



Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej



Praca doktorska

Bartłomiej Kozakowski

kierunek studiów: fizyka ciała stałego
specjalność: fizyka ciała stałego

Analiza dyfrakcyjna dwuwymiarowych kwazikryształów

Opiekun: prof. dr hab. Janusz Wolny

Kraków, czerwiec 2007

*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi,
panu **prof. dr hab. Januszowi Wolnemu**, za wszechstronną
pomoc (nie tylko naukową), ogromną cierpliwość i długie
dyskusje, których efektem jest ta praca.*

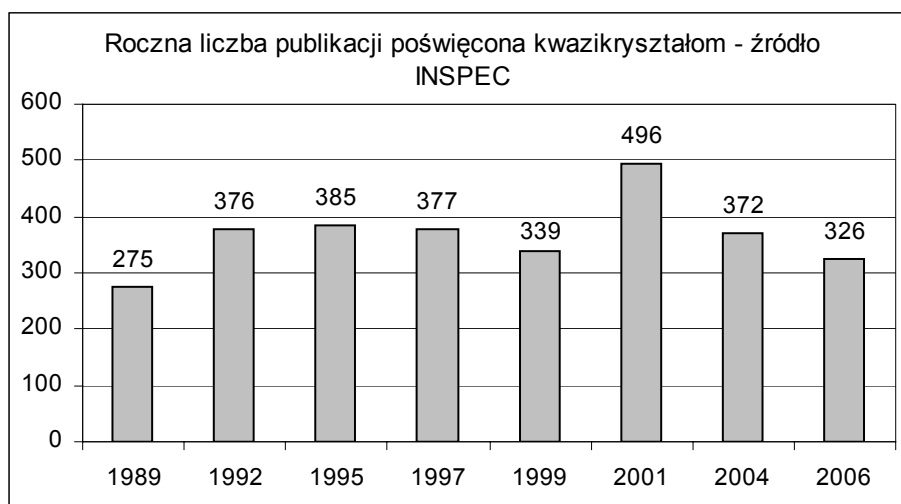
Wstęp.....	4
1. Analiza strukturalna kwazikryształów.	7
1.1. Wstęp.....	7
1.2. Analiza budowy jednowymiarowych kwazikryształów.....	9
1.2.1. Ciąg Fibonacciego.....	9
1.2.2. Dwuwymiarowa reprezentacja ciągu Fibonacciego – metoda „cut-and-project”..	13
1.2.2.1. Generacja ciągu Fibonacciego.	13
1.2.2.2. Powierzchnia atomowa	15
1.2.2.3. Klastry	16
1.2.2.4. Powierzchnia atomowa dla klastra.....	19
1.2.2.5. Przestrzeń odwrotna – widmo dyfrakcyjne ciągu Fibonacciego.....	24
1.2.2.6. Podsumowanie	27
1.2.3. Analiza statystyczna budowy jednowymiarowych kwazikryształów.	28
1.2.3.1. Funkcja rozkładu statystycznego - wprowadzenie.....	28
1.2.3.2. Zastosowanie metody statystycznej do obliczenia czynnika strukturalnego dla jednowymiarowych kwazikryształów.	30
1.2.4. Równoważność metody statystycznej i „cut-and-project”.....	35
1.2.5. Czynniki strukturalne dowolnie dekorowanego ciągu Fibonacciego.	44
Analiza przykładowej dekoracji.....	50
1.3. Analiza budowy kwazikryształów o symetrii dekadagonalnej.	59
1.3.1. Zbiór Penrose’a.	60
1.3.2. Pięciodymiarowa reprezentacja zbioru Penrose’a – metoda „cut-and-project”	67
1.3.2.1. Przestrzeń prosta - powierzchnia atomowa.....	68
1.3.2.2. Rozkład prawdopodobieństwa dowolnego układu punktów należących do zbioru Penrose’a.....	75
1.3.2.3. Przekrywanie rozkładów prawdopodobieństwa.....	82
1.3.2.4. Reguły przylegania rombów.	87
1.3.2.5. Przestrzeń odwrotna	90
1.3.2.6. Czynniki strukturalne dla zbioru Penrose’a.	92
1.3.3. Zastosowanie metody statystycznej do opisu zbioru Penrose’a.....	98
1.3.3.1. Baza wektora falowego w przestrzeni rzeczywistej.....	98
1.3.3.2. Średnia komórka dla zbioru Penrose’a.....	107
1.3.3.2. Średnia komórka dla zbioru Penrose’a.....	107

1.3.3.3. Czynn timerukturalny dla układu Penrose'a – połączenie metod statystycznej i „cut-and-project”.....	112
1.3.3.4. Czynn timerukturalny dla dowolnie dekorowanego zbioru Penrose'a.....	121
1.3.4. Klastry.....	129
1.3.4.1. Charakterystyka geometryczna klastrów.....	131
1.3.4.2. Rozkład statystyczny położeń atomów klastra.....	138
1.3.4.3. Czynn timerukturalny dla zbioru Penrose'a – model klastrowy.....	153
2. Analityczne metody badania struktury ciał stałych.....	155
2.1. Funkcja Pattersona.....	158
2.1.1. Widmo Pattersona dla monoatomowych monokryształów 1D.....	160
2.1.2. Analiza funkcji Pattersona dla ciągu Fibonacciego.....	162
2.1.2.1. Widmo Pattersona obliczane jako splot gęstości elektronowej $\rho(x)$	162
2.1.2.2. Widmo Pattersona - splot rozkładów prawdopodobieństwa $P(u)$	163
2.1.2.3. Widmo Pattersona - splot rozkładu prawdopodobieństwa $P(u, v)$	167
2.1.3. Widmo Pattersona dla zbioru Penrose'a.....	170
2.2. Low-density elimination method.....	174
2.3. Zastosowanie metod optymalizacyjnych do udokładniania struktury kwazikryształów.....	177
2.3.1. Wstęp do wybranych metod optymalizacyjnych.....	178
2.3.1.1. Określanie minimum funkcji jednowymiarowej metodą podziałów.....	180
2.3.1.2. Oznaczanie minimum.....	181
2.3.1.3. Ustalanie kierunku poszukiwania minimum.....	182
2.3.2. Analiza własności czynn timerukturalnego i funkcji błędu.....	185
2.3.2.1. Szerokość minimum globalnego.....	186
2.3.2.2. Szybkość zbieżności procedury optymalizacji.....	190
2.3.2.3. Zależność błędu dopasowania wartości parametrów od błędu dopasowania widma dyfrakcyjnego.....	191
2.3.2.3. Zależność błędu dopasowania wartości parametrów od błędu dopasowania widma dyfrakcyjnego.....	192
2.3.2.4. Wpływ błędnego ustalenia wartości jednej grupy parametrów na dopasowaną wartość pozostałych parametrów.....	195
2.3.2.5. Wrażliwość funkcji błędu na typ dekorującego atomu.....	196
2.3.2.6. Minimalna możliwa wartość błędu dopasowania.....	199
2.3.2.7. Optymalizacja procesu minimalizacji błędu.....	201

2.3.2.8. Analiza funkcji błędu – wnioski końcowe.....	204
3. Budowa atomowa stopu $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$	205
3.1. Przegląd literatury poświęconej badaniu struktury $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$	205
3.2. Analiza strukturalna związku $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ z wykorzystaniem modelu statystycznego.	212
Zakończenie.....	220
Literatura autorska.....	224
Lista prezentacji na konferencjach naukowych:	224
Cytowana literatura.....	226

Wstęp.

Kwazikryształy, pomimo 25-letnich badań nad nimi, pozostają ciągle bardzo zagadkową materią. Ciągłe toczą się spory o tak podstawową własność, jaką jest struktura atomowa. Ostre, typowo krystaliczne piki widm dyfrakcyjnych dowodzą istnienia uporządkowania dalekiego zasięgu. Z drugiej strony, potwierdzonym faktem jest brak periodyczności struktury. Te dwie cechy połączone razem skupiły na kwazikryształach do dziś niesłabnące zainteresowanie fizyków, chemików i materiałoznawców. Jego wynikiem jest, utrzymujący się od 20 lat, strumień około 400 publikacji rocznie poświęconych kwazikryształom – rysunek poniżej.



Roczna liczba publikacji poświęcona kwazikryształom. Źródło: INSPEC; wyszukiwane hasło: "quasicrystals"

Dla kryształów klasycznych dobrze znane są metody opracowywania widm dyfrakcyjnych, szeroko opisane w wydaniach książkowych dla układów periodycznych, na przykład [27] i struktur modulowanych [28], wspomagane analizą symetryczną – program MODY [40], opracowany w Katedrze Fizyki Materii Skondensowanej, pod kierunkiem W. Sikory. Wiele ośrodków zajmuje się również uporządkowaniem bliskiego zasięgu, obserwowanym w rozpraszaniu dyfuzyjnym [26]. W przypadku kwazikryształów zastosowanie znalazło kilka metod opisu struktury: „cut-and-project”, statystyczna, czy klastrowa. Do dziś jednak, żadna z nich nie uzyskała pełnej akceptacji całego środowiska krystalografów.

Celem tej pracy jest dokonanie analizy strukturalnej kwazikryształów o symetrii dekalgonalnej, w oparciu o strukturę Penrose’a, przy pomocy modelu statystycznego. Model

statystyczny opisuje strukturę za pomocą rozkładu prawdopodobieństwa położenia atomów względem pewnej, periodycznej sieci referencyjnej tworzącej tzw. średnią komórkę elementarną. Model statystyczny doskonale się sprawdza przy opisie struktur modulowanych [21], Thue-Morse'a [20], czy ciągu Fibonacciego [18]. W latach 1996-2000 stosowany był także w wielu ośrodkach naukowych przy analizie struktury kwazikryształów 2D i 3D. Model statystyczny wymaga jednak znacznego nakładu obliczeniowego, by mógł być poprawnie zastosowany. Zbyt duże uproszczenia modelu [6] i [11] doprowadziły do nie najlepszej zgodności wyników teoretycznych i eksperymentalnych i, w konsekwencji, do zaprzestania w większości ośrodków naukowych dalszego rozwoju tej metody.

Praca podzielona jest na 3 rozdziały. Pierwszy, najobszerniejszy, szczegółowo omawia matematyczną stronę modelu statystycznego. Wynikające z niego wnioski porównywane są do innych, powszechnie stosowanych modeli opisu struktury kwazikryształów – modelu klastrowego oraz wielowymiarowego modelu „cut-and-project”. Najważniejszymi wynikami tego rozdziału są: wzór na czynnik strukturalny dowolnie dekorowanego układu Penrose'a oraz wskazanie zależności pomiędzy modelem statystycznym, klastrowym i „cut-and-project”.

Rozdział drugi poświęcony jest analitycznym metodom badania struktury ciała stałego oraz zastosowaniu ich w analizie strukturalnej kwazikryształów. Przedstawiona jest analiza Pattersona oraz jej nowa odmiana: średnia komórka rozkładu położenia pików Pattersona. Omówiona jest także rozwijana obecnie rekurencyjna metoda wyznaczania funkcji gęstości wprost z widma dyfrakcyjnego – LDEM. Końcowa część rozdziału poświęcona jest udokładnianiu parametrów opisujących strukturę – są przedstawione algorytmy umożliwiające wyszukanie minimum funkcji oraz wnioski z zastosowania ich do czynnika strukturalnego dla struktury Penrose'a.

Ostatni, trzeci rozdział, jest próbą podsumowania współczesnej wiedzy na temat budowy atomowej najpopularniejszego obecnie stopu kwazikrystalicznego Al-Ni-Co. Rozdział kończy się analizą strukturalną opartą o doświadczalne widmo dyfrakcyjne stopu $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$.

Niniejsza praca, poza oryginalnymi wynikami przedstawiającymi zastosowanie metody statystycznej w analizie kwazikryształów o symetrii dekalgonalnej, realizuje także cel dydaktyczny. Pomimo 25 lat rozwoju badań, kwazikrystały nie doczekały się wielu opracowań naukowo-dydaktycznych. Zebrany na świecie materiał teoretyczny jest coraz obszerniejszy. Każde kolejne opracowania przynoszą wyniki bazujące na podstawach,

których opis, zwykle szcątkowy i nieuporządkowany, można znaleźć jedynie w publikacjach naukowych. Z tego powodu, każdy rozdział tej pracy rozpoczyna się od podsumowania aktualnej wiedzy związanej z tematem rozwijanym w rozdziale. Wszystkie obliczenia oraz matematyczne zależności zanim zostają zastosowane na układzie Penrose'a, przeliczane są na ciągu Fibonacciego, który jako struktura jednowymiarowa, idealnie nadaje się do ilustracji nawet najtrudniejszych zagadnień. Ich zrozumienie jest niezbędne, jeśli chce się pracować i rozwijać matematyczny model struktury kwazikryształów dwu- i trójwymiarowych.

1. Analiza strukturalna kwazikryształów.

1.1. Wstęp

Struktura kwazikryształów, ze względu na nieperiodyczne ułożenie atomów w przestrzeni, nie doczekała się prostego opisu matematycznego. Konsekwencją tego jest brak jednego, uznawanego i stosowanego powszechnie, czynnika strukturalnego, którego wykorzystanie w połączeniu z eksperymentalnie zmierzonym widmem dyfrakcyjnym, pozwoliłoby ustalić budowę badanej próbki kwazikrystalicznej.

Istnieje wiele modeli opisu struktury kwazikryształów; wśród nich:

- wielowymiarowa analiza strukturalna „cut-and-project”,
- metoda statystyczna,
- opis klastrowy.

Każdy z wymienionych modeli struktury kwazikryształów ma unikalne cechy, zalety, których nie odnajdujemy w pozostałych. Na przykład, metoda „cut-and-project” jest bardzo prosta matematycznie, a przy tym najstarsza oraz najbardziej dopracowana; metoda statystyczna opisuje struktury w przestrzeni rzeczywistej; zaś metoda klastrowa umożliwia bezpośrednie porównanie modelu np. z obrazem uzyskanym z mikroskopu elektronowego.

Żaden z modeli nie uzyskał jednak pełnej akceptacji całego środowiska krystalografów zajmujących się problemem struktury kwazikryształów. Każdy z nich posiada bowiem wady: wielowymiarowa analiza jest zbyt abstrakcyjna i często nie daje poprawnej interpretacji zjawisk zachodzących w przestrzeni rzeczywistej (np. drgania termiczne); opis klastrowy daje zbyt mało swobody przy ustalaniu pozycji i typu atomów; w końcu metoda statystyczna jest złożona matematycznie, a dodatkowo bardzo „młoda” – nie jest więc powszechnie znana.

W rozdziale zostaną omówione wszystkie wymienione trzy sposoby opisu budowy kwazikryształów.

Wielowymiarowa metoda „cut-and-project” zostanie omówiona na przykładzie najprostszego – jednowymiarowego – kwazikryształu: ciągu Fibonacciego. Tylko bowiem w tym przypadku opis matematyczny będzie można zilustrować rysunkami. W dalszej części

pracy, gdy będzie ona wykorzystana do obliczenia czynnika strukturalnego dla struktury Penrose'a, będziemy odwoływać się do wniosków wyciągniętych z analizy struktury jednowymiarowej.

Metoda statystyczna zostanie wyprowadzona z metody „cut-and-project”. W ten sposób zostanie udowodniona pełna równoznaczność tych dwóch metod w przypadku struktur idealnych. Wprowadzona następnie definicja średniej komórki elementarnej rozszerzy metodę statystyczną także na przypadki struktur dowolnie zaburzonych. Metoda statystyczna zostanie omówiona szczegółowo dla przypadku 1D. W przypadku modelu Penrose'a zostanie rozszerzona i uzupełniona nowymi zależnościami.

Definicja klastra, identyfikowanego głównie ze strukturami 2D, pojawi się także przy analizie budowy jednowymiarowych kwazikryształów. To uproszczenie pozwoli nam pokazać, że metoda statystyczna potrafi także opisywać klastry. Ten wniosek zostanie wykorzystany w dalszej części rozdziału przy analizie statystycznej ułożenia klastrów w przestrzeni.

Przyjęte modele budowy kwazikryształów zostaną w końcu wykorzystane do wyprowadzanie wzorów na czynnik strukturalny dla jedno- i dwuwymiarowych, dowolnie dekorowanych struktur kwazikrystalicznych.

1.2. Analiza budowy jednowymiarowych kwazikryształów.

1.2.1. Ciąg Fibonacciego.

Ciąg Fibonacciego jest utworzony przez wyrazy, których wartość jest równa sumie wartości dwóch wyrazów stojących przed nim. Regułę tą można zapisać za pomocą zależności rekurencyjnej:

$$a_{n+2} = a_{n+1} + a_n \quad (1)$$

Dla liczb, kilka pierwszych wyrazów tego ciągu jest równe: {1,1,2,3,5,8,13,21....}

Posługując się wzorem (1) możemy utworzyć jednowymiarowy kwazikryształ. Aby to zrobić, liczby zastępujemy dwoma rodzajami odcinków: długim, dla którego przyjmujemy symbol L oraz krótkim – symbol S. Zerowy wyraz ciągu niech będzie równy S ($a_0=S$), a pierwszy L ($a_1=L$).

Zastosowanie reguły (1) doprowadzi do wygenerowania zbioru:

$$\{S, L, LS, LSL, LSLLS, LSLLSLSL, \dots\} \quad (2)$$

Graficznym przedstawieniem ciągu (2) jest rysunek 1.



Rysunek 0 Graficzne zobrazowanie zależności [1] – powstawanie ciągu Fibonacciego. Kropki symbolizują początki odcinków.

Zauważmy, że kolejne wyrazy możemy otrzymać także podstawiając w poprzednim wyrazie za $S \rightarrow L$ zaś za $L \rightarrow LS$. Jest to naturalna konsekwencja zależności (1).

Za modelowy, jednowymiarowy kwazikryształ przyjmuje się wyraz ciągu Fibonacciego o indeksie dążącym do nieskończoności $n \rightarrow \infty$. Nie ma on wtedy periodycznej budowy, jednak dowolną sekwencję odcinków możemy odnaleźć w nim nieskończenie wiele razy, co jest podstawowym warunkiem definiującym kwazikryształ. Dodatkowy brak periodyczności zapewnimy zakładając, że stosunek długości dużego odcinka do małego będzie niewymierny. W przypadku ciągu Fibonacciego przyjmujemy długość krótkiego odcinka równą 1, zaś długiego: równą stosunkowi liczby dużych odcinków do małych.

Wartość tego stosunku, który oznaczymy jako X , znajdziemy wykorzystując fakt, że dla bardzo dużego n praktycznie nie zależy on od n :

$$X_n = X_{n+1} \quad \text{dla } n \rightarrow \infty \quad (3)$$

Załóżmy, że dla wyrazu n w ciągu znajduje się N_L długich odcinków oraz N_S krótkich odcinków, czyli:

$$X = \frac{N_L}{N_S} \quad (4)$$

W następnym kroku każdy krótki odcinek stanie się długim, a długi będzie sumą krótkiego i długiego z kroku poprzedniego:

$$\frac{N_L}{N_S} = \frac{N_L + N_S}{N_L} \quad (5)$$

co przekształcamy do postaci:

$$X = 1 + \frac{1}{X} \quad (6)$$

Równanie to ma jedno rozwiązanie dodatnie:

$$X = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \equiv \tau \approx 1.618$$

Wielkość X jest liczbą niewymierną nazywaną także złotą liczbą. Posiada kilka ciekawych własności, które warto zapamiętać, by móc szybko nimi się posłużyć w dalszych obliczeniach. Wszystkie te własności wynikają wprost z (6), np.:

- a) $\tau + 1 = \tau^2$,
 - b) $\tau - 1 = 1/\tau$
- (7)

$$\text{c) jeśli } \tau^n = a\tau + b, \quad \text{to } \tau^{n+1} = (a+b)\cdot\tau + a$$

$$\text{d) jeśli } 1/\tau^n = a\tau + b, \quad \text{to } 1/\tau^{n+1} = b\cdot\tau + (a-b)$$

$$\text{e) } \frac{1}{a+b\tau} = \alpha + \beta\tau, \text{ gdzie } \alpha = \frac{-a-b}{b^2 - a^2 - ab}; \quad \beta = \frac{b}{b^2 - a^2 - ab}$$

$$\text{f) } \sqrt{5} = 2\tau - 1$$

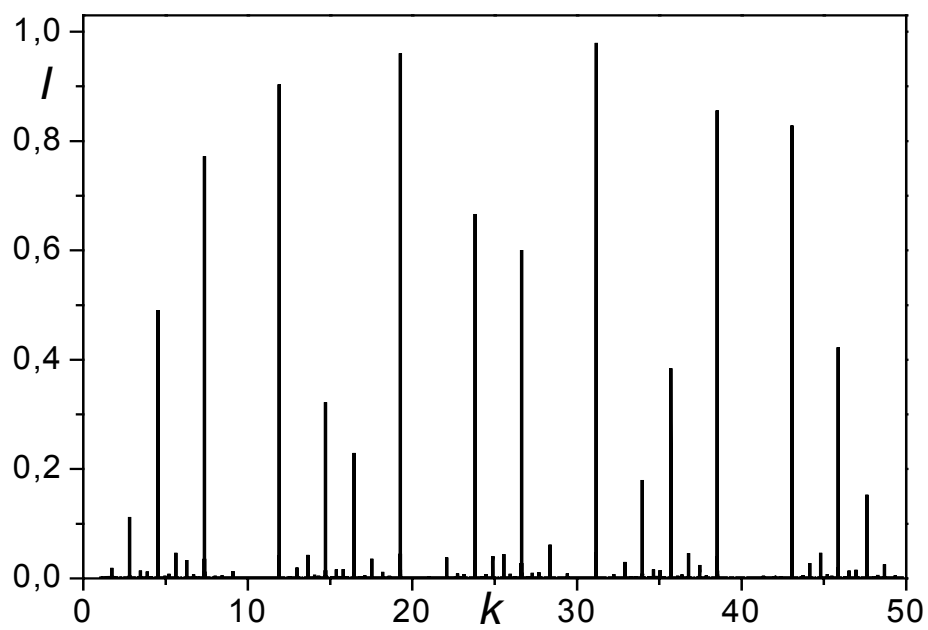
Wykorzystując zależność (4) można pokazać, że dla dużych wartości n , liczba punktów ciągu Fibonacciego w kroku $n+1$ jest τ -krotnie większa od liczby punktów w kroku n :

- liczba punktów w n -tym kroku: $N_L + N_S$
- liczba punktów w $n+1$ kroku: $2N_L + N_S$ (każdy duży odcinek zastąpiony dużym i małym: w sumie dwa punkty).
- Stosunek b) do a) przy wykorzystaniu (4) jest równy τ .

Jeśli długość dużego odcinka przyjmiemy jako τ , ciąg Fibonacciego stanie się modelowym, jednowymiarowym kwazikryształem o nieperiodycznym ułożeniu węzłów symbolizujących początek odcinka, jednak z powtarzalnymi w łańcuchu nieskończenie wiele razy dowolnymi sekwencjami odcinków budujących go.

Ciąg z rysunku 1 to „szkielet” struktury, którą możemy dowolnie udekorować atomami. Jedynym warunkiem jest, aby każdy duży i mały odcinek posiadały taką samą dekorację jak wszystkie pozostałe duże i małe odcinki. Pozycję atomów dekorujących podajemy względem węzła znajdującego się po lewej stronie i oznaczamy symbolami s_i (dla i -tego atomu dekorującego mały odcinek) i l_j (dla j -tego atomu dekorującego duży odcinek). Ograniczeniami dla s_i i l_j są długości dekorowanych odcinków, tj: $s_i \in [0,1)$ i $l_j \in [0,\tau)$. W najprostszym przypadku, w którym atomy okupują jedynie węzły struktury, dla każdego atomu współrzędne położenia przyjmujemy jako: $s=0$ lub $l=0$.

Ostatecznym potwierdzeniem kwazikrystaliczności ciągu Fibonacciego jest obliczenie widma dyfrakcyjnego ze zbioru atomów leżących w węzłach ciągu. Pomimo nieperiodyczności układu, widmo posiada ostre, typowe dla kryształów piki dyfrakcyjne (rysunek 2).



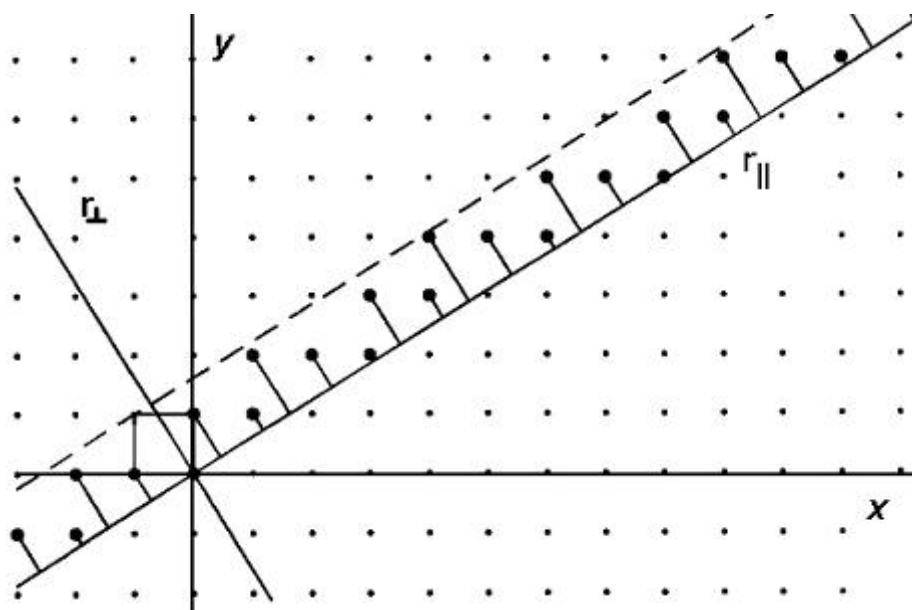
Rysunek 1. Widmo dyfrakcyjne obliczone numerycznie na zbiorze 2000 punktów ciągu Fibonacciego.

1.2.2. Dwuwymiarowa reprezentacja ciągu Fibonacciego – metoda „cut-and-project”.

Ostre piki dyfrakcyjne kwazikryształów tak bardzo przypominają piki typowe dla periodycznie ułożonych w przestrzeni układów atomów, że zaraz po ich odkryciu, naturalnym stało się pytanie, czy istnieje regularny układ atomów o kwazikrystalicznym widmie dyfrakcyjnym. Jako rozwiązanie tego problemu powstała metoda „cut-and-project”. Jej idea jest, aby potraktować kwazikryształ jako wielowymiarowy regularny układ atomów, z którego w przestrzeni fizycznej obserwujemy jedynie pewien jego zbiór. Obserwowane widmo dyfrakcyjne powinno być w takim wypadku rzutem wielowymiarowego widma na oś przestrzeni odwrotnej związanej z przestrzenią fizyczną, w której znajduje się zbiór atomów tworzący kwazikryształ.

1.2.2.1. Generacja ciągu Fibonacciego.

Tylko dla ciągu Fibonacciego można prosto przestawić na rysunkach zastosowanie metody „cut-and-project” w analizie dyfrakcyjnej. Według tego modelu, ciąg Fibonacciego jest to rzut pewnego zbioru punktów umieszczonych w węzłach regularnej, dwuwymiarowej sieci na wybrany kierunek. Kierunek ten oraz stałą sieci regularnej wybieramy w taki sposób, by po rzucie, odległości pomiędzy kolejnymi punktami były zgodne z przyjętymi długościami krótkiego i długiego odcinka.



Rysunek 2. Generacja ciągu Fibonacciego.

Rysunek 3 przedstawia omawianą sytuację. Układ xy związany jest z regularną, dwuwymiarową siecią o stałej A , w której położenie dowolnego punktu możemy zapisać jako:

$$\mathbf{r} = A \cdot (x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}}) = A \cdot (x, y), \quad x, y \in Z \quad (8)$$

Drugi układ - o osiach opisanych jako r_{\parallel} oraz r_{\perp} jest obrócony o pewien kąt α . Ciąg Fibonacciego jest jednowymiarowy, wobec tego jedna z tych osi - r_{\parallel} - symbolizuje przestrzeń rzeczywistą (fizyczną), a druga - przestrzeń prostopadłą, której w rzeczywistości się nie obserwuje. Ciąg Fibonacciego powstaje jako rzut pewnego zbioru punktów, który w przestrzeni dwuwymiarowej wydzielamy za pomocą tzw. paska rzutowania. Ten ostatni wybiera się w taki sposób, by jego granice przechodziły przez skrajne punkty dowolnej, dwuwymiarowej komórki elementarnej. W naszym przypadku, pasek rzutowania przechodzi przez punkty $(0,0)$ oraz $(-1,1)$.

W układzie $(r_{\parallel}, r_{\perp})$ współrzędne (x, y) przyjmują położenia:

$$r_{\parallel}(x, y) = xA \cos(\alpha) + yA \sin(\alpha) \quad (9)$$

$$r_{\perp}(x, y) = -xA \sin(\alpha) + yA \cos(\alpha) \quad (10)$$

Rzut punktów leżących wewnątrz paska rzutowania na oś r_{\parallel} , wzdłuż kierunku r_{\perp} , w zależności od kąta α może utworzyć struktury różnego typu: periodyczne i nieperiodyczne – w tym także ciąg Fibonacciego. Analizę strukturalną ciągów utworzonych dla dowolnej wartości kąta α można znaleźć w [22] – [23].

Niezależnie jednak od kąta, nietrudno zauważyć, że odległości pomiędzy zrzutowanymi punktami mogą tworzyć najwyżej dwa rodzaje odcinków. Jeden powstanie przez rzut dwóch punktów leżących na końcach odcinka pionowego w przestrzeni 2D – czyli oddalonych od siebie o wektor $(0,1)$, zaś drugi, przez rzut końcowych punktów odcinka poziomego (wektor przesunięcia między tymi punktami: $(1,0)$).

Długość rzutu odcinka poziomego $(1,0)$ jest równa: $r_{\parallel}(1,0) = A \cdot \cos(\alpha)$

Długość rzutu odcinka pionowego $(0,1)$ jest równa: $r_{\parallel}(0,1) = A \cdot \sin(\alpha)$

Jeśli teraz założymy, że rzut odcinka poziomego ma utworzyć długi odcinek ciągu Fibonacciego, a rzut odcinka pionowego: krótki odcinek, to otrzymamy:

$$\begin{aligned} A \sin \alpha &= 1 \\ A \cos \alpha &= \tau \end{aligned} \quad (11)$$

Rozwiązanie układu (11) prowadzi do obliczenia wartości stałej sieci A oraz kąta α , dla których rzut atomów z wnętrza paska rzutowania tworzy ciąg Fibonacciego.

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{1 + \tau^2} \approx 1.902 \\ \tan \alpha &= \frac{1}{\tau} \Rightarrow \alpha \approx 31.7^\circ \end{aligned} \quad (12)$$

Zależności (11) zastosowane do (10) pozwalają bardzo uprościć to równanie:

$$r_{\perp} = -x + \tau y \quad (13)$$

$$r_{\parallel} = \tau x + y \quad (14)$$

Korzystając z (14) możemy obliczyć szerokość paska rzutowania (oznaczymy ją T). Zauważmy, że możemy ją znaleźć jako różnicę rzutów na przestrzeń prostopadłą dowolnego punktu leżącego na górnym krańcu paska i dowolnego punktu leżącego na dolnym krańcu paska. Ponieważ położenie paska tak wybraliśmy, żeby obejmował komórkę elementarną o wierzchołkach $(0,0)$ oraz $(-1,1)$, warto wykorzystać te dwa punkty do ustalenia T :

$$\begin{aligned} T &= r_{\perp}(-1,1) - r_{\perp}(0,0) \\ T &= \tau^2 \end{aligned} \quad (15)$$

1.2.2.2. Powierzchnia atomowa

Rzut punktów leżących wewnątrz paska rzutowania na przestrzeń fizyczną wzdłuż przestrzeni prostopadłej tworzy modelową strukturę kwazikrystaliczną. Ten sam rzut, ale wykonany na przestrzeń prostopadłą wzdłuż przestrzeni fizycznej daje tzw. powierzchnię atomową.

Podstawową różnicą między tymi dwoma sposobami rzutowań jest zbiór możliwych wartości jakie rzutowane współrzędne mogą przyjąć na osiach r_{\parallel} oraz r_{\perp} . Współrzędna równoległa może przyjąć dowolną wartość rzeczywistą – położenie atomu w przestrzeni fizycznej nie jest niczym ograniczone. Współrzędna prostopadła nie może być większa od szerokości paska rzutowania – dla niej musi być spełniony warunek:

$$r_{\perp} \in [0, \tau^2) \quad (16)$$

Równanie (13), po przekształceniu do postaci:

$$x = \tau y - r_{\perp} \quad (17)$$

można także zinterpretować jako próbę przedstawienia liczby całkowitej za pomocą całkowitej wielokrotności liczby niewymiernej z resztą. Zbiór reszt musi w takim wypadku wykazywać stałą gęstość, tzn. w otoczeniu dowolnego punktu r_{\perp} musi leżeć takie $r_{\perp 0}$, że dla liczby rzutów punktów dążących do nieskończoności różnica $r_{\perp} - r_{\perp 0}$ dąży do zera. Gęstość ułożenia rzutów na powierzchni atomowej przypadająca na jednostkę długości jest wobec tego stała, innymi słowy prawdopodobieństwo znalezienia punktu wewnątrz paska rzutowania, którego składowa $r_{\perp 0}$ przyjmuje dowolną wartość spełniającą warunek (16) jest takie same dla każdego $r_{\perp} = r_{\perp 0}$, czyli:

$$P(r_{\perp}) = C \quad (C = \text{const.}) \quad \text{dla } r_{\perp} \in [0, \tau^2) \quad (18)$$

gdzie C jest stałą normującą – dla rozkładu prostokątnego o szerokości τ^2 równą $1/\tau^2$:

$$P(r_{\perp}) = \frac{1}{\tau^2} \quad \text{dla } r_{\perp} \in [0, \tau^2) \quad (19)$$

Powierzchnia atomowa daje więc statystyczną informację o ułożeniu punktów leżących wewnątrz paska rzutowania. W przypadku ciągu Fibonacciego dekorowanego w węzłach – jest prostokątem, jednak dla dowolnej dekoracji może przyjmować bardzo skomplikowane kształty.

1.2.2.3. Klastry

Klaster, jako jednostka strukturalna, został po raz pierwszy matematycznie opisany przez Petrę Gummelt [14] w 1996 i początkowo dotyczył jedynie dwuwymiarowych kwazikryształów. Klastrem nazywamy każdy układ atomów, którym jesteśmy w stanie pokryć całą strukturę kwazikrystaliczną. Dodatkowo, klastry mogą się przekrywać, tzn. ten sam obszar struktury może być częścią więcej niż jednego klastra.

Dla ciągu Fibonacciego także możemy wprowadzić pojęcie klastra - będzie on oczywiście jednowymiarowy.

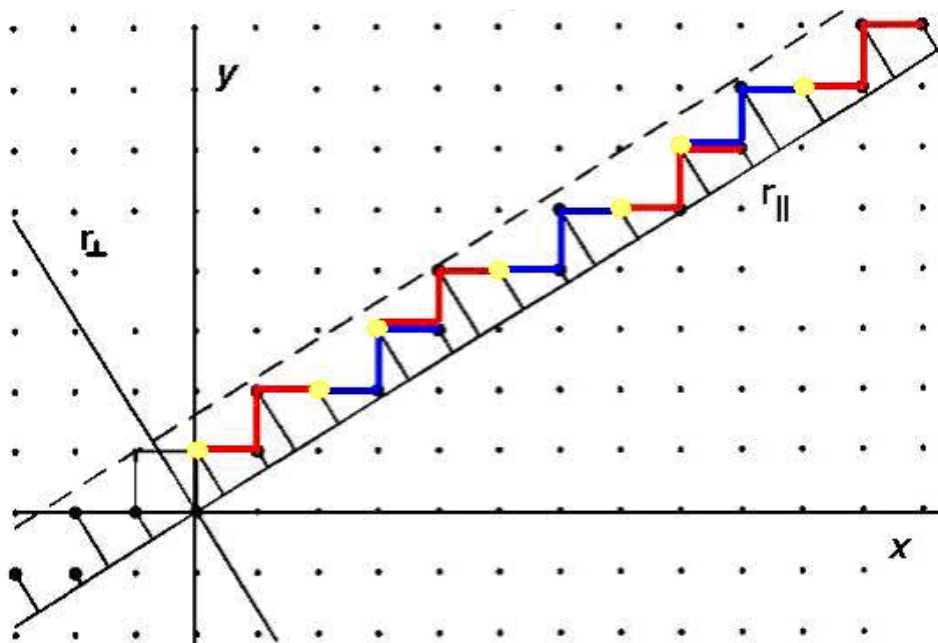
Dla ilustracji, jako przykładowy klasterek wybierzmy układ trzech odcinków: LSL. Gdy pokryjemy nim początkowych kilkadziesiąt odcinków ciągu Fibonacciego, to otrzymamy układ jak na rysunku 4:



Rysunek 3 Pokrycie klastrem LSL początkowych odcinków ciągu Fibonacciego. Żółte punkty symbolizują początek klastra

Kolejnym klastrom naprzemiennie została przypisana barwa czerwona i niebieska – efekt celowy, by można było odróżnić, w którym miejscu kończy się jeden a zaczyna drugi. Jak łatwo zauważyć, w dwóch miejscach odcinek długi ciągu jest przekryty jednocześnie przez dwa klastry.

Gdyby przedstawić ciąg Fibonacciego w postaci 2D, dowolny klasterek atomów reprezentowany byłby przez łamany odcinek. Ponieważ duży odcinek powstaje przez rzut wektora $(1,0)$, a mały przez rzut $(0,1)$, klasterek LSL pod paskiem rzutowania przyjmuje postać linii łamanej: poziomy odcinek – pionowy – poziomy. Pokrycie tego samego fragmentu ciągu Fibonacciego, co na rysunku 4, ale w przestrzeni 2D przedstawia rysunek 5.

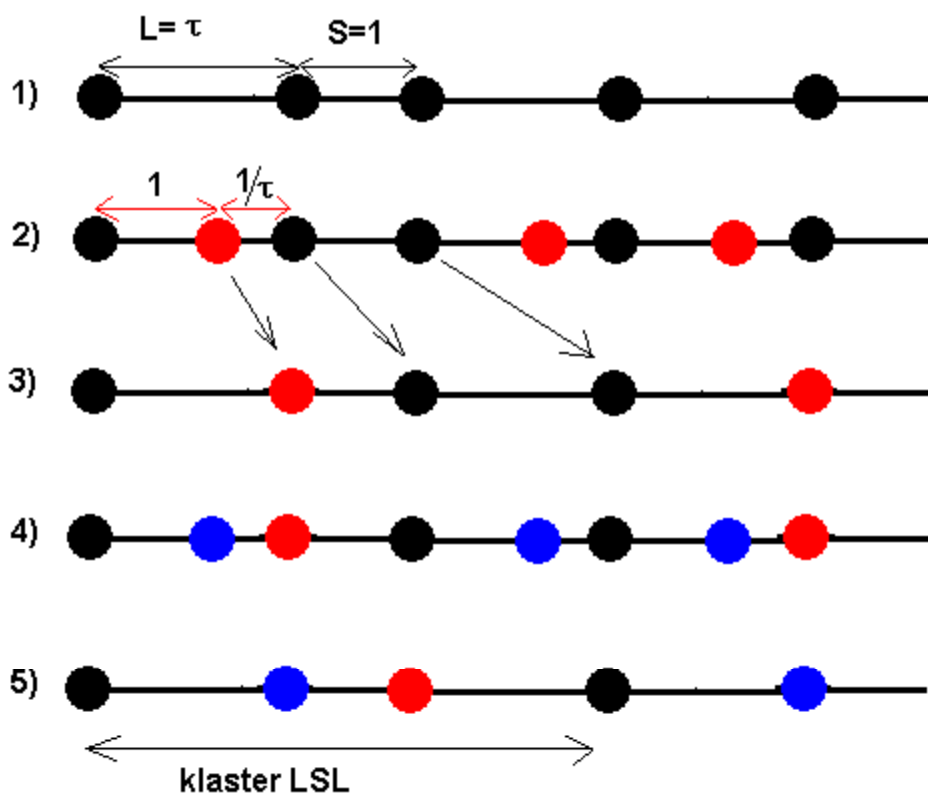


Rysunek 4. Pokrycie klastrem fragmentu ciągu Fibonacciego w przestrzeni 2D

Klasterek, niezależnie od jego kształtu i ilości atomów, które go dekorują (w przypadku klastra LSL – są trzy) można oznaczać ze pomocą jednego tylko punktu. Jeśli bowiem znamy kształt klastra, wystarczy informacja o położeniu jednego z atomów dekorujących go, by

automatycznie uzyskać informacje o położeniu pozostałych atomów. Sytuacja jest analogiczna do symboliki stosowanej przy rysowaniu dużego oraz małego odcinka ciągu Fibonacciego. Ilość atomów dekorująca odcinek jest dowolna ale symbolicznie odcinek zaznaczamy jednym punktem, np. leżącym na jego lewym końcu. Minimalizacja liczby punktów opisujących kwazikryształ, jak zobaczymy w następnych rozdziałach, ma duże znaczenie praktyczne. Im mniejszej liczby parametrów potrzebujemy do jego opisu, tym szybciej przeprowadzane są obliczenia numeryczne związane z budową kwazikryształu. Na rysunku 4 i 5 punkt symbolizujący klaster znajduje się po jego lewej stronie: został zaznaczony za pomocą dużego żółtego punktu.

Rzut punktów symbolizujących klastry na powierzchni fizycznej będzie pewnym zbiorem punktów ciągu Fibonacciego (zbiór żółtych punktów z rysunku 4). Interesującym jest fakt, że zbiór ten, niezależnie od budowy klastra, także jest ciągiem Fibonacciego. Jest to konsekwencja rekurencyjnej zależności, która rządzi położeniem punktów tego ciągu. Jak już zostało wspomniane, kolejne kroki ciągu możemy dostać zastępując krótki odcinek długim, a długi sumą długiego i krótkiego. Na ten proces można jednak spojrzeć nieco inaczej. Jego ilustracja znajduje się na rysunku 6. Pierwszy wiersz na rys. 6 przedstawia fragment ciągu Fibonacciego. Gdybyśmy teraz każdy długi odcinek udekorowali w odległości równej 1 od lewego końca odcinka (wiersz 2), a następnie cały ciąg Fibonacciego przeskalowali τ -krotnie; tj. położenie dowolnego punktu przemnożyli przez τ (wiersz 3), to uzyskalibyśmy ponownie ciąg Fibonacciego (wiersz 3 = wiersz 1). Ponowienie tego procesu (wiersz 4) doprowadzi ponownie do ciągu Fibonacciego (wiersz 5 = wiersz 1). W wierszu 5 zaznaczono obszar, który zajmuje klaster LSL. Czarne punkty stanowią lewy jego koniec. Jest on wypełniony przez niebieski i czerwony punkt, które zostały dodane do ciągu Fibonacciego w wierszach 2 i 3. Gdyby je usunąć otrzymalibyśmy z powrotem ciąg Fibonacciego z wiersza 1) ale przeskalowany τ^2 -krotnie. Punkty symbolizujące klaster także więc układają się w ciąg Fibonacciego.



Rysunek 5. Inflacyjna metoda generacji ciągu Fibonacciego.

Proces opisany powyżej i przedstawiony na rysunku 6 nazywa się inflacyjnym sposobem generowania kwazikryształu. Daje on możliwość szybkiego i bezbłędnego zbudowania kwazikryształu o dowolnej wielkości. Zostanie on dalej wykorzystany także w przypadku generowania układu Penrose'a.

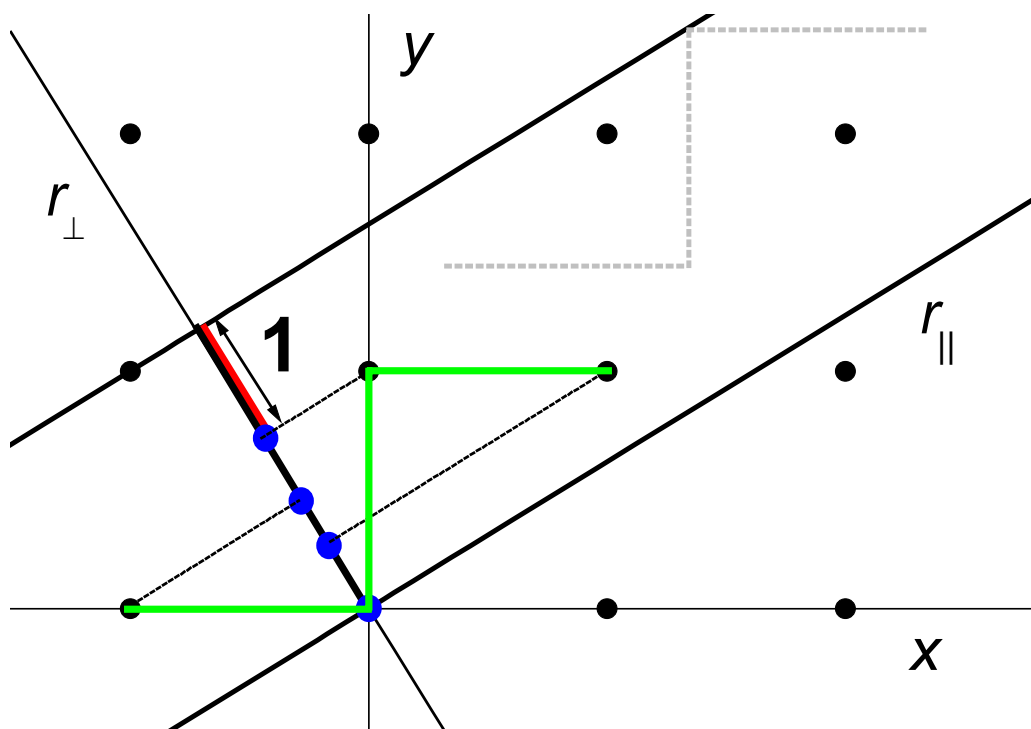
1.2.2.4. Powierzchnia atomowa dla klastra

Jeżeli klastrami pokryjemy ciąg Fibonacciego, to zbiór punktów symbolizujących klastery (np. zbiór pierwszych atomów od lewej w każdym klastrze)

- a) jest częścią przekrywanego ciągu Fibonacciego,
- b) jest ciągiem Fibonacciego, ale o innej, przeskalowanej, długości odcinków.

Drugą cechę klastrow można bardzo łatwo uzasadnić posługując się także własnościami powierzchni atomowej. Jeśli punkty symbolizujące klastry są częścią przekrywanego ciągu Fibonacciego, to w przestrzeni 2D punkty te muszą leżeć wewnątrz paska rzutowania, a co za tym idzie, ich rzuty na przestrzeń prostopadłą muszą zajmować pewną część powierzchni atomowej ciągu Fibonacciego. Aby prawdziwa była cecha b) obszar ten powinien być także prostokątnym.

Rysunek 8 przedstawia okolice zera układu współrzędnych z rysunku 2. Położenia trzech punktów stanowiących klaster LSL zostały rzutowane na przestrzeń prostopadłą (niebieskie kropki). Interesuje nas jaką część powierzchni atomowej zajmują punkty symbolizujące klaster.



Rysunek 6. Wyznaczanie obszaru powierzchni atomowej zajmowanej przez klaster LSL.

Aby na powierzchni fizycznej powstał układ punktów wypełniający klaster, w przestrzeni 2D wszystkie punkty muszą leżeć w obszarze paska rzutowania. Ponieważ powierzchnia atomowa jest ciągłą funkcją gęstości, punkty wypełniają przestrzeń pod paskiem rzutowania w sposób jednolity. To samo musi odnosić się do punktów symbolizujących klaster. Z tego wynika, że musi istnieć klaster leżący w skrajnym górnym położeniu paska rzutowania (zaznaczony przerywanymi liniami na szaro), w skrajnie niskim położeniu (zaznaczony na zielono) oraz w dowolnym obszarze pomiędzy nimi. Zrutowany na przestrzeń prostopadłą zbiór punktów leżących pomiędzy skrajnymi możliwymi położeniami klastra 2D daje nam granice powierzchni atomowej dla danego klastra (na rysunku 7 obszar ten zaznaczony jest czerwonym pogrubieniem powierzchni atomowej ciągu Fibonacciego).

Skrajne położenia klastrów pod paskiem rzutowania znajdujemy przesuwając klaster w kierunku OY lub OX. Miejsce, w którym którykolwiek punkt należący do klastra wyjdzie poza granice paska rzutowania jest granicznym położeniem dla tego klastra.

Innym, bardziej praktycznym, sposobem poszukiwania granicznych położzeń jest obserwacja rzutowanych na przestrzeń prostopadłą punktów należących do klastra (niebieskie punkty). Jeśli którykolwiek rzut znajdzie się poza granicami powierzchni atomowej ciągu Fibonacciego, na powierzchni fizycznej nie powstanie oczekiwany klaster. Szerokość powierzchni atomowej zajmowanej przez punkty należące do danego klastra znajdziemy przesuwając rzutowane punkty wzdłuż powierzchni atomowej. Obszar swobody (czerwony, gruby odcinek) stanowi poszukiwany przez nas obszar.

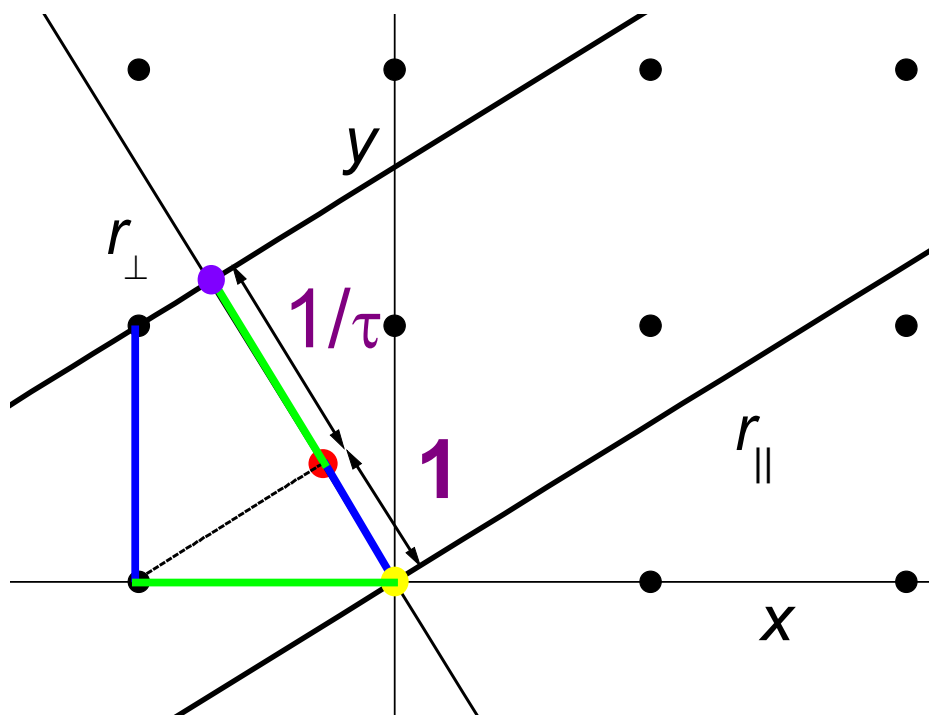
Zielony klaster LSL na rysunku 7 został wybrany tak, by łatwo można było określić szerokość powierzchni atomowej zajmowanej przez rzutowane na nią punkty symbolizujące klaster. Jest ona równa różnicy szerokości powierzchni atomowej τ^2 i długości rzutu na przestrzeń prostopadłą prostopadłego odcinka znajdującego się pomiędzy punktami (0,0) i (1,0). Rzut współrzędnej (1,0) na oś r_{\perp} ma, zgodnie z (13) długość τ . Szerokość poszukiwanego obszaru ma więc długość 1.

Mając wyznaczoną szerokość powierzchni atomowej dla klastra pozostaje sprawdzić, czy punkty symbolizujące klaster wypełniają tą część z taką samą gęstością, z jaką wypełniona jest powierzchnia atomowa dla całego ciągu Fibonacciego. Jedyne w przypadku, gdy gęstości te będą równe, będzie można stwierdzić, że wyznaczona część powierzchni atomowej jest utworzona tylko przez rzuty punktów symbolizujących klaster, a co za tym idzie, że tworzą one ciąg Fibonacciego. Aby to sprawdzić należy porównać stosunek ilości punktów symbolizujących klaster do wszystkich punktów ciągu Fibonacciego, a następnie porównać ze stosunkiem szerokości powierzchni atomowej dla klastra z szerokością powierzchni atomowej dla ciągu Fibonacciego.

Dla omawianego klastra LSL stosunek liczby klastrów do liczby punktów ciągu Fibonacciego jest równy $1/\tau^2$. Wartość ta wynika wprost z rysunku 6 oraz faktu, że liczba punktów ciągu Fibonacciego w wyniku podziału zwiększa się τ -krotnie, co zostało udowodnione w rozdziale 1.2.1. Klaster ten powstaje przez dwukrotny podział ciągu Fibonacciego. Wszystkich punktów w ciągu (krok 5 na rysunku 6) musi być wobec tego τ^2 -krotnie więcej niż punktów symbolizujących klastry (krok 1 na rysunku 6). Część powierzchni atomowej, którą punkty tego typu klastry zajmują ma długość 1, co jest równe $1/\tau^2$ części całkowitej długości powierzchni atomowej. Obie liczby są więc sobie równe.

Prowadzi to ponownie do niezależnego wniosku, że punkty symbolizujące klastery tworzą ciąg Fibonacciego, którego rozkład prawdopodobieństwa możemy wyznaczyć metodą przedstawioną powyżej.

W analogiczny sposób, jak dla klastra, można wyznaczyć obszar powierzchni atomowej zajmowanej przez rzuty na przestrzeń prostopadłą punktów dużego i małego odcinka. Prezentuje to rysunek 8.



Rysunek 7. Wyznaczenia części powierzchni atomowej zajmowanej tylko przez punkty krótkich odcinków (niebieski) oraz tylko przez punkty długich odcinków (zielony)

W przestrzeni prostopadłej wybieramy dowolną parę sąsiadujących w poziomie punktów. Najwygodniej jest wybrać parę o współrzędnych $(-1,0)$ oraz $(0,0)$ – zielony, poziomy odcinek. Oba punkty rzutujemy na przestrzeń prostopadłą. Rzut $(0,0)$ zaznaczony jest żółtą kropką, zaś rzut $(-1,0)$ czerwoną. Długie odcinki mogą powstać tylko wtedy, gdy oba zrzutowane punkty znajdują się w obrębie powierzchni atomowej. Może to zajść jedynie w obszarze powierzchni atomowej pogrubionym na zielono. Długość tego odcinka jest równa $1/\tau$.

Na podobnej zasadzie wyznaczmy obszar należący do punktów krótkich odcinków. Wybieramy w przestrzeni 2D dowolną parę sąsiadujących w pionie punktów – np. $(-1,0)$ i $(-1,1)$. Rzutujemy je – czerwona i fioletowa kropka. Obszar swobody możliwości

przesuwania obszaru ograniczonego tymi dwoma punktami znajduje się w obrębie powierzchni atomowej zaznaczonej grubym, niebieskim odcinkiem. Ma on długość równą 1.

Powierzchnię atomową można zatem podzielić na dwie części: dolną, wypełnioną tylko przez rzuty punktów tworzących na powierzchni fizycznej odcinki krótkie, rozciąga się w granicach $0 \leq r_{\perp} < 1$, i górną, wypełnioną rzutami punktów tworzących na powierzchni fizycznej odcinki długie, zajmuje obszar w granicach $1 \leq r_{\perp} < \tau^2$.

Przedstawiona metoda wyznaczania obszarów powierzchni atomowej należących do konkretnych grup punktów jest uniwersalna. Można ją stosować dla dowolnych klastrów. W rozdziale poświęconym zbiorowi Penrose'a za jej pomocą wykreślimy obszary powierzchni atomowej związanymi z rombami budującymi ten zbiór. Potrzeba dzielenia powierzchni atomowej stanie się jasna w kolejnych rozdziałach, w których zostanie wskazana zależność pomiędzy powierzchnią atomową a rozkładem prawdopodobieństwa przy pomocy którego zostanie obliczony czynnik strukturalny dla dowolnie dekorowanego ciągu Fibonacciego oraz układu Penrose'a.

1.2.2.5. Przestrzeń odwrotna – widmo dyfrakcyjne ciągu Fibonacciego.

Metoda „cut-and-project” nie tylko podaje sposób na wygenerowanie w przestrzeni rzeczywistej ciągu Fibonacciego. Konsekwentne traktowanie tego ciągu jako struktury dwuwymiarowej o regularnej komórce elementarnej pozwala na znalezienie położenia i natężenia pików dwuwymiarowego widma dyfrakcyjnego. Obserwowane w przestrzeni fizycznej widmo jest, zgodnie z „cut-and-project”, rzutem widma 2D na rzeczywistą oś przestrzeni odwrotnej.

Przestrzeń odwrotna dla regularnej sieci atomów odległych od siebie o A także jest regularnym układem punktów o stałej sieci równej: $K_0=2\pi/A$.

Położenie pików dyfrakcyjnych, w takim przypadku, opisuje wektor falowy:

$$\mathbf{K} = (k_x, k_y) = \frac{2\pi}{A} (h_x, h_y) \quad h_x, h_y \in Z \quad (23)$$

Podobnie jak dla przestrzeni rzeczywistej, definiujemy nowy układ, w którym jedna oś będzie stanowiła fizyczną oś przestrzeni odwrotnej k_{\parallel} (wzdłuż której będziemy opisywać obserwowane w rzeczywistości piki dyfrakcyjnego ciągu Fibonacciego) oraz prostopadłą składową przestrzeni odwrotnej: k_{\perp} :

$$k_{\parallel} = h_x K \cos(\alpha) + h_y K \sin(\alpha) \quad (24)$$

$$k_{\perp} = -h_x K \sin(\alpha) + h_y K \cos(\alpha) \quad (25)$$

Wykorzystanie zależności (11) w równaniach (24) i (25) prowadzi do:

$$k_{\parallel} = \frac{2\pi}{A^2} (\tau h_x + h_y) = \frac{2\pi}{\tau^2 + 1} (\tau h_x + h_y) \quad (26)$$

$$k_{\perp} = \frac{2\pi}{A^2} (-h_x + \tau h_y) = \frac{2\pi}{\tau^2 + 1} (-h_x + \tau h_y) \quad (27)$$

Dowolny wektor falowy możemy wobec tego przedstawić w dwóch bazach:

- bazie kartezjańskiej i wtedy składowe zapiszemy w nawiasach okrągłych:

$$\mathbf{K} = (k_x, k_y) \quad (28)$$

- bazie przestrzeni fizycznej i prostopadłej, w której składowe będą zapisywane w nawiasach kwadratowych:

$$\mathbf{K} = [k_{\parallel}, k_{\perp}] \quad (28)$$

Nateżenie obserwowanego piku dyfrakcyjnego o współrzędnej k_{\parallel} obliczymy z definicji czynnika strukturalnego. Dla dowolnego układu N atomów czynnik strukturalny jest równy:

$$F(k_{\parallel}) = \sum_{j=1}^N (f_a)_j \exp(i k_{\parallel} (r_{\parallel})_j) \quad (29)$$

gdzie $(r_{\parallel})_j$ jest położeniem j -tego atomu ciągu Fibonacciego, a $(f_a)_j$ jego czynnikiem atomowym.

Aby wyeliminować sumowanie po ogromnej liczbie atomów, korzystamy z metody „cut-and-project”. Dla dwuwymiarowej periodycznej struktury iloczyn skalarny wektora falowego \mathbf{K} oraz położenia atomu \mathbf{r} jest całkowitą wielokrotnością 2π (tj. $\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = 2\pi \cdot m$; m – liczba całkowita), a wobec tego:

$$\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = 1 \quad (30)$$

Przepisujemy (30) zapisując \mathbf{K} oraz \mathbf{r} w układzie przestrzeni fizycznej i prostopadłej:

$$\exp(i(k_{\parallel} r_{\parallel} + k_{\perp} r_{\perp})) = \exp(i \cdot 2\pi m),$$

co prowadzi do zależności:

$$\exp(i k_{\parallel} r_{\parallel}) = \exp(-i \cdot k_{\perp} r_{\perp}) \quad (31)$$

W wyniku połączenia (31) oraz (29) otrzymamy:

$$F(k_{\parallel}) = \sum_{j=1}^N (f_a)_j \exp(-i k_{\perp} (r_{\perp})_j) \quad (32)$$

W przypadku identycznych atomów równanie (32) można przepisać jako:

$$F(k_{\parallel}) = f_a \sum_{j=1}^N \exp(-i k_{\perp} (r_{\perp})_j) \quad (33)$$

W takiej sytuacji sumowanie przechodzi po zmiennej o ograniczonym zbiorze wartości. Składowa prostopadła położenia atomu pod paskiem rzutowania może przyjąć co najwyżej wartość szerokości tego paska. Liczbę atomów zajmujących pozycję: $r_{\perp} \pm \Delta r_{\perp}$ opisuje funkcja gęstości na powierzchni atomowej. Mając wyznaczoną powierzchnię atomową dla ciągu Fibonacciego (równanie (19)) sumę po wszystkich możliwych wartościach składowych prostopadłych położzeń atomów możemy zastąpić całką po tej zmiennej:

$$F(k_{\parallel}) = f_a \int_0^{\tau^2} P(r_{\perp}) \exp(-ik_{\perp} r_{\perp}) dr_{\perp} \quad (34)$$

lub, po wykorzystaniu (19):

$$F(k_{\parallel}) = f_a \frac{1}{\tau^2} \int_0^{\tau^2} \exp(-ik_{\perp} r_{\perp}) dr_{\perp} \quad (35)$$

Obliczamy całkę (35):

$$F(k_{\parallel}) = \frac{f_a}{\tau^2} \left[\frac{\exp(-ik_{\perp} r_{\perp})}{-ik_{\perp}} \right]_0^{\tau^2} = \frac{f_a}{\tau^2} \exp\left(-i \frac{k_{\perp}}{2} \tau^2\right) \frac{\exp\left(-i \frac{k_{\perp}}{2} \tau^2\right) - \exp\left(i \frac{k_{\perp}}{2} \tau^2\right)}{\frac{-2ik_{\perp}}{2}},$$

co ostatecznie prowadzi do:

$$F(k_{\parallel}) = f_a \exp\left(-i \frac{k_{\perp}}{2} \tau^2\right) \frac{\sin\left(\frac{k_{\perp}}{2} \tau^2\right)}{\frac{k_{\perp}}{2} \tau^2} \quad (36)$$

Natężenie piku obliczamy jako iloczyn czynnika strukturalnego i jego sprzężenia ($I=F^*F$).

Dla ciągu Fibonacciego jest ono równe:

$$I(k_{\parallel}) = f_a^2 \left(\frac{\sin w}{w} \right)^2 \quad (37)$$

gdzie $w = \left(\frac{k_{\perp}}{2} \tau^2 \right)$.

Wynik (37) jest natężeniem piku dyfrakcyjnego znajdującego się w pozycji k_{\parallel} . Ciekawym spostrzeżeniem jest, że natężenie to zależy jedynie od składowej prostopadłej zarówno położenia atomów jak i wektora falowego. Tylko te piki mają duże natężenie, których składowa prostopadła jest bliska zeru. Składowych tych nie obserwujemy w rzeczywistości, dlatego bez metody „cut-and-project”, która „podnosi” ciąg Fibonacciego do drugiego wymiaru, uzyskanie wzoru (37) przy pomocy tak elementarnych obliczeń, jakie przeprowadziliśmy, jest trudne do uzyskania.

1.2.2.6. Podsumowanie

Zaprezentowane użycie metody „cut-and-project” dla ciągu Fibonacciego jest bardzo pobieżnym wprowadzaniem do niej. Jej prawdziwym zastosowaniem jest analiza budowy rzeczywistych kwazikryształów, dla których konstruuje się pomocnicze przestrzenie cztero-, pięcio- lub sześciowymiarowe.

Metoda „cut-and-project”, choć posługuje się abstrakcyjnymi wielkościami, nie jest skomplikowana matematycznie. Przy jej pomocy, z niewielkim nakładem obliczeń, można wyznaczyć kształt rozkładu prawdopodobieństwa dla dowolnego klastra oraz obliczyć czynnik strukturalny dla układu atomów, który na powierzchni fizycznej nie jest periodyczny. Wyniki uzyskane przy pomocy tej metody są źródłem wniosków, które można zweryfikować doświadczalnie. Odniosła ona spore sukcesy przy modelowaniu struktur kwazikrystalicznych.

W niniejszej pracy, zostanie ona ponownie zastosowana przy obliczeniach związanych ze zbiorem Penrose’a.

1.2.3. Analiza statystyczna budowy jednowymiarowych kwazikryształów.

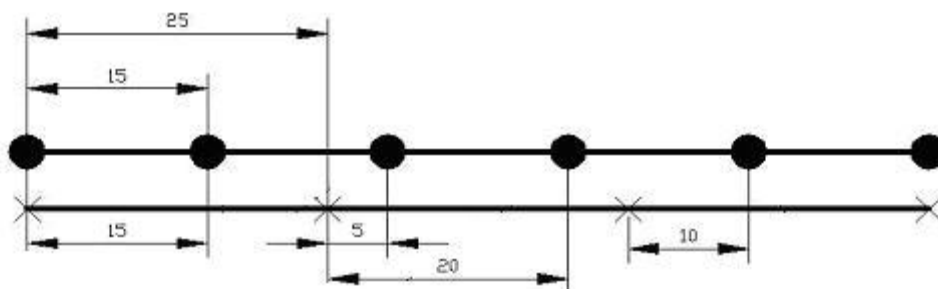
1.2.3.1. Funkcja rozkładu statystycznego - wprowadzenie.

Brak periodyczności w ułożeniu atomów kwazikryształów w przestrzeni uniemożliwia zastosowanie do analizy ich struktury metod znanych z krystalografii, tj. wyodrębnienia sieci i bazy, czyli komórki elementarnej i jej dekoracji. Z drugiej strony, ponieważ kwazikryształy wykazują ostre piki dyfrakcyjne, występuje dla nich uporządkowanie dalekiego zasięgu. Aby móc je opisać należy zastosować statystyczne podejście. Jego idea jest, by na nieperiodyczny zbiór atomów narzucić pewną sieć odniesienia o zadanej stałej sieci λ , a następnie położenia wszystkich atomów (x_i) należących do struktury badanego układu wyrazić za pomocą odległości dzielącej je od najbliższych węzłów sieci odniesienia (u_j), tj:

$$x_j = \alpha_j \cdot \lambda + u_j \quad (38)$$

gdzie α_j to liczba całkowita określająca liczbę węzłów dzielących j -ty atom oraz początek układu odniesienia.

Rysunek 9 ilustruje tę metodę:



Rysunek 8. Położenia punktów regularnej sieci o stałej 15 względem sieci odniesienia o stałej 25.

Przedstawia on prosty przykład sześciu punktów leżących w odległościach 0, 15, 30, 45, 60, 75 od początku układu odniesienia. Na ten układ nałożona jest sieć odniesienia o stałej $\lambda=25$. Położenia kolejnych punktów względem węzłów sieci odniesienia są równe (podkreślone wartości) :

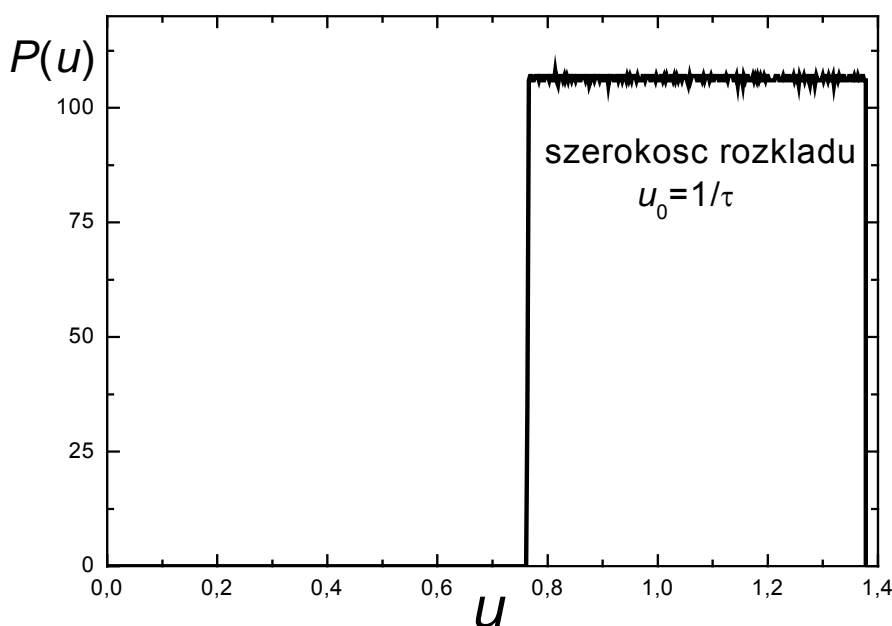
$$x_1=\underline{0}, x_2=0+\underline{15}, x_3=25+\underline{5}, x_4=25+\underline{20}, x_5=2\cdot 25+\underline{10}, x_6=3\cdot 25+\underline{0}$$

Gdyby kontynuować obliczenia kolejnych pozycji atomów w sieci o stałej 15 względem sieci odniesienia o stałej 25, to ciąg położeń u_i by się powtarzał (0, 15, 5, 20, 10, 0...). Można by zatem powiedzieć, że 20% wszystkich punktów leży w węzle sieci odniesienia, 20% w odległości 5 od węzła sieci odniesienia, 20% w odległości 10 itd. W ten sposób otrzymamy statystyczny rozkład położeń punktów względem węzłów sieci odniesienia, który nazywa się także średnią komórką elementarną. Rozkład taki oznaczamy symbolem $P(u)$. Dla powyższego układu byłby równy:

$$P(u) = 0.2 \text{ dla } u = \{0, 5, 10, 15, 20\}$$

W przypadku ciągu Fibonacciego, punkty rozmieszczone są wzdłuż osi x nieperiodycznie. Wobec tego, by móc uzyskać rozkład statystyczny o odpowiedniej szczegółowości, należy w wybranej sieci odniesienia wyznaczyć położenia tysięcy punktów należących do ciągu. Wybór stałej sieci odniesienia stanie się oczywisty w następnym rozdziale. Na razie warto zrozumieć, że nie może być on dowolny. Gdybyśmy przyjęli za stałą, przykładowo, liczbę całkowitą to rozkład, ze względu na rzutowanie liczby niewymiernej na liczbę całkowitą, musiałby być jednorodny i nie przekazywałby żadnej konkretnej informacji.

Gdy poprawnie wybierzemy stałą sieci i ok. 50-100 tysięcy położeń punktów ciągu Fibonacciego zapiszemy względem węzłów tej sieci, to otrzymamy rozkład jak na rysunku 10.



Rysunek 9. Nienormowany rozkład statystyczny położeń 80 000 punktów ciągu Fibonacciego względem węzłów sieci odniesienia o stałej $\lambda=1+1/\tau^2 \approx 1.38$

Rozkład ciągu Fibonacciego jest prostokątny, a jego szerokość jest równa $1/\tau$. Łudząco przypomina więc swoją powierzchnię atomową. Podobieństwo jest nieprzypadkowe. Dalej okaże się, że rozkład prawdopodobieństwa jest rzutem powierzchni atomowej na powierzchnię fizyczną wzdłuż kierunku prostopadłego do wektora falowego, dla którego średnią komórkę utworzono. To oznacza, że przy wyborze dowolnej sieci odniesienia spełniającej odpowiednie warunki, rozkład będzie zawsze prostokątny. Jego położenie i szerokość także będzie można obliczyć teoretycznie.

1.2.3.2. Zastosowanie metody statystycznej do obliczenia czynnika strukturalnego dla jednowymiarowych kwazikryształów.

Czynnik strukturalny dla dowolnego układu atomów (załóżmy, że są tego samego typu):

$$F(k_{\parallel}) = f_a \sum_{j=1}^N \exp(ik_{\parallel} x_{\parallel j}) \quad (29)$$

Dla ciągu Fibonacciego, piki dyfrakcyjne pojawiają się dla k_{\parallel} równego wartościom obliczonym w (26), tj. dla:

$$k_{\parallel} = \frac{2\pi}{\tau^2 + 1} (\tau h_x + h_y) \quad (26)$$

Wektor falowy jest kombinacją liniową dwóch wartości, których iloraz jest równy τ . Ogólnie, można go zapisać jako:

$$k_{\parallel} = n \cdot k_0 + m \cdot q_0 \quad (39)$$

przy czym

$$q_0 = \frac{k_0}{\tau} \quad (40)$$

Wzorów (39) oraz (26) nie należy porównywać bezpośrednio, tj. zakładać, że $k_0 = 2\pi/(\tau^2 + 1)$. k_0 – wektor podstawowy - możemy wybrać zupełnie dowolnie z widma dyfrakcyjnego, które analizujemy. Wektor q_0 – tzw. wektor modulacji dostajemy jako τ -krotnie krótszy od k_0 . Pomiedzy (39) oraz (26) musi jednak być liniowa zależność.

Gdy (39) połączymy z (29), otrzymamy:

$$F(n, m) = f_a \sum_{j=1}^N \exp(in \cdot k_0 \cdot x_{\parallel j} + m \cdot q_0 \cdot x_{\parallel j}) = f_a \sum_{j=1}^N \exp(in \cdot k_0 \cdot x_{\parallel j}) \exp(im \cdot q_0 \cdot x_{\parallel j}) \quad (41)$$

Sumowanie przebiega po wszystkich atomach w strukturze. Teraz do (42) wstawiamy dwukrotnie (38) – tzn. położenia atomów względem początku kartezyjskiego układu odniesienia zastępujemy położeniami względem dwóch różnych sieci odniesienia. Konieczność stosowania dwóch sieci stanie się jasna w dalszej części. Na razie zastąpmy x_j stojące przy k_0 wyrażeniem zawartym we wzorze (38), zaś przy q_0 , $x_{|j}$ zapiszmy jako $x_{|j} = \beta_j \lambda_q + v_j$, gdzie v_j jest odległością od węzła sieci o stałej λ_q .

$$\begin{aligned} F(n, m) &= f_a \sum_{j=1}^N \exp(in \cdot k_0 \cdot (\alpha_j \cdot \lambda_k + u_j)) \exp(im \cdot q_0 \cdot (\beta_j \cdot \lambda_q + v_j)) = \\ &= f_a \sum_{j=1}^N \exp(in \cdot k_0 \cdot \alpha_j \cdot \lambda_k) \exp(im \cdot q_0 \cdot \beta_j \cdot \lambda_q) \exp(in \cdot k_0 \cdot u_j) \exp(im \cdot q_0 \cdot v_j) \end{aligned}$$

Aby móc zastosować funkcję rozkładu prawdopodobieństwa w powyższym sumowaniu, należy pozbyć się eksponenty zawierającej α_i oraz β_j - tylko wtedy sumowanie będzie odbywać się po ograniczonym zbiorze wartości v_j i u_i .

Jedyną zmienną dającą nam swobodę przy wyborze jej wartości jest stała sieci odniesienia. Należy ją zdefiniować w taki sposób, by argument eksponenty był równy wielokrotności 2π . Stałe sieci zdefiniujemy więc jako:

$$\lambda_k \equiv \frac{2\pi}{k_0} \qquad \lambda_q \equiv \frac{2\pi}{q_0} \qquad (42)$$

Wtedy:

$$\begin{aligned} F(n, m) &= f_a \sum_{j=1}^N \exp(i2\pi\alpha_j) \exp(i2\pi\beta_j) \exp(ink_0u_j) \exp(imq_0v_j) = \\ &= f_a \sum_{j=1}^N \exp(ink_0u_j) \exp(imq_0v_j) \end{aligned}$$

Teraz staje się jasne, dlaczego potrzebne były dwie sieci odniesienia. Inaczej nie udałoby się wyeliminować razem α_i oraz β_j .

Sumowanie przebiega po skończonym zakresie wartości v_j i u_i , dlatego podobnie jak w przykładzie z rozdziału 1.2.3.1 możemy zastosować funkcję rozkładu prawdopodobieństwa:

$$F(n, m) = f_a \sum_{j=1}^{n_j} P(u_j, v_j) \exp(i(nk_0u_j + mq_0v_j)) \qquad (43)$$

W tym wypadku jednak musimy wprowadzić funkcję dwóch zmiennych, gdyż w ogólnym przypadku obie zmienne – u i v – mogą być niezależne.

W przypadku rozkładu ciągłego wartości u i v - sumę należy zastąpić całką, w której granice całkowania ograniczone są wartościami stałych sieci odniesienia: λ_k oraz λ_q .

$$F(n, m) = f_a \int_0^{\lambda_k} \int_0^{\lambda_q} P(u, v) \exp(i(nk_0 u + mq_0 v)) du dv \quad (44)$$

Stałe sieci odniesienia związane są z długościami wektorów falowych, dla których w widmie dyfrakcyjnym możemy obserwować pik. W analogiczny sposób obliczamy odległości międzyplaszczynowe dla sieci krystalicznych oraz wyznaczamy długości krawędzi komórki elementarnej sieci rombowej. Stała sieci w przykładzie z rozdziału 1.2.3.1, w którym wykazaliśmy, że rozkładem statystycznym ciągu Fibonacciego jest prostokąt, wynosiła: $\lambda = 1 + 1/\tau^2$. Bez trudu można na podstawie (42) sprawdzić, że stała ta odpowiada wektorowi $k_0 = 2\pi(\tau^2)/(1 + \tau^2)$, którego dwuwymiarowymi indeksami są: $h_x = 1$ oraz $h_y = 1$.

Warto także zwrócić uwagę, że czynnik strukturalny opisany wzorem (43) lub (44) jest funkcją periodyczną o okresie równym wielkości stałej sieci odniesienia (λ_k – dla zmiennej u oraz λ_q - dla zmiennej v). Opis kwazikryształu jest więc bardzo podobny do opisu kryształu. Zamiast periodycznie rozmieszczonej w przestrzeni komórki elementarnej posługujemy się periodyczną średnią komórką elementarną; zamiast bazy mamy natomiast rozkład prawdopodobieństwa. Wzór (43) można bez trudu zresztą przekształcić do znanego z krystalografii, wzoru opisującego widmo typowego kryształu. Aby to zrobić, należy za m przyjąć 0, gdyż dowolny pik w widmie jednowymiarowego kryształu określamy jako $k = nk_0$, gdzie $k_0 = 2\pi/a$; a – stała sieci jednowymiarowej. Jeśli założymy, że prawdopodobieństwo znalezienia atomów bazy jest równe 1, to rozkład prawdopodobieństwa składa się z delt-Diraca, a funkcję $P(u)$ można pominąć we wzorze. Jeśli dodatkowo położenia atomu wyrazimy jako krotność stałej sieci, tj. $u_j = \alpha_j \cdot a$, zaś wskaźnik n zastąpimy typowym dla krystalografii h , to wszystko razem sprowadzi wzór (43) do postaci:

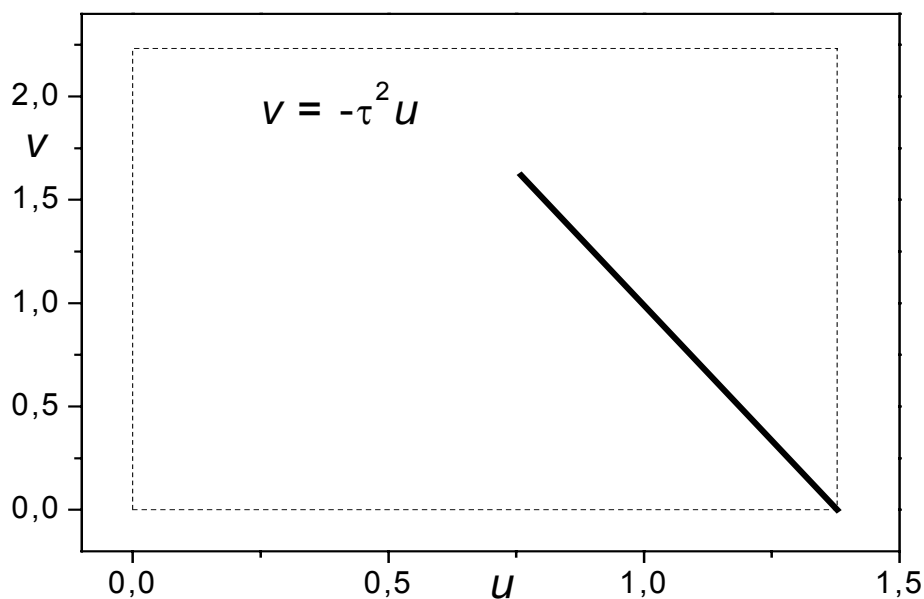
$$F(h) = f_a \sum_{h=1}^{n_h} \exp(i2\pi h \alpha_j) \quad (45)$$

która jest niczym innym jak czynnikiem strukturalnym jednowymiarowego kryształu. Średnia komórka elementarna opisuje więc poprawnie kryształy, dla których staje się normalną komórką elementarną.

Dla ciągu Fibonacciego wartości zmiennych u i v są zależne. Obliczenia numeryczne prowadzą do wniosku, że funkcja $P(u,v)$ przyjmuje niezerowe wartości jedynie wzdłuż prostej:

$$v = -\tau^2 \cdot u \quad (46)$$

Dowodzi tego rysunek 11, wykonany podobnie jak rysunek 10. Położenia punktów ciągu Fibonacciego zostały zapisane względem węzłów dwóch sieci i zaznaczone na wykresie obrazującym zależność $v(u)$. Stała sieci dla zmiennej u jest taka sama jak przy konstrukcji rysunku 10, natomiast dla sieci o zmiennej v , stała jest τ -krotnie dłuższa. Dopasowana prosta do obliczonych punktów jest zgodna z (46). Zależność tę można obliczyć teoretycznie, co zostanie zrobione w następnym rozdziale. Prawdopodobieństwo znalezienia określonej pary współrzędnej wzdłuż odcinka jest stałe. Musi tak być, gdyż rzut tego odcinka na oś u lub v musi dać rozkład prostokątny z rysunku 10.



Rysunek 10. Zależność $v(u)$ dla punktów ciągu Fibonacciego

Po wstawieniu do wzoru (44) zależności (46) i uwzględnieniu zależności pomiędzy długościami wektorów k_0 i q_0 (40), dochodzimy do następującego wyrażenia na czynnik strukturalny:

$$F(n, m) = f_a \int_0^{\lambda_k} \int_0^{\lambda_q} P(u, v) \exp(ik_0 u(n - m\tau)) du dv \quad (47)$$

Teraz należy zauważyć, że jedynym argumentem eksponenty jest u . Równanie przekształcamy do postaci:

$$F(n, m) = f_a \int_0^{\lambda_k} \left(\int_0^{\lambda_q} P(u, v) dv \right) \exp(ik_0 u(n - m\tau)) du \quad (48)$$

Wyrażenie w nawiasie możemy scałkować. Otrzymamy rozkład brzegowy zmiennej u , tj. rozkład statystyczny współrzędnych punktów Fibonacciego względem osi odniesienia u : $P(u)$ – ten sam, co na rysunku 10. To doprowadzi równanie (48) do postaci:

$$F(\chi) = f_a \int_0^{u_0} P(u) \exp(i\chi u) du \quad (49)$$

gdzie $\chi = k_0(n - m\tau)$. Górna granica całki została zastąpiona szerokością rozkładu, gdyż dla $u > u_0$ $P(u) = 0$.

Całka (49) jest identyczna jak (35). Wobec tego jej rozwiązanie pominiemy i zapiszemy ostateczny wzór na natężenie jako:

$$I(\chi) = f_a^2 \left(\frac{\sin w}{w} \right)^2 \quad (50)$$

gdzie $w = \left(\frac{\chi}{2} u_0 \right)$.

Argument (50) różni się od (37). Pomimo to został celowo zastąpiony tym samym symbolem: w . W następnym rozdziale zostanie udowodnione, że te dwie wielkości są sobie tożsamościowo równe.

Otrzymany metodą statystyczną wzór na natężenie widma dla ciągu Fibonacciego jest analitycznie taki sam jak obliczony za pomocą modelu „cut-and-project”. Jest to duży sukces metody statystycznej, gdyż w ten sposób udowadnia ona, że kwazikryształy można opisać nie odwołując się do abstrakcyjnego, niezwiązanego z rzeczywistością modelu. Cenę jednak jaką się za to płaci, jest większa komplikacja obliczeń i konieczność częściowego zdania się na numeryczne wyniki obliczeń statystycznych.

1.2.4. Równoważność metody statystycznej i „cut-and-project”.

Identyczna postać analityczna wzorów opisujących czynnik strukturalny obliczony za pomocą metody statystycznej i „cut-and-project” sugeruje, że pomiędzy tymi modelami musi istnieć zależność. Dodatkowo wskazuje na to podobny rozkład prawdopodobieństwa ułożenia atomów w przestrzeni prostopadłej – powierzchnia atomowa – oraz rzeczywistej. W obu wypadkach mamy do czynienia z rozkładami prostokątnymi.

Niech punktem wyjścia będzie wzór (34) przedstawiający ogólną postać czynnika strukturalnego uzyskanego przy pomocy modelu „cut-and-project”:

$$F(k_{\parallel}) = f_a \int_0^{\tau^2} P(r_{\perp}) \exp(-ik_{\perp} r_{\perp}) dr_{\perp} \quad (34)$$

Warto od razu zauważyć, że funkcja ta, podobnie jak czynnik strukturalny wyprowadzony metodą statystyczną, jest funkcją periodyczną, a jej okres – oznaczony poniżej jako λ_{\perp} – jest równy:

$$k_{\perp}(r_{\perp} + \lambda_{\perp}) = k_{\perp} r_{\perp} + 2\pi \quad \rightarrow \quad \lambda_{\perp} = \frac{2\pi}{k_{\perp}} \quad (51)$$

Uzyskany wynik jest analogiczny do (42). Tu także period zależy od aktualnie wybranego wektora falowego. Choć wynik ten nie ma interpretacji fizycznej, to jednak jest kolejną matematyczną cechą, która obie omawiane metody upodobała do siebie.

By wskazać zależność pomiędzy metodą statystyczną a „cut-and-project” wystarczy ponownie zastosować warunek (30), czyli:

$$\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = 1 \quad \rightarrow \quad \exp i(k_{\parallel} r_{\parallel} + k_{\perp} r_{\perp}) = \exp i(2\pi m)$$

Stała m może zostać przyjęta zupełnie dowolnie. Dla maksymalnego uproszczenia rachunków, jej wartość ustalimy na zero: $m=0$.

