

Přehledný referát

PARAKRYSTALY

JAROSLAV FIALA

Ústřední výzkumný ústav ŠKODA, 316 00 Plzeň

Věnování: Ing. Slavomíru Ďurovičovi, CSc., na počest jeho celoživotní práce v oblasti polytypismu a jako výraz vděčnosti autora, který byl k sepsání tohoto článku podněten S. Ďurovičem v souvislosti s pracemi na české a slovenské krystalografické terminologii.

KRYSTALY A JEJICH NEDOKONALOST

Dne 19. března 1990 se v časopisu Current Contents of the Physical, Chemical and Earth Sciences objevila zpráva [1] o velkém ohlasu knihy Hosemanna a Bagchiho "Direct Analysis of Diffraction by Matter" [2]. Tato monografie pojednává o parakrystalech a poruchách ideální krystalové struktury a skutečnost, že od svého vydání v roce 1962 byla citována celkem 775-krát, svědčí o tom, jak jej problematika parakrystalinity a defektů krystalové struktury závažná.

Pravidelnost a symetrie vnějšího vzhledu krystalů inspirovala přestavy o pravidelnosti atomové struktury prvních látek ještě dávno před tím, než ji bylo možno pomocí rentgenových paprsků experimentálně prokázat. Po objevu difrakce Röntgenova záření v roce 1912 se záhy nashromáždilo mnoho informací o krystalických strukturách látek. Potvrdilo se, že pravidla, podle nichž jsou stavební součásti ve struktuře krystalů uspořádány, jeví pozoruhodnou symetrii, ještě mnohem bohatší nežli je symetrie morfolo- gická. Současně se však také zjistilo, že reálná struktura, tj. skutečné uspořádání atomů v krystalech, a to i v krystalech s velmi pěkně vyvinutými vnějšími tvary, jeví řadu nepravidelností a odchylek od těchto zákonů, a že mnohé tuhé látky mají strukturu, jež je jenom málo pravidelná a blíží se svým charakterem spíše struktuře kapalin.

Pravidelnost je nepochybně rozhodujícím rysem vnitřní struktury krystalických látek, ale tato pravidelnost není absolutní. Je jenom přibližná a to označení "přibližná" v sobě zahrnuje řadu aspektů, o nichž chceme v předkládaném článku referovat. Velký význam odchylek od ideální krystalové struktury si uvědomil už Max von Laue, objevitel difrakce rentgenového záření na krystalech, který ve 3. vydání své knihy "Roentgenstrahlinterferenzen" [3] píše "es ist sogar, man konnte fast sagen, eine neue Wissenschaft entstanden über die Kristallbaufehler und ihre Folgen". A tato závažnost vyvstane ještě naléhavěji, když chápeme celou otázku v kontextu materiálové technologie a krystaly jenom jako jednu

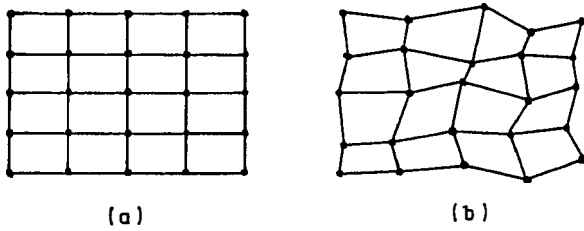
skupinu látek, s relativně pravidelnou vnitřní strukturou, mezi ostatními materiály, jejichž struktura je méně pravidelná. Přitom odchylky od ideální krystalové struktury jsou důležitým faktorem, jež spolu- určuje vlastnosti materiálů.

CO JSOU TO VLASTNĚ PARAKRYSTALY

K pojmenování látek, jejichž vnitřní struktura pokulhává za dokonalostí ideálních krystalů, se užívá povšechné označení "parakrystal". Ve Websterově slovníku čteme: "Paracrystal = a solid body with less than the three-dimensional order characteristic of a true crystal" [4].

Vedle tohoto obecného pojetí se však někdy pojímům "parakrystal" a "parakrystalinita" přisuzuje ještě jiný, zvláštní (užší) smysl. Tak například u organických polymerů rozumí někteří badatelé parakrystalinitou podíl amorfni (neuspořádané) fáze ve směsi s krystalickou (uspořádanou) složkou [5]. R. 1933 začal Rinne používat název "parakrystal" také pro mezofáze, (kapalné krystaly) [6]. Toto označení se vžilo a dodnes se tu a tam používá [7]. Odráží skutečnost, že struktura kapalných krystalů představuje určitý kompromis mezi pravidelným uspořádáním molekul, jak je nalézáme u krystalů, a náhodným, nepravidelným uspořádáním stavebních součástí u látek amorfni.

Rolf Hosemann zasvětil celý svůj život zkoumání struktury "nedokonale krystalických" látek difrakčními metodami. Zabýval se především organickými polymery a koloidy a odvodil, jaká musí být struktura těchto látek, aby difraktovaly (rtg záření, elektrony nebo neutrony) tak, jak to bylo v laboratořích změřeno. Svůj model nazval r. 1950 "parakrystalem" [8, 9]. Další práce prokázaly, že nejen polymery a koloidy, ale prakticky všechny pevné látky jsou složeny z těchto parakrystalů (mikroparakrystalů), které se od sebe liší pouze kvantitativně hodnotou jistých parametrů, jež strukturu té které látky číselně specifikují. Tak bylo popsáno jak se konkrétně liší struktura reálných pevných látek od



Obr. 1. Schematické znázornění struktury krystalu (a) a parakrystalu (b) ve dvojrozměrném prostoru; uzly sítě představují jednotlivé atomy.

ideálních krystalů v kategoriích velice obecného a univerzálního Hosemannova modelu parakrystalu.

HOSEMANNOVO POJETÍ PARAKRYSTALU

Na rozdíl od ideálního stavebního principu krystalů – přísné poziční periodicity, je způsob vzájemného uložení “nejbližších sousedů” (buněk, molekul, atomů) ve struktuře parakrystalu podle Hosemannova pojetí [8, 9, 2, 10, 11] v zásadě stochastický. To znamená, že se mění v určitých mezích, když přecházíme od jednoho páru sousedních motivů k druhému (obr. 1). I když tyto odchylky nejsou velké, kumulují se, přejdeme-li od “nejbližšího souseda” ke 2., 3. a 4. sousednímu motivu, takže poloha n -tého motivu vzhledem k výchozímu (“nultému”) motivu bude už pak náhodná. Zatímco struktura (ideálního) krystalu je “globálně” periodická, jeví struktura parakrystalu přibližnou periodicitu jen lokálně, do určité vzdálenosti od (libovolného) uvažovaného atomu.

