

# Ordem, desordem, frustração, materiais incomensuráveis e quase-cristais

MARIA JOSÉ B. M. DE ALMEIDA

Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

## 1. NOÇÃO DE SÓLIDO

Em qualquer livro que se folheie e que trate da Física dos Sólidos, se indica que estes se podem apresentar sob dois aspectos: num estado cristalino caracterizado por uma ordem perfeita dos átomos que o constituem (ordem que existe em porções do sólido de pelo menos algumas centenas de Angstrom e que se traduz por uma correcta simetria de translação) ou num estado amorfo em que, além de um arranjo molecular traduzindo uma ordem a pequena distância, não existe outra simetria na distribuição das moléculas.

A Fig. 1 ilustra estes dois estados de ordenação da matéria: em 1-a) uma representação a três dimensões, de um estado cristalino, em 1-b) um estado amorfo da sílica, que por tratamento térmico pode passar ao estado cristalino representado em 1-c).

Quase desde o princípio do século se utilizam experiências de difracção de raios X para verificar o estado de ordem ou desordem de um sólido. Em 1912 Max Von Laue provou que um cristal exposto à radiação X funcionava como uma rede de difracção para essa radiação; esta, depois de o atravessar, ia produzir uma figura característica (alterância de máximos e mínimos de intensidade) numa chapa fotográfica. Este seu trabalho foi galardoado com o prémio Nobel da Física em 1914.

Em 1915 foi este mesmo prémio atribuído a W. L. Bragg e W. L. Bragg (pai e filho) que, de um modo simples, relacionaram através da lei de Bragg as características da rede cristalina com as figuras de difracção produzidas.

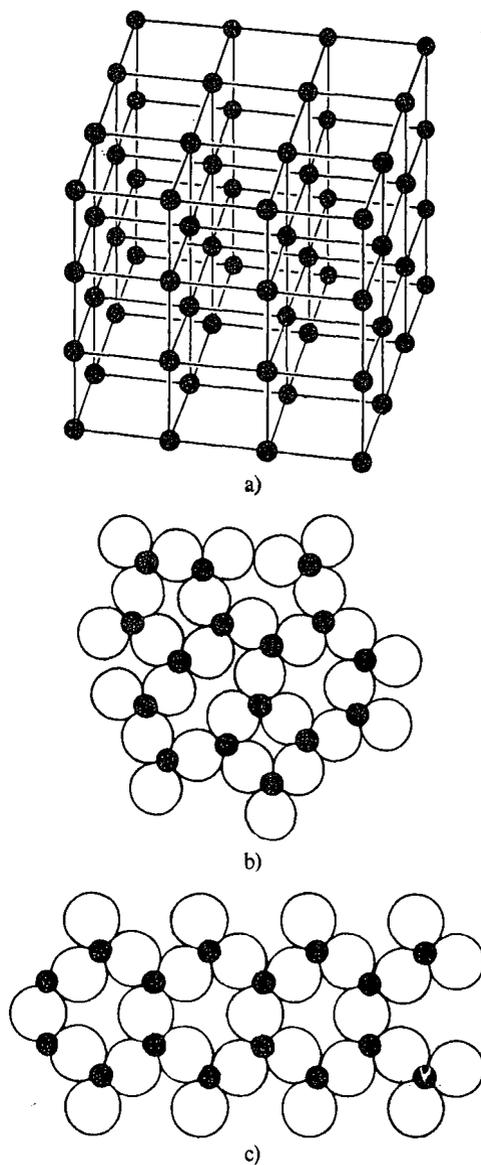


Fig. 1 — a) Disposição de átomos num estado cristalino; b) Sílica amorfa; c) Sílica cristalina.

Na Fig. 2 pode ver-se uma fotografia de raios X de um cristal simples de quartzo quando atravessado por um feixe incidente segundo uma direcção paralela ao eixo hexagonal. Tal figura aparece devido à sobreposição em fase dos feixes difractados pelas várias unidades equivalentes por simetria de translação, a que se chamam «células unitárias».

