

# Nobel em Química 2011: Descoberta dos Quasicristais, uma Nova Classe de Sólidos

**Ignez Caracelli**

O Prêmio Nobel de Química de 2011 foi outorgado ao descobridor dos quasicristais, o químico israelense Daniel Shechtman. Quasicristais são uma nova classe de sólidos, com características diferentes das conhecidas para cristais: têm ordem quase periódica, simetrias rotacionais proibidas para cristais e ocorrência de unidades de repetição em número finito. Este artigo relata, além de breve biografia do laureado, uma descrição das características estruturais dos quasicristais, sua ocorrência e aplicações.

► Quasicristais, razão áurea, simetrias proibidas ◀

206

Recebido em 30/10/2011, aceito em 31/10/2011

## A descoberta

Em uma manhã de abril de 1982, o químico israelense Daniel Shechtman estava estudando uma liga de alumínio e manganês utilizando microscopia eletrônica. A foto obtida mostrava um padrão de difração que apresentava círculos concêntricos feitos de 10 pontos brilhantes a mesma distância (Figura 1a). Isso significava um padrão de simetria de ordem 10 (Figura 1b). Ele mesmo não acreditou no que viu porque os resultados contrariavam a lógica científica vigente. Pensou que havia ocorrido algum problema com o experimento ou com a amostra. Assim, tentou buscar explicações e ainda realizou outros testes para confirmar seus resultados.

## Porque os resultados obtidos pareciam estranhos?

Para entender a surpresa de Shechtman, é necessário lembrar o que é um cristal. Entre as definições mais recentes, encontra-se a de Ben-Abraham

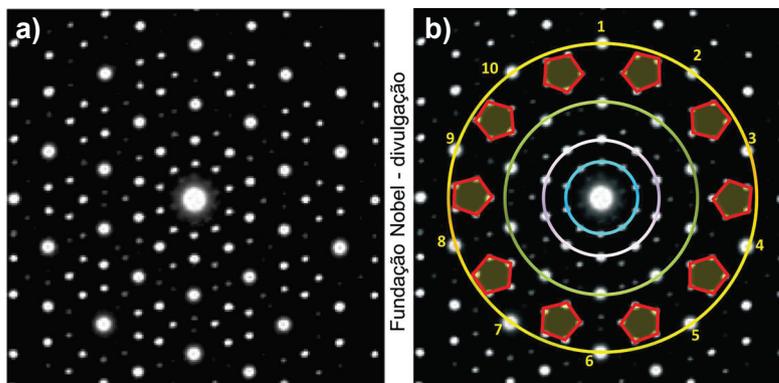


Figura 1. (a) Padrão de difração\* obtido por Daniel Shechtman. (b) Sobre o padrão de difração, estão assinalados os círculos concêntricos contendo 10 pontos cada um e figuras com simetria de ordem 5. A razão entre os raios dos círculos adjacentes é de aproximadamente 1,6.

\*foto obtida no sítio da Fundação Nobel: <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/2011/infopubleng2011.pdf>

(2007), que o define como um sólido que apresenta ordem posicional de longo alcance. A estrutura cristalina microscópica caracteriza-se pelo agrupamento de seus componentes (átomos, íons ou moléculas) segundo um modelo de repetição periódica. O conjunto mínimo que se repete é chamado de cela unitária (Figura 2)<sup>1</sup>. O cristal é,

portanto, uma entidade tridimensional (3D), mas para seguir com essa descrição e facilitar a compreensão, na Figura 3, são considerados os arranjos bidimensionais (2D) em que o espaço é preenchido com uma cela 2D de diferentes formas. Na Figura 3a, a cela 2D é um retângulo, e para formar o cristal 2D, toma-se a cela 2D e translada-se por uma quantidade  $a$  e  $b$  nos eixos correspondentes. Da mesma forma, é possível obter os outros cristais 2D