Označíme-li jako $h(x)dx$ resp. $h_1(x)dx$ pravděpodobnost toho, že vzdálenost mezi nejbližšími sousedy podél určitého směru x leží v intervalu $(x, x+dx)$, a jejich průměrnou vzdálenost jako a , pak

$$\int_0^{\infty} h(x) dx = 1,$$

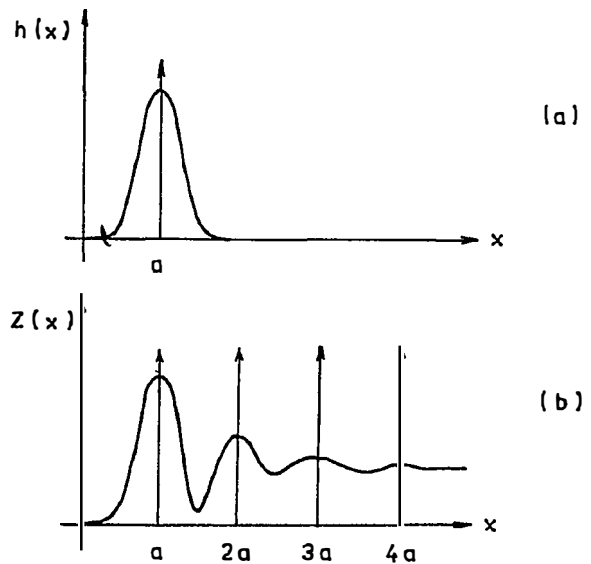
$$\int_0^{\infty} (x-a) h(x) dx = 0.$$

(První integrál vyjadřuje skutečnost, že sečtením pravděpodobností $h(x)$ pro všechna nezáporná x dostaneme jedničku jakožto pravděpodobnost jistého jevu. Úpravou druhého integrálu dostaneme známý vztah

$$\int_0^{\infty} xh(x) dx = a \int_0^{\infty} h(x) dx = a \times 1 = a$$

pro aritmetickou střední hodnotu vzdálenosti x mezi nejbližšími sousedy). Hustota pravděpodobnosti pro vzdálenost druhých sousedů je

$$h_2(x) = \int_0^{\infty} h(y) h(x-y) dy = h * h(x),$$



Obr. 2. Rozdělení $h(x)$ vzdáleností nejbližších sousedů (a) a párová distribuční funkce $Z(x)$ strukturních motivů (b) jednorozměrného parakrystalu. Ideální krystal je mezním případem parakrystalu s přísně periodickou strukturou, pro který $h(x) = \delta(x-a)$ a $Z(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x-na)$ (šípky znázorňují δ -funkce).

pro n -té sousedy pak činí

$$h_n(x) = \frac{h * h * \dots * h(x)}{n - \text{krát}}$$

Párová distribuční funkce (autokorelační funkce) strukturních motivů $Z(x)$ má tvar

$$Z(x) = \delta(x) + \sum_{n=1}^{\infty} h_n(x) + \sum_{n=1}^{\infty} h_n(-x);$$

vyjadřuje pravděpodobnost $Z(x)dx$ toho, že ve vzdálenosti $\xi \in (x, x+dx)$ od (libovolného) daného strukturního motivu se nalézá nějaký jiný motiv struktury parakrystalu. Maxima, popisující rozdělení vzdáleností nejbližších sousedů, druhých sousedů, třetích sousedů atd., jež svou superpozicí autokorelační funkci vytvářejí, jsou čím dále tím širší a méně výrazná, až posléze splynou v jedinou konstantní hodnotu – jakákoli zákonitost v uspořádání na dálku vymizí. Je to znázorněno na obr. 2 a také v tabulce I, kde jsme za hustotu pravděpodobnosti pro vzdálenost nejbližších sousedů položili

$$h(x) = K \exp \left[-\pi K^2 (x-a)^2 \right]$$

Parametr K vyjadřuje stupeň uspořádanosti struktury: čím menší je K , tím je variabilita

$$s = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h(x) dx}{\max[h(x)]} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h(x) dx}{h(a)} = \frac{1}{K}$$

Tabulka I

Rozdělení vzdáleností $h_n(x)$ n -tých nejbližších sousedů a integrální šířka s_n tohoto rozdělení jakožto charakteristika jeho variability

n	$h_n(x)$	s_n
1	$K \times \exp[-\pi K^2 (x - a)^2]$	$1 \times K^{-1}$
2	$\frac{K}{\sqrt{2}} \times \exp\left[-\pi \frac{K^2}{2} (x - 2a)^2\right]$	$\sqrt{2} \times K^{-1}$
3	$\frac{K}{\sqrt{3}} \times \exp\left[-\pi \frac{K^2}{3} (x - 3a)^2\right]$	$\sqrt{3} \times K^{-1}$
...
n	$\frac{K}{\sqrt{n}} \times \exp\left[-\pi \frac{K^2}{n} (x - na)^2\right]$	$\sqrt{n} \times K^{-1}$

rozdělení $h(x)$ vzdáleností mezi nejbližšími sousedy větší, tím hůře je struktura uspořádána; naopak, pro velké hodnoty K přejde Gaussovo rozdělení $h(x)$ v Diracovu distribuci $\delta(x)$

$$\lim_{K \rightarrow \infty} h(x) = \lim_{K \rightarrow \infty} K \exp[-\pi K^2 (x - a)^2] = \delta(x - a)$$

s nulovou variabilitou. Autokorelační funkce strukturních motivů je pak tvořena nekonečnou periodickou soustavou δ -pík

$$\lim_{K \rightarrow \infty} Z(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na)$$

a Hosemannův parakrystal v tomto mezním případě ($K = \infty$) nabude ideální krytalovou strukturu (srovnej obr. 2).

