quasikristalline Strukturen

Unser erstes Modell wurde aus hochauflösenden elektromikroskopischen (HREM) Aufnahmen einer AlCuFe-Legierung abgeleitet^[5, 6]. Dabei wurde ersichtlich, daß es mit τ metrisch auf vier verschiedene Strukturen reduziert werden kann. Ein gemeinsames Merkmal dieser Strukturen ist das Prinzip der gegenseitigen Durchdringung, denn Polyeder mit Ikosaedersymmetrie können nur dann raumerfüllend angeordnet werden, wenn sie sich gegenseitig durchdringen dürfen. Dieses Prinzip erklärt auch die generellen Merkmale der HREM-Bilder von quasikristallinem Material, die ausschließlich aus sich schneidenden Polygonen aufgebaut zu sein scheinen.

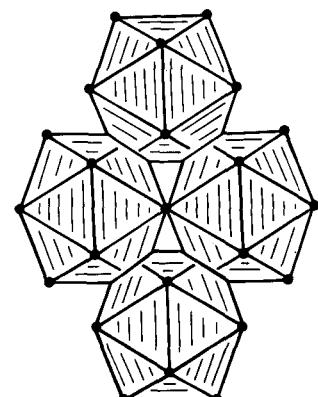


Abb. 2. Vier Ikosaeder so angeordnet, daß ein Kepler-Rhombus entsteht.

[*] Prof. S. Andersson, S. Lidin, M. Jacob

Organisk Kemi 2, Kemicentrum
Box 124
S-221 00 Lund (Schweden)

O. Terasaki
Department of Physics, Tohoku University
Aramaki Aoba, Sendai 980 (Japan)

[**] Frei nach [1, 2].

Wir möchten das Prinzip der Durchdringung an unserer einfachsten Struktur, $n = 1$ (siehe Tabelle 1), zeigen. Vier Ikosaeder sind so angeordnet, daß ihre Zentren einen Kepler-Rhombus bilden (Abb. 2). Wenn man die Länge der Ikosaederkanten gleich eins setzt, ergeben sich die Längen der kurzen und langen Diagonalen zu τ bzw. $\tau + 1$. Diese Anordnung zwingt die Ikosaeder, sich entlang der fünfzähligen Achse zu durchdringen (Abb. 3). Die Kante des Rhombus (Quasi-Gitterkonstante) berechnet sich dann zu $(\tau \sqrt{\tau^2 + 1})/2$.

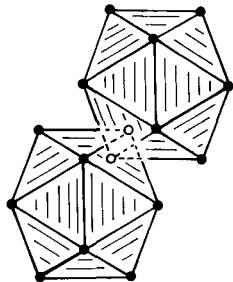


Abb. 3. Die Durchdringung der Ikosaeder, die zum Aufbau des Kepler-Rhombus in Abbildung 2 notwendig ist.

Hiermit ist die erste Grundbaueinheit gegeben. Mit der Restriktion, daß Translationssymmetrie verboten ist, kann nun der Raum durch Zuführung weiterer Ikosaeder gefüllt werden. Dabei tritt in Richtung der dreizähligen Ikosaederachsen ein neuer Durchdringungstyp auf (Abb. 4). Wenn ei-

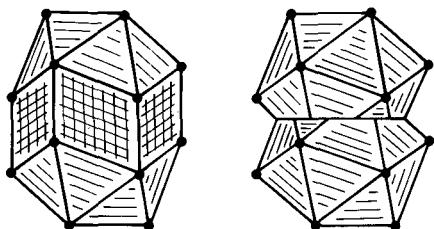


Abb. 4. Durchdringung entlang der dreizähligen Ikosaederachsen.

ne große Zahl von Ikosaedern so zusammengeführt wird, erkennt man, daß Flach- und Steilblöcke entstehen, die ebenfalls gemäß den Anpaß-Regeln verknüpft zu sein scheinen. Mit der Durchdringung gehen die meisten Ecken der

Ikosaeder verloren, doch die anfängliche Baueinheit, das Ikosaeder, prägt der ganzen Struktur eine fünfzählige Achse als Symmetrieelement auf.