A seção "Atualidades em Química" procura apresentar assuntos que mostrem como a Química é uma ciência viva, seja com relação a novas descobertas, seja no que diz respeito à sempre necessária revisão de conceitos.

com as outras celas 2D (Figura 3b). Quando a figura 2D é um pentágono ou outros polígonos com número de lados maiores que seis, não é mais possível preencher completamente o espaço (Figura 3c). A operação de translação é essencial para gerar um cristal, mas dentro de um cristal há outras operações de simetria básicas, como as de rotação, que também geram repetições, da mesma forma que a translação. Enquanto que as operações de translação têm suas direções paralelas aos eixos da cela unitária (Figura 2), os eixos de rotação giram o objeto (motivo molecular) por 360, 180, 120, 90 ou 60°. Quando uma operação de simetria é aplicada a um objeto, ele permanece inalterado, ou seja, não é possível perceber a diferença entre o objeto antes e depois de a operação de simetria ter sido aplicada. Há outras operações de simetria possíveis em um cristal, como a inversão e a reflexão, e outras mais, que são uma combinação dessas operações básicas.

A análise do material estudado por Shechtman apresentou elementos de simetria de ordem<sup>2</sup> 5, 10 e 20, não permitidos em cristais, o que gerou dúvidas e questionamentos a outros cientistas. É preciso ressaltar que outros pesquisadores já haviam obtido esse resultado estranho, mas como a ciência preestabelecida tinha como paradigma que simetrias rotacionais diferentes de 1, 2, 3, 4 ou 6 eram impossíveis de existir em cristais, os experimentos foram abandonados. Shechtman não agiu da mesma forma. Sentiu-se estimulado como pesquisador, sua curiosidade foi aguçada e seguiu com a vontade de entender o que estava sendo observado.

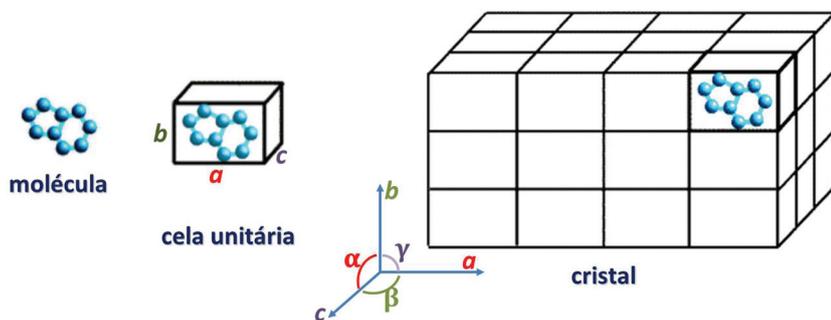


Figura 2. A cela unitária tem dimensões  $a \times b \times c$ . Os ângulos entre os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  são  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$ . A cela unitária é a unidade que, repetida por translação nas três direções, gera o cristal 3D.

## Os cristais impossíveis

A partir dessa data, essa nova classe de materiais começou a ser estudada e caracterizada. O primeiro trabalho que Shechtman e colaboradores conseguiram publicar, após algumas recusas de editores, foi em 1984. Ainda nesse ano, Levine e Steinhardt, em uma abordagem teórica, mostram que os quasicristais apresentam ordem, simetria rotacional e unidades de repetição. A diferença em relação ao que se conhecia para os cristais é que essa ordem não é periódica, mas quase periódica. A simetria rotacional apresenta simetrias proibidas para os cristais, e as unidades de repetição, ao contrário do que ocorre com os cristais em que são quase infinitas, nesse caso, ocorrem em número finito.

## Explicações para os quasicristais

É necessário destacar que as diferentes áreas da ciência se complementam e conhecimentos de uma área terminam sendo essenciais em outras. Nesse caso, por exemplo, a matemática e seus modelos aplicados a mosaicos terminaram permitindo construir um modelo para entender os quasicristais como será visto a seguir.