Směrová distribuce $I(b)$ intenzity záření (kinematicky) difraktovaného libovolnou strukturou je obecně určena Fourierovou transformantou autokorelační funkce $Z(x)$ prostorového rozložení jednotlivých stavebních motivů této struktury

$$I(b) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} Z(x) \exp[-2\pi i b x] dx$$

Pro difrakci na (nekonečném jednorozměrovém) parakrystalu tedy máme

$$I(b) \propto 1 + \sum_{n=1}^{\infty} H^n(b) + \sum_{n=1}^{\infty} [H^*(b)]^n,$$

kde

$$H(b) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x) \exp[-2\pi i b x] dx$$

a $H^*(b)$ je funkce komplexně sdružená k $H(b)$. Položíme-li

$$h(x) = K \exp[-\pi K^2 (x - a)^2],$$

pak

$$H(b) = \exp\left[-2\pi i a b - \pi \frac{b^2}{K^2}\right]$$

a

$$I(b) \propto \frac{1 - \rho^2}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos 2\pi a b},$$

přičemž

$$\rho = \exp\left[-\pi \frac{b^2}{K^2}\right] = \exp[-2\pi^2 b^2 \Delta^2]$$

a

$$\Delta^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 h(x) dx = \frac{1}{2\pi K^2}$$

je rozptyl vzdáleností nejbližších sousedů. Difraktogram parakrystalu je tvořen soustavou rozšiřujících se reflexí viz obr. 3.; (integrální) šířka h -tého z nich jest

$$\delta b = \frac{1}{a} \left(\pi h \frac{\Delta}{a}\right)^2;$$

v případě, že parakrystal má konečnou velikost (konečný počet N strukturních motivů), platí

$$\delta b = \frac{1}{a} \left[\frac{1}{N} + \left(\pi h \frac{\Delta}{a}\right)^2 \right]. \quad (1)$$

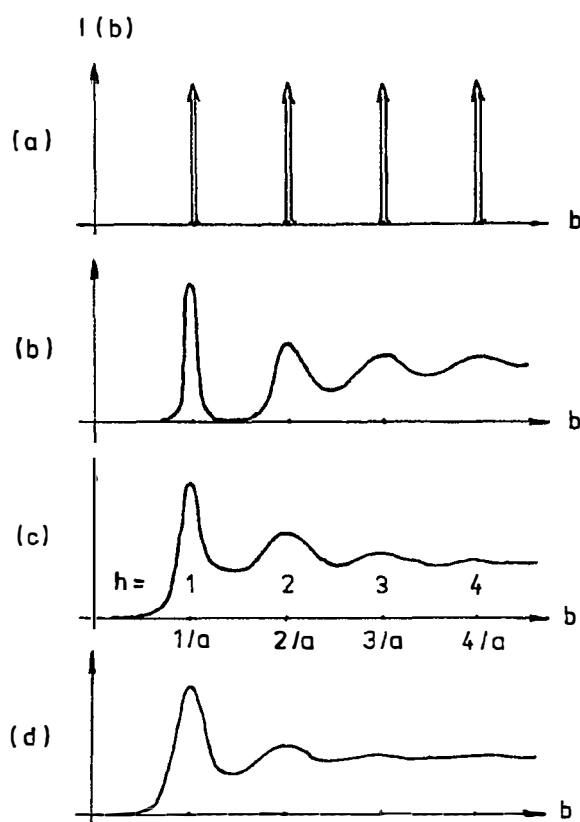
Podle hodnoty distorzního parametru

$$g = \frac{\Delta}{a} \quad (2)$$

se mění charakter difraktogramu a Hosemannův model je takto schopen postihnout široké spektrum látek od ideálních krystalů až k materiálům amorfním: "Like Dante ... descends from the heaven of perfect crystalline order, through the purgatory of random displacements to the hell of utter chaos" – jak říká M.F. Perutz v předmluvě k Vajnštejnově monografii [12].

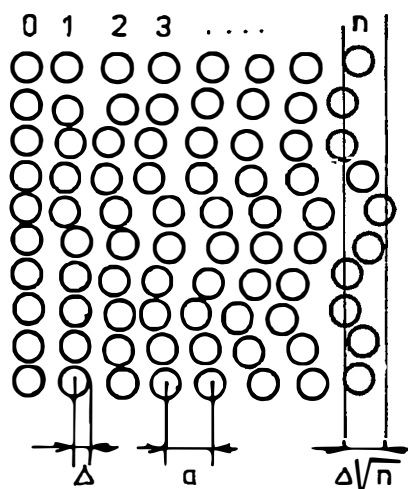
PARAKRYSTALICKÝ MODEL NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURY MATERIÁLŮ

Mnohé rozborů přesvědčivě prokázaly, že Hosemannův model dokonale vysvětluje vzhled difraktogramu nejrůznějších organických polymerů [13, 12,



Obr. 3. Difrakce na jednorozměrném parakrystalu, ve kterém je střední vzdálenost nejbližších strukturálních motivů a a stupeň distorze g (h je řád reflexe): (a) $g = 0$ - ideální krystal; (b) $1\% < g < 5\%$ - organické polymery; (c) $6\% < g < 10\%$ - taveniny, skla; (d) $g > 10\%$ - amorfni látky.

5, 14 - 37], biologických materiálů [38, 39], grafitu [40, 41], kovů a slitin [42], skel [43 - 45], iontových krystalů [46], koloidů [47] a katalyzátorů [48 - 53]. Není to však jenom analýza difrakce rtg záření, elektronů a neutronů rozmanitými materiály, ale také elektronová mikroskopie, která dokazuje, že "stavebními buňkami" struktury většiny kondenzovaných látek jsou parakrystalové [54 - 57]. Parakrystalická struktura pak zásadním způsobem ovlivňuje vlastnosti příslušných materiálů resp. propůjčuje jim právě ty vlastnosti, jež jsou pro jejich funkci v technice a v přírodě rozhodující. Příkladem může být železo, které se používá jako katalyzátor při výrobě čpavku přímou syntézou: Reakcí se z magnetitu s příměsí asi 3% Al_2O_3 vyrobí α -Fe s endotaktickými molekulárními inkluzemi Al_2FeO_4 jež způsobují parakrystalické distorze, jakési kanály a štěrbiny, které podstatně zvětšují specifický povrch železa, zvyšují jeho reaktivitu a stabilizují jeho strukturu vůči sinterování při vysoké teplotě (kolem 500°C) při níž syntéza čpavku probíhá. Apatit v kostech může

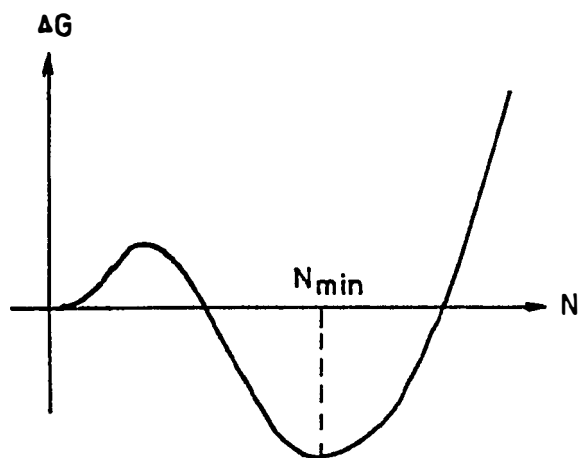


Obr. 4. Parakrystalické fluktuace polohy strukturálního motivu se zvětšují s odmocninou počtu sousedů, které ten motiv oddělují od dané referenční pozice.

plnit účinně svou biologickou úlohu řízení výměny vápníkových iontů jen díky tomu, že je tvořen parakrystal. Mechanické vlastnosti lidských vlasů jsou citlivé na změny parakrystalické struktury aktinu, proteinu, který se nachází ve vlasech ... To vše akcentuje zásadní význam pojetí mikroparakrystalinity jako univerzálního modelu nadmolekulární struktury látek v kondenzovaném agregátním stavu [58], jež adekvátně vysvětluje jejich vlastnosti.