Unter Verwendung der Begriffe Steil- und Flachblöcke erkennen wir in Abbildung 4 die Struktur, die schon Elswijk et al.^[7] beschrieben haben. Diese Autoren hatten auch darauf hingewiesen, daß der Steilblock den Strukturen der Laves-Phasen sehr ähnlich ist. Wir möchten dazu noch ergänzen, daß zwei über eine SpiegelEbene verknüpfte Steilblöcke eine 36atomige Einheit der hexagonalen MgZn₂-Struktur ergeben und daß der Flachblock eine achtatomige Einheit der bcc-Packung in einer Anordnung wie beim Kowalewski-Flachblock in Abbildung 1 enthält. Für die Einführung spezieller Flachblöcke besteht aber keine Notwendigkeit, denn sie werden bereits durch die Anordnung der Steilblöcke erzeugt. Anders gesagt: Alle Atome von bcc-gepackten Einheiten lassen sich mit Steilblöcken, Einheiten der MgZn₂-Struktur oder, am einfachsten, mit dem Durchdringungs-Prinzip erzeugen.

Die Schritte zum Aufbau einer Quasikristallstruktur mit Ikosaedern sind in Abbildung 5 gezeigt. Dieser Algorithmus, entwickelt für die Ableitung von Quasikristallstrukturen^[8] über das Durchdringungs-Prinzip, eignet sich in gleicher Weise für die Simulation des Wachstums von Quasikristallen. Dies gilt natürlich allgemein und kann daher auch auf Systeme mit $n = 2-4$ angewendet werden. Die Expansion τ bei $n = 1$ ergibt für den Kepler-Rhombus die in Abbildung 6 gezeigte Struktur als Baueinheit für $n = 2$. Die Abfolge entlang der fünfzähligen Achse ist nun: Durchdringung von Ikosaedern + Durchdringung von pentagonalen Prismen und Ikosaedern. Bei einem Blick entlang der zweizähligen Achse läßt sich ein Teil des WAl₁₂-Strukturtyps erkennen.

Vollständige Ikosaeder-Durchdringung an jeder Ecke des zentralen Ikosaeders führt zu einem pentagonalen Dodekaeder, dessen Kanten die Einheitslänge haben. Vollständige pentagonal-prismatische Durchdringung an jeder Ecke des zentralen Ikosaeders ergibt das Ikosidodekaeder mit Kanten der Einheitslängen für $n = 1$ und 2. Wenn sich weitere Glieder bilden, wird die Durchdringung um ein zentrales Atom entlang der zweizähligen Achse unterbrochen – so entstehen Teile der Cr₃Si- und WAl₁₂-Struktur.

Beim nächsten Glied ($n = 3$) werden die Ikosidodekaeder über Ikosaeder verknüpft (Abb. 7). Teile der WAl₁₂-Struktur bilden die dreizählige Achse, und die α -AlFeSi-Struktur bildet die zweizählige Achse. Die Strukturen für $n = 4$ haben wir bereits früher beschrieben^[5, 6]. In Tabelle 1 sind daher



*Sten Andersson wurde 1931 auf der schwedischen Insel Öland geboren. Sein Studium an der Stockholmer Universität schloß er 1963 mit der Dissertation ab. Während des Studiums war er für ein Jahr (1960) zu dem inzwischen verstorbenen A. D. Wadsley nach Melbourne gegangen. Von 1962 bis 1970 arbeitete er am Research Institute of National Defense, bis 1983 war er Dozent in Lund und wurde dort anschließend Professor für Anorganische Chemie. Von ihm gibt es etwa 140 Veröffentlichungen und ein Buch, *Inorganic Crystal Chemistry*, das er zusammen mit B. G. Hyde geschrieben hat. Er hat die Ehrendoktorwürde der Universität von Toulouse und wurde mit dem Humboldt Research Prize 1990 ausgezeichnet. Sein Hauptinteresse gilt heute der Anwendung der Differentialgeometrie und -krümmung auf die Strukturen von Festkörpern.*

