

© Foto: Ames Laboratory

A ordem que emerge da "desordem"

MATERIAIS CRISTALINOS E QUASE-CRISTAIS

Uma estrutura ordenada e tridimensional de átomos que se repete periodicamente é denominada cristal, sendo a menor estrutura que se repete chamada de célula unitária. Em uma analogia simples, podemos pensar em uma parede de tijolos. Cada tijolo pode ser considerado uma célula unitária, repetindo-se periodicamente para formar o "cristal", que neste caso seria a parede.

Neste ponto, merece ser destacado que materiais cristalinos possuem diversas aplicações tecnológicas. Como exemplo, mencionamos os cristais de iodeto de mercúrio (HgI_2), que são utilizados para a detecção de radiação. Além disso, existem materiais cristalinos que geram corrente elétrica quando deformados (os chamados materiais piezoelétricos, sendo o titanato de bário, $BaTiO_3$, um exemplo clássico), podendo ser utilizados em pisos de estabeleci-

mentos comerciais para a geração de energia elétrica a partir da deformação oriunda da força exercida pelos pés daqueles que ali transitam. Alguns cristais são constituídos de átomos de apenas um elemento químico, enquanto outros podem ser formados por mais de um tipo de átomo em suas células unitárias, por exemplo, o NaCl (sal de cozinha), que é formado pela ligação química entre átomos de sódio (Na) e cloro (Cl) (Figura 1).

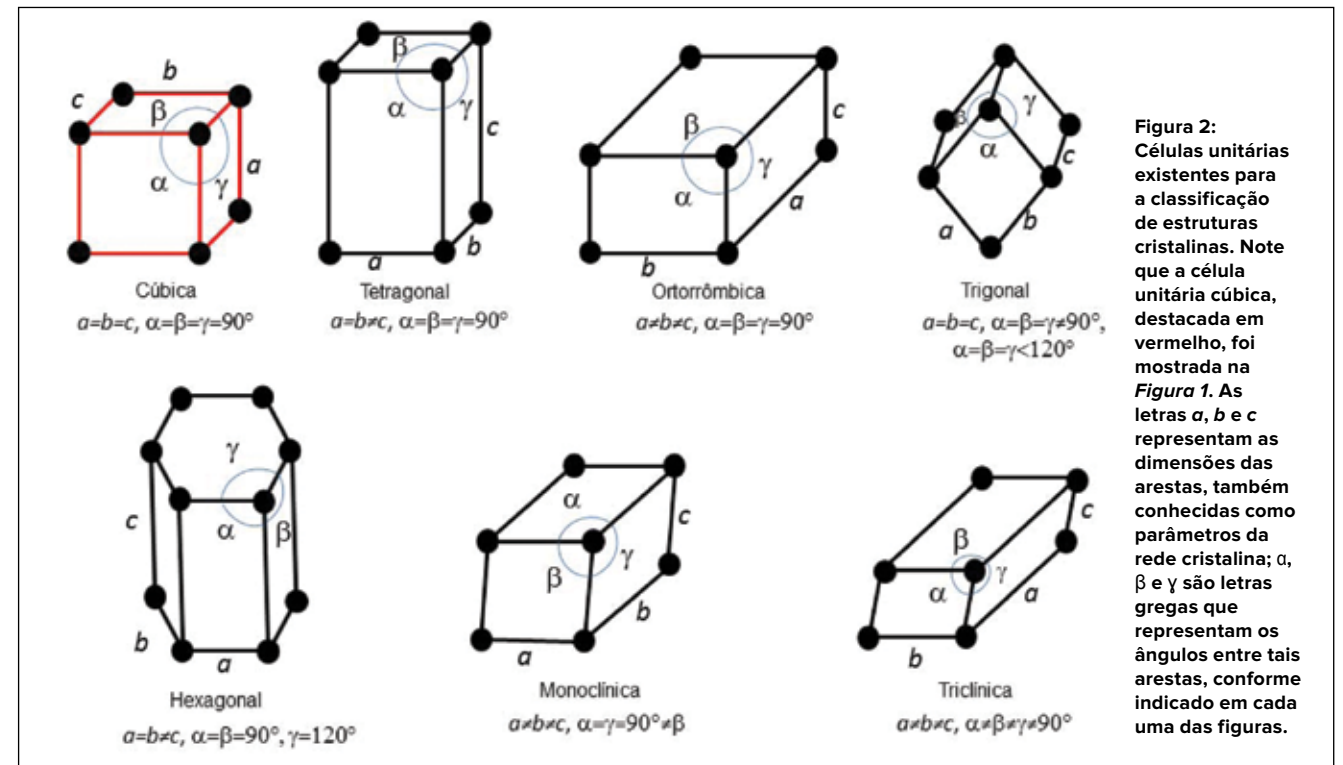
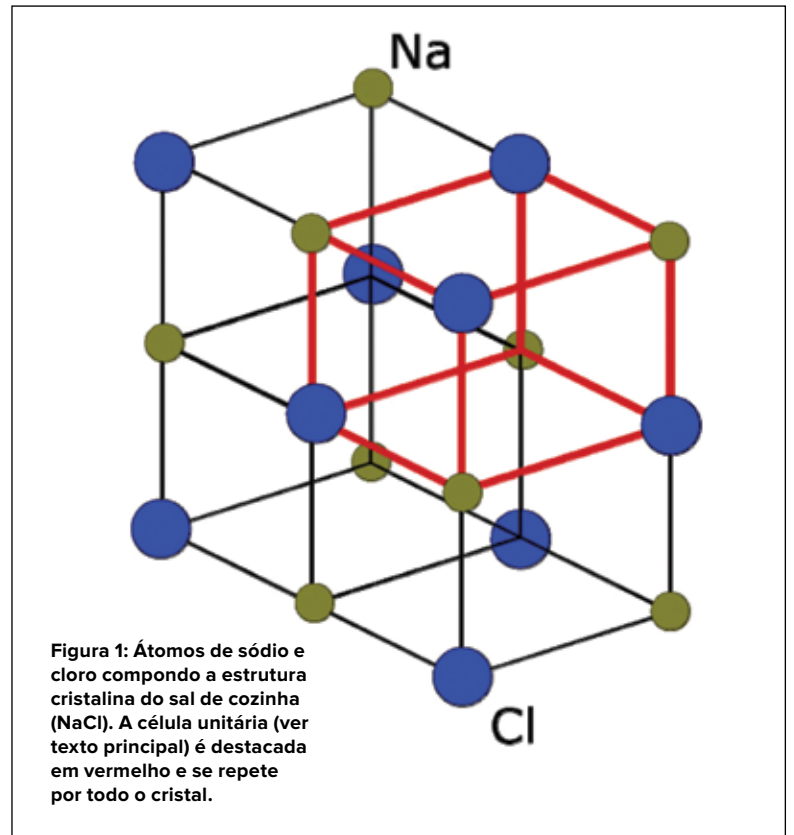
O caráter periódico do cristal vem do fato de a célula unitária (ver Figura 2) se repetir ao longo do cristal. Para se ter uma noção quantitativa, o número de células unitárias em um grão de sal de cozinha, por exemplo, é da ordem de 10^{17} (o que corresponde ao número 1 seguido de dezessete zeros).