Os matemáticos, trabalhando em seus problemas de lógica nos anos 1960, começaram a ponderar se um mosaico poderia ser construído com um número limitado de peças de modo que o padrão nunca se repetisse, criando um mosaico chamado aperiódico. A primeira tentativa bem-sucedida foi relatada em 1966

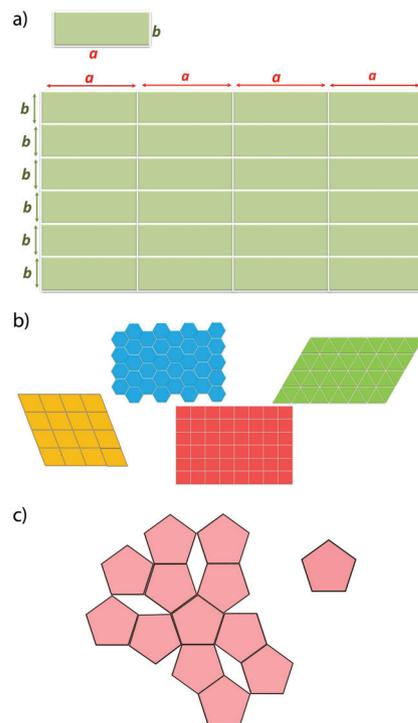


Figura 3. (a) A figura 2D de dimensões  $a \times b$ , por translação em duas dimensões, gera o cristal 2D periódico. (b) Outras formas, polígonos com número de lados 2, 3, 4 e 6, também geram um cristal 2D periódico. (c) Quando o polígono é um pentágono ou outro com número de lados maior que 6, não é mais possível construir um cristal 2D periódico.

por um matemático americano, mas foram necessárias mais de 20 mil peças diferentes para atingir o feito. Como mais e mais pessoas aceitaram o desafio, o número de peças necessárias foi sendo reduzido.

Em meados dos anos 1970, um professor de matemática britânico, Roger Penrose, forneceu uma solução mais elegante para o problema. Ele criou mosaicos aperiódicos com apenas duas peças diferentes, por exemplo, uma grossa e outra fina. Um exemplo desse tipo de mosaico pode ser visto na Figura 4. Em 1982, o cristalógrafo britânico Alan Lindsay Mackay realizou um experimento colocando os círculos que representavam átomos nos cruzamentos do mosaico de Penrose e usou isso como uma rede de difração a fim de verificar o tipo de padrão de difração produzido. O resultado foi uma simetria de ordem 10: dez pontos brilhantes em um círculo (Figura 5).

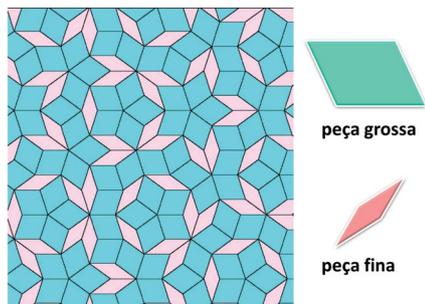
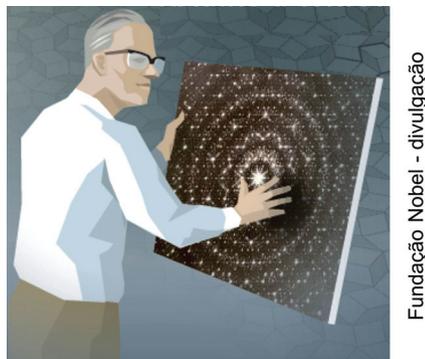


Figura 4. Mosaico de Penrose, formado de duas peças: uma grossa e outra fina. A razão entre o número de losangos grossos e finos em mosaico de Penrose é  $\tau$ .



Fundação Nobel - divulgação

Figura 5. O experimento de Alan Mackay representou os átomos como círculos e os colocou nas interseções do mosaico de Penrose. Quando iluminado, esse modelo forneceu um padrão de difração de ordem dez\*.