Robimy podstawienie:

$$k_{\parallel} r_{\parallel} = -k_{\perp} r_{\perp}; \quad \rightarrow \quad r_{\parallel} = -r_{\perp} \frac{k_{\perp}}{k_{\parallel}} \quad \rightarrow \quad dr_{\perp} = dr_{\parallel} \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \quad (52)$$

Górna granica całkowania w (34) zamienia się na:

$$u_0 = -\frac{k_{\perp}}{k_{\parallel}} \tau^2 \quad (53)$$

W wyniku połączenia (52), (53) oraz (34) dostajemy:

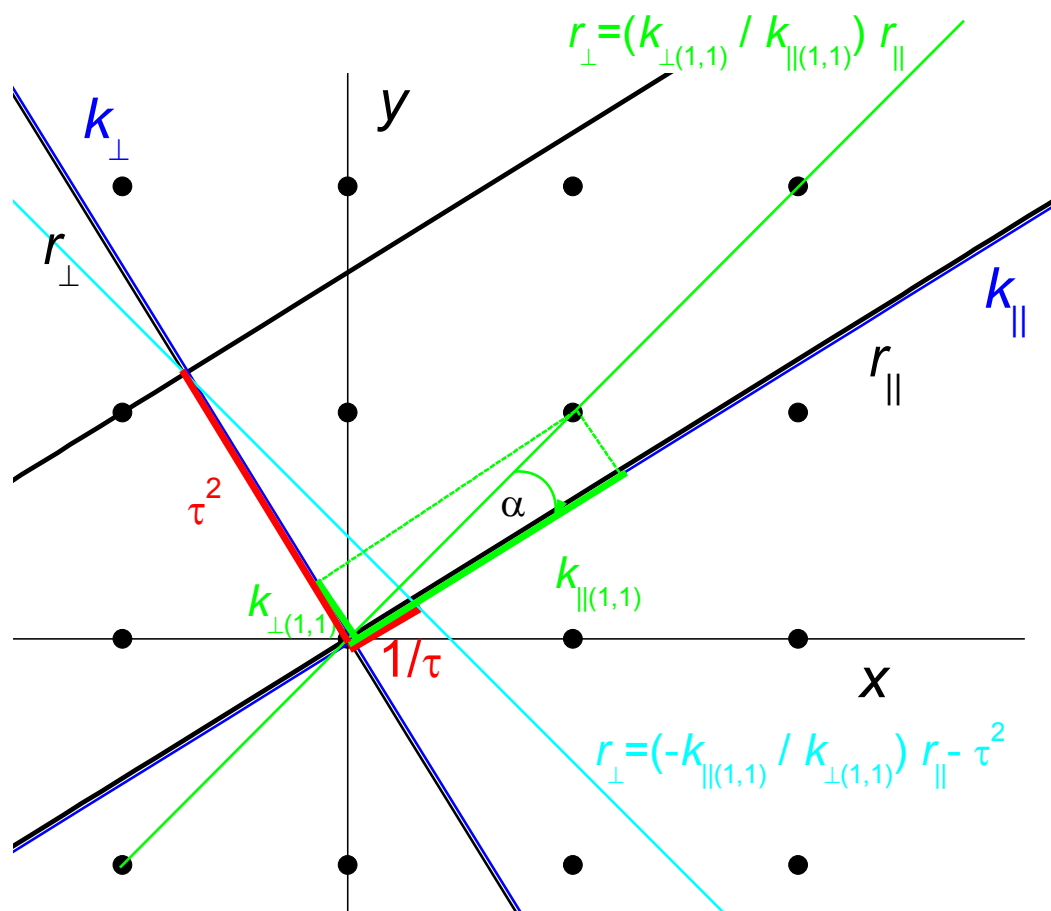
$$F(k_{\parallel}) = f_a \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \int_{-\frac{k_{\perp}}{k_{\parallel}} \tau^2}^0 P(r_{\parallel}) \exp(ik_{\parallel} r_{\parallel}) dr_{\parallel} \quad (54)$$

Otrzymany wzór (54) przedstawia czynnik strukturalny zapisany tylko za pomocą wielkości z przestrzeni fizycznej. Jedynym wyjątkiem jest składowa prostopadła wektora falowego. We wzorze (54) pełni ona jednak jedynie rolę czynnika skali (przy granicy całkowania) i stałej normującej. Wielkości te mogą być wyznaczone także innymi metodami, dlatego nie stanowią problemu przy fizycznej interpretacji (54).

Najciekawszymi własnościami zależności (54) są:

- Czynnik strukturalny jest obliczany na podstawie rozkładu prawdopodobieństwa rozmieszczenia atomów w przestrzeni rzeczywistej: $P(r_{\parallel})$.
- Rozkład ten jest jedynie przeskalowaną powierzchnią atomową. Jeśli więc dla ciągu Fibonacciego powierzchnia atomowa jest prostokątna, rozkład prawdopodobieństwa $P(r_{\parallel})$ także jest prostokątem.
- Czynnik skali k_{\perp}/k_{\parallel} determinuje szerokość rozkładu prawdopodobieństwa. Warto zauważyć, że dla każdego pików dyfrakcyjnego stosunek ten może być inny, a co za tym idzie, także szerokość rozkładu prawdopodobieństwa. Z tego powodu, do praktycznych zastosowań nie stosuje się wzoru (54). Gdyby chciał korzystać z (54), to dla każdego pików należałoby przeliczać szerokość na nowo, a więc posługiwać się prostopadłymi składowymi wektora falowego. W takim wypadku stosowanie (54) nie dawałoby żadnych praktycznych korzyści w stosunku do czynnika uzyskanego metodą „cut-and-project”
- Stosunek k_{\perp}/k_{\parallel} ma ciekawą interpretację geometryczną. Wyznacza bowiem kierunek prostej, która poprowadzona przez krawce powierzchni atomowej, przecina oś przestrzeni rzeczywistej także w miejscach, w których ma swoje granice rozkład prawdopodobieństwa. Można więc powiedzieć, że rozkład ten jest

rzutem powierzchni atomowej na przestrzeń rzeczywistą wzdłuż prostej o współczynniku kierunku równym k_{\perp}/k_{\parallel} . Sytuację przedstawia rysunek 12:



Rysunek 11. Geometryczna interpretacja zależności pomiędzy rozkładem prawdopodobieństwa i powierzchnią atomową.

Na rysunku przedstawiono trzy układy: przestrzeni prostej (grube czarne osie), przestrzeni odwrotnej (niebieskie osie) oraz kartezjański (czarne cienkie osie). Geometrycznie, osie układów przestrzeni prostej i odwrotnej są skierowane w tę samą stronę. Punkty symbolizują kolejne jednostki układu kartezjańskiego. Przez punkt o współrzędnych (1,1), które w układzie sieci odwrotnej prowadzą do wektora falowego, dla którego wyznaczono rozkład z rysunku 11, poprowadzona jest prosta (zielona), która w układzie przestrzeni prostej ma postać:

$$r_{\perp} = \operatorname{tg} \alpha \cdot r_{\parallel}$$

Współczynnik kierunkowy możemy obliczyć korzystając ze współrzędnych wektora falowego zapisanych w przestrzeni odwrotnej:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k_{\perp}}{k_{\parallel}}$$

Co razem daje:

$$r_{\perp} = \frac{k_{\perp}}{k_{\parallel}} \cdot r_{\parallel}$$

Konstruujemy teraz prostą prostopadłą do powyższej przechodzącą przez dowolny punkt $(r_{0\parallel}, r_{0\perp})$ w przestrzeni prostej:

$$r_{\perp} - r_{0\perp} = -\frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \cdot (r_{\parallel} - r_{0\parallel})$$

Prostą (kolor błękitny) poprowadźmy przez górny kraniec powierzchni atomowej, którego współrzędne są równe: $(r_{0\parallel}, r_{0\perp}) = (0, \tau^2)$:

$$r_{\perp} = -\frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \cdot r_{\parallel} + \tau^2$$

Sprawdźmy, gdzie prosta ta przecina oś r_{\parallel} . Oznaczmy ten punkt jako u_0 :

$$u_0 = \frac{k_{\perp}}{k_{\parallel}} \tau^2$$

Co jest rozwiązaniem zgodnym z dokładnością do znaku z równaniem (53).

Rozkład prawdopodobieństwa możemy wobec tego traktować jako rzut powierzchni atomowej wzdłuż kierunku prostopadłego do kierunku wyznaczonego przez prostą równoległą do wektora falowego, dla którego skonstruowana została średnia komórka elementarna.

- Czynniki strukturalny jest funkcją periodyczną, a periodem jest $\lambda = 2\pi/k_{\parallel}$. To oznacza, że dowolną współrzędną r_{\parallel} możemy zapisać jako:

$$r_{\parallel} = u + 2\pi \cdot \alpha / k_{\parallel} \quad (\alpha - \text{liczba całkowita})$$

Zapis ten jest nam już znany z definicji sieci odniesienia i oznacza przypisanie każdemu punktowi współrzędnej względem najbliższego węzła sieci. W (54) możemy więc zastąpić r_{\parallel} przez u . Dodatkowo, granicę całkowania zastąpmy symbolem u_0 .

$$F(k_{\parallel}) = f_a \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \int_{u_0}^0 P(u) \exp(ik_{\parallel}u) du \quad (55)$$

- Periodyczne zachowanie się funkcji, oznacza, że także rozkład prawdopodobieństwa musi być funkcją okresową.

Powyższe spostrzeżenia doprowadzają do wniosku, że interpretacja (54) lub (55) jest tożsama z interpretacją czynnika strukturalnego obliczonego metodą statystyczną. Gdyby w (44) przyjąć $m=0$, $n=1$ i od razu obliczyć rozkład brzegowy zmiennej u , to otrzymalibyśmy funkcję różniącą się od (55) jedynie przyjętą symboliką zmiennych:

$$F(1,0) = f_a \int_0^{\lambda_k} P(u) \exp(ik_0u) du \quad (56)$$

W (56) całkowanie jest po całej komórce elementarnej, w (55) tylko po obszarze o niezerowej gęstości.

Na rysunku 9 został przedstawiony prostokątny rozkład punktów ciągu Fibonacciego względem węzłów sieci o stałej $\lambda=1+1/\tau^2$. Sieć ta oparta jest o wektor falowy, którego dwuwymiarowe indeksy przyjmują wartości: $h_x=1$, $h_y=1$. Numeryczne obliczenia wskazały, że szerokość rozkładu dla tego wektora falowego jest równa $1/\tau$. Teraz możemy sprawdzić analitycznie, czy wynik ten jest zgodny z teorią. Obliczmy u_0 , dane wzorem (53):

$$u_0 = -\frac{k_{\perp}(h_x=1, h_y=1)}{k_{\parallel}(h_x=1, h_y=1)} \tau^2 = -\frac{-1+\tau}{\tau+1} \tau^2 = -(\tau-1) = -\frac{1}{\tau}$$

Wynik jest zgodny z numerycznymi obliczeniami, co potwierdza poprawność interpretacji zależności (54). Warto zwrócić także uwagę na to, że w statystycznych obliczeniach pozycji punktów ciągu Fibonacciego udało się odzwierciedlić nawet ujemny znak stojący przy u_0 . Krańcowe punkty rozkładu leżą w zerze oraz w u_0 . Ujemna wartość tego ostatniego, oznacza, że rozkład powinien być „dosunięty” do prawego końca średniej komórki elementarnej, co faktycznie można zauważyć na rysunku 10.

Uzyskana zależność (55) jest szczególnym przypadkiem ogólnego wzoru otrzymanego w rozdziale 1.2.3.2. Dla określonego rozkładu statystycznego podaje ona poprawnie wyniki jedynie dla konkretnego wektora falowego. By móc zastosować ją dla całego widma, dla

każdego pikę należałoby obliczyć na nowo rozkład prawdopodobieństwa, co byłoby czynnością bardzo żmudną.

Istnieje jednak „droga” od czynnika strukturalnego obliczonego metodą „cut-and-project” do ogólnej jego postaci zapisanej całkowicie w przestrzeni fizycznej. Jej podstawy leżą w spostrzeżeniu, że to, co różni obie metody jest zależnością szerokości rozkładu prawdopodobieństwa od wektora falowego. Kształt powierzchni atomowej jest niezależny od tej zmiennej, a rozkład prawdopodobieństwa zmienia się zgodnie z (53). Gdy wyprowadzany był wzór na czynnik strukturalny metodą statystyczną, by ominąć ten problem wyraziliśmy dowolny wektor falowy w bazie wektorów podstawowego, dla którego mieliśmy obliczony rozkład prawdopodobieństwa, i modulacji - τ -krotnie krótszego od podstawowego. Koniecznym też było użycie dwóch zmiennych, by położenie atomów zapisać w bazie obu wektorów. Jeśli podobny zabieg zrobimy już na początku wyprowadzenia względem prostopadłej składowej wektora falowego, od razu dojdziemy do ogólnej postaci czynnika strukturalnego, czyli do (49).

Pierwszym krokiem musi być poprawne zdefiniowane bazy wektora falowego. Zapiszmy składowe wektora falowego w najbardziej ogólnej postaci, zgodnej z (26) i (27):

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &= nk_0 + m \frac{k_0}{\tau} \\ k_{\perp} &= -n \frac{k_{0\perp}}{\tau} + mk_{0\perp} \end{aligned} \quad (57)$$

W równaniach (57) indeksy h_x , h_y zostały zastąpione n i m , Zostały zachowane także proporcje pomiędzy składowymi wektora.

Wyprowadzenie rozpoczynamy od przepisania czynnika strukturalnego otrzymanego metodą „cut-and-project”:

$$F(k_{\parallel}) = f_a \int_0^{\tau^2} P(r_{\perp}) \exp(-ik_{\perp} r_{\perp}) dr_{\perp}$$

Wektor falowy k_{\perp} zastępujemy zależnością (57):

$$F(k_{\parallel}) = f_a \int_0^{\tau^2} P(r_{\perp}) \exp\left(n \frac{k_{0\perp}}{\tau} r_{\perp} - mk_{0\perp} r_{\perp}\right) dr_{\perp} \quad (58)$$

Symbol r_{\perp} zastępujemy dwoma zmiennymi, równymi sobie: $r_{\perp 1} = r_{\perp 2}$. Taka zamiana wywołuje konieczność wprowadzenia dwuwymiarowego rozkładu prawdopodobieństwa: $P(r_{\perp 1}, r_{\perp 2})$: Poniższe równanie (59) jest jednak tożsamościowo równe równaniu (58)

$$F(k_{\parallel}) = f_a \int_0^{\tau^2} \int_0^{\tau^2} P(r_{\perp 1}, r_{\perp 2}) \exp i \left(n \frac{k_{0\perp}}{\tau} r_{\perp 1} - m k_{0\perp} r_{\perp 2} \right) dr_{\perp 1} dr_{\perp 2} \quad (59)$$

Ponownie wykorzystujemy zależność $\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = 0$, tym razem zapisaną w postaci:

$$n k_0 u + m \frac{k_0}{\tau} v - n \frac{k_{0\perp}}{\tau} r_{\perp 1} + m k_{0\perp} r_{\perp 2} = 0 \quad (60)$$

Wiedząc już, że wynikiem obliczeń będzie funkcja okresowa o okresie zależnym od wektora falowego, zmienna r_{\parallel} została zastąpiona symbolami u oraz v – zmiennymi stosowanymi w modelu statystycznym do opisu położenia względem sieci odniesienia.

Teraz udowodnimy, że gdy (60) jest równe zero, to:

$$\begin{aligned} n k_0 u - n \frac{k_{0\perp}}{\tau} r_{\perp 1} &= 0 \\ m \frac{k_0}{\tau} v + m k_{0\perp} r_{\perp 2} &= 0 \end{aligned} \quad (61)$$

Założmy, że (61) jest nieprawdą. Równanie (60), które jest prawdziwe dla każdego m i n , zapiszmy ponownie dla indeksu n zwiększonego o n' , a składniki wyniku tych działań pogrupujemy.

$$\begin{aligned} (n + n') k_0 u + m \frac{k_0}{\tau} v - (n + n') \frac{k_{0\perp}}{\tau} r_{\perp 1} + m k_{0\perp} r_{\perp 2} &= 0 \\ \left(n k_0 u + m \frac{k_0}{\tau} v - n \frac{k_{0\perp}}{\tau} r_{\perp 1} + m k_{0\perp} r_{\perp 2} \right) + n' \left(k_0 u - \frac{k_{0\perp}}{\tau} r_{\perp 1} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (62)$$

Pierwszy nawias na mocy (60) jest równy zero. Aby całość była równa zero, (61) też musi być równy zero, co przeczy założeniu i dowodzi prawdziwości równań (61). Dla pełności dowodu, obliczenia należałoby powtórzyć dla indeksu m . Ponieważ jednak przebiegają one dokładnie tak samo, jak dla indeksu n , pomijamy je.

Korzystając z układu równań (61) wykonujemy podstawienie nowych zmiennych do (59), a następnie obliczenia analogiczne do (52) i (53). Wynikiem operacji jest:

$$F(n, m) = f_a \left(\frac{k_0}{k_{0\perp}} \right)^2 \int_0^{v_0} \int_0^{u_0} P(u, v) \exp \left(i \left(nk_0 u + m \frac{k_0}{\tau} v \right) \right) du dv \quad (63)$$

gdzie :

$$\begin{aligned} u_0 &= -\frac{k_{0\perp}}{k_0} \tau^2 \\ v_0 &= \frac{\tau k_{0\perp}}{k_0} \tau^2 \end{aligned} \quad (64)$$

wyznaczają szerokości rozkładów prawdopodobieństwa dla obu sieci odniesienia. Warto zauważyć, że choć sama szerokość zależna jest od użytego wektora falowego, to jednak nie zależy ona od wskaźników n i m . Oznacza to, że przy pomocy jednego rozkładu prawdopodobieństwa można opisać nie tylko pik związany z wektorem falowym definiującym stałą sieci odniesienia ($\lambda=2\pi/k_0$) ale także jego wielokrotności. Wykładnik równania (55) można by zatem zapisać jako: $i \cdot nk_{\parallel} u$. Dla każdej wartości n otrzymalibyśmy wtedy poprawną wartość natężenia piku dyfrakcyjnego

Interpretacja równania (63) jest taka sama jak (54) dlatego równanie to identyfikujemy jako czynnik strukturalny opisujący dowolny pik dyfrakcyjny ciągu Fibonacciego i obliczony przy pomocy statystycznego rozkładu położenia atomów w dwóch sieciach odniesienia. Równanie to jest zatem tożsame z (44), które otrzymaliśmy wychodząc bezpośrednio z definicji średniej komórki elementarnej.

Do wykazania pełnej równoważności pomiędzy metodami „cut-and-project” i statystyczną, należy wykazać prawdziwość równania: $v = -\tau^2 u$ – wiążącego współrzędne położenia punktów ciągu Fibonacciego w obu sieciach odniesienia. Zależność tą otrzymamy wprost z (61). Podzielmy te równania stronami:

$$\frac{k_0}{\tau} \frac{1}{k_0} \frac{v}{u} = -\tau \frac{k_{0\perp} r_{\perp 2}}{k_{0\perp} r_{\perp 1}} \quad (65)$$

Ponieważ $r_{\perp 1} = r_{\perp 2}$, to (65) prowadzi do poszukiwanej relacji:

$$v = -\tau^2 u \quad (66)$$

W ten sposób wykazaliśmy pełną równoważność między tymi metodami. Kontynuacja wyprowadzenia czynnika strukturalnego od tego miejsca jest identyczna jak pokazana już w rozdziale 1.2.3.2.

Podsumowanie.

Wychodząc z zależności wiążącej czynnik strukturalny opisujący widmo dyfrakcyjne w fizycznej przestrzeni odwrotnej za pomocą rozkładów prawdopodobieństwa ułożeń atomów w przestrzeni prostopadłej (34), w wyniku prostych operacji, które graficznie możemy zinterpretować jako rzutowanie rozkładów pomiędzy dwoma przestrzeniami, doszliśmy do wyrażenia na czynnik strukturalny, w którym korzystamy jedynie z fizycznego rozkładu atomów (50). Metoda statystyczna prowadzi więc do tych samych wniosków, co „cut-and-project”. Ważne jest jednak, by zrozumieć, że tożsamość pomiędzy metodami zachodzi jedynie w przypadku struktur idealnych, jak ciąg Fibonacciego lub układ Penrose’a, które reprezentowane są przez regularne, wielowymiarowe sieci krystaliczne. W przypadku jakichkolwiek zaburzeń układu, metoda „cut-and-project” ma duże problemy z ich uwzględnieniem. Problematicznym staje się nawet opis drgań sieci atomowych, które z punktu widzenia metody statystycznej uwzględniamy tak samo jak czyni się to w tradycyjnej krystalografii. W układach wielowymiarowych występuje konieczność analizy drgań w przestrzeni, która w rzeczywistości nie istnieje. Także prosty problem dekoracji kwazikryształów daje niejednoznaczne wyniki w przypadku metody „cut-and-project” a w prosty sposób jest rozwiązywany w metodzie statystycznej. Choć więc między tymi modelami istnieje ścisła zależność, leży ona na bardzo elementarnym, podstawowym poziomie. Gdy dochodzi się do realnych problemów, obie metody zaczynają pracować zupełnie inaczej.

1.2.5. Czynniki strukturalny dowolnie dekorowanego ciągu Fibonacciego.

Dekoracja to inaczej sposób w jaki wypełniamy atomami jednostkę strukturalną. W przypadku ciągu Fibonacciego mamy dwie takie jednostki: odcinek duży oraz mały. Do tej pory analizowaliśmy tzw. „czysty” ciąg Fibonacciego, czyli taki, w którym jedynie węzły są obsadzone atomami. Dekorację dowolnie dekorowanego ciągu Fibonacciego zapisujemy jako zbiór położeń kolejnych atomów: $l_i \in \{l_1, l_2, l_3, \dots, l_{n_l}\}$ oraz $s_j \in \{s_1, s_2, s_3, \dots, s_{n_s}\}$, gdzie n_l oraz n_s to liczba atomów dekorujących odpowiednio duży i mały odcinek, przy warunku, że dla każdego l_i spełnione jest: $0 \leq l_i < \tau$, a dla każdego s_j : $0 \leq s_j < 1$. Dodatkowym założeniem jest, że każdy duży odcinek wypełniony jest atomami w taki sam sposób, jak pozostałe duże odcinki, a każdy mały odcinek, tak jak wszystkie pozostałe małe odcinki.

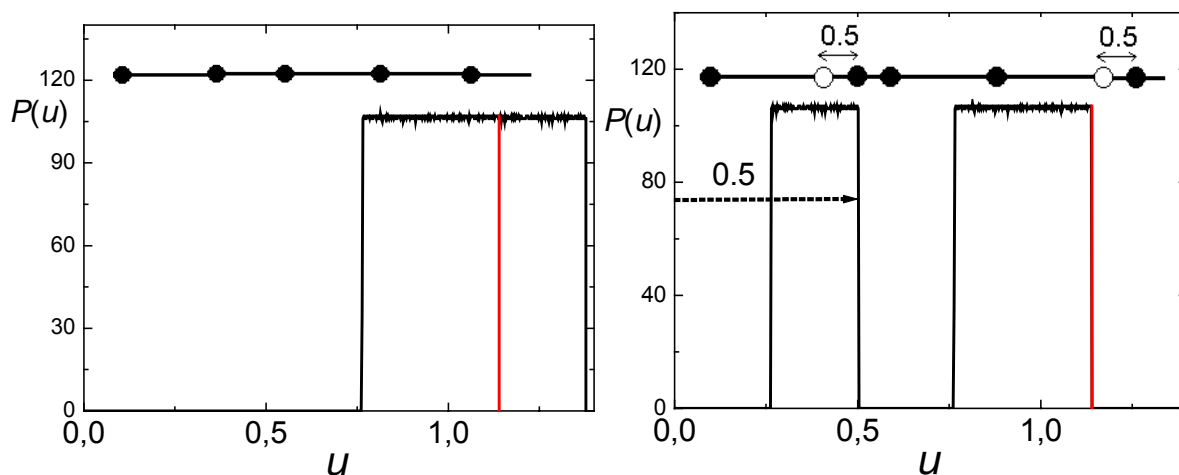
W przypadku „czystego” ciągu Fibonacciego mamy jeden atom dekorujący odcinek krótki ($n_s=1$) i jeden dekorujący odcinek długi ($n_l=1$). Współrzędne dekoracji zapisujemy jako: $l_i \in \{0\}$ oraz $s_j \in \{0\}$.

Aby móc obliczyć czynnik strukturalny dla dowolnie dekorowanego ciągu Fibonacciego, należy zmienić trochę podejście przedstawione w poprzednich rozdziałach, gdzie ciąg traktowany był jako całość. Ponieważ dekoracja obu odcinków może się różnić, ciąg Fibonacciego, a co za tym idzie jego rozkład prawdopodobieństwa, należy podzielić na dwie części, które moglibyśmy przypisać do małego i dużego odcinka niezależnie.

W rozdziale 1.2.2.4 pokazaliśmy, że powierzchnię atomową ciągu Fibonacciego możemy podzielić na dwie rozłączne części. Dolna część rozciągająca się w zakresie $0 \leq r_{\perp} < 1$ to rzuty położeń atomów leżących w węzłach małego odcinka, a pozostała część $1 \leq r_{\perp} < \tau^2$ należy do rzutów atomów z węzłów dużych odcinków. Zgodnie z interpretacją rozkładu prawdopodobieństwa jako rzutu powierzchni atomowej na przestrzeń fizyczną – wzór (53), podobny podział zaobserwujemy w rozkładzie prawdopodobieństwa $P(u)$, tzn. położenia atomów leżących w węzłach małych odcinków są zawarte w części rozkładu rozciągającego się w przedziale: $-(k_{\perp}/k_{\parallel}) \cdot 1 \leq u < 0$, zaś pozostała część: $-(k_{\perp}/k_{\parallel}) \cdot \tau^2 \leq u < -(k_{\perp}/k_{\parallel}) \cdot 1$ opisuje rozkład atomów leżących w węzłach dużych odcinków.

Prosty eksperyment, przedstawiony na rysunku 13, potwierdza te obliczenia. Dla wektora falowego o współrzędnych ($h_x=1$, $h_y=1$) został numerycznie obliczony rozkład prawdopodobieństwa atomów leżących w węzłach ciągu Fibonacciego (rys. 13 po lewej). Dla tego wektora stosunek k_{\perp}/k_{\parallel} jest równy $1/\tau^3$. Szerokość rozkładu dla całego ciągu

Fibonacci jest równa $1/\tau$. Podział rozkładu pomiędzy atomy węzłów dużego i małego odcinka powinien nastąpić dla $u_1 = -1/\tau^2$. Miejsce to zostało zaznaczone czerwoną linią.



Rysunek 12. Porównanie rozkładu $P(u)$ dla czystego ciągu Fibonacciego (po lewej) i dla ciągu, w którym atom węzłowy krótkiego odcinka został przesunięty na pozycję $s = 0.5$ (po prawej)

W drugiej części testu, wszystkie atomy leżące w węzłach małych odcinków przesuwamy na pozycję $s=0.5$, a węzły pozostawiamy puste. Obliczamy numerycznie rozkład prawdopodobieństwa (rysunek 13 po prawej). Składa się on z dwóch prostokątnych części, podzielonych dokładnie dla $u_1 = 1/\tau$. Część związana z małymi odcinkami przesunęła się o 0.5 w prawo. Część związana z dużymi odcinkami pozostała w tej samej pozycji.

Eksperyment ten dowodzi, że wkład obu odcinków do czynnika strukturalnego, ze względu na niezależność rozkładów prawdopodobieństwa przypisanych atomom dekorującym te odcinki, możemy analizować oddzielnie. Gdyby odcinki wypełnione były większą liczbą atomów, należałoby się oczywiście spodziewać większej liczby prostokątnych rozkładów w średniej komórce elementarnej.

Rozkład prawdopodobieństwa dowolnie dekorowanego ciągu Fibonacciego można podzielić więc na dwie grupy rozkładów: pierwsza jest sumą rozkładów pochodzących od wszystkich n_s atomów dekorujących mały odcinek $P_s(u,v)$, a druga opisuje n_L atomów dekorujących duży odcinek $P_L(u,v)$. Formalnie możemy to zapisać w postaci równania (67):

$$P(u, v) = \sum_{j=1}^{n_L} (P_L(u, v))_j + \sum_{j=1}^{n_s} (P_s(u, v))_j \quad (67)$$

Wzór (67) posłuży nam jako punkt wyjścia do obliczenia czynnika strukturalnego dowolnie dekorowanego ciągu Fibonacciego. Wstawmy go do ogólnej postaci czynnika (63),

w której pomijamy czynnik normalizujący ($k_0/k_{0\perp}$), zakładając, że mamy do czynienia z unormowanym do jedności rozkładem prawdopodobieństwa $P(u,v)$. Granice całkowania zapiszmy na razie w postaci ogólnej, tj. po całej średniej komórce elementarnej:

$$F(n, m) = \int_0^{\lambda_k} \int_0^{\lambda_q} f_a P(u, v) \exp\left(i\left(nk_0 u + m \frac{k_0}{\tau} v\right)\right) dudv \quad (67)$$

$$F(n, m) = \int_0^{\lambda_k} \int_0^{\lambda_q} \left(\sum_{j=1}^{n_L} (f_a P_L(u, v))_j + \sum_{g=1}^{n_S} (f_a P_S(u, v))_g \right) \exp\left(i\left(nk_0 u + m \frac{k_0}{\tau} v\right)\right) dudv$$

Równanie (67) przekształcamy tak, by czynnik strukturalny zapisać w postaci sumy transformat Fouriera rozkładów atomów dekorujących duży odcinek - $F_L(n, m)$ - oraz transformat Fouriera atomów wypełniających mały odcinek - $F_S(n, m)$:

$$F(n, m) = \sum_{j=1}^{n_L} \int_0^{\lambda_k} \int_0^{\lambda_q} (f_a P_L(u, v))_j \exp\left(i\left(nk_0 u + m \frac{k_0}{\tau} v\right)\right) dudv + \sum_{g=1}^{n_S} \int_0^{\lambda_k} \int_0^{\lambda_q} (f_a P_S(u, v))_g \exp\left(i\left(nk_0 u + m \frac{k_0}{\tau} v\right)\right) dudv$$

co prowadzi do:

$$F(n, m) = \sum_{j=1}^{n_L} (F_L(n, m))_j + \sum_{j=1}^{n_S} (F_S(n, m))_j \quad (68)$$

Postać obu czynników jest taka sama. Różnica jest jedynie w granicach całkowania wynikająca z różnej szerokości prostokątnych rozkładów prawdopodobieństwa opisujących atomy dekorujące odcinki, oraz we współrzędnej położenia atomu. Ze względu jednak na analityczne podobieństwo, wystarczy, jeśli obliczenia przeprowadzimy dla jednego atomu dekorującego wybrany, przykładowo długi, odcinek, a wynik uogólnimy.

$$F_L(n, m)_j = \int_0^{\lambda_k} \int_0^{\lambda_q} (f_a P_L(u, v))_j \exp\left(i\left(nk_0 u + m \frac{k_0}{\tau} v\right)\right) dudv \quad (69)$$

Ustalmy granice całkowania w sieci odniesienia u . Z rysunku 13 wynika, że jeżeli atom dekorujący znajduje się na pozycji l_j , to granice rozkładu prawdopodobieństwa zapisane dla czystego ciągu Fibonacciego należy przesunąć o tę wartość. Możemy więc zapisać:

$$\text{dla dużego odcinka:} \quad P_L(u) \neq 0 \quad \text{dla} \quad u_0+l \leq u < u_1+l. \quad (70)$$

$$\text{dla małego odcinka:} \quad P_S(u) \neq 0 \quad \text{dla} \quad u_1+s \leq u < s. \quad (71)$$

gdzie: $u_1 = -(k_{\perp}/k_{\parallel}) \cdot 1$, zaś $u_0 = -(k_{\perp}/k_{\parallel}) \cdot \tau^2$.

Ponieważ wszelkiego typu obliczenia przeprowadza się dla konkretnego bazowego wektora falowego, w dalszej części pracy będziemy opierać się na wektorze o współrzędnych ($h_x=1, h_y=1$), tj. $k_0=2\pi\tau^2/(1+\tau^2)$, dla którego stosunek k_{\perp}/k_{\parallel} jest równy: $1/\tau^3$. W ten sposób uwolnimy się od wielowymiarowego indeksowania już na stałe.

Dla tego wektora: $u_1 = -1/\tau^3$ i $u_0 = -1/\tau$.

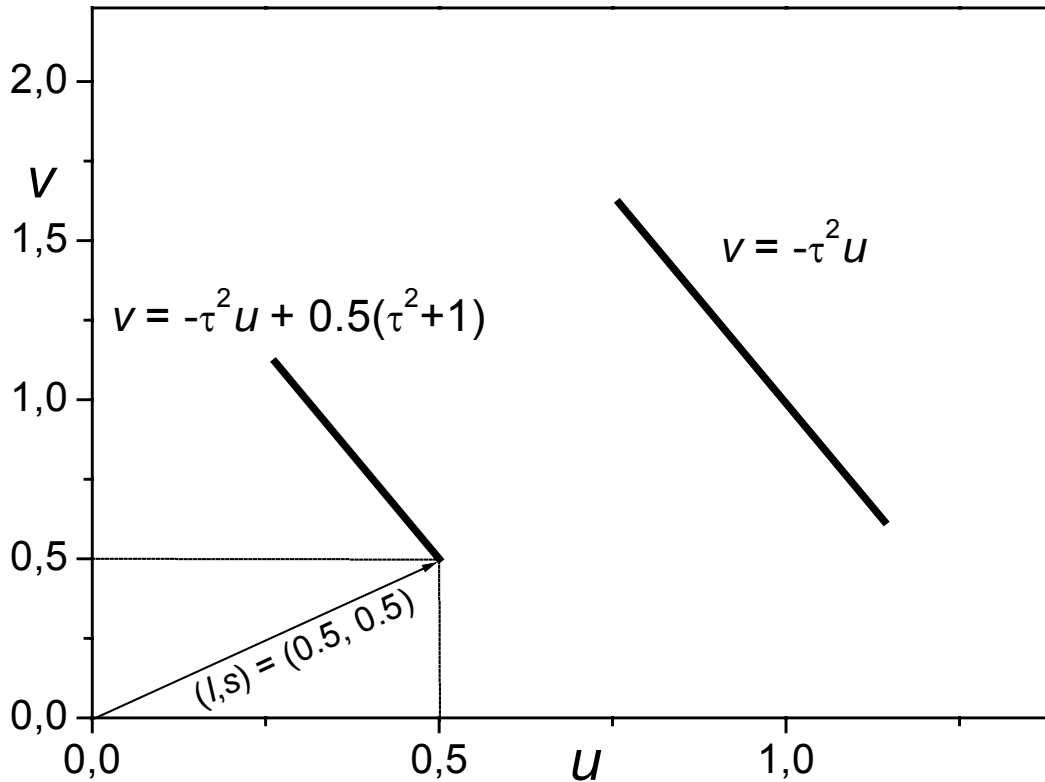
Dla sieci odniesienia v , zgodnie z (66), rozkłady położenia dla czystego ciągu Fibonacciego są τ^2 -krotnie szersze. Ten czynnik skali nie ma jednak wpływu na wartość przesunięcia rozkładu wynikającego ze zmiany położenia atomu w obrębie odcinka, to oznacza, że granicami całkowania w sieci v są:

$$\text{dla dużego odcinka:} \quad P_L(v) \neq 0 \quad \text{dla} \quad v_1+l \leq v < v_0+l. \quad (72)$$

$$\text{dla małego odcinka:} \quad P_S(v) \neq 0 \quad \text{dla} \quad s \leq v < v_1+s. \quad (73)$$

gdzie: $v_1 = 1/\tau$ i $v_0 = \tau$.

Rysunek 14 przedstawia rozkład $P(u,v)$ dla sytuacji opisanej w przykładzie zilustrowanym na rysunku 13. W obu sieciach rozkład związany z małym odcinkiem jest przesunięty o 0.5 w stronę dodatnią osi.



Rysunek 13. Rozkład $P(u, v)$ dla ciągu Fibonacciego o dekoracji $l \in \{0\}, s \in \{0,5\}$

Zauważmy, że przesunięcie atomu w obrębie odcinka nie tylko wywołuje konieczność zmiany granic całkowania, ale także zweryfikowania zależności $v = -\tau^2 u$, która w tym przypadku nie jest prawdziwa - przesunięcie dodaje do niej stały czynnik. Zależność ta zapisana w poprawny sposób, dla dowolnego atomu, np. dużego odcinka, wygląda następująco:

$$v = -\tau^2 \cdot (u - l_i) + l_i \quad (74)$$

Zależność (74) oraz granice (70), (72) wstawiamy do wzoru (69) i przekształcamy do postaci:

$$F_L(n, m)_j = \int_{u_0+l_j}^{u_1+l_j} \left(\int_{v_1+l_j}^{v_0+l_j} (P_L(u, v))_j dv \right) (f_a)_j \exp(i(k_0(n - m\tau)u - k_0 m l_j (2\tau - 1))) du \quad (75)$$

Całka po v prowadzi do rozkładu brzegowego względem zmiennej u dla j -tego atomu: $P(u)_j$. Ponieważ wartość tego rozkładu w obszarze granic całkowania jest stała, w dalszych obliczeniach symbol $P(u)_j$ zostanie zastąpiony stałą normującą cały czynnik strukturalny C .

Wynik całki (75), po prostych przekształceniach przyjmuje postać:

$$F_L(n, m)_j = 2C(f_a)_j \frac{\sin(0.5 \cdot w \cdot (u_1 - u_0))}{w} \exp i(l_j k - 0.5w(u_1 - u_0)) \quad (76)$$

gdzie $w = k_0(n - m\tau)$, zaś $k = nk_0 + mk_0/\tau$

Równanie (76) możemy wykorzystać zarówno dla atomów dekorujących odcinki duże, jak i małe.

W przypadku odcinka długiego podstawiamy: $u_0 = -(1/\tau)$; $u_1 = -(1/\tau^3)$ i otrzymujemy:

$$F_L(n, m)_j = 2C(f_a)_j \frac{\sin(w/2\tau^2)}{w} \exp i(l_j k - 0.5w(3\tau - 4)) \quad (77)$$

W przypadku odcinka krótkiego, zastępujemy l_j przez s_j , a za parametry ograniczające wielkość rozkładu podstawiamy: $u_0 = -(1/\tau^3)$; $u_1 = 0$:

$$F_S(n, m)_j = 2C(f_a)_j \frac{\sin(w/2\tau^3)}{w} \exp i(s_j k - 0.5w(2\tau - 3)) \quad (78)$$

Łączymy wyniki (77) oraz (78) wstawiając je do (68):

$$F(n, m) = 2C \left(\sum_{j=1}^{n_L} (f_a)_j \frac{\sin(w/2\tau^2)}{w} \exp i(l_j k - 0.5w(3\tau - 4)) + \sum_{j=1}^{n_S} (f_a)_j \frac{\sin(w/2\tau^3)}{w} \exp i(s_j k - 0.5w(2\tau - 3)) \right) \quad (79)$$

Stałą normalizującą obliczamy, zakładając, że $F(0,0)=1$. Jeśli nie zrobimy żadnego założenia odnośnie typu atomów dekorujących, to wynikiem obliczeń będzie:

$$C = \frac{\tau^3}{\tau \sum_{j=1}^{n_L} (f_a(0))_j + \sum_{j=1}^{n_S} (f_a(0))_j} \quad (80)$$

Jeśli założymy, że każdy atom jest tego samego typu, to (80) uprości się do:

$$C = \frac{\tau^3}{f_a(0)(\tau n_L + n_S)} \quad (81)$$

W powyższych wzorach czynnik atomowy został zapisany w postaci $f_a(0)$, by podkreślić, że do czynnika normalizującego wchodzi wartość czynnika atomowego dla wektora falowego równego zero. W pozostałych wzorach, symboliczne zaznaczenie zależności czynnika od wektora falowego jest pominięta ze względu na oczywistość tego związku w przypadku badań rentgenograficznych. Oczywiście, jako pik względem, którego normuje się natężenia wszystkich pozostałych, można wybrać dowolnie inny. W przypadku analizy eksperymentalnie uzyskanych dyfraktogramów jest to nawet konieczne, gdyż pik zerowy (tj. $|\mathbf{k}|=0$) zwykle nie jest mierzony.

Interpretacja wzoru (81) jest dość oczywista. Czynnikiem normalizacyjnym jest suma pól rozkładów pochodzących od n_S atomów dekorujących odcinek krótki oraz n_L atomów dekorujących odcinek długi, która w całości musi być równa jedności. Rozkład dużego atomu ma szerokość $(1/\tau^2)$, a małego $(1/\tau^3)$. Jeśli ich wysokość oznaczymy jako C , to :

$$C \cdot n_L \cdot \frac{1}{\tau^2} + C \cdot n_S \cdot \frac{1}{\tau^3} = 1 \quad (82)$$

Wynik (82) prowadzi do (81).

Analiza przykładowej dekoracji

Wzór (79) jest ostateczną postacią wzoru na czynnik strukturalny dla dowolnie dekorowanego ciągu Fibonacciego. Zastosujemy go do analizy przykładowej dekoracji, która nie tylko pozwoli nam sprawdzić poprawność wyników generowanych przez czynnik strukturalny, ale pokaże także potencjalne problemy powstające przy interpretacji wyników, możliwości wybrnięcia z nich, sposób prezentacji wyników oraz nowe zjawisko mogące występować w realnych sieciach kwazikrystalicznych, tzw. flipy. Poniższą analizę można traktować jako wstęp do interpretacji map Pattersona, którymi zajmować się będziemy w dalszych rozdziałach.

Udekorujemy mały odcinek dwoma atomami, a duży trzema. Pozycje atomów dekorujących wybierzmy następująco:

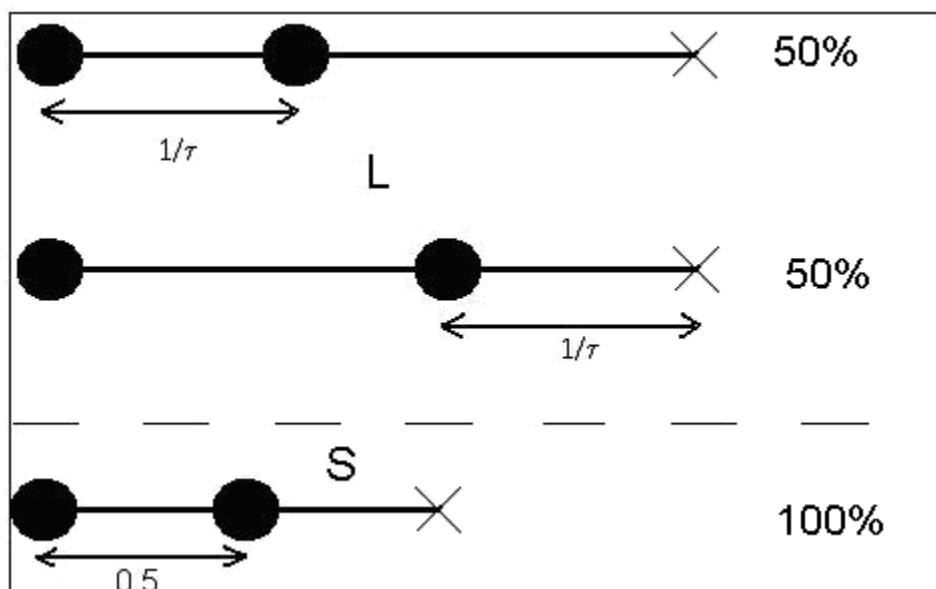
$$s \in \{0, 0.5\}; l \in \{0, 1/\tau, 1\} \quad (83)$$

Dodatkowo wprowadźmy wielkość, będącą prawdopodobieństwem obsadzenia konkretnego węzła przez atom. Oznaczmy ją jako p . Załóżmy, że wszystkie węzły obsadzone są z prawdopodobieństwem 1, jedynie pozycjom $l_2=1/\tau$ oraz $l_3=1$ przypiszmy wartość prawdopodobieństwa równą 0.5:

$$p_s=\{1,1\}; p_l=\{1, 0.5, 0.5\} \quad (84)$$

Powyższe założenie można interpretować na dwa sposoby. Po pierwsze, jako niezależną możliwość dekoracji węzłów $1/\tau$ i 1 z prawdopodobieństwem 50%, że dany węzeł będzie obsadzony, co daje także 25% szansę, że żaden atom nie znajdzie się wewnątrz dużego odcinka oraz 25%, że oba się pojawią. Po drugie jako 100% szansę znalezienia atomu wewnątrz dużego odcinka lecz z prawdopodobieństwem 50% w położeniu $l_2=1/\tau$ i 50% w położeniu $l_3=1$. Z punktu widzenia statystyki, obie możliwości prowadzą do tych samych wniosków. Z punktu widzenia fizyki, druga sytuacja jest znacznie bardziej prawdopodobna i ma miejsce szczególnie wtedy, gdy nieobsadzony jest drugi, symetryczny względem najbliższych sąsiadów węzeł. Tak jest w tym przypadku. Węzły wewnątrz dużego odcinka oddalone są od najbliższych atomów o $1/\tau$. Zjawisko „przeskakiwania” atomów do pozycji symetrycznych, nazywamy flipami.

Rysunek 15 przedstawia sposób w jaki interpretujemy prawdopodobieństwo obsadzenia węzłów w tym przykładzie.



Rysunek 14. Dekoracja odcinków ciągu Fibonacciego użyta do przykładu. Czarne kółka oznaczają węzeł obsadzony z prawdopodobieństwem 100%. Znaki „X” to położenie nieobsadzonego węzła. Duży odcinek może być udekorowany na dwa sposoby, każdy z prawdopodobieństwem 50%.

Przeskakiwanie atomów między symetrycznymi węzłami jest jedną z możliwych przyczyn dla których do rozważań należy wprowadzić pojęcie prawdopodobieństwa obsadzenia węzła. Może jednak wystąpić także sytuacja opisana w pierwszej interpretacji, tj. czasami atomu po prostu brakuje w danym węźle. Mamy do czynienia wtedy z defektem. Niektóre węzły są bardziej podatne na pojawienie się defektu i wtedy prawdopodobieństwo wystąpienia jego należy wziąć pod uwagę. W naszym przykładzie mogliśmy założyć, że np. atomy znajdujące się w pozycji $s_1=0$ nie obsadzają jej w 100%. Pomijamy jednak to dodatkowe utrudnienie, gdyż opisowo i analitycznie nie wprowadza ono niczego nowego.

Prawdopodobieństwo obsadzenia węzła uwzględniamy w czynniku strukturalnym przemnażając nim czynnik strukturalny związany z danym atomem. Postać czynnika strukturalnego (79), po wprowadzeniu parametrów opisujących prawdopodobieństwo obsadzenia węzła, przyjmuje postać:

$$F(n, m) = 2C \left(\sum_{j=1}^{n_L} p_j \frac{\sin(w/2\tau^2)}{w} \expi(l_j k - 0.5w(3\tau - 4)) + \sum_{j=1}^{n_S} p_j \frac{\sin(w/2\tau^3)}{w} \expi(s_j k - 0.5w(2\tau - 3)) \right) \quad (85)$$

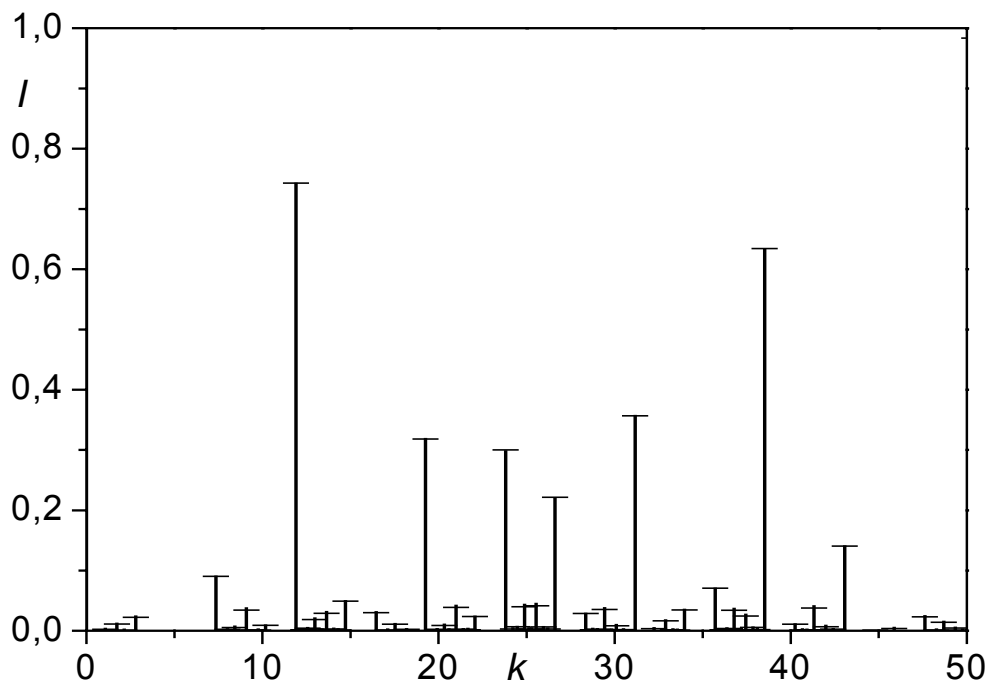
Dla uproszczenia obliczeń, założymy, że czynnik atomowy przyjmuje wartość stałą, równą jeden, niezależną od wektora falowego.

Stała normalizująca dla tak zapisanego czynnika strukturalnego jest równa:

$$C = \frac{\tau^3}{\tau \sum_{j=1}^{n_L} p_j + \sum_{j=1}^{n_S} p_j}$$

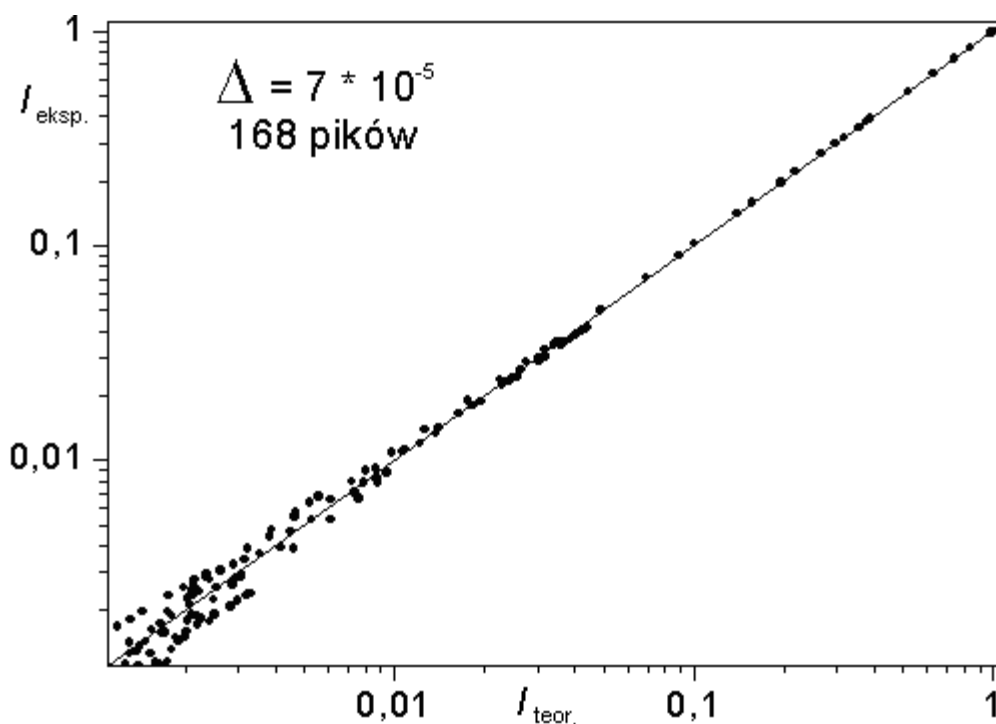
Eksperyment polega na porównaniu wyników uzyskanych z dwóch źródeł: wzoru na czynnik strukturalny (85) oraz numerycznie wykonanych obliczeniach na przygotowanym zbiorze ok. 160 000 atomów dekorujących ciąg Fibonacciego zgodnie z (83) i (84).

Rysunek 16 przedstawia piki dyfrakcyjne obliczone numerycznie na zbiorze około 3000 atomów. Na widmo zostały nałożone odcinki znaczące wysokość piku obliczoną teoretycznie za pomocą czynnika strukturalnego. Wartości teoretycznie zgadzają się z obliczeniami numerycznymi.



Rysunek 15. Porównanie widma dyfrakcyjnego obliczonego numerycznie na zbiorze ok. 3000 atomów realizujących dekorację opisaną za pomocą (83), (84) – pionowe odcinki – oraz widma obliczonego za pomocą wzoru (84) – poziome kreski na szczycach pików

Porównanie widm, takie jak na rysunku 16, zwykle nie jest wystarczającym sprawdzianem poprawności obliczeń – szczególnie w sytuacjach, gdy widmo dyfrakcyjne jest dwu- lub trójwymiarowe. W takim przypadku sporządza się wykres jak na rysunku 17.



Rysunek 16. Funkcja natężenia pików „zmiierzonych” (obliczonych numerycznie) do obliczonych.

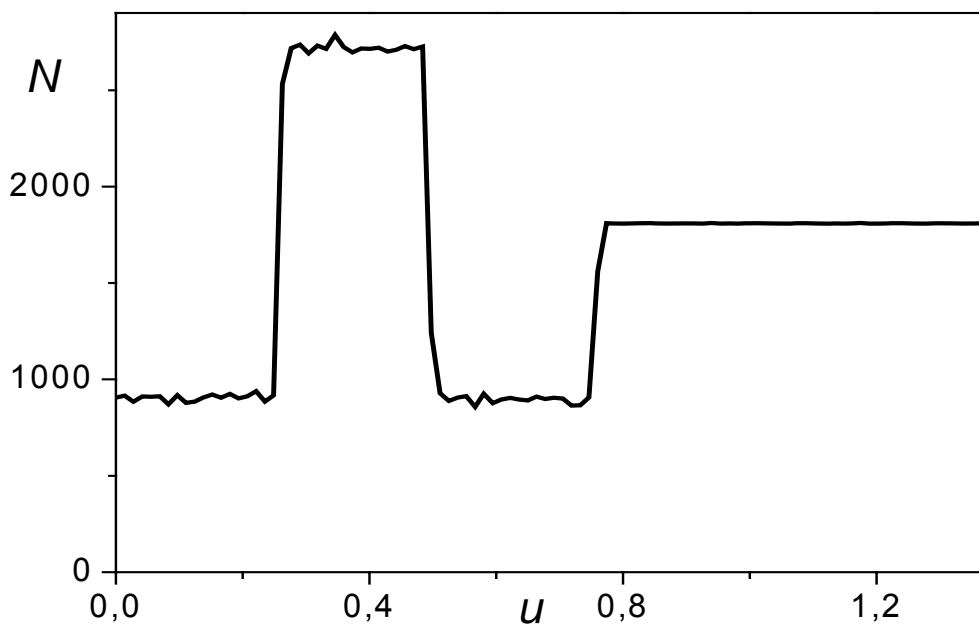
Zależność z wykresu 17 sporządza się zaznaczając dla każdego pików widma dyfrakcyjnego parę natężeń: na osi y , zmierzonego w wyniku eksperymentu, lub obliczonego za pomocą metody referencyjnej, zaś na osi x obliczone teoretycznie. W przypadku idealnej zgodności pomiędzy wartościami natężeń otrzymanymi obiema metodami, dla każdego pików zachodzi: $I_{\text{eksper}}=I_{\text{teor}}$ i wszystkie punkty wykresu układają się na prostej $y=x$. W przypadku jakichkolwiek różnic, punkty są rozproszone w pobliżu tej prostej. Tego typu wykresy przygotowuje się, by sprawdzić na ile zaproponowany model dekoracji poprawnie odtwarza zmierzone widmo. Mniejsze rozproszenie oznacza lepsze dopasowanie modelu do rzeczywistości. Graficzne przedstawienie uzupełnia się obliczeniem błędu dopasowania Δ . W literaturze spotyka się różne definicje tej wielkości – tutaj błąd dopasowania został obliczony jako:

$$\Delta = \sum_{j=1}^{N_{\text{pikow}}} \frac{(I_{\text{eksper.}} - (I_{\text{teor.}})_j)^2}{N_{\text{pikow}} I_{\text{eksper}}} \quad (86)$$

gdzie N_{pikow} jest liczbą pików wziętych do sporządzenia wykresu. W naszym przypadku $N_{\text{pikow}}=168$, zaś dopasowanie na poziomie $\Delta=5 \cdot 10^{-5}$. Jest to bardzo dobry rezultat, oznaczający w praktyce pełne dopasowanie. Niewielkie rozproszenie pików w okolicy zera wykresu ma przyczynę w użyciu skończonej liczby atomów wziętych do obliczeń. Czynniki strukturalny w postaci (85) jest wyprowadzony przy założeniu idealnych rozkładów prawdopodobieństwa, które realizowane są jedynie przez nieskończone liczebne zbiory atomów. Wykres 17 sporządzony jest w skali logarytmicznej, co dodatkowo uwypukla niewielkie różnice pomiędzy natężeniem pików.

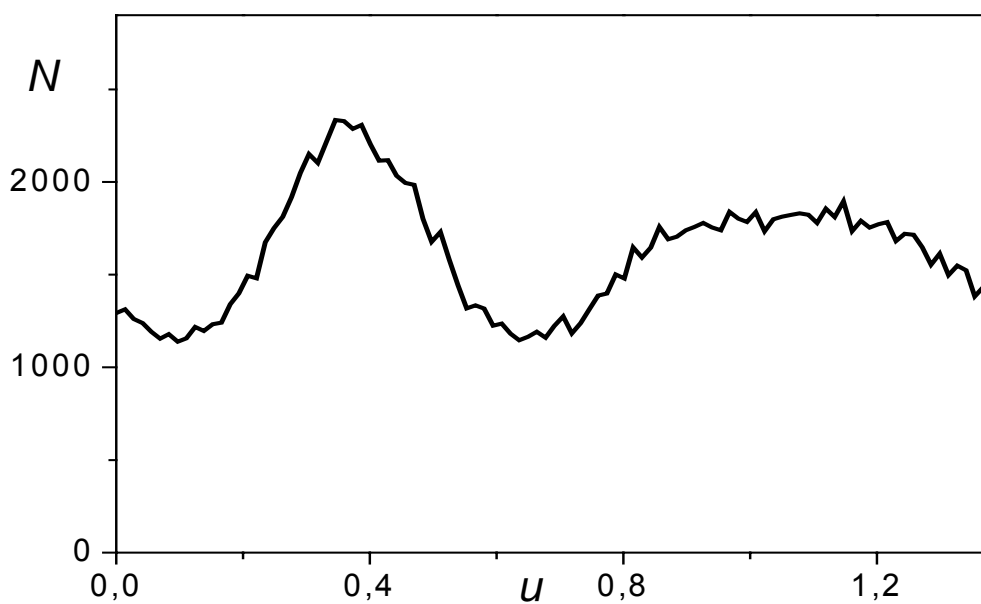
Podstawowym celem analizy dyfrakcyjnej jest ustalenie budowy atomowej badanego układu. Jest to złożony i niejednoznaczny proces - szczególnie w sytuacji, gdy korzysta się z rozkładów prawdopodobieństwa. W naszym przypadku, choć znamy dekorację, „odgadnięcie” jej ze sporządzonych rozkładów wcale nie będzie proste. W praktyce zaś, żaden eksperyment nie dostarcza wprost rozkładów prawdopodobieństwa, dlatego sytuacja staje się jeszcze bardziej skomplikowana. Z tego powodu, już tutaj, na poziomie analizy rozkładów prawdopodobieństwa, warto zapoznać się z potencjalnymi trudnościami pojawiającymi się przy analizie budowy kwazikryształów.

Mając zestaw wygenerowanych pozycji atomowych, w pierwszej kolejności można obliczyć numerycznie rozkład statystyczny w określonej sieci odniesienia $P(u)$. Niestety zabieg ten nie przynosi spodziewanych rezultatów.



Rysunek 17. Rozkład $P(u)$ dla omawianej dekoracji. Liczba atomów ~160tys. Rozkład nienormowany.

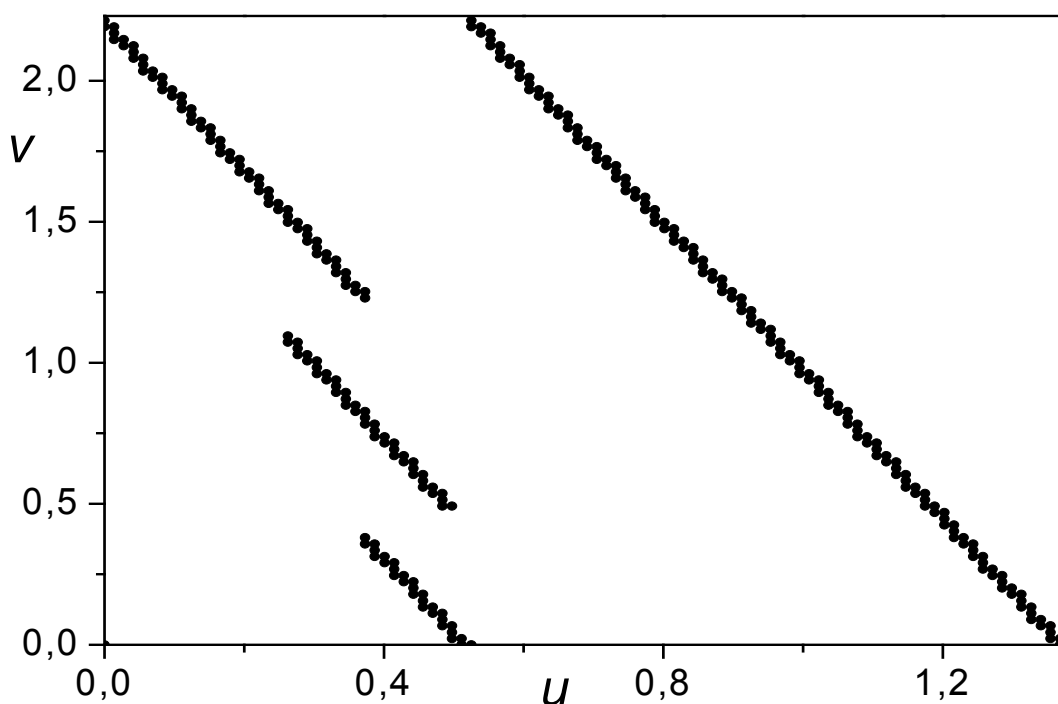
Rysunek 18 przedstawia rozkład położenia atomów ciągu Fibonacciego udekorowanego zgodnie z (83) i (84) w sieci odniesienia o stałej $k_0=2\pi\tau^2/(1+\tau^2)$. Prostokątne kształty dowodzą, że mamy do czynienia z ciągiem Fibonacciego. Aby poznać dekorację, należałoby „rozłożyć” ten wykres na pojedyncze prostokąty, co w przypadku idealnych struktur wydaje się niezbyt trudne, ale w przypadku jakichkolwiek zaburzeń prowadzących do wygładzenia krawędzi staje się prawie niemożliwe. Rysunek 19 jest na to dowodem. Współrzędne położenia



Rysunek 18. Rozkład $P(u)$ z rys. 18 po wprowadzeniu gaussowskiego zaburzenia położenia z odchyleniem standardowym 0.1.

atomów zostały zaburzone o wartość wylosowaną zgodnie z rozkładem Gaussa o odchyleniu standardowym 0.1. Jakkolwiek identyfikacja staje się w tym przypadku niemożliwa. Pamiętajmy także, że w przykładzie tym mamy do czynienia z rozkładami prawdopodobieństwa. W rzeczywistości dysponujemy jedynie ich splotami (\rightarrow rozdział poświęcony analizie Pattersona).

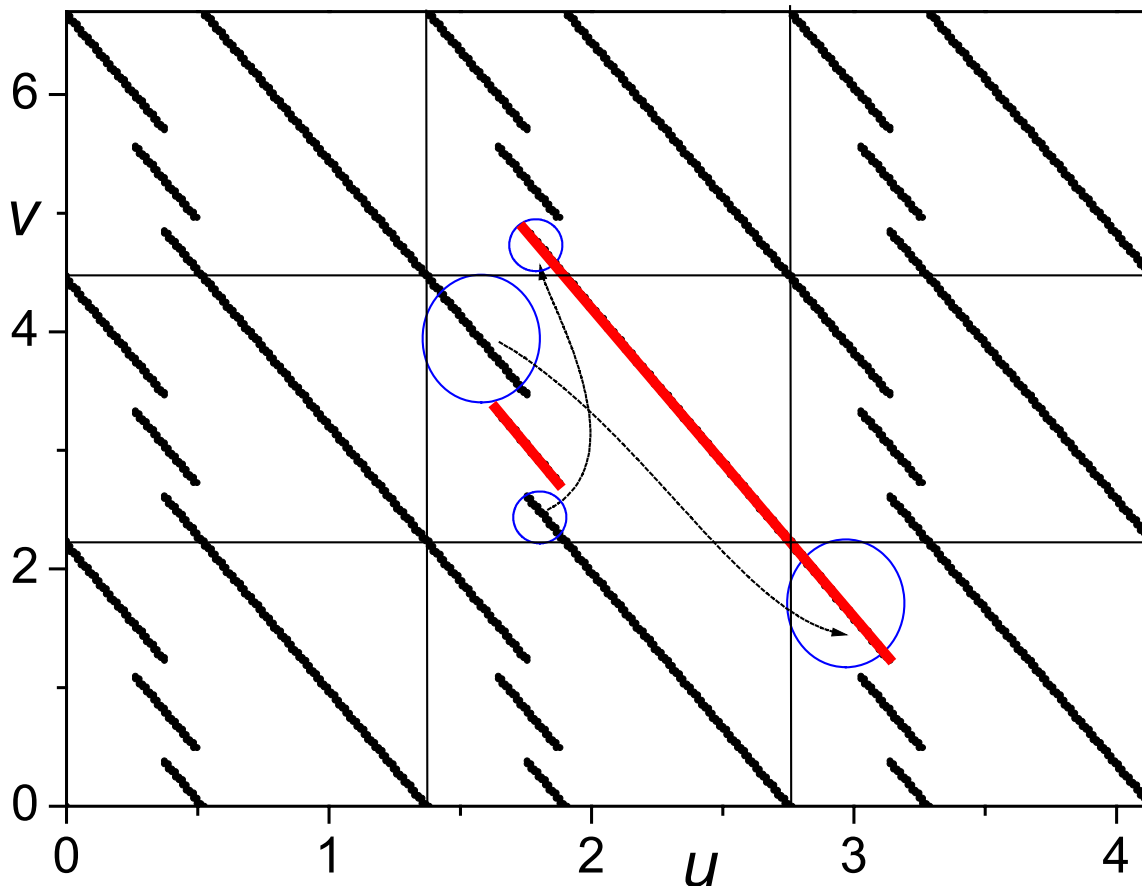
Właściwym sposobem prezentacji rozkładów jest wykorzystanie dwuwymiarowych zależności $v(u)$. Dla każdego atomu te współrzędne związane są relacją $v = -\tau^2 u + b$ (b – wyraz wolny zależności liniowej), co w praktyce oznacza, że każdy atom dekorujący kwazikryształ zostawi na tym wykresie niezależny ślad w postaci odcinka. Z taką sytuacją spotkaliśmy się już przy okazji wyprowadzenia czynnika strukturalnego dla dowolnie dekorowanego ciągu Fibonacciego (rysunek 14). Zależność ta jest także niewrażliwa na symetryczne zaburzenie położenia atomów – jak z rysunku 19. W takiej sytuacji ślady rozkładów stają się grubsze ale zwykle i tak są dobrze rozseparowane. Dla analizowanej dekoracji zależność $v(u)$ przedstawia rysunek 20.



Rysunek 19. Zależność $v(u)$ dla dekoracji (83), (84). Stała sieci u związana jest z wektorem $k_0 = 2\pi\tau^2/(1+\tau^2)$. Do zliczeń wzięto 160 000 atomów.

Analiza rysunku 20 doprowadza do wniosku, że przedstawia on taką zależność $v(u)$ jakiej się spodziewaliśmy: 4 odcinki – trzy krótkie, pochodzące od atomów dekorujących środek odcinków, najdłuższy - od atomów w pozycji $l=0$ i $s=0$. Jest to niestety często mylne

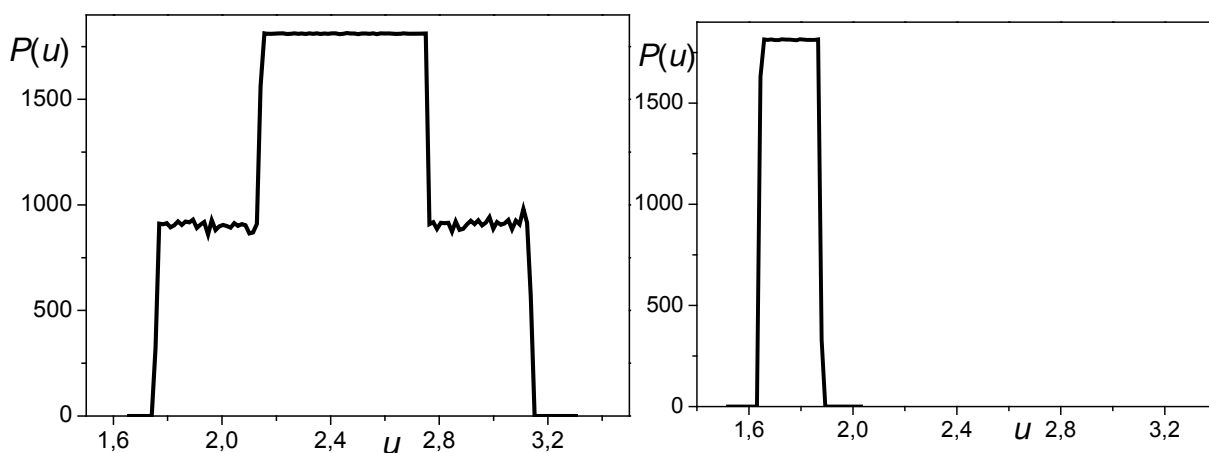
spostrzeżenie. Średnia komórka elementarna jest strukturą periodyczną. To co się nie „mieści” w niej po jednej stronie, pojawia się po drugiej. Dlatego w przypadku licznej dekoracji warto zrobić wykres $v(u)$ w postaci rozwiniętej, tj. połączyć kilka średnich komórek ze sobą w układ jak na rysunku 21.



Rysunek 20. Układ dziewięciu średnich komórek elementarnych z rysunku 20 połączonych w jedną całość.

Zaznaczone na czerwono dwa odcinki dowodzą, że w rzeczywistości na rozkładzie $v(u)$ znajdują się ślady jedynie dwóch rozkładów $P(u,v)$. Niebieskie okręgi oraz strzałki pokazują w jaki sposób należało „poskładać” krótkie odcinki w jedną całość. Brak spodziewanych czterech odcinków wcale nie jest w tym przypadku kolejną komplikacją – wręcz przeciwnie, jednoznacznie dowodzi, że ciąg Fibonacciego poza dekoracją w $s=0.5$ jest udekorowany atomami znajdującymi się w tzw. miejscach podziałowych, w które wstawienie atomu może prowadzić do otrzymania ciągu Fibonacciego o jednostce τ -krotnie krótszej. Własność tę poznaliśmy już przy inflacyjnym sposobie generowania ciągu Fibonacciego. Miejsca podziałowe znajdują się w miejscach, które dzielą odcinki w proporcji $\tau:1$, tzn. w

dużym odcinku jest to $l=1/\tau$ oraz $l=1$, zaś dla małego odcinka tymi miejscami są: $s=1/\tau^2$ oraz $s=1/\tau$. To, czy w wyniku dekoracji utworzymy ciąg Fibonacciego czy strukturę zdefektowaną zależy od wyboru miejsca dekoracji. W naszym przypadku nie otrzymaliśmy krótszego ciągu Fibonacciego, gdyż udekorowaliśmy oba miejsca podziałowe w dużym odcinku. Na obu tych współrzędnych mógłby jednak stać atom tworzący czysty ciąg Fibonacciego i dlatego rozkłady pochodzące od nich łączą się z odcinkiem przechodzącym przez początek układu $v(u)$. Aby jednoznacznie stwierdzić jakiego typu jest to dekoracja, należy ten odcinek rzutować na oś u , tj. wykonać rozkład $P(u)$ dla punktów znajdujących się jedynie w jego obrębie. Wynik takiego rzutowania przedstawia rysunek 21. Po jego lewej stronie mamy roz-



Rysunek 21. Po lewej: rozkład $P(u)$ dla punktów układających się wzdłuż odcinka przechodzącego przez środek układu $v(u)$; po prawej: analogiczny rozkład dla krótkiego odcinka z rozkładu $v(u)$.

kład wykonany dla zależności liniowej $P(u,v)$ przechodzącej przez środek układu $u(v)$ (długi, czerwony odcinek), zaś po prawej, rzut krótkiego czerwonego odcinka na oś u , który interpretujemy jako rozkład pochodzący od atomów dekorujących mały odcinek w pozycji $s=0.5$.

Analiza wysokości i szerokości rozkładów z rysunku 21 wprost prowadzi nas do ustalenia dekoracji zgodnej z założoną, tj. zgodną z (84), (85).

1.3. Analiza budowy kwazikryształów o symetrii dekahonalnej.

Odkrycie kwazikryształów nastąpiło w kwietniu 1982 roku przez D. Shechtmana [24]. Badaną próbką był stop Al-Mn. Widmo dyfrakcyjne wykazało „zakazaną” przez krystalografię symetrię 10-krotną. Przez prawie 2.5 roku toczyła się dyskusja jak zinterpretować wynik uzyskany przez Shechtmana. W końcu, w 1984 roku dopuszczono istnienie kwazikryształów, a wyniki eksperymentów zostały opublikowane.

Kolejne pomiary potwierdzały istnienie symetrii 10-krotnej w coraz większej ilości stopów. Wkrótce ukazało się, że kwazikryształy, pod względem budowy, dzielą się na dwie grupy: kwazikryształy o symetrii ikozaedru oraz o symetrii dekahonalnej. Pierwsza grupa charakteryzuje się brakiem periodyczności ułożenia atomów w całej przestrzeni 3D, druga zaś, jedynie w obrębie płaszczyzny. Atomy budujące strukturę kwazikrystaliczną o symetrii dekahonalnej wypełniają więc warstwy aperiodycznie, podczas, gdy same warstwy ułożone są periodycznie.

Obecnie wytwarzane kwazikryształy są najczęściej dwu lub trójskładnikowymi stopami metali. Największą grupę stanowią związki o znacznym udziale atomów aluminium. Stabilne w temperaturze pokojowej są kwazikryształy Al-Cu-TM, Al-Pd-TM oraz Al-Ni-TM, gdzie TM jest metalem przejściowym [30].

Konieczność indeksowania widma dyfrakcyjnego za pomocą 5 lub 6 wskaźników doprowadziła do powstania wielowymiarowej analizy strukturalnej. Szybko odkryto, że rzut wielowymiarowej, idealnej struktury na powierzchnię rzeczywistą tworzy, znany już wtedy, zbiór Penrose’a, który od tamtej pory służy jako podstawowy model budowy kwazikryształu.

W rozdziale zostanie zaprezentowana krótka historia odkrycia zbioru Penrose’a. Przedstawione zostaną jego najważniejsze własności oraz sposoby jego wygenerowania. W dalszej części, posłużymy się analizą wielowymiarową oraz modelem statystycznym, by obliczyć czynnik strukturalny. Dla struktur idealnych udowodnimy pełną równoważność tych modeli. Posługując się zaś jedynie modelem statystycznym obliczymy czynnik strukturalny dla dowolnie dekorowanego układu Penrose’a. Rozdział zostanie zakończony prezentacją modelu klastrowego.

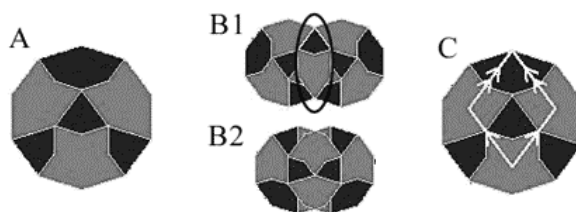
1.3.1. Zbiór Penrose'a.

W 1960 roku Hao Wang postawił światu matematycznemu problem: czy istnieje zbiór elementów geometrycznych za pomocą których można by było pokryć całą płaszczyznę, pod warunkiem jednak, by ułożenie było całkowicie aperiodyczne. Sześć lat później, Reger Berger udowodnił, że jest to możliwe. Podał zbiór 20 426 elementów, który spełniał ten warunek. Naturalnym następstwem tego odkrycia było postawienie kolejnego problemu: jaka jest minimalna liczba elementów, które mogłyby pokryć nieperiodycznie płaszczyznę. Bergerowi szybko udało się ograniczyć swój zbiór do 104 elementów. W 1968 Knuth znalazł zbiór 92 elementów, trzy lata później Robinson podał dwa zbiory figur spełniających ten warunek. Jeden liczył 35 obiektów, a drugi 6. W tym samym roku 6-cio elementowe rozwiązanie problemu podali także Roger Penrose i Rober Ammann. W 1974 Penrose zawęził swój zbiór początkowo do 4 i w końcu do dwóch elementów: „strzałki” i „latawca”. Rok później przedstawił rozwiązanie zawierające jedynie dwa typy rombów: tzw. „gruby” i „cienki”. Układanki, które przy pomocy tych dwuelementowych zestawów można ułożyć, zawierają obszary, które wykazują symetrię pięcio- lub dziesięciokrotną. Są one na tyle ładne i przyciągające wzrok, że Penrose postanowił swoje odkrycie opatentować. Miał nadzieję zarobić na tantiemach od producentów płytek podłogowych i kafelków, którzy mogliby wykorzystać ten patent i zaoferować swoim klientom oryginalny sposób pokrycia ścian i podłóg. Przykładem wykorzystania patentu jest zdjęcie fragmentu kołdry ozdobionej motywem o symetrii pięciokrotnej będącej elementem zbioru Penrose'a - rysunek 23.



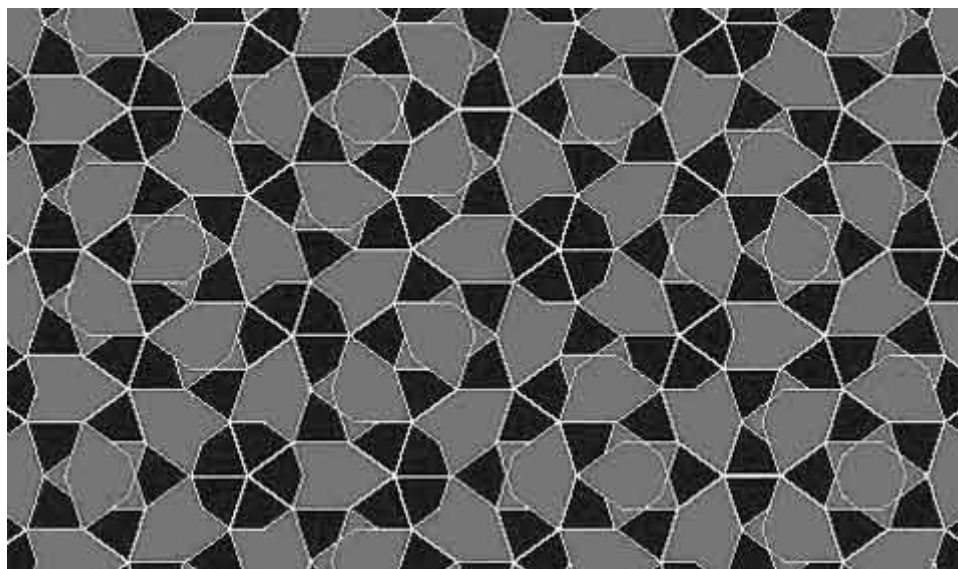
Rysunek 22. Zdjęcie fragmentu kołdry udekorowanej motywem pojawiającym się w układzie Penrose'a.
Pobrane ze strony: www.math.mcgill.ca/rags/PenroseQuilt.html

W 1996 niemiecka matematyczka Petra Gummelt podała sposób nieperiodycznego pokrycia płaszczyzny przy pomocy tylko jednego elementu: dziesięciokąta [14]. Rozwiązanie to jednak wprowadzało bardzo nowatorskie podejście do problemu. Odkrytej figurze pozwolono przekrywać się ze sobą. Rysunek 24A przedstawia ten element; B1 oraz B2 możliwe sposoby przekrywania się.



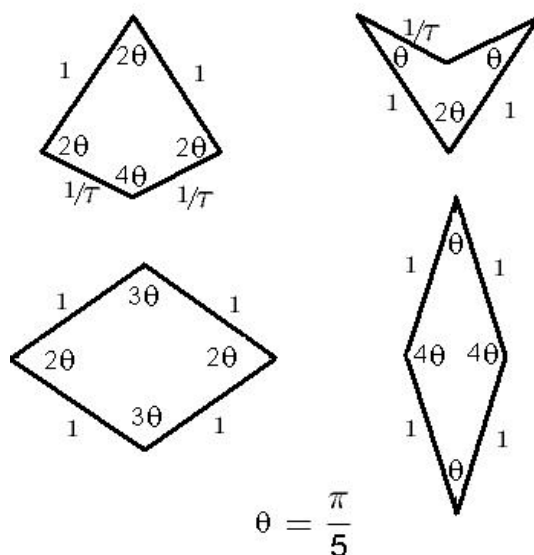
Rysunek 23. Dziesięciokąt Petry Gummelt umożliwiający nieperiodyczne pokrycie całej płaszczyzny.
Źródło: http://intendo.net/penrose/info_4.html

Tego samego roku Hyeong-Chai Jeong udowodnił, że po wpisaniu do dziesięciokąta dużego rombu, jak na rys. 24C, wykorzystanie reguł B1 i B2 doprowadzi do pokrycia płaszczyzny tożsamego z zaproponowanym przez Penrose'a przy użyciu rombów lub pary latawiec-strzałka. Od tamtej pory przyjęło się nazywać dziesięciokąt Petry Gummelt klastrem. Przykład pokrycia płaszczyzny za pomocą klastra Gummelt przedstawia rysunek 25.



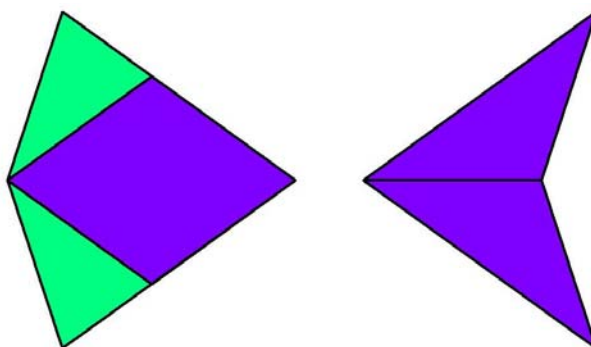
Rysunek 24. Pokrycie płaszczyzny dziesięciokątnym elementem zaproponowanym przez Petrę Gummelt.
Źródło: http://intendo.net/penrose/info_4.html

Z punktu widzenia krystalografii najciekawsze rozwiązanie podała Gummelt, któremu bliżej się przyjrzymy w rozdziale poświęconemu klastrom, oraz Penrose. Te dwa sposoby pokrycia płaszczyzny w sposób nieperiodyczny nie tylko dostarczają strukturę o lokalnej symetrii pięciokrotnej, ale także są zgodne z wynikiem analizy wielowymiarowej, według której rzut fragmentu przestrzeni 5D, wypełnionej regularnie rozłożonymi punktami leżącymi wewnątrz paska rzutowania na przestrzeń fizyczną, daje właśnie układ Penrose'a.

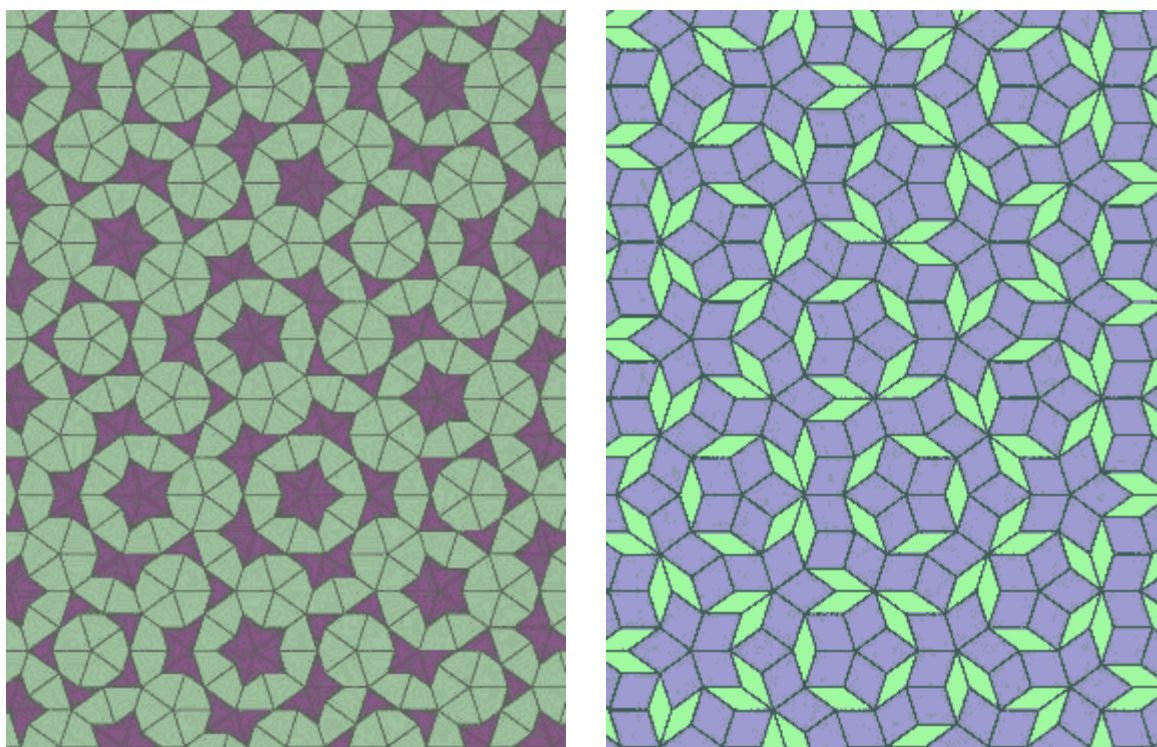


Rysunek 25. „Latawiec” i „strzałka” (na górze) oraz gruby i cienki romb (na dole)

Układ Penrose'a może być zbudowany albo za pomocą pary elementów: „latawca” i „strzałki” albo grubego i cienkiego rombu. Są one przedstawione na rysunku 26. Niezależnie jednak od wyboru pary figur, płaszczyznę możemy pokryć za ich pomocą dokładnie w taki sam sposób. Jest tak, ponieważ dowolny romb można złożyć z połączenia latawca ze strzałką. Przedstawia to schematycznie rysunek 27, natomiast fragment płaszczyzny wypełniony oboma zbiorami pokazuje rysunek 28.



Rysunek 26. Podział strzałki i latawca na romby.



Rysunek 27. Fragment płaszczyzny wypełniony latawcami i strzałkami (po lewej) oraz rombami (po prawej). Pobrane ze strony: <http://www.ams.org/featurecolumn/archive/penrose.html>

Ponieważ w pracy skupimy się przede wszystkim na rombach, ich własnościom przyjrzymy się bardziej szczegółowo. Długość boku rombu przyjęło się przyjmować za równą jeden. Ostry kąt cienkiego rombu ma wartość 36° a grubego 72° . Bez trudu można wykazać, że pole grubego P_L rombu jest τ -krotnie większe od pola cienkiego rombu P_S :

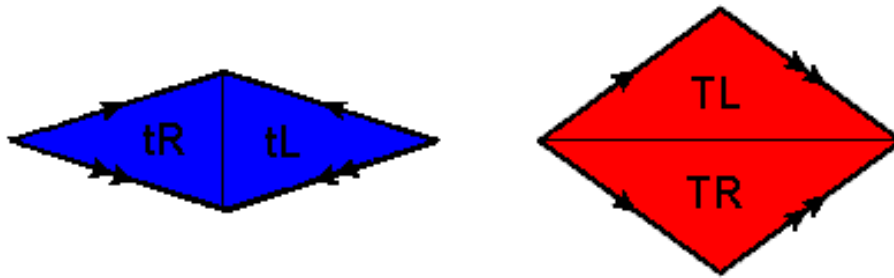
$$\frac{P_L}{P_S} = \tau \quad (87)$$

Układ Penrose'a można zbudować na wiele sposobów. Najważniejszymi są:

- a) rzutowanie przestrzeni 5D na przestrzeń fizyczną; opisana w następnym rozdziale,
- b) wykorzystanie reguły przylegania rombów,
- c) metoda inflacyjna.

Rombów nie można łączyć ze sobą w sposób dowolny. Brak reguł przy budowaniu struktury z ich pomocą mógłby doprowadzić do powstania, w skrajnym przypadku, struktury periodycznej. Tak by było w przypadku wykorzystania jedynie jednego typu rombów. Z tego

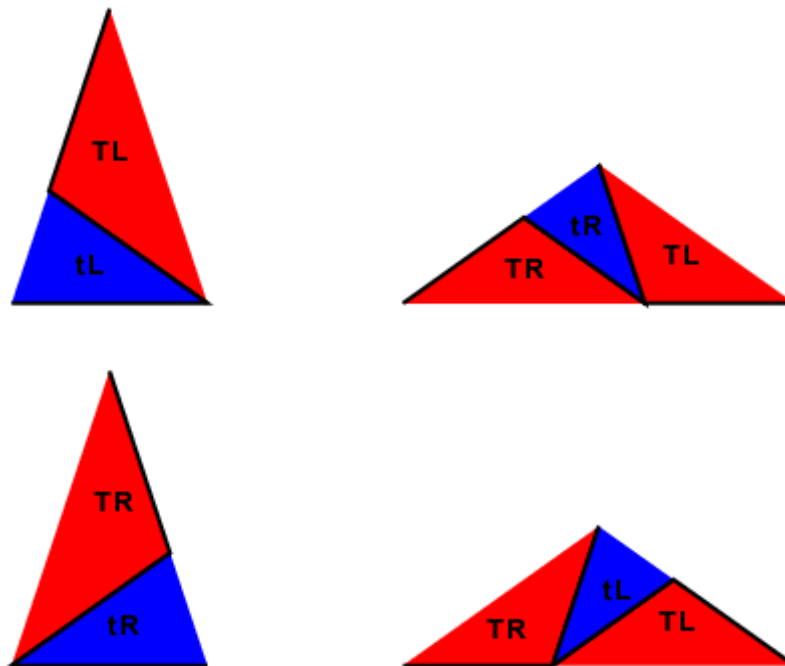
powodu, choć romby są figurami symetrycznymi, rozróżnia się ich boki poprzez odpowiednie zastrzałkowanie ich, jak na rysunku 29:



Rysunek 28. Strzałkowanie boków rombów.