Para se descrever a estrutura de um cristal é utilizado o conceito de rede cristalina. A mesma

pode ser entendida como sendo formada por retas imaginárias que atravessam o interior do cristal passando de um átomo ou de um conjunto de átomos a outro.

De um modo geral os cristais são objetos de estudo em várias áreas da ciência, como Geologia, Química e Física. Com o avanço da tecnologia, tornou-se possível estudar de uma forma microscópica como as estruturas dos cristais são constituídas, e assim analisar suas características mais singulares, como as diferentes geometrias dos cristais (Figura 2).

Em 1912 Max-von-Laue (1879-1960), físico alemão, apresentou um trabalho relevante sobre o tema na Academia de Ciências de Munique. Na primeira parte do referido trabalho teorizou que seria possível utilizar raios-X (basicamente, o raio-X consiste em uma radiação que incide sobre o material de interesse fornecendo informações sobre a estrutura do mesmo) para se determinar estruturas periódicas de átomos, enquanto que na segunda parte foram reportados, a partir de experimentos realizados por outros cientistas, os primeiros resultados em



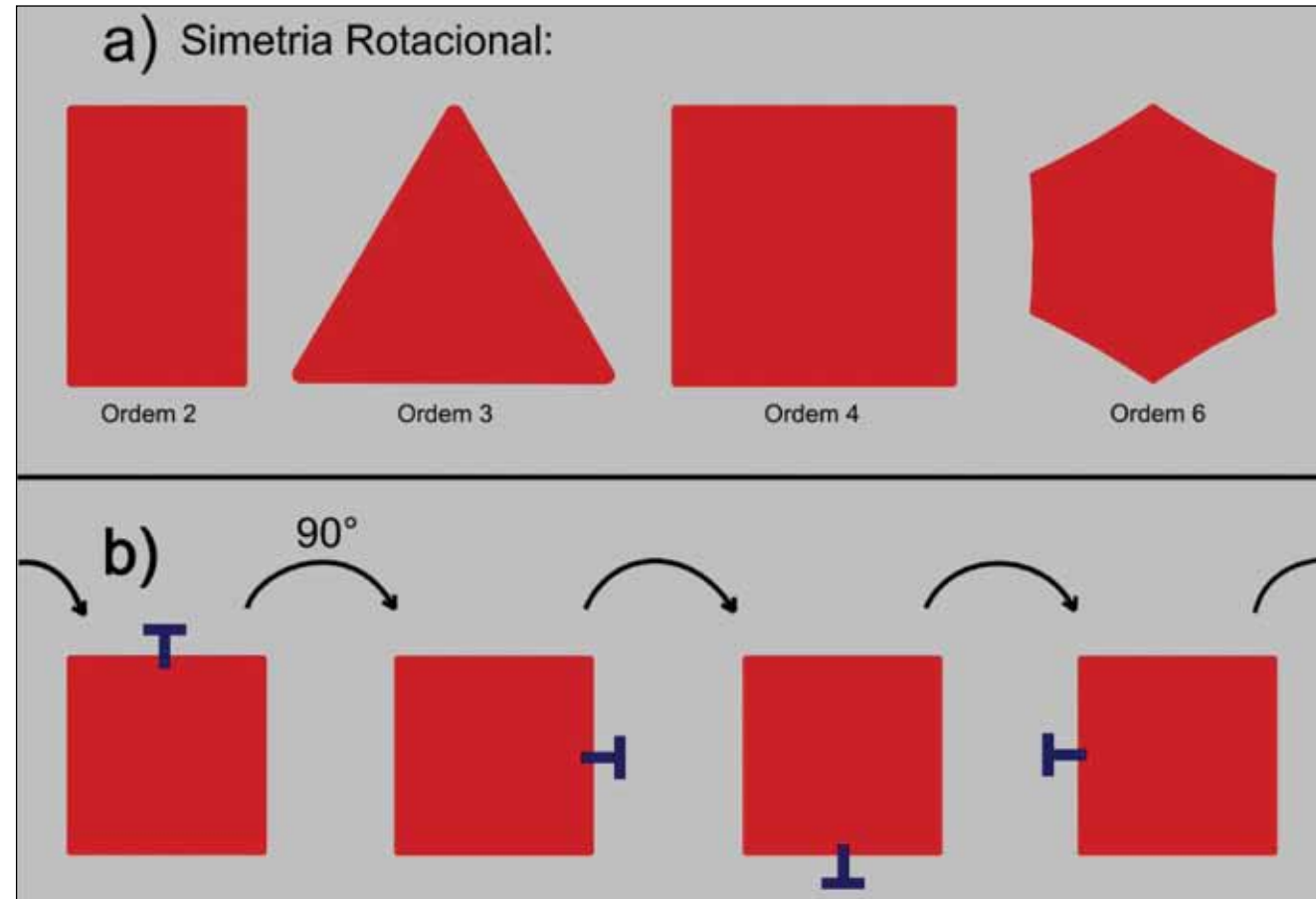


Figura 3: a) Imagens de estruturas com diferentes simetrias rotacionais (o eixo imaginário de rotação encontra-se no centro de cada figura), sendo constatado que na estrutura de simetria rotacional de ordem 2 é possível se recuperar a configuração original rotacionando o sistema de 180° , que é metade de uma volta completa ($360^\circ/2$). Já na estrutura de ordem 3 o mesmo ocorre a cada 120° rotacionados, e assim por diante. b) É possível observar, a partir de uma referência (“T” na cor azul), que a cada um quarto de volta (90°) realizada em um quadrado, a configuração original é resgatada.