Příčinou parakrystalinity jsou dislokace, které narušují, "pořádek na dálku" [59]. Pozičně periodická struktura ideálního krystalu je těmito lineárními poruchami rozdrobena na bloky, oblasti, jež jsou strukturálně nekoherentní, to znamená, že vzájemná poloha strukturálních motivů ve dvou blocích je zcela náhodná [60, 3]. Ale sniž v rámci jednoho bloku ("mezi dvěma dislokacemi") nejsou strukturální motivy uloženy zcela pravidelně. V důsledku kolektivního účinku všech okolních dislokací dochází totiž k jisté nepravidelnosti i v rozložení blízkých sousedních motivů (k narušení "pořádku na blízko") a tato nepravidelnost je tím větší, čím více jsou motivy od sebe vzdáleny. Ztráta strukturální koherence se tedy neděje náhle (skokem), ale postupně s narůstající vzdáleností, jak to popisuje Hosemannův model struktury parakrystalu.

Když parakrystal roste (např. z taveniny) a zvětšuje se, distorze se kumulují a pnutí, jež v důsledku toho vzniká, ovlivňuje energetickou bilanci tím výrazněji, čím je mikroparakrystal větší. Je-li střední fluktuace vzdálenosti mezi nejbližšími sousedy Δ , pak pro vzdálenost mezi sousedy, které odděluje n jiných motivů, činí fluktuace už $\Delta\sqrt{n}$ (obr. 4). Energie vzniklá tangenciální deformací v n -té uzlové rovině



Obr. 5. Volná entalpie ΔG_V kubického parakrystalu s N^3 strukturními motivy.

(100) kubického parakrystalu s N^3 strukturními motivy bude úměrná kvadrátu fluktuace $\Delta^2 n$ a počtu motivů v rovině N^2 . Pro celý parakrystal dostáváme pak distorzní entalpii integrací

$$\Delta G_P = 3 \int_{n=0}^N AN^2 \Delta^2 n dn = \frac{3}{2} AN^4 a^2 g^2,$$

kde A je konstanta úměrnosti, a střední vzdálenost nejbližších strukturních motivů a

$$g = \frac{\Delta}{a}$$

distorzní parametr (2). Distorzní energie parakrystalu tedy opravdu výrazně roste s jeho velikostí. Celková entalpie

$$\Delta G = 6N^2 a^2 \sigma + N^3 a^3 \Delta G_V + \frac{3}{2} AN^4 a^2 g^2$$

(σ je specifická povrchová energie a $\Delta G_V < 0$ je tvorná entalpie jednotkového objemu) nabude minima při

$$N = N_{\min} = -\frac{\Delta G_V a}{4Ag^2} \times \left[1 + \sqrt{1 - \frac{32A\sigma g^2}{a^2 (\Delta G_V)^2}} \right], \quad (3)$$

jež definuje rovnovážnou velikost parakrystalu (obr. 5). Po jejím dosažení se růst parakrystalů zastavuje, neboť nahromaděná distorzní energie (spolu s energií povrchovou) vyčerpá hnací sílu růstu, reprezentovanou exotermním příspěvkem objemové entalpie $N^3 a^3 \Delta G_V$. Relativní fluktuace vzdáleností mezi dvěma rovnoběžnými stěnami, které vymezují takový parakrystal, je $g\sqrt{N} = \Delta\sqrt{N}a^{-1}$. Jak N (velikost mikroparakrystalů), tak g (jejich distorze) byly

určeny pro velké množství různých látek na základě změření úhlové závislosti šířky jejich difrakčních maxim (1) a bylo zjištěno, že pro naprostou většinu materiálů (keramika, křemenné sklo, polovodiče, iontové krystaly, kovy a slitiny, grafit, organické polymery, katalyzátory) činí relativní nerovnost ("hrbolatost") povrchu mikroparakrystalů $g\sqrt{N}$ asi 15%. Toto empirické pravidlo $g\sqrt{N} = \text{konstanta}$ ($0,15 \pm 0,05$) [61, 62] vyjadřuje nový zákon fyziky pevných látek, jenž byl objeven právě v souvislosti se studiem nedokonale krystalických látek a s formulací Hosemanova modelu jejich struktury. Plný význam tohoto zákona a jeho další mikrostrukturní souvislosti (tak např. z rovnice (3) vyplývá, že veličina

$$\frac{\Delta G_V a}{4A} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{32A\sigma g^2}{a^2 (\Delta G_V)^2}} \right] = g^2 N$$

má být pro všechny pevné látky přibližně konstantní) nejsou ještě probádány.

Příčinou parakrystalinity, tedy rozrušení "pořádku na dálku", mohou být nejen dislokace, které se generují při růstu (z taveniny nebo plynné fáze), ale také záření (například bombardování urychlenými ionty či expozice v jaderném reaktoru) nebo mechanická deformace, difuze a fázové transformace. Kombinací těchto tří posledně jmenovaných procesů může dojít až k úplné amorfizaci krystalických látek ("solid-state amorphization" – moderní technika výroby kovových skel [63, 64]). Takto se též vysvětluje superplasticita keramických materiálů [65, 66], jež je dalším technologicky významným a perspektivním jevem podmíněným parakrystalinitou.

PARAKRYSTALINITA KAPALNÝCH KRYSTALŮ

Kapalné krystaly [67] jsou látky, které již svým názvem vyjadřují, že jsou jakýmsi hybridem mezi krystaly – ideálně pravidelnou vnitřní strukturou – a kapalinou – strukturou, jež jakoukoli pravidelnost postrádá. Friedel je nazývá mezofázemi [68] a Rinne dokonce přímo parakrystaly [6]. "Parakrystalinitost těchto parakrystalů" (nepravidelnost vnitřní struktury kapalných krystalů) je specificky anizotropní: v určitém směru (resp. v určitých směrech) jsou molekuly uspořádány pravidelně, jako v krystalech, v jiném směru (resp. směrech) tak nepravidelně jako v kapalině. Je to způsobeno výraznou anizotropií tvaru molekul, které jsou u většiny kapalných krystalů lineární (kalamitické, tj. nematické, smectické a cholesterické mezofáze) nebo destičkovité (diskotické kapalné krystaly), či výraznou anizotropií vazby těchto molekul (mezofáze pyramidální, kolumnární, stýlické a fazmidické) [69 – 76].