Romby można łączyć jedynie bokami o takiej samej liczbie i zwrocie strzałek. Konieczność stosowania tej reguły stanie się jasna przy wielowymiarowej analizie.

Metoda wykorzystująca reguły przylegania rombów najczęściej prowadzi nie do idealnej struktury Penrose'a, a do struktur zdeformowanych, o skończonych rozmiarach (nie można do ich granic dopasować żadnego elementu). Z tego powodu najczęściej korzysta się z inflacyjnej metody generowania układu Penrose'a. By ją zastosować należy podzielić romby na dwa trójkąty (jak na rys. 30: cienki romb na tR i tL, oraz gruby na TL oraz TR) a następnie zastosować reguły podstawień przedstawione na rysunku 31:



Rysunek 29. Reguły podstawień. Inflacyjna metoda tworzenia układu Penrose'a. Źródło rysunku: <http://www.math.ubc.ca/~cass/courses/m308-02b/projects/schweber/penrose.html>

Jeśli każdy z czterech trójkątów zastąpimy zgodnie z regułą:

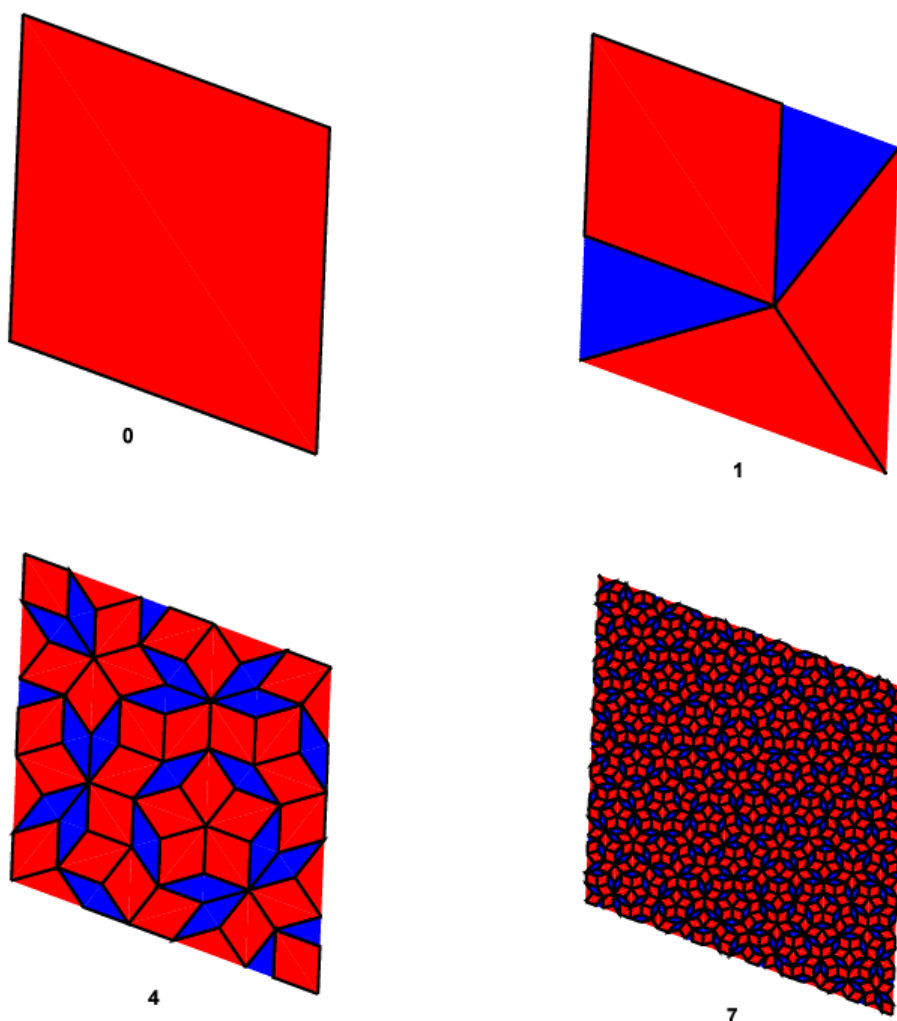
$$tR \rightarrow TR + tR$$

$$tL \rightarrow TL + tL$$

$$TL \rightarrow TR+TL+tR \quad (88)$$

$$TR \rightarrow TR+TL+tL$$

którą następnie powtórzy się nieskończoną liczbę razy, to w rezultacie otrzyma się układ Penrose'a. Wynik kilku pierwszych kroków (0, 1, 4 i 7) tej procedury pokazany jest na rysunku 31. Punktem wyjścia jest duży romb.



Rysunek 30. Inflacyjna metoda generacji układu Penrose'a. Źródło:
<http://www.math.ubc.ca/~cass/courses/m308-02b/projects/schweber/penrose.html>

Punkty podziału rombów leżą zawsze w miejscach, które dzielą bok lub przekątną rombu w proporcji $\tau:1$. Powstające w wyniku podziału nowe romby mają więc boki τ -krotnie krótsze w stosunku do rombów, z których powstały.

Dla nieskończonej struktury Penrose'a stosunek grubych rombów do cienkich można obliczyć wykorzystując wzory podstawień (88). Sposób jest analogiczny do tego, którym posługiwaliśmy się przy analizie ciągu Fibonacciego: (5). Gdy stopień podziału dąży do nieskończoności ($n \rightarrow \infty$), to stosunek liczby grubych do cienkich rombów (N_L/N_S) staje się niezależny od n . Ponieważ w wyniku podziału każdy cienki romb daje cienki plus gruby, a każdy gruby daje dwa grube plus cienki, prawdziwą jest relacja:

$$\frac{N_L}{N_S} = \frac{2N_L + N_S}{N_L + N_S} \quad (89).$$

Rozwiązaniem (89) jest τ :

$$X = \frac{N_L}{N_S} = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \equiv \tau \quad (90)$$

Stosunek liczby grubych rombów do cienkich w układzie Penrose'a jest taki sam jak stosunek długich odcinków do krótkich w ciągu Fibonacciego – równy τ .

Nietrudno także wykazać, że w kolejnych krokach podziału inflacyjnego następuje τ^2 -krotny przyrost liczby wierzchołków. Jeżeli w n -tym kroku podziału inflacyjnego w zbiorze znajduje się N_L grubych rombów i N_S cienkich to oznacza to, że zbiór pokryty jest $N_S(\tau+1)$ punktami. Korzystamy przy tym z (90) oraz zakładamy, że zarówno gruby jak i cienki romb mają po jednym pełnym wierzchołku (lub bardziej fizycznie, są udekorowane jednym atomem). W $n+1$ kroku podziału inflacyjnego: każdy z N_L zastąpiony jest dwoma grubymi i jednym cienkim rombem, liczba wierzchołków wzrasta więc do trzech. W każdym cienkim rombie liczba wierzchołków wzrasta zaś do 2. Razem prowadzi do to stosunku:

$$\frac{3N_L + 2N_S}{N_L + N_S} = \frac{3\tau + 2}{\tau + 1} = \tau^2$$

Liczba wierzchołków przyrasta więc w każdym kroku podziału inflacyjnego τ^2 -krotnie.

1.3.2. Pięciowymiarowa reprezentacja zbioru Penrose'a – metoda „cut-and-project”

Metodę „cut-and-project” wykorzystuje się do utworzenia zbioru Penrose'a w podobny sposób, w jaki wykorzystaliśmy ją do opisu ciągu Fibonacciego. Widma dyfrakcyjne obliczone dla zbioru Penrose'a charakteryzują się symetrią dziesięciokrotną. Naturalnym jest, wobec tego, uznanie zbioru Penrose'a jako zbioru wybranych punktów przestrzeni zawierającej oś pięciokrotnej symetrii, czyli przestrzeni 5D. Jeśli przestrzeń 5D wypełnimy regularnym układem punktów, takim, że współrzędne dowolnego będzie można określić jako:

$$\vec{r} = a_1\hat{a}_1 + a_2\hat{a}_2 + a_3\hat{a}_3 + a_4\hat{a}_4 + a_5\hat{a}_5 = [a_1, a_2, a_3, a_4, a_5]$$

(gdzie wersory $\hat{a}_1, \hat{a}_2, \hat{a}_3, \hat{a}_4, \hat{a}_5$ są jednostkowymi wektorami pięciowymiarowego układu kartezjańskiego, a współrzędne punktów w tej przestrzeni przyjmują wartości całkowite: $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 \in \mathbb{Z}$), to punkty te ułożą się w motywy o symetrii pięciokrotnej, jeśli tylko „spojrzymy” na nie wzdłuż dowolnej głównej przekątnej pięciowymiarowego kubika; np. wzdłuż prostej o wektorze kierunkowym $[1,1,1,1,1]$, na takiej samej zasadzie, jak w przypadku przestrzeni 3D, kierunek przechodzący przez główną przekątną $[1,1,1]$ związany jest z symetrią trójkrotną.

Podobnie, jak dla ciągu Fibonacciego, przez odpowiednio obróconą względem układu o bazie $\hat{a}_1, \hat{a}_2, \hat{a}_3, \hat{a}_4, \hat{a}_5$ przestrzeń 5D należy przeprowadzić pasek rzutowania oraz wyznaczyć kształt powierzchni atomowej. Transformata Fouriera obliczona po powierzchni atomowej prowadzi do czynnika strukturalnego dla układu Penrose'a.

Metoda „cut-and-project” umożliwia znalezienie także wielu innych zależności dotyczących zbioru Penrose'a. Za jej pomocą można wyznaczyć rozkład prawdopodobieństwa dowolnego układu punktów należącego do zbioru Penrose'a. Metoda ta daje również uzasadnienie dla reguł przylegania rombów. W przypadku klastrów, pozwala znaleźć reguły przekrywania, oraz określić liczbę różnych atomów dekorujących układ. To z czym metoda „cut-and-project” sobie nie radzi, to dowolna dekoracja rombów oraz zjawiska dynamiczne, których symulacja w przestrzeni 5D jest niemożliwa.

Wszystkie te zależności zostaną krótko opisane w następnych punktach rozdziału.

1.3.2.1. Przestrzeń prosta - powierzchnia atomowa

Zbiór Penrose'a to – podobnie jak to miało miejsce w przypadku ciągu Fibonacciego - rzut pewnego zbioru punktów sieci regularnej wielowymiarowej przestrzeni na odpowiednio zdefiniowaną przestrzeń fizyczną. Definicja układu współrzędnych oraz wybór wymiarowości przestrzeni, w przypadku zbioru Penrose'a, nie jest tak jednoznaczny, jak miało to miejsce dla ciągu Fibonacciego. Z jednej bowiem strony wielowymiarowa regularna sieć punktów powinna odzwierciedlać 5-ciokrotną symetrię, co prowadzi do wyboru przestrzeni 5D; z drugiej jednak strony wystarczą cztery wektory, by opisać dwuwymiarowe widmo dyfrakcyjne, co umożliwia redukcję wymiarowości przestrzeni do 4D. W krytalografii spotyka się więc wiele układów odniesienia stanowiących bazę dla opisu struktury Penrose'a. Ich opis i wzajemne zależności są opisane w publikacji [25].

W tej pracy będziemy posługiwać się pięciowymiarowym, historycznie najstarszym układem odniesienia (91). Jego piąta oś skierowana jest wzdłuż głównej przekątnej pięciowymiarowego kubika, czyli wzdłuż osi pięciokrotnej symetrii tego układu. Pozostałe osie zdefiniowane są tak, by rzuty punktów zachowały lokalnie symetrię pięciokrotną. Wersory tego układu zdefiniowane są następująco:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{x}}_{\parallel} &= A\sqrt{\frac{2}{5}}[c_1, c_2, c_3, c_4, c_5] \\ \hat{\mathbf{y}}_{\parallel} &= A\sqrt{\frac{2}{5}}[s_1, s_2, s_3, s_4, s_5] \\ \hat{\mathbf{x}}_{\perp} &= A\sqrt{\frac{2}{5}}[c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}] \\ \hat{\mathbf{y}}_{\perp} &= A\sqrt{\frac{2}{5}}[s_2, s_4, s_6, s_8, s_{10}] \\ \hat{\mathbf{z}}_{\perp} &= \frac{A}{\sqrt{5}}(1,1,1,1,1)\end{aligned}\tag{91}$$

gdzie A to długość krawędzi kubika 5D, zaś:

$$c_j = \cos(2\pi j/5); \quad s_j = \sin(2\pi j/5)\tag{92}$$

Po elementarnych przekształceniach otrzymujemy:

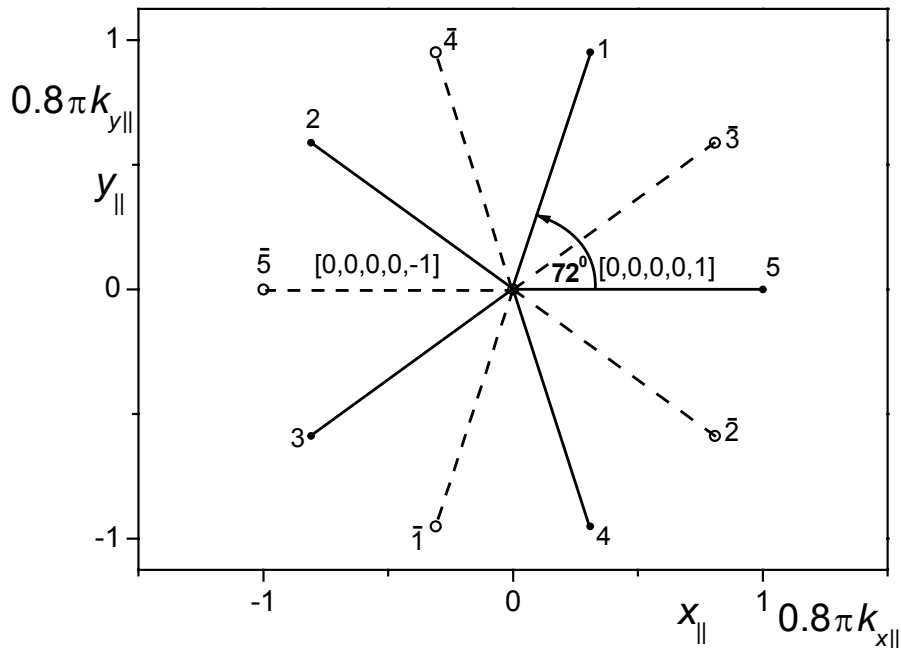
$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{x}}_{\parallel} &= A\sqrt{\frac{2}{5}}[c_1, c_2, c_2, c_1, 1] = \frac{A}{\sqrt{10}}[\tau - 1, -\tau, -\tau, \tau - 1, 2] \\
 \hat{\mathbf{y}}_{\parallel} &= A\sqrt{\frac{2}{5}}[s_1, s_2, -s_2, -s_1, 0] = \frac{A}{\sqrt{10}}\sqrt{\tau + 2}[1, \tau - 1, 1 - \tau, -1, 0] \\
 \hat{\mathbf{x}}_{\perp} &= A\sqrt{\frac{2}{5}}[c_2, c_1, c_1, c_2, 1] = \frac{A}{\sqrt{10}}[-\tau, \tau - 1, \tau - 1, -\tau, 2] \\
 \hat{\mathbf{y}}_{\perp} &= A\sqrt{\frac{2}{5}}[s_2, -s_1, s_1, -s_2, 0] = \frac{A}{\sqrt{10}}\sqrt{\tau + 2}[\tau - 1, -1, 1, 1 - \tau, 0] \\
 \hat{\mathbf{z}}_{\perp} &= \frac{A}{\sqrt{5}}[1, 1, 1, 1, 1]
 \end{aligned} \tag{93}$$

Dwuwymiarowa przestrzeń fizyczna oparta jest o wersory $\hat{\mathbf{x}}_{\parallel}; \hat{\mathbf{y}}_{\parallel}$. Przestrzeń prostopadła zaś jest trójwymiarowa. Jej wersorami są: $\hat{\mathbf{x}}_{\perp}; \hat{\mathbf{y}}_{\perp}; \hat{\mathbf{z}}_{\perp}$.

Długość odcinka łączącego rzut punktu $[0,0,0,0,0]$ – początek układu współrzędnych $x_{\parallel}, y_{\parallel}$ - oraz rzut końca wersora j -tej osi jest równy a :

$$a = A\sqrt{\frac{2}{5}} \cdot (s_j^2 + c_j^2) = A\sqrt{\frac{2}{5}} \tag{93}$$

Jeśli założyc, że rzut ten ma mieć długość równą jeden, to krawędź kubika 5D musi mieć długość $A = \sqrt{5/2}$.

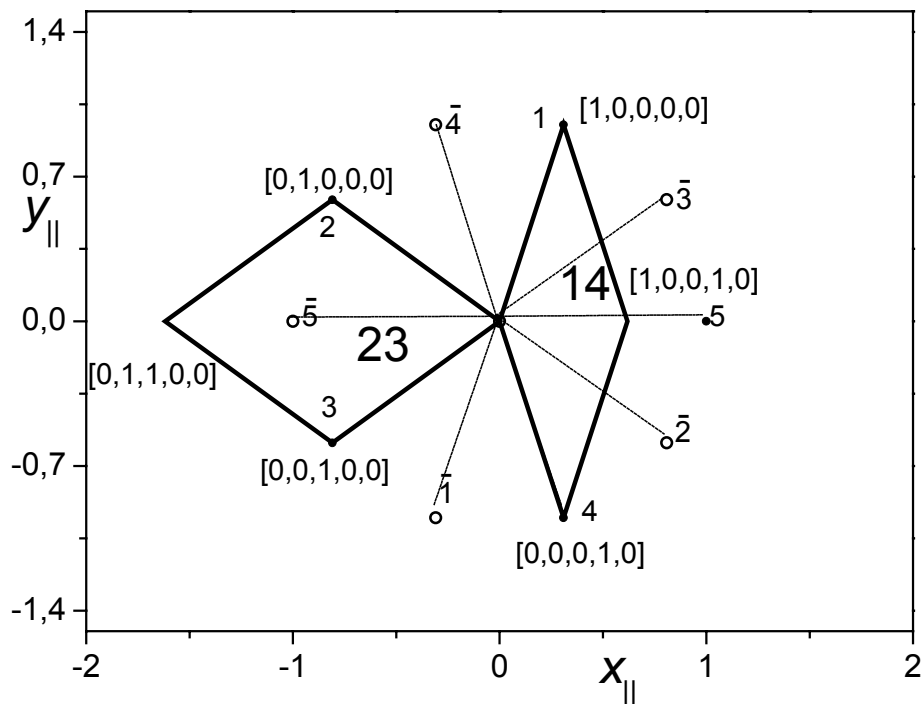


Rysunek 31. Rzuty wersorów pięciowymiarowej bazy kartezjańskiej na przestrzeń fizyczną

Rysunek 32 przedstawia rzuty wektorów pięciowymiarowej bazy kartezjańskiej, na przestrzeń fizyczną, przy $A = \sqrt{5}/2$. Ponieważ osie przestrzeni odwrotnej wyznaczają w przestrzeni te same kierunki, co osie przestrzeni prostej (patrz punkt 1.3.2.3), wektory przestrzeni prostej, po przemnożeniu przez 0.8π , przedstawiają także wektory przestrzeni odwrotnej.

Rzuty wektorów układu kartezjańskiego 5D są obrócone względem siebie o wielokrotność 72° . Dla uproszczenia zapisu przyjęło się nazywać kierunki rzutów zgodnie z numerem niezerowej współrzędnej pięciowymiarowego wektora. Jeśli np. rzutujemy wektor $[0,0,1,0,0]$, to kierunek z nim związany nazywamy „3”. W przypadku rzutów wektorów o zwrocie przeciwnym do zwrotu wektora, kierunek oznaczamy jako: $\bar{3}$ dla $[0,0,-1,0,0]$. Ich rzuty na przestrzeń fizyczną przedstawione są na rysunku 32 za pomocą przerywanych odcinków.

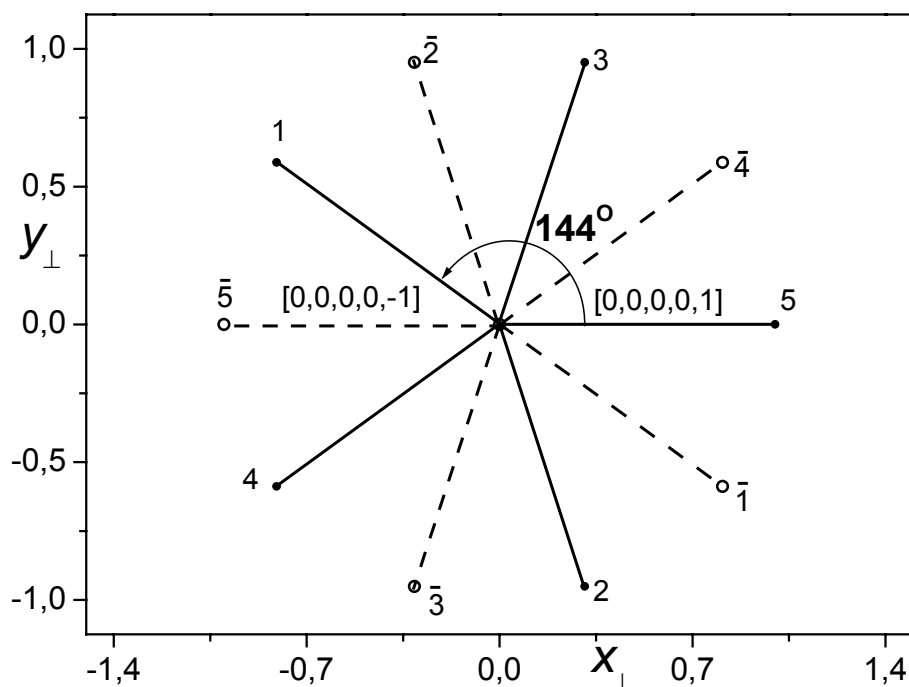
Na bazie wektorów z rysunku 32 zbudowane są wszystkie romby występujące w układzie Penrose'a. Wielkość a , ze wzoru (93) jest równa długości boku rombu. Przykładowa para cienkiego i grubego rombu pokazana jest na kolejnym rysunku, 34. Pozostałe dziewięć rodzajów uzyskamy poprzez obrót tych z rys. 33 o wielokrotność kąta 36° .



Rysunek 32. Przykładowe romby grube 23 i cienki 14 zbudowane w oparciu o rzuty wektorów.

Dla skrócenia opisu przyjęło się nazywać romby zgodnie z dwoma wersorami na których są one zbudowane, a których jeden koniec jest w początku układu odniesienia. Boki dużego rombu z rysunku 33 zawierają rzuty wersorów $[0,1,0,0,0]$ oraz $[0,0,1,0,0]$, dlatego skrótowo nazywa się go rombem 23. W przypadku cienkiego rombu, opartego o rzuty wersorów $[1,0,0,0,0]$ i $[0,0,0,1,0]$, posługujemy się nazwą: romb 14. Sama nazwa liczbowa identyfikuje jednoznacznie romb. Grube romby zbudowane są na rzutach dwóch kolejnych wersorów (np. 23, $\bar{2}\bar{1}$) zaś krawędzie cienkich rombów rozdzielone są trzema wersorami, np. 14 lub 52.

Rzut wersorów na przestrzeń prostopadłą (rysunek 34) prowadzi do podobnego układu, jak na rys. 32, poza faktem, że kolejne wersory obrócone są względem siebie o 144° .



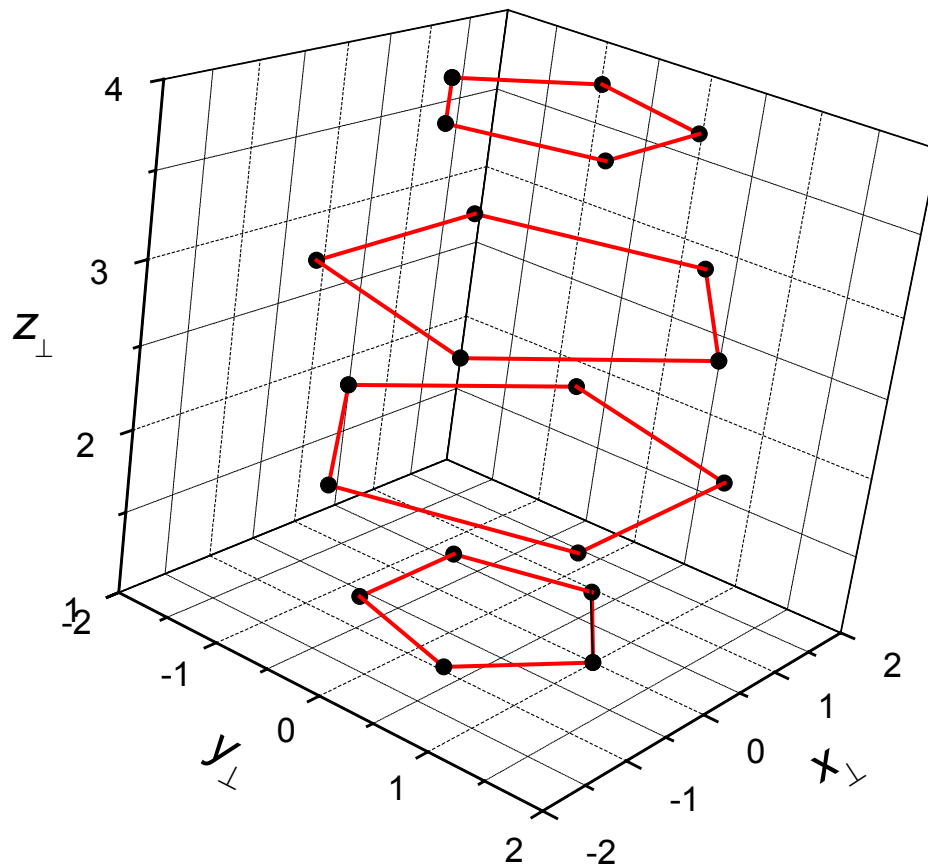
Rysunek 33. Rzuty wersorów pięciowymiarowej bazy kartezyjskiej na przestrzeń prostopadłą

Z tego powodu obrót rombu na powierzchni rzeczywistej spowoduje obrót tego samego rombu na powierzchni prostopadłej o dwa razy większy kąt. Przykładowo przekątna rombu 23 (kierunek $\bar{5}$) obróconego o 72° przejdzie w kierunek $\bar{1}$, który na powierzchni prostopadłej leży w odległości kątowej 144° względem $\bar{5}$. Ten fakt zostanie wkrótce wykorzystany przy obliczaniu czynnika strukturalnego.

Pasek rzutowania w przypadku układu Penrose'a jest trójwymiarową przestrzenią równoległą do przestrzeni fizycznej i, podobnie jak dla ciągu Fibonacciego, jego szerokość ustalona jest tak, by obejmował jedną, dowolną komórkę elementarną układu. Dla prostoty przeprowadzamy pasek rzutowanie przez komórkę elementarną o wierzchołkach leżących w węzłach $[0,0,0,0,0]$, $[0,0,0,0,1]$, $[0,0,0,1,1]$... $[1,1,1,1,1]$. Komórka elementarna w przypadku przestrzeni 5D ma 32 wierzchołki.

Spośród 32 zrzutowanych wartości wybieramy 22 ograniczające powierzchnię atomową. Pozostałe 10 znajdują się wewnątrz ograniczanego obszaru – są więc zbędne. Podobna sytuacja występuje w przypadku ciągu Fibonacciego. Choć komórka elementarna 2D posiada 4 wierzchołki, tylko 2 ograniczają powierzchnię atomową.

Wynikiem rzutowania jest zbiór czterech pięciokątów ułożonych na płaszczyznach równoległych do płaszczyzny $X_{\perp}Y_{\perp}$ i znajdujących się na poziomach $z_{\perp}=\{1, 2, 3, 4\}$ oraz dwa punkty o współrzędnych $(0,0,0)$ i $(0,0,5)$. Całość przedstawia rysunek 35:



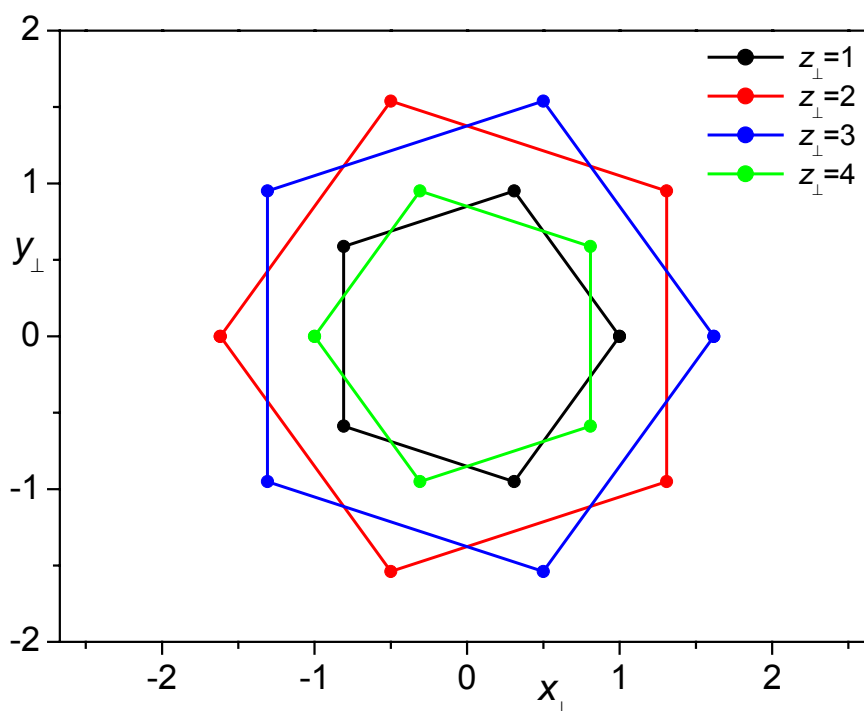
Rysunek 34. Powierzchnia atomowa dla zbioru Penrose'a.

Współrzędne ograniczające powierzchnię atomową:

$$\begin{aligned}
 z_{\perp} = 0; (x_{\perp}, y_{\perp}) &= \{(0,0)\} * s \\
 z_{\perp} = 1; (x_{\perp}, y_{\perp}) &= \{(2,0), (-\tau, -\tau+1), (\tau-1,1), (\tau-1,-1), (-\tau, \tau-1)\} * s \\
 z_{\perp} = 2; (x_{\perp}, y_{\perp}) &= \{(\tau+1,1), (\tau+1,-1), (-1,-\tau), (-2\tau,0), (-1, \tau)\} * s \\
 z_{\perp} = 3; (x_{\perp}, y_{\perp}) &= \{(1, \tau), (2\tau,0), (1,-\tau), (-\tau-1,1), (-\tau-1,-1)\} * s \\
 z_{\perp} = 4; (x_{\perp}, y_{\perp}) &= \{(\tau, -\tau+1), (-\tau+1,1), (-\tau+1,-1), (\tau, \tau-1), (-2,0)\} * s \\
 z_{\perp} = 5; (x_{\perp}, y_{\perp}) &= \{(0,0)\} * s
 \end{aligned} \tag{94}$$

czynnik skalujący $s = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\sqrt{\tau+2}\right)$

Rzut powierzchni atomowej na płaszczyznę $X_{\perp}Y_{\perp}$ (rysunek 36) przedstawia 4 współśrodkowe, regularne pięciokąty.



Rysunek 35. Rzut powierzchni atomowej na płaszczyznę $X_{\perp}Y_{\perp}$

Na poziomie $z_{\perp}=1$ oraz $z_{\perp}=4$ znajdują się tzw. małe pięciokąty, a na $z_{\perp}=2$ i $z_{\perp}=4$ tzw. duże pięciokąty. Pomiedzy współrzędnymi wszystkich pięciokątów zachodzą proste relacje. Wychodząc ze współrzędnych małego pięciokąta z $z_{\perp}=1$ położenie pozostałych otrzymamy poprzez:

- odbicie względem osi y_{\perp} - $(x_{\perp}, y_{\perp}) \rightarrow (-x_{\perp}, y_{\perp})$ dla $z_{\perp}=4$ (95)

- przeskalowanie τ -krotnie - $(x_{\perp}, y_{\perp}) \rightarrow (\tau \cdot x_{\perp}, \tau \cdot y_{\perp})$ dla $z_{\perp}=3$
- przeskalowanie τ -krotnie z odbiciem względem y_{\perp} - $(x_{\perp}, y_{\perp}) \rightarrow (-\tau \cdot x_{\perp}, \tau \cdot y_{\perp})$ dla $z_{\perp}=2$

Pole dużego pięciokąta jest τ^2 -krotnie większe od pola małego pięciokąta.

Rzuty położenia punktów spod paska rzutowania gromadzą się jednorodnie w obrębie każdego pięciokąta. Wszystkie pięciokąty wypełnione są z taką samą gęstością. Dowolny rzut może przyjąć tylko jedną z 4 możliwych wartości współrzędnej z_{\perp} . Rzut żadnego punktu należącego do zbioru Penrose'a na przestrzeń prostopadłą nie może się znaleźć pomiędzy pięciokątami. Jest to naturalna konsekwencja definicji osi z_{\perp} , której współrzędne w bazie kartezjańskiej są równe $[1,1,1,1,1]$. Rzut jakiegokolwiek punktu o współrzędnych także będących liczbami całkowitymi musi być liczbą całkowitą.

Układ Penrose'a, korzystając z metody „cut-and-project”, można wygenerować poprzez rzutowanie na przestrzeń fizyczną wszystkich punktów leżących wewnątrz paska rzutowania. Aby sprawdzić, czy punkt przestrzeni 5D spełnia ten warunek, wystarczy w pierwszym kroku rzutować go na przestrzeń prostopadłą. Jeśli jego rzut leży w obrębie pięciokątów, oznacza to, że w przestrzeni 5D znajduje się on pod paskiem rzutowania, a więc po rzucie na przestrzeń fizyczną stanowi punkt zbioru Penrose'a.

1.3.2.2. Rozkład prawdopodobieństwa dowolnego układu punktów należących do zbioru Penrose'a.

Przedstawiony w poprzednich rozdziałach opis zbioru Penrose'a koncentruje się na analizie położenia wszystkich wierzchołków rombów. Z punktu widzenia analizy strukturalnej takie globalne podejście, w którym nie wyróżnia się żadnej grupy punktów, nie jest dobrym rozwiązaniem. Kwazikryształy są stopami różnych metali. Opis struktury powinien dostarczać informację nie tylko o położeniu atomu, ale także o jego typie. Bez wyraźnego podziału struktury na jednostki strukturalne jest to bardzo trudne – choć możliwe, np. przy pomocy metody zwanej „modelowaniem powierzchni atomowej”.

W przypadku zbioru Penrose'a, za jednostki strukturalne najczęściej przyjmuje się albo romby albo klaster. Przyjęcie jednostki strukturalnej za podstawowy element opisu budowy oznacza, że wszystkie punkty ograniczone granicami jednostki strukturalnej zastępujemy jednym punktem symbolizującym ową jednostkę. Przykładowo, jeśli zbiór Penrose'a podzielimy na romby, to każdą czwórkę punktów będących wierzchołkami rombu zastępujemy jednym punktem symbolizującym ten romb. Jako miejsce położenia punktu symbolizującego romb wybiera się jeden z jego wierzchołków – na przykład leżący w początku układu współrzędnych z rysunku 33.

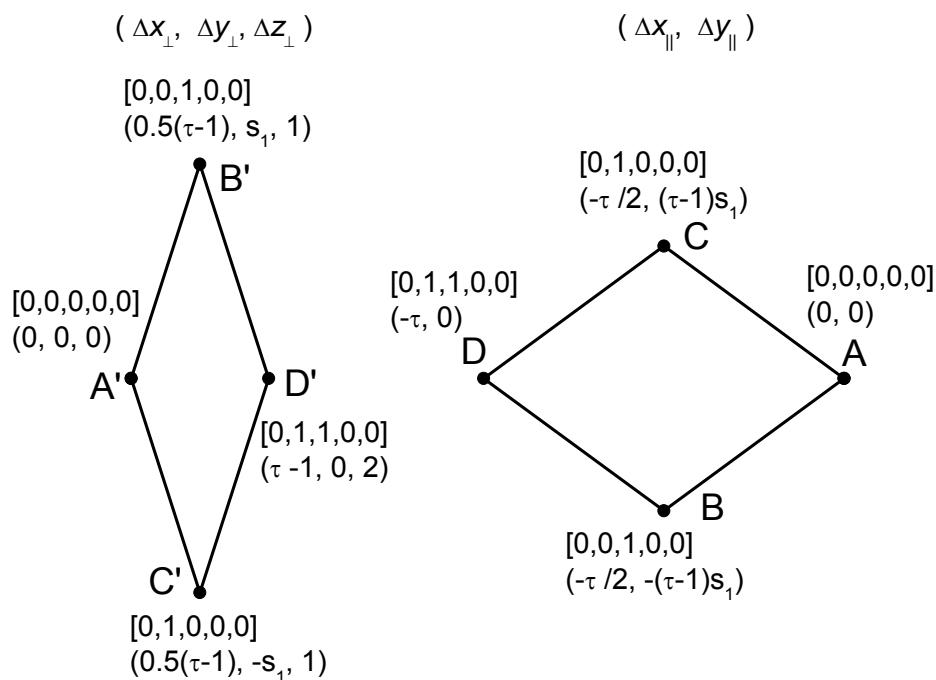
Najważniejszą wielkością opisową dla jednostek strukturalnych jest rozkład prawdopodobieństwa rozmieszczenia ich w przestrzeni. Jeśli bowiem znamy taki rozkład dla jednego punktu, z którym wiążemy całą jednostkę strukturalną, to znamy go także dla dowolnego atomu dekorującego wnętrze jednostki strukturalnej.

Jeżeli punkt symbolizujący jednostkę strukturalną umieścimy w wierzchołku rombu, to rozkład prawdopodobieństwa opisujący daną jednostkę strukturalną musi być częścią powierzchni atomowej.

Metoda wyznaczania części powierzchni atomowej opisującej wybraną jednostkę strukturalną jest analogiczna do zaprezentowanej w rozdziale 1.2.2.4 poświęconemu ciągowi Fibonacciego. Jej główna idea skupia się na wyznaczeniu tej części obszaru powierzchni atomowej, która umożliwi powstanie w obszarze powierzchni atomowej obrazu całej jednostki strukturalnej. Tzn. jeżeli poszukujemy rozkładu prawdopodobieństwa grubych rombów, to na powierzchni atomowej szukamy obszaru gwarantującego, że rzuty wszystkich czterech wierzchołków grubego rombu także znajdą się na powierzchni atomowej.

Technikę wyznaczania poszukiwanego obszaru zaprezentujemy na przykładzie grubego rombu 23 ale niezależnie od kształtu jednostki strukturalnej przebiega ona w taki sam sposób.

1. Jednostkę strukturalną dowolnie skierowaną w przestrzeni należy opisać pięciowymiarowymi, całkowitymi współzrędnymi zapisanymi względem punktu symbolizującego tą jednostkę strukturalną (rys. 37). W przypadku grubego rombu za punkt odniesienia przyjmujemy węzeł A i przypisujemy mu współrzędne $[0,0,0,0,0]$.



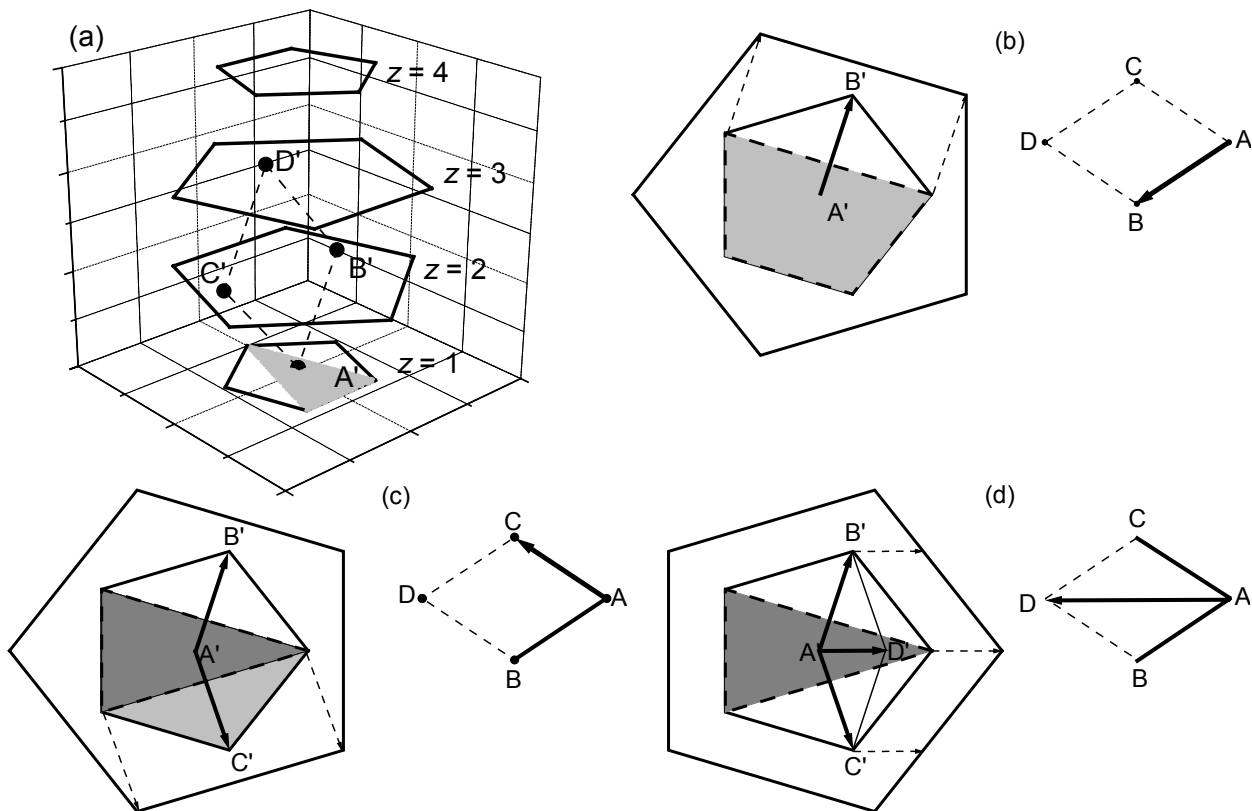
Rysunek 36. Współrzędne wierzchołków grubego rombu 23, skierowanego tak jak na rysunku po prawej stronie, opisujemy względem punktu A w reprezentacji 5D i 2D przestrzeni fizycznej. Po lewej stronie rysunku ten sam romb przeniesiony do przestrzeni prostopadłej. W nawiasach okrągłych względne współrzędne prostopadłe każdego wierzchołka. Trójwymiarowa prezentacja rombu zrzutowanego na przestrzeń prostopadłą pokazuje rysunek 38 (a).

2. Ustalamy wartość współrzędnej z_{\perp} , czyli numer pięciokąta na którym może znajdować się poszukiwany rozkład. Zauważamy, że każdy punkt jednostki strukturalnej leży na innym pięciokącie (rysunek 38 (a)). Przesunięcie się bowiem w przestrzeni 5D wzdłuż któregośkolwiek wektora oznacza także zmianę trzeciej składowej przestrzeni prostopadłej. W przypadku grubego rombu dwa punkty (C i B) leżą względem punktu odniesienia jeden pięciokąt „wyżej” $\Delta z_{\perp}=1$, a jeden punkt – D – dwa pięciokąty „wyżej”, tj. $\Delta z_{\perp}=2$. Ponieważ składowa z_{\perp} przyjmuje wartości od 1 do 4, punkt D może leżeć maksymalnie na $z_{\perp}=4$, co oznacza, że punkt odniesienia A – punkt symbolizujący jednostkę strukturalną – może przyjąć wartość

trzeciej składowej równą $z_{\perp}=1$ (wtedy punkt D znajdzie się na $z_{\perp}=3$) lub $z_{\perp}=2$ (wtedy punkt D znajdzie się na $z_{\perp}=4$). Oznacza to, że na powierzchni atomowej powstaną dwa obszary opisujące rozkład położenia dużych rombów w przestrzeni: na $z_{\perp}=1$ i $z_{\perp}=2$. Ponieważ technika poszukiwania kształtu obszaru nie zależy od z_{\perp} ograniczymy szczegółowy opis do $z_{\perp}=1$.

3. Położenia względne 5D przeliczamy na współrzędne przestrzeni prostopadłej $(x_{\perp}, y_{\perp}, z_{\perp})$ – rysunek 37.
4. Wszystkie punkty jednostki strukturalnej muszą znaleźć się na powierzchni atomowej. Sprawdzamy jak daleko można przesunąć w obrębie pięciokąta punkt A, aby punkt B, C i D także były w obrębie powierzchni atomowej.
 - Sprawdzamy jakie ograniczenia nakłada punkt B. (rysunek 38 (b)) Krawędź boku rombu AB rzutujemy na powierzchnię atomową: A'B'. Oba końce wektora muszą znajdować się w obrębie powierzchni atomowej. Punkt A' jest na małym pięciokącie $z_{\perp}=1$, punkt B' na dużym $z_{\perp}=2$. W obrębie małego pięciokąta przemieszczamy punkt A', tak, by punkt B' ciągle pozostawał w obrębie dużego pięciokąta. Krawędzią ograniczającą jest tu górna prawa krawędź dużego pięciokąta. Obszar powierzchni atomowej zapewniający istnienie na powierzchni rzeczywistej par punktów AB zaznaczony jest jasnoszarym kolorem.
 - Podobnie postępujemy dla krawędzi AC, której obraz na powierzchni atomowej oznaczamy jako A'C' – rysunek 38 (c). Wektor A'C', kończący się na $z_{\perp}=2$ ograniczony jest dolną prawą krawędzią dużego pięciokąta. Z jasnoszarego obszaru wycina więc ciemnoszary trójkątny obszar.
 - Odcinek AD nie wprowadza nowych ograniczeń w obszarze powierzchni atomowej – rysunek 38 (d).

Rozkładem prawdopodobieństwa opisującym położenia grubych rombów 23 jest położony na pięciokącie o $z_{\perp}=1$ i przedstawiony na rysunku 41 (a) trójkąt o współrzędnych podanych w tabeli 1. Jego pole powierzchni jest w przybliżeniu równe 1.0633, przy założeniu długości boku rombu równej jeden. Trójkątny rozkład oznaczony jest zgodnie z literą wierzchołka rombu dla którego był wyznaczony: A.

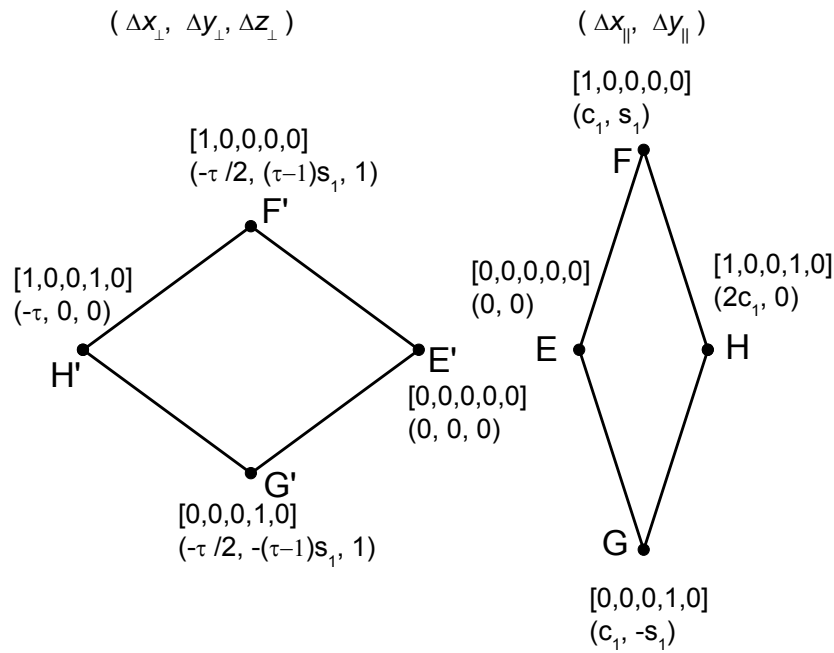


Rysunek 37. Konstrukcja kształtu pola rozkładu prawdopodobieństwa opisującego położenia grubych rombów w zbiorze Penrose'a.

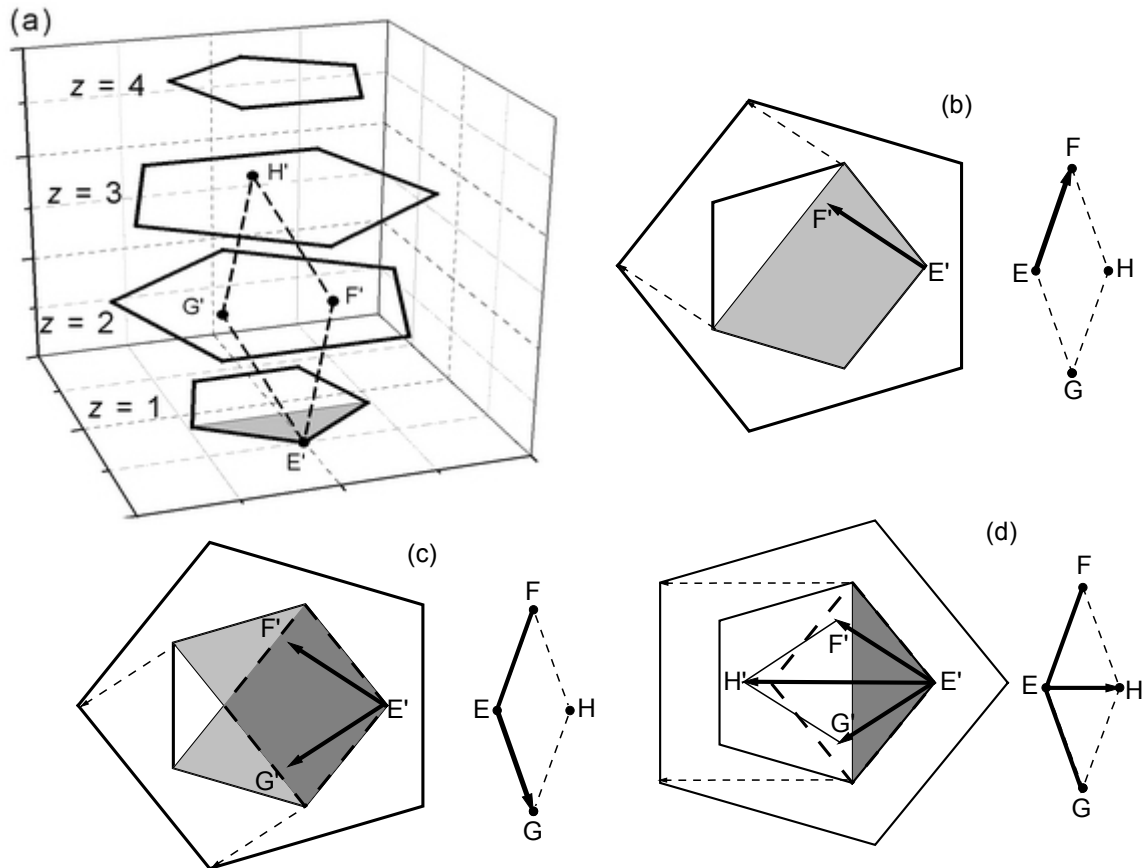
Podobnie możemy wyznaczyć rozkład położenia grubych rombów znajdujący się na pięciokącie o $z_{\perp}=2$. Ograniczmy się teraz do podania jedynie ich współrzędnych (tabela 1) oraz przedstawieniu na rysunku 41 (b) – trójkąt oznaczony jako A' . Warto zauważyć, że pole rozkładu A' jest równe polu rozkładu A .

Drugą jednostką strukturalną zbioru Penrose'a jest cienki romb. Wybieramy romb 14 i dla węzła E (rysunek 39) powtarzamy procedurę wyznaczania części powierzchni atomowej opisującej rozkład małych rombów na płaszczyźnie. Podobnie jak dla grubego rombu, i tu powstają rozkłady na dwóch pięciokątach: $z_{\perp}=1$ oraz $z_{\perp}=2$. Ich współrzędne zapisane są w tabeli 1 zaś kształt i położenie pokazane jest na rysunku 41 (c) oraz (d). Także w tym przypadku pola obu rozkładów E i E' są równej wielkości.

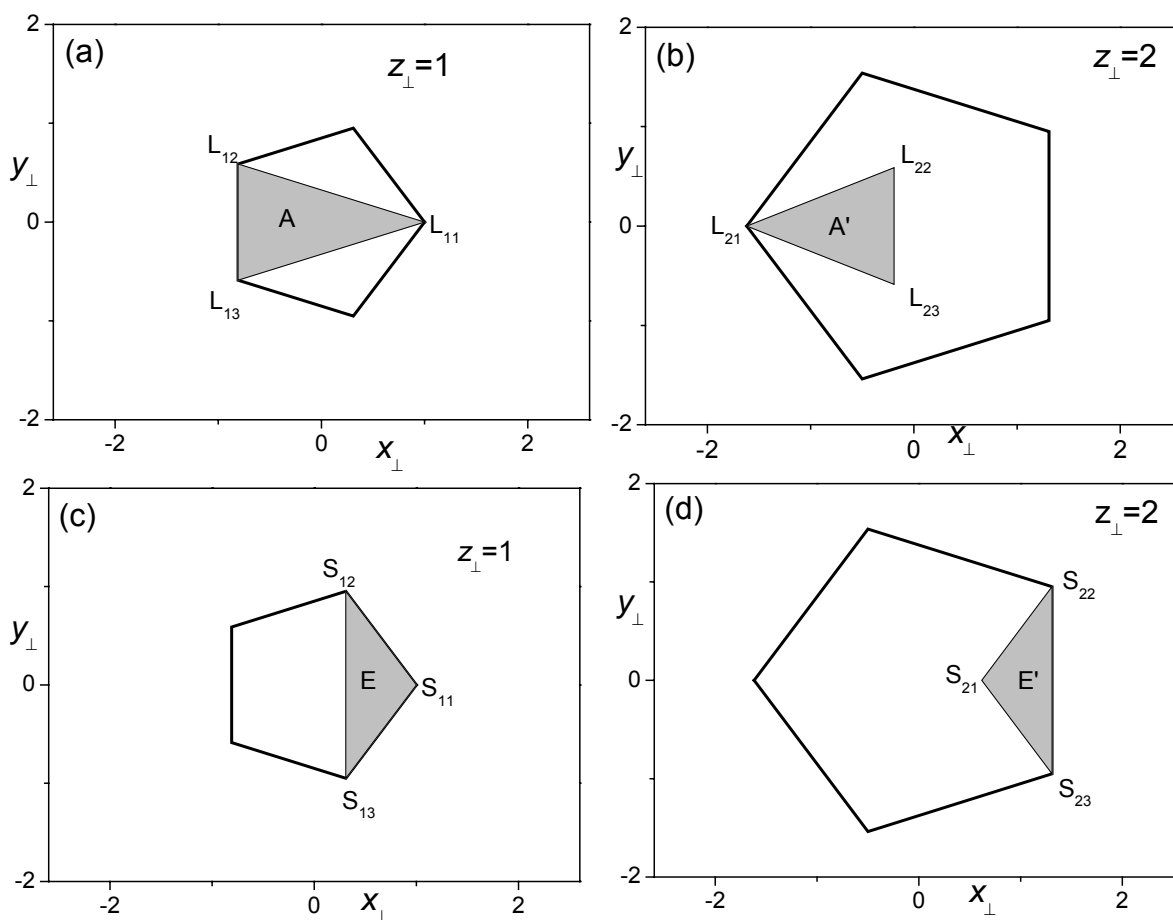
Procedurę wyznaczania rozkładu położenia małych rombów przedstawiają rysunki 39 oraz 40. Współrzędne wierzchołków umieszczone są w tabeli 1. Wielkość pola powierzchni tego rozkładu jest τ -krotnie mniejsza od pola rozkładu grubego rombu, w przybliżeniu równa 0.657.



Rysunek 38. Współrzędne wierzchołków cienkiego rombu 14, skierowanego tak jak na rysunku po prawej stronie, opisujemy względem punktu E w reprezentacji 5D i 2D przestrzeni fizycznej. Po lewej stronie rysunku ten sam romb przeniesiony do przestrzeni prostopadłej. W nawiasach okrągłych względne współrzędne prostopadłe każdego wierzchołka. Trójwymiarową prezentację rombu zrzutowanego na przestrzeń prostopadłą pokazuje rysunek 41 (a).



Rysunek 38. Konstrukcja kształtu pola rozkładu prawdopodobieństwa opisującego położenia cienkich rombów 14 w zbiorze Penrose'a



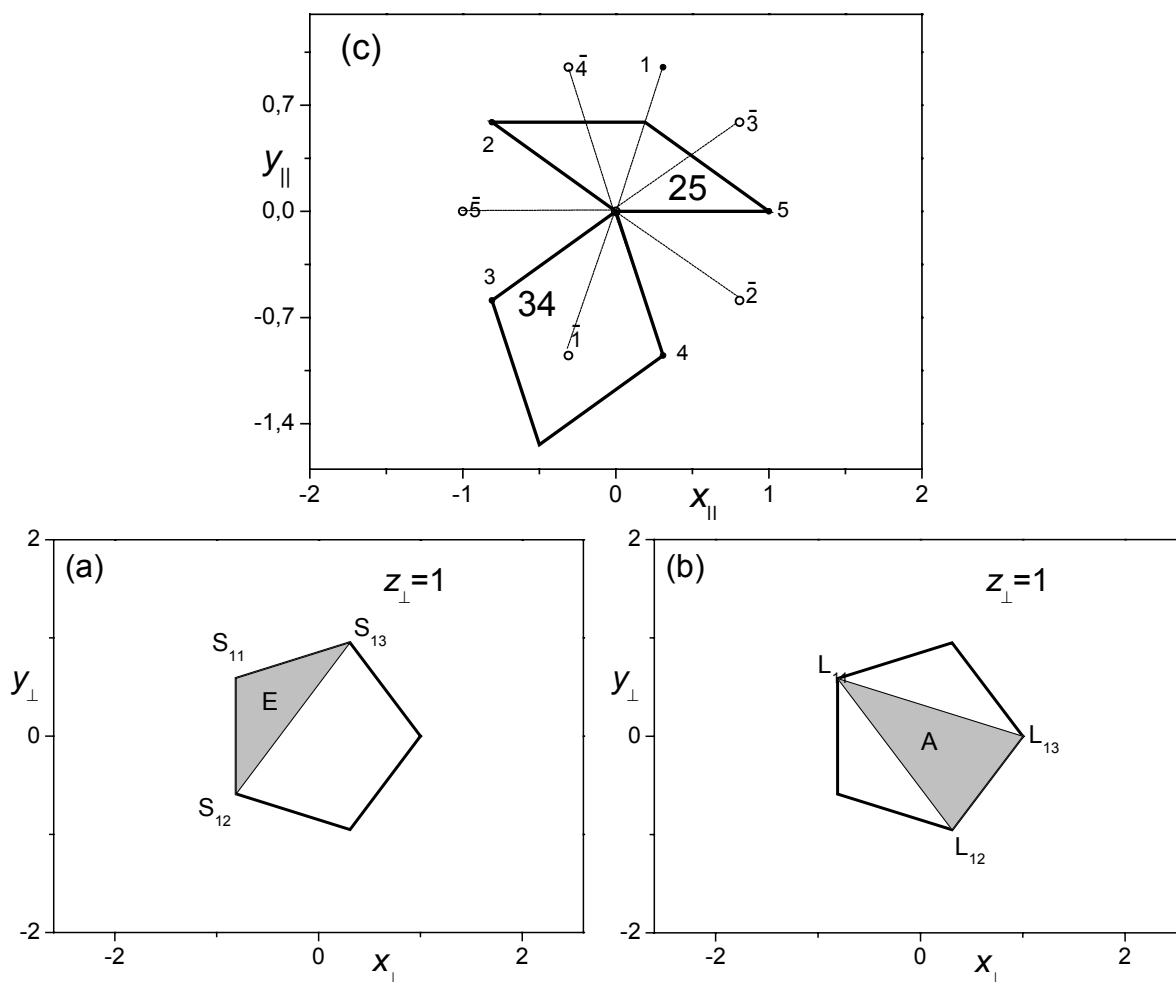
Rysunek 39. Rozkłady prawdopodobieństwa będące częścią powierzchni atomowej dla grubego rombu 23 – (a) i (b) – oraz cienkiego rombu 14 - (c) oraz (d).

Romb 23						Romb 14					
$z_{\perp}=1$			$z_{\perp}=2$			$z_{\perp}=1$			$z_{\perp}=2$		
pole:	≈ 1.0633		pole:	≈ 1.0633		pole:	≈ 0.657		pole:	≈ 0.657	
	x_{\perp}	y_{\perp}		x_{\perp}	y_{\perp}		x_{\perp}	y_{\perp}		x_{\perp}	y_{\perp}
L_{11}	$2\tau \cdot c_1$	0	L_{21}	$-2(\tau+1) \cdot c_1$	0	S_{12}	c_1	s_1	S_{22}	$(2\tau+1) \cdot c_1$	s_1
L_{12}	$-(\tau+1) \cdot c_1$	$(\tau-1) \cdot s_1$	L_{22}	$(\tau-1) \cdot c_1$	$(\tau-1) \cdot s_1$	S_{11}	$2\tau \cdot c_1$	0	S_{21}	2	0
L_{13}	$-(\tau+1) \cdot c_1$	$-(\tau-1) \cdot s_1$	L_{23}	$(\tau-1) \cdot c_1$	$-(\tau-1) \cdot s_1$	S_{13}	c_1	$-s_1$	S_{23}	$(2\tau+1) \cdot c_1$	$-s_1$

Tabela 1. Współrzędne wierzchołków trójkątnych rozkładów prawdopodobieństwa wyznaczonych na powierzchni atomowej dla grubego rombu 23 oraz cienkiego 14.

Wszystkie rozkłady uzyskane do tej pory zostały wyznaczone dla rombów 23 i 14. Ze względu na symetrię powierzchni atomowej, rozkłady położenia dla pozostałych czterech orientacji, tj. dla grubych rombów: 34, 45, 51, 12 i cienkich: 25, 31, 42, 53, możemy otrzymać obracając o odpowiedni kąt współrzędne trójkątów wyznaczone dla rombów 23 i 14.

Jak zostało jednak nadmienione już wcześniej, obrót rombu o 72° na powierzchni fizycznej oznacza obrót jego obrazu w przestrzeni prostopadłej o 144° . Rysunek 42 to potwierdza. Dla rombów 34 i 25 – rys. 42 (c) – wyznaczono geometrycznie kształt rozkładu ich położenia. Wynikiem są trójkątne obszary – rys 42 (a) i (b) - o takim samym kształcie i polu jak dla rombów 23 i 14 ale obrócone o 144° względem rozkładów otrzymanych dla 23 i 14 – por. rys. 42 i rys. 41.



Rysunek 40. Kształt i położenie rozkładów prawdopodobieństwa dla rombu 25 (a) oraz 34 (b) skierowanych w przestrzeni fizycznej, jak na rys. (c).

Romby o wyszczególnionych pięciu orientacjach w przestrzeni prostopadłej zajmują pozycje na pięciokątach o $z_{\perp}=1$ oraz $z_{\perp}=2$. Pozostałe dwa pięciokąty zajmowane są przez

rzuty punktów symbolizujących romby symetryczne względem początku układu do omawianych pięciu orientacji. Rozkłady położenia tych rombów są także symetryczne względem początku układu do rozkładów rombów opartych o rzuty wektorów skierowanych w dodatnią stronę swoich osi. Pięciokąty leżące na $z_{\perp}=3$ oraz $z_{\perp}=4$, niezależnie od dekoracji rombów, zakłada się, że są symetryczne względem pięciokątów leżących na $z_{\perp}=2$ oraz $z_{\perp}=1$. Takie założenie oznacza, że budowa jednostek strukturalnych nie zależy od ich orientacji. Jest ono przy tym bardzo pożyteczne z praktycznego punktu widzenia, gdyż symetryczny rozkład prawdopodobieństwa oznacza parzystość funkcji opisującej go, a to prowadzi do znacznego uproszczenia obliczeń transformacji Fouriera, w których zamiast zespolonej sumy po czterech wartościach z_{\perp} , wykonujemy sumy po jedynie dwóch wartościach piątej składowej i to tylko z części rzeczywistej tych transformacji.

1.3.2.3. Przekrywanie rozkładów prawdopodobieństwa.

Analiza położenia w obrębie powierzchni atomowej rozkładów prawdopodobieństwa związanych z różnymi atomami leżącymi w obrębie rombów lub klastrów umożliwia określenie liczby typów atomów mogących dekorować wybrane jednostki strukturalne. Gęstość prawdopodobieństwa w obrębie każdego pięciokąta ma tę samą wartość (rozkład jednostajny). Jeżeli więc, przykładowo, dwa rozkłady prawdopodobieństwa pochodzące od dwóch atomów dekorujących dwie jednostki strukturalne zajmują na powierzchni atomowej ten sam obszar, oznacza to, że w rzeczywistości mamy do czynienia z jednym atomem, który należy jednocześnie do obu jednostek strukturalnych – leży na przykład na krawędzi współdzielonej przez obie jednostki strukturalne.

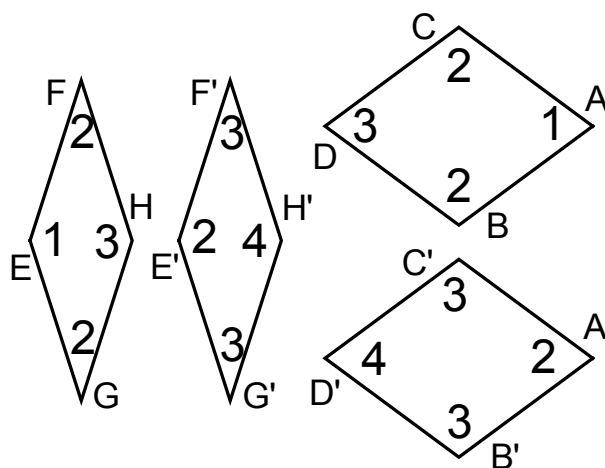
Ustalanie liczby niezależnych typów atomów dekorujących jednostkę strukturalną prowadzi się w dwóch krokach:

- a) Dla wybranej orientacji zaznacza się na powierzchni atomowej obszary zajmowane przez rzuty wszystkich punktów należących do badanej jednostki strukturalnej. Najłatwiej jest to zrobić wykorzystując rozkład położenia jednostki strukturalnej, który jednocześnie jest rozkładem położenia wybranego atomu należącego do tej jednostki strukturalnej. Rozkłady pozostałych atomów muszą być identycznego kształtu – wystarczy je przesunąć o wektor oddzielający w przestrzeni prostopadłej punkt symbolizujący jednostkę strukturalną i określony atom. Ten krok analizy ma na celu sprawdzenie, czy już w obrębie jednostki strukturalnej nie ma atomów, których

rozkłady nachodzą na siebie, co jest jednoznaczne z przypisaniem im tego samego typu.

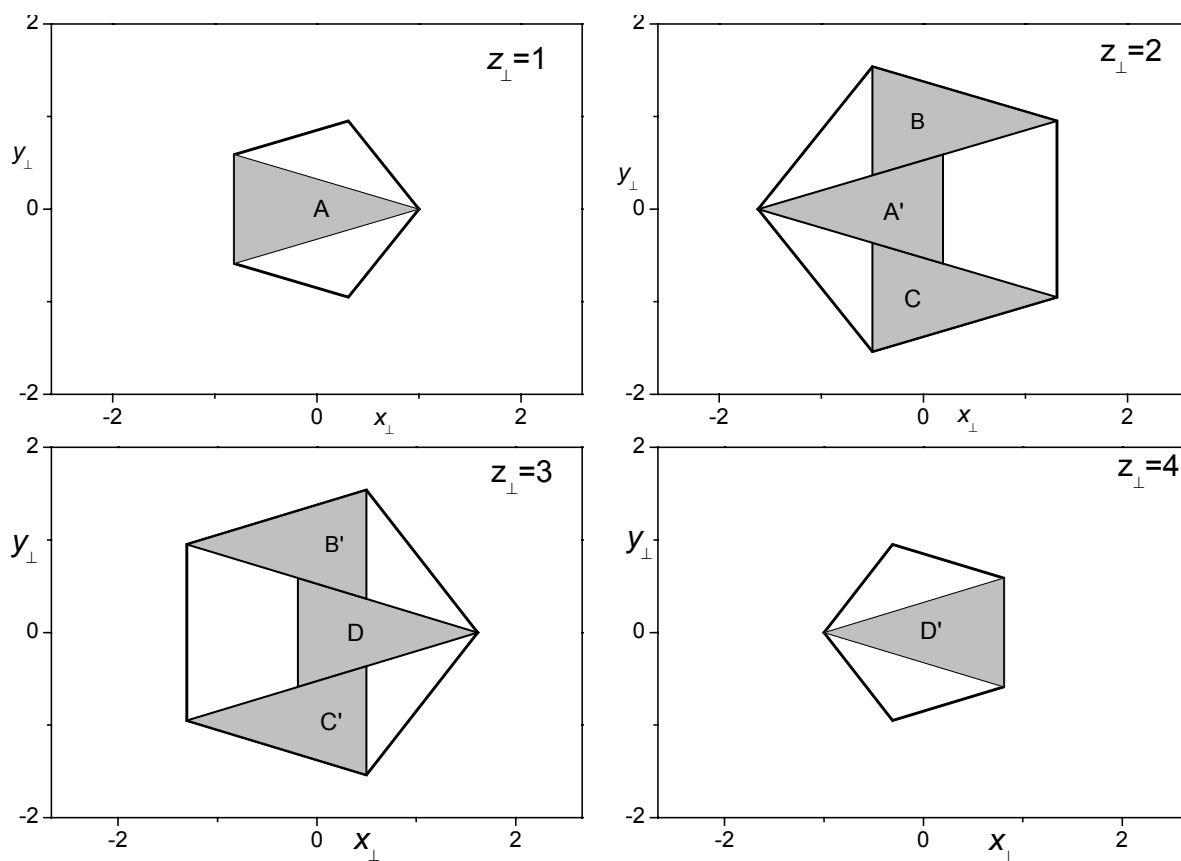
- b) Rozkłady z punktu (a) obraca się w przestrzeni prostopadłej o wielokrotność kąta 72° . W ten sposób uzyskuje się rozkłady dla pozostałych orientacji, które nakładają się na rozkłady wejściowe. Ten krok pozwala sprawdzić, czy atomy leżące w jednym punkcie jednostki strukturalnej dla określonej orientacji nie są jednocześnie atomami leżącymi w innym punkcie tej samej, choć obróconej, jednostki strukturalnej.

Przedstawiony algorytm zastosujemy do rombów celem ustalenia iloma różnymi typami atomów można udekorować ich wierzchołki. Rysunek 43 przedstawia wszystkie możliwe kombinacje położenia rombów na powierzchni atomowej. Wierzchołki rombów mogą znajdować się albo na pięciokątach o składowych $z_{\perp}=1, 2$ i 3 albo na pięciokątach o składowych $z_{\perp}=2, 3$ i 4 . Obok każdego wierzchołka, na rys. 43, podana jest wartość piątej składowej ich położenia. Aby rozróżnić romby „123” od „234”, tym ostatnim przyporządkowano primowane symbole wierzchołków. Symbole te nie mają nic wspólnego z wprowadzonymi w poprzednim rozdziale primowanymi symbolami odcinków, które symbolizowały rzut boków rombów na przestrzeń prostopadłą.

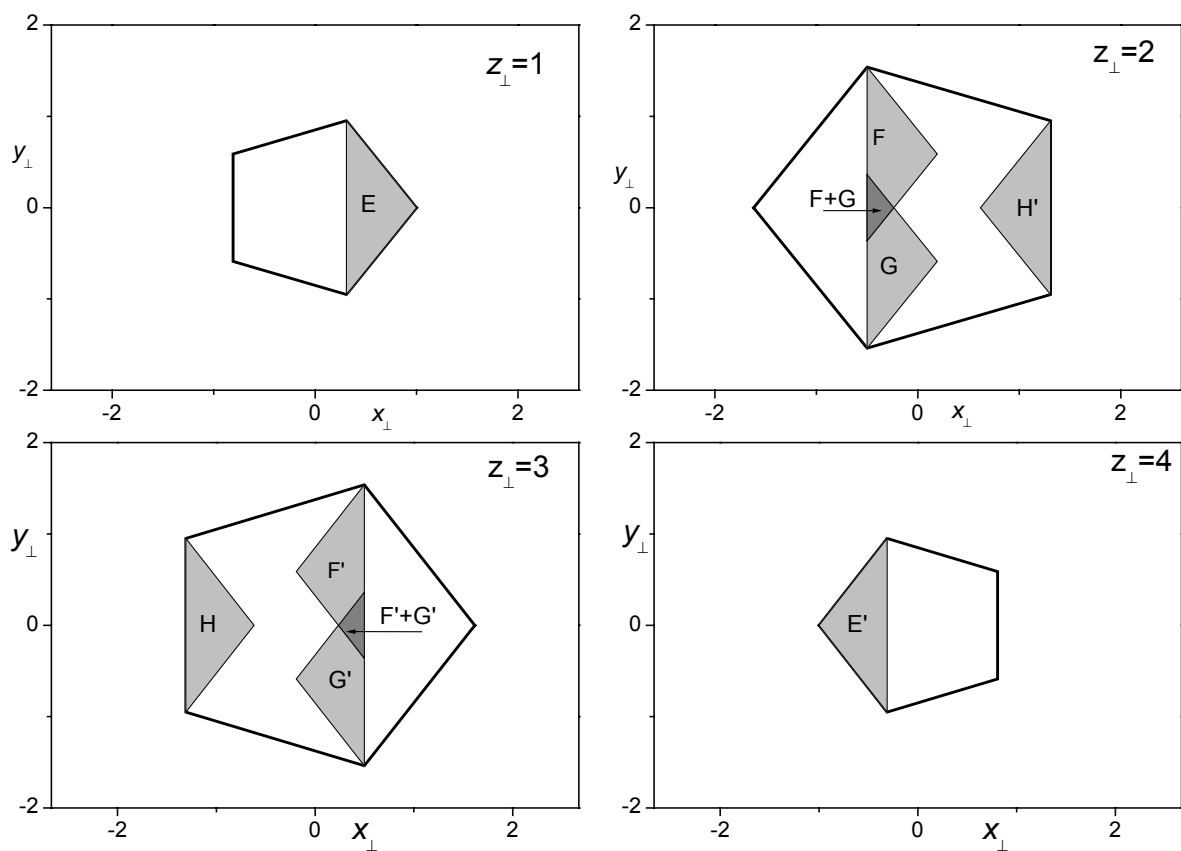


Rysunek 41. Opis wierzchołków rombów.

Kształt rozkładów prawdopodobieństwa wierzchołków A i E jest już znany. Przedstawia je rysunek 41. Przesuwając te rozkłady w przestrzeni prostopadłej do miejsc będących rzutami pozostałych wierzchołków rombów otrzymujemy rozkłady prawdopodobieństwa wszystkich wierzchołków rombów o orientacji 23 (rys.44) i 14 (rys.45)



Rysunek 42. Rozkład położenia wierzchołków grubych rombów na powierzchni atomowej.

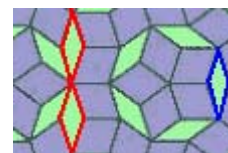


Rysunek 43. Rozkład położenia wierzchołków cienkich rombów na powierzchni atomowej.

Wnioski wypływające z analizy rysunków 45 i 46.

1. W układzie Penrose'a żadne dwa grube romby o tej samej orientacji nie graniczą ze sobą – wniosek ten wynika z braku przekrywania się rozkładów położenia wierzchołków grubych rombów na rysunku 44.
2. Rozkłady wierzchołków F i G cienkich rombów przekrywają się (ciemno szary obszar oznaczony jako „F+G” na rysunku 45), co oznacza, że w układzie Penrose'a te dwa wierzchołki mogą schodzić się w jednym punkcie.

Na rysunku 46 pokazany jest fragment układu Penrose'a. Dwa romby 14 połączone wierzchołkami F i G zaznaczone są na czerwono. Wspólny obszar rozkładu prawdopodobieństwa nie

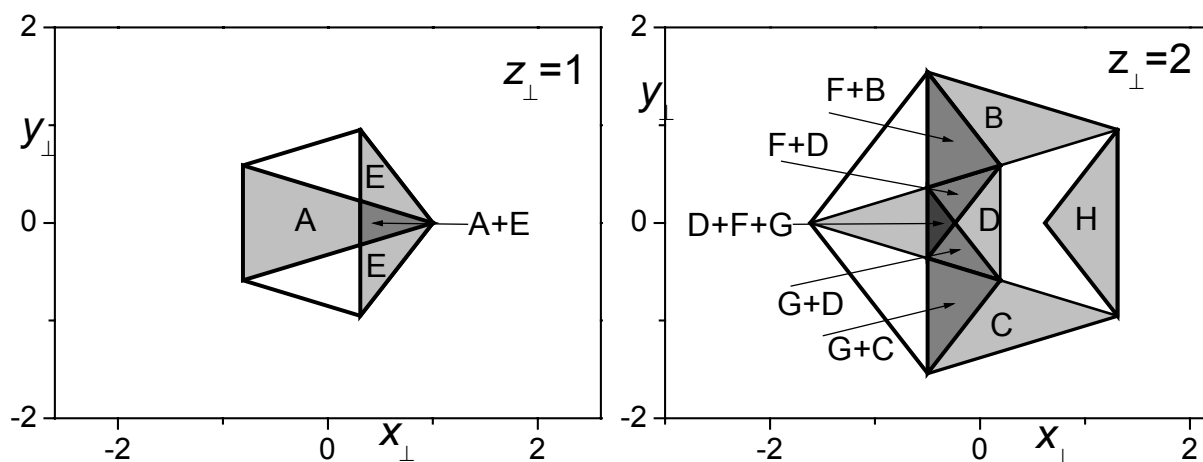


Rysunek 44. Romby 14.
Opis w tekście.

oznacza, że wszystkie romby 14 muszą się łączyć tymi wierzchołkami. Zaznaczony na niebiesko, na tym samym rysunku, romb 14 jest tego dowodem. Procentowy udział rombów 14 połączonych ze sobą wierzchołkami do wszystkich rombów 14 możemy obliczyć porównując ze sobą wspólne pole „F+G” oraz całkowite pole rozkładu F lub G. W tym przypadku, bez podawania szczegółowych wyliczeń, okazuje się, że około 14,5% wszystkich cienkich rombów łączy się z drugim cienkim rombem, o takiej samej orientacji, wierzchołkami F i G.

3. Powierzchnia atomowa narzuca symetrię względem początku układu współrzędnych. Z tego powodu do obliczenia widma dyfrakcyjnego wystarcza transformata z dwóch pięciokątów. Z zakładanej symetrii wynikają jednak dodatkowe wnioski. Jeśli pięciokąt $z_{\perp}=2$ jest odbiciem pięciokąta $z_{\perp}=3$, to oznacza, że wierzchołek A' jest w rzeczywistości wierzchołkiem D, a wierzchołek D' – wierzchołkiem A. Romby „123” i „234”, zarówno grube jak i cienkie są swoimi zwierciadlanymi odbiciami. Choć wersory $[0,1,0,0,0]$ i $[0,0,1,0,0]$ zbiegają się zarówno w wierzchołku A i A' to fizycznie są to dwa różne wierzchołki, w których mogą znajdować się różnego typu atomy.
4. Symetria nie tylko umożliwia rezygnację z całkowania po pięciokątach $z_{\perp}=3$ i $z_{\perp}=4$ ale dodatkowo, ze względów opisanych w punkcie 3, pozwala ograniczyć obliczenia do transformaty Fouriera z tylko jednego trójkątnego obszaru. Skoro obszar A' jest w rzeczywistości obszarem D obróconym o 180° , to operacja transformaty Fouriera niejako automatycznie przypisze obszar D wierzchołkowi A. Uwzględnienie symetrii daje nam więc czterokrotne przyspieszenie algorytmu obliczającego widmo dyfrakcyjne dla zbioru Penrose'a.

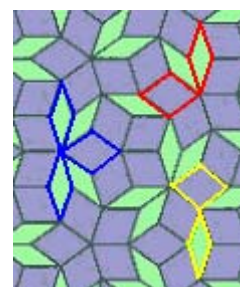
Kolejnym krokiem analizy, w przypadku rombów, może być sprawdzenie, które wierzchołki cienkich i grubych rombów łączą się ze sobą. Połączenie rozkładów z rysunków 44 i 45 dla $z_{\perp}=1$ i $z_{\perp}=2$ przedstawia rysunek 47.



Rysunek 45. Przykrywanie się rozkładów wierzchołków rombów 23 i 14.

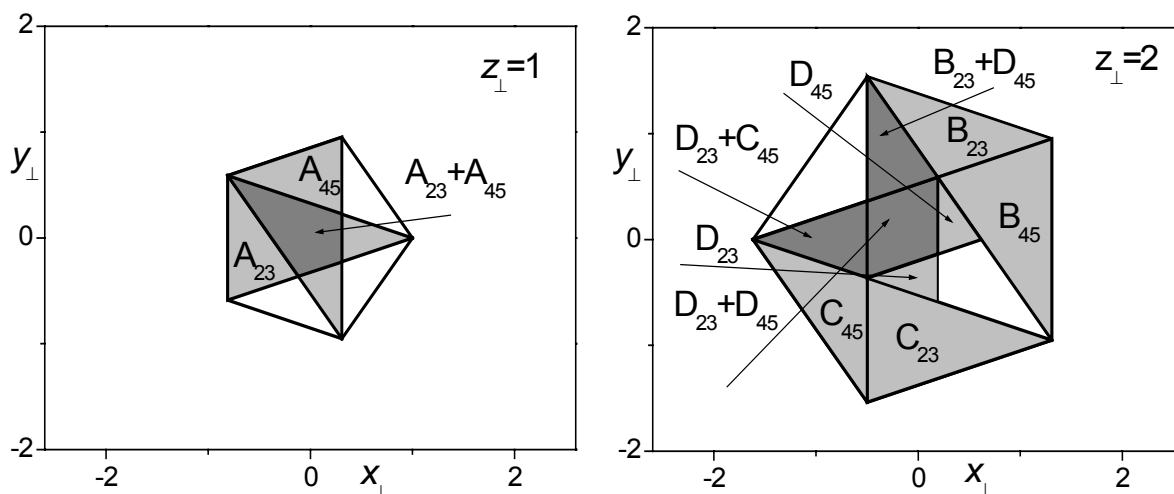
Przykrywanie się obszarów A i E na $z_{\perp}=1$ oznacza, że te dwa wierzchołki łączą się także na płaszczyźnie fizycznej, wobec czego atomy dekorujące je muszą być tego samego typu.

Na $z_{\perp}=2$ obserwujemy nakładanie się rozkładów prawie wszystkich wierzchołków, poza H. Rysunek 48 przedstawia fragment zbioru Penrose'a w obrębie którego zaznaczono połączenia pomiędzy wierzchołkami F+D (na czerwono), D+F+G (na niebiesko) oraz B+F (na żółto). Atomy dekorujące te wierzchołki także muszą być identyczne.



Rysunek 46. Wspólne wierzchołki rombów 23 i 14

Już na tym poziomie analizy można stwierdzić, że zbiór Penrose'a mogą dekorować tylko dwa różne atomy: jeden typ związany z wierzchołkami A i E, i drugi, z pozostałymi. W przypadku klastrow koniecznym okazuje się także sprawdzenie w jaki sposób przykrywają się obszary prawdopodobieństwa pomiędzy jednostkami strukturalnymi o różnych orientacjach. Rysunek 49 pokazuje tę zależność dla dużych rombów o orientacjach 23 i 45. Wierzchołki A łączą się tylko z innymi wierzchołkami A. Natomiast pozostałe trzy wierzchołki mogą łączyć się dowolnie pomiędzy sobą – przekrywanie obszarów B+D oraz D+C; brakujące B+D otrzymalibyśmy po przeprowadzeniu jeszcze jednego obrotu rozkładów o 72° .



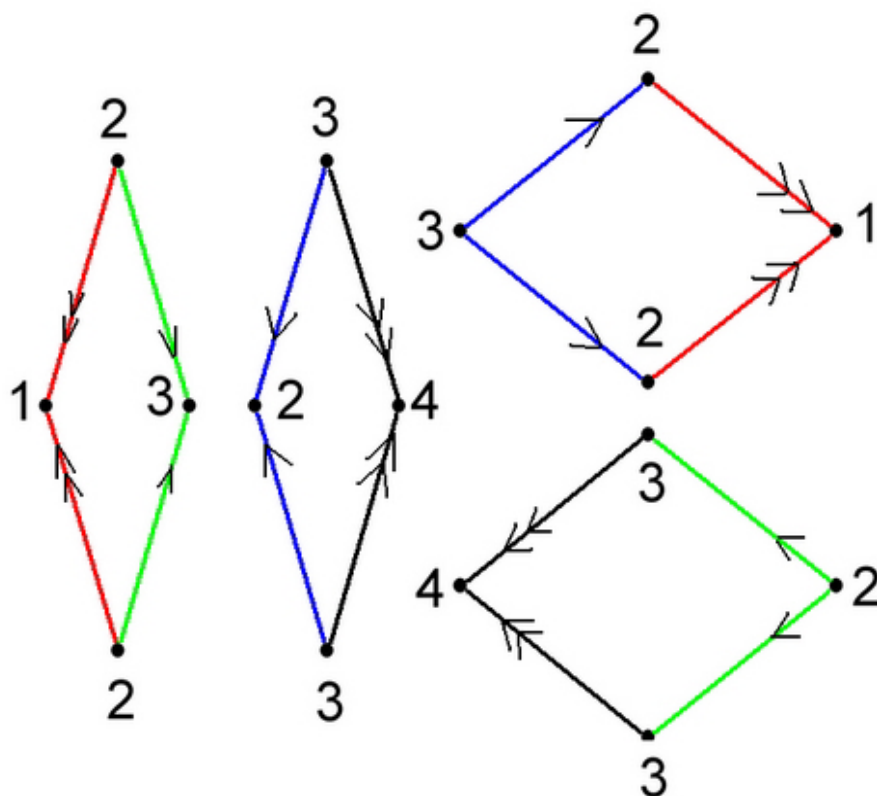
Rysunek 47. Przykrywanie się rozkładów wierzchołków rombów 23 i 45.

1.3.2.4. Reguły przylegania rombów.

Reguły przylegania boków stosowane przy układaniu rombów na płaszczyźnie stosowane są by uniknąć konfiguracji nigdy nie występujących w zbiorze Penrose'a - takich jak na przykład okresowe ułożenie rombów lub połączenie dziesięciu cienkich rombów wierzchołkiem o kącie 36° .

Reguły przylegania są konsekwencją istnienia piątej składowej z_\perp . Pierwszym i oczywistym warunkiem stąd wynikającym jest, by w każdym wierzchołku łączyły się ze sobą wierzchołki rombów leżące w obrębie tego samego pięciokąta na powierzchni atomowej (ta sama składowa z_\perp). Drugim warunkiem jest, by połączenie boków rombów wychodzących z tego wierzchołka było możliwe.