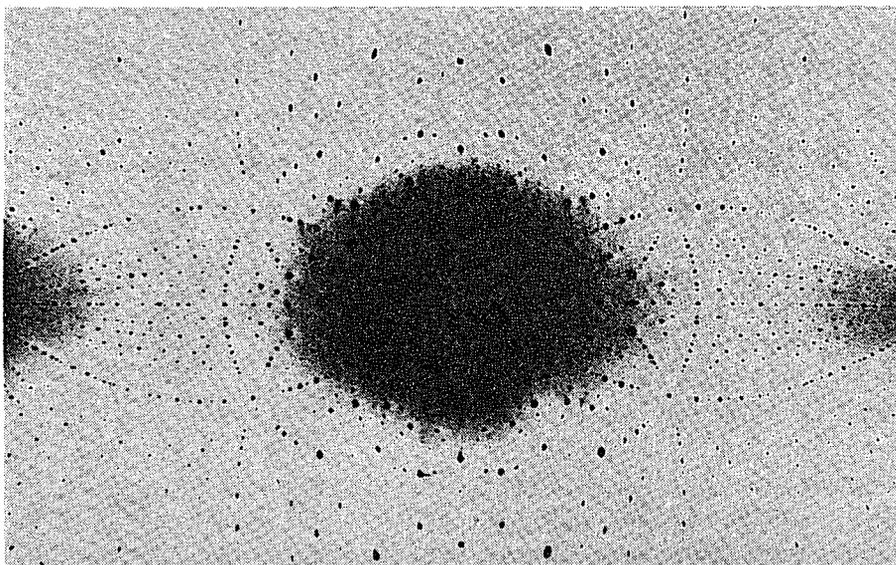


Fig. 2 — Fotografia obtida com uma câmara cilíndrica de raios X, pondo em evidência o eixo hexagonal num cristal simples de quartzo.

Além da simetria de translação característica de um estado cristalino, há outras simetrias que podem ser observadas na distribuição dos átomos num cristal e que podem ser postas em evidência nas fotografias de raios X. Por exemplo, notar na Fig. 2 o eixo de simetria de grau 6 e alguns planos de simetria.

No entanto nem todas as simetrias de rotação são coerentes com a simetria de translação; são possíveis rotações binárias, ternárias, quaternárias e senárias, mas, por exemplo, são impossíveis rotações associadas a eixos de grau 5.

Isto pode verificar-se de um modo fácil, notando que é possível cobrir por completo a superfície de uma folha de papel com quadrados, triângulos isósceles, rectângulos ou hexágonos regulares, mas tal já não é possível se

escolhermos como unidade um pentágono regular ou figuras com simetria superior a 6.

Até há bem poucos anos, a necessidade de uma perfeita simetria de translação para um sólido cristalino nunca fora posta em causa: todos os resultados experimentais relacionados com a existência e o grau de ordem característicos das propriedades de um sólido cristalino

eram consistentes com a ideia de uma célula unitária cujo conteúdo se repetia indefinidamente segundo 3 direcções independentes de modo a cobrir todo o espaço do cristal.

É certo que se conheciam pequenas perturbações a esta translação perfeita. Como exemplos podem considerar-se: as imperfeições do cristal; a existência de blocos (mosaicos) constituídos eles próprios por pequenas porções de simetria perfeita, mas ligeiramente desorientados uns em relação aos outros; ou as ligas metálicas com uma desordem estatística na distribuição dos constituintes (a figura de difracção traduz uma simetria de translação de uma célula unitária com «átomos estatísticos», isto é, átomos cujo poder de difracção pode ser calculado como a contribuição de uma percentagem determinada de cada um dos átomos da liga).