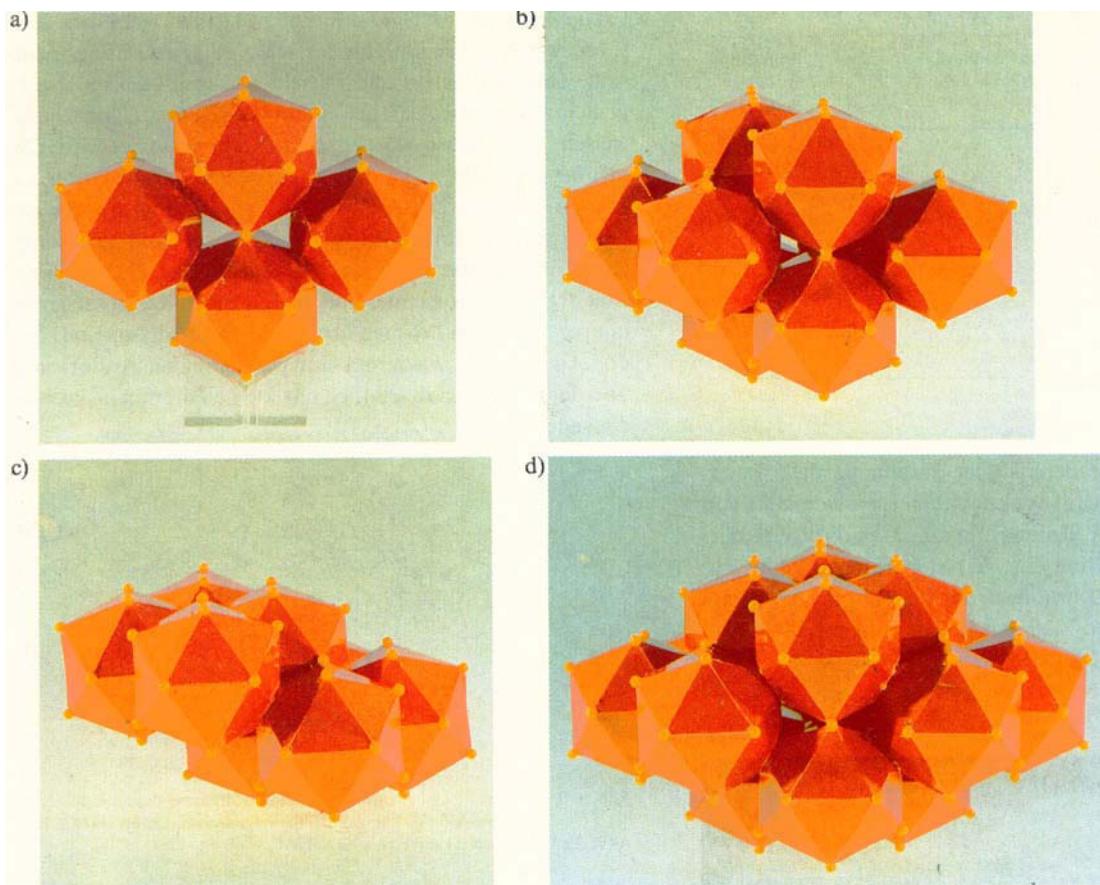


Abb. 5. Zusammenbau von Ikosaedern nach den Prinzipien der Durchdringung und des Wegfalls von Translationssymmetrie. Dabei entsteht direkt eine Anzahl bekannter Strukturen: a) Ein Kepler-Rhombus, b) zwei Kepler-Rhomben, die einen Steilblock bilden, c) zwei Kepler-Rhomben, die einen Flachblock bilden, d) zwei Steil- und zwei Flachblöcke.

für $n = 1–4$ die strukturellen und metrischen Beziehungen zusammengefaßt.

3. Beziehungen zwischen dem Modell und der Struktur von α -AlFeSi

Die Strukturen der Glieder mit $n = 3$ und 4 weisen große Ähnlichkeiten mit der Struktur der ternären intermetalli-

schen Phase α -AlFeSi auf. In unserer Beschreibung des Gliedes mit $n = 4^{[5]}$ bauten wir die Struktur aus dem kleinen Rhomben-Ikosidodekaeder und dem Icosidodekaeder auf. Später erkannten wir, daß genau mit diesen beiden Polyedern auch der Aufbau der α -AlFeSi-Struktur möglich ist, was wir nun ausführlicher erläutern möchten.