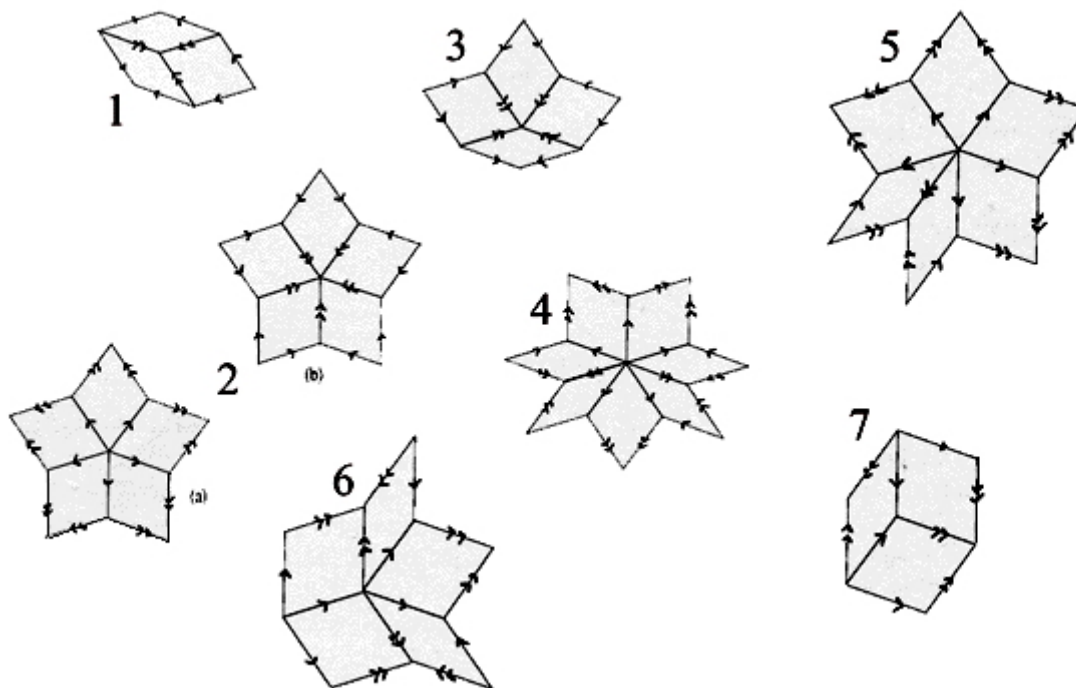
Rysunek 50 przedstawia dwie pary rombów wraz z zaznaczonymi wartościami współrzędnej z_\perp każdego wierzchołka. Romby o $z_\perp = 2,3,4$ są zwierciadlanym odbiciem rombów o $z_\perp = 1,2,3$. Pierwszy warunek narzuca, by tylko te boki łączyć, które kończą się tymi samymi wartościami z_\perp , np. czerwona para z grubego rombu i czerwona z cienkiego. Aby jednoznacznie określić warunek przylegania dokładamy strzałki, które w obu bokach łączonych rombów muszą mieć ten sam zwrot.



Rysunek 48 Związek piątej składowej położenia z regułami przylegania rombów.

Gdyby brać pod uwagę tylko pierwszy warunek, to możliwym powinno być połączenie zielonych i niebieskich boków, których wierzchołki leżą na $z_{\perp}=2$ i $z_{\perp}=3$. Boki te można połączyć pomiędzy sobą na dwa sposoby: zsuwając do siebie romby tego samego typu, tak by mogły utworzyć strukturę periodyczną lub łącząc przykładowo wierzchołek 3 „zielonych boków” jednego typu rombu z tym samym wierzchołkiem drugiego typu rombu. W pierwszym przypadku dostalibyśmy strukturę niemożliwą do odtworzenia na powierzchni atomowej. Odległość pomiędzy żadnymi dwoma punktami leżącymi na dwóch pięciokątach odległych od siebie o $\Delta z_{\perp}=2$ nie jest bowiem większa od podwójnej długości zrzutowanej na powierzchnię atomową krawędzi rombów. W drugim przypadku, by nałożyć na siebie te krawędzie należałoby obrócić romby o kąt nierówny wielokrotności 72° , a tylko takie są dozwolone, jeżeli operujemy czterema rombami (są one parami symetryczne). Nie ma więc możliwości połączenia zielonych i niebieskich krawędzi. Z tego powodu rezygnuje się z kolorowania krawędzi, pozostawiając same strzałki, które jednoznacznie określają w jaki sposób można połączyć romby pomiędzy sobą.

Wprowadzenie reguł przylegania ma dwie podstawowe konsekwencje: zmusza do wprowadzenia rozróżnienia na identycznie wyglądające romby: „123” i „234”, a także ogranicza liczbę możliwych ułożeń rombów względem siebie do siedmiu kombinacji, które zostały przedstawione na rysunku 51.



Rysunek 49. Siedem możliwych – wynikających z reguł przylegania – konfiguracji rombów w zbiorze Penrose’a. Źródło: <http://intendo.net/penrose/>

1.3.2.5. Przestrzeń odwrotna

Przestrzeń odwrotna zapisana w układzie kartezjańskim, dla regularnego układu punktów przestrzeni prostej jest siecią regularną o boku $2\pi/A$.

Położenie pików dyfrakcyjnych opisane jest za pomocą pięciu indeksów h_1, h_2, h_3, h_4, h_5 , tj.:

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{A} [h_1, h_2, h_3, h_4, h_5]$$

Wersory przestrzeni odwrotnej zapisane w bazie przestrzeni fizycznej: $\hat{\mathbf{K}}_x, \hat{\mathbf{K}}_y$ i prostopadłej: $\hat{\mathbf{K}}_{\perp x}, \hat{\mathbf{K}}_{\perp y}, \hat{\mathbf{K}}_{\perp z}$ są zdefiniowane jako:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{K}}_x &= \frac{2\pi}{A} \sqrt{\frac{2}{5}} [c_1, c_2, c_3, c_4, c_5] \\ \hat{\mathbf{K}}_y &= \frac{2\pi}{A} \sqrt{\frac{2}{5}} [s_1, s_2, s_3, s_4, s_5] \\ \hat{\mathbf{K}}_{\perp x} &= \frac{2\pi}{A} \sqrt{\frac{2}{5}} [c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}] \\ \hat{\mathbf{K}}_{\perp y} &= \frac{2\pi}{A} \sqrt{\frac{2}{5}} [s_2, s_4, s_6, s_8, s_{10}] \\ \hat{\mathbf{K}}_{\perp z} &= \frac{2\pi}{A} \sqrt{\frac{1}{5}} [1, 1, 1, 1, 1] \end{aligned} \quad (96)$$

Rzut wersorów (96) na przestrzeń fizyczną przedstawia rysunek 32.

Jeżeli zamiast długości krawędzi kubika 5D użyjemy długości boku rombu (wzór (93)) to powyższy układ, po wprowadzeniu zależności funkcji trygonometrycznych od liczby τ , przekształci się do postaci:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{K}}_x &= \frac{4\pi}{5a} [c_1, c_2, c_3, c_4, c_5] = \frac{4\pi}{5a} [c_1, c_2, c_2, c_1, 1] = \frac{2\pi}{5a} [\tau - 1, -\tau, -\tau, \tau - 1, 2] \\ \hat{\mathbf{K}}_y &= \frac{4\pi}{5a} [s_1, s_2, s_3, s_4, s_5] = \frac{4\pi}{5a} [s_1, s_2, -s_2, -s_1, 0] = \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau + 2} [1, \tau - 1, 1 - \tau, -1, 0] \\ \hat{\mathbf{K}}_{\perp x} &= \frac{4\pi}{5a} [c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}] = \frac{4\pi}{5a} [c_2, c_1, c_1, c_2, 1] = \frac{2\pi}{5a} [-\tau, \tau - 1, \tau - 1, -\tau, 2] \\ \hat{\mathbf{K}}_{\perp y} &= \frac{4\pi}{5a} [s_2, s_4, s_6, s_8, s_{10}] = \frac{4\pi}{5a} [s_2, -s_1, s_1, -s_2, 0] = \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau + 2} [\tau - 1, -1, 1, 1 - \tau, 0] \\ \hat{\mathbf{K}}_{\perp z} &= \frac{2\pi}{5a} [1, 1, 1, 1, 1] \end{aligned} \quad (97)$$

Ten sam wektor falowy można zapisać w obu bazach. Dla rozróżnienia ich, współrzędne bazy kartezjańskiej będą zapisywane w nawiasach kwadratowych: $\mathbf{K}=[k_1, k_2, k_3, k_4, k_5]$, zaś w bazie przestrzeni fizycznej i prostopadłej – w nawiasach klamrowych: $\mathbf{K}=\{k_x, k_y, k_{\perp x}, k_{\perp y}, k_{\perp z}\}$, gdzie

Współrzędne dowolnego wektora o indeksach $[h_1, h_2, h_3, h_4, h_5]$ zapisane w bazie przestrzeni fizycznej i prostopadłej $\mathbf{K}=\{k_x, k_y, k_{\perp x}, k_{\perp y}, k_z\}$ są równe:

$$\begin{aligned}
k_x &= [h_1, h_2, h_3, h_4, h_5] \cdot \hat{\mathbf{K}}_x = \frac{2\pi}{5a} (-h_1 - h_4 + 2h_5 + \tau(h_1 - h_2 - h_3 + h_4)) \\
k_y &= [h_1, h_2, h_3, h_4, h_5] \cdot \hat{\mathbf{K}}_y = \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau + 2} (h_1 - h_2 + h_3 - h_4 + \tau(h_2 - h_3)) \\
k_{x\perp} &= [h_1, h_2, h_3, h_4, h_5] \cdot \hat{\mathbf{K}}_{\perp x} = \frac{2\pi}{5a} (-h_2 - h_3 + 2h_5 + \tau(-h_1 + h_2 + h_3 - h_4)) \\
k_{y\perp} &= [h_1, h_2, h_3, h_4, h_5] \cdot \hat{\mathbf{K}}_{\perp y} = \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau + 2} (-h_1 - h_2 + h_3 + h_4 + \tau(h_1 - h_4)) \\
k_{z\perp} &= [h_1, h_2, h_3, h_4, h_5] \cdot \hat{\mathbf{K}}_{\perp z} = \frac{2\pi}{5a} (h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + h_5)
\end{aligned} \tag{98}$$

Warto zauważyć, że rzut wielokrotności wektora $[1,1,1,1,1]$ na wszystkie osie przestrzeni odwrotnej poza $k_{z\perp}$ jest równy zeru

$$\begin{aligned}
k_x &= N \cdot [1,1,1,1,1] \cdot \hat{\mathbf{K}}_x = \frac{2\pi}{5a} N \cdot (-1 - 1 + 2 + \tau(1 - 1 - 1 + 1)) = 0 \\
k_y &= N \cdot [1,1,1,1,1] \cdot \hat{\mathbf{K}}_y = \frac{2\pi}{5a} N \cdot \sqrt{\tau + 2} (1 - 1 + 1 - 1 + \tau(1 - 1)) = 0 \\
k_{x\perp} &= N \cdot [1,1,1,1,1] \cdot \hat{\mathbf{K}}_{\perp x} = \frac{2\pi}{5a} N \cdot (-1 - 1 + 2 + \tau(-1 + 1 + 1 - 1)) = 0 \\
k_{y\perp} &= N \cdot [1,1,1,1,1] \cdot \hat{\mathbf{K}}_{\perp y} = \frac{2\pi}{5a} N \cdot \sqrt{\tau + 2} (-1 - 1 + 1 + 1 + \tau(1 - 1)) = 0 \\
k_{z\perp} &= N \cdot [1,1,1,1,1] \cdot \hat{\mathbf{K}}_{\perp z} = \frac{2\pi}{5a} N \cdot (1 + 1 + 1 + 1 + 1) = \frac{2\pi N}{a}
\end{aligned} \tag{99}$$

Jest to naturalna konsekwencja definicji i prostopadłości osi $k_{z\perp}$ względem pozostałych osi. Z tego powodu każdy dowolny wektor falowy można powiększyć o $N \cdot [1,1,1,1,1]$ bez zmiany jego położenia w przestrzeni fizycznej. Ta operacja, w praktyce, umożliwia taki zapis wektorów aby jedna z jego współrzędnych w pięciowymiarowej bazie kartezjańskiej była równa zeru. Zwykle przyjmuje się by $h_5=0$. Wtedy (98) przyjmuje ostateczną, stosowaną w dalszych obliczeniach, postać:

$$\begin{aligned}
k_x &= [h_1, h_2, h_3, h_4, 0] \cdot \hat{\mathbf{K}}_x = \frac{2\pi}{5a} (-h_1 - h_4 + \tau(h_1 - h_2 - h_3 + h_4)) \\
k_y &= [h_1, h_2, h_3, h_4, 0] \cdot \hat{\mathbf{K}}_y = \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau + 2} (h_1 - h_2 + h_3 - h_4 + \tau(h_2 - h_3)) \\
k_{x\perp} &= [h_1, h_2, h_3, h_4, 0] \cdot \hat{\mathbf{K}}_{\perp x} = \frac{2\pi}{5a} (-h_2 - h_3 + \tau(-h_1 + h_2 + h_3 - h_4)) \\
k_{y\perp} &= [h_1, h_2, h_3, h_4, 0] \cdot \hat{\mathbf{K}}_{\perp y} = \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau + 2} (-h_1 - h_2 + h_3 + h_4 + \tau(h_1 - h_4)) \\
k_{z\perp} &= [h_1, h_2, h_3, h_4, 0] \cdot \hat{\mathbf{K}}_{\perp z} = \frac{2\pi}{5a} (h_1 + h_2 + h_3 + h_4)
\end{aligned} \tag{100}$$

Wprowadzone założenie, w praktyce, obniża nam wymiarowość przestrzeni odwrotnej z 5 do 4. Bez trudu można wykazać, że także w przypadku przestrzeni prostej przesunięcie wzdłuż głównej przekątnej pięciowymiarowego kubika nie wpływa na wartość współrzędnych zrzutowanych punktów. Z tego powodu w wielu publikacjach rezygnuje się z zapisu 5D na rzecz 4D.

Ponieważ w pracy najczęściej będziemy posługiwać się jedynie składowymi wektora falowego zapisanymi w przestrzeni fizycznej, wprowadzamy trzeci sposób zapisu tej wielkości. Małą literą \mathbf{k} oznaczać będziemy dwuwymiarowy wektor falowy o współrzędnych fizycznych: $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$.

1.3.2.6. Czynniki strukturalny dla zbioru Penrose'a.

Pozycje w przestrzeni fizycznej, w których mogą pojawić się piki dyfrakcyjne są opisane dwoma pierwszymi równaniami z układu (100). Aby policzyć wartość czynnika strukturalnego dla tych pików wychodzimy z definicji tej wielkości:

$$F(k_x, k_y) = \sum_{j=1}^N (f_a)_j \exp(i(k_x x_j + k_y y_j)) \tag{101}$$

Wykorzystujemy zależność:

$$\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = 1 \tag{102}$$

Która w tym wypadku sprowadza się do związku:

$$\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel} = -\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{\perp} \rightarrow k_x x + k_y y = -(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} y_{\perp} + k_{z\perp} z_{\perp}) \tag{103}$$

Po wstawieniu (103) do (101) otrzymujemy:

$$F(k_x, k_y) = \sum_{j=1}^N (f_a)_j \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} y_{\perp} + k_{z\perp} z_{\perp})) \quad (104)$$

Sumowanie przebiega po zbiorze wartości położeń ograniczonych brzegami powierzchni atomowej. Można więc je zastąpić całką:

$$F(k_x, k_y) = \sum_{j=1}^n (f_a)_j \sum_{z_{\perp}=1}^4 \iint_{PA} P_j(x_{\perp}, y_{\perp}, z_{\perp}) \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} y_{\perp} + k_{z\perp} z_{\perp})) dx_{\perp} dy_{\perp} \quad (105a)$$

lub bardziej ogólnie:

$$F(\mathbf{k}_{\parallel}) = \sum_{j=1}^n (f_a)_j \int_{PA} P(\mathbf{r}_{\perp}) \exp(-i\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{\perp}) d\mathbf{r}_{\perp} \quad (105b)$$

Powierzchnia atomowa jest trójwymiarowa, zatem formalnie wprowadzamy jest rozkład prawdopodobieństwa zależny od trzech współrzędnych. Całkowanie odbywa się po obszarze pięciokątów – oznaczonych jako PA. Składowa z_{\perp} zmienia się skokowo i przyjmuje tylko 4 wartości – stąd suma po tej zmiennej we wzorze (105a). Dla formalności, we wzorze (105) została umieszczona suma po rodzajach atomów mogących budować układ Penrose'a – zmienna j .

By obliczenia uczynić bardziej przejrzystymi założymy, że układ wypełniony jest tylko jednym typem atomów. Dodatkowo zrezygnujemy z symbolicznego zapisu rozkładu prawdopodobieństwa, który w obrębie każdego pięciokąta przyjmuje taką samą, stałą wartość. Zastąpmy go stałą normującą C .

$$F(k_x, k_y) = C \cdot f_a \sum_{z_{\perp}=1}^4 \exp(-ik_{z\perp} z_{\perp}) \iint_{PA} \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} y_{\perp})) dx_{\perp} dy_{\perp} \quad (106)$$

Iloczyn $k_{z\perp} z_{\perp}$ jest równy, zgodnie z (93) i (100), całkowitej wielokrotności 0.4π :

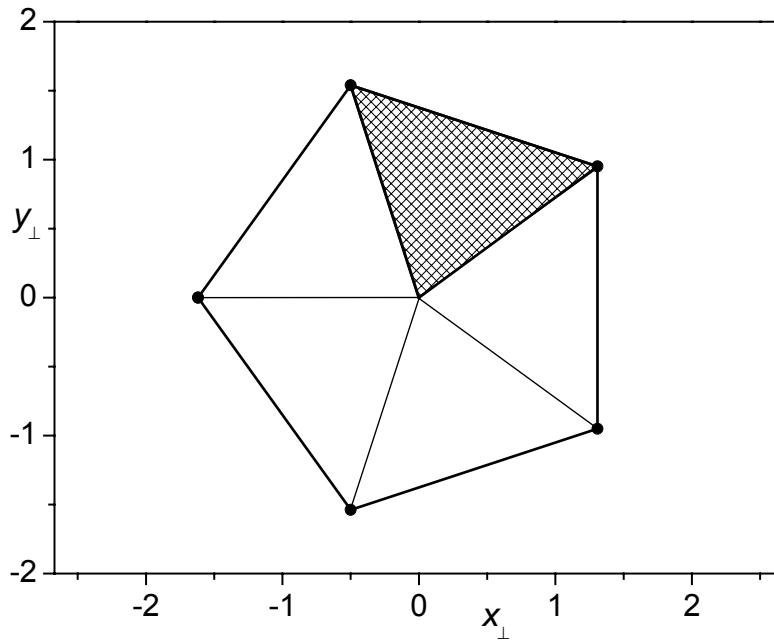
$$k_{z\perp} z_{\perp} = \frac{2\pi}{5} (h_1 + h_2 + h_3 + h_4) z_{\perp} \quad (107)$$

Jest on więc fazą czynnika strukturalnego zależną od sumy składowych wektora falowego i z -towej składowej położenia punktu w przestrzeni prostopadłej. Wielkość ta przyjmuje tylko 5 wartości: $0, 0.4\pi, 0.8\pi, 1.2\pi$ oraz 1.6π .

Zajmijmy się transformatą obszaru pięciokąta J :

$$J = \iint_{PA} \exp(-i(k_{x\perp}x_{\perp} + k_{y\perp}y_{\perp})) dx_{\perp} dy_{\perp} \quad (108)$$

Podzielmy obszar pięciokąta na pięć identycznych trójkątów, które względem siebie obrócone są o 72° - rysunek 52.



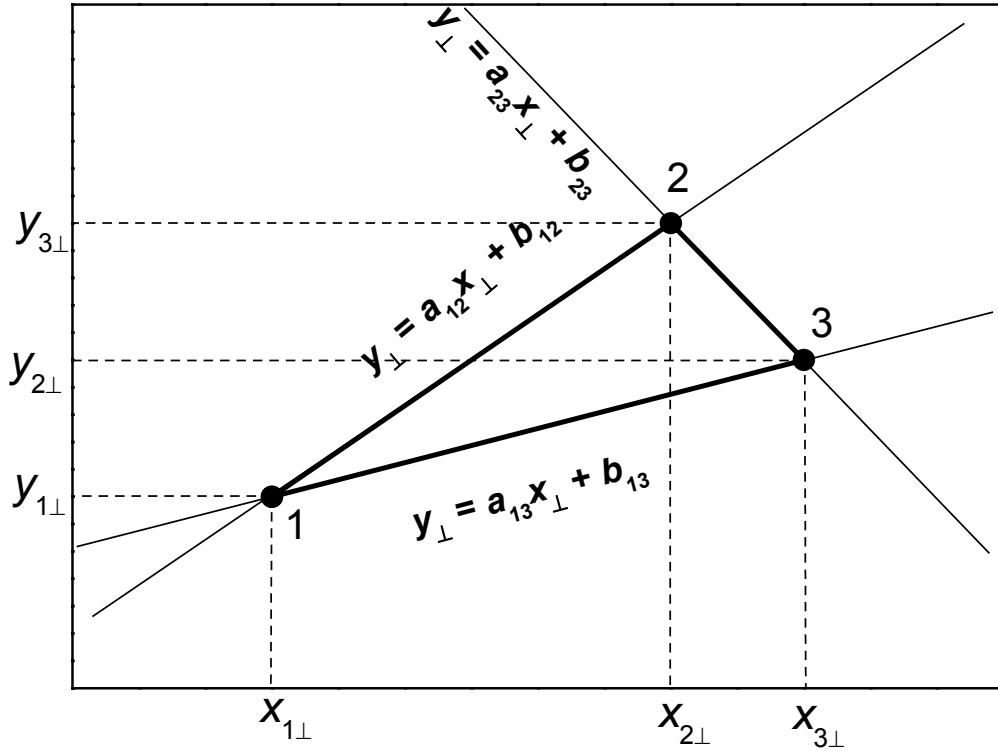
Rysunek 50. Podział pięciokąta na trójkąty po obszarze których zostanie obliczona transformata Fouriera.

Zamiast całkować po całym pięciokącie, wystarczy po jednym trójkącie – na przykład po zakreskowanym na rysunku 52. Jeśli współrzędne wierzchołków zostaną zapisane ogólnie, transformaty pozostałych trójkątów uzyskamy zmieniając jedynie wartości współrzędnych, a te otrzymamy poprzez operację obrotu współrzędnych zakreskowanego trójkąta.

Transformatę (108) zapiszmy więc jako sumę transformat trójkątów T :

$$J = \sum_{j=0}^4 T\left(j \cdot \frac{2\pi}{5}\right) = \sum_{j=0}^4 \iint_{\Delta_j} \exp(-i(k_{x\perp}x_{\perp} + k_{y\perp}y_{\perp})) dx_{\perp} dy_{\perp} \quad (109)$$

Obliczmy teraz transformatę Fouriera dla dowolnego obszaru trójkątnego o wierzchołkach leżących w pozycjach: $(x_{1\perp}, y_{1\perp})$, $(x_{2\perp}, y_{2\perp})$ oraz $(x_{3\perp}, y_{3\perp})$. Przez te wierzchołki poprowadźmy proste. Współczynnik kierunkowy i wyraz wolny prostej zaindeksujemy parą punktów przez które prosta przechodzi, tak jak na rysunku 53.



Rysunek 51. Przyjęte oznaczenia dowolnego trójkąta poddanego transformacji Fouriera.

Obliczenia transformaty przebiegają następująco:

$$\begin{aligned}
 T &= \iint_{\Delta} \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} y_{\perp})) dx_{\perp} dy_{\perp} = \\
 &= \int_{x_{1\perp}}^{x_{2\perp}} \int_{a_{12}x_{\perp} + b_{12}}^{a_{13}x_{\perp} + b_{13}} \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} y_{\perp})) dx_{\perp} dy_{\perp} + \int_{x_{2\perp}}^{x_{3\perp}} \int_{a_{23}x_{\perp} + b_{23}}^{a_{13}x_{\perp} + b_{13}} \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} y_{\perp})) dx_{\perp} dy_{\perp}
 \end{aligned}$$

Koncentrujemy się na pierwszej całce:

$$\begin{aligned}
 &\int_{x_{1\perp}}^{x_{2\perp}} \int_{a_{12}x_{\perp} + b_{12}}^{a_{13}x_{\perp} + b_{13}} \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} y_{\perp})) dx_{\perp} dy_{\perp} \\
 &= \frac{1}{k_{y\perp}} \int_{x_{1\perp}}^{x_{2\perp}} \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} a_{12} x_{\perp} + k_{y\perp} b_{12})) dx_{\perp} - \frac{1}{k_{y\perp}} \int_{x_{1\perp}}^{x_{2\perp}} \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} a_{13} x_{\perp} + k_{y\perp} b_{13})) dx_{\perp} \\
 &= \frac{1}{k_{y\perp}} \left(\frac{1}{k_{x\perp} + k_{y\perp} a_{12}} (\exp(-i(k_{x\perp} x_{2\perp} + k_{y\perp} y_{2\perp})) - \exp(-i(k_{x\perp} x_{1\perp} + k_{y\perp} y_{1\perp}))) \right) - \\
 &\quad - \frac{1}{k_{y\perp}} \left(\frac{1}{k_{x\perp} + k_{y\perp} a_{13}} (\exp(-i(k_{x\perp} x_{2\perp} + k_{y\perp} y_{2\perp})) - \exp(-i(k_{x\perp} x_{1\perp} + k_{y\perp} y_{1\perp}))) \right) = \\
 &= \frac{1}{k_{y\perp}} [D_{12}(E_2 - E_1) - D_{13}(E_2 - E_1)]
 \end{aligned} \tag{110}$$

Wprowadzone symbole definiujemy następująco:

$$D_{ij} = \frac{1}{k_{x\perp} + k_{y\perp} a_{ij}} \quad E_j = \exp(-i(k_{x\perp} x_{j\perp} + k_{y\perp} y_{j\perp})) \quad (111)$$

Wykorzystując powyższy wynik zapisujemy wynik dla drugiej całki:

$$\int_{x_{2\perp}}^{x_{3\perp}} \int_{a_{13}x_{\perp}+b_{13}}^{a_{23}x_{\perp}+b_{23}} \exp(-i(k_{x\perp} x_{\perp} + k_{y\perp} y_{\perp})) dx_{\perp} = \frac{1}{k_{y\perp}} [D_{23}(E_3 - E_2) - D_{13}(E_3 - E_2)] \quad (112)$$

Wynik transformaty Fouriera dla całego trójkąta:

$$T = \frac{1}{k_{y\perp}} [D_{12}(E_2 - E_1) - D_{13}(E_2 - E_1)] + \frac{1}{k_{y\perp}} [D_{23}(E_3 - E_2) - D_{13}(E_3 - E_2)] \quad (113)$$

$$T = \frac{1}{k_{y\perp}} [D_{12}(E_2 - E_1) + D_{23}(E_3 - E_2) - D_{13}(E_3 - E_1)]$$

Równanie (113) jest nieciągłe w punkcie $k_{y\perp}=0$. Nie ma powodu jednak, by dla tego kierunku widma dyfrakcyjnego obliczać całkę na nowo lub szukać analitycznej postaci jej granicy w tym punkcie. Granica dla $k_{y\perp} \rightarrow 0$ jest typu $[0/0]$. Możemy ją rozwiązać numerycznie przez podstawienia wartości $k_{y\perp}$ bliskiej zeru, np. $k_{y\perp}=10^{-6}$.

Wynik (113) możemy zastosować do obliczenia (106). Współrzędne wierzchołków podane są w (94), zaś przejście do pozostałych pięciokątów wymaga zastosowania dodatkowo przekształceń (95). Wszystkie te operacje połączone razem dają analityczną postać czynnika strukturalnego dla układu Penrose'a. Postać końcowa wzoru jest zbyt długa i złożona by przedstawiać ją wprost w pracy. Wskazane rozwiązanie umożliwia jednak zapisanie wszystkich zależności w programie i bez numerycznego obliczania całek otrzymanie wartości czynnika strukturalnego dla określonych współrzędnych wektora falowego.

Podsumowanie

Metoda „cut-and-project” zakłada, że kwazikryształ obserwowany w przestrzeni fizycznej jest wycinkiem pewnej wielowymiarowej przestrzeni, której symetria odzwierciedla symetrię kwazikryształu. Zgodnie z tym założeniem, struktura Penrose’a jest regularnym układem punktów rozmieszczonych w przestrzeni pięciowymiarowej. Rzut zbioru punktów leżących wewnątrz paska rzutowania na przestrzeń fizyczną daje nieperiodyczny, dwuwymiarowy zbiór punktów pokrywający płaszczyznę. Rzut tego samego zbioru na przestrzeń prostopadłą zawiera się w ograniczonym obszarze nazywanym powierzchnią atomową. Transformata Fouriera powierzchni atomowej prowadzi do czynnika strukturalnego zbioru Penrose’a.

Założenie regularności zbioru w przestrzeni 5D prowadzi do pewnych ograniczeń tej metody. Podczas dopasowywania parametrów rzeczywistej struktury należy założyć, że struktura jest idealna, tzn. atomy zajmują tylko węzły wyznaczone przez punkty zbioru Penrose’a. Modelując kształt powierzchni atomowej pojawia się problem z przypisaniem jej obszarów do konkretnych atomów zbioru Penrose’a. Często najlepszy model powierzchni atomowej przekłada się na niemożliwe do zaakceptowania odległości międzyatomowe w badanej strukturze, na co zwrócono uwagę podczas badania energii wiązań atomów w sieciach kwazikrystalicznych [29]. Zjawiska dynamiczne, na przykład drgania termiczne atomów, także nie mają intuicyjnego opisu pięciowymiarowego.

Pomimo pewnych wad tej metody, sprawdza ona się bardzo dobrze zarówno w modelowaniu struktury, co zostanie omówione w rozdziale 3.1, jak i w badaniach teoretycznych. Korzystając z niej można bardzo łatwo wyznaczyć kształt rozkładu prawdopodobieństwa rozłożenia dowolnego układu punktów zbioru Penrose’a. W przypadku kilku różnych jednostek strukturalnych, metoda daje możliwość sprawdzenia, które atomy obie jednostki muszą dzielić, co przekłada się na proste ustalenie typu atomów dekorujących badaną strukturę. „Cut-and-project” umożliwia także zrozumienie reguły przylegania boków rombów, którą romby muszą spełniać, by za ich pomocą móc zbudować idealną strukturę Penrose’a.

1.3.3. Zastosowanie metody statystycznej do opisu zbioru Penrose'a.

Metoda statystyczna opisuje strukturę za pomocą funkcji gęstości prawdopodobieństwa położenia atomów w średniej komórce elementarnej. Metoda ta staje się wyjątkowo użyteczna, gdy atomy badanej struktury rozmieszczone są w przestrzeni w sposób nieperiodyczny. Metoda statystyczna opisuje taką strukturę jako periodycznie rozłożony w przestrzeni zbiór średnich komórek elementarnych. Dekoracja struktury dodatkowymi atomami oznacza powielenie rozkładu prawdopodobieństwa całej struktury. Dowlonie dekorowaną strukturę można więc przedstawić w średniej komórce jako sumę rozkładów prawdopodobieństwa związanych z dodatkowymi atomami.

Aby metodę zastosować dla zbioru Penrose'a należy wybrać odpowiednią dla tego zbioru sieć odniesienia – taką by transformata Fouriera z rozkładu prawdopodobieństwa mogła opisać pełne widmo dyfrakcyjne. W drugim kroku należy wyznaczyć postać rozkładu prawdopodobieństwa dla niedekorowanego zbioru Penrose'a. W trzecim kroku, posłużymy się tym rozkładem, by móc opisać strukturę dowolnie dekorowanego układu.

1.3.3.1. Baza wektora falowego w przestrzeni rzeczywistej.

Oczywistym wyborem układu odniesienia dla wektora falowego opisującego położenie dowolnego pik dyfrakcyjnego w dwuwymiarowej przestrzeni fizycznej jest przyjęcie bazy kartezjańskiej z wektorami podstawowymi $(k_{x0}, 0)$ oraz $(0, k_{y0})$. Wtedy dowolny pik jest opisany jako:

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y) = n_x (k_{x0}, 0) + n_y (0, k_{y0}) \quad (114)$$

gdzie n_x, n_y – indeksy – liczby całkowite.

W przypadku kwazikryształów taki opis jest niewystarczający ze względu na nieperiodyczne ułożenie pików. Dowlone położenie pików wyrażone jest jako wielokrotność liczby wymiernej i niewymiernej τ (patrz (100) i porównaj (26)), dlatego podobnie jak w przypadku ciągu Fibonacciego, bazę należy rozszerzyć o wektor modulacji, τ -krotnie krótszy od wektora podstawowego. W takim przypadku (114) zostanie rozszerzony do:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= (k_x, k_y) = n_x (k_{x0}, 0) + m_x (q_{x0}, 0) + n_y (0, k_{y0}) + m_y (0, q_{y0}) = \\ &= \left(k_{x0} \left(n_x + \frac{m_x}{\tau} \right), k_{y0} \left(n_y + \frac{m_y}{\tau} \right) \right) \end{aligned} \quad (115)$$

Długość wektorów podstawowych k_{x0} i k_{y0} nie może być dowolna. Ich liniowa kombinacja z wektorami modulacji musi wskazywać dowolny możliwy wektor falowy opisany równaniami (100). Najprostszym testem sprawdzającym zasadność wyboru wektorów podstawowych jest podniesienie ich do przestrzeni pięciowymiarowej i sprawdzenia, czy ich kombinacja liniowa prowadzi do dowolnego wektora falowego o wskaźnikach $[h_1, h_2, h_3, h_4, h_5]$.

Oznaczmy pięciowymiarową reprezentację wektora k_{x0} jako:

$$\mathbf{K}_{x0} = \frac{2\pi}{A} [x_1, x_2, x_3, x_4, 0] \quad (116)$$

a wektora k_{y0} jako:

$$\mathbf{K}_{y0} = \frac{2\pi}{A} [y_1, y_2, y_3, y_4, 0] \quad (117)$$

Aby po rzutowaniu wektor \mathbf{K}_{x0} posiadał jedynie składową k_x musi zająć związek

$$\begin{aligned} [x_1, x_2, x_3, x_4, 0] \cdot \hat{\mathbf{K}}_y &= 0 \\ \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau + 2} (x_1 - x_2 + x_3 - x_4 + \tau(x_2 - x_3)) &= 0 \end{aligned}$$

Ze względu na niewymierność liczby τ powyższy warunek sprowadza się do dwóch równań:

$$\begin{aligned} x_1 - x_2 + x_3 - x_4 &= 0 \\ x_2 - x_3 &= 0 \end{aligned}$$

z których wynika, że aby \mathbf{K}_{x0} nie miał po rzucie składowej y , muszą być spełnione warunki:

$$\begin{aligned} x_1 &= x_4 \\ x_2 &= x_3 \end{aligned} \quad (118)$$

W przypadku wektora \mathbf{K}_{y0} spełniony musi być warunek zerujący jego składową x :

$$\begin{aligned} [y_1, y_2, y_3, y_4, 0] \cdot \hat{\mathbf{K}}_x &= 0 \\ \frac{2\pi}{5a} (-y_1 - y_4 + \tau(y_1 - y_2 - y_3 + y_4)) &= 0 \end{aligned}$$

który prowadzi do zależności pomiędzy składowymi:

$$\begin{aligned} y_1 &= -y_4 \\ y_2 &= -y_3 \end{aligned} \quad (119)$$

Rzut wektora \mathbf{K}_{x0} na przestrzeń rzeczywistą przy wykorzystaniu warunków (118) jest równy:

$$k_{x0} = \frac{2\pi}{5a}(-2x_1 + \tau(2x_1 - 2x_2)) \quad (120)$$

Dla wektora \mathbf{K}_{y0} wielkość ta jest równa:

$$k_{y0} = \frac{2\pi}{5a}\sqrt{\tau+2}(2y_1 - 2y_2 + 2\tau y_2) \quad (121)$$

τ -krotnie krótsze wektory modulacji wyznaczamy korzystając z równania (7d):

$$\begin{aligned} q_{x0} &= \frac{2\pi}{5a}(4x_1 - 2x_2 - 2\tau x_1) \\ q_{y0} &= \frac{2\pi}{5a}(4y_2 - 2y_1 + \tau(2y_1 - 2y_2)) \end{aligned} \quad (122)$$

Wektory (122) podnosimy do przestrzeni pięciowymiarowej. Zapiszmy je najpierw w postaci ogólnej, zgodnej z (118) i (119):

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{x0} &= \frac{4\pi}{5a}[x_1', x_2', x_2', x_1', 0] \\ \mathbf{Q}_{y0} &= \frac{4\pi}{5a}[y_1', y_2', -y_2', -y_1', 0] \end{aligned} \quad (123)$$

Wykorzystując zależności (120) i (121) obliczamy współrzędne 5D wektorów modulacji jako funkcję współrzędnych wektorów podstawowych:

$$\begin{aligned} -x_1' &= 2x_1 - x_2 & \Rightarrow & & x_1' &= x_2 - 2x_1 \\ x_1' - x_2' &= -x_1 & & & x_2' &= x_2 - x_1 \end{aligned} \quad (124)$$

$$\begin{aligned} y_1' - y_2' &= 2y_2 - y_1 & \Rightarrow & & y_1' &= y_2 \\ y_2' &= y_1 - y_2 & & & y_2' &= y_1 - y_2 \end{aligned} \quad (125)$$

Postać wektorów modulacji zapisana w poszukiwanej reprezentacji 5D:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{x0} &= \frac{2\pi}{5a}[x_2 - 2x_1, x_2 - x_1, x_2 - x_1, x_2 - 2x_1] \\ \mathbf{Q}_{y0} &= \frac{2\pi}{5a}[y_2, y_1 - y_2, y_2 - y_1, -y_2] \end{aligned} \quad (126)$$

Mając komplet wektorów (120), (121), (126), możemy ustalić, czy istnieje, a jeśli tak, to jaką ma postać, zbiór współrzędnych x_1, x_2, y_1, y_2 opisujący położenie dowolnego piksu: $\mathbf{K}=(4\pi/5a)\cdot[h_1, h_2, h_3, h_4, 0]$:

$$\mathbf{K} = n_x \mathbf{K}_{x_0} + m_x \mathbf{Q}_{x_0} + n_y \mathbf{K}_{y_0} + m_y \mathbf{Q}_{y_0}$$

$$[h_1, h_2, h_3, h_4, 0] = n_x [x_1, x_2, x_2, x_1, 0] + m_x [x_2 - 2x_1, x_2 - x_1, x_2 - x_1, x_2 - 2x_1, 0] +$$

$$+ n_y [y_1, y_2, -y_2, -y_1, 0] + m_y [y_2, y_1 - y_2, y_2 - y_1, -y_2, 0] \quad (127)$$

Równanie (127) sprowadza się do układu równań:

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 - 2x_1 & y_1 & y_2 \\ x_2 & x_2 - x_1 & y_2 & y_1 - y_2 \\ x_2 & x_2 - x_1 & -y_2 & -y_1 + y_2 \\ x_1 & x_2 - 2x_1 & -y_1 & -y_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_x \\ m_x \\ n_y \\ m_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \\ h_4 \end{bmatrix} \quad (128)$$

Dodajemy równania 1 i 4 oraz 2 i 3, a następnie te same równania odejmujemy od siebie. W ten sposób dostaniemy cztery nowe równania:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & y_1 & y_2 \\ 0 & 0 & y_2 & y_1 - y_2 \\ x_2 & x_2 - x_1 & 0 & 0 \\ x_1 & x_2 - 2x_1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_x \\ m_x \\ n_y \\ m_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5(h_1 - h_4) \\ 0.5(h_2 - h_3) \\ 0.5(h_2 + h_3) \\ 0.5(h_1 + h_4) \end{bmatrix} \quad (129)$$

Rozwiązaniem układu jest:

$$n_x = \frac{1}{2} \frac{(h_2 + h_3)(x_2 - 2x_1) - (h_1 + h_4)(x_2 - x_1)}{x_1^2 - 3x_1x_2 + x_2^2}$$

$$m_x = \frac{1}{2} \frac{(h_1 + h_4)x_2 - (h_2 + h_3)x_1}{x_1^2 - 3x_1x_2 + x_2^2}$$

$$n_y = \frac{1}{2} \frac{(h_1 - h_4)(y_1 - y_2) - (h_2 - h_3)y_2}{y_1^2 - y_1y_2 - y_2^2}$$

$$m_y = \frac{1}{2} \frac{-(h_1 - h_4)y_2 + (h_2 - h_3)y_1}{y_1^2 - y_1y_2 - y_2^2} \quad (130)$$

Indeksy n_x, n_y, m_x, m_y muszą być liczbami całkowitymi. Liczniki w ułamkach z rozwiązania (130) są zawsze całkowite. Mianowniki muszą być więc równe jeden. Ponieważ jednak przed każdym z ułamków stoi $\frac{1}{2}$, narzuca to dodatkowy warunek na licznik by był

parzysty, co nie musi zachodzić - nawet wtedy, gdy dobierzemy tak x_1, x_2, y_1, y_2 , by mianowniki stały się równe jedności.

Uzyskany wynik dowodzi, że w bazie kartezyjskiej niemożliwym jest dobranie takiego zestawu wektorów podstawowych i modulacji opartych o pięciowymiarowy sposób indeksowania, by ich linowa kombinacja prowadziła do położenia dowolnego pików dyfrakcyjnego. Można natomiast zrezygnować ze ścisłego związku wektorów k_{x0} i k_{y0} z przestrzenią 5D. Jeśli parametry y_1, y_2, x_1 i x_2 wybierzemy przykładowo jako:

$$x_1 = -1/2, x_2 = 0 \quad y_1 = 1/2, y_2 = 0$$

to (130) przyjmie postać:

$$\begin{aligned} n_x &= h_1 - 2h_2 - 2h_3 + h_4 \\ m_x &= -h_2 - h_3 \\ n_y &= h_1 - h_4 \\ m_y &= h_2 - h_3 \end{aligned} \quad (131)$$

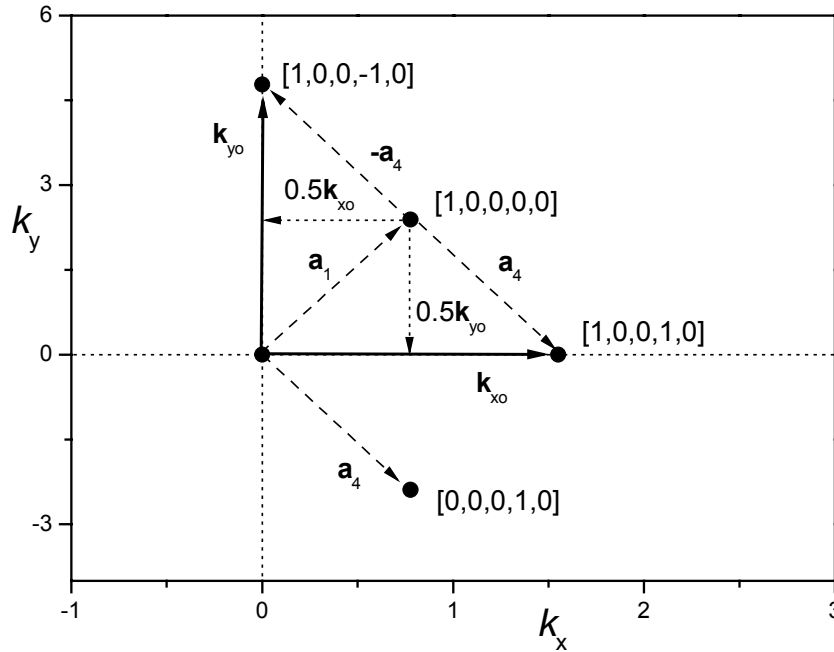
a długości wektorów k_{0x} i k_{0y} :

$$k_{x0} = \frac{2\pi}{5\tau}; \quad k_{y0} = \frac{2\pi}{5}\sqrt{\tau+1} \quad (132)$$

Położenie dowolnego pików dyfrakcyjnego byłoby wtedy opisane jako:

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{5\tau} \left(n_x + \frac{m_x}{\tau} \right) \\ k_y &= \frac{2\pi}{5} \sqrt{\tau+2} \left(n_y + \frac{m_y}{\tau} \right) \end{aligned} \quad (133)$$

Nienaturalne, połówkowe wskaźniki wektorów bazowych skierowanych wzdłuż osi OX i OY są konsekwencją poszukiwania tych wektorów w przestrzeni 5D. Cztery wersory przestrzeni 5D rzutowane na płaszczyznę fizyczną są obrócone względem siebie o wielokrotność kąta 72° . By wskazać za ich pomocą dowolny wektor leżący na osi k_x zawsze trzeba zsumować przynajmniej dwa z nich. Jeśli taką sumę przyjęlibyśmy za wektor bazowy układu prostokątnego niemożliwym by było wyindeksowanie pików które byłyby nieparzystą sumą rzutów wersorów przestrzeni 5D. Rozumowanie to potwierdza schematyczny rysunek (rys. 54), na którym są zaznaczone rzuty dwóch wersorów układu 5D, tj. \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_4 o indeksach $[0,0,0,1,0]$ i $[1,0,0,0,0]$ oraz najkrótsze możliwe wektory podstawowe \mathbf{k}_{x0} i \mathbf{k}_{y0} o całkowitych indeksach 5D $[1,0,0,1,0]$ i $[1,0,0,-1,0]$.



Rysunek 52. Zależność pomiędzy bazą wektorów (\mathbf{k}_{x_0} , \mathbf{k}_{y_0}) i bazą wersorów przestrzeni 5D.

Wektor \mathbf{k}_{x_0} powstaje jako suma \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 , tj. $\mathbf{k}_{x_0} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$. Wektor \mathbf{k}_{y_0} jest różnicą wektorów \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 , tj. $\mathbf{k}_{y_0} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$. Zależności te są przedstawione na rysunku przy pomocy przerywanych strzałek. W bazie (\mathbf{k}_{x_0} , \mathbf{k}_{y_0}) nie można jednak wyindeksować wektora \mathbf{a}_1 . Jego rzut na kierunki OX i OY odcina bowiem połowę długości obu wektorów podstawowych \mathbf{k}_{x_0} i \mathbf{k}_{y_0} (kropkowane strzałki). Aby móc opisać wektor \mathbf{a}_1 przy pomocy całkowitej wielokrotności wektorów podstawowych, należy długość wektorów \mathbf{k}_{x_0} i \mathbf{k}_{y_0} dwukrotnie zmniejszyć, co odpowiada przyjęciu połówkowych indeksów przestrzeni 5D, tj. $[\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}, 0]$ i $[\frac{1}{2}, 0, 0, -\frac{1}{2}, 0]$, a co za tym idzie przyjęciu bazy, w której jest możliwe wyindeksowanie punktu, który w przestrzeni odwrotnej nie istnieje, np. $[\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}, 0]$. Problem z indeksowaniem pików dyfrakcyjnych w bazie wektorów (\mathbf{k}_{x_0} , \mathbf{k}_{y_0}) jest przyczyną, dla której układu tego się nie korzysta.

Drugim sposobem wyindeksowania widma dyfrakcyjnego, stosowanym przy analizie „cut-and-project”, jest posługiwanie się zrzutowanymi na przestrzeń fizyczną wersorami przestrzeni 5D, przy czym ze względu na dowolność piątej składowej, zwykle przyjmuje się ją za równą zero. W takim wypadku, jeżeli tylko poprawnie rozpoznany jest w widmie wektor podstawowy, każdy pik powinien otrzymać indeksy:

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{A} (h_1[1,0,0,0,0] + h_2[0,1,0,0,0] + h_3[0,0,1,0,0] + h_4[0,0,0,1,0] + 0 \cdot [0,0,0,0,1]) \quad (134)$$

Wersory pięciowymiarowej przestrzeni odwrotnej zrzutowane na przestrzeń fizyczną układają się względem siebie w taki sam sposób jak wersory przestrzeni prostej przedstawione na rysunku 32, a ich współrzędne w bazie kartezjańskiej (k_x, k_y) opisują pierwsze dwa równania z układu równań (100).

Trzecim sposobem indeksowania pików dyfrakcyjnych, stosowanym w metodzie statystycznej, jest wybranie jako bazy wektorów \mathbf{q}_1 i \mathbf{q}_2 będących rzutem na przestrzeń fizyczną dwóch dowolnych wersorów pięciowymiarowej przestrzeni kartezjańskiej oraz dwóch wektorów \mathbf{k}_1 oraz \mathbf{k}_2 o długości τ -krotnie dłuższej od \mathbf{q}_1 i \mathbf{q}_2 . Niech:

$$\begin{aligned} q_1 &= (2\pi/A) \cdot [1, 0, 0, 0, 0] \quad \text{i} \quad q_2 = (2\pi/A) \cdot [0, 0, 0, 0, 1], \\ \text{wtedy} \quad k_1 &= (2\pi/A) \cdot [0, 0, -1, -1, 0] \quad \text{i} \quad k_2 = (2\pi/A) \cdot [-1, -1, 0, 0, 0] \end{aligned} \quad (135)$$

Bez trudu można wykazać, że w tej bazie można wyindeksować każdy pik. Przyjmując jako indeksy: n_1, n_2, m_1, m_2 otrzymujemy:

$$\frac{2\pi}{A} [h_1, h_2, h_3, h_4, 0] = \frac{2\pi}{A} (n_1 [0, 0, -1, -1, 0] + m_1 [1, 0, 0, 0, 0] + n_2 [-1, -1, 0, 0, 0] + m_2 [0, 0, 0, 1, 0])$$

$$\begin{aligned} h_1 &= -n_2 + m_1 & n_1 &= -h_3 \\ h_2 &= -n_2 & m_1 &= h_1 - h_2 \\ h_3 &= -n_1 & n_2 &= -h_2 \\ h_4 &= -n_1 + m_2 & m_2 &= h_4 - h_3 \\ h_5 &= 0 \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad (136)$$

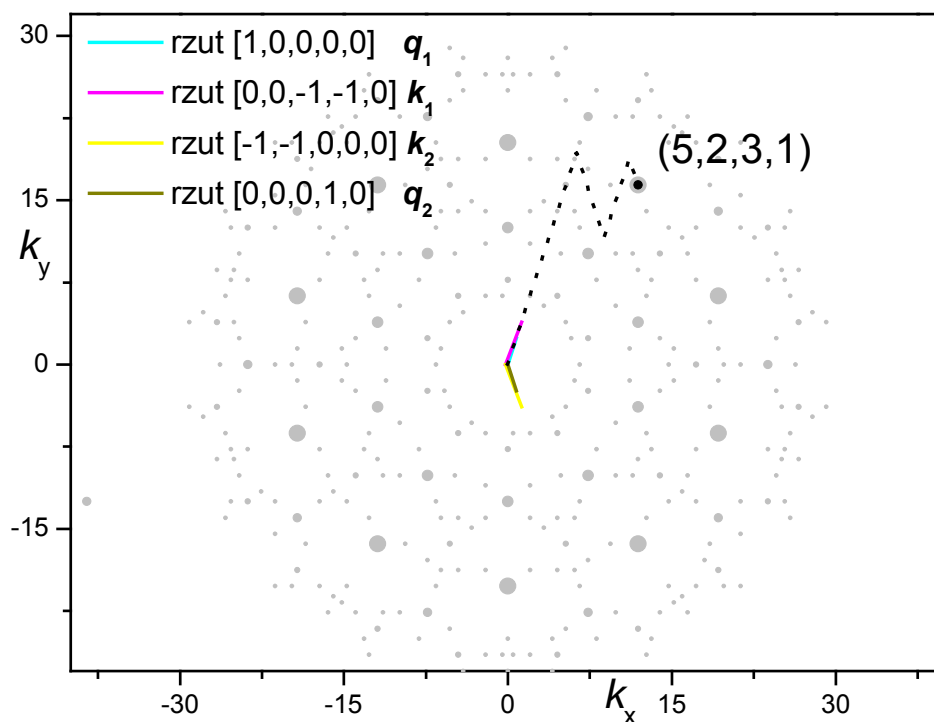
Współrzędne dowolnego pik (k_x, k_y) wyrażone w bazie (135), obliczone przy pomocy (100), po przekształceniach są równe:

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{5} \left(n_1 + n_2 + \frac{m_1 + m_2}{\tau} \right) \\ k_y &= \frac{2\pi}{5} \tau \sqrt{\tau + 2} \left(n_1 - n_2 + \frac{m_1 - m_2}{\tau} \right) \end{aligned} \quad (137)$$

Zauważmy, że podstawienie: $n_x = n_1 + n_2$; $n_y = n_1 - n_2$; $m_x = m_1 + m_2$; $m_y = m_1 - m_2$ doprowadzi równanie (137) do (133).

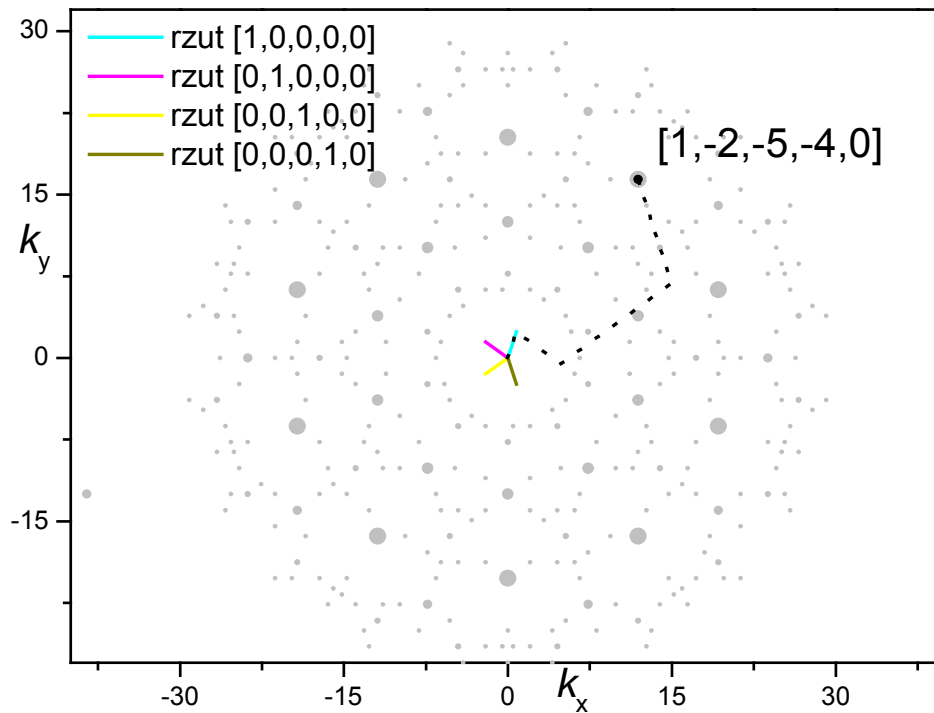
W dalszej części pracy będziemy posługiwać się ostatnią metodą indeksowania. Wyróżnione są w niej jedynie dwa kierunki, wzdłuż których wybiera się wektory podstawowe, co jest warunkiem koniecznym, by móc wyznaczyć średnią komórkę elementarną dla dwuwymiarowego układu Penrose'a. Dodatkowo, brak w niej nienaturalnych założeń względem wyboru ułamkowych indeksów wektorów podstawowych.

Dla zilustrowania metod indeksowania pików dyfrakcyjnych, na rysunkach 55(a) i (b) współrzędne pików dyfrakcyjnych \mathbf{k}_0 ($k_{x0}=11.903$ i $k_{y0}=16.3831$ ($a=1$)) zostały zapisane w bazie wektorów podstawowego i modulacji (135) – rysunek 55(a); oraz w bazie rzutów wektorów przestrzeni 5D – rysunek 55(b).



Rysunek 53(a). Przypisanie indeksu do pików o współrzędnych $k_{x0}=11.903$; $k_{y0}=16.3831$ w bazie wektorów podstawowych i modulacji zapisanych w układzie skośnokątnym – ich rzuty zaznaczone kolorami.

$$\mathbf{K}=5\cdot[0,0,-1,-1,0]+ 2\cdot[-1,-1,0,0,0]+ 3\cdot[1,0,0,0,0]+ 1\cdot[0,0,0,1,0]$$



Rysunek 55(b). Przypisanie indeksu do piku o współrzędnych $k_{x_0}=11.903$; $k_{y_0}=16.3831$ w bazie powstałej poprzez rzutowanie wektorów 5D na powierzchnię rzeczywistą – ich rzuty zaznaczone kolorami.

$$\mathbf{K}=1\cdot[1,0,0,0,0]+(-2)\cdot[0,1,0,0,0]+(-5)\cdot[0,0,1,0,0]+(-4)\cdot[0,0,0,1,0]$$

W bazie wektorów przestrzeni 5D (134), wektor falowy $k_{x_0}=11.903$, $k_{y_0}=16.3831$ ma współrzędne $[-1,-2,-5,-4,0]$. Na rysunku 55(b) kolorowymi odcinkami zaznaczono rzut wektorów przestrzeni 5D na przestrzeń fizyczną, natomiast łamaną, przerywaną linią ich wielokrotność prowadzącą do piku o współrzędnych (k_{x_0}, k_{y_0}) . Analogiczną zależność, zapisaną w bazie stosowanej w modelu statystycznym (165), przedstawia rysunek 55(a). W tym przypadku do wektora (k_{x_0}, k_{y_0}) prowadzi kombinacja wektorów podstawowych i modulacji $\mathbf{k}_0=5\cdot\mathbf{k}_1 + 2\cdot\mathbf{k}_2 + 3\cdot\mathbf{q}_1+1\cdot\mathbf{q}_2$.

1.3.3.2. Średnia komórka dla zbioru Penrose'a.

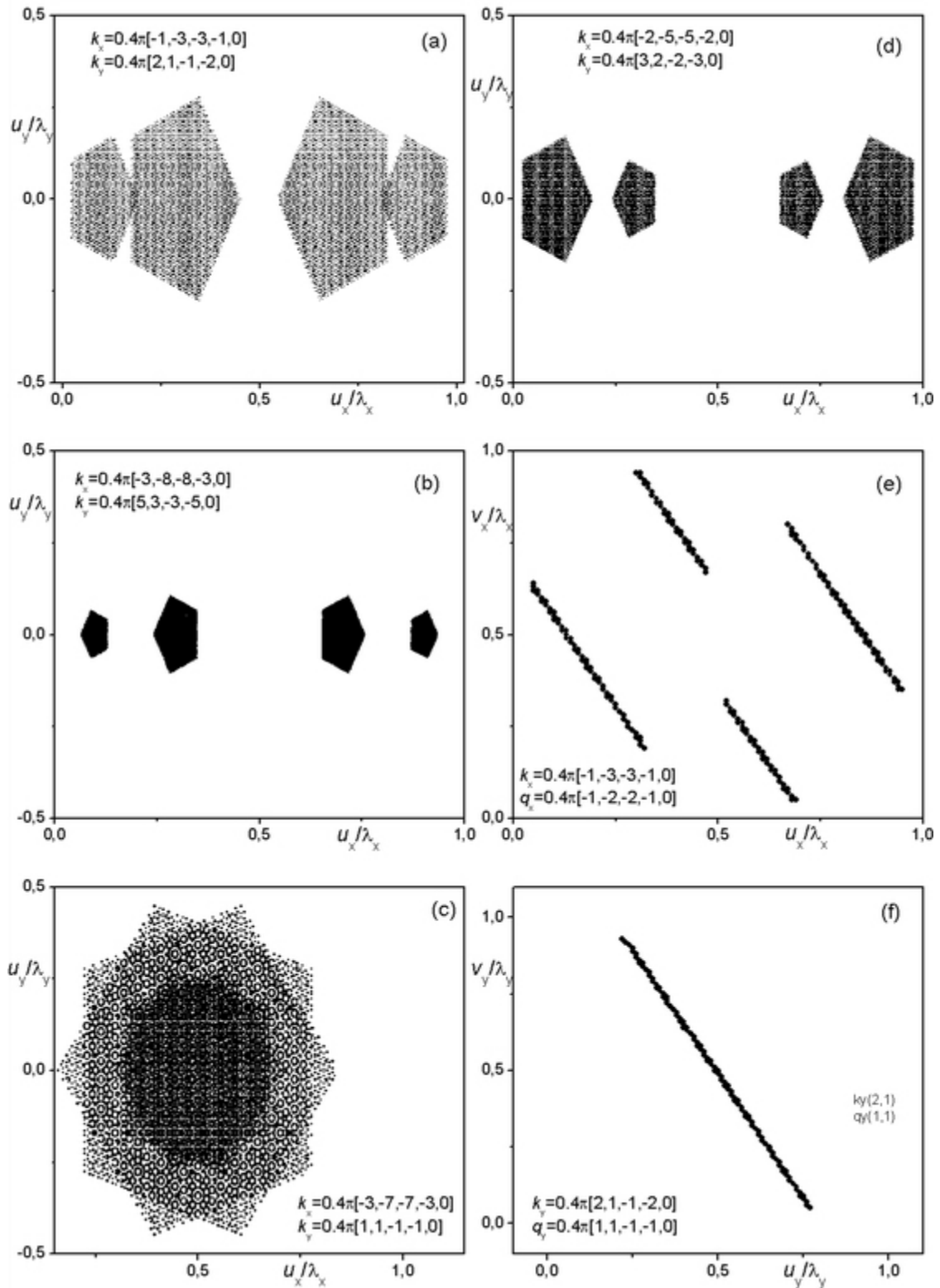
Definicja średniej komórki elementarnej dla zbioru dwuwymiarowego jest analogiczna do tej, którą wprowadziliśmy przy omawianiu ciągu Fibonacciego. Położenie j -tego punktu zbioru Penrose'a o współrzędnych (x_j, y_j) zapisujemy względem węzłów dwuwymiarowej sieci odniesienia (u_x, u_y) o stałych λ_x, λ_y , które wiążemy z długością podstawowych wektorów falowych:

$$\lambda_x = \frac{2\pi}{k_x} \quad \lambda_y = \frac{2\pi}{k_y} \quad (138)$$

Współrzędne wszystkich punktów zbioru Penrose'a zapisane w tak zdefiniowanej komórce elementarnej wyznaczają kształt rozkładu prawdopodobieństwa $P(u_x, u_y)$ położenia punktów względem węzłów sieci odniesienia. Rysunki 56; od (a) do (d); przedstawiają kształt rozkładów $P(u_x, u_y)$ dla układu Penrose'a w różnych sieciach odniesienia – wektory użyte do ich konstrukcji podane są na rysunkach w notacji pięciowymiarowej. Na każdym z tych rysunków obserwujemy układ czterech pięciokątów. Nie trudno się domyśleć, że podobnie jak miało to miejsce w przypadku ciągu Fibonacciego, i tu średnia komórka elementarna przedstawia rzut powierzchni atomowej na przestrzeń fizyczną – stąd pięciokąty jako rozkłady prawdopodobieństwa. Ponieważ gęstość prawdopodobieństwa w każdym punkcie każdego pięciokąta powierzchni atomowej przyjmuje tę samą wartość, rezygnujemy z trzeciej osi rozkładów – wartości gęstości prawdopodobieństwa w średniej komórce elementarnej i ograniczamy się jedynie do podania kształtu dwuwymiarowych rozkładów w obrębie których gęstość prawdopodobieństwa jest różna od zera.

Niespodziewaną cechą rzutów pięciokątów są jednak ich położenia względem siebie. Małe pięciokąty w jednej sieci znajdują się pomiędzy dużymi – (d) – a w innej to duże są pomiędzy małymi – (a) oraz (b). Także zwrot pięciokątów jest zmienny: (a) i (d) przedstawiają podobny układ małych pięciokątów względem dużych, jednak każda z figur na rysunku (d) jest zwierciadlanym odbiciem jej odpowiednika z rysunku (a). Dla pewnych wektorów falowych może zajść także przypadek, w którym środki wszystkich pięciokątów leżą w tym samym miejscu – (c). Analiza statystyczna nie dostarcza w prosty sposób odpowiedzi o przyczynę takiego układu pięciokątów. Dopiero analiza wielowymiarowa w połączeniu z podejściem statystycznym, przedstawiona w następnym rozdziale, jest w stanie w elementarny sposób wytłumaczyć te zależności.

Warto zauważyć także, że rozkłady nie zmieniają położenia w kierunku y .



Rysunek 54. Średnia komórka elementarna dla zbioru Penrose'a w różnych sieciach odniesienia – rysunki (a)-(d) oraz zależność $v(u)$ dla kierunku x i y względem wybranej sieci odniesienia. Użyte do konstrukcji średniej komórki elementarnej wektory falowe są podane na rysunkach w notacji pięciowymiarowej.

Do pełnego opisu widma dyfrakcyjnego należy wprowadzić także drugą sieć odniesienia (v_x, v_y) , o stałych związanych z długościami wektorów modulacji: q_x, q_y w analogiczny sposób do (138). Wektory modulacji są τ -krotnie krótsze od wektorów podstawowych. Rozkład prawdopodobieństwa $v_y(v_x)$ jest, oczywiście, także zbiorem czterech pięciokątów.

Mając zdefiniowane wszystkie cztery wektory niezbędne do opisanego widma dyfrakcyjnego, oraz znając kształt rozkładu prawdopodobieństwa położenia atomów w wybranych sieciach odniesienia, możemy zapisać wyjściową postać czynnika strukturalnego, do której można dojść w analogiczny sposób w jaki obliczyliśmy wzór (44) przedstawiony w rozdziale 1.2.3 poświęconemu statystycznej analizie ciągu Fibonacciego.

$$F(n_x, m_x, n_y, m_y) = f_a \int_0^{\lambda_{qx}} \int_0^{\lambda_{qy}} \int_0^{\lambda_{ky}} \int_0^{\lambda_{kx}} P(u_x, u_y, v_x, v_y) \exp(i(n_x k_x u_x + m_x q_x v_x + n_y k_y u_y + m_y q_y v_y)) du_x dv_x du_y dv_y \quad (139)$$

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku ciągu Fibonacciego, czterowymiarowy rozkład prawdopodobieństwa $P(u_x, u_y, v_x, v_y)$ przyjmuje niezerowe wartości jedynie wzdłuż prostych $v_x(u_x)$ oraz $v_y(u_y)$ o nachyleniu $-\tau^2$. Zależności te zostaną wkrótce wykazane teoretycznie, statystyczny dowód tych związków znajduje się na rysunkach 56 (e) i (f). Rysunek 56f przedstawia tę zależność dla kierunku y , dla którego, niezależnie od wyboru wektora falowego do konstrukcji sieci odniesienia, jest ona zawsze w postaci jednego odcinka. W przypadku kierunku x , zależność wiążąca sieci wektora podstawowego i modulacji składa się zwykle z czterech odcinków. Analiza wielowymiarowa dostarczy analityczne uzasadnienie takiej postaci tej funkcji, jednak korzystając tylko ze statystycznej interpretacji zależności $u_y(u_x)$ także można ją zrozumieć. Krzywa $v_y(u_y)$ to zależność rzutu rozkładu $v_y(v_x)$ na oś v_y od rzutu rozkładu $u_y(u_x)$ na oś u_y . Ponieważ pięciokąty nie zmieniają, w zależności od stałej sieci odniesienia, położenia w kierunku y , ich rzut na oś y sieci odniesienia zawsze jest pojedynczym odcinkiem, podczas, gdy ten sam rzut na kierunek x jest zwykle zbiorem czterech odcinków. Wzajemna zależność współrzędnych leżących w obrębie dwóch odcinków także musi być odcinkiem – stąd postać zależności $v_y(u_y)$. Podobnie dla kierunku x . Położenia zawarte w dwóch zbiorach czterech odcinków, będących rzutami pięciokątów na oś u_x i v_x dają zależność $v_x(u_x)$ w postaci czterech odcinków.

Na podstawie statystycznie znalezionych zależności możemy więc zapisać:

$$v_y = -\tau^2 u_y \quad v_{xj} = -\tau^2 u_x + a_j \quad (140)$$

gdzie a_j jest wyrazem wolnym zależności liniowej, dla każdego pięciokąta przyjmującym inną wartość - stąd indeks j będący numerem pięciokąta.

$$F(n_x, m_x, n_y, m_y) = f_a \sum_{j=1}^4 \int_0^{\lambda_{kx}} \int_0^{\lambda_{ky}} \left(\int_0^{\lambda_{qx}} \int_0^{\lambda_{qy}} P_j(u_x, u_y, v_x, v_y) dv_x dv_y \right) \exp i(k_x u_x (n_x - m_x \tau) + k_y u_y (n_y - m_y \tau) + \varphi_j) du_x du_y$$

gdzie $\varphi_j = k_x \cdot a_j$ (141)

By uwzględnić pojawienie się indeksu j numerującego kolejne pięciokąty, wzór na czynnik strukturalny (141) został uzupełniony w dodatkową sumę. W ten sposób powierzchnia atomowa $P(u_x, u_y, v_x, v_y)$ została podzielona formalnie na cztery pięciokątne rozkłady $P_j(u_x, u_y, v_x, v_y)$.

Całka podwójna po v_x, v_y w (141) rzutuje czterowymiarowy rozkład prawdopodobieństwa na płaszczyznę $u_x u_y$:

$$F(\chi_x, \chi_y) = f_a \sum_{j=1}^4 \int_0^{\lambda_{kx}} \int_0^{\lambda_{ky}} P(u_x, u_y) \exp i(\chi_x u_x + \chi_y u_y + \varphi_j) du_x du_y \quad (142)$$

gdzie: $\chi_x = (n_x - m_x \tau) \cdot k_x \quad \chi_y = (n_y - m_y \tau) \cdot k_y$

Transformata Fouriera z rozkładu $P(u_x, u_y)$ (142) prowadzi do analitycznej postaci czynnika strukturalnego dla zbioru Penrose'a.

Powyższe obliczenia zostały przeprowadzone przy założeniu, że osie sieci odniesienia są względem siebie prostopadłe (tak jak wybrane wektory podstawowe). W przypadku korzystania z bazy wektorów falowych leżących względem siebie pod kątem 144° , także osie komórki elementarnej będą w taki sposób względem siebie skierowane. Teoretyczne wyznaczanie położenia rozkładów prawdopodobieństwa oraz obliczenia natężeń pików w takim układzie jest dość żmudne, dlatego przed wykonaniem jakichkolwiek obliczeń warto od razu układ skośnokątny zamienić na prostokątny.

Początkowa postać czynnika strukturalnego w układzie skośnokątnym opartym o wektory bazowe $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ (135) :

$$F(n_1, m_1, n_2, m_2) = f_a \int_0^{\lambda_{k1}} \int_0^{\lambda_{q1}} \int_0^{\lambda_{k2}} \int_0^{\lambda_{q2}} P(u_1, u_2, v_1, v_2) \exp(i(n_1 k_1 u_1 + m_1 q_1 v_1 + n_2 k_2 u_2 + m_2 q_2 v_2)) du_1 dv_1 du_2 dv_2 \quad (142)$$

Osie u_1 i v_1 skierowane są pod kątem $+72^\circ$ do osi u_x , a osie u_2 i v_2 pod kątem -72° do osi u_x .

Zależność pomiędzy nimi:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_1 &= [u_x c_1, u_y s_1] \\ \mathbf{u}_2 &= [u_x c_1, -u_y s_1] \\ \mathbf{v}_1 &= [v_x c_1, v_y s_1] \\ \mathbf{v}_2 &= [v_x c_1, -v_y s_1] \end{aligned} \quad (143)$$

Współrzędne bazowych (135) wektorów falowych w układzie kartezjańskim:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= k_0 [c_1, s_1] = [k_x, k_y] \\ \mathbf{k}_2 &= k_0 [c_1, -s_1] = [k_x, -k_y] \\ \mathbf{q}_1 &= q_0 [c_1, s_1] = [q_x, q_y] \\ \mathbf{q}_2 &= q_0 [c_1, -s_1] = [q_x, -q_y] \end{aligned} \quad (144)$$

Wstawienie (143) oraz (144) do (142) sprowadzi (142) do (139) jeśli indeksy n_1, n_2, m_1, m_2 zastąpimy indeksami n_x, n_y, m_x, m_y zgodnie z relacją:

$$\begin{aligned} n_x &= n_1 + n_2 \\ m_x &= m_1 + m_2 \\ n_y &= n_1 - n_2 \\ m_y &= m_1 - m_2 \end{aligned} \quad (145)$$

Zależności (143)-(145) przekształcają układ skośnokątny do prostokątnego.

W programie obliczającym widmo należy posługiwać się indeksami n_1, n_2, m_1, m_2 , a indeksy n_x, n_y, m_x, m_y traktować jako zmienne upraszczające zapis wzorów. Nie każda bowiem kombinacja tych ostatnich prowadzi do realnie występującego w widmie piku dyfrakcyjnego. Na przykład nie istnieje pik o indeksach $n_x=1$ i $n_y=0$.

1.3.3.3. Czynn timerukturalny dla układu Penrose'a – połączenie metod statystycznej i „cut-and-project”.

Podjęcia statystyczne i „cut-and-project” dla struktury Penrose'a prowadzą do różnych wzorów czynn timerukturalnego. Wielkości występujące w pierwszym wiążą długości wektorów falowych mierzonych w eksperymencie z rozkładem statystycznym ułożeń atomów na płaszczyźnie; w przypadku drugiego należy posługiwać się jedynie wielkościami charakteryzującymi przestrzeń prostopadłą. Pomimo istotnych różnic przy interpretacji wielkości występujących we wzorach, oba umożliwiają obliczenie natężeń pików dyfrakcyjnych. Podobnie jak to miało miejsce przy ciągu Fibonacciego wykazemy, że wzór na czynnik strukturalny obliczony metodą statystyczną dla układu Penrose'a można wyprowadzić wychodząc z modelu wielowymiarowego. Dzięki temu, wielkości posiadające znaczenie jedynie statystyczne uzyskają interpretację teoretyczną, ściśle związaną z zależnościami zachodzącymi pomiędzy wielkościami wielowymiarowymi.

Najbardziej wygodną bazą wektora falowego, którą będziemy się posługiwać jest układ czterech wektorów \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 , \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 opisanych zależnościami (135):

$$q_1=(2\pi/A)\cdot[1,0,0,0,0] \text{ i } q_2=(2\pi/A)\cdot[0,0,0,0,1],$$

$$k_1=(2\pi/A)\cdot[0,0,-1,-1,0] \text{ i } k_2=(2\pi/A)\cdot[-1,-1,0,0,0]$$

Wektory \mathbf{k}_1 i \mathbf{q}_1 oraz \mathbf{k}_2 i \mathbf{q}_2 są parami równoległe do siebie. Te, z indeksem 1 są skierowane pod kątem $+72^\circ$ do osi k_x a pozostałe pod kątem -72° . Ich wzajemne położenie w układzie odniesienia przedstawia rysunek 54.

Składowe wszystkich czterech wektorów i ich wzajemne zależności zostały zebrane w zestawie wzorów (146).

Składowe fizyczne wektorów \mathbf{q} są τ -krotnie krótsze od składowych fizycznych wektorów \mathbf{k} . W przypadku składowych prostopadłych zachodzi zależność odwrotna. Składowe wektora \mathbf{q} są τ -krotnie dłuższe od składowych wektora \mathbf{k} . Długości wektorów \mathbf{q} i \mathbf{k} na płaszczyźnie fizycznej zostały oznaczone jako k_0 i q_0 .

$$\begin{aligned}
k_{1x} &= \frac{2\pi}{5a} & q_{1x} &= \frac{2\pi}{5a} \frac{1}{\tau} = \frac{k_{1x}}{\tau} \\
k_{1y} &= \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau+2} \cdot \tau & q_{1y} &= \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau+2} = \frac{k_{1y}}{\tau} \\
k_0 &= \sqrt{k_{1x}^2 + k_{\perp 1x}^2} = \frac{4\pi}{5a} \tau \approx \frac{4.066}{a} & q_0 &= \frac{4\pi}{5a} \approx \frac{2.513}{a} = \frac{k_0}{\tau} \\
k_{\perp 1x} &= \frac{2\pi}{5a} & q_{\perp 1x} &= -\frac{2\pi}{5a} \tau = -k_{\perp 1x} \cdot \tau \\
k_{\perp 1y} &= -\frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau+2} \frac{1}{\tau^2} & q_{\perp 1y} &= \frac{2\pi}{5a} \sqrt{\tau+2} \frac{1}{\tau} = -k_{\perp 1y} \cdot \tau \\
k_{\perp 1z} &= -\frac{2\pi}{5a} \cdot 2 & q_{\perp 1z} &= \frac{2\pi}{5a}
\end{aligned}
\tag{146}$$

$$\begin{aligned}
k_{2x} &= k_{1x} \equiv k_x & q_{2x} &= q_{1x} \equiv q_x = \frac{k_x}{\tau} \\
k_{\perp 2x} &= k_{\perp 1x} \equiv k_{\perp x} & q_{\perp 2x} &= q_{\perp 1x} \equiv q_{\perp x} = k_{\perp x} \cdot \tau \\
k_{2y} &= -k_{1y} \equiv -k_y & q_{2y} &= -q_{1y} \equiv -q_y = \frac{k_y}{\tau} \\
k_{\perp 2y} &= -k_{\perp 1y} \equiv -k_{\perp y} & q_{\perp 2y} &= -q_{\perp 1y} \equiv -q_{\perp 2} = -k_{\perp 2} \cdot \tau \\
k_{\perp 2z} &= k_{\perp 1z} \equiv k_{\perp z} & q_{\perp 2z} &= q_{\perp 1z} \equiv q_{\perp z}
\end{aligned}$$

Zgodnie z interpretacją wielowymiarową budowy zbioru Penrose'a, czynnik strukturalny opisujący jego widmo dyfrakcyjnego jest transformatą Fouriera z obszaru powierzchni atomowej (106):

$$F(k_x, k_y) = f_a \int_{PA} P(\mathbf{r}_{\perp}) \exp(-i\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{\perp}) d\mathbf{r}_{\perp} = f_a \sum_{z_{\perp}=1}^4 \exp(-ik_{z_{\perp}} z_{\perp}) \iint P_j(x_{\perp}, y_{\perp}) \exp(-i(k_{x_{\perp}} x_{\perp} + k_{y_{\perp}} y_{\perp})) dx_{\perp} dy_{\perp}
\tag{147}$$

W powyższym wzorze wektory $k_{x_{\perp}}$, $k_{y_{\perp}}$, $k_{z_{\perp}}$ są składowymi prostopadłymi wektora falowego $2\pi/A \cdot [h_1, h_2, h_3, h_4, 0]$, zapisanego w bazie kartezjańskiej przestrzeni odwrotnej. Ich długość podają wzory (100). W naszym przypadku korzystamy z bazy wektorów podstawowych i modulacji (135), w której dowolny pik opisujemy jako:

$$\mathbf{K} = n_1 \mathbf{k}_1 + m_1 \mathbf{q}_1 + n_2 \mathbf{k}_2 + m_2 \mathbf{q}_2
\tag{148}$$

Składowe wektorów \mathbf{k}_1 , \mathbf{q}_1 , \mathbf{k}_2 i \mathbf{q}_2 podaje zbiór równań (146).

Dla regularnego układu atomów zachodzi równość (102):

$$\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = \exp[i(\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp + \mathbf{k}_\parallel \cdot \mathbf{r}_\parallel)] = 1 \quad (149)$$

Zarówno wektor falowy \mathbf{K} , jak i wektor położenia \mathbf{r} są tutaj zapisane w układzie skośnokątnym. Aby przejść do układu prostokątnego, wykorzystujemy zależności (143)-(145), dla przestrzeni fizycznej, oraz analogiczne do nich zapisane dla przestrzeni prostopadłej. Uwzględniając dodatkowo notację z układu (146) warunek (149) sprowadza się do postaci:

$$n_x(k_x u_x + k_{\perp x} x_\perp + k_{\perp z} z_\perp) + n_y(k_y u_y + k_{\perp y} y_\perp) + m_x(q_x v_x + q_{\perp x} x_\perp + q_{\perp z} z_\perp) + m_y(q_y v_y + q_{\perp y} y_\perp) = 0 \quad (150)$$

Podobnie jak zostało to wykazane w rozdziale 1.2.4 (wzory (61)-(62)) tak i tu można udowodnić, że aby (150) było spełnione dla dowolnego zestawu wskaźników n_x , n_y , m_x , m_y każdy z nawiasów tego równania musi się zerować niezależnie, tj. musi zachodzić relacja:

$$\begin{aligned} k_x u_x + k_{\perp x} x_\perp + k_{\perp z} z_\perp &= 0 \\ k_y u_y + k_{\perp y} y_\perp &= 0 \\ q_x v_x + q_{\perp x} x_\perp + q_{\perp z} z_\perp &= 0 \\ q_y v_y + q_{\perp y} y_\perp &= 0 \end{aligned} \quad (151)$$

z której wynikają zależności łączące położenie punktu w przestrzeni prostopadłej oraz jego położenie w obrębie średniej komórki elementarnej:

$$u_x = -\frac{k_{\perp x}}{k_x} x_\perp - \frac{k_{\perp z}}{k_x} z_\perp \quad (a)$$

$$u_y = -\frac{k_{\perp y}}{k_y} y_\perp \quad (b)(152)$$

$$v_x = -\frac{q_{\perp x}}{q_x} x_\perp - \frac{q_{\perp z}}{q_x} z_\perp \quad (c)$$

$$v_y = -\frac{q_{\perp y}}{q_y} y_\perp \quad (d)$$

Ponieważ nie zakładaliśmy żadnych szczególnych własności wektorów bazowych, poza koniecznością rozłożenia ich na składowe k_x , k_y , q_x , q_y , zależności (152) zachodzą dla dowolnego zestawu wektorów bazowych. Przy ich pomocy możliwe jest obliczenie współrzędnych fizycznych pięciokątnych obszarów rozkładów prawdopodobieństwa. Wzory (152) przedstawiają liniową zależność pomiędzy współrzędnymi prostopadłymi i fizycznymi. Są one analogiem równań (52) obliczonych dla ciągu Fibonacciego. Ich geometryczna

interpretacja jest taka sama jak równania (52). Można wykazać, że współrzędne rozkładu prawdopodobieństwa w średniej komórce elementarnej są rzutem skośnokątnym współrzędnych prostopadłych wzdłuż kierunku prostopadłego do płaszczyzny wyznaczonej w przestrzeni 5D przez wektory bazowe \mathbf{K}_1 i \mathbf{K}_2 – lub ściślej, miejscem, w którym przestrzeń fizyczna przecina się w przestrzeni 5D z trójwymiarową przestrzenią przechodzącą przez powierzchnię atomową i prostopadłą do płaszczyzny utworzonej przez wektory \mathbf{K}_1 i \mathbf{K}_2 . Zależność tą przedstawia równanie (153):

$$(u_x, u_y, 0, 0, 0) = \alpha_1 \hat{\mathbf{r}}_1 + \alpha_2 \hat{\mathbf{r}}_2 + \alpha_3 \hat{\mathbf{r}}_3 + (0, 0, x_\perp, y_\perp, z_\perp) \quad (153)$$

gdzie $\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_3$ - wersory trójwymiarowej przestrzeni prostopadłej do płaszczyzny utworzonej przez \mathbf{K}_1 i \mathbf{K}_2

Rozwiązanie równania wektorowego (153) prowadzi także do zależności (152a) i (152b).

Z równań (152) wynikają także teoretyczne zależności $v_y(u_y)$ oraz $v_x(u_x)$:

$$v_y = \frac{q_{\perp y}}{q_y} \cdot \frac{k_y}{k_{\perp y}} u_y \quad (a)(154)$$

$$v_x = \frac{q_{\perp x}}{q_x} \cdot \frac{k_x}{k_{\perp x}} u_x + \left(\frac{q_{\perp x}}{q_x} \frac{k_x}{k_{\perp x}} \frac{k_{\perp z}}{k_x} - \frac{q_{\perp z}}{q_x} \right) z_\perp \quad (b)$$

Podobnie jak dla ciągu Fibonacciego można wykazać, że dla dowolnego wektora falowego współczynniki stojące przed u_x i u_y są równe $-\tau^2$. Dowód przeprowadzimy tylko dla kierunku x :

Zapisujemy składowe k_x oraz $k_{x\perp}$:

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{5a} (-h_1 - h_4 + \tau(h_1 - h_2 - h_3 + h_4)) \\ k_{x\perp} &= \frac{2\pi}{5a} (-h_2 - h_3 + \tau(-h_1 + h_2 + h_3 - h_4)) \end{aligned} \quad (155)$$

Wektor q_x jest τ krotnie krótszy od k_x :

$$q_x = \frac{k_x}{\tau} = \frac{2\pi}{5a} (2h_1 - h_2 - h_3 + 2h_4 + \tau(-h_1 - h_4)) \quad (156)$$

Wektory q_x i $q_{x\perp}$ są równoległe do k_x i $k_{x\perp}$. Jeśli przypiszemy im wskaźniki h_1', h_2', h_3', h_4' , to muszą być dla nich spełnione zależności analogiczne do (155):

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{2\pi}{5a} (-h_1' - h_4' + \tau(h_1' - h_2' - h_3' + h_4')) \\ q_{x\perp} &= \frac{2\pi}{5a} (-h_2' - h_3' + \tau(-h_1' + h_2' + h_3' - h_4')) \end{aligned} \quad (157)$$

Poszukujemy wartości wskaźników h_1', h_2', h_3', h_4' wyrażonych za pomocą h_1, h_2, h_3, h_4 . W tym celu porównujemy pierwsze równanie (157) z równaniem (156):

$$\begin{aligned} -h_1' - h_4' &= 2h_1 - h_2 - h_3 + 2h_4 \\ h_1' - h_2' - h_3' + h_4' &= -h_1 - h_4 \end{aligned} \quad (158)$$

Przekształcamy (158) do innej postaci. Dodajemy równania (158) stronami. Drugie mnożymy przez (-1).

$$\begin{aligned} -h_2' - h_3' &= h_1 - h_2 - h_3 + h_4 \\ -h_1' + h_2' + h_3' - h_4' &= h_1 + h_4 \end{aligned} \quad (159)$$

Równania (159) podają nam zależności pomiędzy wskaźnikami dla składowej $q_{x\perp}$, która wyrażona poprzez h_1, h_2, h_3, h_4 jest równa:

$$\begin{aligned} q_{x\perp} &= \frac{2\pi}{5a} (h_1 - h_2 - h_3 + h_4 + \tau(h_1 + h_4)) = \\ &= -\frac{2\pi}{5a} \tau(-h_2 - h_3 + \tau(-h_1 + h_2 + h_3 - h_4)) = -\tau \cdot k_{x\perp} \end{aligned} \quad (160)$$

Składowa $q_{x\perp}$ wektora \mathbf{q}_x jest więc τ -krotnie dłuższa od $k_{x\perp}$, a jej zwrot przeciwny do zwrotu składowej $k_{x\perp}$ wektora \mathbf{k}_x .

Współczynnik przy u_x w (154a) jest zatem równy:

$$\frac{q_{\perp x}}{q_x} \cdot \frac{k_x}{k_{\perp x}} = \frac{q_{\perp x}}{k_{\perp x}} \cdot \frac{k_x}{q_x} = -\tau \cdot \tau = -\tau^2 \quad (161)$$

Równania (154) możemy więc przepisać jako:

$$v_y = -\tau^2 u_y \quad (a)(162)$$

$$v_x = -\tau^2 u_x - \left(\tau^2 \frac{k_{\perp z}}{k_x} + \frac{q_{\perp z}}{q_x} \right) z_{\perp} \quad (\text{b})$$

Wróćmy do równania (152a). Przekształćmy je do postaci, w której położenie wyrazimy bezwymiarowo, tj. w stosunku do stałej sieci λ_x :

$$u_x \frac{k_x}{2\pi} = \frac{u_x}{\lambda_x} = -\frac{k_{\perp x}}{2\pi} x_{\perp} - \frac{\sum_{j=1}^4 h_j}{5} z_{\perp} \quad (163)$$

Wyraz wolny wyrażenia (163), związany ze składową z_{\perp} , ze względu na całkowite wartości jakie może ta składowa oraz suma wskaźników wektora \mathbf{K}_x przyjąć, może być równy jedynie 0, 0.2, 0.4, 0.6, lub 0.8.

Sens geometryczny tej wielkości to przesunięcie rzutu każdego pięciokąta wzdłuż kierunku x średniej komórki elementarnej. Pięciokąty są rozsunięte o 0.2 długości stałej λ średniej komórki. Ich kolejność ułożenia zależy od sumy wskaźników h_j . Własność tę obserwowaliśmy wykonując statystyczne zliczenia położenia atomów w średniej komórce – rysunek 56. Przesunięcie wzdłuż średniej komórki elementarnej pięciokątów uwzględniliśmy wtedy w równaniu (140) (odpowiedniku (162a)) jako a_j . W przypadku, gdy suma wskaźników jest równa wielokrotności 5, dla każdego z_{\perp} wyraz wolny przyjmie w średniej komórce wartość równą zero. Jest to przyczyna dla której dla niektórych wektorów falowych (rys. 56c) rzuty wszystkich pięciokątów leżą w początku układu współrzędnych.

Równanie (152b) wyjaśnia także dlaczego pięciokąty są rozłożone jedynie wzdłuż kierunku x . Położenie rzutu dla współrzędnej u_y nie zależy od z_{\perp} .

Współczynniki stające w równaniach (152) przy składowych prostopadłych x_{\perp} i y_{\perp} nie muszą być sobie równe. Z tego powodu pięciokątne rozkłady położenia w średniej komórce elementarnej nie muszą być pięciokątami regularnymi. Dla bazowych wektorów falowych (135), których współrzędne podaje (146) zależności (152) potwierdzają ten fakt:

$$u_x = -x_{\perp} + 2z_{\perp} \quad (\text{a})$$

$$u_y = \frac{1}{\tau^3} y_{\perp} \quad (\text{b})(164)$$

$$v_x = \tau^2 x_{\perp} - \tau \cdot z_{\perp} \quad (\text{c})$$

$$v_y = -\frac{1}{\tau} y_{\perp} \quad (d)$$

W układzie $u_x u_y$ czynnik skalujący rzutu jest równy (-1) dla kierunku u_x i $(1/\tau^3)$ dla kierunku u_y . W układzie tym pięciokąty są więc spłaszczone.