V Hosemannově modelu jsou kapalné krystaly popsány tenzorovým distorzním parametrem

$$g_{ik} = \frac{\Delta_{ik}}{a_i}; \quad i, k = 1, 2, 3$$

kde a_i je střední hodnota vzdálenosti nejbližších sousedů ve směru a_i a Δ_{ik} je střední fluktuace průmětu radiusvektoru a_i do směru a_k .

PARAKRYSTALY A KVAZIKRYSTALY

R. 1984 se objevila první zpráva o látkách, jejichž struktura není vytvořena periodickým opakováním jediné základní buňky, jako je tomu u krystalů, ale kvaziperiodickým uspořádáním několika (minimálně dvou) buněk [77]. Tento stavební princip umožňuje, aby nové látky – jimž se začalo říkat kvazikrystaly – jevily symetrii, která je u krystalů nemožná – aby např. měly pětičetnou osu symetrie [78 – 85]. Struktura kvazikrystalů je mnohem méně pravidelná než struktura krystalů (namísto periodicity kvaziperiodicity, oproti jediné základní buňce několik základních buněk) a podle obecného Webstrova pojetí [4] bychom vlastně měli chápat kvazikrystaly jako zvláštní druh parakrystalů. A to je také v souladu s nenahodnějšími názory na podstatu kvazikrystalinity [86]. Ostatně název “kvazikrystal” používali v minulosti někteří badatelé jako synonymum pro parakrystaly [87 – 89]. Po roce 1984 se však jménem “kvazikrystaly” označují právě jenom ony nové látky, pro jejichž strukturu je specifické kvaziperiodické uspořádání několika základních buněk.

Že kvazikrystaly byly od samého počátku pojímány jenom jako určitá nepravidelnost, odchylka od standardního, krystalického pořádku, to se projevilo už tím, že se o nich mlčky předpokládalo, že jejich existence je jenom časná, že jsou to látky nestabilní. Nejnovější teoretické rozborů však prokázaly mimo jakoukoli pochybnost, že základní stav systémů částic, jež na sebe působí silami krátkého dosahu, při absolutní nule může být kvazikrystalický [90 – 93]. Tak byl prolomen letitý “monopol krystalického řádu”, o němž se tradovalo – aniž by to někdy někdo dokázal – že je jediným možným základním stavem: “non crystalline equilibrium materials such as quasicrystals ... are not aberrations, but rather should be expected” [94]. Nicméně je skutečností, že většina látek při snižování teploty ke krystalickému stavu konverguje, a proto je třeba vysvětlit proč se u kvazikrystalických látek prosadí určitý nepořádek, stav, jenž je mnohem méně uspořádaný než jak je tomu u krystalů.

Důvodem je konkurence mezi vzájemně protikladnými požadavky, které na uložení atomů klade jednak pořádek na blízko, jednak pořádek na dálku [95 – 97]. Pořádek na blízko, který lze u mnoha tavenin a skel velmi dobře popsat modelem tuhých koulí, obsahuje řadu motivů, jež jsou různými fragmenty ikosaedru. Ikosaedrická konfigurace má totiž v porovnání s jistými způsoby uspořádání nejnižší energii. Když však tavenina tuhne, ikosaedrické zárodky rostou a stávají se energeticky nevýhodné. Ani ikosaedr složený z pouhých 13 atomů (stejně velkých koulí)

není totiž dokonalý. Mezi 12 atomy, které tvoří jeho povrch, zůstanou malé mezery, takže každý atom je od svých sousedů na povrchu asi o 5% dále než od středového atomu ikosaedrického klastru. To zvyšuje energii skutečné konfigurace v porovnání s ideální ikosaedrickou konfigurací, jež je z geometrických důvodů nedosažitelná. A když začneme snižovat teplotu taveniny a zárodky porostou, budou mezery v nově “nabalených” povrchových vrstvách stále širší a specifická energie klastrů se bude zvětšovat. Posléze se stane větší nežli například u kubické či hexagonální konfigurace, která se při dalším tuhnutí taveniny prosadí; neboť její specifické energie je konstantní a při růstu zárodku se – na rozdíl od specifické energie ikosaedrických klastrů – nezvětšuje. Takto, periodickým opakováním příslušné základní buňky pak vyroste krystal, kubický, hexagonální nebo jiný. Někdy však – podle chemického složení a způsobu tuhnutí – se lokální ikosaedrická struktura zachová a při růstu klastrů se na místa vakancí, jež na jejich povrchu vznikají, dosazují další atomy. Dokonalý ikosaedr je tvořen 20 čtyřstěny; každý čtyřstěn – to jsou čtyři atomy, stejně velké dotýkající se koule. Každá hrana resp. vazba je společná pěti čtyřstěnům. Reálné ikosaedrické klastry jsou složené z mírně deformovaných čtyřstěnů; většina vazeb je sice opět sdílena pěti čtyřstěny, ale část jenom čtyřmi. A aby se vyplnily mezery, jež při růstu ikosaedrických klastrů vznikají, musí být asi 10% vazeb sdíleno šesti čtyřstěny (obr. 6). Všechny šestičetné a čtyřčetné vazby se ve struktuře uspořádají podél čar, jež nazýváme disklinace [98, 99]. Disklinace, ve kterých jsou shromážděny veškeré odchylky od ikosaedrického pořádku na krátkou vzdálenost, tvoří rozhraní, jakési “spáry”, jimiž jsou od sebe odděleny jednotlivé stavební buňky. Buňky jsou klencové, dvou typů a jejich aperiodické uspořádání (definované disklinacním síťovím) má ikosaedrickou symetrii. Takto vznikne ikosaedrický kvazikrystal.

Cenou za rozšíření lokální ikosaedrické symetrie růstových zárodků na celý makroskopický kvazikrystal je tedy dalekosáhlá rekonstrukce vnitřní struktury. K té zpravidla za obvyklých podmínek chlazení nemůže dojít, a proto je kvazikrystalický stav mnohem spíše výjimkou než pravidlem; proto byly kvazikrystaly zpozorovány až v roce 1984. Uspořádání základních buněk, jež tvoří strukturu kvazikrystalu, není periodické ale kvaziperiodické, což znamená, že okolí každé buňky je jiné, podle toho kde se nachází. Aby celková struktura kvazikrystalu byla rovnovážná, to znamená, aby okolí každého atomu bylo ve všech buňkách stejné, musí při růstu kvazikrystalu dojít k hromadným přesunům atomů na dlouhé vzdálenosti. Pokud se všechny tyto přesuny neuskuteční – a až na malé výjimky [100, 101] se to opravdu nestihne – budou se ve struktuře hromadit

jak jsme se o tom zmínili na začátku této kapitoly, látkami parakrystalickými.