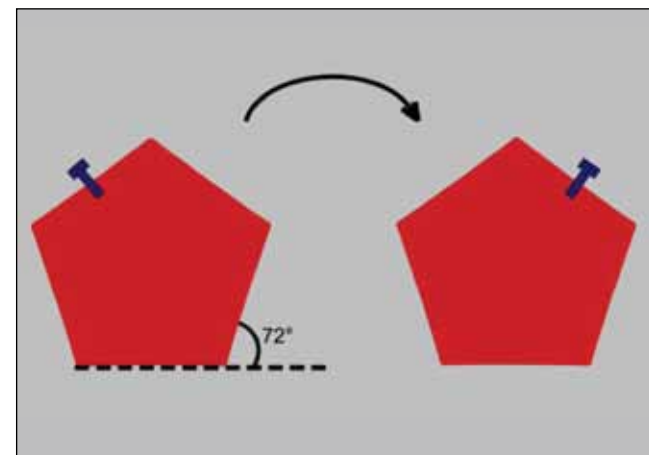


Figura 4: Estrutura com simetria rotacional de ordem 5. Neste caso há simetria rotacional ao se girar o sistema em 72° (um quinto de uma volta completa). Entretanto, se você tentar “encaixar” objetos como este da mesma maneira que se “encaixam” os objetos para montar as redes de simetria rotacional de ordem 2, 3, 4 e 6, há inevitavelmente a formação de espaços vazios entre as partes.



Figura 5: Estrutura cristalina com simetria rotacional de ordem 5. Em tal estrutura é observado que há espaços vazios (losangos pretos), pois não é possível formar uma estrutura cristalina uniforme com simetria rotacional de ordem 5 (pentágonos em amarelo). Em outras palavras, o plano não é preenchido completamente ao se utilizar como base estruturas pentagonais. Limitamo-nos aqui a discutir o caso de tais simetrias no plano.