## 2. ESTRUTURAS INCOMENSURÁVEIS

Com a possibilidade de utilização de feixes de neutrões, partículas que possuem um momento magnético, começaram nos anos 50 a produzir-se padrões de difracção magnética, devidos à passagem de um feixe de neutrões através de certos sólidos cristalinos. Pode-se, deste modo, adquirir conhecimento não só sobre a distribuição espacial da orientação dos momentos magnéticos, como também a grandeza dos próprios momentos magnéticos.

Os resultados experimentais foram em muitos casos indicando as características desta distribuição: por vezes os momentos magnéticos de átomos vizinhos alinhavam-se paralelamente dando origem a uma estrutura ferromagnética, e por vezes antiparalelamente constituindo quer estruturas antiferromagnéticas, quer estruturas ferrimagnéticas. Esta ordenação magnética só existia para temperaturas inferiores a um certo valor, característico de cada material estudado. Para temperaturas superiores havia desordem na orientação dos momentos magnéticos devida às vibrações térmicas, cuja energia se tornava superior à energia ganha pelo sistema ao ordenar-se magneticamente.

Com o desenvolvimento da criogenia foi possível atingir e estabilizar temperaturas de apenas alguns Kelvin. Puderam então estudar-se alinhamentos magnéticos apenas possíveis a temperaturas muito reduzidas; é de notar que, para estes materiais, o facto de o estado de alinhamento só ser atingido para temperaturas muito baixas, implica que basta uma pequena energia de vibração térmica para destruir esse alinhamento. Tal indica que o alinhamento é difícil havendo apenas um pequeno ganho de energia quando os momentos magnéticos se alinham.

No estudo destas estruturas magnéticas surgiram pela primeira vez casos em que não havia possibilidade de traduzir o alinhamento encontrado por uma simetria de translacção coerente com a célula unitária cristalina. A estas estruturas chamou-se «incomensuráveis» e um exemplo está ilustrado na Fig. 3. Pode dizer-se que a distribuição de momentos

magnéticos ao longo de uma cadeia de átomos é como que modulada, por vezes em orientação, como na Fig. 3, por vezes em grandeza, por uma onda que se estende a todo o cristal e cujo comprimento de onda não é comensurável com as dimensões da célula unitária.

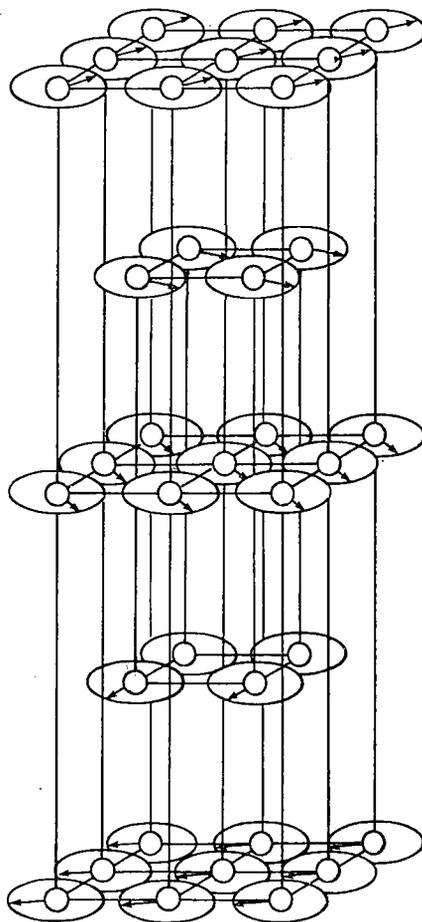


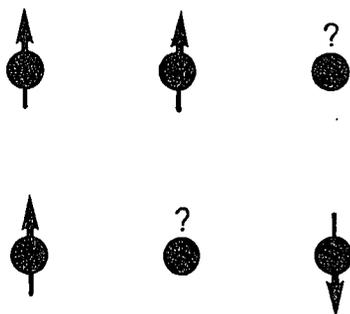
Fig. 3 — Estrutura magnética incomensurável do composto  $MnAu_2$ .