\*foto obtida no sítio da Fundação Nobel: <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/2011/infopubleng2011.pdf>

Shechtman havia publicado um artigo na revista *Physical Review Letters* (1984), e o físico Paul Steinhardt teve a oportunidade de analisá-lo antes de sua publicação. Ele, que já estava familiarizado com o modelo de Mackay, percebeu que esse modelo teórico de simetria de ordem dez havia aparecido, na vida real, no laboratório de Shechtman. Como consequência, Paul Steinhardt e Dov Levine (1984) estabeleceram a conexão entre o modelo de Mackay e o padrão de difração de Shechtman em um artigo, no qual a expressão quasicristais apareceu pela primeira vez.

Um aspecto importante dos quasicristais e dos mosaicos aperiódicos é a chamada proporção áurea da matemática e da arte, representada pela constante matemática  $\tau$  (tau). Por exemplo, a relação entre o número de

losangos grossos e finos do mosaico de Penrose é  $\tau$ . Da mesma forma, a proporção das distâncias entre os vários átomos em quasicristais está sempre relacionada à  $\tau$ .

A constante matemática  $\tau$  é descrita por uma sequência de números estabelecida pelo matemático italiano Fibonacci no século XIII. Nesta, cada número é a soma dos dois números anteriores: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144 etc. Dividindo um dos números mais altos na sequência de Fibonacci pelo número anterior – por exemplo,  $144/89$  –, obtém-se um número que fica perto da proporção áurea. Tanto a sequência de Fibonacci como a proporção áurea são úteis para os cientistas para descrever um padrão de difração de quasicristais no nível atômico.

Anteriormente, os físicos e os químicos entendiam regularidade em cristais como um padrão periódico e de repetição. No entanto, a sequência de Fibonacci também é regular, embora nunca se repita. As distâncias interatômicas em um quasicristal correlacionam-se com a sequência de Fibonacci, sendo possível então prever como os átomos estão ordenados em seu interior. No entanto, essa regularidade não é a mesma que a de um cristal que é periódica. Portanto, quasicristais são materiais que exibem ordem de longo alcance, mas que não apresentam periodicidade translacional.

## Similaridades e diferenças entre cristais e quasicristais

Após a descoberta dos quasicristais, os sólidos devem ser classificados em cristais, amorfos e quasicristais. Na Tabela 1, são apresentadas as principais características desses materiais. Conforme comentado anteriormente, a operação de simetria translação é essencial na formação de um cristal. Na Figura 3a, é possível observar que o cristal 2D cresce por um fator  $a$  em uma das direções e  $b$  em outra. No quasicristal, a simetria relacionada com a translação em um cristal é representada pela letra  $\tau$ , a razão áurea. Na Figura 6, observa-se um padrão de difração para um cristal, no qual os pontos mantêm a mesma distância. Já para os quase cristais, a distância entre os pontos cresce proporcionalmente à razão áurea  $\tau$ , como pode ser observado na Figura 7.

Tabela 1. Características dos materiais.

sólidos	ordem periodicidade	
cristais	sim	sim
quasicristais	sim	não
materiais amorfos	não	não

Nos cristais, podem ser observadas as chamadas operações de simetria próprias de ordem 1, 2, 3, 4 e 6 (respectivamente rotações de 360, 180, 120, 90 e 60°). Nos quasicristais,