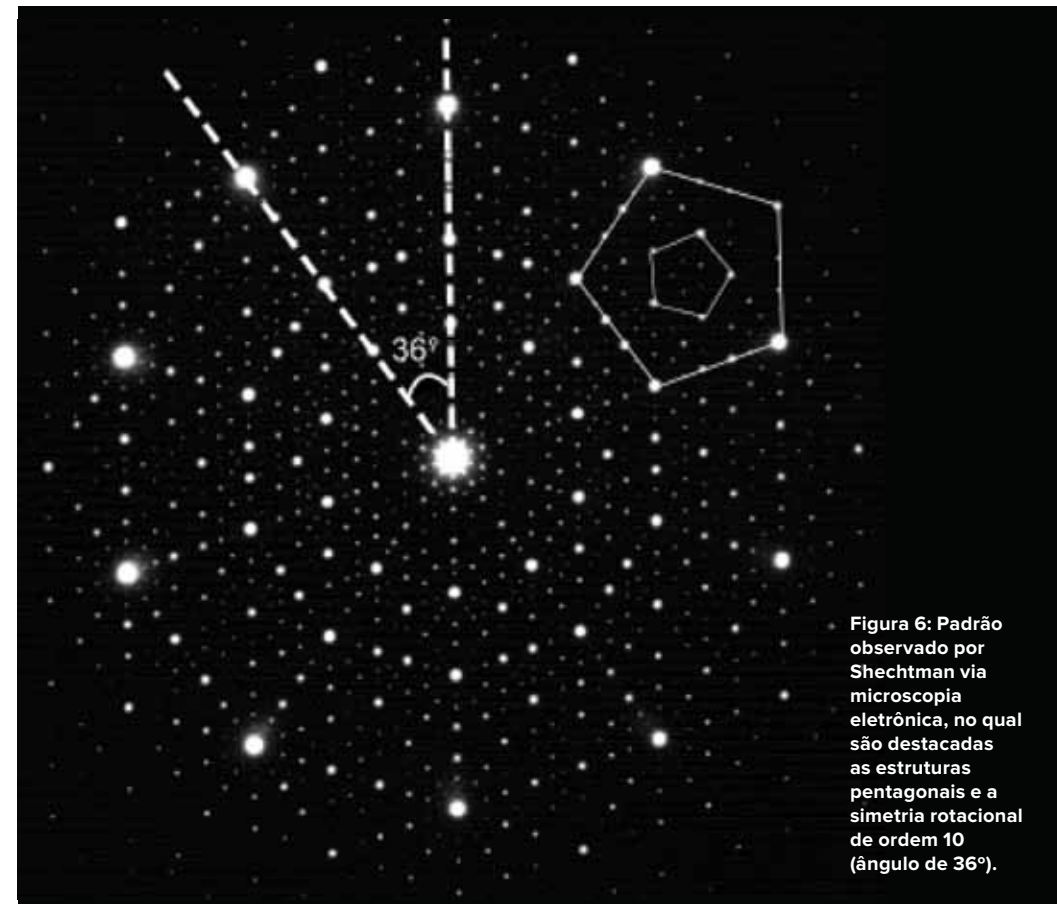


Figura 6: Padrão observado por Shechtman via microscopia eletrônica, no qual são destacadas as estruturas pentagonais e a simetria rotacional de ordem 10 (ângulo de 36°).

cristais. Tais resultados criaram a base para a cristalografia e as técnicas posteriores. Por tal descoberta von-Laue recebeu o prêmio Nobel de Física em 1914.

Neste ponto, convém destacar que um cristal se mantém sólido por conta da existência das ligações químicas entre os átomos constituintes. Para que tais ligações sejam rompidas é necessário o fornecimento de energia; por exemplo, aquecendo o material e rompendo tais ligações, o cristal muda seu estado físico, deixando de ser sólido e passando a ser líquido. Um exemplo do nosso cotidiano é o derretimento de um bloco de gelo. Este simples exemplo torna evidente a influência das propriedades microscópicas da matéria em situações cotidianas.

Para classificar os cristais é necessário entender-se o conceito de simetria rotacional. Para compreender o que é simetria rotacional, devemos imaginar um eixo que passe pelo centro de uma figura. Quando esta figura é girada de um determinado ângulo em relação ao eixo e permanece

inalterada, dizemos que tal figura possui simetria rotacional (Figura 3). Por exemplo, um quadrado possui o que é chamado de simetria rotacional de ordem 4, pois indica que a cada 90° rotacionados a figura observada é exatamente a mesma ($360^\circ/4 = 90^\circ$).

As redes cristalinas também apresentam simetrias rotacionais de ordem 2, 3, 4 e 6. No entanto, não haviam sido observados casos em que a rede cristalina apresentava tal simetria quando eram realizadas rotações de um quinto ou um décimo de uma volta completa, ou seja, de 72° (ver Figura 4). Aqui acontece algo espetacular, pois acreditava-se que seria impossível obter-se uma rede periódica com células unitárias cujos eixos de simetria de rotação são de um quinto.

Ocorre que em 1982 uma descoberta revolucionou o mundo da cristalografia, quando a simetria rotacional de ordem 10 foi observada experimentalmente por Dan Shechtman. Tal observação demonstrou que não havia uma



Lucas Squillante, mestre em Física, Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Câmpus Rio Claro – SP.



Renan Andrade, graduando em Física, Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Câmpus Rio Claro – SP.



Isys Mello, mestranda em Física, Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Câmpus Rio Claro – SP.



Paulo Menegasso, doutorando em Física sob orientação do prof. dr. Ricardo R. Urbano e co-orientação do prof. dr. phil. nat. Mariano de Souza no Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas.



Figura 7: Caixa de armazenamento dos materiais de um escriba datada do século XVII – XVIII (Museu do Louvre, Paris, na França). Alguns pentágonos são destacados em vermelho. Note que não existe apenas uma estrutura que se repete, mas sim várias estruturas diferentes que dão origem ao mosaico.

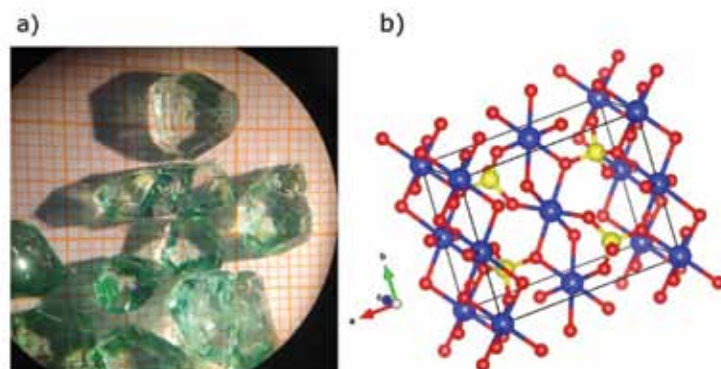


Figura 8: a) Cristais sintetizados de FeSO_4 no corpo do projeto iniciação científica jr. e b) sua respectiva célula unitária mostrando os átomos de ferro (azul), enxofre (amarelo) e oxigênio (vermelho), onde os três eixos cristalográficos a, b e c também são representados.