Mając obliczone położenia zrzutowanych pięciokątów powierzchni atomowej (równania (164) zastosowane na współrzędnych (94)) w obu układach $u_x u_y$ i $v_x v_y$ oraz znając zależności (162) wiążące te układy pomiędzy sobą uzyskujemy funkcję rozkładu prawdopodobieństwa $P(u_x, u_y, v_x, v_y)$.

Końcowa postać czynnika strukturalnego dla zbioru Penrose'a jest bardzo rozbudowaną funkcją, której wartości można obliczyć jedynie przy pomocy komputera. Z tego powodu poniżej zostaną podane tylko główne kroki wyprowadzenia tej wielkości:

Wychodzimy z równania (105b) i ponownie wykorzystujemy (103):

$$F(\mathbf{k}_{\parallel}) = f_a \int_{PA} P(\mathbf{r}_{\perp}) \exp(-i\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{\perp}) d\mathbf{r}_{\perp} = f_a \int P(\mathbf{r}_{\parallel}) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) d\mathbf{r}_{\parallel} \quad (165)$$

Rozkład prawdopodobieństwa dla całej struktury zastępujemy sumą po czterech pięciokątach:

$$F(\mathbf{k}_{\parallel}) = f_a \sum_{j=1}^4 \int P_j(\mathbf{r}_{\parallel}) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) d\mathbf{r}_{\parallel} \quad (166)$$

Obliczamy iloczyn wektorów. W pierwszym kroku otrzymamy równanie o wykładniku jak w równaniu (142) (pracujemy w układzie skośnokątnym). Po wykorzystaniu jednak zależności (143)-(145) przechodzimy do układu prostokątnego:

$$F(n_x, m_x, n_y, m_y) = f_a \sum_{j=1}^4 \int_0^{\lambda_x} \int_0^{\lambda_y} \int_0^{\lambda_x} \int_0^{\lambda_y} P_j(u_x, u_y, v_x, v_y) \exp(i(n_x k_x u_x + m_x q_x v_x + n_y k_y u_y + m_y q_y v_y)) du_x dv_x du_y dv_y \quad (167)$$

Dla ułatwienia dalszych obliczeń, eliminujemy zależność położenia pięciokątów od z_{\perp} . W tym celu wprowadzamy nowe zmienne u_x' oraz v_x' zdefiniowane w następujący sposób:

$$u_x = u_x' - \frac{k_{\perp z}}{k_x} z_{\perp} \quad v_x = v_x' - \frac{q_{\perp z}}{q_x} z_{\perp} \quad (168)$$

W nowym układzie środki wszystkich pięciokątów leżą w początku układu odniesienia:

$$u_x' = -\frac{k_{\perp x}}{k_x} x_{\perp} \quad v_x' = -\frac{q_{\perp x}}{q_x} x_{\perp} \quad (169)$$

Składowe x -owe mają teraz analogiczną postać do y -kowych: (152b) i (152d). W układzie tym upraszcza się także zależność $v_x'(u_x')$:

$$v_x' = -\tau^2 u_x' \quad (170)$$

Wstawienie (168) do (167) prowadzi do pojawienia się składowej z_{\perp} w wykładniku:

$$F(n_x, m_x, n_y, m_y) = f_a \sum_{j=1}^4 \int_0^{\lambda_{kx}} \int_0^{\lambda_{qy}} \int_0^{\lambda_{ky}} \int_0^{\lambda_{qy}} P_j(u_x', u_y, v_x', v_y) \exp(i(n_x k_x u_x' + m_x q_x v_x' + n_y k_y u_y + m_y q_y v_y + z_{\perp}(n_x k_{\perp z} + m_x q_{\perp z}))) du_x' dv_x' du_y dv_y \quad (171)$$

Wracamy do starych oznaczeń: $u_x' \rightarrow u_x$; $v_x' \rightarrow v_x$. Przekształcamy (171) do postaci:

$$F(n_x, m_x, n_y, m_y) = f_a \sum_{j=1}^4 \exp(i z_{\perp}(n_x k_{\perp z} + m_x q_{\perp z})) \int_0^{\lambda_{kx}} \int_0^{\lambda_{qy}} \int_0^{\lambda_{ky}} \int_0^{\lambda_{qy}} P_j(u_x, u_y, v_x, v_y) \exp(i(n_x k_x u_x + m_x q_x v_x + n_y k_y u_y + m_y q_y v_y)) du_x dv_x du_y dv_y \quad (172)$$

Wykorzystujemy zależności $v_y(u_y)$ ((162a)) oraz $v_x(u_x)$ (170). Po podstawieniu ich do (172) i przekształceniu równania otrzymujemy:

$$F(\chi_x, \chi_y) = f_a \sum_{j=1}^4 \exp(i\varphi_j) \int_0^{\lambda_{kx}} \int_0^{\lambda_{qy}} P_j(u_x, u_y) \exp(i(\chi_x u_x + \chi_y u_y)) du_x du_y \quad (173)$$

gdzie: $\chi_x = (n_x - m_x \tau) \cdot k_x$ $\chi_y = (n_y - m_y \tau) \cdot k_y$ $\varphi_j = z_{\perp}(n_x k_{\perp z} + m_x q_{\perp z})$

Zauważamy, że wielkość φ_j w równaniu (173) jest wielkością wprowadzoną do (142) celem uwzględnienia przesunięcia pięciokątów w statystycznie uzyskanym rozkładzie prawdopodobieństwa.

Jeżeli przyjmiemy, że gęstość prawdopodobieństwa w obrębie każdego pięciokątnego obszaru jest stała, funkcję $P_j(u_x, u_y)$ możemy zastąpić stałą normującą C , a równanie (173) przepisać jako:

$$F(\chi_x, \chi_y) = C \cdot f_a \sum_{j=1}^4 \exp(i\varphi_j) \iint_{P_j} \exp(i(\chi_x u_x + \chi_y u_y)) du_x du_y \quad (174)$$

gdzie P_j symbolizuje granice j -tego pięciokąta.

Całka w równaniu (174) jest tej samej postaci co (108). Równanie (174) rozwiązujemy więc w sposób analogiczny do zaprezentowanego w rozdziale 1.3.2.3, tj. dzielimy każdy pięciokąt na pięć trójkątów. Transformata Fouriera po obszarze pięciokątnym jest wtedy sumą transformat z trójkątów, na które został podzielony:

$$F(\chi_x, \chi_y) = C \cdot f_a \sum_{j=1}^4 \exp(i\varphi_j) \sum_{\alpha=0}^4 \iint_{\Delta_{j,\alpha}} \exp i(\chi_x u_x + \chi_y u_y) du_x du_y \quad (175)$$

gdzie $\Delta_{j,\alpha}$ jest trójkątnym obszarem numer α pięciokąta znajdującego się na $z_{\perp}=j$.

W przypadku problemu rozwiązywanego w rozdziale 1.3.2.3. całkowitym obszarem był pięciokąt regularny, podzielony na pięć przystających trójkątów. Współrzędne każdego z nich można było obliczyć poprzez obrót o wielokrotność 72° współrzędnych pierwszego trójkąta. W przypadku równania (174) pięciokąty nie są regularne. Aby można było dokonywać operacji obrotu współrzędnych, należy mu przywrócić regularność. W tym celu, za współrzędne trójkąta wyjściowego ($\alpha=0$) bierze się jego współrzędne prostopadłe. Rzutuje się je na powierzchnię fizyczną zgodnie z równaniami (152b+d) i (169), oblicza transformatę (175), następnie obraca się je o 72° , i znowu rzutuje na powierzchnię fizyczną. Dzięki takiemu zabiegowi nie trzeba ustalać położenia wszystkich wierzchołków pięciokątów na powierzchni fizycznej. Wystarczy dwa, pozostałe otrzymamy poprzez obroty współrzędnych prostopadłych i transformacje (95) przekształcające pięciokąty pomiędzy sobą. W wyniku tych operacji otrzymamy wartość czynnika strukturalnego, a więc także i natężenie, dla pików widma dyfrakcyjnego o wskaźnikach n_x, m_x, n_y, m_y .

1.3.3.4. Czynniki strukturalny dla dowolnie dekorowanego zbioru Penrose'a.

Podstawowymi jednostkami strukturalnymi zbioru Penrose'a są romby. W rozdziale 1.3.2.2. pokazaliśmy w jaki sposób wyznaczyć część powierzchni atomowej, czyli rozkład prawdopodobieństwa, w obrębie której znajdują się punkty zbioru Penrose'a symbolizujące cienki i duży romb. Dla obu typów rombów kształt rozkładu jest trójkątny. Współrzędne jego wierzchołków dla rombu 23 i 14 zebrane zostały w tabeli 1. Dla pozostałych orientacji rombów rozkłady możemy uzyskać obracając rozkłady rombów 23 i 14 o wielokrotność 72° . Każdemu wierzchołkowi odpowiadają trójkątne rozkłady znajdujące się na dwóch sąsiednich pięciokątach powierzchni atomowej. Ze względu jednak na symetrię powierzchni atomowej możemy ograniczyć się tylko do jednego trójkątnego rozkładu dla każdego rombu. Dla cienkiego i grubego rombu wybieramy więc rozkłady znajdujące się na $z_{\perp}=1$.

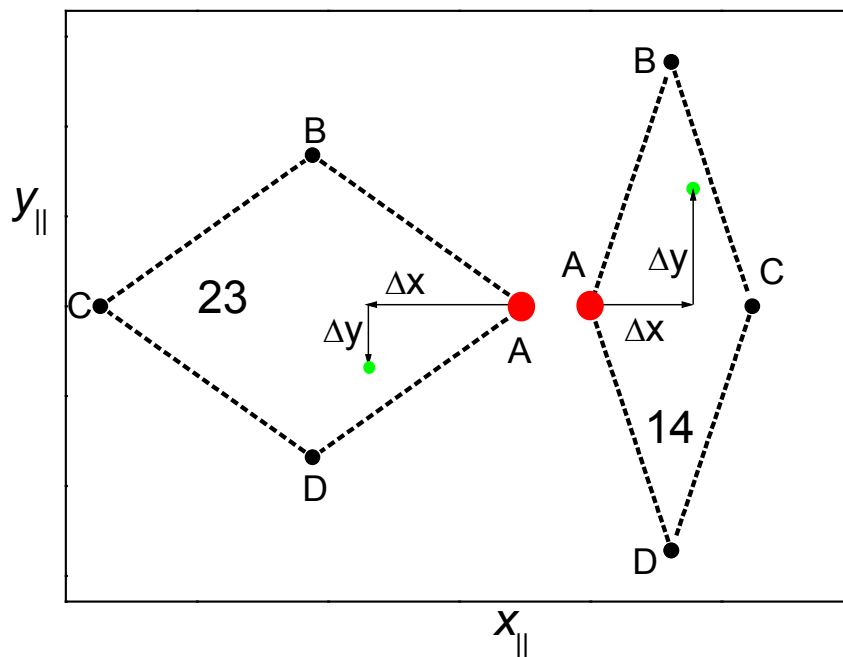
Każdy punkt powierzchni atomowej możemy przenieść na powierzchnię fizyczną, do średniej komórki elementarnej, za pomocą zależności (152b) i (152d) oraz (169). Dla wybranych bazowych wektorów falowych - (135) – wierzchołki zrzutowanych rozkładów prawdopodobieństwa grubego rombu 23 i cienkiego 14 przedstawia tabela 2:

x_{\perp}	y_{\perp}	$k_{\perp x}/k_x$	$k_{\perp y}/k_y$	u_x	u_y
L_{23}					
$2\tau \cdot c_1$	0	-1	$1/\tau^3$	-1	0
$-(\tau+1) \cdot c_1$	$(\tau-1) \cdot s_1$	-1	$1/\tau^3$	0.809	0.139
$-(\tau+1) \cdot c_1$	$-(\tau-1) \cdot s_1$	-1	$1/\tau^3$	0.809	-0.139
S_{14}					
c_1	s_1	-1	$1/\tau^3$	-0.309	0.225
$-\tau \cdot c_1$	0	-1	$1/\tau^3$	0.5	0
c_1	$-s_1$	-1	$1/\tau^3$	-0.309	-0.225

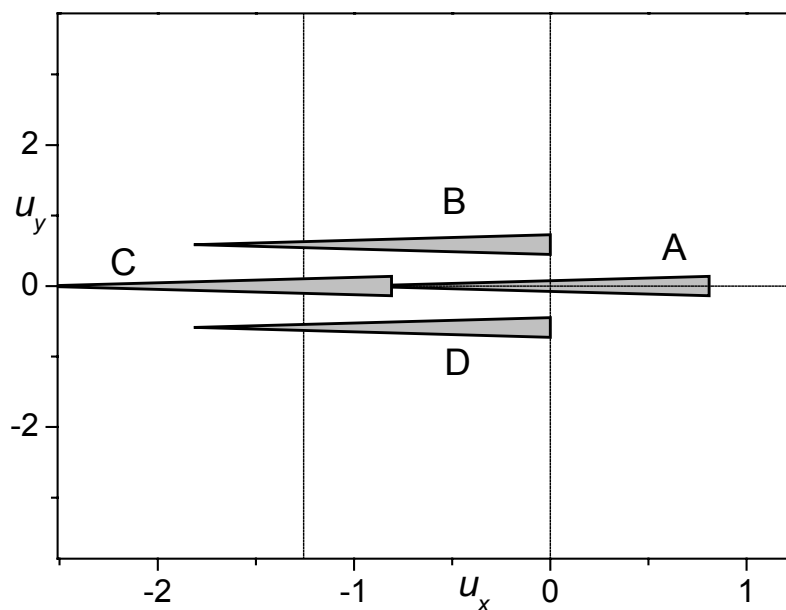
Tabela 2. Współrzędne prostopadłe i fizyczne trójkątnych rozkładów prawdopodobieństwa grubego rombu 23 i cienkiego 14.

Rozkłady opisane w tabeli 2 dotyczą wierzchołków rombów zaznaczonych czerwoną kropką na rysunku 57. W przypadku wyboru jakiegokolwiek innego punktu leżącego wewnątrz tych rombów – np. zielonego punktu z rysunku 57 o współrzędnych Δx , Δy względem wierzchołka symbolizującego romb – rozkłady należy przesunąć w obrębie

średniej komórki elementarnej na odległość równą wartości współrzędnych tego punktu: $\Delta x, \Delta y$. Jeśli zatem chcemy opisać rozkład prawdopodobieństwa wszystkich czterech wierzchołków rombów, trójkątny rozkład prawdopodobieństwa należy wstawić w czterech miejscach średniej komórki elementarnej, tak jak na rysunku 58 dla grubego rombu 23. Względne położenia kolejnych trójkątów odpowiadają względnym położeniom wierzchołków. Dla obu rombów zostały one zebrane w tabeli 3.



Rysunek 55. Dekorowanie grubego 23 i cienkiego 14 rombu. Czerwonymi kropkami zostały zaznaczone wierzchołki dla których obliczono współrzędne wierzchołków rozkładów prawdopodobieństwa – tabela 2. Zielony punkt to dowolny punkt (atom) dekorujący romby.



Rysunek 56. Rozszerzona średnia komórka elementarna i rozkład prawdopodobieństwa wszystkich czterech wierzchołków grubego rombu 23.

	Δx	Δy	p
L_{23}			
A	0	0	0.2
B	$-\tau/2$	s_1/τ	0.3
C	$-\tau$	0	0.2
D	$-\tau/2$	$-s_1/\tau$	0.3
S_{14}			
A	0	0	0.4
B	$1/2\tau$	s_1	0.1
C	$1/\tau$	0	0.4
D	$1/2\tau$	$-s_1$	0.1

Tabela 3. Położenia wszystkich wierzchołków rombów 23 i 14 względem wierzchołka symbolizującego romb – czerwony punkt na rysunku 58. W pierwszej kolumnie od prawej zaznaczono jaka część punktu należy do rombu.

Rysunek 58 przedstawia rozwiniętą średnią komórkę elementarną, tzn. położenia niektórych punktów znajdują się poza obszarem należącym do średniej komórki elementarnej. Nie stanowi to jednak problemu matematycznego, gdyż czynnik strukturalny jest funkcją okresową - każdą wartość położenia można więc powiększać o dowolną liczbę okresów. Współrzędnych położen atomów nie trzeba redukować do wartości mniejszej od stałej sieci.

Pierwsza kolumna od prawej tabeli 3 zawiera wielkość, która opisuje jaka część punktu (atomu) należy do rombu. Jeżeli punkt znajduje się wewnątrz rombu wartość p jest równa jeden – punkt leży tylko w tym jednym rombie. Jeżeli punkt leży na krawędzi, należy do dwóch rombów i $p=0.5$. Jeżeli leży w wierzchołku, p przyjmuje wartość proporcjonalną do wartości kąta tego wierzchołka. Poprawność tego rozumowania można sprawdzić także porównując pole powierzchni atomowej i łącznego pola rozkładów zajmowanych przez wszystkie atomy w rombach. Pole powierzchni małego pięciokąta, którego bok ma długość $2 \cdot s_1/\tau$, jest równe :

$$S_S = \frac{\sqrt{25 + 10\sqrt{5}}}{4} \left(\frac{2s_1}{\tau} \right)^2 \approx 2.3777$$

Całkowite pole powierzchni atomowej:

$$S_{PA} = 2(S_S + S_L) = 2S_S(1 + \tau^2) \approx 17.205$$

Całkowite pole S_C wszystkich rozkładów przy uwzględnieniu parametru p jest równe dziesięciokrotnej wartości sumy pól rozkładów cienkiego i grubego rombu:

$$S_C = 10 \cdot (1.0633 + 0.657) = 17.203 \approx S_{PA}$$

Obie wartości z dużą dokładnością są sobie równe. Parametr p poprawnie więc opisuje udział atomu w jednostce strukturalnej.

Czynnik strukturalny dla dowolnie dekorowanego układu Penrose'a jest sumą czynników strukturalnych atomów dekorujących cienki romb F_S oraz gruby romb F_L . Jeżeli tych pierwszych jest n_S a drugich n_L , to czynnik strukturalny dla zbioru Penrose'a możemy zapisać symbolicznie jako:

$$F(n_x, m_x, n_y, m_y) = \sum_{j=1}^{n_L} F_{Lj}(n_x, m_x, n_y, m_y) + \sum_{j=1}^{n_S} F_{Sj}(n_x, m_x, n_y, m_y) \quad (176)$$

Zajmijmy się czynnikiem dla j -tego atomu o współrzędnych $\Delta x_j, \Delta y_j$ dekorującego gruby romb. Wychodzimy z równania (172). Ponieważ kolejne kroki obliczeń powtarzane były kilkakrotnie, ograniczmy się teraz do opisanie jedynie tych, które się różnią od już opisanych.

Atom przesunięty jest o $\Delta x_j, \Delta y_j$. W wykładniku wzoru (172) uwzględniamy to powiększając współrzędne u i v o te wartości:

$$F_{Lj}(n_x, m_x, n_y, m_y) = f_a \cdot p_j \cdot \left[\int_0^{\lambda_{kx}} \int_0^{\lambda_{ky}} \int_0^{\lambda_{qx}} \int_0^{\lambda_{qy}} P_j(u_x, u_y, v_x, v_y) \exp(i(n_x k_x (u_x + \Delta x_j) + m_x q_x (v_x + \Delta x_j) + n_y k_y (u_y + \Delta y_j) + m_y q_y (v_y + \Delta y_j))) du_x dv_x du_y dv_y \right] \quad (177)$$

W równaniu (177) dodatkowo uwzględniliśmy parametr p_j .

Po uporządkowaniu (177), wykorzystaniu zależności $v_x(u_x)$ oraz $v_y(u_y)$ – równania (162a) i (170), oraz zastąpieniu funkcji prawdopodobieństwa $P(u_x, u_y)$ symbolem trójkątnego obszaru Δ_α , pod całką równanie (177) przyjmuje postać:

$$F_{Lj}(n_x, m_x, n_y, m_y) = C \cdot f_a \cdot p_j \cdot \left[p_j \sum_{\alpha=0}^4 \exp(i(k_x \Delta x_{j,\alpha} + k_y \Delta y_{j,\alpha})) \cdot \iint_{\Delta_{2\alpha}} \exp(i(\chi_x u_x + \chi_y u_y + \varphi_L)) du_x du_y \right] \quad (178)$$

Ze względu na symetrię rozkładu czynnik strukturalny jest równy wartości rzeczywistej zespolonego wyrażenia znajdującego się nawiasie prostokątnym. W czynniku uwzględniamy także wszystkie pozostałe cztery orientacje rombów – suma po α .

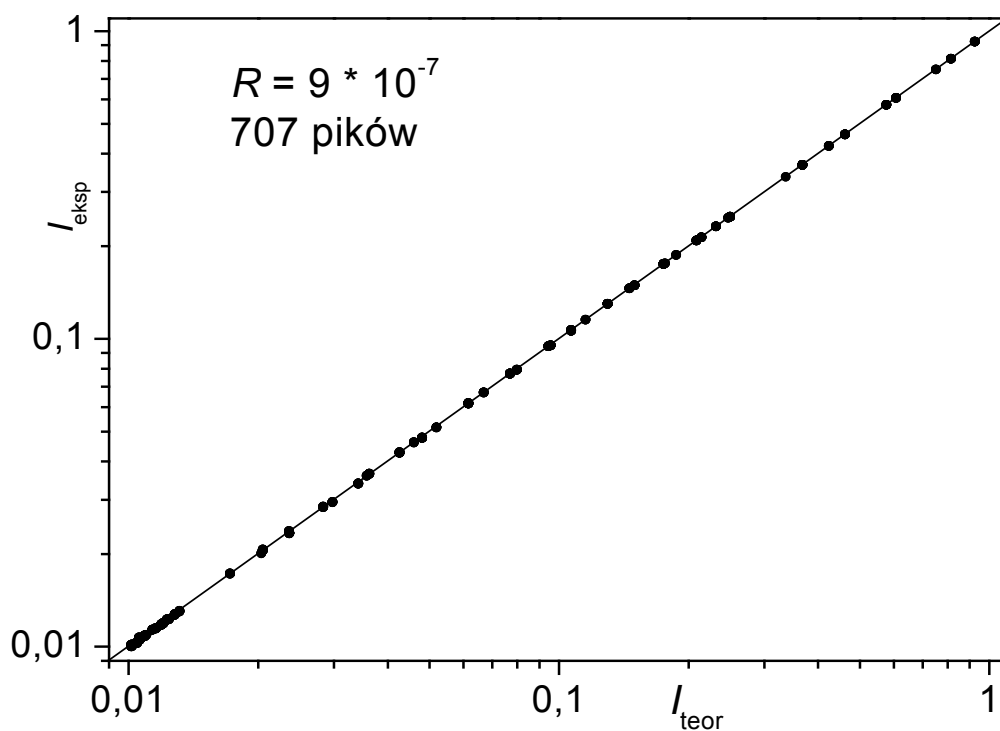
We wzorze (178) symbolicznie została uwzględniona konieczność obracania rozkładów prawdopodobieństwa o dwukrotnie większy kąt niż położenia dekorujących atomów – tzn. jeżeli przechodzimy z rombu 23 do 34 należy położenia wszystkich atomów obrócić o 72° przy jednoczesnym obrocie związanego z rombem 23 obszaru prawdopodobieństwa o 144° . Problem ten został omówiony szczegółowo w rozdziale 1.3.2.1.

Zauważmy, że wartość całki podwójnej nie zależy od współrzędnych atomu dekorującego. Ma to duże znaczenia praktyczne przy optymalizacji algorytmu programu dopasowującego położenia atomów. Dla określonego zbioru pików wystarczy policzyć te całki dla każdej orientacji grubego i cienkiego rombu jeden raz, by potem korzystać z ich wartości dla dowolnej liczby atomów dekorujących. Oznaczmy całkę po trójkątnym obszarze rozkładu prawdopodobieństwa dla grubego rombu jako $T_{L(2\alpha)}$. Równanie (178) zapisujemy jako:

$$F_{Lj}(n_x, m_x, n_y, m_y) = C \cdot f_a \cdot p_j \cdot \text{re} \left[\sum_{\alpha=0}^4 \exp(i(k_x \Delta x_{j,\alpha} + k_y \Delta y_{j,\alpha})) \cdot T_{L(2\alpha)}(n_x, m_x, n_y, m_y) \right] \quad (179)$$

Wzór (179) jest ostateczną postacią czynnika strukturalnego dla j -tego atomu dekorującego gruby romb. Dla cienkiego rombu czynnik strukturalny ma identyczną postać. Można go zastosować dla zupełnie dowolnych dekoracji obu rombów, także wtedy, gdy romby dekorowane są jedynie w wierzchołkach. W tej ostatniej sytuacji wzór (179) byłby tożsamościowo równy zależności (175) obliczonej w poprzednim rozdziale.

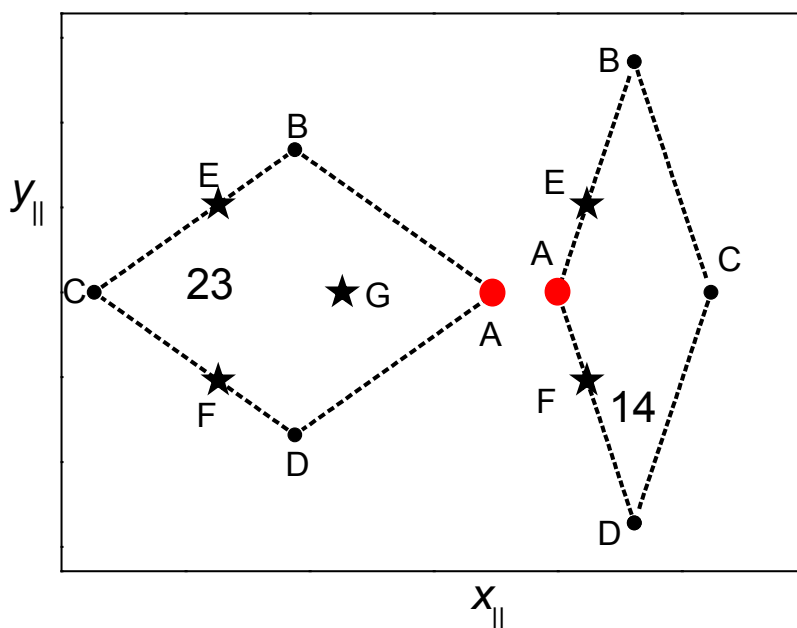
Czynnik strukturalny sprawdzamy porównując widmo „czystego” zbioru Penrose’a (dekorowanego jedynie w wierzchołkach rombów), obliczone numerycznie z klastra około 10 000 atomów, z widmem teoretycznym uzyskanym przy pomocy wzorów (179)+(176) przy dekoracji opisanej w tabeli 3. Wynik testu, w którym porównane zostało natężenie 707 pików spełniających warunki $I > 0.01 \cdot I_{max}$ oraz $|\mathbf{k}| < 50$, przedstawia rysunek 59 – wzór (179) poprawnie opisuje widmo dyfrakcyjne zbioru Penrose’a



Rysunek 57. Porównanie widma „eksperymentalnego” obliczonego numerycznie z klastra około 10 tysięcy atomów i widma teoretycznego obliczonego przy pomocy wyprowadzonego czynnika strukturalnego (179).

Drugim testem sprawdzającym poprawność czynnika strukturalnego jest dekoracja rombów zgodna z regułami podziału inflacyjnego (patrz rozdział 1.3.1) – rysunek 60 i tabela 4. Widmo dyfrakcyjne nowej dekoracji powinno być τ -krotnie przeskalowanym widmem „czystego” zbioru Penrose’a.

Ważne przy tej dekoracji jest, by nie pomylić dekorowanych krawędzi rombów. Umieszczenie punktów E i F grubego rombu na krawędziach AB i DA doprowadza do powstania zupełnie innego widma, niż przy dekoracji takiej jak na rysunku 60 – patrz reguły przylegania rombów.

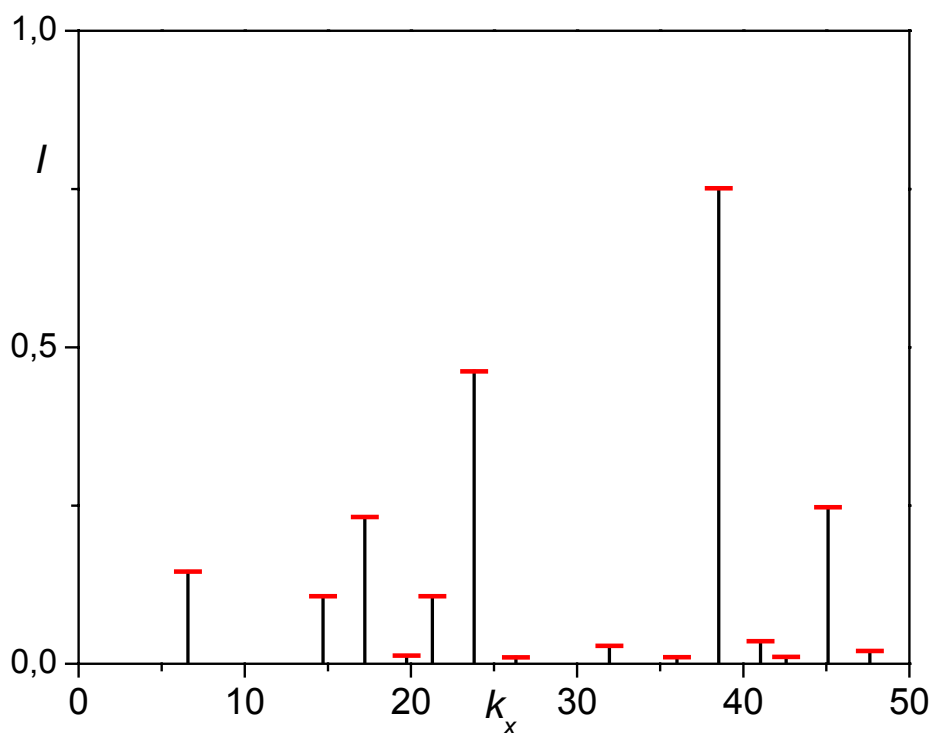


Rysunek 58. Dekoracja rombów zgodnie z regułami podziału inflacyjnego. Nowe punkty zaznaczone gwiazdkami.

	Δx	Δy	p
L_{23}			
E	$-\tau+0.5$	s_1/τ^2	0.5
F	$-\tau+0.5$	$-s_1/\tau^2$	0.5
G	$-1/\tau$	0	1.0
S_{14}			
E	0	s_1/τ^2	0.5
F	$1/2\tau$	$-s_1/\tau^2$	0.5

Tabela 4. Położenia nowych punktów dekorujących romby z rysunku 60.

Wynik testu przedstawia rysunek 61, na którym znajduje się widmo dyfrakcyjne wzdłuż kierunku k_x dla „czystego” Penrose’a (czarne pikiki) oraz przeskalowane $(1/\tau)$ -krotnie widmo zbioru Penrose’a udekorowanego tak jak na rysunku 60 (czerwone kreseczki nad pikami). Zgodnie z przewidywaniami, pomiędzy widmami nie ma żadnej różnicy.



Rysunek 59. Porównanie kierunku k_x widma „czystego” zbioru Penrose’a – czarne piki, z przeskalowanym $(1/\tau)$ -krotnie widmem zbioru Penrose’a udekorowanym tak, jak na rysunku 61 – czerwone kreseczki nad pikami.

Podsumowanie.

Metoda statystyczna posługuje się rozkładem prawdopodobieństwa do opisu strukturalnego badanego układu atomów. W odróżnieniu od metody „cut-and-project”, która opisuje strukturę jako całość, w metodzie statystycznej wyróżnia się dwie jednostki strukturalne: gruby i cienki romb. Ich dekorację powieliła się przy pomocy rozkładu statystycznego na całą strukturę. Nie ma więc problemu z wieloznacznością przy przypisywaniu rozkładów prawdopodobieństwa do atomów.

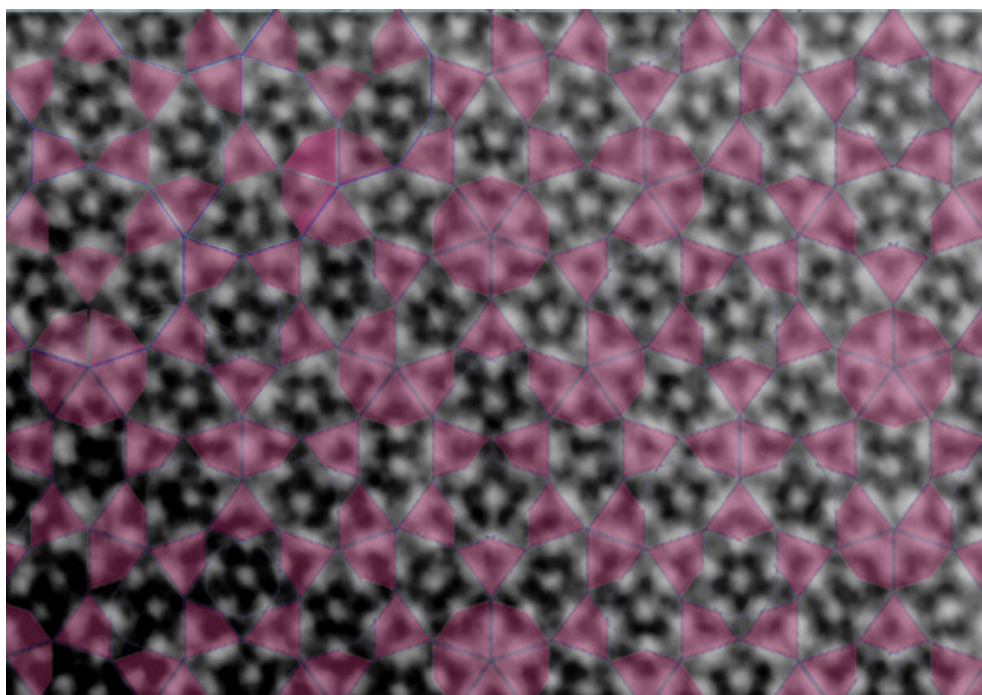
Metoda statystyczna jest w pełni równoważna metodzie „cut-and-project” w przypadku idealnej struktury Penrose’a. W przypadku rzeczywistych struktur, metoda statystyczna uzupełnia braki metody „cut-and-project”. Ponieważ bada położenia atomów jedynie w przestrzeni fizycznej, bez trudu można uwzględnić zjawiska dynamiczne, które także zachodzą tylko w przestrzeni fizycznej. Nie zakłada ona także żadnego sztywnego układu punktów do wypełnienia. Położenia atomów można, podczas dopasowywania struktury, zmieniać.

Czynnik strukturalny wyprowadzony przy pomocy metody statystycznej w pełni opisuje widmo dowolnie dekorowanego zbioru Penrose’a.

1.3.4. Klastry.

Odkryty w 1996 roku przez Petrę Gummelt [14] klaster szybko znalazł zastosowanie w krystalografii kwazikryształów. Choć już tego samego roku – 1996 - Hyeong-Chai udowodnił, że pokrycie klastrem płaszczyzny prowadzi do tego samego układu węzłów, co pokrycie rombami, a to w praktyce oznacza pełną odpowiedniość obu podejść, fizycy bardzo szybko zaadaptowali w badaniach nową jednostkę strukturalną. Własności geometryczne klastrow były bowiem znacznie bardziej „fizyczne” niż rombów:

- romby to dwie różne jednostki strukturalne; klaster jest jeden – znacznie prościej jest określić stabilność układu; jego energię itd., gdy ma się do czynienia z tylko jedną, prawie symetryczną jednostką strukturalną.
- ułożenie rombów wymaga stosowania skomplikowanych reguł przylegania, które nie mają uzasadnienia fizycznego, natomiast klaster wymaga uwzględnienia jedynie reguł przekrywania, które interpretuje się jako współdzielenie atomów przez jednostki strukturalne,
- klastry są o wiele łatwiejsze do odszukania i opisania na zdjęciach z mikroskopu elektronowego od rombów, które nie zawsze są na nich widoczne – rysunek 62.



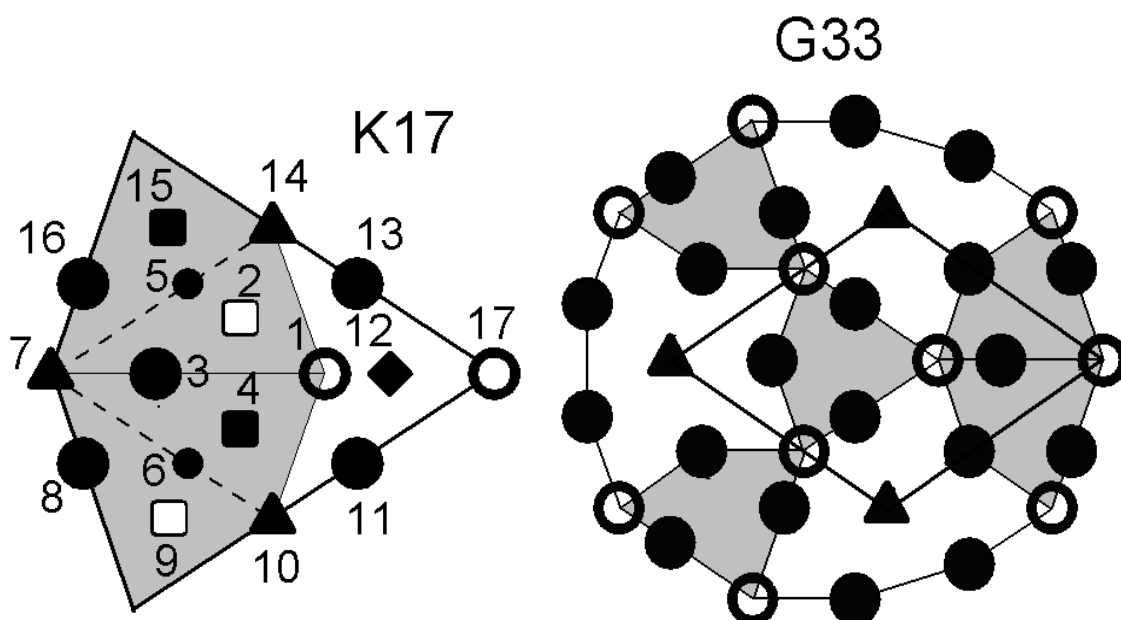
Rysunek 60. Powierzchnia próbki $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ – zdjęcie z mikroskopu elektronowego uzyskana przez Saitoh [18]. Ułożenie atomów jest prawie idealnie zgodne z pokryciem powierzchni przez Klastry.

Pomimo znacznych różnic w fizycznej interpretacji własności rombów i klastrów, pomiędzy oboma sposobami pokrycia płaszczyzny istnieje ścisły związek, który warto wykorzystać, by zbadać własności klastrów.

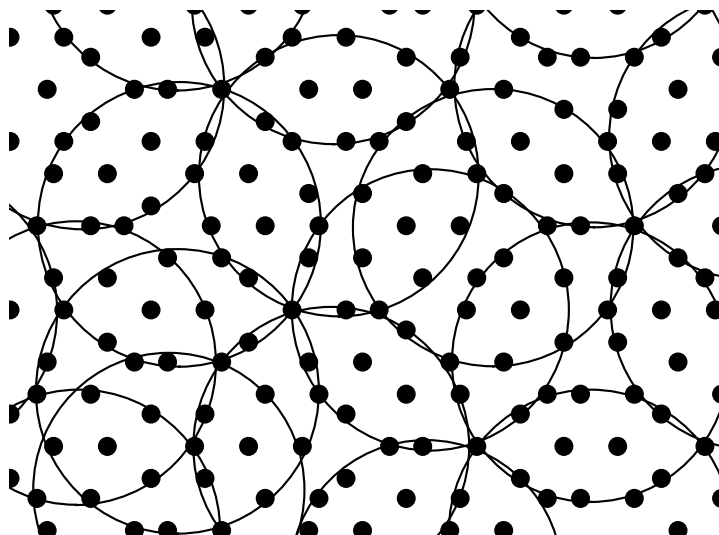
W rozdziale zostanie zaprezentowany klastrowy model zbioru Penrose'a. Obok znanego klastra Gummelt, w skrócie G33, wprowadzona zostanie nowa rodzina klastrów-latawców: cztero-, siedmio- i siedemnastoatomowy klaster K4, K7 i K17. Analiza statystyczna i wielowymiarowa pozwoli nam zrozumieć reguły przekrywania, obliczyć współczynnik pokrycia płaszczyzny przez klastry, a także pozwoli określić liczbę niezależnych atomów, którymi można udekorować klaster. Na koniec, bazując na pełnej zgodności geometrycznej pomiędzy rombami i klastrami, dla tych ostatnich zostanie wyprowadzony czynnik strukturalny umożliwiający dopasowanie struktury w nieco inny sposób niż miało to miejsce w przypadku podejścia „cut-and-project” czy statystycznego.

1.3.4.1. Charakterystyka geometryczna klastrów.

Klaster Petry Gummelt (G33) składa się z 33 atomów ułożonych w kolistą figurę o promieniu 5.044. Atomy wypełniające klaster leżą w węzłach zbioru Penrose'a, którego najmniejsze romby mają boki o długości równej jedności. Szkieletem klastra jest gruby romb udekorowany w miejscach drugiego podziału inflacyjnego – rysunek 63 po prawej stronie. Zbiór Penrose'a można wypełnić więc klastrami poprzez zastąpienie klastrem każdego grubego rombu. Obszar klastra G33 otaczający grubego, leżącego w jego centrum, romb przekrywa wszystkie inne romby znajdujące się w sąsiedztwie tego grubego rombu. Obszar ten jest dość duży, wobec tego klastry G33 znacznie się nawzajem przekrywają. Petra Gummelt wykazała, że w obrębie G33 jest pięć obszarów, które mogą się wzajemnie przekrywać w różnie zorientowanych klastrach – są to szare obszary na rysunku 63. Z tego płynnie oczywisty wniosek, iż jeden klaster G33 może być przykryty aż przez pięć innych klastrów. Fragment zbioru Penrose'a pokryty klastrami G33 przedstawia rysunek 64. Widać na nim, że większość obszaru przekryta jest przez trzy, a nawet cztery klastry. W następnym rozdziale wykażemy, iż współczynnik pokrycia płaszczyzny przez G33 wynosi aż 2.98, co oznacza, że każdy punkt zbioru Penrose'a należy średnio aż do 3 klastrów.



Rysunek 61. Budowa klastrów: G33 i K17 oraz reguły przykrywania.



Rysunek 62. Fragment zbioru Penrose'a pokryty klastrami G33.

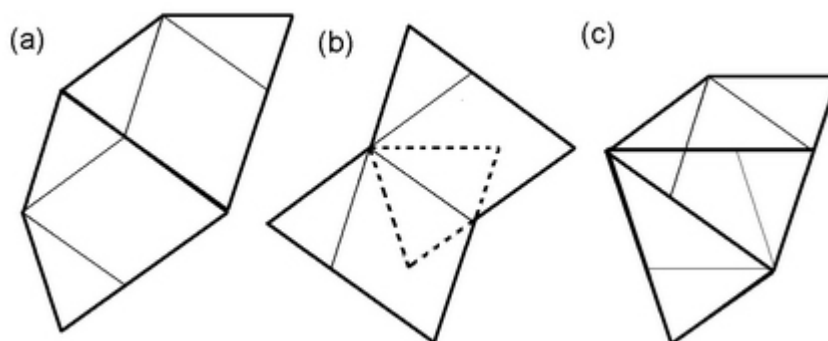
Tak wysoki współczynnik pokrycia przekłada się na niewielką liczbę typów atomów, jakimi można G33 udekorować. Analiza wielowymiarowa oraz, niezależnie, analiza symetrii klastra i obszarów przekrywanych, szczegółowo omówiona dla klastra K17 w następnym rozdziale, doprowadza do wniosku, że G33 może być udekorowany jedynie trzema rodzajami atomów, których koncentracja układu się w proporcji: 27.6 : 10.6 : 61.8. Te trzy typy atomów zostały schematycznie zaznaczone na rysunku 63 w postaci różnych symboli dekorujących atomów - szczegóły znajdują się w tabeli 5.

K17		K7		G33		K4	
Atom nr	C_{17} [%]	Atom nr	C_7 [%]	Atom nr	C_{33} [%]	Atom nr	C_4 [%]
1, 17	13.0	7, 10, 14	27.6	1, 5, 6, 17, 19, 22, 24, 27, 29, 32	27.6	17	27,6
5, 6	14.6						
7, 10, 14	10.6	1, 17	34.2	7, 10, 14	10.6	7, 10, 14	72,4
3, 8, 11, 13, 16	23.6			2, 3, 4, 8, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 20, 21, 23, 25 26, 28, 30, 31, 33	61.8		
12	9.0						
4, 15	14,6	5, 6	38,2				
2, 9	14,6						

Tabela 5. Podział atomów dekorujących klastry. Atomy należące do jednej grupy muszą być tego samego typu. Klaster K17 może być udekorowany siedzioma różnymi atomami, K7 i G33 – trzema, zaś K4 tylko dwoma. Numeracja atomów jest zgodna z rysunkiem 67.

Istnieje potrzeba sprawdzania, czy wysoki współczynnik pokrycia płaszczyzny przez G33 pozwala na zmniejszenie klastra poprzez usunięcie niektórych punktów, nie usuwając przy tym żadnego punktu z układu Penrose'a. Innymi słowy: przy jakiej najmniejszej liczbie punktów należących do klastra można pokryć nim każdy punkt struktury Penrose'a. W ten sposób powstał klaster-latawiec, przedstawiony na rysunku 63 (po lewej). Jest to najmniejszy klaster jakim można pokryć zbiór Penrose'a. Usunięcie z niego jakiegokolwiek punktu doprowadza do powstania luk w zbiorze Penrose'a.

Klaster K17 składa się z 17 punktów ułożonych w obszarze ograniczonym przez boki latawca – tej samej figury, za pomocą której razem ze strzałką można ułożyć zbiór Penrose'a (rozdział 1.3.1). K17 także oparty jest o szkielet grubego rombu podzielonego trójrotnie przy pomocy reguł inflacyjnych. Zbiór Penrose'a można pokryć przy jego pomocy zastępując nim, podobnie jak w przypadku G33, każdy gruby romb. Reguły przekrywania są dla niego jednak znacznie prostsze. Są konsekwencją oczywistego faktu, że żadne dwa grube romby nie przekrywają się. Strzałka, to połączenie grubego i cienkiego rombu podzielonego na pół (rys. 63 i 27). Jeśli zastąpimy każdy gruby romb zbioru Penrose'a klastrem K17, to obie połówki cienkiego rombu będą mogły albo połączyć się dając cienki romb, albo przekryją część innego grubego rombu (niczego w ten sposób nie zmieniając). Przekrycie połówki cienkiego rombu jednego klastra z grubym rombem należącym do innego klastra może nastąpić jedynie po tej samej stronie obu klastrów. Boku łączącego punkty 7-16 nie można przystawić do boku zawierającego punkty 14-17, tak, by klastry się przekryły – wtedy bowiem przekryłyby się pod różnymi kątami dwa duże romby, co nie może zdarzyć się w układzie Penrose'a. Wszystkie trzy sytuacje przedstawia rysunek 65.



Rysunek 63. Możliwe połączenia klastrów K17: (a) oraz (b) – dozwolone, (c) – niedozwolone.

Reguły przekrywania dla K17 sprowadzają się więc do konieczności dekorowania małego rombu w taki sposób, w jaki udekorowana jest ta część grubego rombu, z którym może się on przekryć. Na rysunku 63 w obszarze klastra K17 zaznaczono na szaro obszary, które muszą być w taki sam sposób udekorowane.

Znacznie mniej restrykcyjne reguły przekrywania dają znacznie większą swobodę w dekoracji klastra K17. Aby określić liczbę różnego typu atomów wystarczy skorzystać z wykazanej zależności dekoracji pomiędzy grubym i cienkim rombem oraz wykorzystać reguły przylegania boków rombów.

Klaster K17 jest udekorowany 17 atomami. Można podzielić je na 7 niezależnych grup:

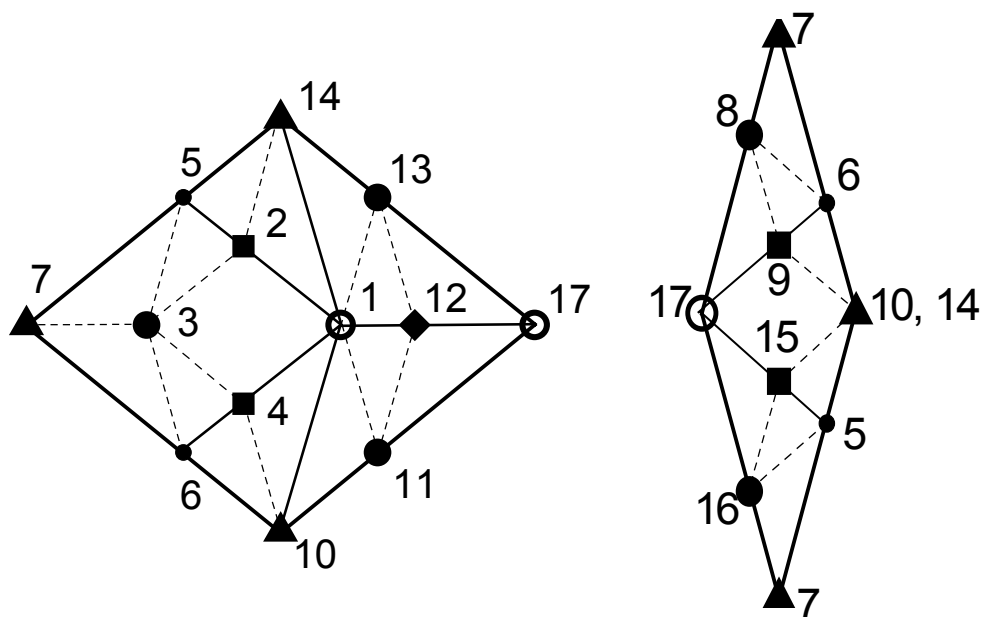
- atomy 7, 10, 14 muszą być tego samego typu – narzucają to reguły przylegania boków rombów;
- atomy 3, 8, 16 są tego samego typu ze względu na przekrywanie się tych obszarów; do tej grupy należy dodać także 13 i 11 ze względu na możliwość połączenia się boku cienkiego rombu zawierającego 7 i 16 z bokiem grubego rombu zawierającego 14-17;
- trzy niezależne pary atomów 2, 9; 15 i 9 oraz 5 i 6;
- atom w pozycji 12;
- atomy w pozycjach 1 i 17 także muszą być tego samego typu – atom 17 łączy się zawsze z wierzchołkiem cienkiego rombu, który jako jedyny na rys. 63 nie jest udekorowany. Ze względu na przekrywanie się obszarów, atom znajdujący się w nieobsadzonym wierzchołku musi pojawiać się także w pozycji 1.

Wszystkie te zależności podsumowane są w tabeli 5.

Bezpośredni związek budowy K17 z rombami skłania do wykorzystania wiedzy zdobytej w poprzednim rozdziale. Zamiast szukać nowego modelu analizy struktury przy pomocy klastrów, można dekoracje klastrów przenieść do rombów i skorzystać z wyprowadzonych już zależności dla tych ostatnich. Jedyna różnica pomiędzy obydwoma modelami sprowadzałaby się do różnej interpretacji dekoracji. Romby można udekorować dowolną liczbą atomów umieszczonych w dowolnej pozycji, klastry zaś narzucają zarówno pozycje jak i typ atomu dekorującego. Ze względów opisanych we wstępie model klastrowy jest bardziej wiarygodnym, choć model rombowy bardziej elastycznym. Jednak więzy

narzucone na pozycje i typy atomów nie są wadą modelu klastrowego, a raczej wskazówką gdzie szukać atomów w rombach i jakie zależności muszą występować pomiędzy ich rodzajami.

Romby udekorowane zgodnie z dekoracją klastra K17 przedstawione są na rysunku 66. Jediną różnicą jest założenie symetrii rombów, tj. typ atomu 2 jest tutaj taki, jak typ atomu 4. Należy zauważyć, że atom 17 z K17 należy wstawić do nieobsadzonego węzła cienkiego rombu. Choć oba wierzchołki „17” rombów także zawsze się łączą ze sobą, w rombach nie można pozostawić pustego wierzchołka. Do obliczeń bierze się bowiem jedynie tę „część” atomu, która leży wewnątrz jednostki strukturalnej. W klastrach, w których najważniejszą rolę pełnią reguły przekrywania, nie ma konieczności zliczania atomów znajdujących się wewnątrz jednostki strukturalnej. Niezależnie bowiem ile klastrow się przekryje, w sumie na płaszczyźnie, w danym miejscu, istnieją i tak tylko jeden atom.



Rysunek 64. Dekoracja rombów zgodnie z dekoracją klastra K17.

Przejdźcie do układu rombowego umożliwia w prosty sposób obliczenie koncentracji dowolnego atomu, tj. jego udziału w całkowitej liczbie atomów zbioru Penrose'a. Koncentrację definiujemy jako liczbę atomów j -tego atomu N_j do liczby wszystkich atomów w zbiorze Penrose'a N . Jeśli gruby romb udekorowany jest n_L atomami, a cienki n_S , to wszystkich atomów jest $N_S \cdot (n_S + \tau \cdot n_L)$; gdzie N_S to liczba cienkich rombów w zbiorze. Liczbę atomów j -tego rodzaju obliczamy jako sumę atomów tego rodzaju dekorujących cienki romb $N_S \cdot n_{Sj}$ i gruby romb $N_S \cdot n_{Lj} \cdot \tau$ (grubych rombów jest τ -krotnie więcej niż cienkich):

$$c_j = \frac{N_j}{N} = \frac{N_j}{N_S + N_L} = \frac{n_{Sj} + \tau \cdot n_{Lj}}{n_S + \tau \cdot n_L} \quad (179)$$

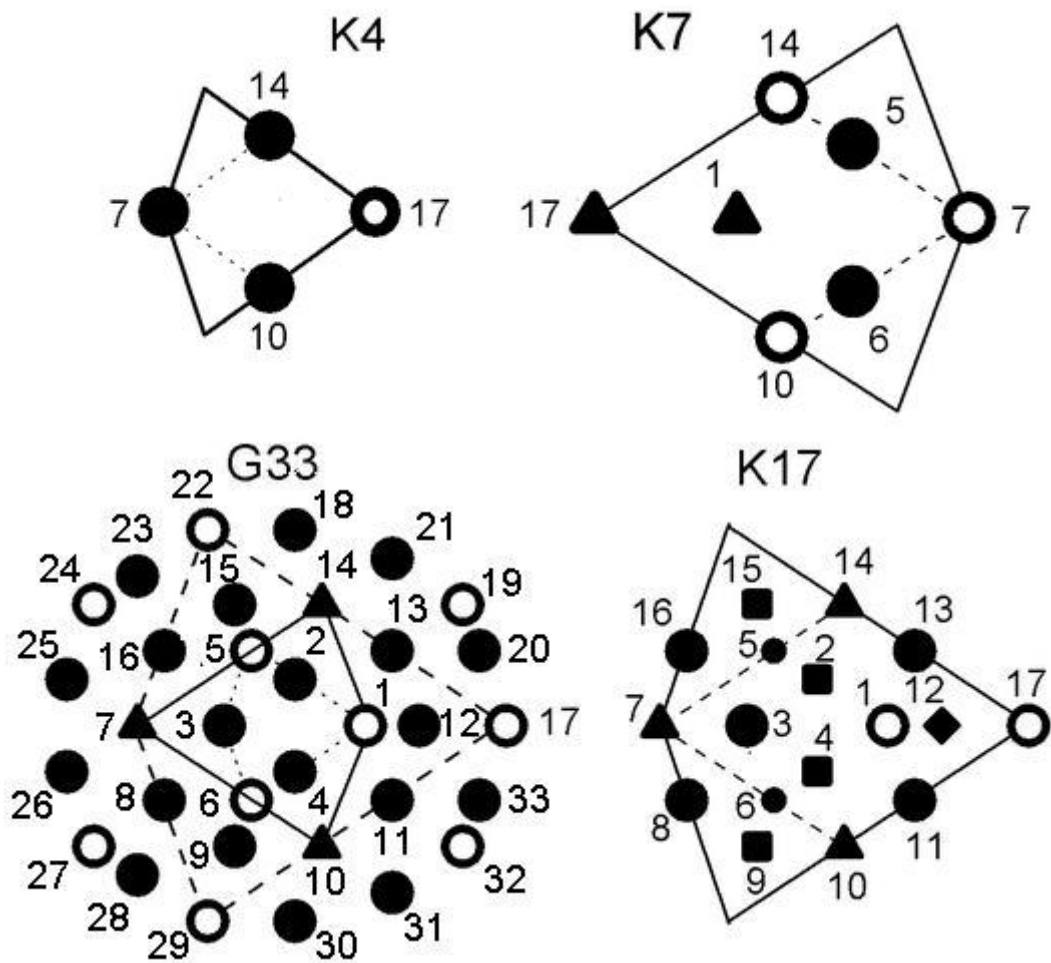
Wykonajmy przykładowe obliczenia dla atomu nr 17 klastra K17. Mianownik (179) w tym przypadku jest równy: $8 \cdot \tau + 5$ (gdyż w grubym rombie jest 5 (wnętrze rombu) + $4 \cdot 0.5$ (krawędzie) + $2 \cdot 0.2 + 2 \cdot 0.3$ (wierzchołki) = 8 atomów, a w cienkim: 2 (wnętrze) + $4 \cdot 0.5$ (boki) + $2 \cdot 0.1 + 2 \cdot 0.4$ = 5 atomów). Liczba atomów z pozycji 17 jest równa 1.2 dla grubego rombu i 0.4 dla cienkiego. Koncentracja atomów typu „17” w klastrze K17 jest więc równa:

$$c_{17} = \frac{1.2 \cdot \tau + 0.4}{8 \cdot \tau + 5} \approx 13.0\%$$

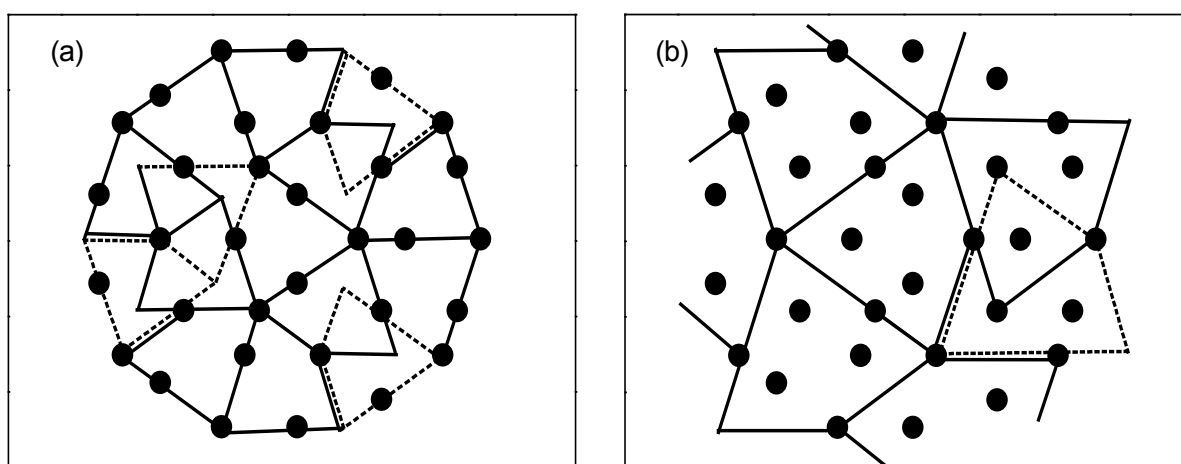
Obliczenia koncentracji dla pozostałych atomów tego klastra zebrane są w tabeli 5.

Klaster K17 oparty jest o gruby romb trzykrotnie podzielony regułami inflacyjnymi. Romb jednak może być udekorowany w zupełnie dowolny sposób, dlatego bez trudu można utworzyć klaster-latawiec powstały po jednokrotnym podziale inflacyjnym rombów. W ten sposób otrzymamy siedmioatomowy klaster K7 przedstawiony na rysunku 67. Jest on τ -krotnie mniejszy od K17. Stosują się do niego te same reguły przekrywania, co do K17. Wynika z nich, że K7 można udekorować trzema różnymi atomami, których koncentracja układu się w proporcji 28:34:38 (szczegóły w tabeli 5). Klaster ten można także utworzyć bezpośrednio z K17 usuwając z tego ostatniego atomy 2, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 12, 13 i 15. Jeżeli dodatkowo wzajemne położenia pozostałych atomów przeskalujemy $1/\tau$ -krotnie, otrzymamy K7. Klaster K7 możemy także przestawić jako część klastra K17. Wzajemne ułożenie klastrów K17 oraz K7 na tle G33 przedstawione jest na rysunku 67. Klasterem K7 można pokryć zbiór Penrose'a, co pokazuje rysunek 68(b), na którym klaster G33 wypełniony jest klastrami K7.

Gdy kształtem latawca ograniczymy gruby romb udekorowany jedynie w wierzchołkach, to powstanie klaster czteroatomowy K4. Liczba niezależnych typów atomów jest dla niego taka sama jak dla grubego rombu. Można go udekorować jedynie dwoma różnymi atomami o koncentracji 72:28. Wypełnienie fragmentu płaszczyzny klastrami K4 pokazuje rysunek 68(a), a wzajemne zależności geometryczne wszystkich klastrów - rys. 67.



Rysunek 65. Klaster K4, K7, K17 i G33. Różne symbole oznaczają różne typy atomów. Klaster G33 zestawiony jest z pozostałymi klastrami, by wskazać zależność budowy zachodzącą pomiędzy nimi.



Rysunek 66. Wypełnienie klastra G33 klastrami K4 – (a) – oraz K7 (b).

1.3.4.2. Rozkład statystyczny położenia atomów klastra.

Chcąc wykorzystać klastery jako jednostkę strukturalną musimy znaleźć jego rozkład położenia w zbiorze Penrose'a. Podobnie jak to miało miejsce dla rombów, kształt rozkładu będziemy szukać w przestrzeni prostopadłej – na powierzchni atomowej. Jego rzut na powierzchnię fizyczną da nam poszukiwany rozkład położenia klastrow.

Budowa wszystkich analizowanych klastrow oparta jest o szkielet grubego rombu. Wypełnienie zbioru Penrose'a klastrami sprowadza się do zastąpienia każdego grubego rombu klastrem. Należy się wobec tego spodziewać, że rozkład położenia klastrow musi być taki sam jak rozkład położenia grubych rombów.

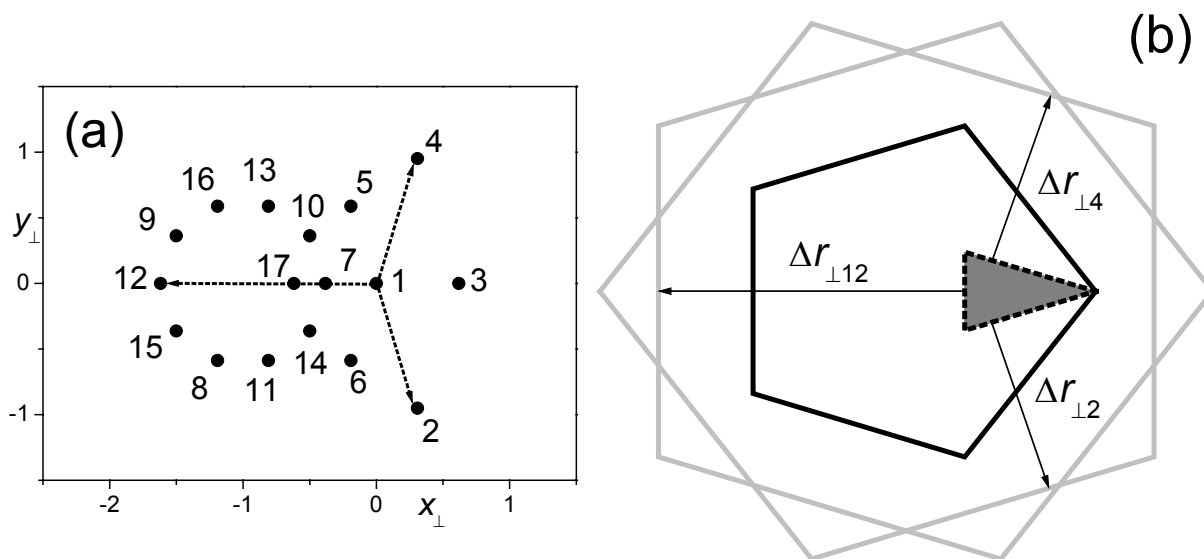
Analizę rozpoczniemy od klastrow G33 i K17. Centralną częścią obu tych klastrow jest gruby romb dwukrotnie podzielony regułami inflacyjnymi. Rozkład prawdopodobieństwa położenia w obrębie zbioru Penrose'a zarówno G33, jak i K17 musi być wobec tego identyczny. Ponieważ K17 ma mniej atomów od G33, wykorzystajmy go do wyznaczenia poszukiwanego rozkładu.

Przyjmijmy oznaczenia wszystkich punktów K17 jak na rysunku 67. Zapisujemy położenia wszystkich 17-tu punktów względem punktu o numerze jeden, zarówno w bazie kartezyjskiej 5D, jak i w bazie przestrzeni prostopadłej i fizycznej – szczegóły zawarte są w tabeli 6. Składowa z_{\perp} narzuca na rozkład punktów „1”, by znajdował się na $z_{\perp}=1$.

nr	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δr_5	Δx_{\parallel}	$s_1 \cdot \Delta y_{\parallel}$	Δx_{\perp}	$s_1 \cdot \Delta y_{\perp}$	Δz_{\perp}	typ klastra
7	0	1	1	0	-1	$-\tau^2$	0	$\tau-2$	0	1	K4
10	0	0	1	1	0	-0,5	$-\tau$	-0,5	$2-\tau$	2	
14	1	1	0	0	0	-0,5	τ	-0,5	$\tau-2$	2	
17	1	0	0	1	1	τ	0	$1-\tau$	0	3	
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	K17
5	1	1	1	0	0	$-\tau^2/2$	1	$-1/(2 \cdot \tau^2)$	$\tau-1$	3	
6	0	1	1	1	0	$-\tau^2/2$	-1	$-1/(2 \cdot \tau^2)$	$1-\tau$	3	
2	0	1	0	0	0	$-\tau/2$	$\tau-1$	$1/(2 \cdot \tau)$	-1	1	
3	0	1	1	0	0	$-\tau$	0	$\tau-1$	0	2	
8	0	1	1	1	-1	$-\tau^2/2 - 1$	-1	$-1/(2 \cdot \tau^2) - 1$	$1-\tau$	2	
9	0	0	1	1	-1	-1,5	$-\tau$	-1,5	$2-\tau$	1	
11	0	0	0	1	0	$1/(2 \cdot \tau)$	-1	$-\tau/2$	$1-\tau$	1	
12	1	0	0	1	0	$\tau-1$	0	$-\tau$	0	2	
13	1	0	0	0	0	$1/(2 \cdot \tau)$	1	$-\tau/2$	$\tau-1$	1	
4	0	0	1	0	0	$-\tau/2$	$1-\tau$	$1/(2 \cdot \tau)$	1	1	
15	1	1	0	0	-1	-1,5	τ	-1,5	$\tau-2$	1	
16	1	1	1	0	-1	$-\tau^2/2 - 1$	1	$-1/(2 \cdot \tau^2) - 1$	$\tau-1$	2	

Tabela 6. Położenia punktów klastra K17 względem punktu 1 tego klastra. Kolumny „typ klastra” omówione na dalszych stronach pracy.

Idea metody jest, by znaleźć na powierzchni atomowej taki obszar położenia punktu 1, z którego wektory poprowadzone w kierunku pozostałych punktów klastra byłyby w całości zawarte w obszarze powierzchni atomowej. Teoretycznie więc należałoby nałożyć na położenia punktu 1 aż 16 warunków. W praktyce jednak wystarczy sprawdzić położenia najodleglejszych punktów w przestrzeni prostopadłej. Wszystkie względne położenia w przestrzeni prostopadłej zaznaczamy na wykresie – rysunek 69 (a).



Rysunek 67. Wyznaczanie kształtu rozkładu położenia klastrów K17 dla określonej orientacji (b). Względne ułożenie punktów klastra K17 w przestrzeni prostopadłej (a)

Najbardziej odległymi punktami od „1” w przestrzeni prostopadłej są punkty numer 4, 2, 12 oraz 3. Ten ostatni jednak nie może narzucać żadnych ograniczeń – znajduje się w odległości $\Delta x_{\perp} = \tau - 1$ od punktu 1 na pięciokącie $z_{\perp} = 3$, więc dokładnie w odległości w jakiej znajdują się względem siebie wierzchołki obu pięciokątów (tj. $z_{\perp} = 3$ i $z_{\perp} = 1$). Pozostałe trzy odległości używamy do ograniczenia powierzchni małego pięciokąta – rysunek 69 (b). W wyniku, otrzymujemy trójkątny rozkład, którego współrzędne wierzchołków zapisane w notacji $(x_{\perp}, y_{\perp}, z_{\perp})$ są równe:

$$(1, 0, 1); \quad (\frac{1}{2} \cdot (\tau - 1), s_1 / \tau^3, 1); \quad (\frac{1}{2} \cdot (\tau - 1), -s_1 / \tau^3, 1) \quad (180)$$

Pole tego trójkąta jest równe:

$$P_{K17} = \frac{1}{2} \cdot (7 \cdot \tau - 11) \cdot (\tau + 2)^{1/2} \approx 0.1551 \quad (181)$$

Warto zauważyć, że rozkład klastra K17 jest trójkątem podobnym do rozkładu uzyskanego dla grubych rombów. Rozkład K17 ma wymiary τ^2 -krotnie mniejsze – porównanie wzoru (180) z tabelą 1.

Ustalenie samego rozkładu prawdopodobieństwa, w przypadku klastrów, jest niewystarczające do obliczenia czynnika strukturalnego. Klastry przekrywają się nawzajem. Atomy z kilku klastrów zajmują to same miejsce na płaszczyźnie. Nieuwzględnienie przekrywania, doprowadziłoby do wzięcia do transformaty Fouriera większej liczby atomów niż jest w rzeczywistości. W przypadku modelu rombowego, atomy z różnych rombów także nachodziły na siebie. Różnica polega jednak na tym, że w przypadku rombów jedynie boki i wierzchołki mogły być wspólne. W takim wypadku wystarczającym było uwzględnienie jedynie części atomu w jednostce strukturalnej równej części kąta pełnego stowarzyszonego z danym wierzchołkiem, w którym atom się znajdował. Niezależnie od liczby rombów, suma kątów łączących się wierzchołków jest zawsze równa 2π . Daje to gwarancję, że każdy atom zliczany jest jednokrotnie. W przypadku klastrów, większość atomów leży wewnątrz granicy klastra. Gdyby je traktować tak jak atomy rombów, należałoby im przypisać „wagę” równą jeden. Tak zrobić jednak nie można ze względu na przekrywanie się klastrów. Każdy atom zbioru Penrose’a może należeć jednocześnie do kilku klastrów. Gdyby w każdym miał wagę równą jeden, to w czynniku strukturalnym zostałyby zliczony tyle razy, w ilu klastrach jednocześnie się znajduje. Niepowodzeniem kończy się także próba przypisanie wagi do atomu na podstawie liczby nakładających się w jego pozycji klastrów. Ten sam atom bowiem może przekrywać się na różne sposoby: w jednej konfiguracji leży w dwóch klastrach, a w innej np. w trzech.

By móc ocenić średnią liczbę atomów leżących w każdej pozycji klastra oblicza się tzw. współczynnik pokrycia δ . Definiujemy go jako stosunek łącznego pola rozkładów P_Δ wszystkich N atomów dekorujących klastry we wszystkich 10 orientacjach do pola powierzchni atomowej $P_{PA} \approx 17.205$:

$$\delta = \frac{10 \cdot N \cdot P_\Delta}{P_{PA}} \approx \frac{N \cdot P_\Delta}{1.7205} \quad (182)$$

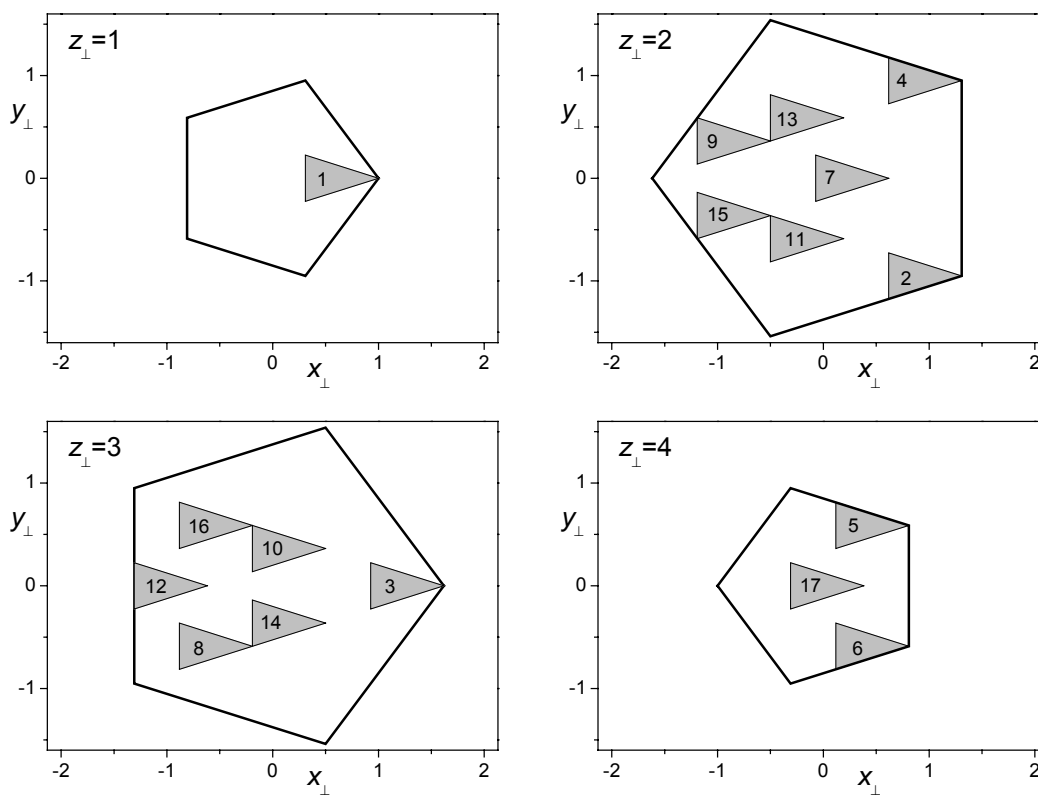
Dla klastra G33 mamy 33 atomy. Całkowity obszar rozkładów prawdopodobieństwa związanych a nimi jest równy: $33 \cdot 0.1551 = 5.1183$, więc współczynnik pokrycia jest równy:

$$\delta_{G33} = \frac{5.1183}{1.7205} \approx 2.98 \quad (183)$$

zaś dla klastra K17:
$$\delta_{K17} = \frac{17 \cdot 0.1551}{1.7205} \approx 1.53 \quad (184)$$

Każdym punkt zbioru Penrose'a należy średnio do trzech klastrów G33 lub 1.5 klastra K17. Wynik ten oznacza także, że łączne pole rozkładów prawdopodobieństwa ma większą wartość od pola powierzchni atomowej, co oczywiście, fizycznie, jest pozbawione sensu. Łączne pole wszystkich rozkładów trzeba unormować do wartości równej polu powierzchni atomowej.

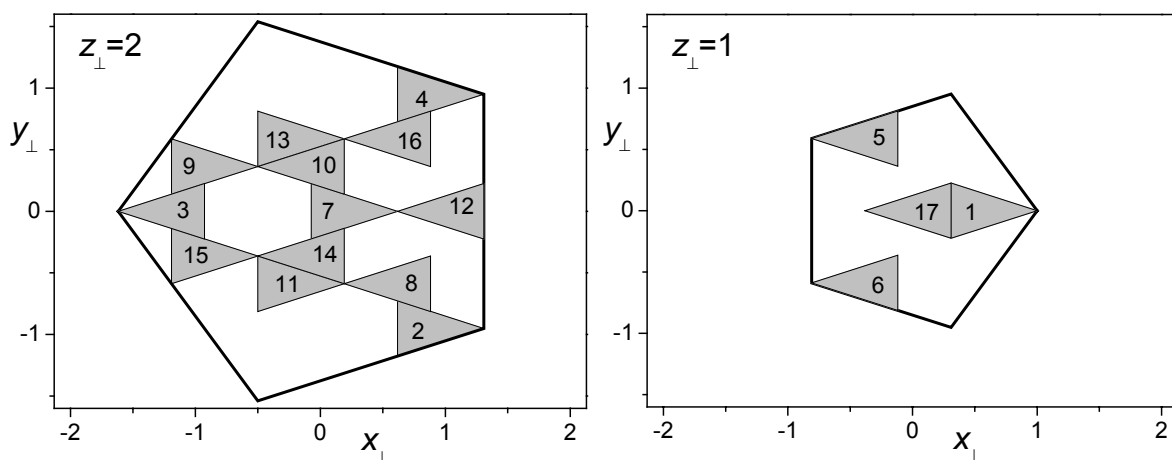
Ustalmy, które atomy przekrywają się pomiędzy sobą. Aby to zrobić rozmieścimy na powierzchni atomowej rozkłady wszystkich atomów klastra K17 – rysunek 70.



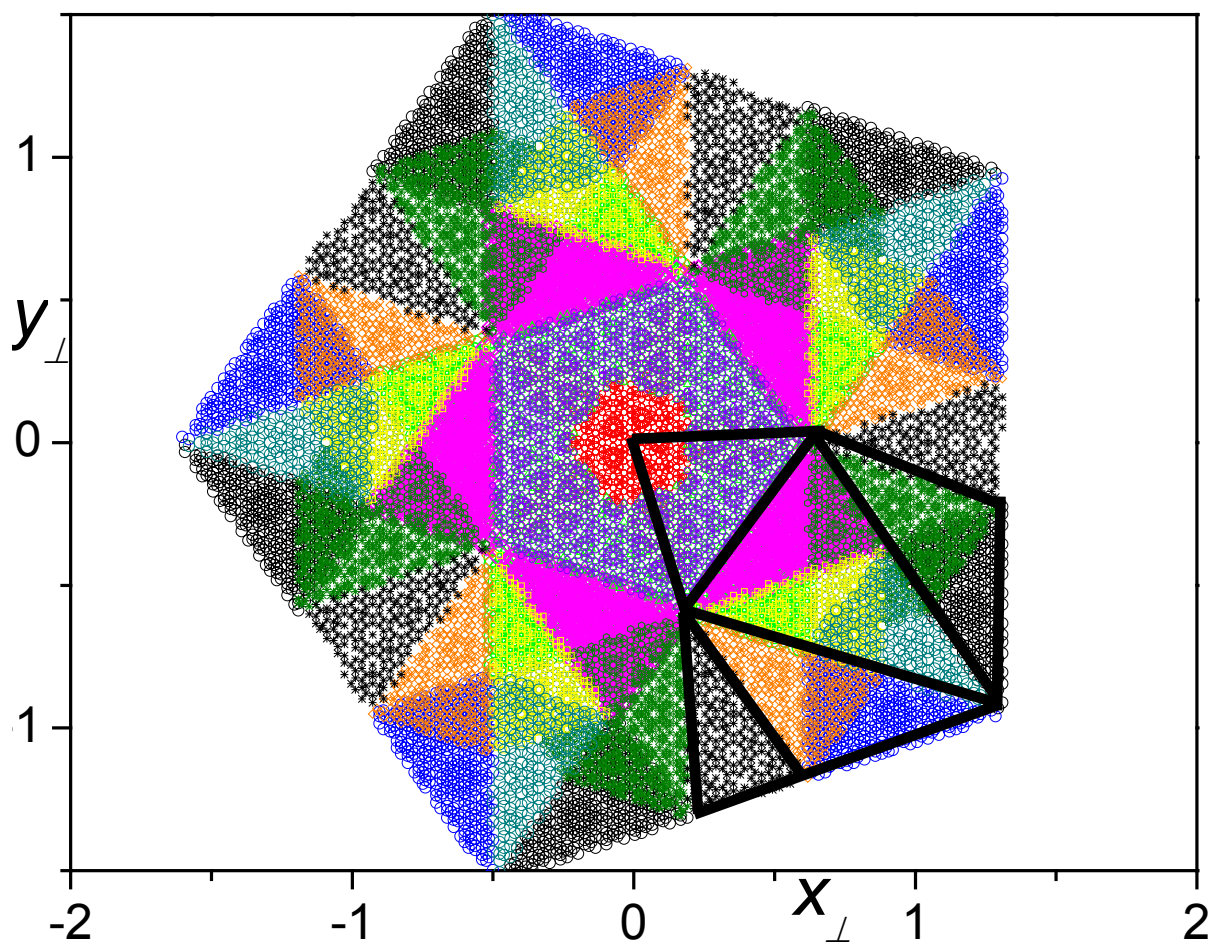
Rysunek 68. Rozmieszczenie rozkładów prawdopodobieństwa wszystkich atomów klastra K17 dla jednej orientacji.

Następnie, aby uwzględnić symetrię 180°, nakładamy obrócone o 180° obszary pięciokąta $z_{\perp}=4$ na pięciokąt $z_{\perp}=1$ i podobnie obrócone obszary $z_{\perp}=3$ na $z_{\perp}=2$. Otrzymamy układ jak na rysunku 71. Obracamy wszystkie rozkłady na obu pięciokątach 5-krotnie o kąt 72°. W wyniku otrzymamy 170 trójkątnych rozkładów nachodzących na siebie na różne sposoby. Przekrywanie rozkładów oznacza przekrywanie się atomów, a to oznacza, że atomy

ze wszystkich przekrywających się rozkładów muszą być tego samego typu. Dla pięciokąta $z_{\perp}=2$ pięciokrotny obrót rozkładów prowadzi do wyniku jak na rysunku 72.



Rysunek 69. Rozkłady prawdopodobieństwa atomów klastra K17 po uwzględnieniu symetrii 180°

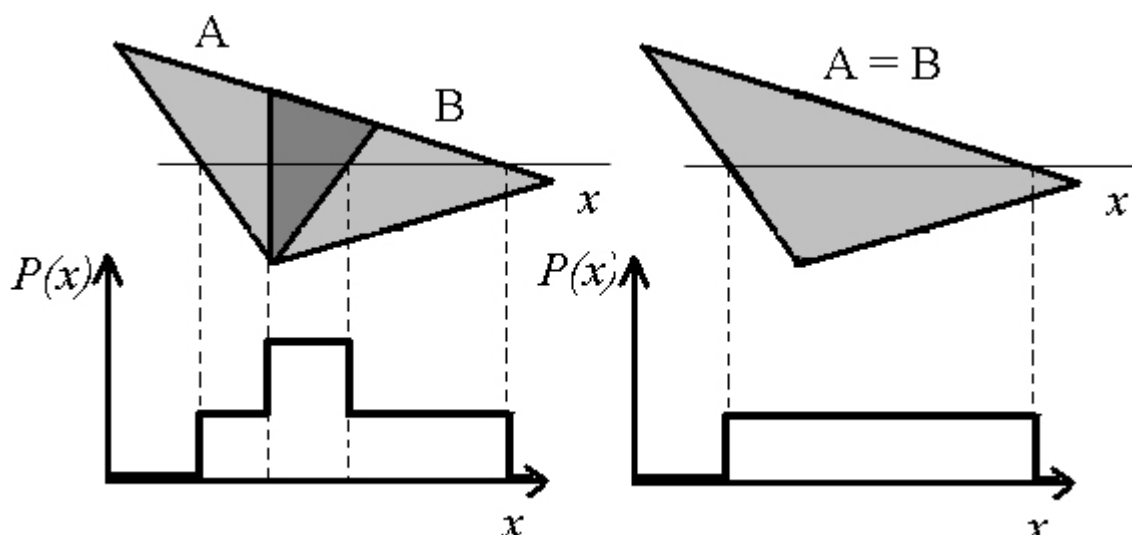


Rysunek 70. Przykrywanie się rozkładów atomów klastra K17 na pięciokącie $z_{\perp}=2$ powierzchni atomowej.

Analiza rysunku 72 prowadzi do dwóch zasadniczych wyników:

- a) Ustalenia, które atomy muszą być tego samego typu – na przykład: ciemnoniebieskie obszary (atomy 2) nachodzą na czerwone (atomy 9). Atomy 2 i 9 muszą być tego samego typu. Identyfikacja wszystkich trójkątnych obszarów z rysunku 72 doprowadza do wniosków zgodnych z otrzymanymi w poprzednim rozdziale, w którym możliwą liczbę różnych atomów dekorujących klastery K17 ustaliliśmy na podstawie przekrywania się obszarów klastrów na powierzchni fizycznej.
- b) Wyodrębnienia obszarów pięciokąta nie przykrywających się z żadnym innym. Na rysunku 72 schematycznie zaznaczone są one grubymi, czarnymi odcinkami. W obrębie tych obszarów mamy nakładające się rozkłady, nigdy jednak nie przekrywające się z rozkładami leżącymi w innych wyróżnionych obszarach pięciokąta. Każdy obszar związany jest więc z innym typem atomu.

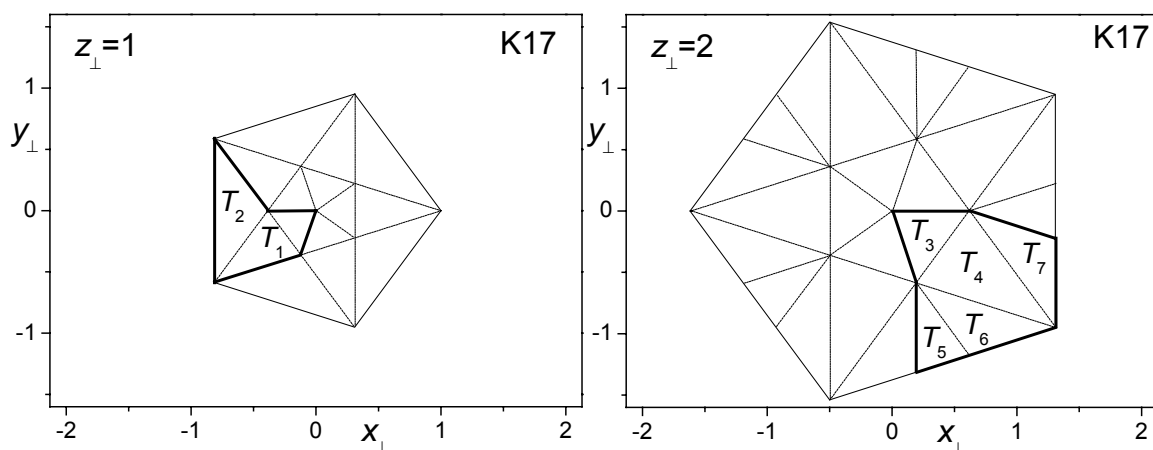
Rysunek 72 jest także wskazówką co należy zrobić dalej. Pięciokąt powierzchni atomowej opisuje jednorodną funkcję gęstości prawdopodobieństwa. Nakładające się rozkłady położenia atomów klastrów sprawiają, że pięciokąt w różnych miejscach przyjmuje różne wartości gęstości. Gęstość jest jednak podbijana sztucznie – poprzez wielokrotne zliczenie tych samych atomów. Aby, wobec tego, otrzymać poprawny rozkład położenia danego typu atomów, należy usunąć z obszaru wszystkie te jego elementy, które pochodzą z nakładania się trójkątnych obszarów rozkładów – tak by w efekcie końcowym otrzymać pięciokąt o jednorodnej na całej jego powierzchni gęstości prawdopodobieństwa. Mechanizm ilustruje rysunek 73.



Rysunek 70. Ujednolicenie wartości gęstości prawdopodobieństwa w obrębie przekrywających się obszarów.

Rozkłady dwóch atomów A i B nachodzą na siebie. Muszą być więc tego samego typu $A=B$. W obszarze, w którym rozkłady obu atomów przekrywają się, każdy atom jest zliczany podwójnie. Należy więc „zdjąć” z obszaru nadmiarowe zliczenie. Dolną część rysunku zajmują wykresy gęstości prawdopodobieństwa dla kierunku zaznaczonego czarnym odcinkiem.

Powierzchnia atomowa podzielona na ujednolicone obszary przedstawia rysunek 74. Dokładne wartości współrzędnych wszystkich wierzchołków obszarów zebrane są zaś w tabeli 7.