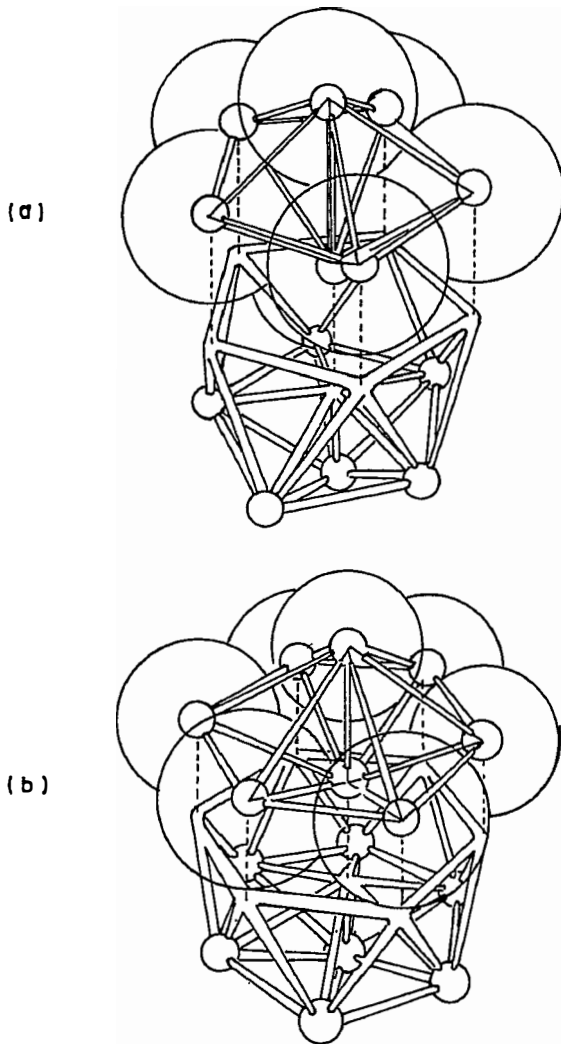
"PARA" ZNAMENÁ "PROTI"?

Za 80 let, které uplynuly od objevu difrakce rentgenových paprsků, jež v roce 1912 přinesla poprvé přesvědčivý důkaz o pravidelnosti struktury krystalů, bylo shromážděno o krystalech a o jejich struktuře mnoho informací. Mimo jiné bylo zjištěno, že pravidelnost struktury krystalů není dokonalá. Že se – přísně vzato – v přírodě žádný opravdu dokonalý krystal vlastně nevyskytuje a to, co v reálném světě nalézáme, že jsou jenom parakrystaly – "nedokonalé krystaly".

Parakrystaly má tedy smysl chápat spíše jako realizaci ideálu představovaného dokonalou krystalovou strukturou nežli jeho protiklad. A jak jsme se to pokusili stručně nastínit, může parakrystalinita, tj. odchylnost od pravidelné krystalové struktury, nabývat velké rozmanitosti výrazů. Svět parakrystalů je mnohem bohatší, pestřejší a složitější než teorie ideální krystalové struktury [104].

Literatura

- [1] Hosemann R., Bagchi S.N.: *Current Contents of the Physical, Chemical and Earth Sciences* 30, No. 12, 16 (1990).
- [2] Hosemann R., Bagchi S.N.: *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North Holland, Amsterdam 1962.
- [3] Laue M.: *Röntgenstrahlinterferenzen*, 3. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1960.
- [4] *Webster's Third New International Dictionary of the English Language Unabridged*, Springfield, Massachusetts 1968.
- [5] Kakudo M., Kasai N.: *X-ray Diffraction by Polymers*, Elsevier, Amsterdam 1972.
- [6] Rinne F.: *Transact. Faraday Society* 29, 1016 (1933).
- [7] Stephen M.J., Straley J.P.: *Reviews of Modern Physics* 46, 617 (1974).
- [8] Hosemann R.: *Z. Phys.* 128, 1 (1950).
- [9] Hosemann R.: *Z. Phys.* 128, 465 (1950).
- [10] Hosemann R.: *Z. Phys.* 127, 16 (1949).
- [11] Hosemann R.: *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* 24, 142 (1951).
- [12] Vainshtein B.K.: *Diffraction of X-rays by Chain Molecules*, Elsevier, Amsterdam 1966.
- [13] Mitra G.B., Mukherjee P.S.: *Polymer* 21, 1403 (1980).
- [14] Alexander L.E.: *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley and Sons, New York 1969.
- [15] Mitra G.B., Mukherjee P.S.: *J. Appl. Cryst.* 14, 421 (1981).
- [16] Mukherjee P.S., Mitra G.B.: *Polymer* 24, 525 (1983).
- [17] Hosemann R., Hentschel M.: *Cellulose Chem. Technol.* 19, 459 (1985).
- [18] Lindenmeyer P.H., Hosemann R.: *J. Appl. Phys.* 34, 42 (1963).
- [19] Grobelny J., Sokol M., Turska E.: *Polymer* 25, 1415 (1984).



Obr. 6. Konfigurace atomů v kondenzovaném aglomerátu částic lze chápat jako těsné uspořádání mírně deformovaných čtyřstěnů, jež sdílejí společné vazby. Většina vazeb je společná pro pět čtyřstěnů (a), které dohromady tvoří fragment ikosaedru. Aby se vyplnily mezery, jež v sestavě takových ikosaedrů nakonec vždycky zůstanou, musí být některé vazby sdíleny šesti čtyřstěny (b), které dohromady tvoří fragment tělesa, jež je podobné ikosaedru, ale má šestičetnou osu symetrie.

mikropnutí [102, 103, 84, 78, 85] obdobně jako distorzemi v Hosemannově parakrystalu. Tato mikropnutí limitují růst koherentních oblastí a místo monokvazikrystalu dostaneme agregát mikroparakvazikrystalů. Parakrystalinita v Hosemannově pojetí je tedy u kvazikrystalů v důsledku aperiodičnosti jejich struktury ještě výraznějším a častěji se uplatňujícím rysem než u krystalů. Ostatně se v tomto případě jedná o významově "dvojvrstvou" parakrystalinitu, neboť i ideální kvazikrystaly jsou vlastně v širším pojetí,