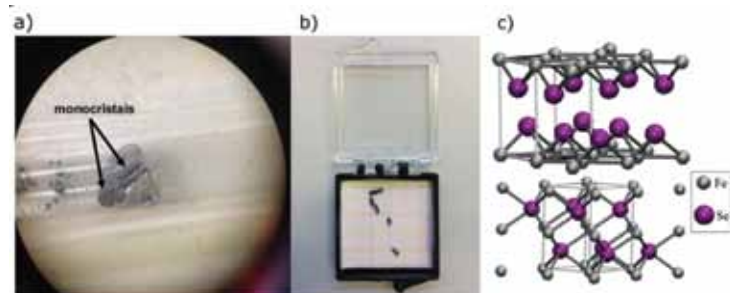


Figura 9: Monocristais da liga binária FeSe_{1-x} sintetizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Física do Estado Sólido da Unesp de Rio Claro, SP. a) Ampola contendo Fe e Se após o tratamento térmico onde houve a formação de monocristais; b) monocristais coletados e armazenados apropriadamente; e c) células unitárias de ambas as fases de FeSe, hexagonal (acima) e tetraédrica (abaixo).

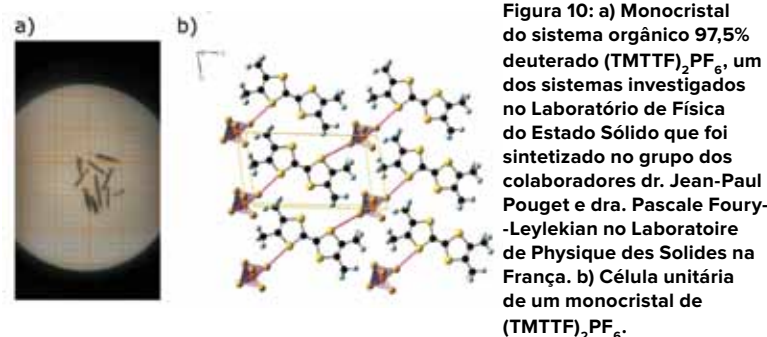


Figura 10: a) Monocristal do sistema orgânico 97,5% deuterado $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$, um dos sistemas investigados no Laboratório de Física do Estado Sólido que foi sintetizado no grupo dos colaboradores dr. Jean-Paul Pouget e dra. Pascale Foury-Leylekian no Laboratoire de Physique des Solides na França. b) Célula unitária de um monocristal de $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$.

periodicidade no cristal, ou seja, o mesmo não apresentava um padrão que se repetia por todo o material (ver Figura 5) como aquelas mencionadas anteriormente, o que deu origem ao nascimento do termo “quase-cristais”.

O cristal investigado por Shechtman consistia de uma mistura de alumínio (Al) e manganês (Mn) e sua estrutura assemelhava-se com a de um mosaico, sendo literalmente, como o título deste trabalho sugere, uma ordem que emerge a partir de estruturas não periódicas (“desordem”). Ao se utilizar análises microscópicas para explorar o material, foram observados círculos concêntricos, cada qual formado por 10 pontos brilhantes equidistantes (ver Figura 6), ou seja, quando a amostra foi rotacionada em um décimo de uma volta completa (36°) sua configuração original podia ser resgatada, uma observação totalmente contra o estabelecido até então pela comunidade científica. Além disso, foram observadas estruturas pentagonais no cristal, o que era totalmente contraintuitivo na época, pois não se acreditava que estruturas pentagonais poderiam formar um sólido cristalino (ver figura 5).

Após publicar sua descoberta no ano de 1984, Shechtman foi alvo de muitas críticas pela comunidade científica e isto levou inclusive à sua saída do grupo de pesquisa ao qual pertencia.

Em 1992 sua descoberta foi confirmada e sustentada por outros grupos de pesquisa, levando à alteração da definição formal de “cristal” pela União Internacional de Cristalografia, sendo contemplado com o prêmio Nobel de Química em 2011.

Considerando os conceitos discutidos anteriormente, uma curiosidade é que estruturas semelhantes àquelas de quase-cristais podem ser observadas em caixas de escribas no Museu do Louvre (ver Figura 7). Vale a pena mencionar, também, que curiosamente houve a observação experimental de uma estrutura de quase-cristal em uma amostra de meteorito provindo de um local do espaço desconhecido.