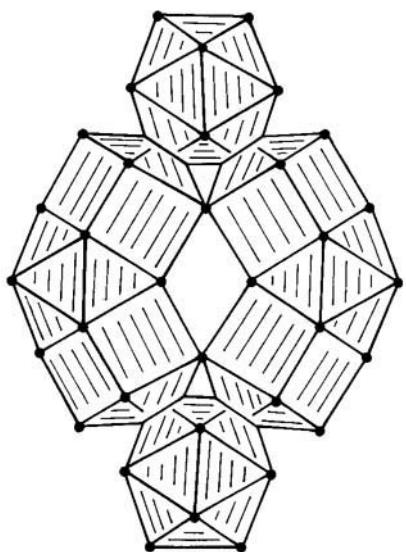


Abb. 6. Kepler-Rhombus für $n = 2$.

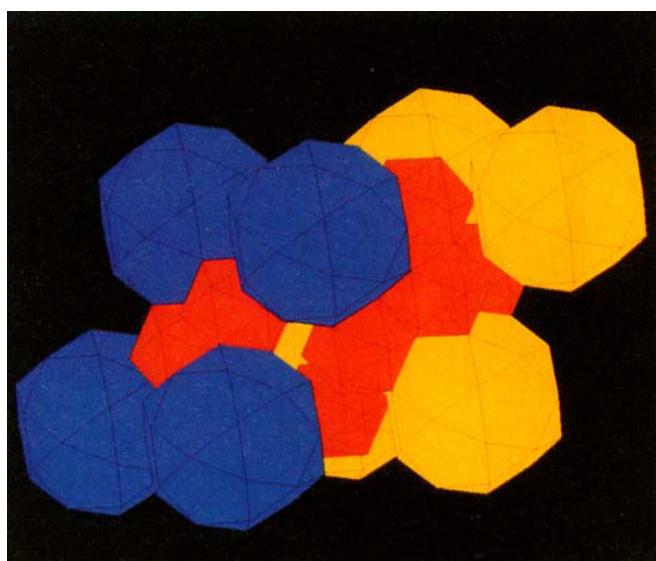


Abb. 7. Steilblock für $n = 3$.

Tabelle 1. Strukturelle und metrische Beziehungen für $n = 1-4$.

n	dreizählig Quasi- konstante	Struktur	zweizählig Quasi- konstante	Struktur	fünfzählig Quasi- konstante
1	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	bcc	τ	Cr_3Si	$\frac{\tau\sqrt{\tau^2+1}}{2}$
2	$\frac{\tau\sqrt{3}}{2}$	Cr_3Si	τ^2	WAl_{12}	$\frac{\tau^2\sqrt{\tau^2+1}}{2}$
3	$\frac{\tau^2\sqrt{3}}{2}$	WAl_{12}	τ^3	$\alpha\text{-}(\text{AlFeSi})$	$\frac{\tau^3\sqrt{\tau^2+1}}{2}$
4	$\frac{\tau^3\sqrt{3}}{2}$	$\alpha\text{-AlFeSi}$	τ^4	—	$\frac{\tau^4\sqrt{\tau^2+1}}{2}$

Cooper^[19] berichtete bereits über die nur partielle Besetzungen von Atomlagen in der kubischen Elementarzelle von $\alpha\text{-AlFeSi}$ ($a = 12.56 \text{ \AA}$, Raumgruppe $Im\bar{3}$) und folgerte daraus, daß es sich wohl um eine gemittelte Struktur handelt. Tatsächlich wird bei Zugrundelegung der Raumgruppe $Pm\bar{3}$ mit zwei verschiedenen Elementarzellen im Kristall ein chemisch vernünftigeres Modell erhalten.