- [20] Hosemann R., Hentschel M., Ferracini E., Ferrero A., Marthelli S., Riva F., Vittori-Antisari M.: *Polymer* **23**, 979 (1982).
- [21] Bott-in M.F., Bondeulle M., Guillet J.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **21**, 401 (1983).
- [22] Ferrero A., Ferracini E., Hosemann R.: *Polymer* **25**, 1747 (1984).
- [23] Baltá-Calleja F.J., Salazar J.M., Čačković H., Loboda-Čačković J.: *J. Mater. Sci.* **16**, 739 (1981).
- [24] Kawaguchi A., Matsui R., Katayama K.: *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **58**, 470 (1980).
- [25] Loboda-Čačković J., Čačković H., Hosemann R.: *Colloid Polym. Sci.* **252**, 738 (1974).
- [26] Kawaguchi A., Petermann J.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **133**, 189 (1986).
- [27] Dobb M.G., Hindeleh A.M., Johnson D.J., Saville B.: *Nature* **253**, 189 (1975).
- [28] Dobb M.G., Johnson D.J., Saville B.P.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **58**, 237 (1977).
- [29] Hindeleh A.M., Halim N.A., Ziq K.A.: *J. Marcomol. Sci., Phys. B* **23**, 289 (1984).
- [30] Northolt M.G., Van Aartsen J.J.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **58**, 232 (1977).
- [31] Panar M., Avakian P., Blume R.C., Gardner K.H., Gierke T.D., Yang H.H.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **21**, 1955 (1983).
- [32] Hosemann R.: *Colloid Polym. Sci.* **264**, 332 (1986).
- [33] Sokolowski M.M., Marseglia E.A., Friend R.H.: *Polymer* **27**, 1714 (1986).
- [34] Yoda O.: *Polym. Commun.* **26**, 16 (1985).
- [35] Tanigami T., Yamaura K., Matsuzawa S., Ishikawa M., Mizoguchi K., Miyasaka K.: *Polymer* **27**, 999 (1986).
- [36] Blackwell J., Gutierrez G.A., Chivers R.A., Ruland W.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **22**, 1343 (1984).
- [37] Shilov V.V., Dmitruk V.V., Tsukruk V.V., Polyatskova N.V., Lipatov Yu.S.: *Polym. Commun.* **26**, 28 (1985).
- [38] Kuckuk E.D., Hosemann R.: *Colloid Polym. Sci.* **259**, 645 (1981).
- [39] Wheeler E.J., Lewis D.: *Calcified Tissue Research* **24**, 243 (1977).
- [40] Vogel W., Hosemann R.: *Carbon* **17**, 41 (1979).
- [41] Benett S.C., Johnson D.J.: *Carbon* **17**, 25 (1979).
- [42] Zei M.S.: *Phys. Rev. A* **27**, 515 (1983).
- [43] Hosemann R., Hentschel M.P., Schmiesser U., Brückner R.: *J. Non-Cryst. Solids* **83**, 223 (1986).
- [44] Burian A., Lecante P., Mosset A., Galy J.: *J. Non-Cryst. Solids* **90**, 633 (1987).
- [45] Krivoglaz M.A.: *Difrakcija rentgenovskih lučej i neutronov v neidealnykh kristallach*, Naukova dumka, Kiev 1983.
- [46] Morlin Z., Peter A., Foldvari I., Mecseki A.: *J. Physique Coll.* **41**, C6-513 (1980).
- [47] Kurilo S.M., Glavati I.L., Tautsyura T.P., Marchenko A.I., Kravchuk G.G.: *Colloid J.* **48**, 137 (1986).
- [48] Hosemann R., Preisinger A., Vogel W.: *Berr. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 796 (1966).
- [49] Garbassi F., Fagherazzi G., Calcaterra M.: *J. Catal.* **26**, 338 (1972).
- [50] Fagherazzi G., Galante F., Garbassi F., Pernicone J.: *J. Catal.* **26**, 344 (1972).
- [51] Wright C.J., Windsor C.G., Puxley D.C.: *J. Catal.* **78**, 257 (1982).
- [52] Borghard W.S., Bondart M.: *J. Catal.* **80**, 194 (1983).
- [53] Schultz J.M.: *J. Catal.* **27**, 64 (1972).
- [54] Hosemann R., Vogel W., Weick D., Baltá-Calleja F.J.: *Acta Cryst. A* **37**, 85 (1981).
- [55] Hosemann R.: *J. Physique Coll.* **46**, C8-379 (1985).
- [56] Hindeleh A.M., Hosemann R.: *Journal of Physics C* **21**, 4155 (1988).
- [57] Hosemann R.: *Zeitschrift fur Kristallographie* **189**, 95 (1989).
- [58] Wilke W.: *Colloid Polym. Sci.* **259**, 577 (1981).
- [59] Wilke W.: *Colloid Polym. Sci.* **261**, 656 (1983).
- [60] Guinier A.: *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, 2^e edition, Dumond, Paris 1956.
- [61] Hosemann R., Schmidt W., Lange A., Hentschel M.: *Colloid and Polymer Science* **259**, 1161 (1981).
- [62] Hosemann R.: *Progress in Colloid and Polymer Science* **77**, 15 (1988).
- [63] Samwer K.: *Physics Reports* **161**, No. 1, 1 (1988).
- [64] Highmore R.J.: *J. Physique Coll.* **51**, C4-37 (1990).
- [65] Maurice D.R., Courtney T.H.: *Metallurgical Transactions A* **21**, 289 (1990).
- [66] Maehara Y., Langdon T.S.: *Journal of Materials Science* **25**, 2275 (1990).
- [67] Kelker H., Kuoll P.M.: *Liquid Crystals* **5**, 19 (1989).
- [68] Friedel G.: *Ann. Phys.* **18**, 273 (1922).
- [69] Azároff L.V.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 73 (1980).
- [70] De Gennes P.G.: *Helvetica Physica Acta* **57**, 157 (1984).
- [71] Chandrasekhar S.: *Current Science* **50**, 47 (1981).
- [72] Zimmermann H., Poupko R., Luz Z., Billard J.: *Z. Naturforsch.* **40 A**, 149 (1985).
- [73] Lejček L.: *Čs. čas. fyz. A* **35**, 209 (1985).
- [74] Malthete J., Levelut A.M., Tinh N.H.: *J. Physique Lett.* **46**, L875 (1985).
- [75] Guillon D., Skoulios A., Malthete J.: *Europhys. Lett.* **3**, 67 (1987).
- [76] Kelker H.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 1 (1988).
- [77] Shechtman D.S., Blech I., Gratias D., Cahn J.W.: *Phys. Rev. Letters* **53**, 1951 (1984).
- [78] Levine D., Steinhardt P.J.: *Physical Review B* **34**, 596 (1986).
- [79] Socolar J.E.S., Steinhardt P.J.: *Physical Review B* **34**, 617 (1986).
- [80] Ronchetti M.: *Philosophical Magazine B* **56**, 237 (1987).
- [81] Janot Ch., Dubois J.M.: *J. Phys. F* **18**, 2303 (1988).
- [82] Dvořák V.: *Čs. čas. fyz. A* **38**, 1 (1988).
- [83] Dvořák V.: *Čs. čas. fyz. A* **38**, 105 (1988).
- [84] Janssen R.: *Physics Reports* **168**, 56 (1988).
- [85] Bratkovskij A.M., Danilov Ju.A., Kuzněcov G.I.: *Fizika metallov i metalloeděniye* **68**, 1045 (1989).
- [86] Jagodzinski H.: *Phase Transitions* **16/17**, 231 (1989).
- [87] Baldrián J.: *Čs. čas. fyz. A* **17**, 458 (1967).
- [88] Taylor M.: *J. Appl. Cryst.* **12**, 442 (1979).
- [89] Fishman S.N., Krónganz V.A.: *Speculations in Science and Technology* **6**, 349 (1983).
- [90] Radin C.: *J. Math. Phys.* **26**, 1342 (1985).