Como se explica que feixes de neutrões difractados magneticamente por esta estrutura, que não possui simetria de translacção matematicamente coerente com a simetria cristalina, ainda vão interferir construtivamente e produzir padrões de difracção? O que se passa é que, embora o alinhamento dos momentos magnéticos varie de plano para plano e não seja rigorosamente o mesmo em nenhum dos planos cristalográficos, ao fim de um determinado número de planos o alinhamento é

muito semelhante ao do plano inicial e quando a diferença de alinhamentos é inferior a um determinado valor, é impossível detectar experimentalmente essa diferença. Assim é sempre possível considerar que, embora a estrutura seja incomensurável, ao fim de um certo número de unidades os alinhamentos quase se repetem produzindo interferência construtiva dos feixes de neutrões difractados por esses planos e portanto máximos de difracção.

### 3. FRUSTRAÇÃO

As estruturas incomensuráveis surgem quando há conflito entre interacções de primeiros vizinhos e de segundos vizinhos, conflito esse que se traduz como que numa competição entre duas tendências opostas de ordenação. Por exemplo, se considerarmos uma linha com 3 átomos em que há tendência de alinhamento ferromagnético entre vizinhos mais próximos e de alinhamento antiferromagnético entre vizinhos afastados,



qual o alinhamento escolhido pelos átomos? Uma solução possível será



sendo o valor do ângulo  $\alpha$  pequeno se o efeito dominante for o ferromagnético e mais elevado se o efeito dominante for o antiferromagnético.

A este conflito entre interacções (e que foi ilustrado considerando interacções magnéticas)

foi dado o nome de «frustração» por P. W. Anderson (prémio Nobel de Física, 1981). Todas as estruturas incomensuráveis são portanto estruturas frustradas.

### 4. QUASE-CRISTAIS

Nos finais de 1984 Shechtman et al. [1] relataram pela primeira vez resultados experimentais que pareciam pôr directamente em causa as condições consideradas como base em qualquer manual de Física dos Sólidos. Os seus resultados pareciam evidenciar a necessidade de se considerar um terceiro estado de ordenação dos sólidos.

Resultados de experiências de difracção de electrões por uma liga de alumínio e manganésio, obtida por arrefecimento ultra-rápido do material na fase líquida, indicavam que:

— a liga não era amorfa porque as figuras de difracção apresentavam máximos e mínimos desenhando um padrão de difracção bem definido (ver Fig. 4);

— a liga não podia ser cristalina porque havia uma evidência perfeita da existência de um eixo de rotação de grau 5.

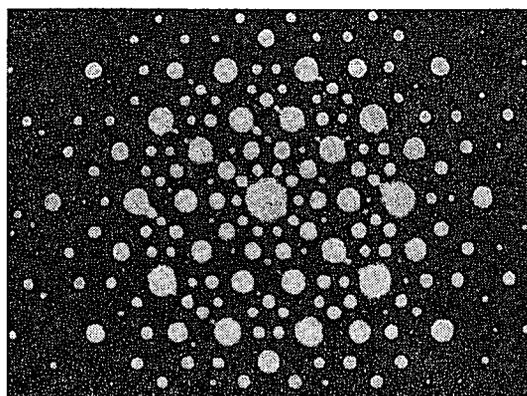


Fig. 4 — Fotografia obtida por difracção de electrões na liga  $Mn_{14}Al_{80}$ .

Nos últimos dois anos os quase-cristais, sugerindo um tipo diferente de organização dos átomos num sólido, deram origem a um grande número de publicações. Vários autores [2-8]

tentaram explicá-los teoricamente, estudaram possíveis propriedades de materiais com tal simetria e conseguiram prepará-los experimentalmente utilizando outras técnicas e outros elementos constituintes, pondo em evidência que os quase-cristais eram mais estáveis e talvez muito mais numerosos do que inicialmente se poderia pensar.