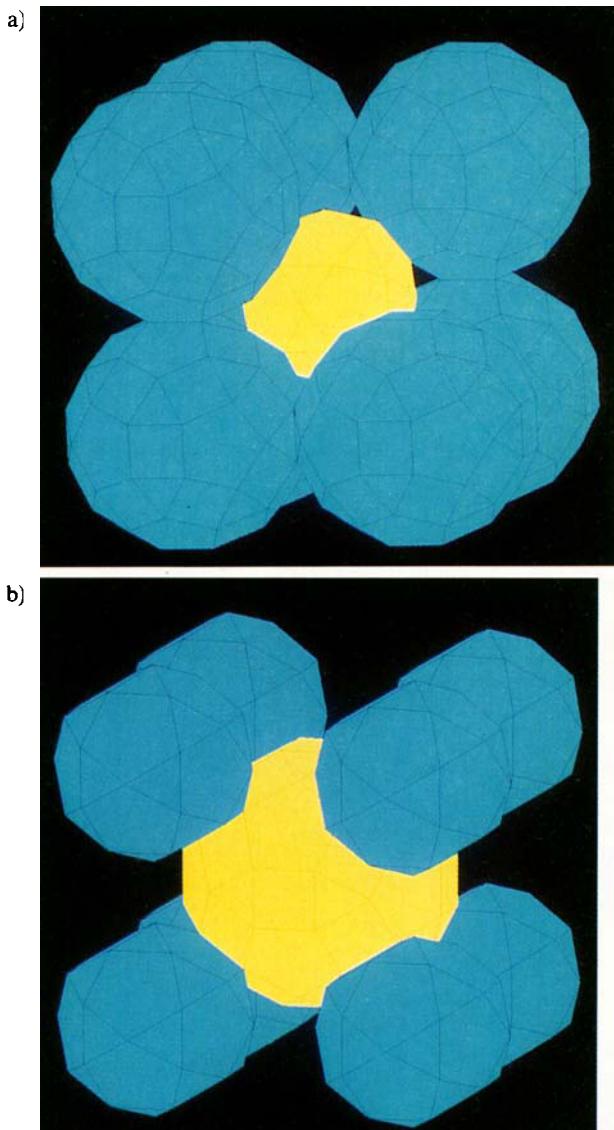


Abb. 8. Die Cooper-Strukturen I (a) und II (b).

Die Struktur von Cooper kann mit kleinen Rhomben-Ikosidodekaedern, die entlang der zweizähligen Achse gemeinsame Quadratflächen und mit einem Ikosidodekaeder eine gemeinsame Dreiecksfläche entlang der Raumdiagonale aufweisen, beschrieben werden. Seine zwei verschiedenen Elementarzellen stehen dann einfach über die Translation $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ in Beziehung (Abb. 8). In der Rechnung wurden dabei die von ihm für die beiden Elementarzellen angegebenen Koordinaten verwendet. Das kleine Rhomben-Ikosidodekaeder ergibt sich folgendermaßen: Ein zentrales Ikosaeder ist mit pentagonalen Prismen überdacht und bildet so ein Ikosidodekaeder, das wiederum mit pentagonalen Antiprismen überdacht ist, so daß letztlich das kleine Rhomben-Ikosidodekaeder resultiert (Abb. 9).

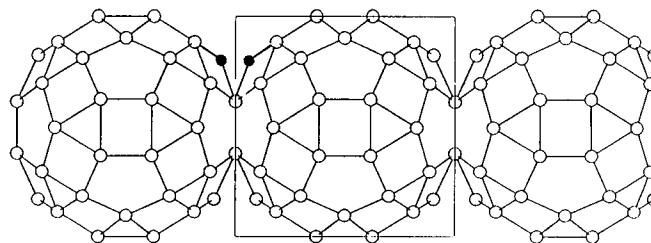


Abb. 9. Das kleine aus Al-Atomen aufgebauten Rhomben-Ikosidodekaeder in der Struktur von $\alpha\text{-AlFeSi}$. Die ausgefüllten Kreise markieren für die Lage Al(9) die Positionen im unverzerrten Polyeder.

Die für $\alpha\text{-AlFeSi}$ berechneten und gemessenen Koordinaten sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die größte Diskrepanz tritt bei Al(9) auf, zu dem es im Abstand von 2.44 \AA ein Symmetriäquivalentes Atom gibt. Der kurze Abstand der beiden Atome hat sterische Gründe. Die Tatsache, daß das kleine

Tabelle 2. Vergleich der von Cooper gemessenen mit den von uns berechneten Koordinaten von $\alpha\text{-AlFeSi}$.