Rysunek 71. Ujednolicone obszary powierzchni atomowej stanowiące rozkłady prawdopodobieństwa położenia różnego typu atomów klastra K17

	Nr atomu	Wierzchołek 1	Wierzchołek 2	Wierzchołek 3	Pole	Koncentracja C ₁₇ [%]
T_{1A}	1	{0, 0}	{2·(2-τ), 0}	{2·τ-3, τ-2}	0.069	13
T_{1B}	17	{τ, 1-τ}	{2·(2-τ), 0}	{2·τ-3, τ-2}	0.155	
T_2	5, 6	{2·(2-τ), 0}	{τ, τ-1}	{τ, 1-τ}	0.251	14.6
T_3	7, 10, 14	{0, 0}	{2·(τ-1), 0}	{2-τ, 1-τ}	0.182	10.6
T_4	3, 8, 11, 13, 16	{τ+1, -1}	{2·(τ-1), 0}	{2-τ, 1-τ}	0.406	23.6
T_5	12	{2-τ, 1-τ}	{2-τ, τ-3}	{2·(τ-1), 2·(1-τ)}	0.155	9.0
T_6	2, 9	{2-τ, 1-τ}	{τ+1, -1}	{2·(τ-1), 2·(1-τ)}	0.251	14.6
T_7	4, 15	{2·(τ-1), 0}	{τ+1, 3-2·τ}	{τ+1, -1}	0.251	14.6

Tabela 7. Opis ujednoczonych obszarów powierzchni atomowej z rysunku 75.

Podział powierzchni atomowej na jednolite obszary opisujące różne atomy dekorujące klaster K17 musi spełniać dwa dodatkowe warunki:

- Wszystkie obszary powinny być trójkątne lub powinny być zapisane jako suma trójkątów – dla trójkątów potrafimy szybko policzyć transformatę Fouriera, korzystając z wyprowadzonych wzorów analitycznych Z tego powodu obszar T_1 o kształcie deltoиду został podzielona na dwa trójkąty: T_{1A} i T_{1B} .
- Suma wszystkich obszarów powinna stanowić piątą część powierzchni atomowej, tj. być związana z jedną orientacją. Dla pozostałych, rozkłady otrzymamy poprzez stosowne obroty. Takie postępowanie znacznie przyspiesza algorytm obliczający czynnik strukturalny.

Wielkość obszaru związana z określonym typem atomu jest proporcjonalna do bezwzględnej liczby tych atomów. Pozwala więc w alternatywny sposób obliczyć koncentrację danego atomu c_j – jako stosunek obszaru rozkładu prawdopodobieństwa tego atomu P_{Tj} do całkowitego obszaru powierzchni atomowej P_{PA} :

$$c_j = \frac{P_{Tj}}{P_{PA}} \quad (185)$$

Koncentracja obliczona za pomocą (185) została umieszczona w tabeli 7. Jej wartości są zgodne z obliczonymi w poprzednim rozdziale – tabela 5.

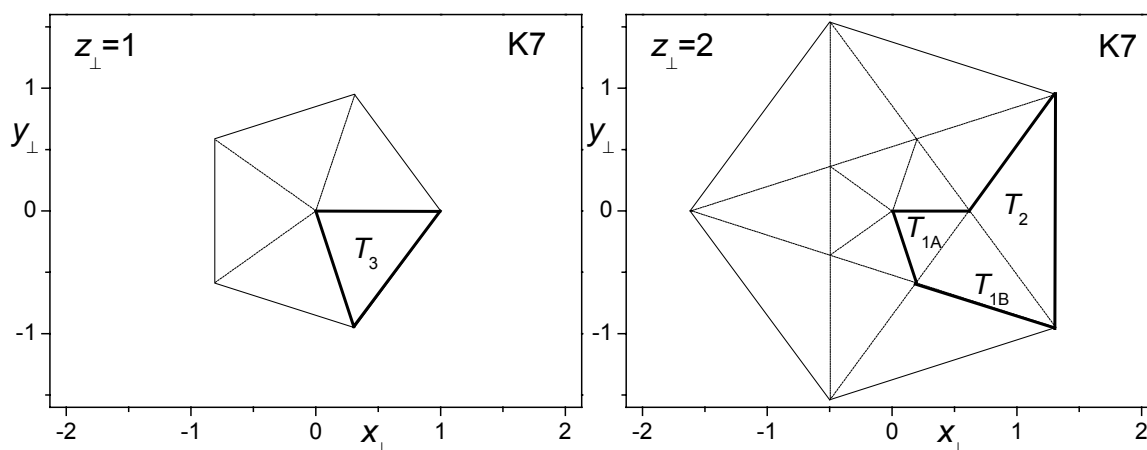
Tabela 7 wskazuje jeden atom więcej niż tabela 5. Obszary T_6 i T_7 , choć nigdy nie przekrywające się, należą do atomów leżących symetrycznie względem dłuższej przekątnej

rombu. By zachować więc symetrię budowy klastra, zakładamy, że są one także tego samego typu. W przypadku ogólnym mogą być jednak rozłączne.

Jako podsumowanie należy zauważyć, że metoda poszukiwania różnych typów atomów w klastrze oparta o analizę położenia rozkładów prawdopodobieństwa na powierzchni atomowej prowadzi do tych samych wyników, co metoda bazująca na symetrii przekrywanych obszarów. Można więc stosować je wymiennie, w zależności od tego, którym modelem – klastrowym czy rombownym – posługujemy się przy badaniu struktury kwazikryształu.

Posługując się wynikami otrzymanymi dla klastra K17 możemy bez dodatkowych obliczeń podać rozkłady prawdopodobieństwa, oraz liczbę niezależnych typów atomów dla klastra K7 i K4.

Klaster K7 jest klastrem K17 pozbawionym atomów 2, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 12, 13 i 15, a więc i obszarów z nimi związanych: T_4 , T_5 , T_6 i T_7 . Odjęcie tych obszarów od pięciokątów z rysunku 75 doprowadza do podziału powierzchni atomowej jak na rysunku 75.



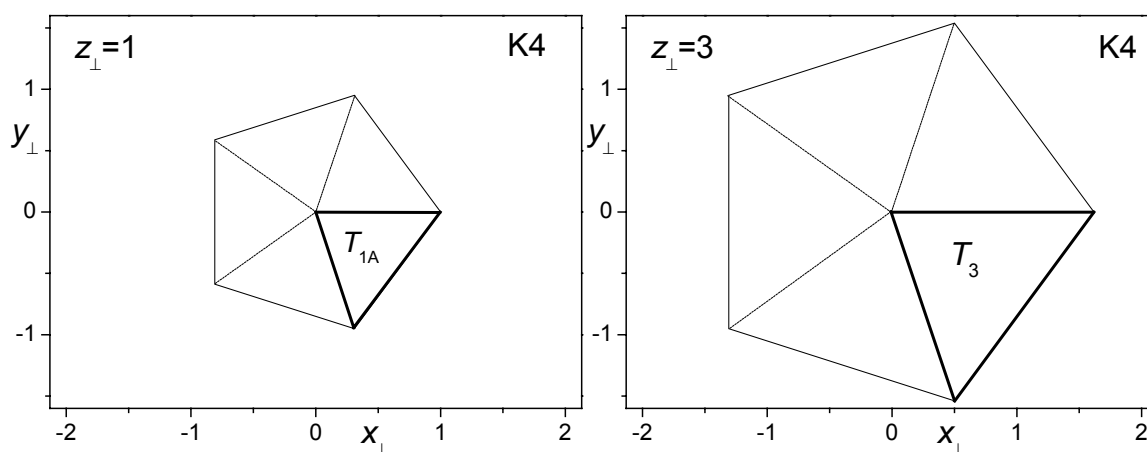
Rysunek 72. Obszary powierzchni atomowej dla różnych atomów klastra K7

Przejdźcie do klastra K4 to usunięcie dodatkowych atomów: 5, 6 oraz 1, czyli także obszarów T_2 oraz T_{1B} , co doprowadza do dwuatomowego układu, w którym jeden typ atomu zajmuje mały pięciokąt, a drugi typ duży pięciokąt – rysunek 76. Ponieważ K4 jest układem

tych samych punktów, które opisują także gruby romb „czystego” zbioru Penrose’a, wynik ten powinien być zgodny z wnioskiem dotyczącym dekoracji rombów wypływającym z analizy rombowego modelu zbioru Penrose’a. Tak też jest w rzeczywistości. Porównanie wyniku z rysunku 75 z rozdziałem 1.3.2.3. potwierdza to przypuszczenie.

Wycięcie z obszaru powierzchni atomowej trójkąta T_{1B} może wydawać się nieusprawiedliwione, gdyż obszar T_1 jest jednolity - na trójkąty został podzielony sztucznie. Wystarczy jednak spojrzeć na rysunek 71, $z_{\perp}=1$, by zrozumieć, że gdyby zostawić na nim jedynie trójkąt „17”, to po pięciokrotnym obrocie utworzyłby taki sam pięciokąt, jaki otrzymujemy przez obrót trójkąta T_{1A} .

Warto w tym miejscu zauważyć, że przejście do klastrów o mniejszej liczbie atomów jest prawie automatyczne. Bez dodatkowych obliczeń jesteśmy w stanie podać liczbę niezależnych atomów w nowych klastrach, wskazać, które atomy się przekrywają, obliczyć ich koncentrację itd. Jest tak, ponieważ klastery K7 jest ciągle klastrem K17, tyle tylko, że pozbawionym kilku atomów. Te które zostają muszą spełniać wzajemne relacje w taki sam sposób, w jaki spełniały je przed usunięciem atomów doprowadzającym klastery K17 do K7. Podobna zasada obowiązuje przy przejściu z K7 do K4.



Rysunek 73. Obszary powierzchni atomowej dla atomów klastra K4

Zależności występujące pomiędzy klastrami są powodem dla którego w tabeli 6 umieszczone zostały kolumny „typ klastra”. Choć tabela ta opisuje klastery K17, może posłużyć także do opisu przeskalowanego τ -krotnie klastra K7 i τ^2 -krotnie klastra K4. Atomy znajdujące się w pozycjach 7, 17, 10, 14 klastra K17 są także atomami klastra K4.

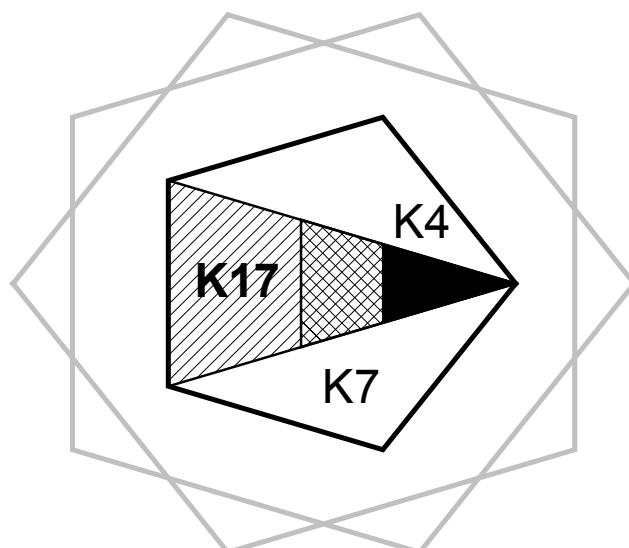
Usuwanie atomów z K17 ma pewne konsekwencje geometryczne. Po pierwsze, zwiększamy w ten sposób długość boku rombu. Przy przejściu do K7, τ -krotnie, zaś do K4, τ^2 -krotnie. Po drugie, zmniejszamy w ten sposób obszar powierzchni atomowej, co dobrze widać przy bezpośrednim porównaniu rysunków 74 i 75 lub 75 i 76. Przyczyna redukcji obszaru pięciokątów jest dość oczywista. Kolejne podziały inflacyjne wprowadzają do układu dodatkowe atomy. W każdym kolejnym kroku jest ich τ^2 -krotnie więcej niż w poprzednim. Usunięcie ich musi zredukować obszar powierzchni atomowej o ten czynnik. Z drugiej strony nowy układ atomów ciągle jest zbiorem Penrose'a, dlatego po usunięciu atomów powierzchni atomowa musi być ciągle układem czterech, τ^2 -krotnie mniejszych, pięciokątów.

Aby przy przejściu z K17 do mniejszych klastrów pracować na rombie o niezmięnionej długości boku, po usunięciu atomów musimy pozycje wszystkich pozostałych atomów przeskalować $1/\tau$ -krotnie, w przypadku klastra K7, i $1/\tau^2$ -krotnie, w przypadku K4. Dzięki temu, pięciokąty powierzchni atomowej automatycznie zwiększają się do swoich oryginalnych rozmiarów. Rysunki 75 i 76 powstały przy zachowaniu stałej długości boku rombu, dlatego wszystkie pięciokąty są tej samej wielkości, co w układzie wyjściowym – klastrze K17 – dla którego powierzchnia atomowa pokazana jest na rysunku 74.

Skalowanie obszarów powierzchni atomowej ma dwie konsekwencje.

- Pięciokąty zmieniają swoje położenie wzdłuż trzeciej składowej przestrzeni prostopadłej – na przykład pięciokąt leżący na $z_{\perp}=1$ na rysunku 75 leży na $z_{\perp}=3$ na rysunku 76. Zmniejszając jednostkę τ -krotnie, jednocześnie zmieniamy odległość między punktami w przestrzeni prostopadłej. Przykładowo, punkty 17 i 14 w klastrze K4 znajdują się w odległości $\Delta z_{\perp}=1$, podczas, gdy w klastrze K7 w odległości $\Delta z_{\perp}=2$. Ze względu jednak na symetrię powierzchni atomowej, przy obliczeniach posługujemy się jedynie pięciokątami leżącymi na $z_{\perp}=1$ i $z_{\perp}=2$. Praktycznym wnioskiem jest więc konieczność zmian położenia tych dwóch pięciokątów przy redukcji długości boku rombu τ -krotnie.
- Wielkość rozkładów prawdopodobieństwa klastra względem wielkości powierzchni atomowej przy zmniejszaniu długości boku rombu rośnie. Trójkątny rozkład wyznaczony dla atomu klastra K17 pozostaje bez zmian, niezależnie od tego, ile z tego klastra usuniemy atomów. Jeżeli jednak bok rombu zmniejszamy τ -krotnie, to jednocześnie zwiększamy powierzchnię atomową τ -krotnie, a co za tym idzie, także wielkość rozkładu położenia klastra. Wniosek ten jest dość

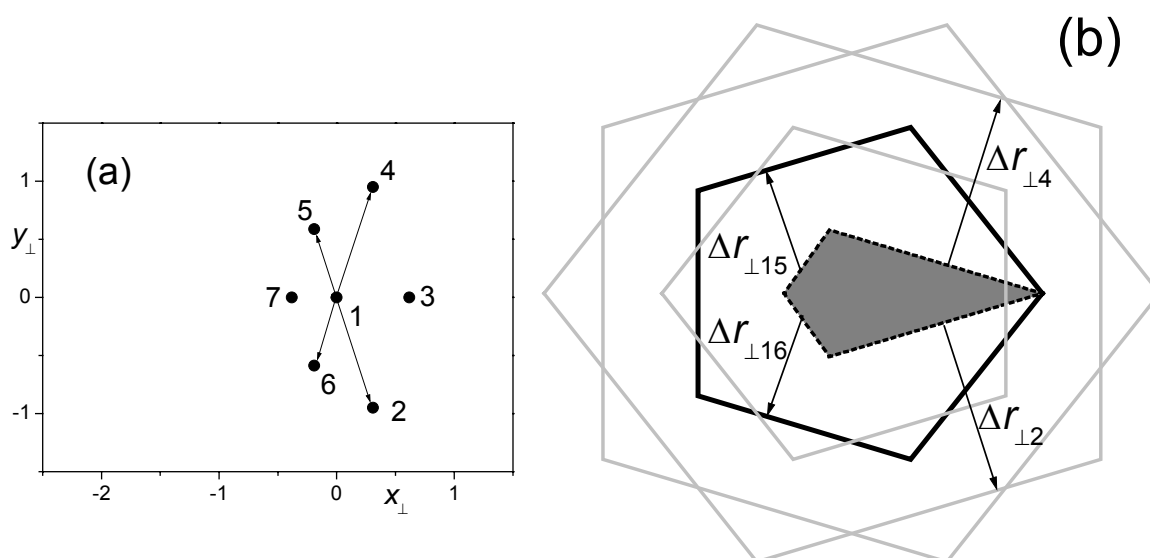
oczywisty. Dla klastra K4 spodziewamy się bowiem uzyskać rozkład identyczny jak dla grubego rombu, czyli τ^2 -krotnie większego od wyznaczonego dla K17. Wzajemne zależności wielkości rozkładów klastrów K17, K7 i K4, przy zachowanej stałej długości boku rombu, została pokazana na tle pięciokątów powierzchni atomowej na rysunku 77.



Rysunek 74. Skalowanie się powierzchni obszarów rozkładów prawdopodobieństwa dla klastrów K17, K7 i K4

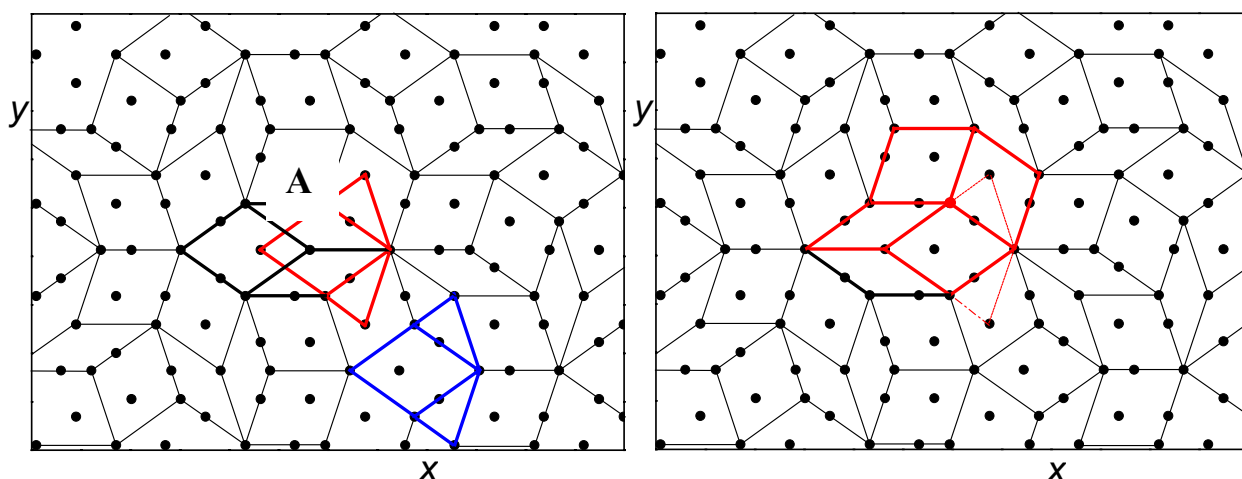
Wszystkie potrzebne informacje strukturalne dotyczące K7 można zatem dostać bezpośrednio z K17. Ciekawym jednak problemem, wartym ponownego rozwiązania, jest znalezienie rozkładu prawdopodobieństwa tego klastra metodą „wycinania” powierzchni atomowej. Można bowiem w jego przypadku bardzo łatwo nie dostrzec wszystkich koniecznych do uwzględnienia warunków.

Położenia atomów klastra K7 zapisujemy w przestrzeni prostopadłej – rysunek 78(a). Kształt rozkładu prawdopodobieństwa ogranicza 6 pozycji, z których 4 (zaznaczone na rysunku (a) i (b)) mają znaczenie. Zastosowanie tych ograniczeń doprowadza do rozkładu o kształcie deltoиду – niezgodnym z uzyskanym wcześniej - trójkątnym (rysunek 76).



Rysunek 75. Wyznaczanie rozkładu prawdopodobieństwa dla klastra K7

Przyczyna błędu leży w niejednoznaczności dekoracji klastra K7. Identyczny układ atomów, jak ten, który dekoruje klaster K7, można znaleźć także przy szczególnym połączeniu rombów nie prowadzącym do powstania klastra. Ilustruje to rysunek 79, na którym po lewej stronie widzimy zbiór atomów należących do dwóch cienkich rombów, który mógłby wypełniać także gruby romb – tak jak nieprawidłowy, zaznaczony na czerwono klaster K7.

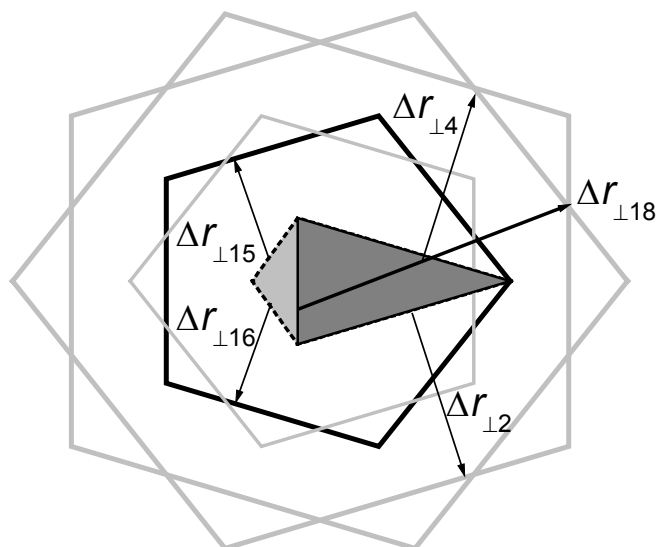


Rysunek 76. (po lewej) Nieprawidłowo (czerwony) oraz prawidłowo (zielony) umieszczony w zbiorze Penrose'a klaster K7. Wpisanie klastra w to miejsce „na siłę” doprowadza do powstania nieistniejącego w zbiorze Penrose'a układu rombów – czerwony zbiór po prawej.

Dwuznaczność sytuacji się zwiększy, gdy zauważymy, że układ dwóch cienkich rombów i jednego grubego (zaznaczone grubymi odcinkami na rysunku z lewej strony), można obrócić o 180° w wyniku czego dostanie się podstawę do zbudowania klastra K7 (grube odcinki czerwone i czarne po prawej). Powstała na rysunku po prawej stronie konfiguracji rombów zaznaczono pogrubionymi, czerwonymi odcinkami nie może istnieć jednak w zbiorze Penrose'a. Zabraniają tego reguły przylegania boków rombów. Nie znajdziemy jej na rysunku 51 ilustrującym wszystkie możliwe układy rombów. Klastra K7 w tym miejscu być więc nie może.

To co odróżnia czerwony, nieprawidłowo wstawiony na rysunku 79 (po lewej), klaster K7 od prawidłowo wstawionego – niebieskiego K7 na tym samym rysunku, jest znajdujący się w jego sąsiedztwie punkt „A” zaznaczony na zielono. Punkt ten „wymusza” niedozwolone wstawienie cienkiego rombu do układu. Z obszaru z rysunku 78 należy więc wyciąć obszar rozkładu, z którego w przestrzeni prostopadłej można „dojść” do punktu „A”.

Współrzędne zielonego punktu, oznaczonego liczbą 18, to $[0, 1, 1, -1, 0]$, co odpowiada składowym prostopadłym: $\Delta r_{\perp 18} = (\frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \tau - 1), s_1, 1)$. Uwzględnienie tego warunku (rysunek 80) wytnie z poszukiwanego rozkładu obszar różniący rysunek 78 od 79:



Rysunek 77. Dodatkowy warunek na obszar K7 uniemożliwiający znalezienie się w pobliżu klastra atomu o względnym położeniu $\Delta r_{\perp 18}$.

Możliwość przekształcenia K17 w K7 i K4 pozwala także na łatwe obliczenie współczynnika pokrycia płaszczyzny przez te ostatnie. Wykorzystamy fakt, że powierzchnia rozkładu klastra K7 jest τ^2 większa od K17, a K4 $-\tau^4$ -krotnie większa od K17. Przyjmując za wielkość powierzchni atomowej obliczoną wcześniej wartość: 17.205 a za powierzchnię rozkładu klastra K17: 0.1551, otrzymujemy:

$$\delta_7 = \frac{10 \cdot 7 \cdot 0.1551 \cdot \tau^2}{17.205} = 1.65$$

$$\delta_4 = \frac{10 \cdot 4 \cdot 0.1551 \cdot \tau^4}{17.205} = 2.47$$
(186)

Dla bardzo dużych klastrów można udowodnić, że wartość ta jest niezależna od stopnia podziałów. Jest tak, bo przy dodatkowym podziale inflacyjnym zmniejszamy τ^2 -krotnie pole rozkładu, zwiększając jednocześnie τ^2 -razy liczbę atomów wypełniających klastr,

1.3.4.3. Czynniki strukturalny dla zbioru Penrose'a – model klastrowy.

W tym rozdziale zostały zaprezentowane dwa podejścia do modelu klastrowego. W pierwszym wykazaliśmy, że klastery możemy zastąpić odpowiednio udekorowanymi rombami. W takim wypadku obliczenie czynnika strukturalnego sprowadza się do wykorzystania wzoru (179)+(176) z dekoracją przedstawioną na rysunku 66. Drugie podejście polega na przypisaniu odpowiednich rejonów powierzchni atomowej różnym atomom klastra. Po rzutowaniu tych obszarów na powierzchnię fizyczną otrzymujemy rozkłady prawdopodobieństwa zapisane w średniej komórce elementarnej. W rozdziale 1.3.3.2 został wyprowadzony wzór na czynnik strukturalny dla zbioru Penrose'a (175). Transformata Fouriera obliczana jest tam po piątej części każdego z pięciokątów. Wzór (175) należy tak zmodyfikować, aby móc zastosować go do modelu klastrowego. Po pierwsze, wykorzystajmy symetrię powierzchni atomowej - sumę po z_{\perp} ograniczamy do dwóch elementów, a z wyniku bierzemy jedynie część rzeczywistą. Po drugie, należy do wzoru dodać kolejną sumę, po wszystkich obszarach trójkątnych, na jakie powierzchni atomowa została podzielona. Te dwie zmiany sprowadzają wzór (175) do postaci:

$$F(\chi_x, \chi_y) = C \cdot \text{re} \left[\sum_{t=1}^{t_{\max}} f_{t,\alpha} \sum_{j=1}^2 \exp(i\varphi_j) \sum_{\alpha=0}^4 \iint_{T_{t,j,\alpha}} \exp(i(\chi_x u_x + \chi_y u_y)) du_x du_y \right] \quad (187)$$

Wszystkie wielkości we wzorze (187) są identyczne jak w (175), poza zmienną t , która numeruje trójkątne rozkłady prawdopodobieństwa. Górną granicą tej zmiennej jest wartość t_{\max} zależna od typu analizowanego klastra. Dla K17, $t_{\max}=8$. Symbol $T_{t,j,\alpha}$ oznacza trójkątny rozkład numer t o orientacji α i leżący na $z_{\perp}=j$. Współrzędne wszystkich rozkładów zebrane są w tabeli 7.

Podsumowanie

Model klastrowy jest alternatywnym sposobem opisu budowy kwazikryształów. Zakłada on, że całą strukturę można odtworzyć przy pomocy tylko jednej jednostki strukturalnej – klastra. Ze względu na nieperiodyczność budowy kwazikryształów, klastry muszą się wzajemnie przekrywać. Model ten jest coraz częściej wykorzystywany w badaniach strukturalnych. Na jego korzyść działa bowiem prostota budowy oraz logiczne reguły przekrywania, które z punktu widzenia fizyki oznaczają współdzielenie atomów przez różne klastry. Pierwszym klastrem, historycznie zastosowanym do analizy struktury był 33-atomowy klaster Petry Gummelt: G33. Nie jest on jednak jedynym możliwym klastrem, którym można się posłużyć. Innym typem klastra jest: „latawiec”, który zbudowany jest z minimalnej liczby atomów potrzebnych do wypełnienia struktury Penrose’a. Klaster-latawiec występuje w wielu odmianach, np.: 17-atomowej K17, 7-atomowej K7 oraz czteroatomowej K4. Najważniejszą własnością klastra jest liczba niezależnych atomów, którymi można go wypełnić. W przypadku G33 są to trzy atomy pokrywające płaszczyznę ze względnymi koncentracjami: 28:34:38, zaś w przypadku klastrów-latawców: 7 dla K17 (14.5:14.5:24:15:13:10:9); 3 dla K7 (28:11:61) i 2 dla K4 (76:24). Znajomość względnych koncentracji jest bardzo ważna z praktycznego punktu widzenia. Może służyć jako pierwszy krok badań strukturalnych w określeniu rodzaju klastra, jeżeli znany jest skład chemiczny badanej próbki. Innym istotnym parametrem opisującym klaster jest stopień pokrycia płaszczyzny. Im jego wartość jest większa, tym intensywniej klastry przekrywają się ze sobą. W przypadku G33 wskaźnik ten przyjmuje wartość bliską 3, co oznacza, że średnio każdy atom zbioru Penrose’a należy do trzech klastrów. Dla klastrów-latawców wskaźnik pokrycia ma znacznie niższą wartość: ok. 1.5 dla K17, 1.65 dla K7 i 2.47 dla K4. Stopień pokrycia jest czynnikiem wpływającym na liczbę niezależnych atomów w klastrze. Pomimo tego, że G33 jest znacznie większy od K17, to udekorować go możemy tylko trzema atomami, czyli tak, jak K7, choć ten ostatni ma prawie 5 razy mniej atomów.

Klastry można analizować w dwojaki sposób. Można przekształcić je do modelu rombowego i korzystać ze wszystkich jego własności, łącznie z czynnikiem strukturalnym, który w tym przypadku daje pełną możliwość manipulacji położeniami atomów. Można także skorzystać z analizy wielowymiarowej, by każdemu atomowi klastra przyporządkować odpowiedni rozkład prawdopodobieństwa. W tym jednak przypadku nie ma żadnej możliwości zmiany położenia atomów. Niezależnie jednak od przyjętego modelu, oba prowadzą do tych samych struktur atomowych.

2. Analityczne metody badania struktury ciał stałych.

Analiza dyfrakcyjna budowy ciał stałych ma jedną podstawową wadę: nie jest jednoznaczna. Wiele różnych modeli ułożenia atomów może prowadzić do tego samego widma dyfrakcyjnego. Przyczyna tej sytuacji leży we własnościach mierzonej w trakcie pomiaru wielkości - natężenia rozproszonej wiązki promieniowania. Natężenie wiązki rozproszonej jest bowiem związane z budową atomową nie bezpośrednim związkiem, ale poprzez moduł kwadratu czynnika strukturalnego. Ten ostatni jest transformatą Fouriera gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ atomów ułożonych w przestrzeni o objętości V_r :

$$F(\mathbf{k}) = \int_{V_r} \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (188)$$

Gdyby czynnik strukturalny był wielkością mierzoną w eksperymencie, gęstość $\rho(\mathbf{r})$ otrzymalibyśmy jako transformatę odwrotną do (188). Natężenie jest jednak wielkością proporcjonalną do iloczynu czynnika strukturalnego i jego sprzężenia:

$$I(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k})^* F(\mathbf{k}) \quad (189)$$

W wyniku tej operacji tracimy fazę zespoloną czynnika strukturalnego. Jest to podstawowy problem analizy dyfrakcyjnej, który nie ma jednoznacznego rozwiązania. Transformata odwrotna w takiej sytuacji uniemożliwia dokładne zlokalizowanie atomów w przestrzeni. W latach 30-tych XX wieku Patterson wykorzystał transformatę odwrotną natężenia $G(\mathbf{r})$ do badań strukturalnych monokryształów. Podał także jej interpretację geometryczną. Wykazał, że położenia pików powstających w wyniku obliczenia transformaty Fouriera z natężenia są względnymi odległościami dzielącymi atomy w badanej próbce. Funkcja $G(\mathbf{r})$ nosi nazwę funkcji Pattersona, a piki z nią związane: pikami Pattersona lub mapą Pattersona.

Ustalenie odległości pomiędzy atomami na podstawie mapy Pattersona jest pierwszym krokiem w analizie strukturalnej. W drugim należy ze zbioru pików wyselekcjonować te, które są bezpośrednio związane z położeniami względem wybranego atomu. Uzyskane w ten sposób wartości położen mogą jednak być obarczone dużymi błędami, wynikającymi przede wszystkim ze skończonej dokładności zmierzonego widma dyfrakcyjnego. Jedną z bardziej zaawansowanych metod będącą alternatywą wobec mapy Pattersona jest rozwijana obecnie przez Takakurę i Yamamoto metoda LDEM (low-density elimination method) [13], której celem jest znalezienie przybliżonych faz czynnika strukturalnego przy pomocy

rekurencyjnego dopasowywania funkcji gęstości do widma dyfrakcyjnego. Metoda ta umożliwia w wielu sytuacjach obliczenia funkcji gęstości bezpośrednio z natężeń pików widma dyfrakcyjnego.

Mapę Pattersona można przygotować dla kwazikryształów na wiele sposobów, w zależności od tego jakiego modelu strukturalnego używamy:

- Bezpośrednia transformata widma dyfrakcyjnego prowadzi do dwuwymiarowej mapy pików o dziesięciokrotnej symetrii oddającej względne położenia atomów w sieci.
- Podniesienie pików dyfrakcyjnych do przestrzeni 5D umożliwia znalezienie położenia atomów w pięciowymiarowej komórce elementarnej.
- Pięciowymiarowa analiza strukturalna daje także możliwość wykonania mapy Pattersona dla powierzchni atomowej:
- W końcu, położenia pików Pattersona można wyrazić względem wybranej sieci odniesienia, otrzymując w ten sposób rozkład statystyczny położenia pików Pattersona w średniej komórce elementarnej.

Niezależnie od wybranego modelu, podstawowym założeniem dotyczącym budowy jest przyjęcie modelu Penrose'a jako sieci odniesienia dla położenia atomów.

Mając, na podstawie mapy Pattersona, kilka możliwych kombinacji położenia atomów, możemy przygotować model atomowy budowy kwazikryształu. Z reguły zbieżność widma dyfrakcyjnego obliczonego na jego podstawie z widmem zmierzonym jest słaba, dlatego w następnym kroku udokładnia się model zmieniając położenia atomów, prawdopodobieństwa ich pojawiania się w określonych miejscach, czy w końcu uwzględnia się możliwość przeskoków atomów do pozycji symetrycznych lub drgania termiczne i związane z nimi czynniki Debay'a-Walera.

Do udokładniania parametrów budowy atomowej można użyć jednej z wielu metod poszukiwania minimum funkcji o dowolnej liczbie zmiennych, np. jedną z odmian metody gradientowej czy simplex. Jeżeli na tym etapie zbieżność widma teoretycznego z eksperymentalnym jest zbyt mała, należy rozwiązania poszukiwać w innym układzie atomów zgodnym z mapą Pattersona.

W niniejszym rozdziale zostanie krótko omówione wprowadzenie do analizy struktury monokrystalicznej przy pomocy funkcji Pattersona. Znacznie szerzej będą przedstawione

wynikające z niej wnioski dotyczące budowy kwazikryształów. Dla lepszego zilustrowania wszystkich problemów, które należy rozwiązać, by efektywnie wykorzystać funkcję Pattersona, na początku zajmować się będziemy ciągiem Fibonacciego. Własności zbioru Penrose'a zostaną podane jako uogólnienie wniosków wypływających z analizy jednowymiarowej.

Druga część rozdziału, to rozwinięcie metod poprawiania „ostrości” mapy Pattersona w średniej komórce elementarnej. Przedstawiona zostanie także metoda LDEM, której zastosowanie, w niektórych przypadkach, pozwala obliczyć funkcję gęstości bezpośrednio z natężeń pików dyfrakcyjnych.

Na końcu zostaną krótko omówione metody poszukiwania minimum funkcji o dowolnej liczbie zmiennych oraz sposób zastosowanie tych metod w analizie strukturalnej kwazikryształów.

2.1. Funkcja Pattersona.

Funkcję Pattersona $G(\mathbf{r}')$ definiujemy jako odwrotną transformatę Fouriera natężenia widma dyfrakcyjnego $I(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k})^* F(\mathbf{k})$:

$$G(\mathbf{r}') = \int_{V_k} F(\mathbf{k})^* F(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') d^3 \mathbf{k} \quad (190)$$

Ze względu na symetrię widma, jest to funkcja parzysta, a wobec tego część urojona jest zawsze równa zero. Argument funkcji Pattersona – \mathbf{r}' , jest wektorem przestrzeni prostej. Można wykazać, że wychodząc z równania (190) i wykorzystując dwukrotnie równanie (188), wektor ten jest związany z wektorem położenia opisującym funkcję gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ poprzez spłot funkcji:

$$G(\mathbf{r}') = \int_{V_r} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r} \quad (191)$$

Funkcja Pattersona w postaci (191) nabiera wyjątkowo prostej interpretacji, gdy założy się, że atomy są obiektami punktowymi. Wtedy funkcja gęstości przyjmuje jedynie dwie wartości: ρ_0 , gdy w obu położeniach \mathbf{r} i $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ znajduje się atom, lub zero, w przeciwnym wypadku. Funkcja Pattersona jest więc równa wartości niezerowej jedynie wtedy, gdy wektor względnego położenia \mathbf{r}' jest równy odległości międzyatomowej. Obrazem funkcji $G(\mathbf{r}')$ jest zbiór pików pojawiających się w miejscach odpowiadających odległościom między atomami. Położenia te nie dają jednak jednoznacznej informacji o dekoracji układu. Jeżeli, przykładowo, komórka elementarna jednowymiarowego kryształu zbudowana jest z trzech atomów znajdujących się w pozycjach $\mathbf{r} = \{0, 0.2, 0.3\}$, to na widmie Pattersona obserwujemy piki aż w siedmiu pozycjach: $\mathbf{r}' = \{-0.3, -0.2, -0.1, 0, 0.1, 0.2, 0.3\}$. Dodatkowa wartość $\mathbf{r}' = 0.1$ wskazuje odległości pomiędzy atomem drugim i trzecim. W przypadku większej liczby atomów, pików opisujących odległości pomiędzy atomami dekorujących jednostkę strukturalną jest znacznie więcej, niż pików związanych bezpośrednio z położeniem tych atomów względem określonego węzła. Na podstawie analizy dyfrakcyjnej nie można także rozstrzygnąć, nawet po wyeliminowaniu pików związanych z odległościami dzielącymi atomy dekorujące, czy rzeczywiste położenia atomów są tylko dodatnie, czy może część leży po ujemnej stronie względem węzła odniesienia, a część po stronie dodatniej. Tego typu wątpliwości może rozstrzygnąć jedynie model atomowy wzbogacony o dodatkowe własności ograniczające swobodę położenia atomów, takie jak gęstość punktowa, czy

minimalna i maksymalna odległość mogąca dzielić dwa atomy znajdujące się w stabilnym układzie.

Pewną pomocą przy interpretacji źródła powstawania pików Pattersona jest analiza ich wysokości. W wielu przypadkach wysokie piki są związane bezpośrednio z położeniami atomów dekorujących, zaś te niższe z odległościami pomiędzy nimi. Od tej reguły są jednak liczne wyjątki. Jeżeli struktura zbudowana jest z kilku typów atomów znacznie różniącymi się liczbą elektronów, wtedy na widmie Pattersona piki pochodzące od cięższych atomów będą znacznie intensywniejsze od pozostałych. Przykładowo, typowym kwazikryształem jest stop Al-Ni-Co. Stosunek liczby elektronów w niklu do liczby elektronów w aluminium jest równy $28:13 \approx 2$. Tyle też w przybliżeniu, można założyć, jest równy stosunek gęstości elektronowych tych atomów. Z tego wynika, że piki pochodzące od odległości Ni-Ni są w przybliżeniu 4-krotnie wyższe od pików związanych z odległościami Al-Al. Innym problemem jest sytuacja, gdy piki się nakładają na siebie. Na przykład konfiguracja trzech atomów $\mathbf{r}=\{0, 0.1, 0.2\}$ na widmie Pattersona będzie reprezentowana tylko przez pięć pików $\mathbf{r}'=\{-0.2, -0.1, 0, 0.1, 0.2\}$. Odległość pomiędzy drugim i trzecim atomem jest bowiem równa odległości między pierwszym i drugim: 0.1. Oba te piki pojawią się w tym samym miejscu, wysokości ich się zsumują, a rozdzielenie ich nie będzie możliwe. Dużą trudność w interpretacji mapy Pattersona wprowadzają także ograniczenia pomiarowe widma dyfrakcyjnego. Piki widma Pattersona oscylują z okresem równym $2\pi/k_{max}$, gdzie k_{max} jest maksymalną wartością wektora falowego, dla którego wykonano pomiar widma dyfrakcyjnego. To, co powinno być pojedynczym pikiem, w takim wypadku staje się zbiorem harmonicznych otaczających pik centralny. Im k_{max} jest mniejsze, tym oscylacje obejmują większy obszar widma Pattersona. Często w takim wypadku zdarza się, że pierwsze harmoniczne (maksima poboczne) nakładają się na sąsiadujące piki, a nawet bywają od nich wyższe. Maksima poboczne nie tylko zniekształcają więc informację o położeniach atomów, ale także utrudniają poprawne rozpoznanie pików Pattersona. Taka sytuacja jest szczególnie uciążliwa w przypadku analizy statystycznej. Uśrednienie wszystkich niedoskonałości widma Pattersona czyni rozkład statystyczny praktycznie nieczytelny. Pewnym rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie szerzej omówionej dalej metody LDEM wygaszającej niskie piki nie związane ze strukturą, lub usunięcie z widma najwyższych pików Pattersona razem z ich maksimami pobocznymi. To ostatnie zadanie udaje się, gdyż każdy pik można opisać odpowiednią dopasowaną funkcją $\sin x/x$. Odjęcie od widma Pattersona najwyższych pików odsłania lub poprawia położenia i intensywność niższych. Ostatnią podporą w poprawnej

interpretacji widma Pattersona, szczególnie w przypadku, gdy spodziewamy się określonej struktury atomowej, jest wykonanie teoretycznej mapy Pattersona i porównanie jej z otrzymaną z widma dyfrakcyjnego. Jednak i w tym przypadku należy liczyć się z trudnościami. Ograniczenia widma dyfrakcyjnego od strony długości wektora falowego i minimalnej wysokości pików dyfrakcyjnego, a także błędy związane z pomiarami powodują, że zarówno pozycja pików Pattersona jak i jego wysokość różni się, i to czasem znacznie, od wartości obliczonych.

Interpretacja mapy Pattersona nie należy do łatwych. Informacje w niej zawarta jest niejednoznaczna i obarczona wieloma błędami. Ponieważ ten temat w odniesieniu do kwazikryształów jednowymiarowych został dość szeroko omówiony w [17] i [18] w niniejszej pracy zostaną zilustrowane jedynie najważniejsze własności widma Pattersona i problemy interpretacyjne z nim związane, których znajomość niezbędna jest do rozpoczęcia analizy strukturalnej kwazikryształów.

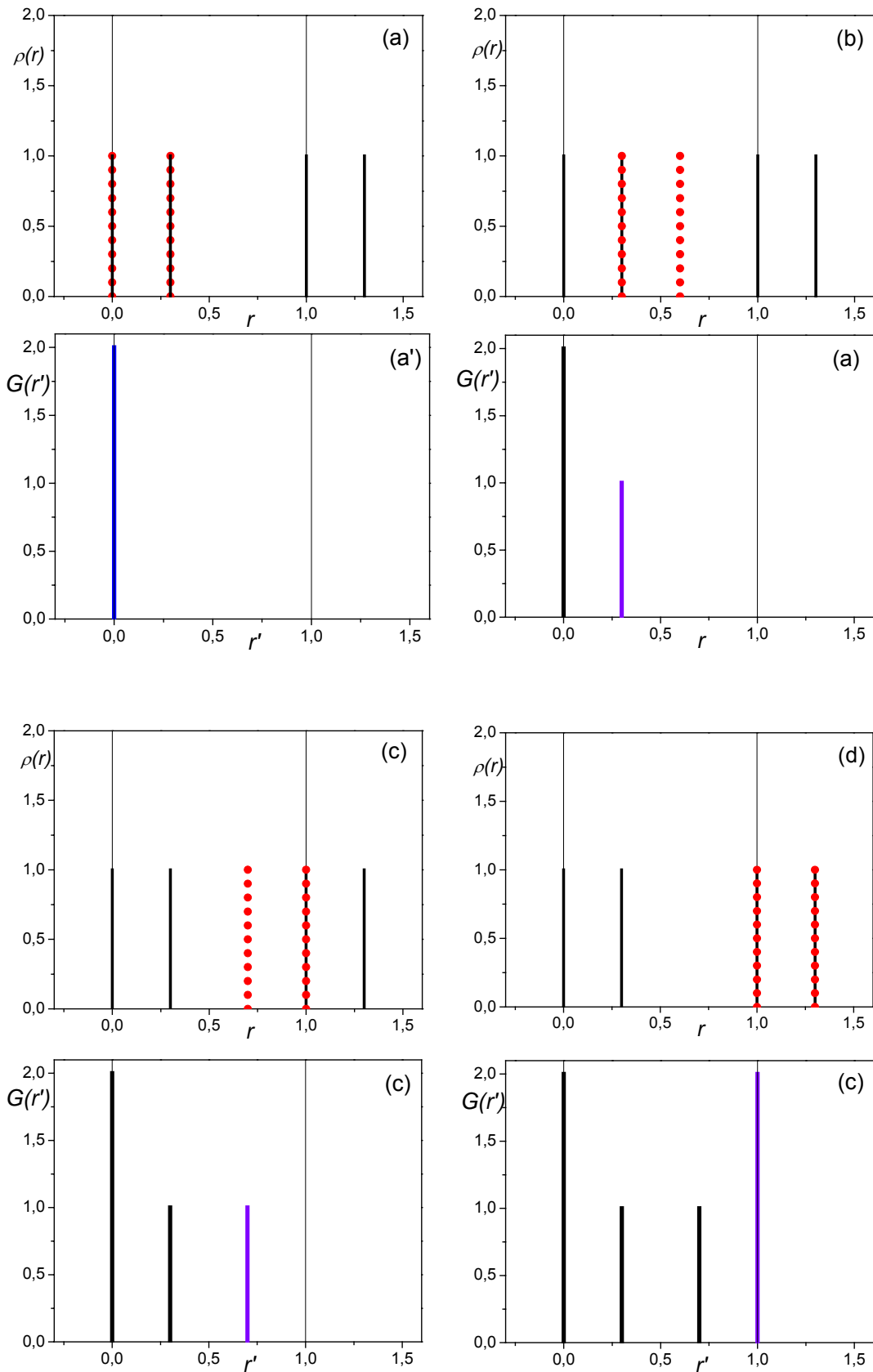
2.1.1. Widmo Pattersona dla monoatomowych monokryształów 1D.

Własności splotu gęstości oraz powstawanie widma Pattersona najprościej jest przedstawić na przykładzie jednowymiarowego monokryształu. Na rysunku 81 znajduje się seria wykresów demonstrująca powstawanie kolejnych pików Pattersona dla monokryształu o stałej sieci równej jednościci i udekorowanego w pozycjach $r = \{0, 0.3\}$.

Traktując atomy jako obiekty punktowe o gęstości równej jeden w miejscu, w którym się znajdują i zero w każdym innym miejscu, całkę (191) możemy przepisać w postaci sumy:

$$G(\mathbf{r}') = \sum \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (192)$$

Ponieważ (192) jest nierówne zero, tylko wtedy, gdy argumenty obu gęstości wskazują położenie atomu, sumę tę interpretujemy jako liczbę przekrywających się atomów pomiędzy zbiorami opisanymi funkcjami $\rho(\mathbf{r})$ i $\rho(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$. Dla $r'=0$ wszystkie atomy przekrywają się same ze sobą i $G(\mathbf{r}')$ jest wtedy równe liczbie atomów w komórce elementarnej – w naszym przypadku $G(0) = 2$ (rysunek 81 (a) i (a')). Gdy przesuniemy rozkład gęstości do $r'=0.3$, drugi atom przekryje się z pierwszym i na widmie Pattersona powstanie pik o intensywności równej jeden. Sytuacja się powtarza dla $r'=0,7 (=1-0.3)$, tj. gdy pierwszy atom pokryje drugi. Funkcja Pattersona ma period taki sam jak funkcja gęstości, dlatego przesunięcie o stałą sieci ($r'=1$ - rys. 82 (d)) doprowadza do sytuacji początkowej, jak na rysunku 82 (a)



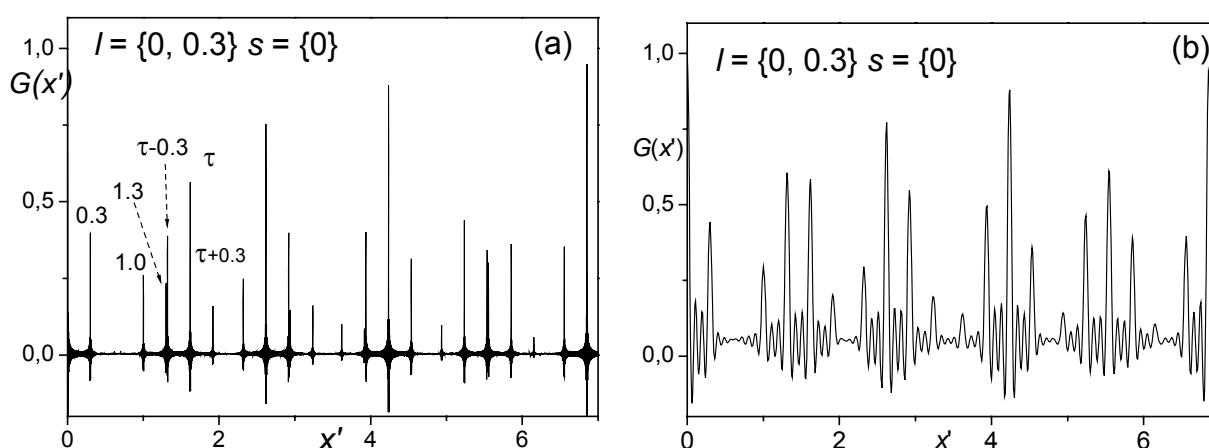
Rysunek 78. Związek pomiędzy funkcją gęstości i funkcją Pattersona dla monokryształu 1D o dekoracji $r = \{0, 0.3\}$. Rysunku przedstawiają kolejne etapy powstawiania funkcji Pattersona. Nowe piki Pattersona są zaznaczone na niebiesko. Dolny rysunek z każdej pary, to funkcja Pattersona, górny – funkcja gęstości: czarne linie: $\rho(r)$, czerwone kropki: $\rho(r-r')$

2.1.2. Analiza funkcji Pattersona dla ciągu Fibonacciego.

2.1.2.1. Widmo Pattersona obliczane jako splot gęstości elektronowej $\rho(x)$.

Wszystkie ogólne zależności pokazane w poprzednich paragrafach mają zastosowanie także do kwazikryształów. Ze względu jednak na brak periodu funkcji gęstości, funkcja Pattersona również nie jest periodyczna.

Przykładowe widmo Pattersona, obliczone z widma dyfrakcyjnego o nierealistycznie wysokiej, jednak usprawiedliwionej celami ilustracyjnymi, wartości k_{max} dla dekoracji $l = \{0, 0.3\}$ i $s = \{0\}$ przedstawia rysunek 82(a). Na rysunku 82(b) znajduje się to samo widmo, ale dla eksperymentalnie osiągalnej wartości wektora falowego. Liczba pików dyfrakcyjnych wzięta do obliczenia widma (a) jest 15-krotnie większa, niż w przypadku rysunku (b).



Rysunek 79. Widmo Pattersona dla ciągu Fibonacciego o dekoracji $l = \{0, 0.3\}$ i $s = \{0\}$. Widmo zostało obliczone dwukrotnie, dla $k_{max} \approx 1000$ (a) oraz $k_{max} \approx 70$ (b)

Dzięki dużej wartości k_{max} wszystkie piki Pattersona na rysunku 82(a) są wyraźne i odseparowane od siebie. Najwyższe maksima poboczne osiągają wysokości rzędu 0.1, jednak ze względu na niewielką odległość od pików głównych, są łatwe do usunięcia za pomocą programu filtrującego dane. Bez trudu na rysunku tym rozpoznajemy piki związane z atomami węzłowymi – $x' = 1$ czy $x' = \tau$, oraz z dodatkowo wprowadzonym: $x' = 0.3$, $x' = 1.3$, czy $x' = \tau - 0.3$. Położenie pików jest zgodne z teoretycznym do piątego miejsca po przecinku. Także wysokości bardzo dokładnie odzwierciedlają udział określonych odległości międzyatomowych w zbiorze wszystkich możliwych odległości.

Widmo Pattersona z rysunku 82 (b) zawiera wszystkie niedoskonałości omówione powyżej. Piki są znacznie poszerzone oraz towarzyszą im maksima poboczne, których położenia pokrywają się z położeniami sąsiednich pików. Zarówno więc pozycja pików jak i jego wysokość obarczone są znacznymi błędami uniemożliwiającymi dokładne określenie pozycji atomów w sieci odniesienia.

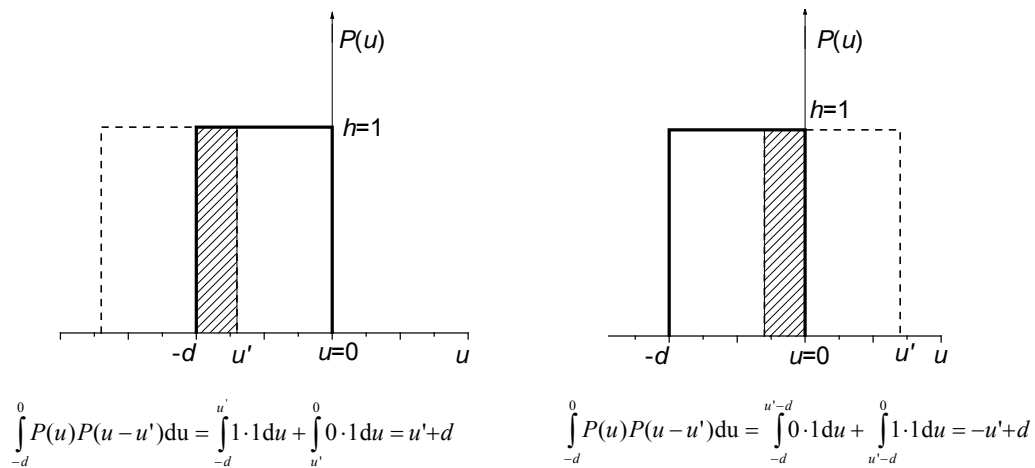
Już na podstawie widm Pattersona, takich jak na rysunku 82, można wiele powiedzieć o dekoracji kwazikryształu. Bez trudu można wskazać piki związane ze szkieletem struktury – w tym przypadku odległości dzielące kolejne punkty ciągu Fibonacciego: 1, τ , τ^2 , τ^2+1 .. itd., oraz towarzyszące im piki odpowiedzialne za dekorację wnętrza odcinków. Sytuacja staje się trudniejsza, gdy należy rozstrzygnąć jaki typ atomu dekoruje dany węzeł. W przypadku zbioru Penrose’a atomy zwykle dekorują romby w miejscach podziałów inflacyjnych. W takiej sytuacji, na podstawie samego widma niemożliwym jest nie tylko stwierdzenie jaki typ atomu dekoruje konkretny wierzchołek rombu, ale nawet wskazanie, które węzły są puste, a które obsadzone przez atomy. Niezależnie bowiem od tych czynników, widmo Pattersona wygląda bardzo podobnie.

2.1.2.2. Widmo Pattersona - splot rozkładów prawdopodobieństwa $P(u)$.

Z powodu trudności omówionych powyżej, zamiast analizować samo widmo, wykonuje się rozkład statystyczny położenia pików Pattersona, tj. współrzędne każdego pików wyraża się względem wybranej sieci odniesienia. W wyniku tych operacji otrzymamy średnią komórkę elementarną funkcji Pattersona, która z rozkładem prawdopodobieństwa położenia atomów w przestrzeni związana jest za pomocą splotu funkcyjnego, analogicznego do (191):

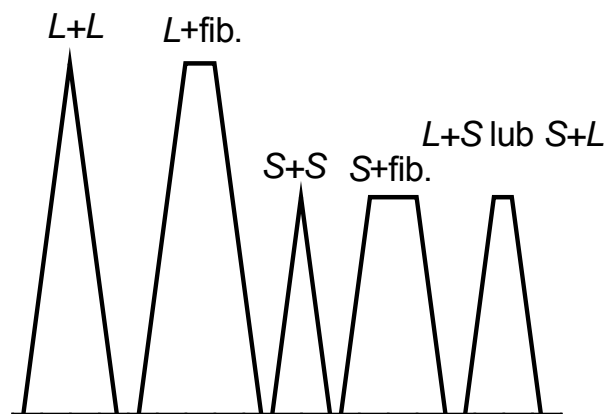
$$G(u') = \int_0^{\lambda} P(u) \cdot P(u - u') du \quad (193)$$

Rozkład prawdopodobieństwa dla ciągu Fibonacciego jest prostokątny. Splot dwóch funkcji prostokątnych jest rozkładem trójkątnym. Aby to wykazać geometrycznie należy na jeden rozkład prostokątny nasunąć drugi, tak jak demonstruje to para rysunków 83(a) i (b). Rozkłady rozsunięte są o wartość u' . Funkcja (193) przyjmuje wartość niezerową jedynie dla tych wartości zmiennej u , dla której $P(u)$ i $P(u-u')$ są różne od zera, co zachodzi jedynie w prostokątnym, zakreskowanym na rysunku obszarze. Pole tego prostokątnego obszaru zmienia się liniowo w funkcji u' . Zależność ta prowadzi do rozkładu trójkątnego, którego boki opisane są równaniami znajdującymi się pod rysunkami.



Rysunek 79. Konstrukcja funkcji $G(u')$ dla ciągu Fibonacciego. Ilustracja splotu prostokątnych rozkładów położenia.

W ogólnym przypadku, ciąg Fibonacciego może być udekorowany dowolną liczbą atomów. W takiej sytuacji rozkład prawdopodobieństwa jest sumą rozkładów prostokątnych związanych z atomami dekorującymi. Rozkład funkcji Pattersona – splot (193), jest wtedy sumą rozkładów trójkątnych i trapezowych. Zbiór możliwych kształtów, z zachowaniem proporcji wymiarów, jest przedstawiony na rysunku 84. Nad każdą figurą zapisana jest kombinacja rozkładów dająca splot o tym kształcie. Jako „fib” rozumiemy rozkład atomów węzłowych ciągu Fibonacciego.



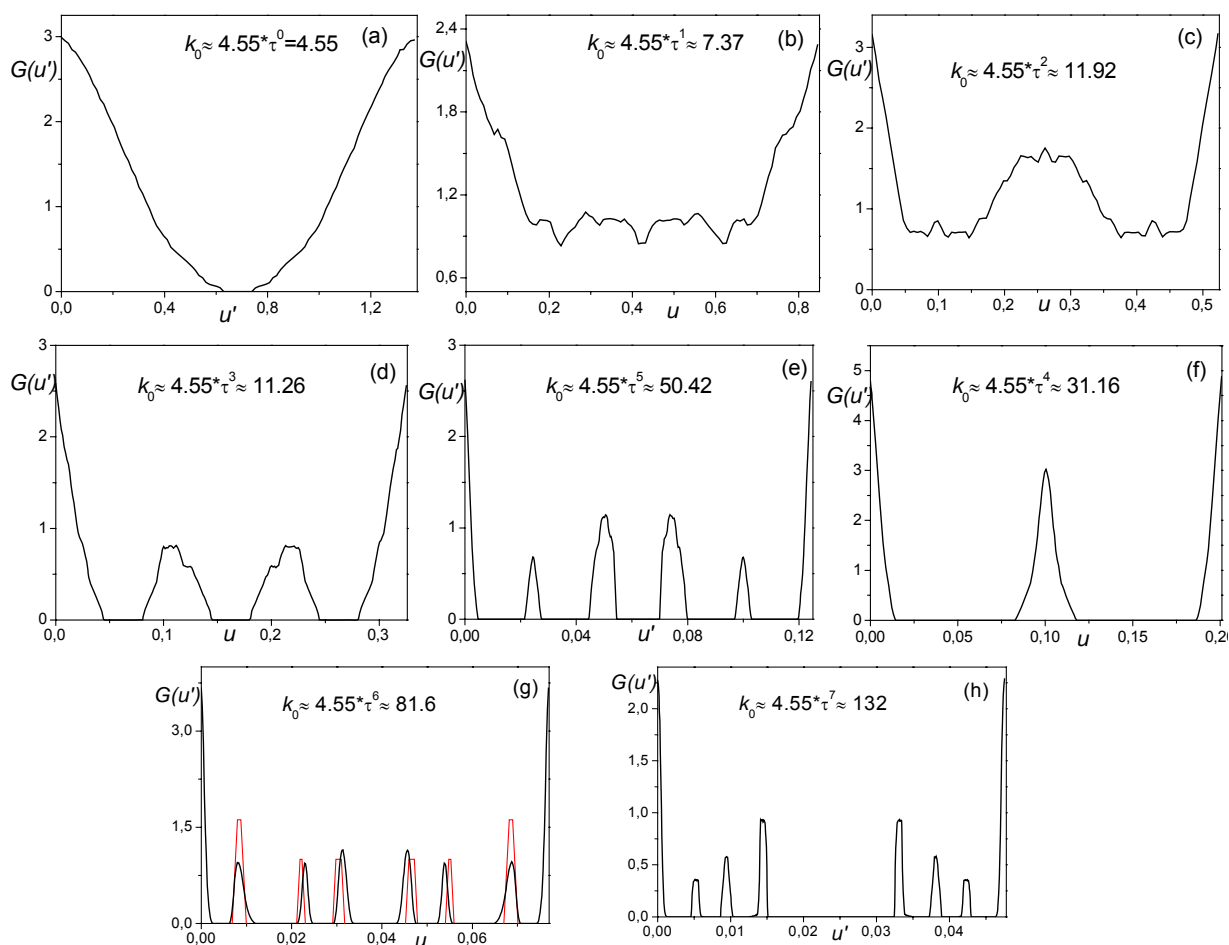
Rysunek 79. Splot różnych rozkładów atomów dekorujących ciąg Fibonacciego.

Wyniki jakie otrzymujemy po zrzutowaniu pików Pattersona na sieć odniesienia są jednak dość wątpliwe. Trudności rozpoczynają się nawet na etapie symulowanych widm Pattersona uzyskanych z nierealnie dokładnych i obszernych widm dyfrakcyjnych. Stała

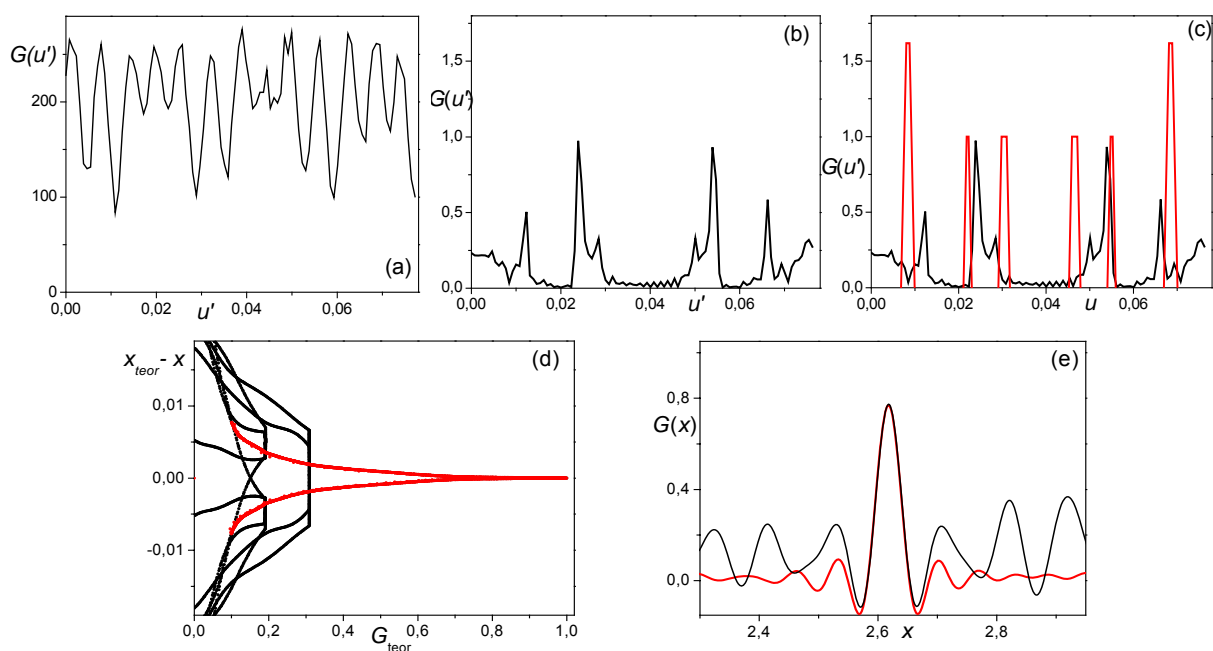
średniej komórki elementarnej jest bowiem zbyt mała, by w obszarze $(0, \lambda)$ zmieścić rozseparowane rozkłady Pattersona pochodzące od kilku dekorujących atomów. Już sam trójkątny rozkład ciągu Fibonacciego ma szerokość równą około 1.2 ($\lambda \approx 1.4$). Rozkłady związane z pozostałymi atomami sumują się z tym najszerszym i w efekcie to, co możemy zaobserwować jest zależnością nie przedstawiającą żadnych informacji o budowie kwazikryształu. Sytuację przedstawia rysunek 85(a), na którym, w średniej komórce o $\lambda \approx 1.4$, tj. dla $k_0 = 2\pi\tau^2/(1+\tau^2) \approx 4.55$, pokazany jest rozkład Pattersona dla ciągu Fibonacciego dekorowanego w $l = \{0, 0.3\}$ i $s = \{0, 0.2\}$. Zamiast spodziewanego zbioru siedmiu figur, otrzymujemy jeden trójkątny kształt.

Sytuację można, teoretycznie, znacznie poprawić, wykonując rozkłady Pattersona dla innego k_0 . Jak bowiem wynika z (53) szerokość rozkładu zależy od przyjętego bazowego wektora falowego. Można także bez trudu wykazać, że przy powiększeniu τ -krotnym wektora k_0 , szerokość rozkładu wyrażona względem stałej sieci odniesienia, maleje τ -krotnie. Rzeczywiście, ten sam rozkład wykonany dla kolejnych wektorów falowych staje się coraz wyraźniejszy (rysunki 85 (b)-(g)), by dla wektora $k_0 \cdot \tau^7$ uzyskać satysfakcjonującą dokładność.

Posługiwanie się siecią odniesienia o bardzo małej stałej sieci ma jednak swoje poważne wady, które w praktyce uniemożliwiają posługiwanie się tą metodą przy modelowaniu struktury. Stała sieci dla wektora z rys. 85(g) jest rzędu 0.08 a 85(h): 0.06. Sama szerokość pików Pattersona jest rzędu $\sim 2\pi/k_{max}$, co dla realnej liczby pików dyfrakcyjnych daje wartość rzędu 0.1, czyli większą od szerokości średniej komórki elementarnej. Wyrażenie położenia całych pików względem sieci odniesienia związanej z wektorem falowym $k_0 \cdot \tau^7$ skutkuje zupełnie nieczytelnym rozkładem - jak na rysunku 86(a). Znaczną poprawę jakości rozkładu uzyskuje się wykonując go jedynie dla położenia środka pików Pattersona, przy jednoczesnym odcięciu wszystkich pików niższych od najwyższych harmonicznym, których intensywność jest rzędu ~ 0.13 . Jednak nawet wtedy, ze względu na wpływ maksimów pobocznych na położenia sąsiadujących pików nie uzyskuje się jednoznacznego rozkładu. W ostateczności, pomaga wycinanie z widma wysokich pików wraz z ich harmonicznymi, co demonstruje rys.86(e). Wtedy na $G(u')$ pokazują się wyraźne piki - jak na rys. 86(b). Porównanie tego wyniku z teoretycznym (rys. 86(c)) pokazuje jak bardzo niedoskonała jest to metoda. Oczekiwane rozkłady z rysunku 84 nie tylko nie są odpowiedniej wysokości i kształtu, ale nawet leżą w nieprawidłowym miejscu. Dokładniejsza



Rysunek 79. Rozkład Pattersona dla dekoracji ciągu Fibonacciego $l=\{0, 0.3\}$ i $s=\{0, 0.2\}$ w średnich komórkach elementarnych o stałej sieci zmniejszanej na każdym kolejnym rysunku τ -krotnie w stosunku do poprzedniego. Rysunek (g) przedstawia także teoretyczny kształt rozkładu – kolor czerwony.



Rysunek 79. (a)-Rozkład całych pików Pattersona dla śred. kom. el. o $k_0 \approx 81.6$. (b) – ten sam wykres, ale po wcześniejszej obróbce widma Pattersona, (c) = (b) + dodatkowy teoretyczny kształt rozkładu. (d) - Systematyczny błąd położenia pików Pattersona. (e) „Wycinanie” z widma Pattersona dopasowanych pików.

analiza problemu prowadzi do wykazania, że każde położenie pików Pattersona obarczone jest błędem systematycznym o dość skomplikowanej zależności – rysunek 86(d), która połączona z dość przypadkowym wycinaniem z widma wysokich pików prowadzi do błędnego rozkładu położenia tych pików. Jak się okazuje, błędem tym był dotknięty nawet rozkład z rysunków 85, który wykonany był dla ogromnego zbioru pików dyfrakcyjnych.

Dodatkowym problemem powstającym przy korzystaniu ze średnich komórek o niskiej długości λ jest trudność w ustaleniu ostatecznego położenia atomu w jednostce strukturalnej. Jeżeli bowiem, znajdziemy trójkątny rozkład znajdujący się na pozycji u' w średniej komórce o λ , to w odcinku ciągu Fibonacciego może się on znaleźć albo w u' , albo w $u'+\lambda$, lub $u'+2\lambda$, itd.

W praktyce, do ustalania położenia wewnątrz jednostki strukturalnej nie stosuje się rozkładów $G(u')$. Metoda ta została omówiona, ponieważ dostarcza wyobrażenia o kształcie splotu rozkładów prostokątnych oraz ich wzajemnych zależnościach. Wiedza ta okazuje się także niezbędna przy analizie rozkładów Pattersona $G(u',v')$. Poza tym uczula na potencjalne trudności, które mogą pojawić się przy analizie widma Pattersona.

2.1.2.3. Widmo Pattersona - splot rozkładu prawdopodobieństwa $P(u, v)$.

Brak możliwości poprawnego określenia położenia dekorujących atomów jest podstawową wadą konstrukcji rozkładów Pattersona przy pomocy funkcji rozkładu $P(u)$. Problem ten znika, gdy wykorzystamy dwuwymiarową zależność zachodzącą dla rozkładów położenia, tj. funkcję $P(u, v)$. Na niej każda liniowa zależność, wiążąca położenia atomów w sieci u i v , związana jest z innym atomem. Odległości pomiędzy zależnościami $v(u)$ są bezpośrednio związane z pozycjami atomów dekorujących odcinki ciągu Fibonacciego.

Rysunek 87(a) przedstawia zależność $v(u)$ dla ciągu Fibonacciego udekorowanego jak w poprzednim przykładzie, tj. w $l=\{0, 0.3\}$ i $s=\{0, 0.2\}$. Splot tego rozkładu w rozwiniętej średniej komórce elementarnej pokazany jest na rysunku 87(b), a zestaw niepowtarzalnych zależności liniowych na rysunku 87(c). Rozkład z rys. 87(b) wykonany został z tego samego, dużego widma dyfrakcyjnego co rozkład z rys. 85. Sieć u' z 87(c) skonstruowana jest dla tego samego wektora, co na rysunku 85(a). W odróżnieniu od tego drugiego, tutaj wszystkie rozkłady są rozseparowane i łatwe do identyfikacji. Bazując na informacjach zawartych w rozdziale o ciągu Fibonacciego oraz wzajemnych zależnościach geometrycznych splotów rozkładów z rysunku 84, najkrótszy, czerwony odcinek z rysunku 87(c) identyfikujemy jako splot rozkładu dużego odcinka i małego, kolejny od prawej – niebieski - jest splotem typu

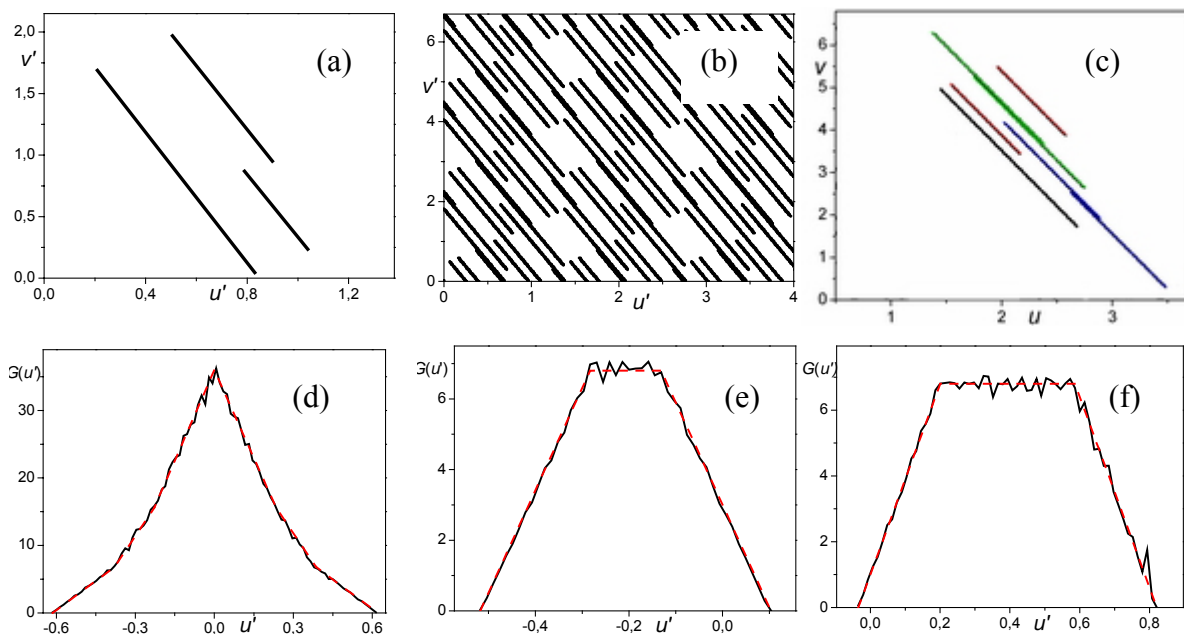
„S+Fib.”, a zielony, typu „L+Fib.” Czarny odcinek, to splot rozkładu całego dekorowanego ciągu Fibonacciego z samym sobą. Aby ostatecznie potwierdzić poprawność identyfikacji można wykonać rzuty rozkładów układających się wzdłuż tych odcinków na oś u' . Rysunki 87(d)÷(e) pokazują te zależności: (d) to rozkład powstały przez rzutowanie na oś u czarnego odcinka – „Fib.-Fib.” z rys. 87(c); (e) – czerwonego odcinka, i (f) niebieskiego odcinka. Kształt i wzajemny stosunek pól pod tymi rozkładami jest dodatkowym źródłem informacji o typie dekoracji.

Kolejne rysunki – zestaw 88, są kopiami tych, z rysunku 87, ale wykonane dla realnej wielkości widma dyfrakcyjnego. W takiej sytuacji widmo Pattersona jest obarczone licznymi niedoskonałościami, jednak, po odcięciu pików poniżej 0.15 wysokości najwyższego oraz wybraniu z całego widma do dalszej analizy jedynie maksimum pików, otrzymujemy rozkład $v'(u')$, jak na rysunku 87(a). Ze względu na znaczny rozrzut wartości położenia pików część rozkładów liniowych zlała się ze sobą. Bez trudu można rozpoznać jedynie rozkład „F+L” – najkrótszy odcinek, którego przekrój przedstawia rysunek 88(b). Rozkład z rysunku 88(c) możemy rozpoznać porównując pola wszystkich rozkładów pomiędzy sobą. Połowa pola rozkładu (c) względem (b) jest równa, dla tego przykładu, w przybliżeniu 1.52, co jest wartością bardzo bliską τ . Na tej podstawie możemy stwierdzić, że rozkład z 88(c) jest połączeniem dwóch symetrycznych rozkładów typu „S+Fib.”.

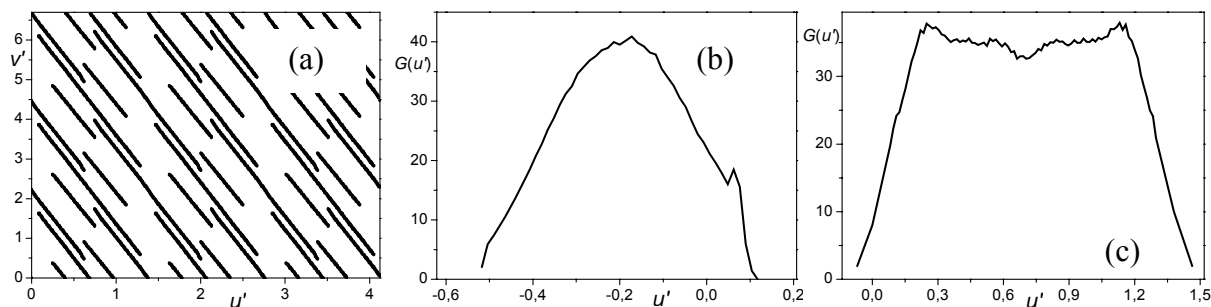
Analiza rozkładów $G(u, v)$, poza identyfikacją rodzaju dekorujących atomów, dostarcza najważniejszej informacji – wzajemnych położenia atomów wewnątrz odcinków. Rysunek 89 pokazuje konstrukcję geometryczną prowadzącą do ustalania odległości pomiędzy atomem węzłowym i dekorującym wewnątrz odcinka. Jeżeli atom położony jest na pozycji s , to liniowa zależność $v'(u')$ z nim związana jest przesunięta względem początku układu o wektor $(u', v') = (s, s)$. Odległość tego odcinka wzdłuż osi u względem początku układu u_0 jest wtedy równa: $s + s/\tau^2$, co prowadzi do:

$$s = \frac{u_0}{1 + \frac{1}{\tau^2}} \quad (194)$$

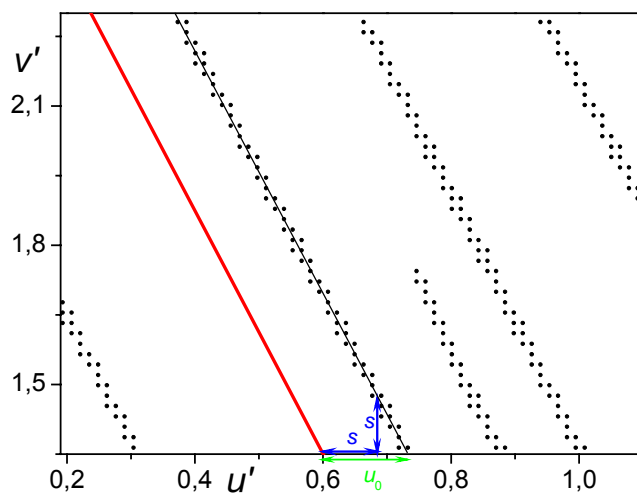
Wynik (194) jest podstawową zależnością umożliwiającą odczytanie położenia atomów dekorujących kwazikryształ: tak ciąg Fibonacciego, jak i zbiór Penrose’a.



Rysunek 79. Dwuwymiarowa analiza funkcji Pattersona dla układu atomów dekorujących ciąg Fibonacciego: $l=\{0, 0.3\}$ i $s=\{0, 0.2\}$. Rys. (a) rozkład $P(u,v)$ dla tej dekoracji; (b) splot tego rozkładu $G(u',v')$ w rozwiniętej średniej komórce elementarnej; (c) wybrane ze splotu niepowtarzalne odcinki; (d)-(e) zrzutowane na oś u' rozkład związane z poszczególnymi odcinkami z rys. (c)



Rysunek 79. Jak na 87, ale dla widma dyfrakcyjnego o $k_{max} \sim 100$.

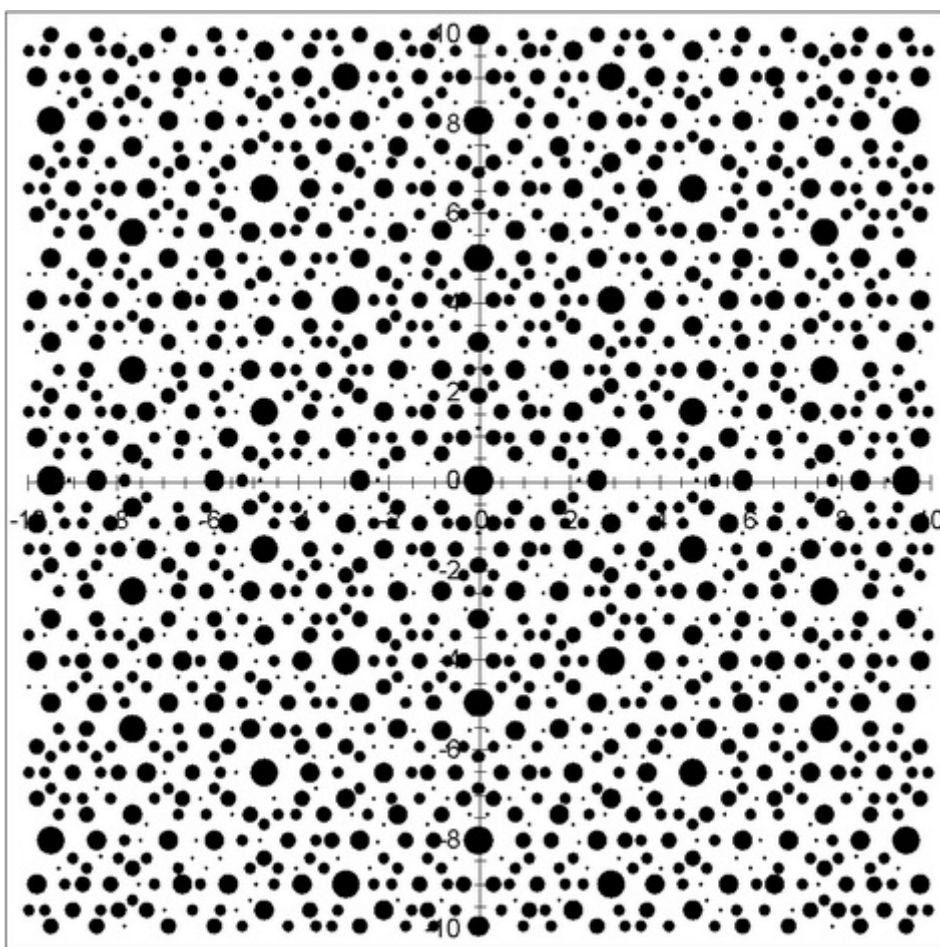


Rysunek 79. Geometryczna konstrukcja umożliwiająca obliczenie względnej odległości pomiędzy atomami w jednostce elementarnej.

2.1.3. Widmo Pattersona dla zbioru Penrose'a.

Analiza Pattersona jest pierwszym krokiem analizy strukturalnej. W poprzednich punktach pracy zostały krótko omówione jej podstawy teoretyczne, trudności z nią związane oraz możliwe do uzyskania wyniki. Opieraliśmy się przy tym na strukturach jednowymiarowych. W przypadku zbioru Penrose'a należy wszystkie zależności wprowadzone poprzednio rozszerzyć o dodatkowy wymiar. Wnioski dotyczące samej interpretacji funkcji Pattersona pozostają jednak niezmienione. Dlatego w niniejszym punkcie skupimy się jedynie na cechach różniących widma Pattersona 2D od 1D.

Pierwsza znaczna różnica pojawia się przy wykonywaniu mapy Pattersona. W problemie dwuwymiarowym, podobnie jak to ma miejsce w przypadku widm dyfrakcyjnych, na wykresach można zaznaczyć jedynie położenia pików, w których umieszczamy punkty o wielkości proporcjonalnej do wysokości pików. Dla zbioru Penrose'a dekorowanego w wierzchołkach rombów identycznymi atomami, mapę Pattersona przedstawia rysunek 90. Możemy doszukać się na nim większości odległości pojawiających w strukturze Penrose'a.



Rysunek 80. Mapa Pattersona dla zbioru Penrose'a

Mapa Pattersona dla zbioru Penrose'a, zgodnie z oczekiwaniami, wykazuje symetrię dziesięciokrotną. To, co może wydać się błędem mapy z rys. 90 jest brak punktów odpowiadających długości boków rombów – w naszym przypadku równej jeden, oraz, gdyby dobrze się przyjrzeć, nie zachowana w każdym punkcie mapy symetria. Oba problemy są wynikiem użycia najprostszej metody eliminacji maksimów pobocznych pików Pattersona – tj. ustawienia poziomu $0.1 \cdot \text{natężenie najwyższego pik}$ jako wysokości granicznej, poniżej której piki były usuwane z widma. Brak odległości równej jednej to także dowód na to, że w zbiorze Penrose'a długość boku rombu nie jest najczęściej powtarzającą się odległością międzyatomową w układzie. Sytuacja jest podobna do obserwowanej już w przypadku ciągu Fibonacciego. Tam, wysokość pików Pattersona związanego z długością krótkiego odcinka była rzędu 20% wysokości pików zerowego.

O wiele bogatszym, od mapy Pattersona, w istotne informacje jest rozkład położenia pików Pattersona w średniej komórce elementarnej. Zapiszmy rozkład prawdopodobieństwa położenia atomów w zbiorze Penrose'a w najogólniejszej postaci, tj. jako czterowymiarową funkcję $P(u_x, u_y, v_x, v_y)$. Rozkład Pattersona obliczamy jako splot tego rozkładu z rozkładem $P(u_x - u'_x, u_y - u'_y, v_x - v'_x, v_y - v'_y)$:

$$G(u'_x, u'_y, v'_x, v'_y) = \int \int \int \int P(u_x, u_y, v_x, v_y) \cdot P(u_x - u'_x, u_y - u'_y, v_x - v'_x, v_y - v'_y) du_x du_y dv_x dv_y \quad (195)$$

Rozkład Pattersona dla zbioru Penrose'a można obliczyć teoretycznie. Ze względu jednak na znaczny stopień złożoności zależności geometrycznych, ten sam cel, o wiele łatwiej jest osiągnąć poprzez zrzutowanie dużego zbioru położenia pików Pattersona na wybraną sieć odniesienia, której stałe zapiszmy jako: λ_{ux} , λ_{uy} , λ_{vx} oraz λ_{vy} .

Z przestrzeni (u'_x, u'_y, v'_x, v'_y) do szczegółowej analizy wybieramy przekroje:

- a) $v'_x(u'_x)$
- b) $v'_y(u'_y)$
- c) $u'_y(u'_x)$

Pierwsze dwa przekroje umożliwiają określenie, czy romby są dekorowane także w innych miejscach, niż węzły. Szczególnie nadaje się do tego zależność b), gdyż niezależnie od wyboru wektora falowego, dla którego przygotowujemy rozkład, zależność $v_y(u_y)$ zawsze jest postaci $v_y = -\tau^2 u_y$ (lub $v_y/\lambda_{vy} = -\tau \cdot u_y/\lambda_{uy}$, gdy współrzędne wyrazimy względem długości

stałych sieci). Jeżeli układ byłby dekorowany w innych miejscach, niż węzły, na wykresie obserwowalibyśmy więcej niż jeden odcinek. Analiza tej zależności jest analogiczna do przedstawionej w punkcie 2.1.2.3. W przypadku zbioru Penrose'a spodziewamy się tylko jednego odcinka. Jego długość jest dwa razy większa od długości odcinka obrazującego zależność $v_y(u_y)$ i związana jest bezpośrednio z długością boku rombu. Dla zbioru Penrose'a zależność ta przedstawiona jest na rysunku 91.