## 5. FIGURAS DE PENROSE

Na realidade, conforme demonstrado por R. Penrose [9], embora seja impossível cobrir por completo um plano por justaposição de pentágonos regulares, é possível fazê-lo utilizando como «células unitárias» dois losangos com ângulos característicos diferentes, nomeadamente  $36^\circ$  e  $72^\circ$ , formando um padrão que apresenta, num certo sentido, simetria pentagonal (mas, como é óbvio, sem simetria de translação). A Fig. 5 exemplifica esse padrão.

Katz e Duneau [10] mostraram como generalizar este conceito ao espaço a três dimensões, utilizando como unidades dois romboedros (paralelepípedos com faces em forma de losangos idênticos).

Pode ver-se na Fig. 5 que embora não haja simetria de translação, a sequência também não é completamente aleatória: há uma certa ordenação a longa distância. A este tipo de distribuição chama-se quase-periódica.

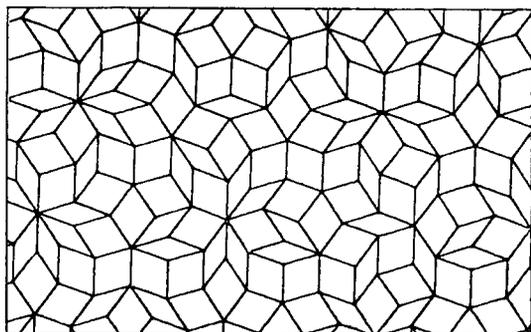


Fig. 5 — Padrão de Penrose. Repare-se na quase simetria pentagonal.

Um facto interessante é que se numa experiência de simulação se colocarem átomos em cada ponto de encontro das linhas (ou

planos) destes padrões, pode provar-se que a estrutura resultante, embora sem simetria de translação, produziria uma figura de difracção em tudo semelhante à obtida por Shechtman et al. com os seus quase-cristais de  $Mn_{14}Al_{86}$ .

## 6. PONTO DE VISTA DE LINUS PAULING

No entanto, em Outubro de 1985, Linus Pauling [11], prémio Nobel de Química e que começou os seus trabalhos de investigação em 1922 como cristalógrafo, veio explicar como, sem pôr em causa a simetria de translação do estado cristalino — negando assim a necessidade de especulação sobre um novo estado de ordenação da matéria — se podia obter um padrão de difracção que evidenciava uma simetria de grau 5.

Segundo Pauling este efeito apareceria como resultado da interpenetração de cristais cúbicos crescendo sob a forma de macla <sup>(1)</sup>. Com base na semelhança entre o ângulo tetraédrico ( $109^\circ,47'$ ) e o ângulo do pentágono regular ( $108^\circ$ ), Pauling propôs para o  $Mn_{14}Al_{86}$  uma célula unitária cúbica de dimensão  $26,7 \text{ \AA}$  e contendo cerca de 1120 átomos: durante o processo de formação da estrutura teria havido um crescimento múltiplo ordenado de tal modo que 20 microcristais aproximadamente tetraédricos cresceriam a partir de uma semente central de modo a produzir um agregado com simetria aproximadamente icosaédrica.

Com base neste modelo, Pauling pôde explicar satisfatoriamente um diagrama de difracção de raios X obtido por Shechtman et al. [1] para uma amostra policristalina, não só no que diz respeito à localização das linhas de difracção como também às intensidades relativas das mesmas.

Na verdade, a explicação natural do aparecimento de figuras de difracção inesperadas em face do material a estudar, deverá envolver

(1) Uma macla é o intercrescimento de dois ou mais cristais do mesmo material, que mantém uma relação geométrica bem definida entre as suas orientações.

sempre a possibilidade de difracção múltipla devida a microcristais maclados.

No caso presente a hipótese de existência de macla havia sido negada por Shechtman et al. [1], com base em resultados obtidos pelas técnicas de «difracção com feixe convergente» e «microscopia por efeito de campo» que podem estudar grãos de material de apenas 200 Å.