Atom -lage [a]	gemessen			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
Al(3)	0.165	0.101	0	$\frac{\tau^{-2}\sqrt{3}}{4} = 0.165$	$\frac{\tau^{-3}\sqrt{3}}{4} = 0.102$	0
Al(1)	0.378	0	0	$\tau^{-2} = 0.382$	0	0
Al(5)	0.115	0.187	0.300	$\frac{\tau^{-3}}{2} = 0.118$	$\frac{\tau^{-2}}{2} = 0.191$	$\frac{\tau^{-1}}{2} = 0.309$
Al(9)	0.327	0.403	0	$\frac{\tau^{-1}}{2} = 0.309$	$\frac{\tau^2+1}{2\tau^3} = 0.427$	0
Al(11)	0.128	0.117	0.5	$\frac{\tau^{-3}}{2} = 0.118$	$\frac{\tau^{-3}}{2} = 0.118$	0

[a] Die Atomlagen Al(2), Al(4) und Al(6) werden durch die Translation $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$ aus Al(1), Al(3) bzw. Al(5) erhalten. Al(3) sind die Ikosaeder-Eckatome im Zentrum des Icosidodekaeders, Al(1) und Al(5) sowohl die Icosidodekaeder-Eckatome im Zentrum des kleinen Rhomben-Icosidodekaeders als auch „freie“ Eckatome und Al(9) sowie Al(11) die Eckatome des kleinen Rhomben-Icosidodekaeders.

Rhomben-Ikosidodekaeder gemeinsame Quadratflächen aufweist, zwingt die benachbarten Atome zweier Polyeder zu diesem kurzen Abstand – schließlich ist es ein großes Polyeder –, und die Atome müssen von den idealen Polyederpositionen abweichen. Die Standardabweichung σ ist für die Po-

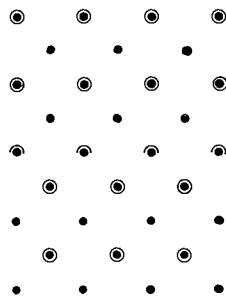


Abb. 10. Übergang zwischen zwei primitiven Strukturen – die gemittelte Struktur ist innenzentriert. Die kleinen Kreise stehen für die Icosidodekaeder, die großen für die kleinen Rhomben-Ikosidodekaeder in der Struktur von Cooper.

sition des Al(9)-Atoms entsprechend 0.02 \AA , während alle anderen σ -Werte kleiner als 0.004 \AA sind.

In Arbeiten über die Strukturen von Legierungen werden oft partiell besetzte Atomlagen angegeben. *Cooper* hat dieses Problem elegant durch die Verwendung von zwei Elementar-

zellen gelöst. Wir zeigen in Abbildung 10, wie in einem solchen Kristall Domänen auftreten können.

Eingegangen am 12. November 1990 [A 822]
Übersetzt von Dr. Walter Abriel, München

- [1] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [2] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1059.
- [3] G. Kowalewski: *Mathematica Delectans, Magische Quadrate und Magische Parkette. Der Keplersche Körper*, von Wilhelm Engelmann, Leipzig 1921.
- [4] D. Levine, P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 2477.
- [5] S. Lidin, S. Andersson, J.-O. Bovin, J.-O. Malm, O. Terasaki, *Acta Crystallogr. Sect. A* 45 (1989) FC33.
- [6] S. Lidin, J.-O. Malm, S. Andersson, J.-O. Bovin, O. Terasaki in: *Colloque Quasicristaux, Orsay 1990*, S. 83.
- [7] H. B. Elswijk, I. T. M. de Hosson, S. van Smalen, J. L. de Boer, *Phys. Rev.* 38 (1988) 1681.
- [8] S. Lidin, M. Jacob, unveröffentlicht.
- [9] M. Cooper, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 1106.

WUT ZUR LÜ KE

**Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem
neuesten Stand mit einem persönlichen
Abonnement!**

Anruf oder Fax genügt

VCH

Tel. (06201) 602216, Fax (06201) 602328
Postfach 101161, D-6940 Weinheim