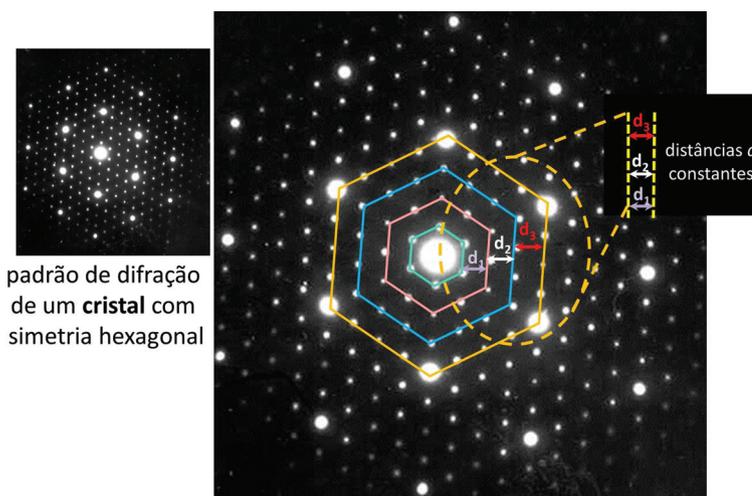


Figura 6. O padrão de difração de um cristal, no qual os pontos mantêm sempre a mesma distância  $d$ . A figura mostra a figura de difração original. No detalhe, são apresentadas as distâncias, mostrando que  $d_1 = d_2 = d_3$ .

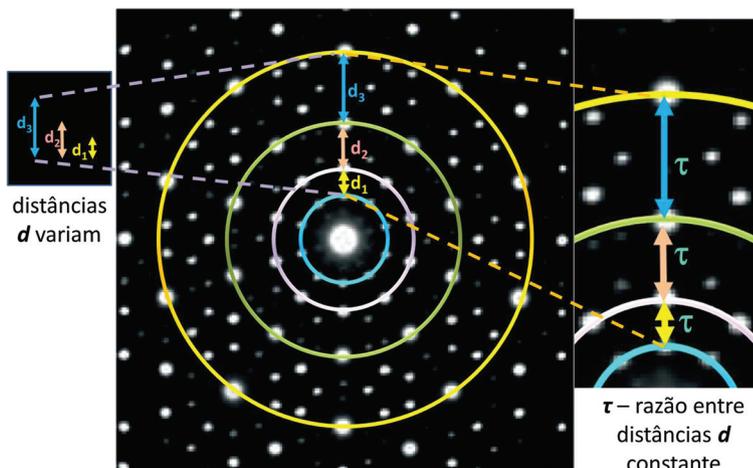


Figura 7. O padrão de difração no quasicristal da Figura 1\* é apresentado novamente. É possível observar que os pontos não mantêm uma distância constante:  $d_1 \neq d_2 \neq d_3$ . A distância entre os pontos é uma série de Fibonacci e a razão entre as distâncias  $d_2/d_1 \cong d_3/d_2 \cong 1,6$ , é da ordem de 1,6, a razão áurea  $\tau$ , conforme pode ser visto com detalhes nos inserts.

\*foto obtida no sítio da Fundação Nobel:

<http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/2011/infopubleng2011.pdf>

além dessas operações de rotação cristalográficas ( $R_C$ ), podem ser observadas outras como as de ordem 5, 8, 10 etc. (Lidin, 2011).

### Ocorrência e aplicações de quasicristais

Desde sua descoberta, em 1982, centenas de quasicristais foram sintetizados em laboratórios ao redor do mundo. Somente em 2009, no entanto, os cientistas relataram pela primeira vez quasicristais que ocorrem naturalmente em amostras de um mineral colhidas no rio Khatyrka, no leste da Rússia. O mineral em questão – que consiste de alumínio, cobre e ferro – produz um padrão de difração com simetria de ordem dez e, consequentemente, foi chamado de icosaedrita.

Quasicristais também foram encontrados em um dos mais duráveis



### O premiado

Daniel Shechtman nasceu em Tel Aviv, Israel, em 1941. É doutor em química pelo Instituto de Tecnologia de Israel (Technion), localizado em Haifa, e atualmente é professor na mesma instituição. Ele foi o único cientista, em 2011, a ganhar sozinho o Prêmio Nobel nas categorias científicas (medicina, física e química) – os outros prêmios foram compartilhados. Durante quase 30 anos, segundo suas próprias palavras (<http://www.youtube.com/watch?v=EZRTzOMHQ4s&feature=relmfu>), foi chamado de ridículo por sua descoberta dos quasicristais. Um de seus principais antagonistas foi o brilhante químico Linus Pauling, que chegou a chamá-lo de *quase cientista*. No entanto, Shechtman, depois de certificar-se que os seus quasicristais existiam e que não eram um artefato de suas medidas experimentais, defendeu ardentemente seu achado, não desistindo nunca, apesar da enorme controvérsia gerada no mundo científico.