W przypadku przekroju $v'_x(u'_x)$, w zależności od wektora bazowego k_{ox} , na wykresie dla zbioru Penrose'a ujrzymy albo jeden odcinek (gdy suma współrzędnych 5D jest podzielna przez 5) – rys. 91 na górze po prawej, lub pięć odcinków oddalonych od siebie o 0.2 długości stałej średniej komórki elementarnej (szczegółowe objaśnienie przyczyn takiego zachowania funkcji $v_x(u_x)$ znajduje się w punkcie 1.3.3.3) – rys. 91 na dole po lewej. Dzięki dodatkowemu rozbięciu rozkładu Pattersona na 5 odcinków mamy bezpośredni wgląd w dekorację dużego i małego pięciokąta z powierzchni atomowej. Odcinki te bowiem powstają jako

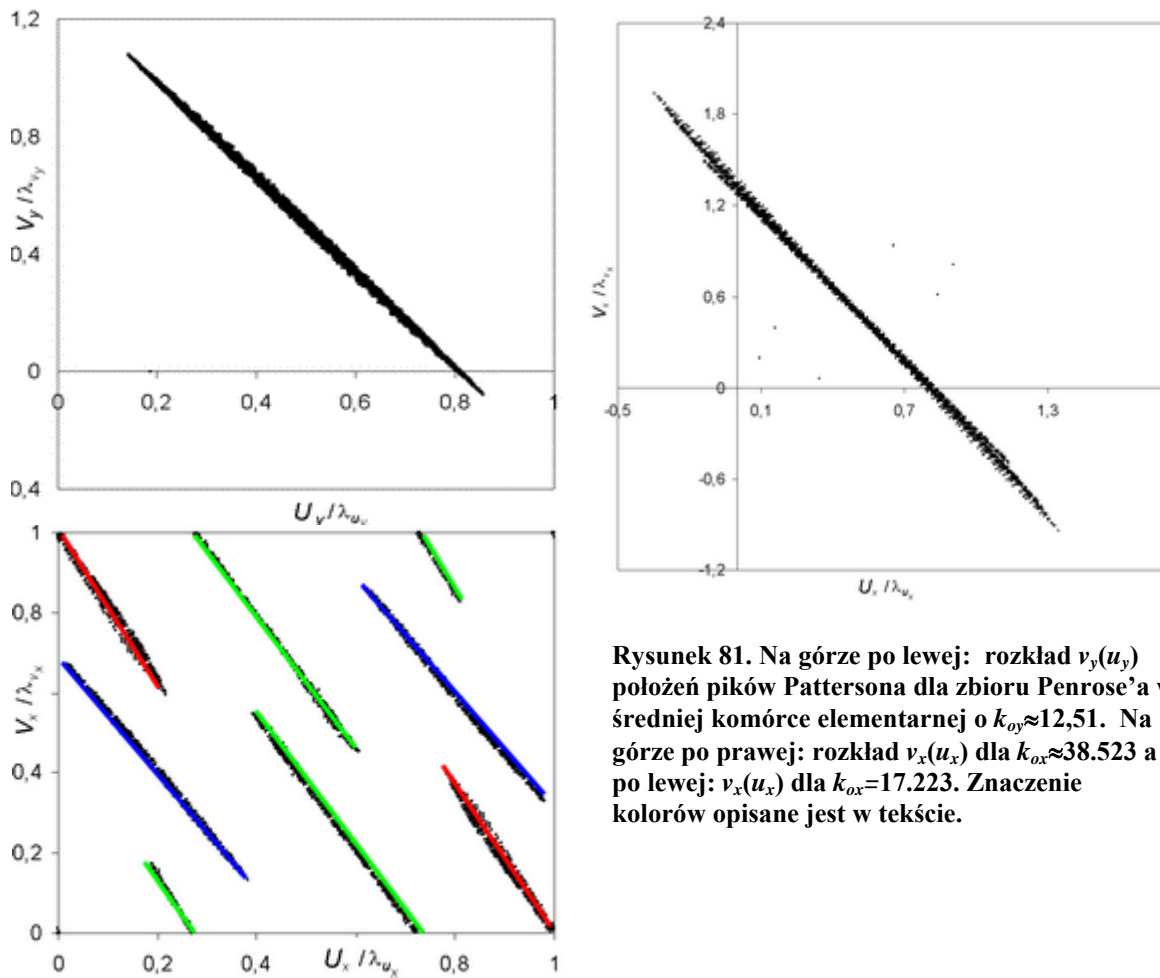
I. splot wszystkich pięciokątów ze sobą – odcinek centralny - czerwona kreska na rys. 91 – przedstawia to samo, co $v'_y(u'_y)$ ale w rzucie na kierunek x ,

II. splot małego pięciokąta z dużym oraz dwóch dużych pomiędzy sobą - zielona kreska na rysunku 91,

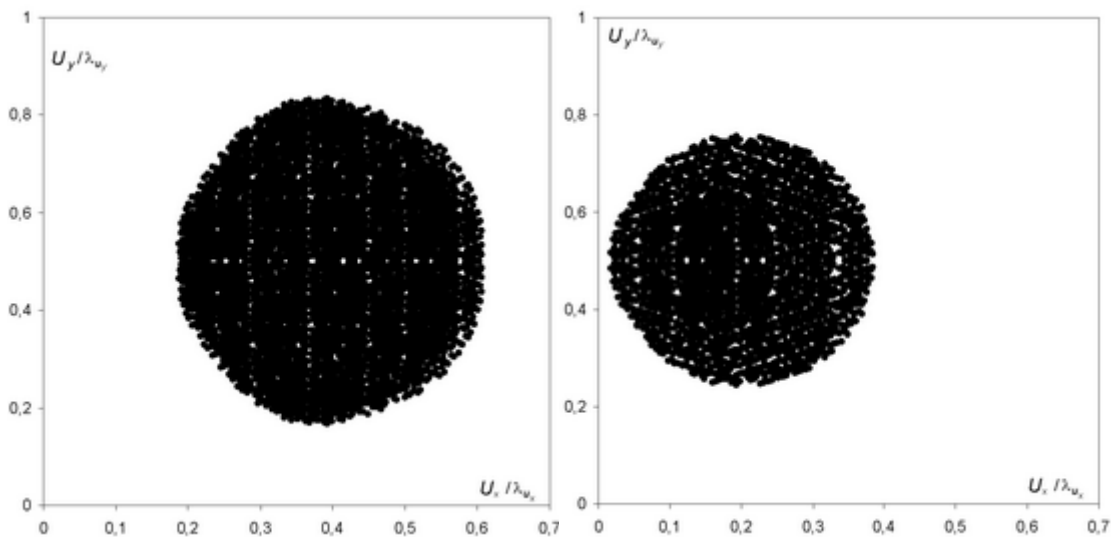
III. splot małego pięciokąta z dużym oraz dwóch małych pomiędzy sobą – niebieska kreska na rysunku 91.

Dzięki splotom II i III mamy bezpośredni dostęp do składu atomowego dużego i małego pięciokąta. Różnica splotu I i II daje bowiem splot dwóch dużych pięciokątów, a różnica I i III splot dwóch małych.

Wymieniony w punkcie c) przekrój $u'_y(u'_x)$ funkcji Pattersona przedstawia splot pięciokątnych rozkładów prawdopodobieństwa ułożeń atomów w określonej sieci odniesienia. W ogólności sploty pięciokątów mogą na siebie nachodzić, czyniąc wykres nieczytelny, dlatego tego typu przekrój staje się wyjątkowo użyteczny, gdy wykonamy go wzdłuż dowolnego odcinka rozkładu $v'_x(u'_x)$. Daje to dostęp do rozkładu położenia atomów na konkretnym, wybranym pięciokącie. Kształt splotu dwóch pięciokątów jest owalem. Splot dużego pięciokąta z dużym jest $(\tau+1)/2\tau$ -krotnie większy (pod względem rozmiarów) od splotu małego pięciokąta z małym. Zależności te są wyraźnie widoczne na parze rysunków 92, na których zilustrowane są kształty, opisanych powyżej, splotów II oraz III.



Rysunek 81. Na górze po lewej: rozkład $v_y(u_y)$ położenia pików Pattersona dla zbioru Penrose'a w średniej komórce elementarnej o $k_{oy} \approx 12,51$. Na górze po prawej: rozkład $v_x(u_x)$ dla $k_{ox} \approx 38,523$ a po lewej: $v_x(u_x)$ dla $k_{ox} = 17,223$. Znaczenie kolorów opisane jest w tekście.



Rysunek 82. Po lewej: kształt splotu rozkładu dużego pięciokąta z małym plus dużego z dużym; po prawej splot rozkładu dużego pięciokąta z małym plus mały z małym. Obliczenia zostały wykonane numerycznie na 500 pikach Pattersona.

2.2. *Low-density elimination method.*

Alternatywną wobec analizy funkcji Pattersona metodą pozwalającą określić strukturę atomową jest zaproponowana przez Takakurę i Yamamoto metoda *Low-density elimination method* (LDEM) [13]. Metoda ta daje możliwość bezpośredniego uzyskania z widma dyfrakcyjnego funkcji gęstości elektronowej. Ze względu na brak fazy, z analitycznego punktu widzenia, takie przekształcenie nie jest możliwe. LDEM radzi sobie z tym problemem za pomocą odpowiedniego algorytmu rekurencyjnego, bazującego na dwóch założeniach:

1. Funkcja gęstości elektronowej nie może przyjmować wartości ujemnych
2. Funkcja gęstości jest różna od zera jedynie w miejscach, w których znajdują się atomy.

W pierwszym kroku algorytmu przekształca się natężenie każdego pików dyfrakcyjnego I_i na parę liczb: amplitudę czynnika strukturalnego $|F_i| = \sqrt{I_i}$ oraz wylosowaną wartość fazy φ_i .

Wartość czynnika strukturalnego dla dowolnego pików jest równa:

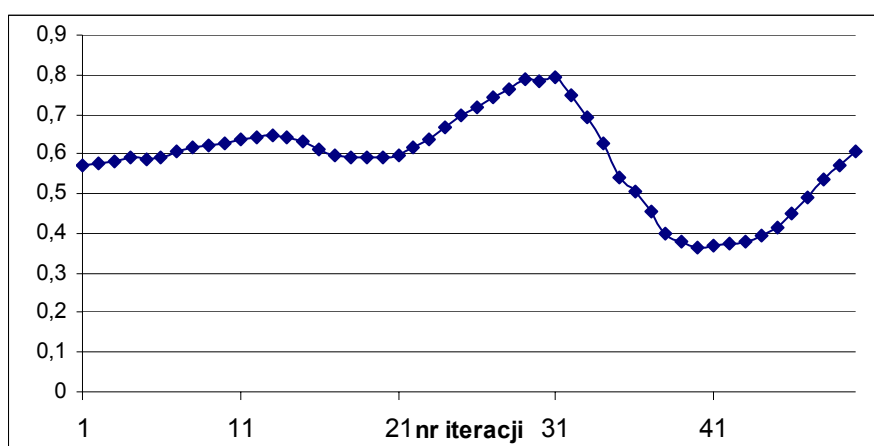
$$F_i = \sqrt{I_i} \exp(i\varphi_i) \quad (196)$$

Gdyby każdemu pikowi przypisać teoretyczną wartość fazy, transformata odwrotna z czynnika strukturalnego dałaby od razu funkcję gęstości atomowej. Ponieważ fazy początkowe są losowane, odwrócenie transformaty prowadzi do ogromnego zbioru chaotycznie ułożonych pików gęstości (rys. 94 iteracja I). Z tego zbioru, zgodnie z założeniami metody, wybieramy jedynie te pików, których wysokość przekracza ustaloną przez nas wartość. Pozostałym pików - reprezentującym niewielką wartość gęstości, przypisujemy wysokość równą zero (stąd nazwa metody – *low-density elimination*). Zmodyfikowaną funkcję gęstości poddajemy transformacie Fouriera. W ten sposób uzyskujemy nowe widmo czynnika strukturalnego. Odczytujemy z tego widma fazy dla pików znajdujących się w pozycjach pików badanego widma dyfrakcyjnego. Przypisujemy nową fazę do niezmiennionej amplitudy czynnika strukturalnego i z tak zmodyfikowanego widma obliczamy ponownie odwrotną transformatę Fouriera, by otrzymać funkcję gęstości. Kolejne kroki algorytmu powtarzają czynności opisane powyżej. Rekurencję przerywamy, gdy wartość fazy przestaje się zmieniać. Widmo gęstości powinno wtedy opisywać rzeczywistą funkcję gęstości badanej struktury. Autor metody zapewnia, że metoda pomyślnie pomogła rozwiązać strukturę nie

tylko w przypadku prostych kryształów i kwazikryształów, ale także znalazła zastosowania w badaniach tak skomplikowanych układów atomów jakimi są białka [13].

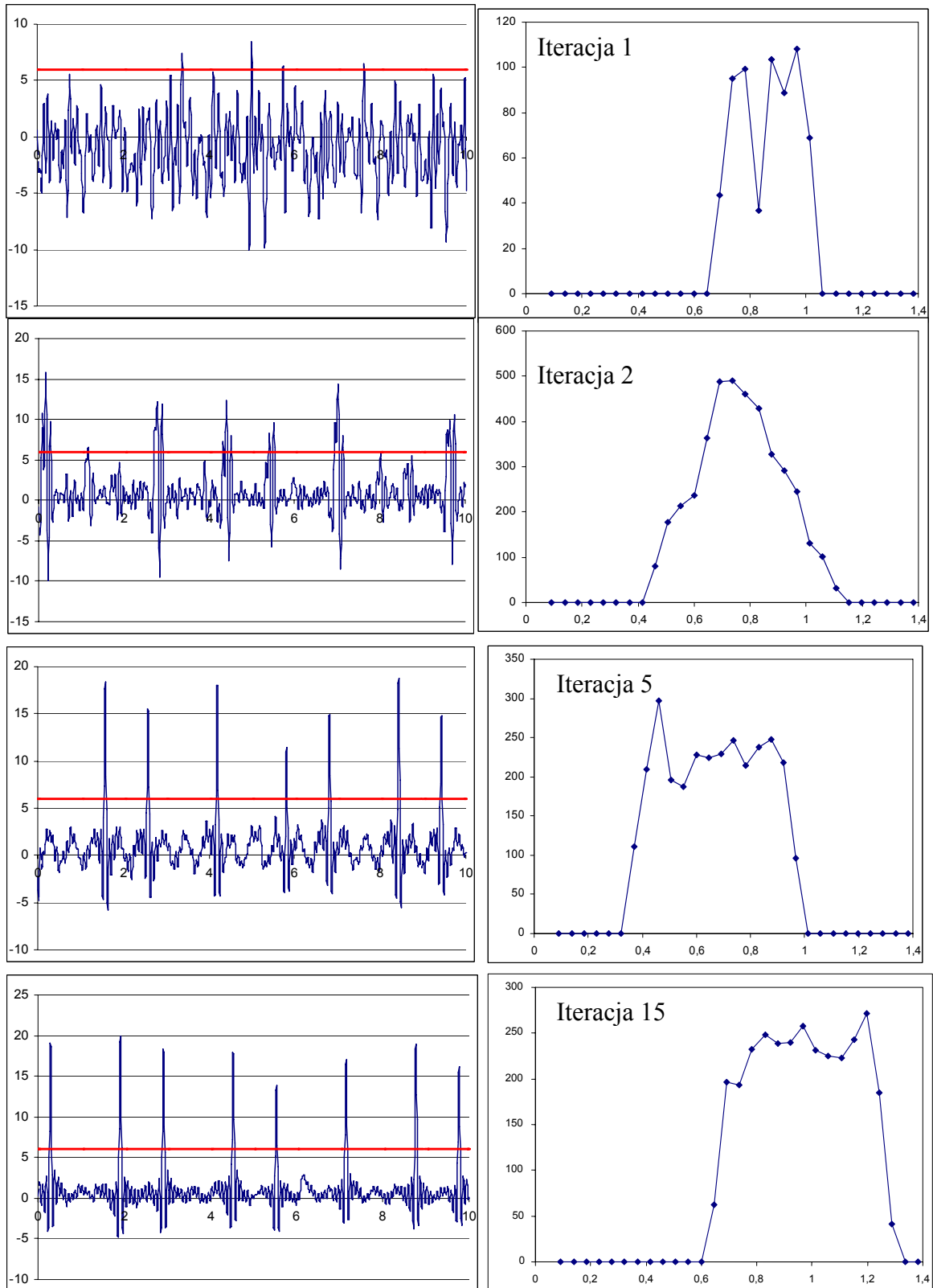
Zbiór rysunków 94 przedstawia działanie tej metody w praktyce. Testom został poddany ciąg Fibonacciego. Po pierwszej iteracji funkcja gęstości wykazuje zupełnie przypadkowe zachowanie (rys. 94, górny wiersz po lewej). Jeżeli jednak do rozkładu prawdopodobieństwa (rysunek po prawej) oraz do obliczeń transformaty Fouriera weźmie się jedynie piki znajdujące się powyżej granicy oznaczonej czerwoną kreską, już w drugim kroku iteracji, w funkcji gęstości zaczynają się pojawiać wyraźne piki, znacznie odróżniające się od chaotycznego tła. W piątym kroku iteracji piki funkcji gęstości są już znacznie wyższe od tła, a funkcja rozkładu prawdopodobieństwa przybiera kształt prostokątny. Kolejne iteracje coraz bardziej wyrównują wysokość pików. Ostatnia para rysunków pokazuje funkcję gęstości oraz rozkład prawdopodobieństwa odpowiadający piętnastej iteracji.

Iteracja powinna być zakończona, gdy wartości faz spełnią kryterium zbieżności. Wybieramy je jako ważone odchylenie standardowe σ_w wartości faz względem średniej wartości fazy dla danej iteracji z wagą równą amplitudzie piku dyfrakcyjnego. Choć sama funkcja gęstości dobrze odwzorowuje teoretyczną jej postać już przy dziesiątej iteracji, fazy pików zmieniają się dalej bez żadnej wyraźnej granicy tych zmian. Rysunek 93 przedstawiający ważne odchylenie standardowe σ_w pików badanego widma dyfrakcyjnego w zależności od numeru iteracji potwierdza to spostrzeżenie



Rysunek 83. Ważone odchyl. stand. σ_w w zależności od numeru iteracji w metodzie LDEM

Szybkość zbieżności funkcji gęstości do jej teoretycznej postaci wzrasta wraz z podnoszeniem granicy akceptacji pików branych do kolejnej iteracji. Nie zaobserwowałem natomiast zależności tempa zbieżności od wielkości zbioru analizowanych pików.



Rysunek 84. Zbiór rysunków po lewej przedstawia funkcję gęstości w jednostkach względnych dla kilku iteracji (oś x). Rysunki po prawej, odpowiadające im rozkłady prawdopodobieństwa – na osi względna gęstość prawdopodobieństwa, na osi x , współrzędna u w średniej komórce elementarnej o stałej ≈ 1.382 .

2.3. Zastosowanie metod optymalizacyjnych do udokładniania struktury kwazikryształów.

Analiza widma dyfrakcyjnego jest jedynie wstępnym etapem procesu, którego celem jest ustalenie struktury badanego związku. Nawet jeżeli na mapie Pattersona lub w metodzie LDEM poprawnie zidentyfikujemy piki związane bezpośrednio z położeniami atomów w wybranej jednostce strukturalnej, to ciągle uzyskane wartości nie będą na tyle dokładne, by uznać je za ostateczne. Z map Pattersona prawie nigdy nie wynika jednoznacznie prawdopodobieństwo obsadzenia węzłów. Nie widać na nich także lekkich atomów, jeżeli w układzie znajdują się także ciężkie. Niemożliwe do rozpoznania są w końcu zjawiska przypadkowo zachodzące w układzie atomów; przykładowo, przeskoki pomiędzy symetrycznymi pozycjami w komórce elementarnej – flipy lub amplitudy drgań termicznych, czyli czynnik Debay-Wallera.

By określić precyzyjnie wartości wszystkich tych wielkości fizycznych, należy przeprowadzić proces udokładniania wyników. W przypadku analizy rentgenowskiej polega ona na sparametryzowaniu czynnika strukturalnego za pomocą wszystkich udokładnianych wielkości, a następnie tak długim modyfikowaniu ich wartości, aż teoretycznie obliczone widmo dyfrakcyjne dobrze odtworzy widmo zmierzone. Jest wiele sposobów na określenie stopnia dopasowania widma obliczanego do zmierzonego. W niniejszej pracy została wybrana następująca funkcja:

$$\Delta^2 = \sum_{j=1}^{N_{\text{pikow}}} \frac{\left((I_{\text{eksper.}})_j - (I_{\text{teor.}})_j \right)^2}{N_{\text{pikow}} (I_{\text{eksper.}})_j} \quad (197)$$

gdzie $I_{\text{eksper.}}$ jest natężeniem pików odczytanym z widma dyfrakcyjnego, a $I_{\text{teor.}}$ odpowiadającym mu natężeniem obliczonym za pomocą wzoru opisującym czynnik strukturalny. N_{pikow} oznacza liczbę pików wziętych do analizy.

Tak zdefiniowana funkcja dopasowania wyznacza nam cel udokładniania w postaci minimalizacji wartości funkcji Δ , czyli odszukania jej globalnego minimum. W publikacjach i książkach poświęconych analizie problemu odszukiwania minimum funkcji opisanych jest wiele metod umożliwiających osiągnięcie tego celu. Do najbardziej popularnych należą metody gradientowe, metody bezpośredniego poszukiwania minimum (np. Powella), metoda

simplex, czy coraz bardziej popularne ostatnio ze względu na wszechstronność zastosowań algorytmy genetyczne.

Można bardzo wiele napisać o wadach i zaletach każdej z nich oraz podać konkretne przykłady analityczne, w których jedne sprawdzają się lepiej od innych. Doskonale graficzne porównania oraz szczegółowe opisy, tak od strony matematycznej jak i typowo inżynierskiej, można znaleźć w wielu książkach oraz na stronach www. Do najużyteczniejszych źródeł wiedzy zaliczyłbym [16] oraz www.esm.vt.edu/~zgurdal/COURSES/4084.

W rozdziale zostaną krótko zaprezentowane i porównane metody użyte do analizy struktury kwazikryształów. Zostaną wskazane sposoby na optymalizację algorytmu poprzez odpowiednie przygotowanie danych wejściowych oraz zapisanie wzoru na czynnik strukturalny w postaci pozwalającej na minimalną liczbę obliczeń. W dalszej części rozdziału zademonstruję działanie napisanego przeze mnie programu dla modelowych struktur. Program ten na podstawie widma dyfrakcyjnego oraz odpowiednio dobranych wartości początkowych minimalizuje funkcję dopasowania (197), znajdując w ten sposób strukturę modelowego układu atomów dekorujących dowolnie zmodyfikowany układ Penrose'a.

2.3.1. Wstęp do wybranych metod optymalizacyjnych.

Bez wątpienia najczęściej stosowaną metodą optymalizacji równań nieliniowych jest metoda gradientowa. Posiada ona tylko dwa ograniczenia: funkcja musi być ciągła na zbiorze argumentów, na którym przeprowadzamy optymalizację, oraz wartości początkowe parametrów muszą być zlokalizowane blisko minimum globalnego.

Ostatnie ograniczenie dotyczy tak naprawdę prawie wszystkich metod optymalizacyjnych. Niezależnie bowiem od szczegółów algorytmu, ich wspólną cechą jest podążanie wzdłuż kierunku, w którym wartość funkcji się zmniejsza. Jeżeli punkt startowy usytuujemy blisko minimum lokalnego, prawie każdy algorytm wpadnie w to minimum, zupełnie ignorując bliską obecność minimum globalnego. Powszechnym rozwiązaniem tego problemu, w przypadku zastosowania metod gradientowych, jest dodatkowe użycie metody Monte Carlo, która umożliwi znalezienie punktu początkowego bardzo blisko minimum globalnego. Do zalet metody gradientowej należy zaliczyć przede wszystkim prostotę, uniwersalność, bardzo szybką zbieżność, jednoznaczność uzyskanych wyników – tj. wynik minimalizacji nie zależy od wartości początkowych, jeżeli tylko będą one blisko minimum globalnego oraz znaczną wrażliwość na parametry słabo wpływające na wartość funkcji. Ostatnia cecha ma szczególną wartość, gdy funkcja sparametryzowana jest wielkościami, na

które wykazuje różną, często znacznie się różniącą czułość. Z sytuacją tą spotykamy się w przypadku czynnika strukturalnego, dla którego gradient po współczynnikach opisujących prawdopodobieństwo występowania atomów w węzle jest kilka rzędów wielkości mniejszy niż gradient obliczany po parametrach związanych z położeniem atomów. Metoda bezpośredniego określania minimum (metoda Powella), w takim przypadku, zupełnie zawodzi. Nie dość, że algorytm często się gubi, przez co zbieżność jest bardzo mała, to współczynniki prawdopodobieństwa są przez niego najczęściej zupełnie ignorowane. Wynik minimalizacji prawie zawsze jest, przy zastosowaniu tej metody, inny i mocno zależny od początkowych wartości, dla których uruchamiany jest proces optymalizacji.

Metoda gradientowa jest bardzo silnym algorytmem. Najlepszym dowodem na to jest liczba jej odmian oraz zastosowanie jej w każdym narzędziu do wyszukiwania minimum nieliniowych funkcji wielu zmiennych. Z metody tej korzysta dodatek Solver Excela oraz program Origin przy dopasowywaniu wybranej funkcji do wyników pomiarowych.

Niezależnie od odmiany metody minimalizującej funkcję, algorytm każdej z nich w ogólności jest bardzo podobny i sprowadza się do trzech kroków konsekwentnie powtarzanych, aż do uzyskania zbieżności:

1. W punkcie startowym \mathbf{P} , ustalenie kierunku poszukiwania minimum \mathbf{n} .
2. Oznaczenia minimum w tym kierunku –ang. *Bracketing*
3. Wyszukanie wartości parametru λ , która minimalizuje funkcję $f(\mathbf{P}+\lambda\mathbf{n})$. \mathbf{P} z punktu 1 zastępujemy znalezionym minimum: $\mathbf{P}+\lambda\mathbf{n}$ i procedurę powtarzamy.

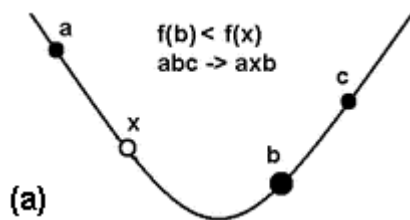
Metoda gradientowa jest połączeniem dwóch niezależnie działających algorytmów. Pierwszy ustala kierunek w przestrzeni, wzdłuż którego należy zminimalizować funkcję, a drugi wyszukuje położenie minimum wzdłuż tego kierunku. Poszukiwanie minimum funkcji wielu zmiennych sprowadza się więc do wielokrotnie wywoływanej procedury minimalizującej funkcję jednej zmiennej! Jest to kolejna wielka zaleta metody gradientowej. W już opracowanym algorytmie ustalania kierunku można bez trudu podmienić funkcję poszukującą minimum. Można także, dla najlepszej funkcji optymalizującej wartość w określonym kierunku zmienić algorytm ustalający kierunek. Dzięki temu, program napisany przy pomocy tego algorytmu jest bardzo czytelny i łatwy do zmiany.

W kolejnych punktach zostaną omówione krótko, bez żadnej analizy matematycznej algorytmy realizujące wymienione powyżej kroki minimalizacji funkcji wielu zmiennych.

2.3.1.1. Określanie minimum funkcji jednowymiarowej metodą podziałów.

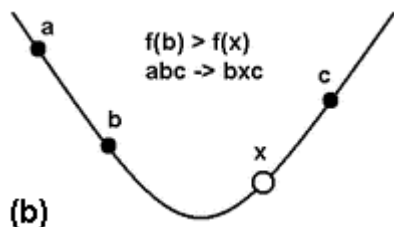
Poszukiwanie minimum wzdłuż określonego kierunku jest procesem wykonywanym przez każdy program optymalizujący setki, tysiące razy. Warto więc dobrać do rozwiązania problemu taki algorytm realizujący to zadanie, aby robił to możliwie szybko przy minimalnej liczbie wywołań wartości funkcji.

Zostało opracowanych wiele metod minimalizujących funkcję jednowymiarową. Do bardzo szybkiej i dokładnej, szczególnie, gdy minimum można przybliżyć funkcją kwadratową, jest algorytm dopasowujący parabolę. Minimum można w takim wypadku znaleźć z dużą dokładnością już w pierwszym, czy drugim kroku. Metoda ta jednak nie zadziała poprawnie, gdyby ją użyć na funkcji zaprezentowanej na rysunku 96. W takim przypadku najlepiej zastosować odpowiednio zoptymalizowaną, bardzo uniwersalną metodę



kolejnych podziałów odcinków łączących punkty, pomiędzy którymi znajduje się poszukiwane minimum. Algorytm tej metody jest następujący:

1. Oznaczenie za pomocą trzech punktów: a , b oraz c ($c > b > a$), czyli dwóch odcinków (a,b) i (b,c) , minimum. Szczegóły na



ten temat znajdują się w punkcie 2.3.1.2. Sytuacja jest przedstawiona na rysunku 96.

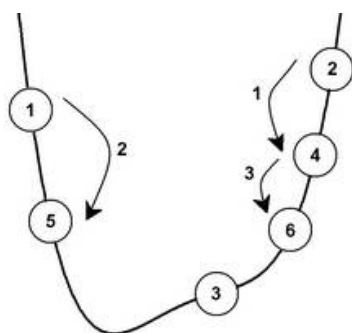
2. W dłuższy odcinek wstawiamy czwarty punkt x .

3. Jeżeli $f(b) < f(x)$ (jak na rys. 95a), to punkt c przenosimy do punktu b , a punkt b do punktu x . Innymi słowy przenosimy trójkę punktów z a,b,c do a,x,b .

Rysunek 84. Algorytm metody podziałowej, wyszukującej minimum funkcji jednowymiarowej

Jeżeli $f(b) > f(x)$ (jak na rys 95b), to trójkę punktów a,b,c zastępujemy punktami b,x,c .

3. Punkt 3 jest powtarzany do czasu, gdy różnica współrzędnych zewnętrznych punktów otaczających minimum jest odpowiednio mała.



Rysunek 84. Kilka pierwszych kroków działania algorytmu.

Przykład działania algorytm przedstawia rysunek 96, na których pokazano efekt jego działania w trakcie trzech pierwszych iteracji. Punktami początkowymi są tutaj punkty oznaczone jako: '1', '2', '3'.

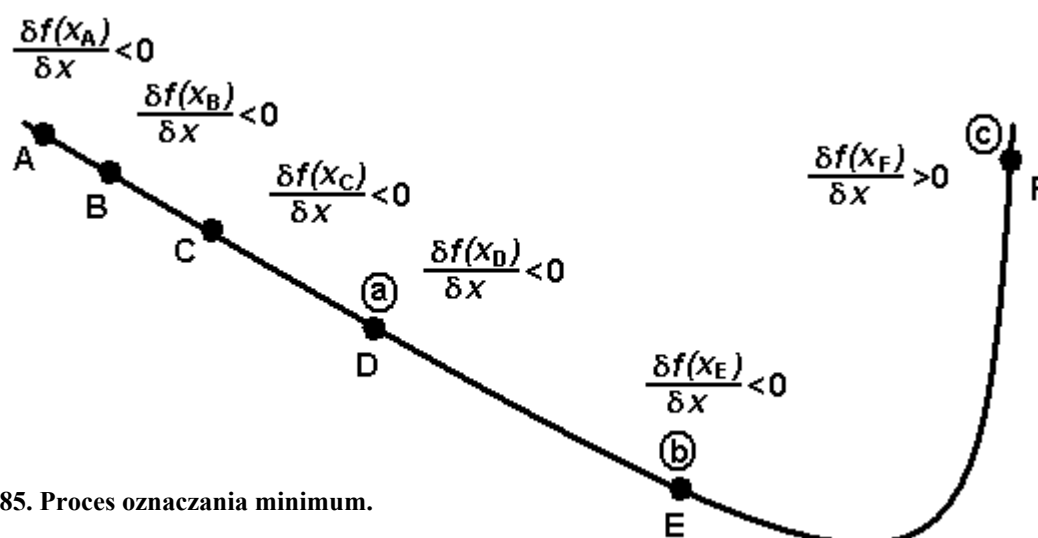
By algorytm działał szybko i wydajnie, należy wziąć pod uwagę dwie dodatkowe zależności:

- a) Iteracje należy przerwać, gdy różnica współrzędnych punktów c i a nie jest rzędu niedokładności liczb double (10^{-16}), ale rzędu 10^{-8} – przyczynę można znaleźć w każdej książce poświęconej tym zagadnieniom.
- b) Najszybszą zbieżność algorytm wykazuje, gdy stosunek długości dłuższego odcinka do krótszego (na rys. 96a jest to $|ab|/|bc|$) jest równy τ . Wynik ten nie ma nic wspólnego z kwazikryształami. Jest to ogólna reguła dla tej metody.

2.3.1.2. Oznaczanie minimum.

Na oznaczanie minimum nie ma specjalnych, zoptymalizowanych algorytmów. Najprostszy sposób na osiągnięcie tego celu jest następujący:

- 1) Jeżeli program wyposażony jest w funkcję obliczającą pochodną w określonym kierunku, obliczamy ją i wykonujemy mały krok w stronę ujemnego gradientu – na rysunku 97 jest to przejście pomiędzy punktem A i B. Nie wiadomo, jak blisko jest minimum, dlatego krok musi być bardzo mały. Należy być pewnym, że nie przeskoczy się w pierwszym kroku, przypadkowo, minimum.
- 2) Punkt pierwszy powtarzamy tak długo, aż pochodna nie zmieni znaku na dodatni. Kolejne kroki mogą być coraz dłuższe. Jeżeli korzysta się z metody podziałów, opisanej w poprzednim punkcie, stosunek względnej odległości pomiędzy kolejnymi punktami powinien być równy τ .
- 3) Gdy przejdziemy minimum (punkt F), trzy ostatnie punkty (D, E i F) przekazujemy jako punkty a, b, c do funkcji minimalizującej jednowymiarową funkcję.



Rysunek 85. Proces oznaczania minimum.

2.3.1.3. Ustalanie kierunku poszukiwania minimum.

Jest to decydujący element algorytmu, od którego zależy szybkość działania metody oraz zbieżność do prawidłowej wartości minimum. Metody bezpośrednie oraz gradientowe doczekały się wielu odmian, dostosowanych do konkretnych sytuacji. Zanim dokona się konkretnego wyboru, należy dobrze poznać funkcję, którą będziemy minimalizować. O ile dla dwóch, czy nawet dziesięciu wymiarów wybór metody prawie nigdy nie wpływa na szybkość pracy algorytmu, o tyle dla 50, czy nawet 100 parametrów i tak skomplikowanej funkcji, jak czynnik strukturalny, wybór ma kluczowe znaczenie, które nie tylko decyduje o szybkości działania programu, ale także o tym, czy zadziała on w ogóle!

W tym punkcie zostaną bardzo krótko przedstawione cztery powszechnie stosowane metody wyboru kierunku w przestrzeni wielowymiarowej, wzdłuż którego ma być minimalizowana funkcja.

Metoda bezpośredniego ustalania kierunku Powella.

Jako bazę wybieramy układ o wymiarowości równej liczbie parametrów. Początkowo, układ współrzędnych kierujemy zgodnie z kierunkiem wersorów, z których każdy wskazuje kierunek zmian tylko jednego parametru:

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{e}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (198)$$

Ustalamy punkt początkowy \mathbf{P}_0 . Następnie wykonujemy algorytm aż do uzyskania zbieżności:

1. Zapisujemy \mathbf{P}_0 .
2. Z bazy wektorów \mathbf{u}_i wybieramy kolejne z nich i minimalizujemy funkcję wzdłuż każdego z nich. Za każdym razem przesuwamy punkt startowy, tj. dla kolejnego kierunku punkt startowy \mathbf{P}_i znajduje się w minimum kierunku \mathbf{u}_{i-1} .
3. Dla każdego kierunku, po zminimalizowaniu funkcji wzdłuż niego, dokonujemy sekwencyjnej zamiany wektorów bazowych, tj. $\mathbf{u}_i \leftarrow \mathbf{u}_{i+1}$.
4. Ostatni wektor bazowy, po zminimalizowaniu funkcji wzdłuż kierunku, który on wyznacza, ustalamy jako: $\mathbf{u}_N = \mathbf{P}_N - \mathbf{P}_0$.
5. Wychodząc z punktu \mathbf{P}_N minimalizujemy wzdłuż kierunku \mathbf{u}_N , a punkt minimum zapisujemy jako \mathbf{P}_0 i procedurę powtarzamy.

Nie jest to najlepszy algorytm dla czynnika strukturalnego. Metoda ta jest dość powolna i wymaga wielu iteracji zanim osiągnie minimum. Dodatkowo, sekwencyjna zamiana wektorów bazowych, oraz związanie ich z kierunkiem największego spadku wartości funkcji, powoduje, że po kilku iteracjach przestrzeń po której algorytm się porusza, kurczy się, pozostawiając w niej jedynie te zmienne, które najsilniej wpływają na wartość funkcji. Pewnym rozwiązaniem jest resetowanie algorytmu po każdym cyklu N iteracji.

Pomimo znacznych wad metody, warto jednak ją znać. Jest ona bardzo prosta w implementacji. Nie wymaga także obliczania gradientu, co niekiedy jest bardzo przydatną cechą. Jeżeli algorytm gradientowy nie daje spodziewanych wyników, przejście na metodę Powella pozwala sprawdzić, czy kluczem problemu nie są gwałtowne zmiany wartości funkcji, utrudniające obliczenie gradientu.

Metody gradientowe

a) „największego spadku” (*steepest descent method*)

Bardzo prosta do implementacji metoda. Jej algorytm sprowadza się do:

1. W punkcie początkowym \mathbf{P} obliczamy gradient \mathbf{g} .
2. Minimalizujemy funkcję wzdłuż kierunku wyznaczonego przez \mathbf{g} – szukamy takiej wartości parametru λ , dla którego funkcja $f(\mathbf{P}+\lambda\mathbf{g})$ ma minimum.
3. Punkt \mathbf{P} zastępujemy przez $\mathbf{P}+\lambda\mathbf{g}$ i procedurę powtarzamy.

Za prostotę płacimy dramatycznie niską wydajnością metody. Jeżeli do minimum globalnego prowadzi wąski rów, otoczony wysokimi wałami, metoda największego spadku potrafi wykonać tysiące kroków, „objając” się od każdej ze ścian, zanim dotrze do minimum. Przyczynę takiego zachowania bardzo łatwo jest zrozumieć na przykładzie funkcji 2D. Jeżeli w jednym kierunku znajdziemy minimum, to kolejny kierunek, wyznaczony przez nowo policzony gradient, musi być do niego prostopadły. W takiej sytuacji, zamiast iść po prostej do celu, algorytm kreśli zygzaka, którego poszczególne odcinki są względem siebie ustawione pod kątem prostym.

b) Metody gradientów sprzężonych (*conjugate gradient methods*)

W metodzie tej kolejny kierunek zależy od wcześniejszych. W pierwszym kroku poszukujemy minimum w kierunku zadanym przez gradient. W kolejnych krokach, poza

gradientem \mathbf{g} funkcji, obliczamy także, tzw. gradient sprzężony \mathbf{p} . Funkcję minimalizujemy wzdłuż kierunku wyznaczonego przez gradient sprzężony, tzn. dla każdej iteracji szukamy takiego λ , aby zminimalizować funkcję $f(\mathbf{P}+\lambda\mathbf{p})$. Dla i -tej iteracji gradient sprzężony obliczamy jako:

$$\mathbf{p}_{i+1} = -\mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{p}_i \quad (199)$$

gdzie parametr γ_i :

- wersja Fletchera-Reevesa

$$\gamma_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i} \quad (200)$$

- wersja Polaka i Ribiera

$$\gamma_i = \frac{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i} \quad (201)$$

Literatura podaje, co potwierdzają także moje doświadczenia, że użycie wzoru Polaka, Ribiera jest nieco wydajniejsze. Pozwala szybciej niż wersja Fletchera-Reevesa osiągnąć minimum.

Metoda gradientu sprzężonego jest bardzo szybką i dokładną metodą. Doskonale radzi sobie z tak złożoną funkcją jaką jest czynnik strukturalny. Bez problemu minimalizuje tę funkcję zarówno ze względu na zmienne opisujące położenie atomów, jak i, znacznie słabiej oddziaływujące na wartość funkcji, parametry określające prawdopodobieństwo pojawiania się atomu w węzłach.

Podsumowanie.

Rozdział opisuje pokrótce metody optymalizacji wartości funkcji ze względu na dowolną liczbę parametrów opisujących tę funkcję. Całość algorytmu sprowadza się do iteracyjnego wyznaczania kierunku minimalizacji oraz znajdowania wzdłuż tego kierunku minimum funkcji. W przypadku dopasowywania teoretycznego widma dyfrakcyjnego do zmierzonego eksperymentalnie, najbardziej wydajną metodą optymalizacji funkcji okazuje się metoda gradientu sprzężonego w wersji Polaka i Ribiera działająca wspólnie ze znajdującą wzdłuż określonego kierunku minimum, metodą podziałów.

2.3.2. Analiza własności czynnika strukturalnego i funkcji błędu.

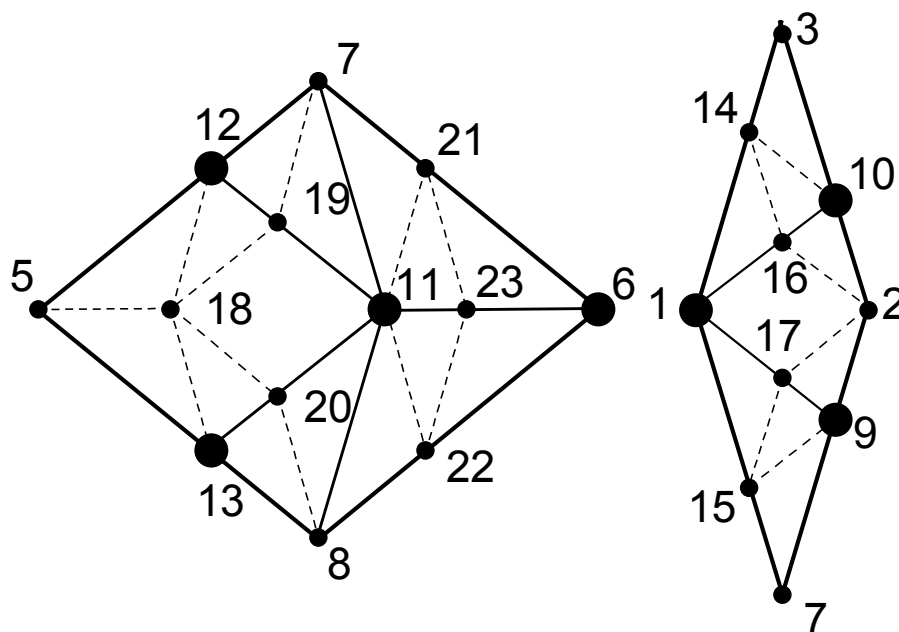
Czynnik strukturalny jest bardzo skomplikowaną funkcją, posiadającą wiele minimów lokalnych. Każdy dodatkowy atom wprowadza do niej co najmniej 4 nowe parametry: dwa położenia: (x, y) , z którymi związane są zwykle dwa współczynniki prawdopodobieństwa: obsadzenia węzła przez atom metalu lekkiego p_{Al} oraz atom metalu ciężkiego p_{TM} . Dodatkowymi parametrami mogą być prawdopodobieństwa przeskoków atomów w położenia symetryczne (flipy), składowa z_{\perp} , której choć trudno jest przypisać jednoznaczny sens fizyczny, uwzględnienie jej w procesie optymalizacji poprawia wyniki dopasowania, składowa z – jeżeli budowa struktury jest wielowarstwowa oraz zjawiska dynamiczne, jak współczynniki Debay'a-Wallera. Czynniki strukturalny wykazuje różną wrażliwość na zmiany wartości tych parametrów. Dopasowane wartości parametrów wykazują zwykle także zależność od wartości pozostałych zmiennych. W końcu minimum globalne, zdefiniowane przede wszystkim przez parametry położenia, potrafi przemieszczać się pod wpływem wartości pozostałych parametrów. Wszystko to sprawia, że zanim czynnik strukturalny zostanie użyty do dopasowania widma eksperymentalnego, należy go przetestować na modelowej strukturze. Testy pozwolą ocenić przede wszystkim:

- szybkość i dokładność dopasowania w zależności od liczby parametrów;
- niezbędną dokładność ustalenia wartości początkowych – w tym poznanie szerokości minimum globalnego;
- zależność błędu dopasowania wartości parametrów od błędu dopasowania widma – mały błąd dopasowania widma nie zawsze bowiem idzie w parze z poprawnym dopasowaniem optymalizowanych parametrów; z drugiej strony warto wiedzieć dla jakiej wartości błędu dopasowania widma, błąd dopasowania położenia jest na satysfakcjonująco niskim poziomie;
- zależność błędu dopasowania jednej grupy parametrów od błędu dopasowania innej grupy parametrów – okazuje się bowiem, że część parametrów posiada ekstrema niezależne od wartości pozostałych parametrów, a dla części istnieje zależność położenia minimów;
- wrażliwość czynnika strukturalnego na wartości parametrów – metoda gradientowa wybiera zwykle kierunek bliski największemu spadkowi, można zatem mocno przyspieszyć działanie programu, jeżeli parametry podzieli się na grupy o różnej wrażliwości, a optymalizację przeprowadzać się będzie jedynie na

tej grupie, dla której gradient jest znacznie większy, niż dla pozostałych grup parametrów;

- wrażliwość czynnika strukturalnego na błędy ustalenia typu atomu – w szczególności dokładność dopasowania widma przy obsadzeniu węzłów atomami innego typu, niż w rzeczywistości się w nich znajdują;
- minimalną wartość błędu dopasowania wartości parametrów.

Strukturą modelową, na której wykonane zostały testy, był zbiór Penrose'a udekorowany tak, jak na rysunku 98. Optymalizowanych było w sumie 35 parametrów – 6 prawdopodobieństw obsadzenia węzłów przez TM, 7 prawdopodobieństw obsadzenia węzłów przez aluminium oraz 22 parametry położenia.



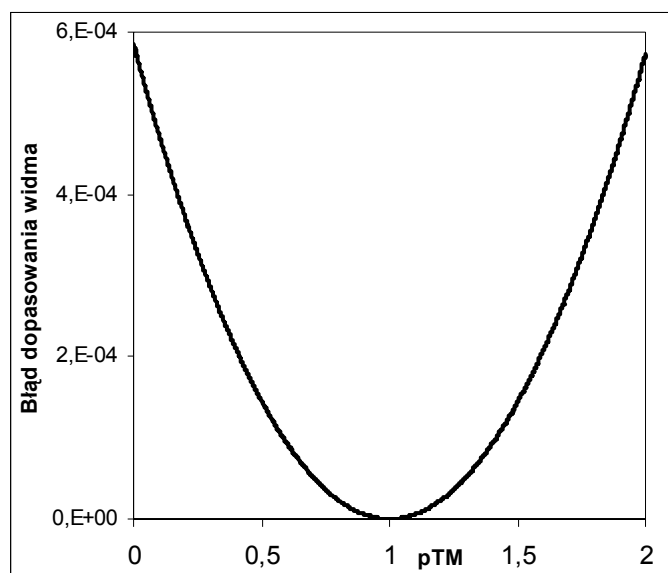
Rysunek 86. Dekoracja modelowej struktury służącej do badania własności czynnika strukturalnego i funkcji błędu. Duża kropka oznacza atom TM, mała kropka to aluminium.

2.3.2.1. Szerokość minimum globalnego.

Ustalając wartości początkowe dopasowywanych parametrów należy mieć pewność, że wszystkie znajdują się na zboczu globalnego minimum. Wyznaczenie teoretycznej wartości szerokości minimum globalnego pozwoli ocenić wielkość niepewności wartości początkowych tych parametrów.

Eksperyment numeryczny podzielony jest na dwie części. Ich przebieg jest następujący. W pierwszej części wszystkim parametrom przypisuje się wartości modelowe, a następnie zmienia się wartości tylko jednego z nich w jak najszerszym, sensownym fizycznie, zakresie. Procedurę powtarza się dla kilku parametrów z tej samej grupy, by ocenić, czy szerokość minimum dla każdego z nich jest taka sama. W drugiej części losuje się wartości początkowe wszystkich parametrów, a następnie zmienia, w określonym zakresie, wartość jednego z nich. Druga część eksperymentu pozwala sprawdzić, czy szerokość minimum jest zależna od błędu początkowego ustalenia wartości dopasowywanych parametrów.

Zależność błędu dopasowania widma do struktury modelowej dla wybranego prawdopodobieństwa obsadzenia węzła przedstawia rysunek 99. Krzywa posiada tylko jedno minimum odpowiadające wartości modelowej tego współczynnika. Wartość średniego gradientu funkcji w obszarach zbocza jest równa ok. $6 \cdot 10^{-4}$. Taka postać zależności błędu pozwala ustalić początkowe prawdopodobieństwa na zupełnie dowolnych wartościach. Powinny one jedynie poprawnie odtwarzać wielkości charakteryzujące fizyczne własności kwazikryształu: jak gęstość punktowa, czy skład chemiczny. Zależność błędu od wartości prawdopodobieństwa posiada zawsze tylko jedno minimum, także w sytuacji, gdy wartości początkowe parametrów położą się losowane.

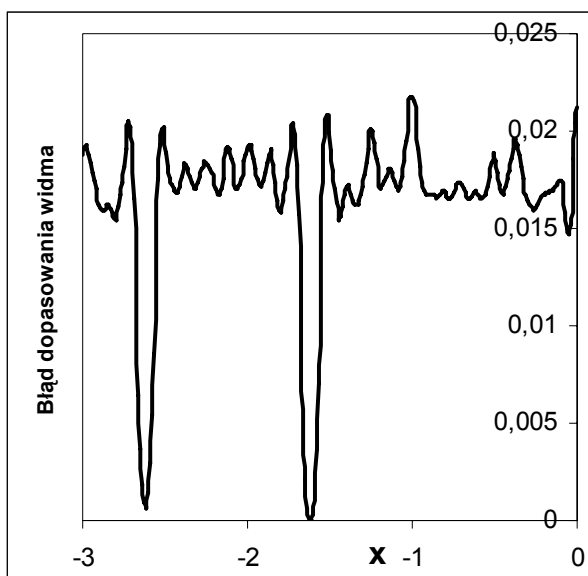


Rysunek 87. Błąd dopasowania widma do struktury modelowej, gdy tylko jeden parametr – prawdopodobieństwo obsadzenia węzła – jest zmieniany. Wszystkim pozostałym parametrom zostały przypisane poprawne, modelowe wartości.

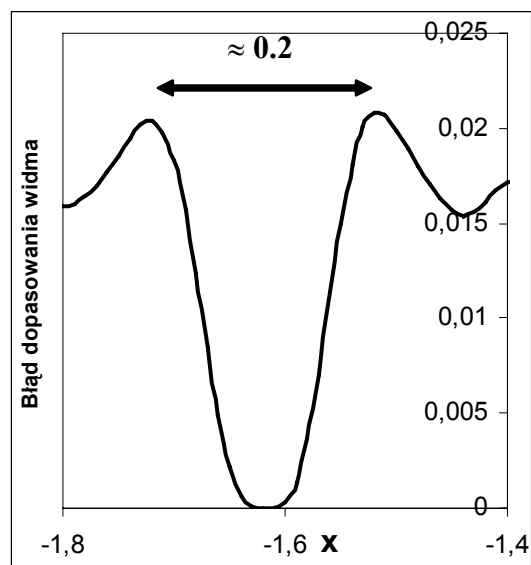
W przypadku parametrów położenia, funkcja opisująca zależność wartości błędu od wartości położenia atomu w rombie jest znacznie bardziej skomplikowana. Zależność ta wykazuje wiele minimów lokalnych, niektóre są prawie tej samej głębokości, co minimum globalne, co dobrze jest uwidocznione na rysunku 100 przedstawiającym tę zależność dla kierunku x , dla wybranego atomu. Na rysunku 101 pokazany jest powiększony obszar minimum globalnego. Szerokość tego minimum jest równa około 0.2, czyli aż 20% długości boku rombu. Analiza Pattersona dostarcza wstępnych wartości położenia z większą dokładnością, można się więc nią posługiwać bez obawy, że wartości początkowe znajdą się poza okolicą minimum globalnego. Ta sama zależność dla kierunku y pokazana jest na rysunkach 102 i 103. W tym wypadku szerokość minimum jest nieco większa i równa 0.22.

Położenie minimum globalnego ze względu na położenia nie zależy od przyjętych wartości prawdopodobieństw. Rysunki 104 i 105 dowodzą tej prawidłowości. Pokazują one okolice minimum globalnego wzdłuż kierunku x i y dla wybranych atomów przy prawdopodobieństwach ustawionych na przypadkowe wartości. Położenie ekstremów jest takie samo, jak dla przypadku, gdy prawdopodobieństwa były ustalone na modelową wartość (miejsca te zaznacza pionowy odcinek). Niepomyślnym, ze względu na proces optymalizacji, wnioskiem wypływającym z rysunku 105 jest fakt, że minimum potrafi przekształcić się w maksimum pod wpływem zmiany prawdopodobieństwa. Dokładniejsze testy wykazały, że zamiana minimum w maksimum występuje nawet w przypadku zmiany prawdopodobieństw o 1% względem wartości modelowych! Wystąpienie tej zamiany jednak nie jest regułą. Wielokrotnie powtarzane testy dla różnych wartości prawdopodobieństw wydają się świadczyć za przypadkowością tej zamiany. Przy optymalizacji należy się jednak spodziewać długiego błądzenia procedury optymalizującej wokół minimum globalnego, które ze względu na nieprawidłowe wartości prawdopodobieństw może być zasłonięte przez wyrastające, dla kilku parametrów położenia, w tym samym miejscu lokalne maksimum.

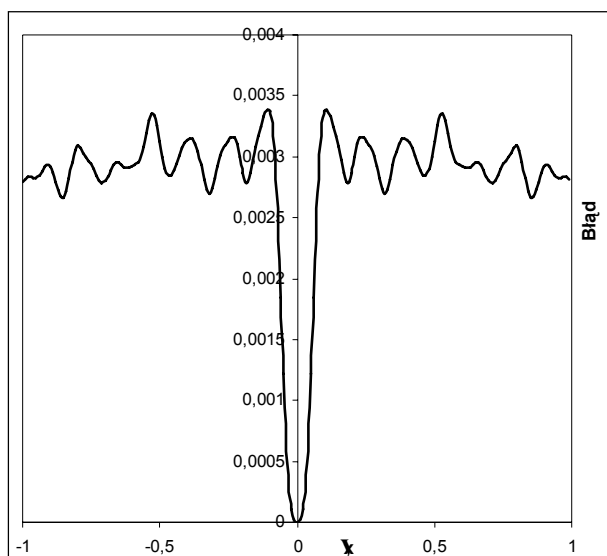
Gradient funkcji błędu ze względu na położenia jest rzędu 0.03. Jest to wartość przekraczająca o dwa rzędy wielkości gradient funkcji błędu ze względu na prawdopodobieństwa. Oznacza to, że procedura dopasowująca, w pierwszych iteracjach, będzie głównie zmieniać wartości położenia – tak długo aż gradient położenia zbliży się wartością do gradientu prawdopodobieństwa.



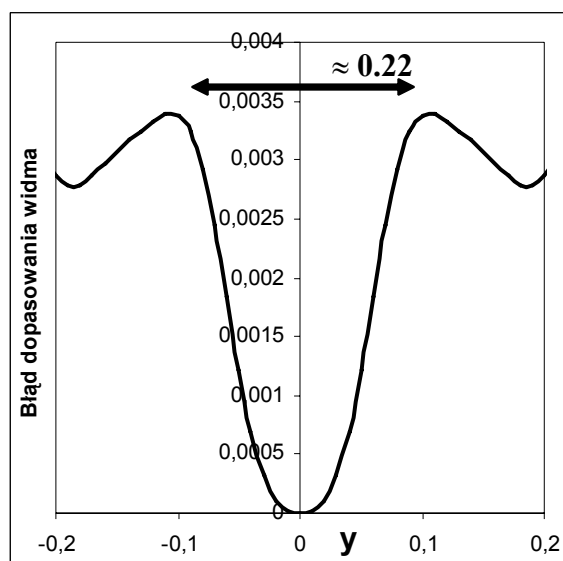
Rysunek 88. Błąd dopasowania widma do struktury modelowej, gdy tylko jeden parametr – położenie wzdłuż osi x atomu 7 grubego rombu – jest zmieniany. Wszystkim pozostałym parametrom została przypisana poprawna, modelowa wartość.



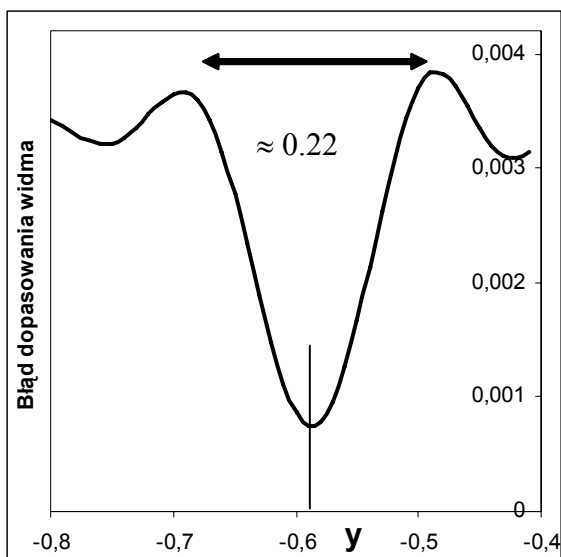
Rysunek 89. Powiększony obszar minimum globalnego z rysunku 100. Jego szerokość jest równa około 0.2, czyli 20% wymiaru krawędzi rombu.



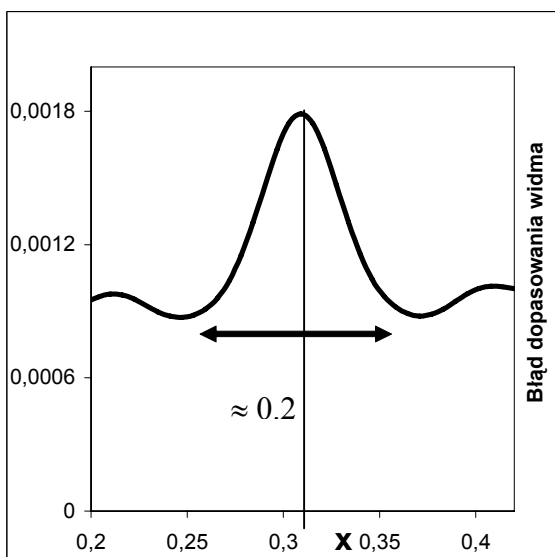
Rysunek 90. Błąd dopasowania widma do struktury modelowej, gdy tylko jeden parametr – położenie wzdłuż osi y atomu 10 cienkiego rombu – jest zmieniany. Wszystkim pozostałym parametrom została przypisana poprawna, modelowa wartość.



Rysunek 91. Powiększony obszar minimum globalnego z rysunku 102. Jego szerokość jest równa około 0.22, czyli 22% wymiaru krawędzi rombu.



Rysunek 92. Okolice minimum globalnego dla kierunku y atomu 7 rombu cienkiego, w przypadku błędnego ustalenia prawdopodobieństw obsadzenia węzłów wszystkich atomów



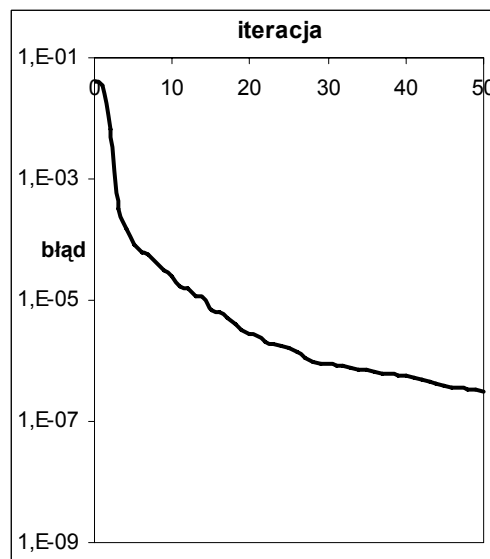
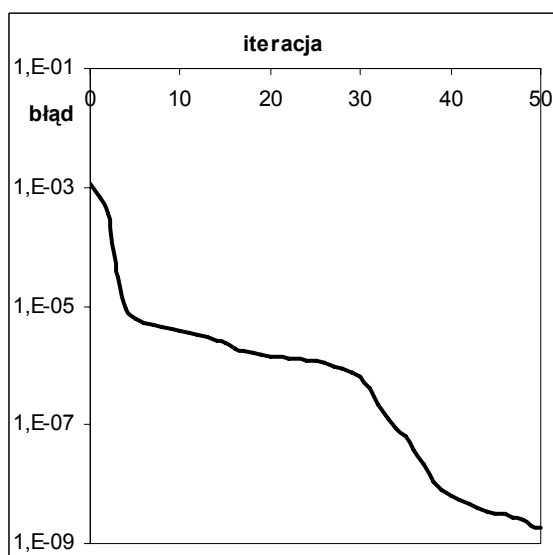
Rysunek 93. Okolice minimum globalnego dla kierunku x atomu 7 rombu cienkiego, w przypadku błędnego ustalenia prawdopodobieństw obsadzenia węzłów wszystkich atomów.

2.3.2.2. Szybkość zbieżności procedury optymalizacji.

Metoda gradientowa jest bardzo szybką i dokładną metodą wyszukiwania minimum. Rysunek 106 przedstawia wynik dopasowywania struktury do wygenerowanego widma dla układu atomów, którym przypisano przypadkowe wartości parametrów prawdopodobieństwa (losowanie prawdopodobieństw z zakresu $0.5 \div 1.5$ – modelowo wszystkie były równe 1.0) oraz modelowe wartości położeń. Liczba niezależnych parametrów prawdopodobieństwa była równa 6. Doświadczenie było powtarzane wielokrotnie, dla różnych wartości prawdopodobieństw. Krzywa błędu zawsze okazywała się podobna do tej z rys. 106. 50 iteracji zmniejszyło błąd dopasowania aż o 5-7 rzędów wielkości. Zastanawiająco niska jest wartość początkowa błędu. Maksymalne niedopasowanie widma obliczanego do teoretycznego udało się uzyskać na poziomie 0.01 na pik! Krzywa porównująca, w takiej sytuacji, widma przedstawiona jest na rysunku 108 po prawej stronie. Taki wynik oznacza, że wartość parametrów prawdopodobieństwa ma niewielki wpływ na wysokość pików dyfrakcyjnych.

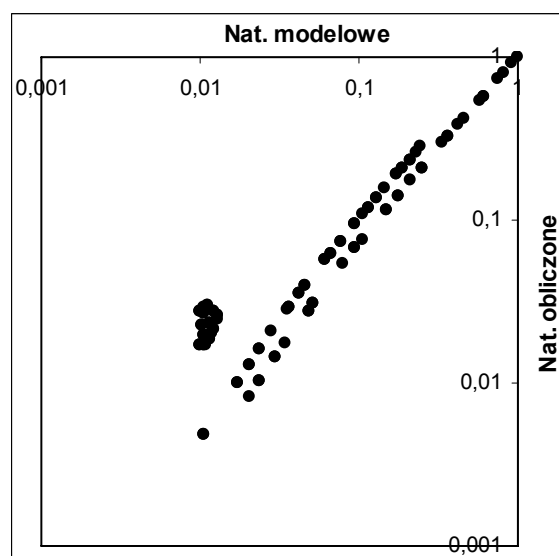
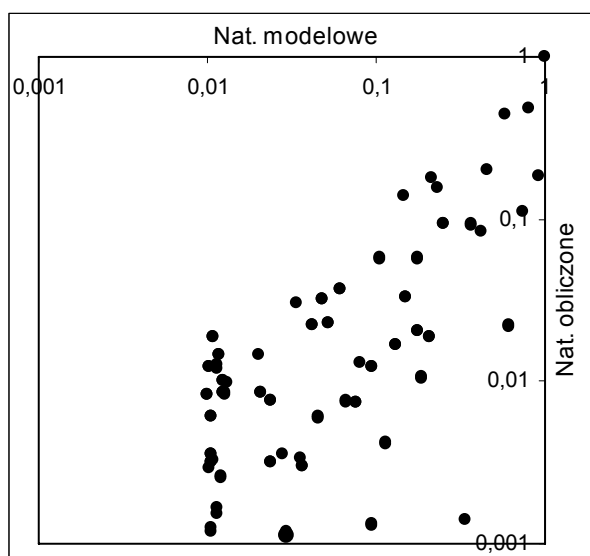
W przypadku położeń, krzywa obrazująca szybkość optymalizacji 22 parametrów położenia, w przypadku, gdy prawdopodobieństwa są ustalone na modelowe wartości, przedstawia rysunek 107. Położenia początkowe procesu optymalizacji były losowane z

przedziału ± 0.05 względem wartości modelowych. 50 iteracji dawało spadek wartości błędu także o 5-7 rzędów wielkości. Największe niedopasowanie, które udało się uzyskać było rzędu 0.1% na pik. Wykres porównujący widma dla tej sytuacji znajduje się na rysunku 108, po lewej stronie.



Rysunek 93. Dopasowanie wartości sześciu parametrów prawdopodobieństwa obsadzenia węzłów przez atomy. Położenia wszystkich atomów ustawione były na poprawne wartości.

Rysunek 93. Dopasowanie wartości 22 parametrów położenia atomów. Prawdopodobieństwa obsadzenia węzłów zostały ustalone na modelową wartość.



Rysunek 93. Możliwe do uzyskania niedopasowanie widma modelowego do obliczonego, w sytuacji, gdy wszystkie atomy znajdują się w pozycjach modelowych, a nieznane są prawdopodobieństwa (po prawej) oraz gdy prawdopodobieństwa są modelowe, a dopasowywane są położenia (po lewej)

2.3.2.3. Zależność błędu dopasowania wartości parametrów od błędu dopasowania widma dyfrakcyjnego.

Niewielka wartość błędu dopasowania widm nie zawsze przekłada się na dobre dopasowanie wartości optymalizowanych parametrów. Kolejne testy umożliwiły ustalenie zależności pomiędzy dopasowaniem (błędem) wartości optymalizowanych a błędem dopasowania widm. Krzywymi tymi można się posłużyć chcąc przewidzieć z jaką dokładnością dopasowane są położenia i prawdopodobieństwa po osiągnięciu zbieżności funkcji błędu w trakcie procesu optymalizacji.

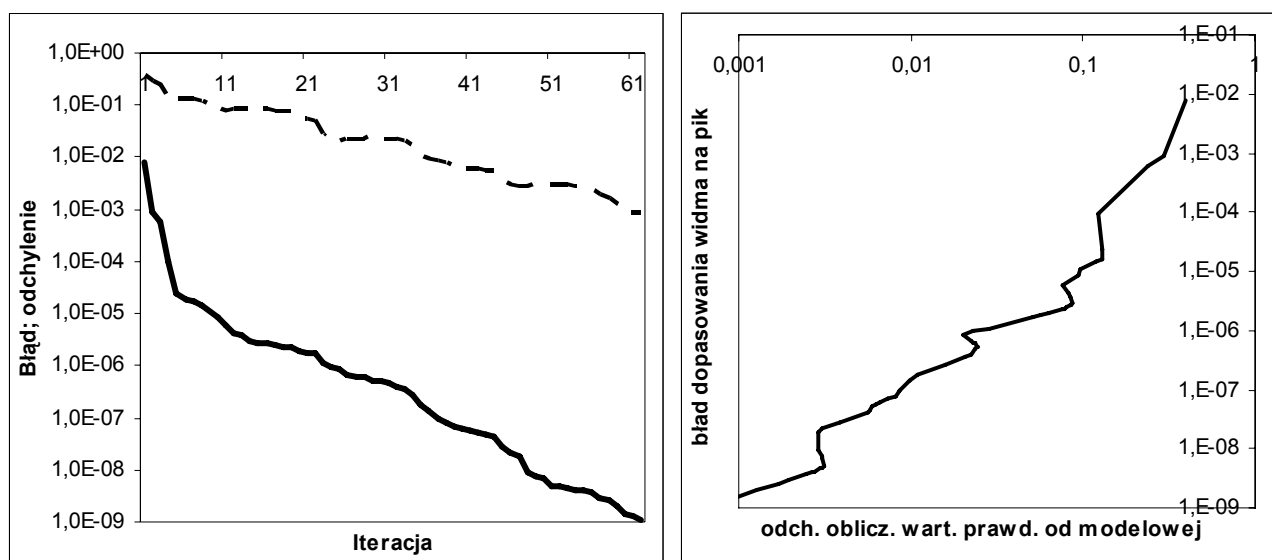
Jako błąd δ dopasowania wartości parametrów została wybrana funkcja:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{obl=1}^N |a_{model} - a_{obl}| \quad (202)$$

gdzie a_{model} to modelowa wartość parametru;

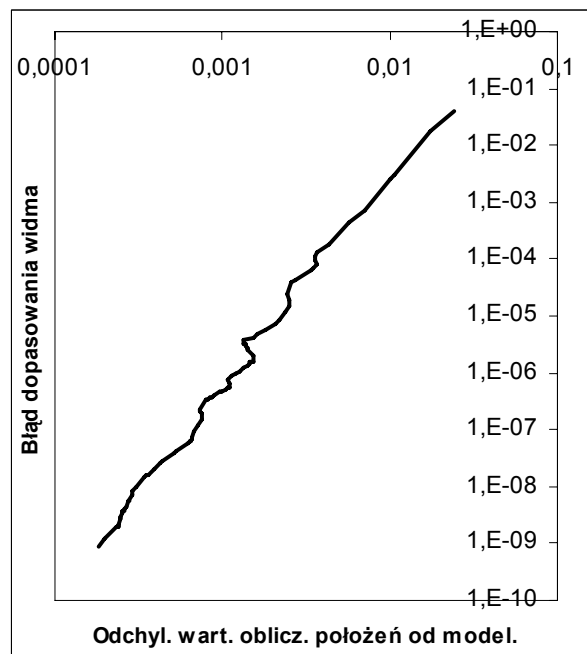
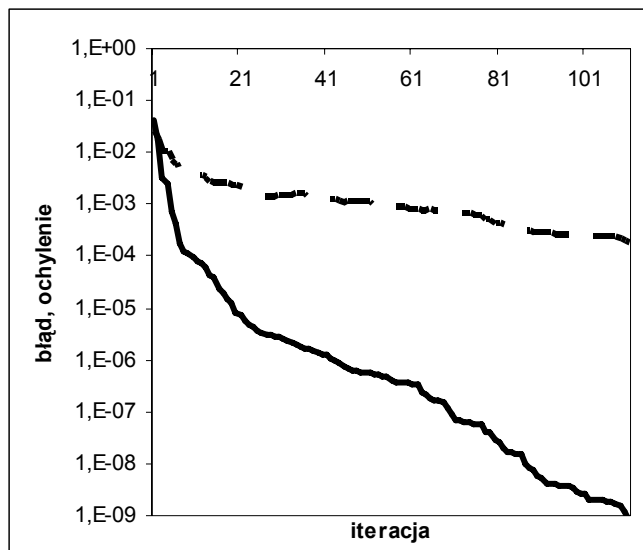
a_{obl} jest dopasowywaną wartością parametru

N – liczba dopasowywanych parametrów



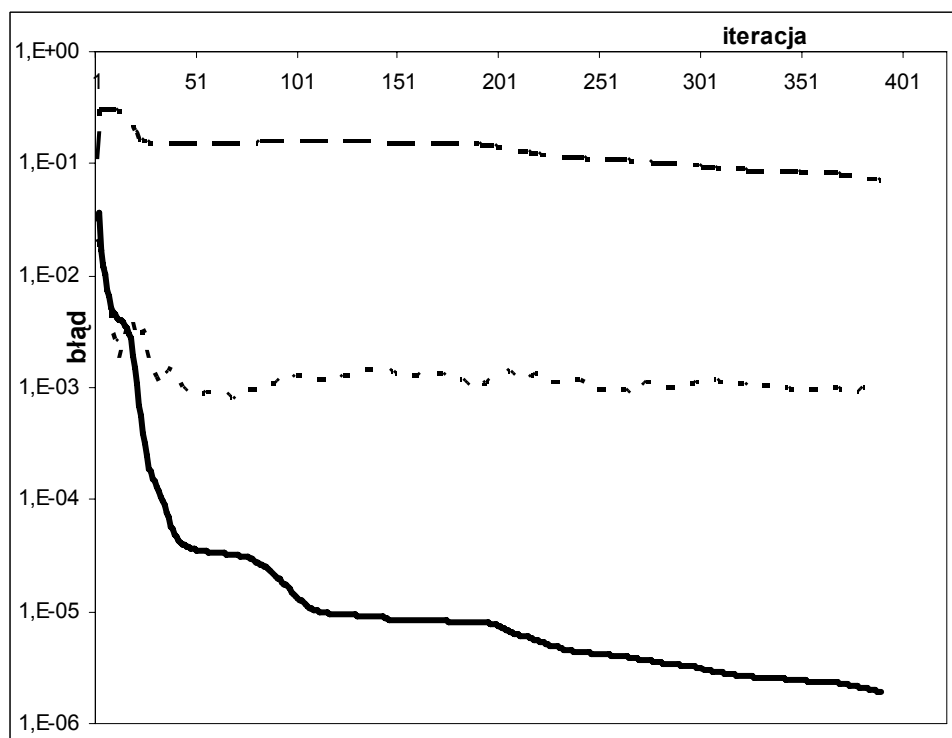
Rysunek 94. Zbieżność odchylenia wartości dopasowanych prawdopodobieństw względem wartości modelowych (górna krzywa) oraz towarzysząca tym zmianom krzywa błędu dopasowania widma obliczonego względem modelowego (dolna krzywa). Wartości położenia w trakcie testu: prawidłowe.

Rysunek 94. Zależność błędu dopasowania widma w funkcji wartości odchyleń dopasowanych wartości parametrów prawdopodobieństwa od ich modelowych wartości. Położenia atomów podczas testu były ustalone na modelowe wartości.



Rysunek 94. Zbieżność odchylenia wartości dopasowanych położeń (x i y) względem modelowych (górną krzywą) oraz towarzysząca tym zmianom krzywa błędu dopasowania widma obliczonego względem modelowego (dolną krzywą). Prawdopodobieństwa w trakcie testu: prawidłowe.

Rysunek 94. Zależność błędu dopasowania widma od wartości odchylenia dopasowanych wartości parametrów położenia (x i y) od ich modelowych wartości. Prawdopodobieństwa podczas testu były ustalone na modelowe wartości.



Rysunek 94. Błąd dopasowania widma obliczonego do modelowego (najniższa, ciągła krzywa), na tle odchylen dopasowanych wartości położeń (środkowa krzywa) i prawdopodobieństwa (górną krzywą) względem wartości modelowych.

Funkcja (202) różni się od funkcji błędu dla widma dyfrakcyjnego (197). Zmiany zostały wprowadzone, aby nie dopuścić do zerowania się mianownika.

Rysunek 109 przedstawia zmiany wartości błędu dopasowania widma (ciągła linia) oraz błędu dopasowania 6 parametrów prawdopodobieństwa w trakcie procesu optymalizacji. Wartości położenia, w trakcie tego eksperymentu, były ustalone na wartości modelowe. Średni błąd dopasowania widma po pierwszej iteracji był równy ok. 0.01, podczas, gdy średni błąd dopasowania parametrów był równy 1 (100%). Po 60 iteracjach błąd dopasowania widma spadł do wartości 10^{-9} , a błąd dopasowania parametrów prawdopodobieństwa do 10^{-3} (0.1%). Krzywa obrazująca zależność błędu dopasowania widma od błędu dopasowania wartości parametrów prawdopodobieństwa znajduje się na rysunku 110. Z krzywej tej wynika, że poprawa wartości dopasowania parametrów o jeden rząd wielkości następuje przy poprawie dopasowania widma aż o 3 rzędy wielkości.

Dość podobny rezultat został osiągnięty dla sytuacji, w której współczynniki prawdopodobieństwa ustalone były na modelowych wartościach, a dopasowywane było 22 parametrów położenia atomów (rysunki 111 i 112). Po pierwszej iteracji oba błędy były na poziomie 0.1. Po 100 iteracjach błąd dopasowania widm zmalał do wartości rzędu 10^{-9} a błąd położenia atomów do wartości $5 \cdot 10^{-4}$. Spadkowi błędu dopasowania widma o trzy rzędy wielkości towarzyszyła poprawa dopasowania wartości parametrów o jeden rząd wielkości.

Pomimo podobieństwa tego rezultatu do wyniku otrzymanego dla prawdopodobieństw, nie można ich wprost porównywać do siebie. Zależność błędu dopasowania wartości parametrów w funkcji błędu dopasowania widma zależy od liczby dopasowywanych parametrów. Im jest ich mniej, tym krzywa zależności pomiędzy tymi dwoma wielkościami jest silniejsza. Podobny wynik dla 22 parametrów położenia do wyniku dla 6 parametrów prawdopodobieństwa oznacza, w rzeczywistości, że położenia mają znacznie większy wpływ na wartość czynnika strukturalnego niż prawdopodobieństwa.

By wyskalować funkcję błędu dopasowywanych parametrów od błędu dopasowania widm dla innej liczby dopasowywanych parametrów należałoby krzywe z rysunków 109-110 lub 111-112 wyznaczyć na nowo dla modelowej struktury.

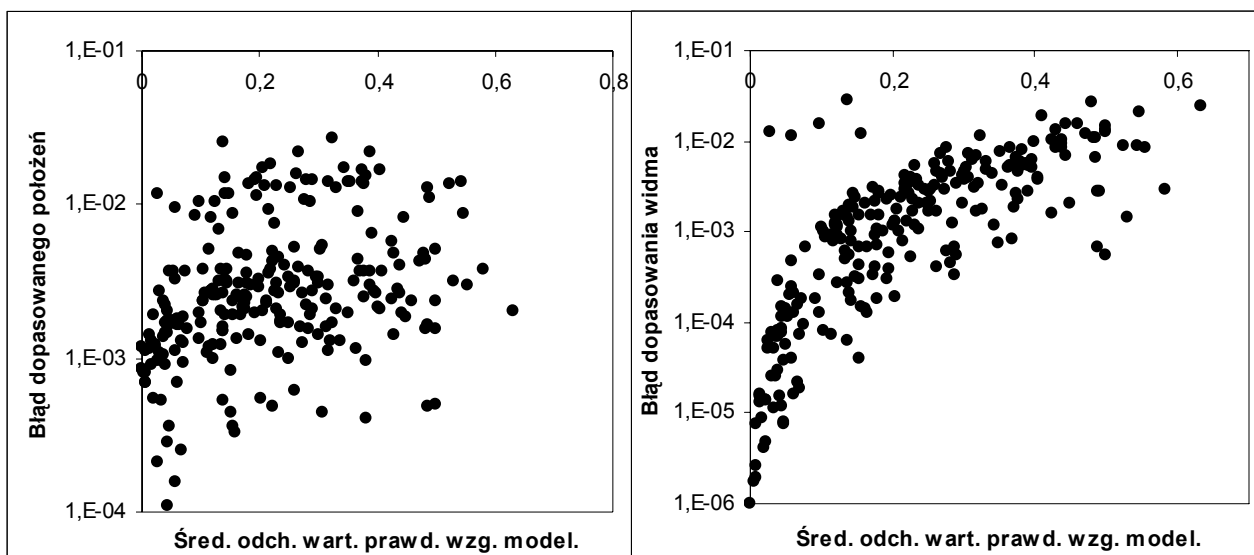
Próba optymalizacji funkcji błędu dla widma dyfrakcyjnego przy jednoczesnej zmianie 6 parametrów prawdopodobieństwa oraz 22 parametrów położenia pokazuje rysunek 113. Pierwszym, rzucającym się w oczy, wnioskiem jest o wiele wolniejsza zbieżność funkcji błędu niż to miało miejsce w sytuacjach zobrazowanych na rysunkach 109 i 111. Po 350

iteracjach błąd spadł o 4.5 rzędy wielkości. Wynik ten prowadzi do ogólnego wniosku, że wzrostu liczby parametrów wcale nie ułatwia dokładnego dopasowania funkcji! W trakcie optymalizacji błąd dopasowania parametrów prawdopodobieństwa zmalał z wartości 0.3 do 0.07 a parametrów położenia z 0.02 do 0.001. Jednoczesne dopasowywanie wszystkich parametrów prowadzi więc do znacznie mniej dokładnych wyników. Krzywe obrazujące wartość błędu dopasowania parametrów miejscami wykazują tendencję rosnącą. Czasami odejście od globalnego, modelowego minimum pewnej grupy parametrów poprawia dopasowanie widm. Jak już zostało wspomniane minima ze względu na położenia, pod wpływem wartości współczynników prawdopodobieństwa, przekształcają się czasami w maksima. Odejście w takim wypadku od modelowej wartości minimum globalnego musi wpłynąć na poprawienie dopasowania widma dyfrakcyjnego.

2.3.2.4. Wpływ błędnego ustalenia wartości jednej grupy parametrów na dopasowaną wartość pozostałych parametrów.

Kolejne eksperymenty wyjaśniają przyczynę zjawiska obserwowanego w poprzednim punkcie, w którym optymalizacja wszystkich parametrów jednocześnie prowadziła do znacznie słabszego dopasowania wartości parametrów, niż w przypadku, w którym dopasowywane były wartości tylko jednej grupy, przy ustaleniu pozostałych parametrów na wartości modelowe.

Eksperyment polega na dopasowywaniu jedynie wartości położenia przy niezmiennych i błędnie ustalonych wartościach parametrów prawdopodobieństwa. Ponieważ w tym przypadku zbieżność funkcji błędu jest bardzo powolna, obliczenia były przerywane albo po pięćsetnej iteracji, albo w przypadku, gdy dwie kolejne wartości błędu dopasowania widma różniły się od siebie o mniej niż 10^{-8} . Rysunek 114 przedstawia zależność błędu dopasowania położenia w zależności od narzuconego błędu wartości prawdopodobieństw. Uderzający jest brak jakiegokolwiek korelacji pomiędzy tymi dwoma wielkościami. Niezależnie od średniej wartości błędu ustalonych wartości parametrów prawdopodobieństwa, końcowa wartość błędu położenia przyjmuje wartości z przedziału $5 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-4}$. Jedynie dla błędu prawdopodobieństwa bliskiego zeru pojawia się kilka punktów bardzo małej wartości błędu położenia, ale nawet w tym przypadku nie ma gwarancji dobrego dopasowania parametrów do ich wartości modelowych.



Rysunek 94. Średnie odchylenie dopasowanego położenia w funkcji średniego odchylenia ustalonych i niezmiennych w trakcie testu na prawdopodobieństwach.

Rysunek 94. Wynik dopasowania widma przy pomocy położenia w funkcji założonego średniego odchylenia prawdopodobieństwa od wartości modelowej.

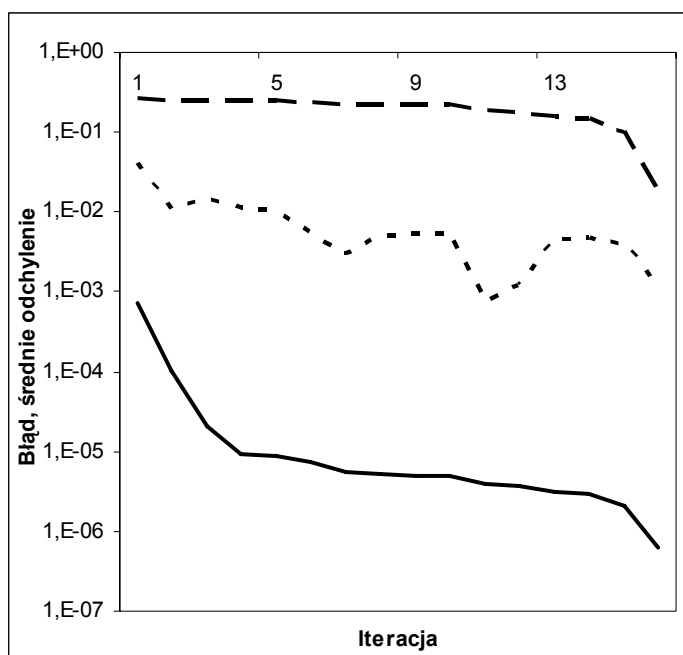
Funkcja błędu dopasowania widma (rys. 115) wykazuje już znacznie silniejszą zależność od wartości błędu ustalonych wartości prawdopodobieństw. Jednak także w tym przypadku rozrzut punktów jest znaczny i obejmuje dwa rzędy wielkości wartości błędu.

Wniosek wypływający z tego eksperymentu jest następujący: tylko pełna znajomość prawdopodobieństw gwarantuje dobre dopasowanie. Ponieważ w praktyce nigdy nie należy się spodziewać tak dobrej znajomości struktury, należy się liczyć z mało dokładnym i powolnym dopasowywaniem struktury.

2.3.2.5. Wrażliwość funkcji błędu na typ dekorującego atomu.

W poprzednich testach dopasowywane były jedynie położenia oraz prawdopodobieństwo obsadzenia konkretnego wężła sieci Penrose'a. Typy atomu w dopasowywanej strukturze były takie same jak w modelowej strukturze. W tym punkcie zostaną opisane dwa eksperymenty. W pierwszym, oprócz prawdopodobieństwa, zostanie także dopasowany typ atomu – tzn. zostanie założone, że nie wiemy, czy w węźle znajduje się Al czy TM. W drugim teście zostanie sprawdzone jaki wpływ na błąd dopasowania widm ma całkowicie błędne przyjęcie typów atomów.

Rysunek 116 przedstawia wynik jednoczesnego dopasowania prawdopodobieństwa obsadzenia węzła przez aluminium p_{Al} (górną, kreskowaną krzywą) oraz przez atom metalu przejściowego p_{TM} (środkową, kropkowaną krzywą); dolna krzywa przedstawia krzywą błędu dopasowania widm dyfrakcyjnych. W wyniku dopasowania otrzymujemy zadawalającą dokładność wartości współczynników prawdopodobieństwa atomów metali przejściowych – błąd rzędu 10^{-3} . Wartości współczynników prawdopodobieństwa obsadzenia węzłów przez atomy aluminium przez cały proces optymalizacji praktycznie się nie zmieniły. Błąd ich dopasowania pozostał do samego końca na bardzo wysokim poziomie, rzędu 0.5. Dopiero, gdy funkcja błędu dopasowania widma zbliżyła się do poziomu nierealnie niskiej wartości rzędu, 10^{-6} , błąd dopasowania p_{Al} , zaczął się zmniejszać. Ten rezultat jest wynikiem bardzo małej wartości gradientu wartości funkcji ze względu na prawdopodobieństwa obsadzeń węzłów przez atomy aluminium - nawet minimalne zmiany położenia wywołują większą zmianę wartości funkcji, niż zmiana parametru p_{Al} .



Rysunek 95. Zbieżność odchylenia wartości dopasowanych prawdopodobieństw obsadzenia węzła przez atomy Al (górną krzywą) oraz TM (środkową) względem modelowych oraz towarzysząca tym zmianom krzywa błędu dopasowania widma obliczonego względem modelowego (dolna krzywa). Wartości położenia w trakcie testu: prawidłowe.

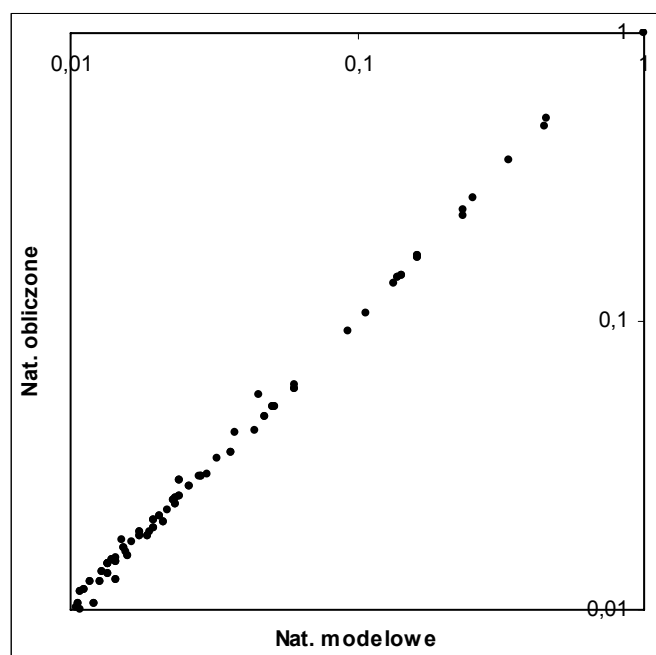
Kolejne dwa testy pozwalają sprawdzić jak duży powstanie błąd dopasowania, gdy węzły struktury obsadzimy niezgodnym z modelem typem atomów. W pierwszym, wszystkie węzły modelowanej struktury wstawione zostały atomy TM. Pozycje wszystkich atomów ustalone zostały na poprawne wartości, dopasowywane były jedynie prawdopodobieństwa

p_{TM} . Drugi test polegał na udekorowaniu struktury jedynie atomami Al i dopasowywaniu jedynie p_{Al} . Wyniki testów przedstawione są w tabeli 8.