Poderá um grão com estas dimensões conter 20 tipos diferentes de microcristais maclados? Repare-se que, de acordo com a proposta de L. Pauling, 200 Å são menos de 10 células unitárias.

## 7. ESTRUTURAS INCOMENSURÁVEIS, QUASE-CRISTAIS OU MICROMACLAS?

Pensemos num cristal cuja célula unitária cúbica tem de dimensões cerca de 30 Å e é constituída por mais de 1120 átomos. Repararemos que é necessário percorrer na estrutura deste cristal, em cada uma das três direcções espaciais, cerca de 10 vezes o valor médio do diâmetro atómico, para encontrar uma primeira repetição do motivo. Não lembra este exemplo o do raciocínio que foi aplicado no fim da secção 2 sobre estruturas incomensuráveis? Será que ao fim deste percurso de 30 Å a estrutura se repete exactamente, ou é de tal modo parecida com a inicial que não se pode detectar qualquer diferença por meios experimentais?

Raciocínios decerto semelhantes a este levaram Tarnowski [12] e Gratias [13] a estabelecer uma possível unificação das duas explicações, porventura diferentes, quer em termos de uma ordenação com uma quase-periodicidade efectiva a longas distâncias, quer em termos de micromaclas crescendo para formar um motivo de repetição com tamanhas dimensões.

Mas, efectivamente, qual é o tipo de ordenação atómica na liga  $Mn_{14}Al_{86}$ ? Quais as posições ocupadas pelos átomos de Mn e pelos átomos de Al? Estamos em presença de uma distribuição atómica definindo um padrão con-

tendo planos semelhantes aos de Penrose ou de uma estrutura cristalina periódica, constituída por unidades aparentemente com simetria de grau 5, resultantes do intercrescimento de 20 micromaclas cúbicas?

Para adiantar algo de concreto na resposta a estas perguntas, seria decerto interessante proceder a um estudo de difracção de raios X por um «cristal simples» destes materiais. Infelizmente, para tal são necessárias amostras com algumas centenas de  $\mu m$  e os processos experimentais utilizados para a sua preparação só permitiram, até à data, a formação de grãos com dimensões bem inferiores.

Sem tal possibilidade, a conclusão só pode ser parcial:

A descoberta dos quase-cristais está talvez relacionada com uma extensão do conceito de «fases incomensuráveis». Só uma determinação exacta do arranjo atómico nestes materiais poderá lançar luz sobre a questão:

Serão os quase-cristais representativos de um terceiro estado de ordenação da matéria?

## REFERÊNCIAS

- [1] D. SHECHTMAN, I. BLECH, D. GRATIAS e J. W. CAHN — *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951 (1984).
- [2] D. LEVINE e P. J. STEINHARDT — *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2477 (1984).
- [3] P. BAK — *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1517 (1985).
- [4] D. LEVINE, T. C. LUBENSKY, S. OSTLUND, S. RAMASWAMY e P. S. STEINHARDT — *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1520 (1985).
- [5] N. D. MERMIN e S. M. TROIAN — *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1524 (1985).
- [6] D. A. LILIENFELD, M. NASTASI, H. H. JOHNSON, D. G. AST e J. W. MAYER — *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1587 (1985).
- [7] J. A. KNAPP e D. M. FOLLSTAEDT — *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1591 (1985).
- [8] P. SAINFORT, B. DUBOST e A. DUBUS — *C. R. Acad. Sc.*, **301**, 689 (1985).
- [9] R. PENROSE — «Pentaplexity», *Math Intell.*, **2**, 816 (1985).
- [10] A. KATZ e M. DUNEAU — *La Recherche*, **16**, 816 (1985).
- [11] L. PAULING — *Nature*, **317**, 512 (1985).
- [12] D. TARNOWSKI — *La Recherche*, **17**, 262 (1986).
- [13] D. GRATIAS — *La Recherche*, **17**, 788 (1986).