Finalizando, destaca-se que o termo quase-cristais foi assimilado pela comunidade científica e novas áreas de pesquisa puderam ter início

na busca do entendimento e exploração desta classe de materiais. É surpreendente que tal descoberta tenha revolucionado a área da cristalografia e demonstrado o papel importantíssimo de se fazer ciência em nível fundamental.

Atualmente existem importantes aplicações tecnológicas para os “quase-cristais”, como por exemplo a redução de adesão entre duas superfícies. Tal aplicação tem sido fortemente explorada pelo setor industrial visando produzir utensílios com tecnologia antiaderente. Os “quase-cristais” com tal característica têm demonstrado resultados superiores a outros materiais, como por exemplo o alumínio. Outra aplicação é na absorção de luz infravermelha em placas de aquecedores solares.

Dan Shechtman e suas descobertas desafiam todos os paradigmas até então estabelecidos pela sociedade de cristalografia da época, derrubando seus pilares fundamentais. Apesar das oposições, perseguições e até mesmo chacotas quanto às suas pesquisas, ele insistiu nas suas descobertas e nos proporcionou um dos avanços mais importantes dos últimos 50 anos: os cristais de estrutura quase-periódica, ou “quase-cristais”, nos quais a ordem parece ser a ausência de uma ordem, pelo menos como era acreditado até então.

Laboratório de Física do Estado Sólido – Unesp Rio Claro, SP

Neste contexto, o Laboratório de Física do Estado Sólido (www.rc.unesp.br/mariano) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da Unesp Rio Claro, SP, coordenado pelo prof. dr. Mariano de Souza, possui frentes de investigação de diferentes materiais cristalinos, como a liga binária supercondutora FeSe_{1-x} e os condutores moleculares da família $(\text{TMTTF})_2\text{X}$.

Em 2013, foi desenvolvido um projeto de iniciação científica jr. com bolsa CNPq, no qual os estudantes Bruno Joaquim Lima e Amanda Cassab Basso, ambos da ETEC Armando Bayeux da Silva – Rio Claro, estudaram e cresceram o cristal sulfato de ferro II (FeSO_4) utilizando o método de evaporação.

O grupo também investiga as propriedades

físicas de supercondutores à base de ferro, como a liga binária de FeSe_{1-x} . Tal material pode se cristalizar tanto na fase tetragonal quanto na hexagonal (ver Figura 2). Monocristais deste sistema (ver Figura 9) foram sintetizados no corpo da dissertação de mestrado do estudante Lucas Squillante utilizando o chamado método de estado sólido.

Além disso, os condutores moleculares orgânicos também são sistemas de alto interesse do grupo de pesquisa. Tais sistemas possuem estrutura cristalina triclinica e são sintetizados através do método de síntese eletroquímica. Um sistema de interesse particular é o $(\text{TMTTF})_2\text{X}$, onde TMTTF representa a molécula tetramiltetratiafulvaleno e X é o chamado contra ânion, podendo ser, por exemplo, $\text{X} = \text{PF}_6$ (ver Figura 10). Os sistemas moleculares constituem uma das principais frentes de pesquisa do grupo, o qual publicou recentemente um artigo científico no renomado periódico internacional *Physical Review B*.

Os materiais acima mencionados são investigados através de várias técnicas experimentais. O laboratório encontra-se aberto para visita dos interessados e cooperações científicas. [UC](#)

SUGESTÕES PARA LEITURA:

D. Shechtman et al., *Physical Review Letters* 53, 1951 (1984).

D. Shechtman, I. Blech, *Metallurgical Transactions* 16A, 1005 (1985).

D. Levine, R. Steinhardt, *Physical Review Letters* 53, 2477 (1984).

Luca Bindi et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 1396 (2012).

Jean-Marie Dubois, *Chemical Society Reviews* 41, 6760 (2012).

<https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/shechtman-lecture.html>

M. de Souza, L. Squillante, C. Sônego, P. Menegasso, P. F.-Leylekian, J.-P. Pouget, *Physical Review B* 97, 045122 (2018).



Os estudantes, mencionados são orientandos/co-orientandos do prof. dr. phil. nat. Mariano de Souza, do Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Câmpus Rio Claro – SP.