- [91] Radin C.: *Int. J. Mod. Phys. B* 1, 1157 (1987).
 [92] Miekisz J.: *J. Phys. A* 21, L529 (1988).
 [93] Jarić M.V., Narasimhan S.: *Phase Transitions* 16/17, 351 (1989).
 [94] Miekisz J., Radin C.: *Physical Review B* 39, 1950 (1989).
 [95] Ramaseshan S.: *Current Science* 54, 257 (1985).
 [96] Henley Ch.L.: *Physica* 140 A, 306 (1986).
 [97] Dubois J.M., Janot Ch.: *Philosophical Magazine B* 61, 649 (1990).
 [98] Nelson D.R.: *Scientific American* 254, 43 (1986).
 [99] Bohsung J., Trebin H.-R.: *Phys. Rev. Letters* 58, 1204 (1987).
 [100] Calvayrac Y., Quivy A., Bessière M., Lefebvre S., Cornier-Quiquandon M., Gratias D.: *J. Phys. France* 51, 417 (1990).
 [101] Dong C., de Boissieu M., Dubois J.M., Pannetier J., Janot C.: *J. Mater. Sci. Lett.* 8, 927 (1989).
 [102] Edagawa K.: *Philosophical Magazine Letters* 61, 107 (1990).
 [103] Mukhopadhyay N.K., Ranganathan S., Chattopadhyay K.: *Philosophical Magazine Letters* 56, 121 (1987).
 [104] Mackay A.L.: *Symmetry* 1, 3 (1990).

POKYNY PRO AUTORY

Autoři původních prací zodpovídají za původnost a věcnou správnost svých prací. K uveřejnění nemohou být přijaty práce, které už byly uveřejněny (nebo zaslány k uveřejnění) v jiném časopisu a obsahují v podstatě stejné výsledky a závěry.

Rozsah původních prací nemá zpravidla přesáhnout 10 stran strojem. Rozsah krátkých původních sdělení nemá přesahovat 4 strany, rozsah přehledných referátů třeba dohodnout předem s redakcí. Práce z oboru aplikované analytické chemie mohou obsahovat jen základní fakta; podrobný pracovní postup (který se neuveřejňuje) je nutno přiložit k rukopisu práce. Autor je povinen poslat pracovní postup zájemcům na požádání a tuto okolnost je třeba v práci výslovně uvést.

Rukopis příspěvku psaný strojem s dvojitou mezerou mezi řádky na bílém (ne průklepovém) papíře formátu A4 zašle autor redakci ve dvojnásobném vyhotovení. Stránky rukopisu musí být očíslované. V rukopisu se zpravidla nic nepodtrhává – tedy ani nadpisy, v odůvodněných případech však autoři mohou zvlášť vyznačit tužkou ta slova nebo písmena, která mají být vytištěna polotučně (např. vektory), a ta slova nebo písmena, která mají být vytištěna kurzívou. Autory upozorňujeme na ČSN 880220 – Úprava rukopisů pro knihy a časopisy, na dodržení platné odborné terminologie a doporučujeme, aby si před

započetím práce na rukopisu prohlédli několik posledních čísel časopisu a respektovali způsob a celkovou úpravu podobných článků. V problematických případech doporučujeme konzultovat s kterýmkoliv členem redakční rady.

Původní práce a krátká původní sdělení jsou v plném znění publikovány v angličtině. Pokud autor dodá rukopis v angličtině, je nutno přiložit i české nebo slovenské znění, aby mohla být provedena jazyková korektura. Překlady rukopisů předložených v národních jazycích zajišťuje redakce. Pro usnadnění překladu doporučujeme vepsat do kopie rukopisu anglické odborné termíny, pokud jsou natolik speciální, že při překladu může dojít k použití méně vhodného termínu, a tím i k odchylce od původního smyslu textu. Přednášky, přehledné referáty a drobné příspěvky (zajímavosti, recenze knih, zprávy o konferencích a osobní zprávy) jsou publikovány v národních jazycích.

V rukopisu práce musí být uvedeno:

1. Název práce, který má být výstižný a krátký. Věnujte názvu mimořádnou pozornost.
2. Autor (nezkrácené jméno i příjmení, bez akad. titulu a věd. hodnosti).
3. Název pracoviště (ne ve zkratkách) a jeho plná adresa včetně směrovacího čísla.
4. Abstrakt, který má seznámit čtenáře s dosaženými výsledky, a proto musí být konkrétní. Nesmí obsahovat více než 150 slov, musí vyjadřovat věcnou a výrazově úspornou formou základní přínos práce. Pokud je aplikována běžná metodika, není účelné ji blíže popisovat. Zásadně nevhodné je opakovat v úvodu abstraktu to, co říká název práce.
5. Vlastní text práce. Redakce uvítá, pokud autor dodá rukopis původní práce v angličtině. Koncepce článku musí odpovídat jeho náplni. Pro experimentální práce je obvyklé základní schéma:
 - a) Úvod, obsahující obecné úvahy a literární údaje nutné k pochopení teoretického principu práce.
 - b) Experimentální část, kde jsou uvedeny použité látky i metodika a logicky seřazené výsledky experimentu.
 - c) Diskuse, obsahující interpretaci a zhodnocení výsledků.
 - d) Závěr, zdůrazňující zejména vše nové, co autorova práce přináší – ve stručné a výstižné formě.