Atom nr	Wartości modelowe TM	Wartości dopasow.	Różnica bezwzgl.	Wartości modelowe Al	Wartości dopasow.	Różnica bezwzgl.
1	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000
2	0,0000	0,8485	0,8485	1,0000	0,1268	0,8732
3	0,0000	0,8485	0,8485	1,0000	0,1268	0,8732
4	0,0000	0,8485	0,8485	1,0000	0,1268	0,8732
5	0,0000	0,8485	0,8485	1,0000	0,1268	0,8732
6	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000
7	0,0000	0,8485	0,8485	1,0000	0,1268	0,8732
8	0,0000	0,8485	0,8485	1,0000	0,1268	0,8732
9	1,0000	1,1871	0,1871	0,0000	0,8881	0,8881
10	1,0000	1,1871	0,1871	0,0000	0,8881	0,8881
11	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000
12	1,0000	1,1871	0,1871	0,0000	0,8881	0,8881
13	1,0000	1,1871	0,1871	0,0000	0,8881	0,8881
14	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,8143	0,1857
15	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,8143	0,1857
16	0,0000	0,9096	0,9096	1,0000	0,0869	0,9131
17	0,0000	0,9096	0,9096	1,0000	0,0869	0,9131
18	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,8143	0,1857
19	0,0000	0,9096	0,9096	1,0000	0,0869	0,9131
20	0,0000	0,9096	0,9096	1,0000	0,0869	0,9131
21	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,8143	0,1857
22	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,8143	0,1857
23	0,0000	0,1056	0,1056	1,0000	0,7553	0,2447
	Średnie odchylenie na parametr:		0,4167			0,7225
	Błąd dopas.	lter = start	$5.7 \cdot 10^{-4}$			$5.3 \cdot 10^{-4}$
		lter = stop	$1.8 \cdot 10^{-4}$			$1.3 \cdot 10^{-4}$

Tabela 8. Trzy kolumny po prawej przedstawiają wynik dopasowania struktury przy założeniu, że wszystkie atomy są typu Al. Po lewej stronie wynik analogicznego dopasowania przy założeniu jedynie dekoracji atomami TM.

Niezależnie od przyjętego typu dekorowanych atomów, wynikiem optymalizacji była bardzo dobra zbieżność widma dopasowywanego i modelowego (rysunek 117), przy błędzie na poziomie 10^{-4} . Przy tak małym błędzie, średnie odchylenie wartości dopasowanych prawdopodobieństw od wartości modelowych pozostało ogromne: 0.4 dla dopasowania atomami TM i 0.7 dla dopasowania Al. Warto także zauważyć, że już początkowy błąd był bardzo niski, zaledwie 5-krotnie wyższy od końcowego. Wynik ten potwierdza wniosek, że funkcją błędu nie jest możliwe rozróżnienie atomów. Jeżeli położenia są ustalone na prawidłowe wartości, prawdopodobieństwa mają niewielki wpływ na widmo dyfrakcyjne.



Rysunek 96. Wynik dopasowania widma samymi atomami TM.

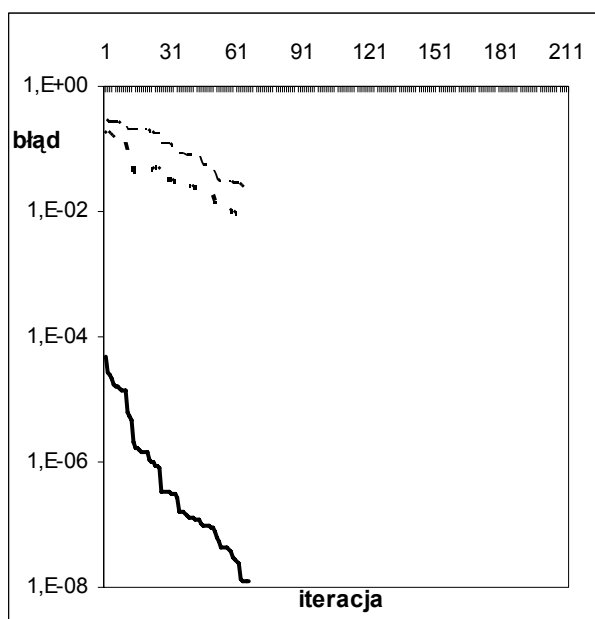
2.3.2.6. Minimalna możliwa wartość błędu dopasowania.

W wielu z przeprowadzonych do tej pory testów zostało założone, że część parametrów jest ustalona na wartości modelowe i dzięki temu ich optymalizacja jest niepotrzebna. W rzeczywistości nigdy nie możemy zrobić takiego założenia. Nie ma bowiem pewności, że którykolwiek z ustalanych parametrów jest dokładnie równy narzuconej przez nas wartości. Wiemy już jak zależy błąd dopasowania jednej grupy parametrów od narzuconego błędu innej grupy parametrów. W tym punkcie zostanie przyjęta odmienna strategia. Jedna grupa parametrów zostanie ustalona na modelowe wartości ale pozwoli się procedurze optymalizującej zmieniać ich wartości. Wynik zostanie następnie porównany do optymalizacji przeprowadzonej jedynie na tej grupie parametrów, której wartości początkowe zostały wylosowane.

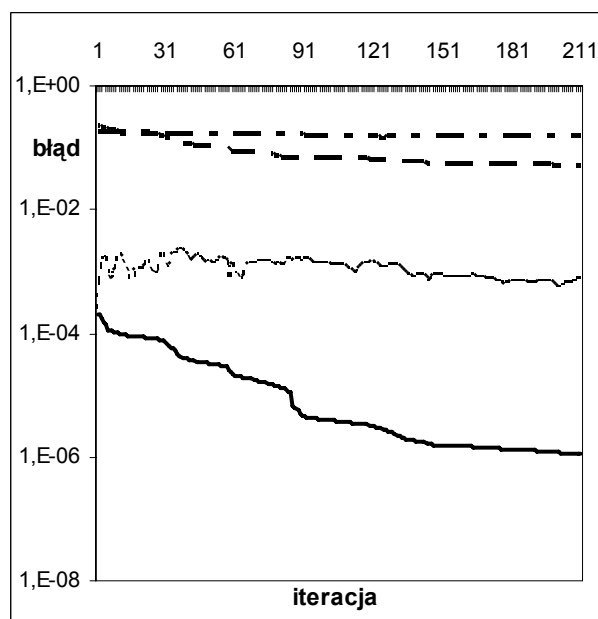
Para rysunków 118 i 119 przedstawia sytuację, gdy położenia atomów są ustalone na modelowych wartościach. Rysunek 118 obrazuje znaną już zależność zmiany błędu dopasowania widma (dolna krzywa) oraz parametrów prawdopodobieństwa (górne krzywe), gdy położenia pozostają niezmienione. Ten sam proces optymalizacji (rysunek 119), ale z włączoną możliwością optymalizacji wartości położenia (cienka, przerywana krzywa w środku wykresu), prowadzi do zupełnie innych rezultatów. Po pierwsze; dopasowywanie trwało

znacznie dłużej (215 iteracji w stosunku do 60), po drugie zakończyło się na różnych wartościach błędu (rys.118 – iteracje przerwane po osiągnięciu błędu niższego od 10^{-8} , rys. 119 – iteracje przerwane po uzyskaniu zbieżności funkcji błędu, tj. gdy dwie kolejne wartości błędu wykazały różnicę mniejszą od 10^{-10}); po trzecie, końcowe błędy dopasowania wartości prawdopodobieństwa są w sytuacji z rysunku 119 o rząd wielkości gorsze, niż w sytuacji z rysunku 118; po czwarte, przed rozpoczęciem procesu optymalizacji, błąd dopasowania parametrów położenia był równy zero; po pierwszej iteracji ustalił się na poziomie 10^{-3} i takim pozostał już do końca. Z eksperymentu tego wynika, że nie należy spodziewać się dokładności lepszej niż 10^{-3} dla parametrów położenia.

Krzywe błędu dla obu rysunków rozpoczynają się w różnych wartościach. Jest tak dlatego, bo pierwszy punkt krzywych odpowiada wynikowi po pierwszej iteracji. Obie funkcje rozpoczynałyby się w tym samym punkcie, gdyby do wykresu dodany był także krok „zerowy” procesu optymalizacji.



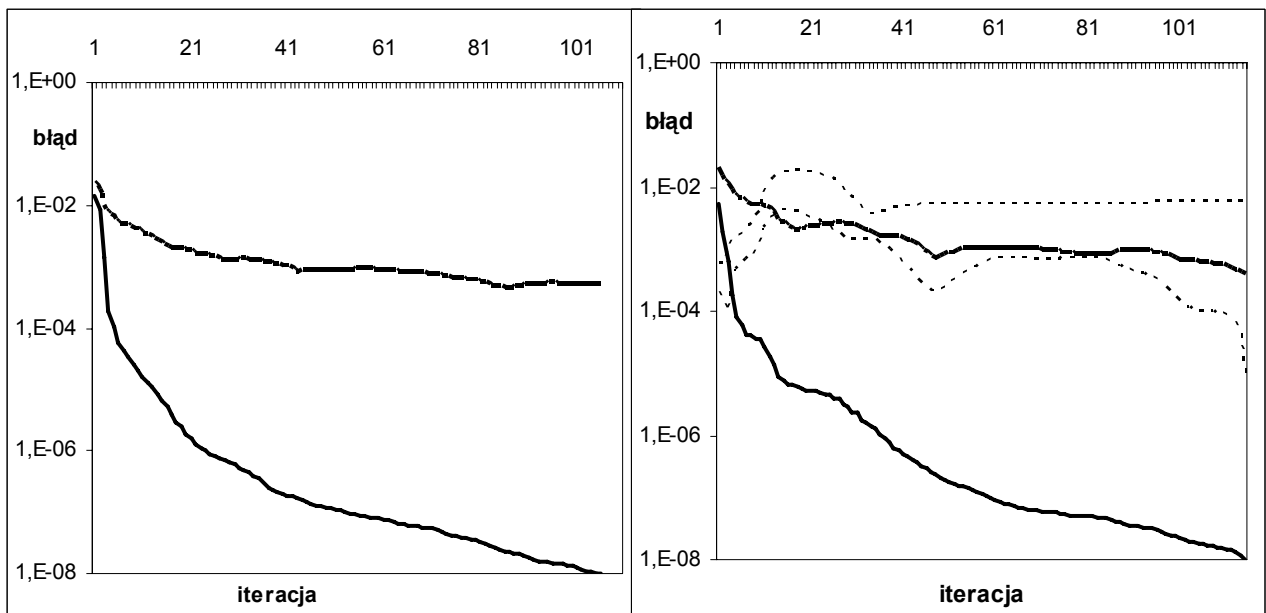
Rysunek 97. Dopasowanie p_{al} (środkowa, kropkowana krzywa), p_{TM} (górna, kreskowana krzywa) oraz towarzyszący błąd dopasowania widma (dolna, ciągła krzywa). Położenia ustalone na modelowe wartości. W trakcie testu pozostały niezmiennione.



Rysunek 98. Sytuacja jak na rys. 118. Optymalizacji poddano także parametry położenia (cienka, kropkowana, środkowa krzywa)

Podobny test został przeprowadzony także dla sytuacji odwrotnej. Prawdopodobieństwa zostały ustawione na modelowe wartości, a położeniom przypisano wartości losowe. Wynik dopasowania dla samych położenia (prawd. nie są zmieniane) pokazuje

rysunek 120. Gdy w procedurze optymalizującej włączy się także możliwość zmian parametrów prawdopodobieństwa, otrzymujemy wynik jak na rysunku 121. Ponieważ zależność czynnika strukturalnego jest znacznie silniejsza ze względu na położenia niż prawdopodobieństwa, wyniki obu dopasowań (rys. 120 i 121) są bardzo podobne. Zarówno liczba iteracji, jak i błąd dopasowania widm oraz średni błąd dopasowanego położenia są niemalże w obu przypadkach takie same. Dopasowane wartości prawdopodobieństwa ustalają się na poziomie 0.01 dla aluminium i $10^{-3\pm 4}$ dla TM. Są to więc minimalne wartości błędu dopasowania tych współczynników, które można uzyskać.



Rysunek 98. Dopasowywanie położenia (górną krzywą). Prawdopodobieństwa ustawione są na modelowe wartości. W trakcie testu pozostały niezmiennie.

Rysunek 98. Sytuacja jak na rys. 120. Optymalizacji poddano także parametry prawdopodobieństwa (dwie cienkie, przerywane krzywe – górną p_{Al} ; dolną p_{TM})

2.3.2.7. Optymalizacja procesu minimalizacji błędu.

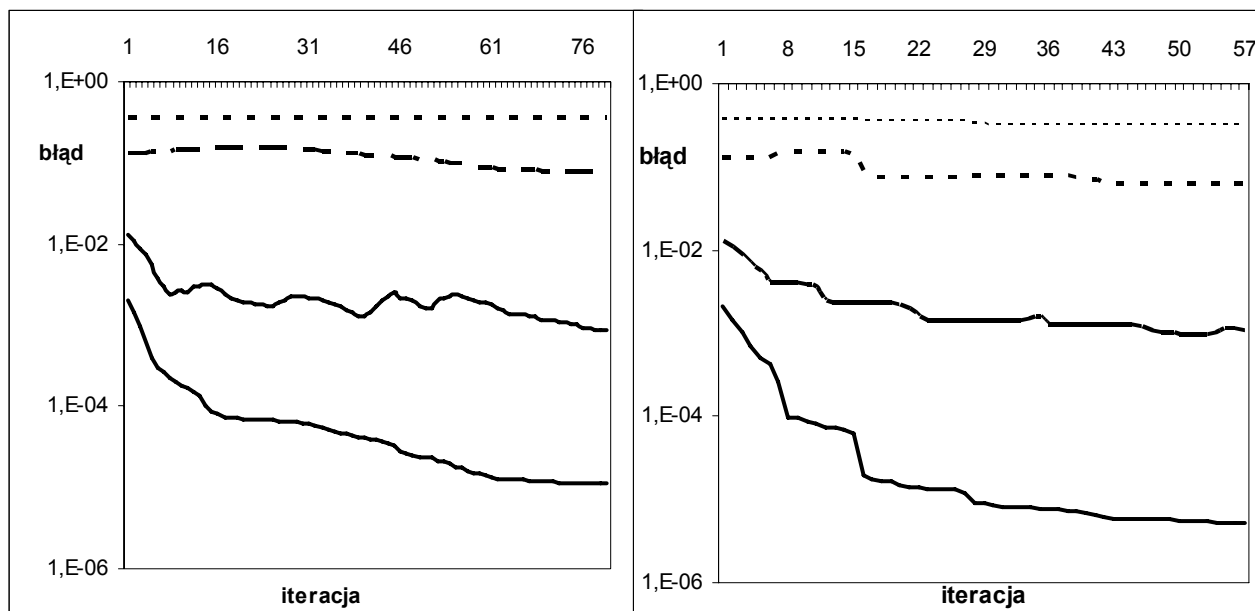
Proces minimalizacji błędu dopasowania modelowego widma dyfrakcyjnego do eksperymentalnego jest czasochłonny. Nawet na najszybszych komputerach, przy liczbie parametrów rzędu 50, potrafi zajmować całe godziny, a w najlepszym przypadku, kilkadziesiąt minut. Warto więc przeprowadzić dodatkowe testy, które pozwolą wybrać najszybszą metodę minimalizującą wartość błędu dopasowania.

Procedura optymalizacji jako główny kierunek minimalizacji przyjmuje ten, który związany jest z największą wartością gradientu. Ze względu na znaczne różnice w wartości gradientu obliczanego po położeniach i po prawdopodobieństwie, procedura optymalizacji

prawie zawsze na początku wybiera kierunek związany z położeniami. Znaczna zmiana wartości parametrów prawdopodobieństwa zaczyna następować, gdy gradient z nimi związany zaczyna być porównywalny do gradientu po położeniach. Aby przyspieszyć szybkość optymalizacji, warto sprawdzić, w jaki sposób rozdzielenie parametrów na dwie grupy (położenia i prawdopodobieństwa) i niezależnie optymalizowanie tych parametrów wpływa na szybkość i wynik końcowy procesu minimalizacji błędu dopasowania.

Eksperyment złożony jest z dwóch części. Na początku zmieniane są wszystkie parametry jednocześnie aż do uzyskania zbieżności wartości błędu, a następnie dla tych samych ustawień początkowych przeprowadza się optymalizację w sposób skokowy: najpierw zmianie poddane są parametry położenia, następnie, gdy zmiana ich wartości będzie mniejsza niż 0.1%, zmianom poddane będą parametry prawdopodobieństw, a te znowu zostaną wymienione na położenia, gdy ich zmiana będzie mniejsza niż 0.1% ostatniej dopasowanej wartości. Procedura powtarzana jest 4-krotnie. Po jej zakończeniu przeprowadza się jeszcze jeden proces dopasowania – dla wszystkich parametrów łącznie.

Wynik eksperymentu przedstawiony jest na rysunku 122 (jednoczesna zmiana wszystkich parametrów) oraz 123 (skokowa zmiana parametrów).



Rysunek 98. Jednoczesna zmiana wszystkich parametrów w trakcie procesu minimalizacji błędu dopasowania.

Rysunek 98. Skokowa zmiana optymalizowanych grup parametrów w trakcie procesu minimalizacji błędu dopasowania.

Optymalizacja przeprowadzana w sposób skokowy jest ok. 3.5 krotnie szybsza od przeprowadzanej dla jednoczesnej zmiany wszystkich parametrów. Dla przedstawionego tutaj, przykładowego eksperymentu dokładny stosunek czasu był 2:20 do 8:00 minut. Liczba iteracji potrzebnych do uzyskanie zbieżności jest mniejsza w przypadku optymalizacji skokowej: w tym przypadku stosunek tych wartości jest równy: 57 iteracji wobec 80. Optymalizacja skokowa jest także nieco dokładniejsza. W wyniku jej działania błąd dopasowania widma ustalił się na niższym poziomie ($5 \cdot 10^{-5}$ wobec $11 \cdot 10^{-5}$). W innych eksperymentach tego typu zależność wartości błęd uzyskiwanych w obu metodach pozostawała zawsze na korzyść metody skokowej. Błąd dopasowania wartości parametrów, w zależności od eksperymentu, kształtował się różnie. W opisywanym teście, prawdopodobieństwa dopasowały się nieco dokładniej, a położenia nieco gorzej w metodzie skokowej. Metoda skokowa ma jeszcze jedną zaletę. Przy jej stosowaniu bardzo rzadko, a jeśli już, to w minimalnym stopniu, zwiększają swoją wartość błędy dopasowania parametrów.

Metoda skokowa jest więc znacznie szybszą i dokładniejszą metodą optymalizacji funkcji błęd dopasowania widm dyfrakcyjnych.

2.3.2.8. Analiza funkcji błędu – wnioski końcowe.

- Wstępne wartości położenia muszą być ustalone z dokładnością lepszą niż 20% długości krawędzi rombu – tyle wynosi bowiem szerokość minimum globalnego.
- Nawet niewielki błąd parametrów prawdopodobieństwa, może sprawić, że dla niektórych parametrów położenia globalne minimum zamieni się w lokalne maksimum. Zjawisko to sprawia, że tylko dla modelowego ustalenia wartości prawdopodobieństwa, błąd dopasowania położenia może być mniejszy niż 10^{-3} .
- Minimalna wartość błędu dopasowania wartości parametrów, którą można uzyskać optymalizując wszystkie parametry kształtuje się na poziomie: 0.1%.
- Szybkość zbieżności dla funkcji błędu jest duża. Dla 30 parametrów wynik można uzyskać za końcowy po około 100-200 iteracjach.
- Aby błąd dopasowania parametrów położenia nie przekraczał 0.1%, a prawdopodobieństwa 10%, błąd dopasowania widma powinien być na poziomie 10^{-6} (sytuacja dotyczy przypadku, w którym dopasowuje się około 30 parametrów).
- Funkcja błędu nie nadaje się do rozróżnienia typu atomów. Równie dobre dopasowanie widma modelowanego do eksperymentalnego można uzyskać dla każdej kombinacji atomów dekorujących węzły zbioru Penrose'a.
- Skokowy sposób minimalizacji wartości funkcji jest szybszy i dokładniejszy od jednoczesnej zmiany wszystkich możliwych parametrów.

3. Budowa atomowa stopu $Al_{72}Ni_{20}Co_8$

3.1. Przegląd literatury poświęconej badaniu struktury $Al_{72}Ni_{20}Co_8$.

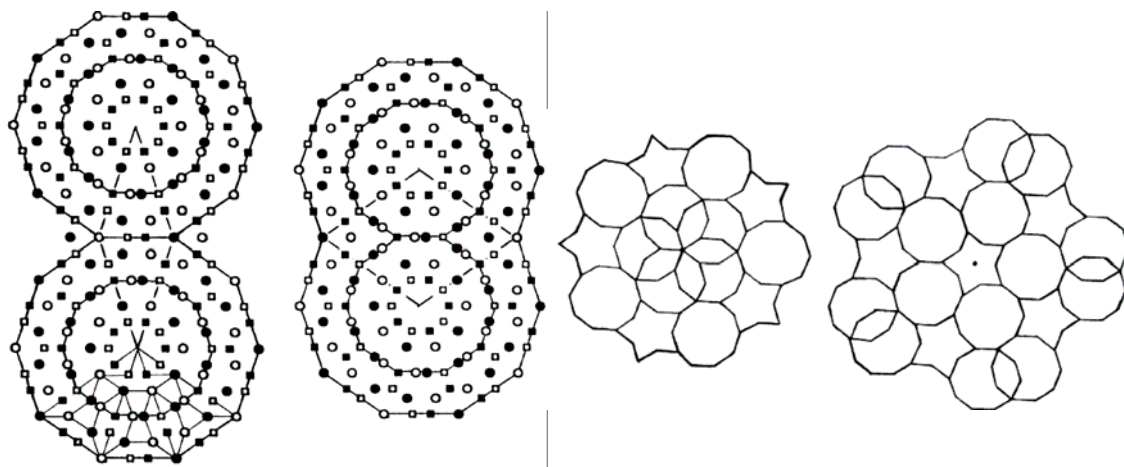
Typowym, szeroko analizowanym na całym świecie, układem tworzącym strukturę kwazikrystaliczną o symetrii dekalgonalnej jest stop Al-Ni-Co. Jego niezwykle strukturalne własności zostały odkryte w 1989 roku przez Tsai [1]. Dalsze badania wykazały, że stabilne w temperaturze pokojowej struktury kwazikrystaliczne muszą zawierać 70-73% aluminium, a pozostałe 27-30% mogą być rozdzielone praktycznie w dowolnej proporcji pomiędzy kobalt i nikiel, choć najstabilniejsze (w szerokim zakresie temperatur) są te, które zawierają 5-8% kobaltu [2].

Struktura Al-Ni-Co składa się z periodycznie ułożonych warstw atomów (period: $c=4\text{\AA}$) w obrębie których atomy ułożone są na wzór struktury Penrose'a. Badania rentgenowskie wykazały, że bok rombu tej struktury ma długość ok. $a=2.5\text{\AA}$, co prowadzi jednak do niefizycznie krótkich odległości dzielących atomy Al i TM, które leżą na końcach krótkich przekątnych cienkich rombów [3]. Konieczne staje się więc wprowadzenie drugiej warstwy atomów, leżącej dokładnie w połowie długości periodu c . Dokładniejsze badania dyfrakcyjne i analiza reguł wygaszeń potwierdzają obecność dodatkowej płaszczyzny. Do dzisiaj istnieje także przekonanie, że atomy budujące warstwę $c=0$ obsadzają jedynie mały pięciokąt powierzchni atomowej ($z_{\perp}=1$), a wszystkie atomy znajdujące się w warstwie $\frac{1}{2}c$ zrzutowane na powierzchnię atomową lokują się tylko na dużym pięciokącie ($z_{\perp}=2$).

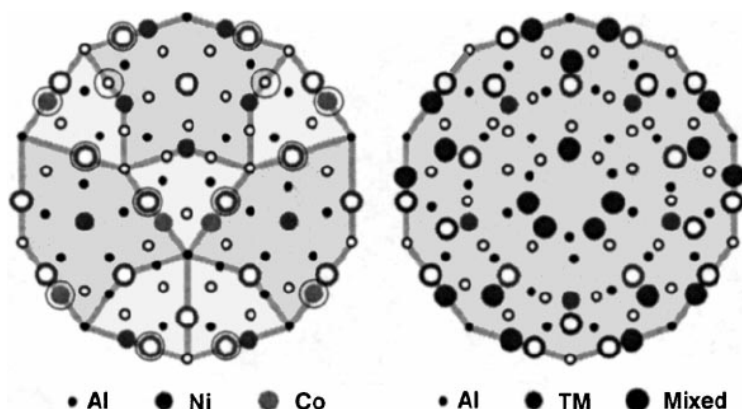
Zdecydowana większość modeli budowy atomowej Al-Ni-Co oparta jest o modelowanie powierzchni atomowej. Pierwszymi udanymi próbami stworzenia modelu pasującego do widma dyfrakcyjnego były modele Burkova [4] (1991) oraz Yamamoto [3] (1990). Do dziś toczy się nad nimi dyskusja, są cytowane i testowane na nowych zbiorach danych pomiarowych.

Burkov ograniczył się do podania dekoracji rombów, która by poprawnie odtwarzała jasne piki widma dyfrakcyjnego (rys. 124). Swoją model oparł na założeniu, że na małym pięciokącie powierzchni atomowej znajdują się jedynie atomy metali przejściowych, a na dużym pięciokącie tylko aluminium. Jako pierwszy użył także w swojej pracy pojęcie „klastery”. Nie próbował jednak wykazać żadnych zależności pomiędzy różnymi klastrami.

Wskazał jedynie sposób połączenia klastrów, który gwarantuje powstanie w układzie atomów grubego i cienkiego rombu (rys. 124 po lewej). Na podstawie dekoracji swojego klastra wyznaczył model powierzchni atomowej (rys. 124 po prawej). Nie próbował dopasowywać wartości żadnych parametrów, poza czynnikiem Debye-Wallera.



Rysunek 99. Model Burkova [4] (1991) budowy stopów Al-Ni-Co. Po lewej: budowa atomowa, po prawej: powierzchnia atomowa. Kwadraty symbolizują atomy TM, a punkty Al. Otwarte symbole to atomy znajdujące się na $z_{\perp}=1$ (lub $z=0$), a pełne symbole dotyczą atomów z $z_{\perp}=2$ (lub $z=c/2$).



Rysunek 100. Klastrowy model budowy $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ Steinhardta [5] z 1999 roku. Po lewej model zgodny z warunkami narzuconymi przez założenie o wielowymiarowym „pochodzeniu” kwazikryształów. Po prawej, próba odejścia od metody „cut-and-project” całkowicie na rzecz modelu klastrowego. Małe punkty to Al, duże – TM, pełne symbole dotyczą atomów zlokalizowanych na $z=0$.

Praca Burkova, odkrycie i opisanie przez Gummelt klastra, a także rozwój mikroskopii elektronowej dokonały pierwszego podziału wśród modeli budowy kwazikryształów. Od coraz silniejszych grup wykorzystujących metodę „cut-and-project”, odłączyli się zwolennicy modelu klastrowego. Jeden z bardziej zaawansowanych modeli podał w 1999 roku Steinhardt [5]. Nie tylko swoją pracę oparł prawie w całości jedynie na wynikach pomiarów

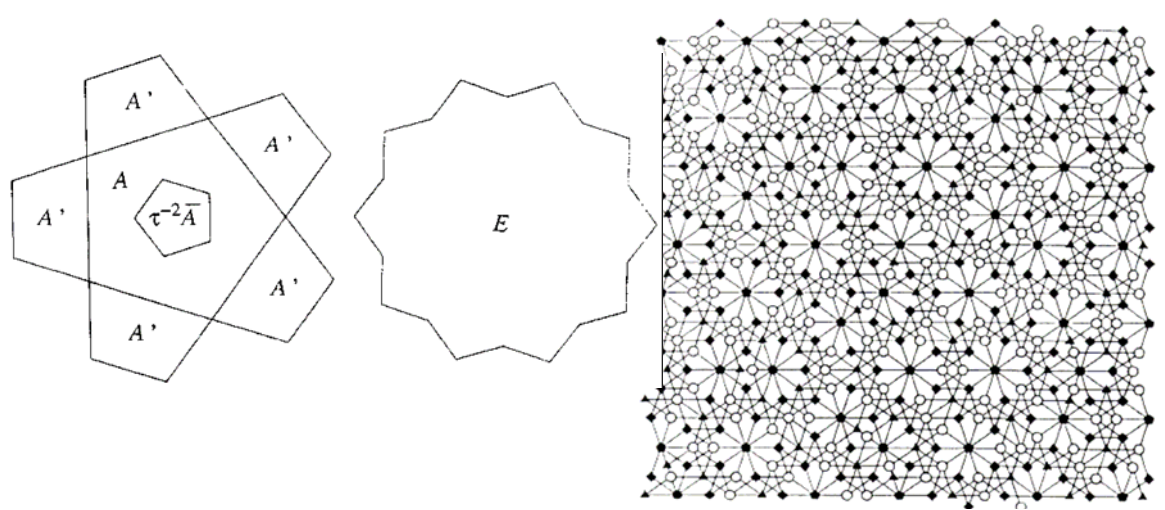
mikroskopowych pomijając badania dyfrakcyjne, ale także wprowadził do klastra dekorację bez wcześniejszej weryfikacji jej z modelem wielowymiarowym (rys. 125 prawej)

Modele klastrowe do dziś zyskują coraz większą popularność. Nie poddają się nawet krytyce zwolenników metody „cut-and-project”, którzy zarzucają modelom klastrowym bazowanie głównie na zdjęciach z mikroskopów ukazujących jedynie uśrednioną, więc niedostatecznie precyzyjną, budowę atomową. Krystalografowie mają także trudności z weryfikacją poprawności budowy klastrow w oparciu o wyniki badań dyfrakcyjnych. Aby tego dokonać należy połączyć dekorację klastra z rozkładem rozmieszczenia klastrow w obrębie struktury Penrose’a. Nawet zupełnie współczesne prace, jak Vervallionio i inni [6] wskazują to jako istotny problem przy rozwiązaniu struktury w oparciu o pojedynczy klastrow. Dopiero praca Dąbrowska/Kozakowski/Wolny z 2005 roku [7] wskazuje, bazując na metodzie wielowymiarowej, teoretyczny kształt rozkładu prawdopodobieństwa dla klastra Petry Gummelt G33. Ostatnią słabością modelu klastrowego jest brak łatwego sposobu ingerencji w prawdopodobieństwa obsadzenia węzłów oraz położenia atomów w obszarze klastra. Jeśli klastrow ma spełniać reguły przekrywania, współrzędne atomów nie mogą się zmieniać. Pewną metodą obejścia tego problemu jest sposób przedstawiony w tej pracy – poprzez zamianę klastra na układ dwóch rombów.

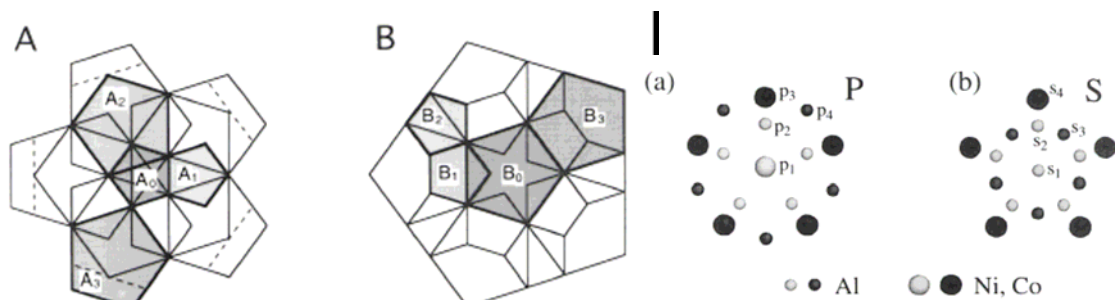
Równoległe z modelem klastrowym rozwijał się model wielowymiarowy, „cut-and-project”, nazywany też metodą modelowania powierzchni atomowej. Do dziś jest on głównym sposobem rozwiązywania struktury kwazikrystalicznej.

Jedną z pierwszych, znaczących prac wykorzystujących ten model była publikacja Yamamoto z 1990 roku [3]. Zaproponowany model bazował na idealnej strukturze Penrose’a, której powierzchnię atomową rozszerzono o obszary konieczne do wykazania odpowiedniej gęstości struktury i składu chemicznego (rys 126, po lewej). Żadne parametry, poza czynnikiem D-W, nie były dopasowywane.

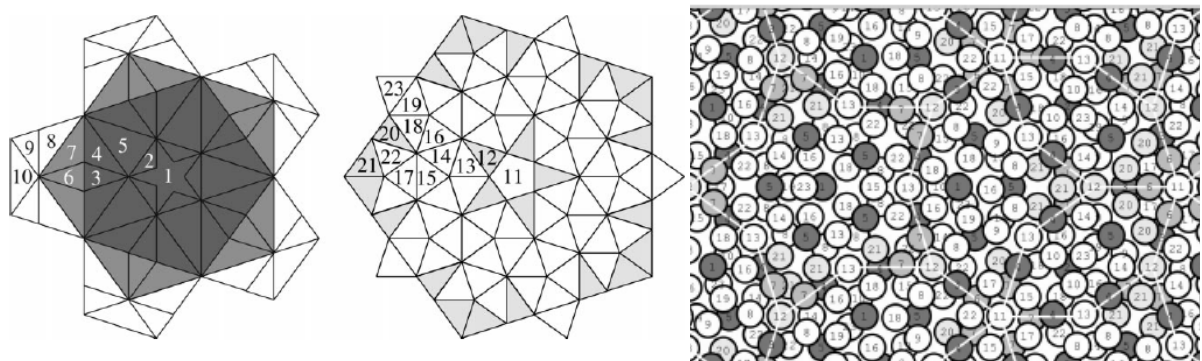
Kolejne publikacje poświęcone modelowaniu struktury Al-Ni-Co dopuszczały coraz bardziej skomplikowane kształty powierzchni atomowej. W 1998 Saitoh [8] opublikował pracę, w której model powierzchni atomowej skonfrontował nie tylko z widmem dyfrakcyjnym, ale także z wynikami pomiarów wykonanych przy pomocy mikroskopów elektronowych. Rysunek 127 przedstawia wynik tego modelowania. O ile szczegóły z nim związane nie są w tym momencie ważne, o tyle warto zwrócić uwagę na wzrost złożoności kształtu powierzchni atomowej i wzrost liczby podobszarów na które jest ona dzielona.



Rysunek 100. Model $\text{Al}_{70}(\text{NiCo})_{30}$ oparty o metodę wielowymiarową, zaproponowany w 1990 przez Yamamoto w 1990 [3]. Po lewej wymodelowana powierzchnia atomowa, po prawej rzut atomów budujących tę powierzchnię atomową na powierzchnię fizyczną.



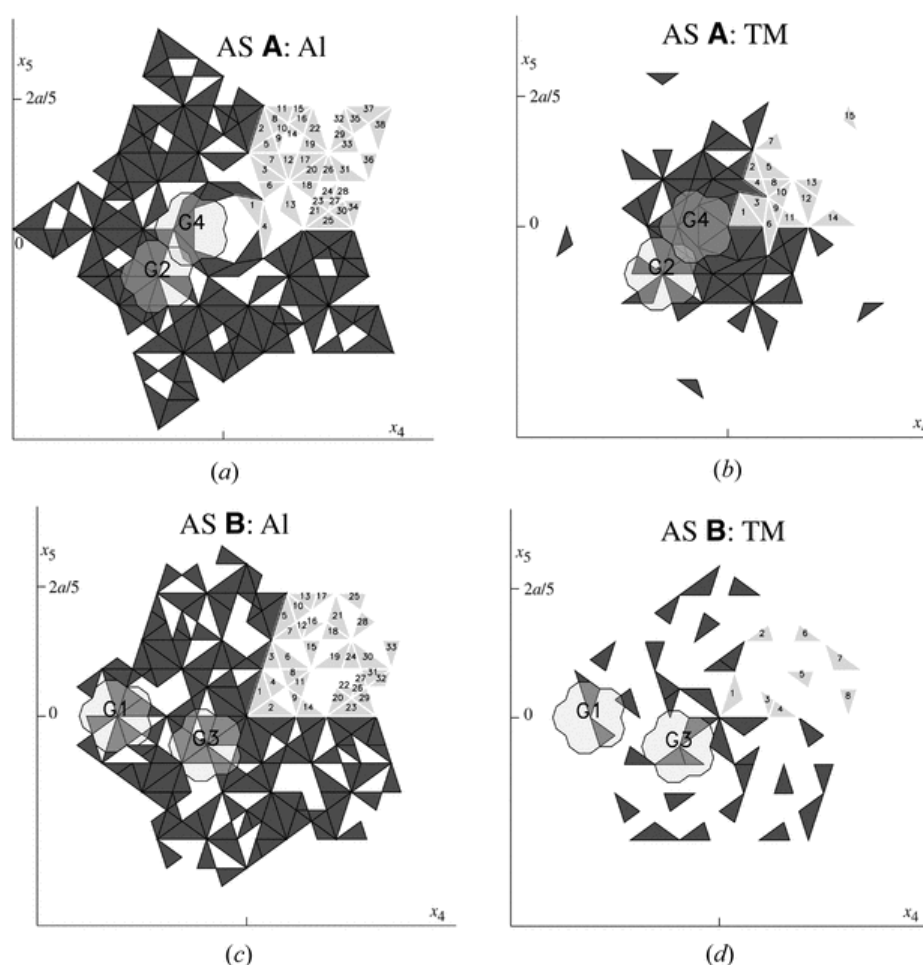
Rysunek 100. Model powierzchni atomowej (po lewej) dla stopów $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ zaproponowany przez Saitho w 1998 roku [8]. Po prawej budowa atomowa klastrow wynikająca z niego.



Rysunek 100 Model powierzchni atomowej (po lewej) dla stopów $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ zaproponowany przez Takakurę w 2001 roku [9]. Po prawej budowa atomowa klastrow wynikająca z niego. Ciemne obszary – atomy TM, białe – Al, jasno szare – TM/Al.

Głównym problemem, z którym metoda „cut-and-project” nie potrafiła długo sobie poradzić, był brak możliwości dopasowywania położeń atomów na powierzchni fizycznej.

Modelowanie powierzchni atomowej złożonej z czterech figur zbliżonych do pięciokątów wymuszało przyjęcie sztywnego modelu Penrose'a, bez możliwości zmian współrzędnych atomów. Długo nie było jasne, jak przypisać obszary powierzchni atomowej do atomów budujących strukturę Penrose'a. Z tego powodu trudnym zadaniem było nawet uwzględnienie prawdopodobieństwa obsadzenia węzłów przez atomy. O ile bowiem uwzględnienie w kształcie powierzchni atomowej niejednorodności wartości gęstości prawdopodobieństwa nie było trudnym zadaniem, o tyle przypisanie dopasowanego rozkładu gęstości do atomów budujących strukturę Penrose'a długo było trudnym zadaniem do realizacji.



Rysunek 100. Model powierzchni atomowej dla stopu $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ zaproponowany przez Steurer w 2002 roku [6]. Powierzchnia atomowa jest tu podzielona na ponad 120 części.

Aby zatem poprawić dopasowanie widma dyfrakcyjnego obliczanego na podstawie modeli do widma zmierzonego, powierzchnia atomowa z czasem zaczęła przybierać coraz bardziej i bardziej skomplikowane kształty. Yamamoto w 1990 roku wskazał jedynie 4 różne

obszary na powierzchni atomowej (rys 126). Saitoh w 1998 rozbudował model do kilkunastu podobszarów (rys. 127). Takakura modelował powierzchnię atomową posługując się już 23 niezależnymi obszarami (rys. 128). Rok później Steurer podzielił powierzchnię atomową na ponad 120 (!) obszarów – rys. 129 [6].

Coraz bardziej drobiazgowy podział powierzchni atomowej umożliwił z czasem powiązanie konkretnych obszarów powierzchni atomowej z konkretnymi atomami dekorującymi klaster. Takakura wykorzystał to do uwolnienia parametrów położenia i prawdopodobieństwa opisujących obszary, na które została podzielona powierzchnia atomowa. Uwzględnienie możliwości ruchu atomów wpłynęło na poprawę dopasowania widm teoretycznych do doświadczalnych. Takakura w swojej pracy [9] donosi o współczynniku dopasowania R-factor na poziomie 4% przy dopasowaniu 103 parametrów przy pomocy 449 unikalnych pików dyfrakcyjnych.

Kolejnym zbiorem parametrów, które dołączyły z czasem do modelu wielowymiarowego, a których celem było poprawienia zbieżności widm, były parametry dynamiczne. Izotropowy czynnik D-W został zastąpiony anizotropowym. Do niego dołączyły anizotropowy fazonowy czynnik termiczny (anisotropic phasonic thermal factor) i anomalne składowe rozproszenia (anomalous scattering components).

Steurer po uwzględnieniu wszystkich opisanych powyżej wielkości dopasował w swojej pracy [6] z 2002 roku aż 749 parametrów dla 2767 unikalnych pików dyfrakcyjnych. Uzyskał przy tym R-factor na poziomie 17%, jednak wykazał, że ten sam zbiór pików zastosowany na modelu Takakury z 2001 prowadzi do R-factor równego 30%.

Nieco z boku głównego nurtu rozwoju modeli budowy kwazikryształów wyłonił się nowy sposób podejścia do analizy strukturalnej – metoda statystyczna i tzw. średnia komórka elementarna. Metoda ta została po raz pierwszy opublikowana przez Wolny [12] w 1991 oraz [10] w 1993. Przez kilka lat była dość intensywnie rozwijana także w innych głównych ośrodkach badań strukturalnych kwazikryształów, np. Steurer 1996 [11]. Niestety, znaczne uproszczenia wprowadzone przez Steurer do aparatu matematycznego doprowadziły do wyników prawdziwych jedynie dla dość ograniczonego zbioru struktur i widm dyfrakcyjnych. Doprowadziło to do pewnego zastoju stosowania metod statystycznych do badań struktur aperiodycznych.

Metoda statystyczna, choć z matematycznego punktu widzenia najtrudniejsza ze wszystkich tu wymienionych, jest metodą najbardziej uniwersalną. Stanowi pomost łączący

metodę „cut-and-project” z metodą klastrową. Nie narzuca żadnych założeń ani ograniczeń na budowę atomową. Wszystkie parametry opisujące budowę strukturalną są w niej swobodne. Wyniki obliczane przy jej pomocy są bardzo proste do interpretacji – nie ma w niej bowiem bezpośredniego związku z przestrzenią wielowymiarową. W końcu, czynnik strukturalny obliczony przy jej pomocy można rozbudowywać o czynniki związane ze zjawiskami dynamicznymi dokładnie w taki sam sposób, w jaki ma to miejsce w przypadku modeli opisujących klasyczne kryształy. Metoda statystyczna doprowadziła do rozwiązania struktur modulowanych [20] oraz struktury Thue-Morsa [21]. Przy jej pomocy udało się uogólnić model budowy kwazikryształów jednowymiarowych [22] - [23], obliczyć rozkład położenia klastrow [7], czy w końcu obliczyć, prezentowany w tej pracy, czynnik strukturalny dla dowolnie dekorowanego zbioru Penrose’a.

W następnym punkcie tej pracy, zostanie pokazany wynik pracy tej metody przy dopasowaniu najprostszych możliwych struktur kwazikrystalicznych do eksperymentalnego widma dyfrakcyjnego związku $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$.

3.2. Analiza strukturalna związku $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ z wykorzystaniem modelu statystycznego.

Dzięki uprzejmości profesora Hiroyuki Takakura uzyskałem dostęp do danych pomiarowych – widma dyfrakcyjnego związku $Al_{72}Ni_{20}Co_8$. Dyfraktogram otrzymałem w postaci zbioru 451 uśrednionych i skorygowanych, unikalnych indeksów 5D pików dyfrakcyjnych i odpowiadającym im wartościom amplitud czynnika strukturalnego. Po uwzględnieniu symetrii 10-krotnej, pełna liczba pików branych do analizy wzrasta 10-razy. Pomiaru widma dokonano na czterokołowym dyfraktometrze Enraf-Nonius CAD-4 przy pomocy promieniowania o długości $\lambda=0.7107\text{\AA}$. Dopasowane parametry sieci, to $a=2.43\text{\AA}$ (długość boku rombu) oraz $c=4.090\text{\AA}$ (odległość między płaszczyznami). Szczegóły dotyczące pomiaru oraz próbki, można znaleźć w pracy [9].

Do własnych obliczeń, by wyznaczyć mapę Pattersona, wybrałem 109 unikalnych pików znajdujących się w warstwiczy zerowej. Do obliczeń związanych w widmem dyfrakcyjnym wykorzystałem 264 unikalne piki znajdujące się w warstwicach parzystych. Zrezygnowałem z warstwic nieparzystych by nie wprowadzać dodatkowego zbioru parametrów do dopasowania – położenia atomów wzdłuż osi prostopadłej do płaszczyzny kwazikrystalicznej.

Warstwica zerowa widma, do którego dopasowywana była budowa atomowa przedstawiona jest na rysunku 130 - po prawej. Po lewej stronie, na tym samym rysunku, znajduje się widmo obliczone dla zbioru Penrose'a udekorowanego we wszystkich węzłach jedynie atomami niklu. Bezpośrednie porównanie obu widm prowadzi do wartości czynnika korelacji R na poziomie $R=0.6$ (60%).

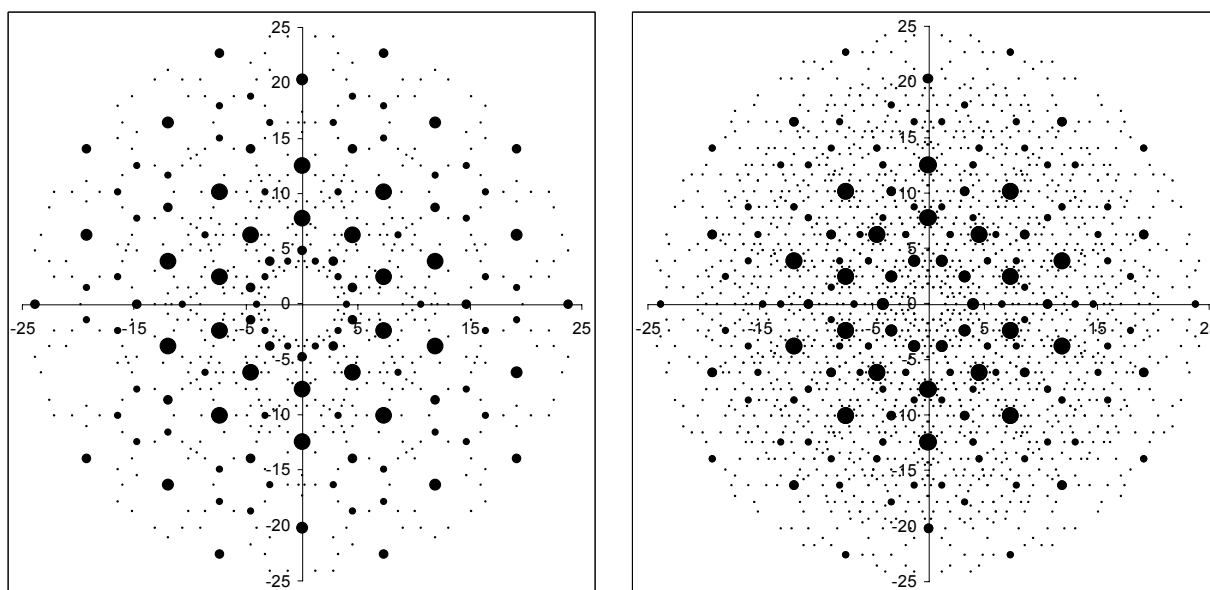
Wielkość R zdefiniowana jest jako:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N |F_{obl} - F_{eksp}|_i}{\sum_{i=1}^N (F_{eksp})_i} \quad (203)$$

gdzie: $F_{obl} = \sqrt{I_{obl}}$ – to modelowa wartość amplitudy czynnika strukturalnego i -tego pików;

$F_{eksp} = \sqrt{I_{eksp}}$ –wartość eksperymentalna amplitudy czyn. strukt. tego pików;

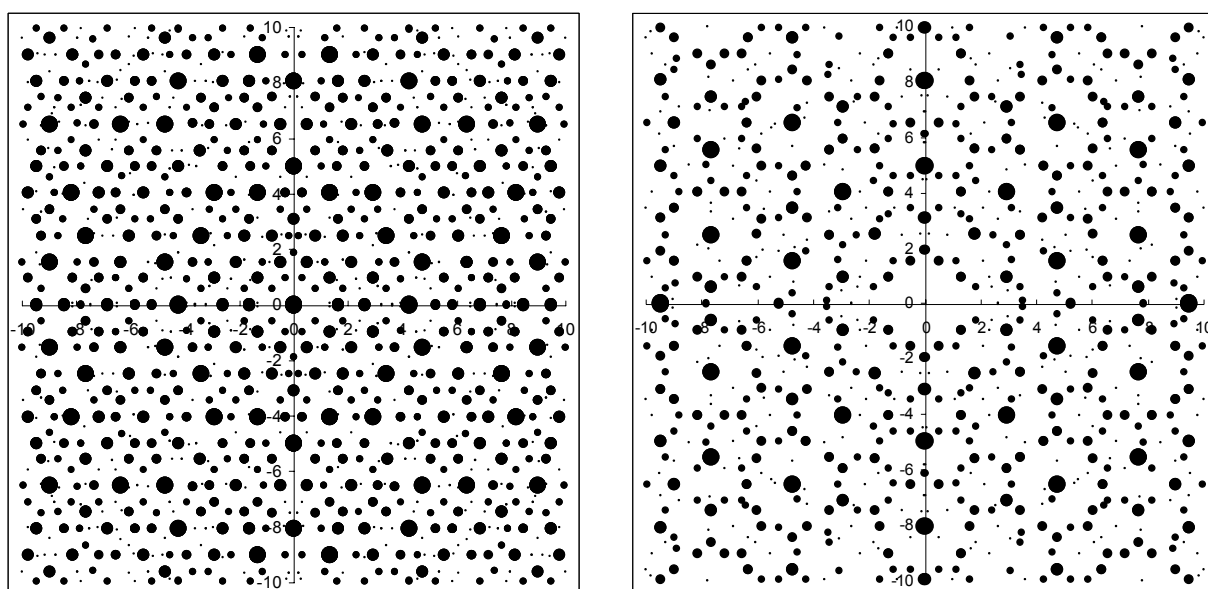
N – liczba pików



Rysunek 100. Po prawej: widmo dyfrakcyjne (warstwica $k_z=0$) badanego związku Al-Ni-Co, po lewej: widmo dyfrakcyjne dla zbioru Penrose'a udekorowanego w węzłach atomami Ni.

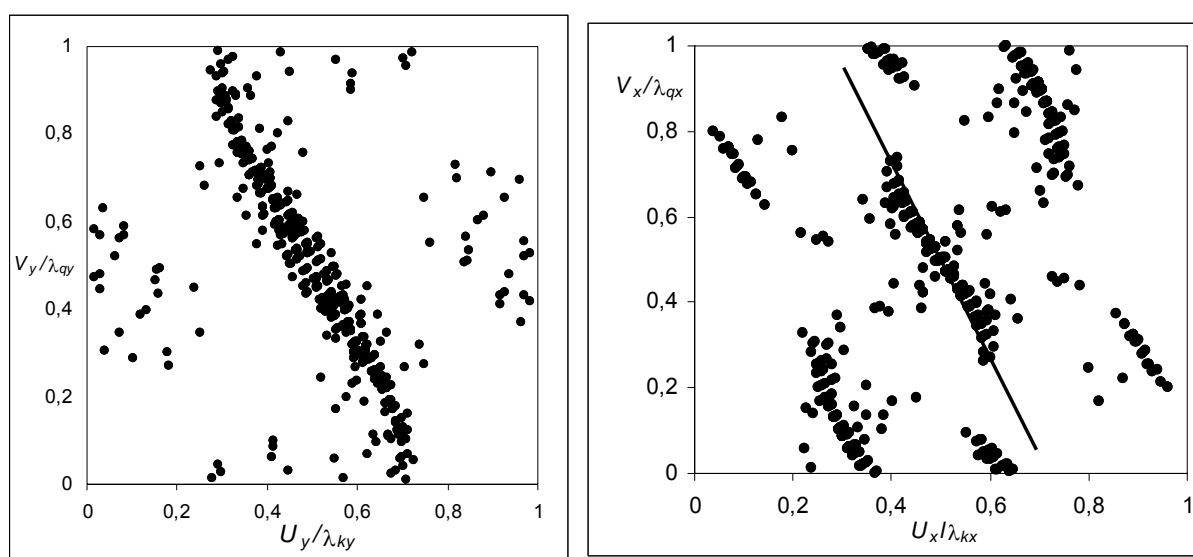
Oba widma już na tym poziomie modelowania struktury są dość podobne do siebie. Duża część wysokich pików znajduje się na obu widmach w tych samych położeniach. Znaczne rozbieżności są wśród niskich pików. Na widmie doświadczalnym jest ich znacznie więcej, niż na obliczonym.

Także mapy Pattersona wykonane na podstawie widm z rysunku 130 wykazują znaczne podobieństwo do siebie – rysunek 131.



Rysunek 100. Po lewej, mapa Pattersona dla zbioru Penrose'a dekorowanego w węzłach Ni. Po prawej mapa Pattersona dla badanego stopu Al-Ni-Co.

Największe różnice znajdują się także wśród niskich pików. Dla odmiany jednak, tutaj, uboższa w nie jest mapa Pattersona wykonana z widma eksperymentalnego. Wysokie piki, na obu mapach, znajdują się w tych samych miejscach. Przykładowo, na obu rysunkach 131 można doszukać się pierścienia równie wysokich pików znajdujących się w odległości ok. 2 (w jednostkach względnych; $a=1$) od centrum, oraz w odległości ok. 4.5, czy 8. Obie struktury muszą być więc oparte o ten sam szkielet – strukturę Penrose’a. Dodatkowym potwierdzeniem tego wniosku są wykresy statystyczne obrazujące zależność $v_x(u_x)$ oraz $v_y(u_y)$, czyli statystyczny rozkład położenia pików Pattersona w średniej komórce elementarnej. Obie te zależności, dla struktury Penrose’a, układały się na linii prostej o współczynniku nachylenia $-\tau$. Podobną zależność obserwujemy dla badanej próbki – rysunki 132.



Rysunek 100. Po lewej: rozkład $v_y(u_y)$ położenia pików Pattersona dla badanego związku Al-Ni-Co w średniej komórce elementarnej o $k_{oy} \approx 12,51$. Po prawej: rozkład $v_x(u_x)$ dla $k_{ox} \approx 10,616$.

Ze względu na znaczną szerokość pików Pattersona oraz obecność maksimumów pobocznych, położenia pików Pattersona mogą być przesunięte względem teoretycznej wartości. To prowadzi do obserwowanego na rysunkach 132 poszerzenia rozkładów. Nie budzi jednak wątpliwości, że przedstawiają one zależność typową dla zbioru Penrose’a. Wszystkie rozkłady leżą na prostych o współczynnikach nachylenia w przybliżeniu równych $-\tau$. W przypadku kierunku x , na rozkładzie są widoczne także sploty rzutów poszczególnych pięciokątów z powierzchni atomowej zbioru Penrose’a.

Zbiór Penrose’a jest zatem doskonałym modelem wyjściowym dla procesu minimalizacji błędu dopasowania widma obliczonego do eksperymentalnego.

Proces dopasowywania został przeprowadzony dla trzech modeli klastrowych (K4, K7 i K17) oraz dla dwóch modeli zaproponowanych przez M. Mihalkovicza [31] oraz H. Takakura [9]. Dla każdego atomu optymalizowane były wartości prawdopodobieństwa obsadzenia węzła przez atom Al, przez atom metali przejściowych TM, pozycje atomów x i y w rombach oraz współczynniki anizotropowego czynnika Debye-Wallera b_{xy} i b_z , zdefiniowanego jako:

$$W(\mathbf{k}) = \exp(-0.25 \cdot (b_{xy}(k_x k_x + k_y k_y) + b_z k_z k_z)) \quad (204)$$

Aby przyspieszyć dopasowanie pików o niskiej wartości niepewności amplitudy czynnika strukturalnego $\sigma(\mathbf{k})$, do funkcji błędu została dodana waga $w=1/\sigma^2(\mathbf{k})$. Postać funkcji błędu:

$$\Delta^2 = \sum_{j=1}^{N_{\text{pikow}}} w_j \left((F_{\text{eksp}})_j - (F_{\text{teor}})_j \right)^2 \quad (205)$$

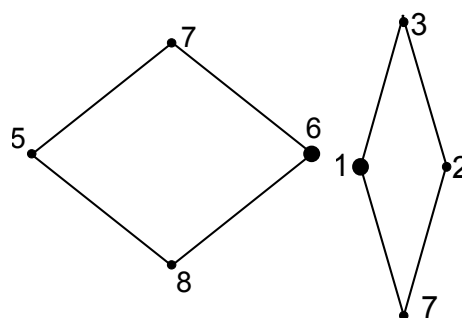
gdzie F_{eksp} i F_{teor} to eksperymentalne i teoretycznie obliczone wartości amplitudy czynnika strukturalnego.

Miarą dopasowania jest wartość funkcji R -factor (203) oraz ważonego R_w -factor (206):

$$R_w = \frac{\sum_{i=1}^N w_i \cdot |F_{\text{obl}} - F_{\text{eksp}}|_i}{\sum_{i=1}^N w_i \cdot (F_{\text{eksp}})_i} \quad (206)$$

Model 1: dekoracja klastra K4

Rysunek 133 przedstawia dekorację rombów, która jest zgodna z dekoracją klastra K4. Duża kropka to atom TM, mała: Al. Początkowa koncentracja atomów TM $\approx 28\%$. Ze względu na sztywną konstrukcję, klaster K4 można opisać tylko 7 niezależnymi parametrami: czterema parametrami DW oraz 3 prawdopodobieństwami. Najlepsze dopasowanie towarzyszy słaba zbieżność do eksperymentalnego widma : $R=28\%$ i $R_w=36\%$

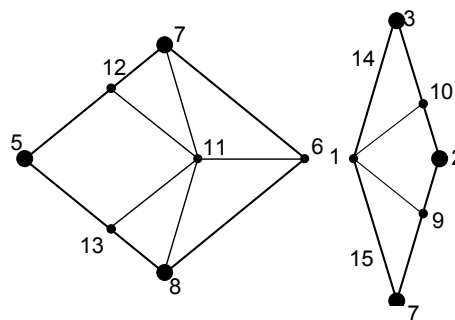


Rysunek 100. Model 1. Dekoracja K4. Małe kropki – Al; duże - TM

Model 2: dekoracja klastra K7

Klaster K7 dopuszcza większą swobodę w dekoracji oraz umożliwia zmianę położenia dwóch atomów: numer 11 oraz 9, 10, 12, 13 (cztery pozycje ale ten sam atom). Rysunek 134 przedstawia początkową dekorację, dla której koncentracja atomów TM jest równa w przybliżeniu 28%.

Łącznie zostało dopasowanych 17 parametrów. Pomimo wzrostu liczby parametrów, wynik dopasowania jest nadal słaby: $R = 24\%$, $R_w = 29\%$.

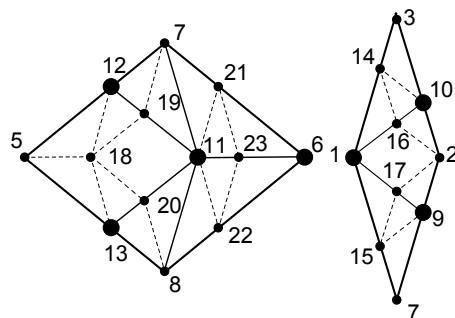


Rysunek 100. Model 2. Dekoracja K7. Małe kropki – Al; duże - TM

Model 3: dekoracja klastra K17

Klaster K17 odpowiada drugiemu podziałowi inflacyjnemu rombów. Liczba niezależnych typów atomów jest równa 7. Liczba możliwych do dopasowania parametrów wzrasta natomiast do 36. Rysunek 135 pokazuje początkową dekorację, której koncentracja atomów TM jest w przybliżeniu równa 28%.

Wynik dopasowania ciągle niezadowalający: $R = 22\%$
 $R_w = 24\%$.



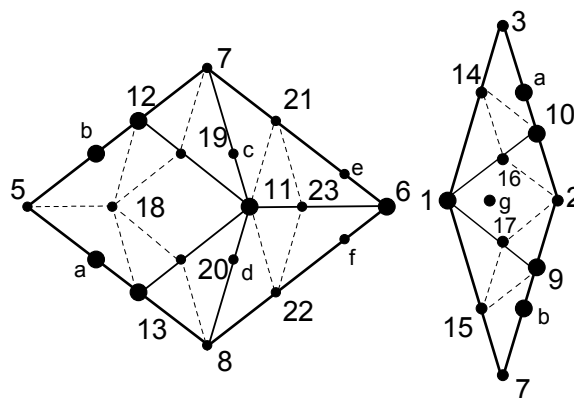
Rysunek 100. Model 3. Dekoracja K17. Małe kropki – Al; duże: TM

Model 4: dekoracja M. Mihalkowicza [31]

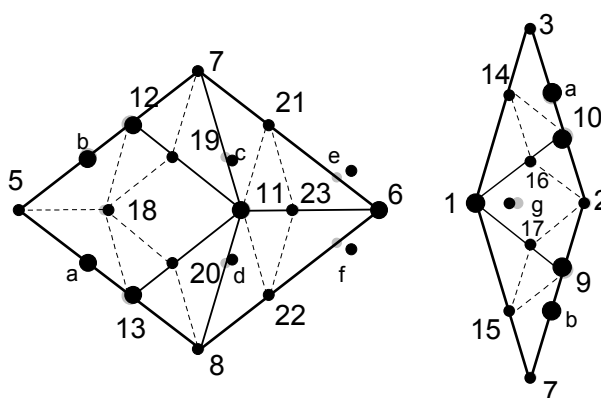
Mihalkovic oparł swój model (rys. 136) o romby dwukrotnie podzielone inflacyjnie (jak K17). W swoich rozważaniach poszukiwał takiego układu atomów, który prowadzi do minimalnej energii potencjalnej oddziaływania pomiędzy atomami. Ustalił, że romby udekorowane jak na rys. 135 należy uzupełnić 7 dodatkowymi pozycjami (punkty a-g na rysunku 136). Aproksymatę zbudowaną z około 1000 atomów i udekorowaną zgodnie z zaproponowanym modelem poddał optymalizacji, a jako funkcję błędu wybrał kombinację dopasowania dyfrakcyjnego oraz funkcji energii układu. Pomimo niewielkiej liczby atomów, uzyskał bardzo dobrą zbieżność z eksperymentalnym widmem dyfrakcyjnym: $R = 16\%$, $R_w = 9\%$.

Wstępny model dekoracji rombów zaproponowany przez Mihalkovicza został poddany optymalizacji opartej o opracowaną metodę statystyczną. Łącznie, zmianom poddano 58 parametrów. Dopasowanie ustaliło się na akceptowalnym poziomie $R = 16.5\%$ oraz $R_w = 14.3\%$. Różnica w uzyskanych przeze mnie i Mihalkovicza wartościach współczynników dopasowania R ma źródło w różnym blokowaniu parametrów. Mihalkovicz pracował na aproksymacie, która daje znacznie większą swobodę w dekoracji niż model rombowy.

W wyniku optymalizacji, położenia atomów zmieniły się nieznacznie, co pokazuje rysunek 137. Największą zmianą położenia związana jest z atomami wprowadzonymi przez Mihalkovicza. Dla całego układu, średnie odchylenie atomu od położenia początkowego ustaliło się na poziomie 1% długości boku rombu. Wartości Prawdopodobieństwa zmieniły się w granicach 20%. Największą zmianą dotyczy ponownie dodatkowych atomów, wprowadzonych przez Mihalkovicza. Wynik dopasowania wskazuje, że pozycje te obsadzone są z prawdopodobieństwem 40-60%. Decydującym czynnikiem przy optymalizacji były parametry DW, których optymalizacja zmniejsza wartość R -factor do wartości rzędu 30%.



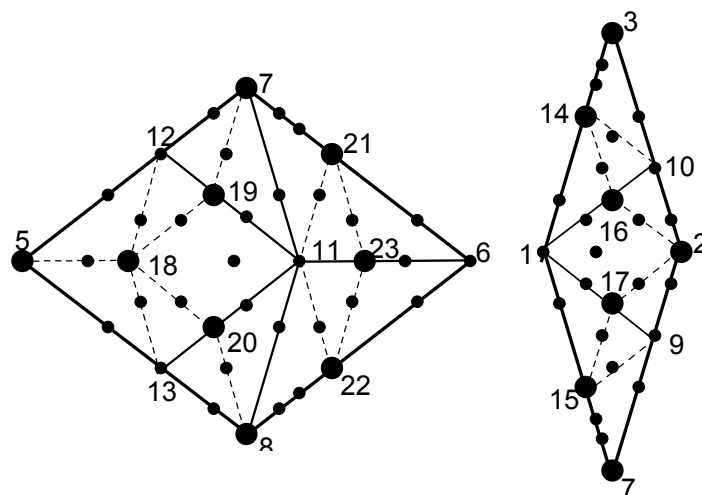
Rysunek 100. Model 4. Dekoracja Mihalkovicza [31]. Małe kropki – Al; duże - TM



Rysunek 100. Wynik optymalizacji położenia w modelu Mihalkovicza. Szare kropki: położenia początkowe; czarne - końcowe

Model 5: dekoracja H. Takakury [9]

Hiroyuki Takakura stworzył złożony model oparty o modelowanie powierzchni atomowej. Model ten przełożony na dekorację rombów prowadzi do niepełnego obsadzenia węzłów rombów podzielonych czterokrotnie regułami inflacyjnymi. Oba romby udekorowane są łącznie w 69 pozycjach. Rysunek 138 przedstawia romby wypełnione zgodnie z modelem Takakury. Liczby od 1 do 23 dotyczą pozycji zgodnych z modelem K17.

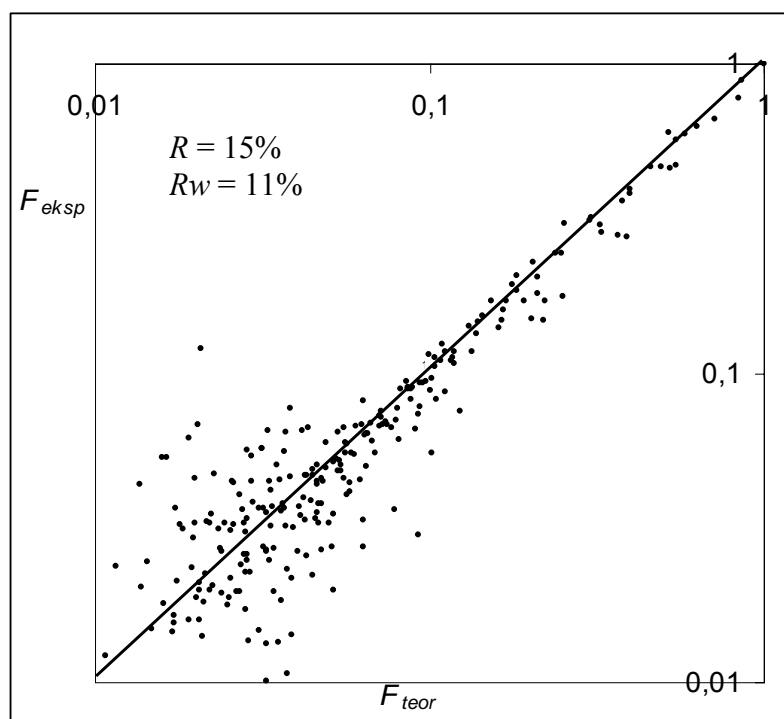


Rysunek 100. Model 5. Dekoracja H. Takakury [9]. Małe kropki – Al; duże - TM

Takakura optymalizował łącznie 103 parametry. Uzyskał doskonały wynik dopasowania: $R = 6.3\%$, $R_w = 4.5\%$.

Model rombowy narzuca nieco inne więzy na wartości parametrów, niż model wielowymiarowy. Najmniejsza liczba parametrów z jaką udało mi się opisać model Takakury wynosi ok. 150. Końcowy rezultat dopasowania wskazuje jednak, że można próbować dokonać dalszego uzależniania parametrów pomiędzy sobą. Minimalna wartość współczynników dopasowania, jaką uzyskałem jest równa: $R = 15\%$ i $R_w = 11\%$. W tym wypadku duża rozbieżność pomiędzy tym wynikiem i Takakury leży w niekorzystnym dla mojego dopasowania stosunku liczby pików do liczby parametrów. Przy bardzo dużej liczbie dopasowywanych parametrów, w funkcji błędu, w pobliżu minimum głównego, powstaje wiele płytkich minimów lokalnych, w które z dużym błędem, doprowadza proces optymalizacji algorytm gradientowy. Ograniczanie liczby parametrów prowadzi, w takiej sytuacji do polepszenia dopasowania.

Na rysunku 139 pokazana jest krzywa dopasowania widma teoretycznego do doświadczalnego dla optymalizacji metodą statystyczną modelu Takakury.



Rysunek 100. Krzywa dopasowania (skala logarytmiczna) widma teoretycznego do doświadczalnego w oparciu o model Takakury.

Ogólne wnioski dotyczące optymalizacji parametrów opisujących stop $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$

- Decydującą rolę w optymalizacji pełnią współczynniki DW, które obniżają wartość współczynnika R z ok. 60% do ok. 30%. Atomy aluminium, w każdym modelu, dopasowują się z wyższą (nawet 10-krotnie) wartością współczynników DW, niż atomy metali przejściowych.
- Pozycje atomów w strukturze stopu $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ tylko w niewielkim stopniu odbiegają od pozycji węzłów struktury Penrose'a. Średnia zmiana, w wyniku dopasowania, względnego położenia nie przekracza 1% długości boku rombu. Największe zmiany położenia wykazują atomy wstawione w pozycje inne niż wynikające z inflacyjnego podziału rombów.
- Zdecydowana większość pozycji położenia atomów obsadzona jest w 100%. Atomy Al i TM w niewielkim stopniu współdzielą te same węzły. Jedynie w modelu Takakury pojawiły się pozycje po równo (50%) obsadzone przez Al i TM.

Zakończenie.

Głównym celem pracy było opracowanie metody wyznaczenia struktury atomowej kwazikryształów o symetrii dekadonalnej opartej o analizę widma dyfrakcyjnego i bazującej na modelu statystycznym. Jako model kwazikryształu został przyjęta struktura Penrose'a. Pierwszym krokiem na drodze do realizacji tego celu było wyprowadzenia wzoru na czynnik strukturalny dowolnie dekorowanego układu Penrose'a. Jako podstawowe jednostki strukturalne wybrane zostały cienki i gruby romb. Rozkłady prawdopodobieństwa rozmieszczenia rombów w przestrzeni można wyznaczyć wykonując numerycznie zliczenia statystyczne lub wykorzystując teoretyczną zależność pomiędzy powierzchnią atomową i rozkładem statystycznym. Niezależnie od wyboru metody, poszukiwanymi rozkładami okazały się trójkątne obszary, które na powierzchni atomowej lokują się na małym pięciokącie o współrzędnej $z_{\perp}=1$. Transformata Fouriera z wyznaczonych rozkładów przypisanych do wszystkich atomów dekorujących romby prowadzi do poszukiwanego wzoru na czynnik strukturalny. Końcowy wzór można zoptymalizować tak, by w procesie dopasowywania widma teoretycznego do zmierzonego, szybkość obliczeń była maksymalna. Po pierwsze, należy zauważyć, że rozkłady prawdopodobieństwa (powierzchnia atomowa) dla całego układu są symetryczne – całkowanie można więc się ograniczyć jedynie do dwóch pięciokątów i rzeczywistej transformaty Fouriera. Zabieg ten przyspiesza 4-krotnie obliczenia potrzebnych całek. Po drugie, należy wykorzystać symetrię widma, i z całości wybrać jedynie dziesiątą jego część do analizy. Po trzecie, należy zauważyć, że transformatę Fouriera obszarów rozkładu można w trakcie obliczeń optymalizujących wykonać tylko raz, dla atomów znajdujących się w węzłach rombów. Pozostałym atomom przypisuje się wynik tego całkowania zmodyfikowany o fazę związaną z położeniem atomów względem wybranego węzła. Zabieg ten przyspiesza wielokrotnie szybkość obliczeń czynnika strukturalnego.

Znaleziony wzór na czynnik strukturalny poprawnie opisuje dowolnie dekorowany układ Penrose'a. Zostało to potwierdzone licznymi testami porównującymi widma obliczone za pomocą tego wzoru oraz obliczone numerycznie przy pomocy transformat z położzeń dużej liczby atomów należących do zmodyfikowanego układu Penrose'a.

Mając wzór na czynnik strukturalny, można go wykorzystać do procesu udokładniania parametrów opisujących strukturę badanego kwazikryształu. Wcześniej jednak, posługując się analizą Pattersona należy określić przybliżone położenia atomów dekorujących romby. Bezpośrednie zastosowanie analizy Pattersona do kwazikryształów nie przynosi

jednoznacznych rezultatów, dlatego dla układu Penrose'a, analiza Pattersona została zmodyfikowana i dostosowana do modelu statystycznego. Obliczenia tzw. rozkładu położenia pików Pattersona w wybranej sieci odniesienia pozwalają ocenić, czy układ atomów rzeczywiście jest kwazikryształem (zależność $\nu(u)$) oraz czy atomy dekorują tylko węzły zbioru Penrose'a. Wstępnie ustalone położenia można wykorzystać przy udokładnianiu struktury analizowanego kwazikryształu.

W trzecim kroku realizacji postawionego celu, został napisany program minimalizujący błąd dopasowania widma teoretycznego do eksperymentalnego poprzez optymalizację wartości parametrów opisujących budowę atomową kwazikryształu. Do dalszej analizy zostały wybrane parametry położenia, prawdopodobieństwa obsadzenia węzłów przez atomy aluminium oraz metalu przejściowego (dla wybranej struktury modelowej oraz struktury mierzonej eksperymentalnie). Z każdym atomem związane więc były 4 parametry.

Testy na strukturach modelowych doprowadziły do kilku kluczowych wniosków. Po pierwsze, błąd dopasowania położenia zależy od błędu dopasowania prawdopodobieństw. Po drugie, istnieje minimalna, możliwa do uzyskania wartość błędu dopasowania parametrów. Jej wartość można oszacować na poziomie 0.1-1%. Po trzecie, funkcja błędu jest słabo wrażliwa na modyfikacje parametrów związanych z atomami aluminium, jeżeli tylko w układzie występują także atomy metali przejściowych.

Wynik działania opracowanego programu, użytego do dopasowania widma dyfrakcyjnego stopu $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$, jest zgodny z wynikami literaturowymi, co potwierdza poprawność wzoru na czynnik strukturalny oraz zasadność użycia metody statystycznej w opisie budowy kwazikryształów. Uzyskano bardzo dobre wstępne dopasowanie widm ($R_w \sim 10\%$), które można będzie zasadniczo poprawić po uwzględnieniu bardziej złożonych zależności pomiędzy parametrami opisującymi budowę oraz po dodaniu dodatkowych warstw atomów. Odpowiednie obliczenia są w toku, a ich wyniki będą prezentowane na konferencji w Tel Aviv, w październiku br.

Model statystyczny doskonale sprawdza się w opisie kwazikryształów. Bez abstrakcyjnych założeń, charakterystycznych dla modelu „cut-and-project”, z łatwością można opisać przy jego pomocy budowę atomową kwazikryształów. Model statystyczny dopuszcza zmianę położenia atomów oraz prawdopodobieństw obsadzenia węzłów, podczas, gdy model „cut-and-project” wiąże strukturę „na sztywno”, zajmując się jedynie modyfikowaniem powierzchni atomowej. Uwzględnienie przypadkowości, zaburzeń układu, czy termicznego poszerzenia rozkładu położenia w przypadku modelu statystycznego nie

sprawia większego problemu, podczas, gdy dla „cut-and-project” stanowi wyzwanie, które w przestrzeni 5D z trudem udaje się pokonać.

Uniwersalność modelu statystycznego umożliwiła pokazanie relacji pomiędzy modelem wielowymiarowym, statystycznym i klastrowym. Dzięki temu udało się znaleźć poszukiwany bezskutecznie, przy użyciu modelu „cut-and-project”, rozkład położeń klastrów w układzie Penrose’a.

Model statystyczny znalazł zastosowanie także do opisu klastrów. Przy jego pomocy został opracowany opis nowych klastrów-latawców, które w porównaniu do znanego klastra Petry Gummelt charakteryzują się mniejszym współczynnikiem przekrywania oraz większą liczbą niezależnych atomów dekorujących. Metoda statystyczna dodatkowo daje możliwość przemieszczania atomów wewnątrz klastra, co w standardowym modelu klastrowym jest niemożliwe. Model statystyczny umożliwił, w końcu, obliczenie czynnika strukturalnego dla modelu klastrowego.

Ważnym celem pracy było również zebranie, uzupełnienie i opracowanie na jak najbardziej elementarnym poziomie materiału niezbędnego do zrozumienia podstawowych zagadnień z dziedziny badań strukturalnych kwazikryształów. W pracy zostały omówione wszystkie modele opisu kwazikryształów. Zostały także wykonane podstawowe obliczenia mające na celu porównanie tych modeli. Model „cut-and-project” posłużył do wyjaśnienia reguł przylegania rombów oraz przekrywania się klastrów. Wyjaśnione zostały podstawy inflacyjnego sposobu generowania kwazikryształów. Omówione zostały także różne metody indeksowania widma oraz relacje pomiędzy nimi. Każdy rozdział został uzupełniony o krótki rys historyczny, wprowadzający do tematu i pokazujący drogę dojścia do współczesnej wiedzy. Aby móc zilustrować skomplikowane zależności geometryczne zachodzące w przestrzeni 5D, pierwszy punkt pierwszego rozdziału w całości został poświęcony ciągowi Fibonacciego. Ten najprostszy, jednowymiarowy kwazikryształ posłużył jako model poglądowy dla prawie wszystkich zależności zachodzących dla zbioru Penrose’a. Na jego przykładzie zostały zilustrowane modele „cut-and-project” oraz statystyczny. Duży nacisk został położony na geometryczne zależności zachodzące pomiędzy realnie obserwowanym kwazikryształem, a jego wielowymiarowym odpowiednikiem. Na przykładzie tego ciągu została także opisana idea klastra, przekrywania się klastrów, funkcja Pattersona dla kwazikryształów, zależności zachodzące pomiędzy wielkościami statystycznymi, oraz

interpretacja średniej komórki elementarnej. Wszystkie te pojęcia zostały później wykorzystane w obliczeniach dla zbioru Penrose'a.

Zrozumienie zależności zachodzących pomiędzy wielkościami opisującymi budowę kwazikryształów nie jest łatwe. Wiele czasu wymaga zrozumienie idei wielowymiarowości. Jeszcze więcej potrzeba, by na jej podstawie sprawnie posługiwać się metodą „cut-and-project” lub wyszukiwać nowe zależności na własne potrzeby. Choć model statystyczny jest bardziej uniwersalny i praktycznie niezależny od modelu „cut-and-project”, interpretacja wielu wielkości w nim występujących jest o wiele prostsza, gdy rozumie się przyczynę ich pochodzenia z analizy wielowymiarowej. Model wielowymiarowy, choć abstrakcyjny, umożliwia wyznaczenie wielu zależności w sposób teoretyczny, podczas, gdy w modelu statystycznym dysponujemy tylko rozkładami. Zrozumienie przestrzeni wielowymiarowej jest więc kluczowe do sprawnego posługiwania się modelem statystycznym i jest to powód, dla którego tak wiele miejsca w tej pracy zajmuje opracowanie podstaw obydwu modeli i związków zachodzących pomiędzy nimi.

Literatura autorska.

Lista publikacji w czasopismach naukowych:

1. J. Wolny, B. Kozakowski, P. Repetowicz, Construction of Average Unit Cell for Penrose Tiling, *Journal of Alloys and Compounds* **342** (2002) 198-202.
2. J. Wolny, B. Kozakowski, Average unit cell for Penrose tiling and its Gaussian approximation, *Acta Cryst.* **A59** (2003) 54-59.
3. B. Kozakowski, J. Wolny, Structure factor for quasicrystals – 1D case, *Acta Physica Polonica A* **104** (2003) 55-66.
4. J. Wolny, B. Kozakowski, Two-dimensional quasicrystals and their unit cells (elliptical or Gaussian approximations), *Journal of Non-Crystalline Solids* **33&34** (2004) 110-113.
5. J. Wolny, B. Kozakowski, Patterson analysis and average unit cell for quasicrystals, *Ferroelectrics* **305** (2004) 217-221.
6. A. Dąbrowska, B. Kozakowski, J. Wolny, Statistical approach in cluster analysis of two-dimensional quasicrystals, *Acta Crystallographica A* **61** (2005) 350-357.
7. B. Kozakowski and J. Wolny, Structure factor for decorated Penrose tiling. <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0503/0503464.pdf>, (2005).
8. J. Wolny, B. Kozakowski and A. Dąbrowska, Decorated 2D quasicrystals: structure factor for clusters and average Patterson analysis, *Philosophical Magazine* **86** (2006) 637-643.
9. B. Kozakowski, J. Wolny Decorated quasicrystals and their diffraction patterns, *Philosophical Magazine* **86** (2006) 549-555.
10. M. Duda, B. Kozakowski and J. Wolny, Penrose structures described by different kite-clusters, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007) 2500-2505.
11. B. Kozakowski, M. Duda and J. Wolny, Structure of decagonal quasicrystals described by clusters, MAG-EL-MAT, Będlewo 2007, Materials Science – wysłane.

Lista prezentacji na konferencjach naukowych:

1. J. Wolny, B. Kozakowski, Average unit cell for Penrose Tiling, 20th European Crystallographic Meeting ECM20, August 25-31, 2001, Book of Abstracts, 246.
2. J. Wolny, Bartłomiej Kozakowski, Diffraction Analysis of Penrose Tiling in Average Unit Cell Approach, Conference on Aperiodic Structures, Krynica - Poland, 31 August – 5 September, 2001, 107-117.
3. J. Wolny, B. Kozakowski, P. Repetowicz, Construction of Average Unit Cell for Penrose Tiling, Quasicrystals 2001, Sendai – Japan, September 24-28, 2001, p. 16.
4. B. Kozakowski, J. Wolny, Średnia komórka elementarna dla struktury Penrose'a i możliwość jej aproksymacji, 44 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 27-28.06 2002, str. 184.

5. J. Wolny and B. Kozakowski, Two-dimensional quasicrystals and their unit cells, Eighth International Conference on Quasicrystals (ICQ8), Bangalore-India, Sept. 8-13, 2002.
6. J. Wolny, B. Kozakowski, Decorated 1D quasicrystals: the structure factor and Patterson analysis, Physics of Aperiodic Order, Greifswald-Germany, 1-5 September 2003.
7. J. Wolny, B. Kozakowski, Patterson analysis and average unit cell for quasicrystals, Int. Conf. On Aperiodic Crystals, Belo Horizonte – Brazil, 8-13 September 2003, Abstract Book Quas-O21.
8. B. Kozakowski, J. Wolny, Czynn timerukturalny dla dekorowanych struktur Penrose'a, 46 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-25.06 2004, str. 187-188.
9. J. Wolny, B. Kozakowski and A. Dąbrowska, Decorated 2D quasicrystals – structure factor for clusters and average Patterson analysis, 9th International Conference on Quasicrystals (ICQ9), Ames-USA, May 22-26, 2005, Abstract 71-72.
10. B. Kozakowski, J. Wolny Decorated quasicrystals and their diffraction patterns, 9th International Conference on Quasicrystals (ICQ9), Ames-USA, May 22-26, 2005, Abstract 64.
11. J. Wolny, B. Kozakowski, A. Dąbrowska, Klaster-y- wyzwanie dla krystalografów, 47 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 30.06-1.07 2005, str. 20-21.
12. B. Kozakowski, J. Wolny, Czynn timerukturalny dla dekalonalnych kwazikryształów – dopasowanie struktury, 47 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 30.06-1.07 2005, str. 142-143.
13. Michał Duda, Bartłomiej Kozakowski, Janusz Wolny, Opis struktury kwazikryształów za pomocą klasterów, 48 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 29-30.06, str. 106.
14. M. Duda, B. Kozakowski, J. Wolny, Penrose structure described by different kite-clusters, International Conference Aperiodic 2006, Miyagi – Japan, 17-22.09.2006, Abstracts p. 22.
15. B. Kozakowski, M. Duda and J. Wolny, Structure of decagonal quasicrystals described by clusters, MAG-EL-MAT, Meeting of the Members, Będlewo, 7-10 May 2007.
16. B. Kozakowski, J. Wolny, Zastosowanie metody statystycznej do analizy struktury kwazikryształów o symetrii ikozaedru, 49 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 28-29.06.2007.
17. B. Kozakowski, M. Duda, J. Wolny, Modelowanie struktur dekalonalnych kwazikryształów z wykorzystaniem klasterów, 49 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 28-29.06.2007.

Cytowana literatura.

- [1] Tsai, A. P., Inoue, A. & Matsumoto, T. (1989). *Mater. Trans. JIM*, **30**, 463-473
- [2] Zhang, B. (1995). PhD Thesis. ETH, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich
- [3] Yamamoto, A., Kato, K., Shibuya, T. & Takeuchi, S. (1990). *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1603-1606
- [4] Burkov, S. E. (1991). *Phys. Rev. Lett.* **67**, 614-617.
- [5] Steinhardt P. (2000) *Materials Science and Engineering* 205–210
- [6] Vervallino A, Heibach T. Steurer W. (2002) *Acta Cryst. B* – Vol. 58, part I, 8-33
- [7] Dąbrowska A., Kozakowski B., Wolny J. (2005), *Acta Cryst. A* **61** 350
- [8] Saitoh, K., Tsuda, K. & Tanaka, M. (1998). *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.* **67**, 2578-2581
- [9] Takakura, H., Yamamoto, A. & Tsai, A. P. (2001). *Acta Cryst. A* **57**, 576-585
- [10] Wolny, J. (1993). *J. Non-Cryst. Solids*, 153&154, 293±297.
- [11] Steurer, W. & Haibach, T. (1999b). *Acta Cryst. A* **55**, 48-57.
- [12] Wolny J. (1991) AGH – Zeszyt naukowy 23
- [13] Yamamoto A., Takakura H., *Phil. Mag.* Vol.86, Nos. 3-5, 405-411
- [14] P. Gummelt, *Geometriae Dedicata* **62** 1 (1996).
- [15] Janssen T. *Acta Cryst.* (1986) A42, 261-271
- [16] Press W., Teukolsky S, Vetterling W, Numerical Recipes in C; Cambridge University Press, (1997)
- [17] Luger P., (1989) Rentgenografia strukturalna monokryształów, PWN
- [18] Bartłomiej Kozakowski, praca magisterska, (2003), WFiTJ AGH Kraków
- [19] K. Saitoh, K. Tsuda, M. Tanaka, K. Kaneko and A.P. Tsai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1400 (1997).
- [20] Anna Wnęk - Rozprawa doktorska, (2003), WFiTJ AGH Kraków
- [21] Grzegorz Urban – Rozprawa doktorska, (2005), WFiIS AGH Kraków
- [22] P. Buczek, J. Wolny; *Phil. Mag.* (2003). Vol.86 no. 27 p. 2181-4194

- [23] J. Wolny, P. Buczek, L. Sadun; (2004) *Acta Cryst. Sec.A*, vol. 60. p.190
- [24] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Chan, *Phys. Rev.* **54**, 1951 (1984)
- [25] T. Haibach, A. Cervellino, M.A. Estermann and W. Steurer (1998), *Phil. Mag.* A Vol. 79, No. 4, 933-942
- [26] J. Krawczyk, A. Pietraszko, K. Łukaszewicz *Acta Cryst.* B58 (2002) 622-626
- [27] Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia*, PWN 2007
- [28] J. Warczewski, *Krystaliczne struktury modulowane*, PWN 1993
- [29] C.L. Henley, M. Mihalkovic, M.Widom; *Journal of Alloys and Compounds* 342 (2002) 221-227
- [30] A. P. Tsai, in *Physical Properties of Quasicrystals*, Ed. Z. Stadnik, Springer Series in Solid State Sciences **126**,(Springer – Verlag, Berlin, 1999) p.5
- [31] M. Mihalkovic, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* 334&335 (2004) 177-183

Strony internetowe:

- [32] <http://www.math.mcgill.ca/rags/PenroseQuilt.html>
- [33] <http://www.ams.org/featurecolumn/archive/penrose.html>
- [34] <http://www.math.ubc.ca/~cass/courses/m308-02b/projects/schweber/penrose.html>
- [35] <http://intendo.net/penrose/info.html>
- [36] <http://www.physics.princeton.edu/~steinh/quasi/node3.html>
- [37] http://www.sciencenews.org/pages/sn_arch/10_12_96/bob1.htm
- [38] <http://www.quadibloc.com/math/pen02.htm>
- [39] <http://www.esm.vt.edu/~zgurdal/COURSES/4084/>
- [40] <http://www.ftj.agh.edu.pl/~sikora/modyopis.htm>