Realizou seu pós-doutorado em pesquisa no National Institute of Standards and Technology (NIST), nos EUA, onde estudou por três anos a microestrutura e metalurgia física de aluminatos de titânio. Em 1975, ele foi contratado como professor do Departamento de Engenharia de Materiais do Technion (Israel). Entre 1981 e 1983, passou o seu período de licença sabática na John Hopkins University, onde estudou ligas de alumínio. Durante esse estudo, descobriu a chamada *fase icosaédrica*, inaugurando o novo campo dos quasicristais. Nos anos 1992-1994, em mais um período sabático no NIST, estudou o efeito de defeitos na estrutura de diamantes artificiais, seu crescimento e propriedades.

O Professor Shechtman desenvolve suas pesquisas no Centro Edelstein Louis e no Centro Wolfson, que é dirigido por ele, ambos no Technion – Israel Institute of Technology, em Haifa. É casado com a Dra. Tzipora Shechtman, da Universidade de Haifa, e são pais de quatro filhos. Recebeu inúmeros prêmios, dos quais se destacam:

- 2011 – Prêmio Nobel de Química, pela descoberta dos quasicristais.
- 2008 – European Materials Research Society (E-MRS) 25th Anniversary Award.
- 2002 – EMET Prize in Chemistry.
- 2000 – Muriel & David Jacknow Technion Award for Excellence in Teaching.
- 2000 – Gregori Aminoff Prize of the Royal Swedish Academy of Sciences.
- 1999 – Wolf Prize, em Física. [http://en.wikipedia.org/wiki/Dan\\_Shechtman](http://en.wikipedia.org/wiki/Dan_Shechtman) - cite\_note-17
- 1998 – Israel Prize, em Física. [http://en.wikipedia.org/wiki/Dan\\_Shechtman](http://en.wikipedia.org/wiki/Dan_Shechtman) - cite\_note-prize-18
- 1993 – Weizmann Science Award.
- 1990 – Rothschild Prize, em Engenharia.
- 1988 – New England Academic Award of the Technion.
- 1988 – International Award for New Materials of the American Physical Society.
- 1986 – Physics Award of the Friedenberg Fund for the Advancement of Science and Education.

tipos de aço no mundo. Ao tentar obter diferentes tipos de ligas metálicas, uma empresa sueca conseguiu criar um tipo de aço com características surpreendentemente boas. Análises de sua estrutura atômica mostraram que o material consiste de duas fases diferentes: quasicristais de aço duro incorporados em um tipo de aço mais macio. Esse aço é agora usado em produtos como lâminas de barbear e agulhas finas feitas especificamente para a cirurgia de olhos.

Apesar de serem muito duros, os quasicristais podem fraturar facilmente como o vidro. Além disso, devido à sua estrutura atômica única, esses sólidos são maus condutores de calor e eletricidade e têm superfícies não aderentes. Suas pobres propriedades de transporte térmico podem torná-los úteis como materiais chamados termoeletrônicos, que

convertem calor em eletricidade. O propósito principal de desenvolver tais materiais é a reutilização do calor residual, por exemplo, de carros e caminhões. Hoje, os cientistas também experimentam quasicristais em revestimentos de superfície para frigideiras como antiaderentes, em componentes para economia de energia como diodos emissores de luz (LED), para isolamento térmico em motores, entre outros componentes.

### Uma lição importante

Quando perguntaram a Dan Shechtman, após ter sido laureado com o Prêmio Nobel, qual havia sido a principal lição em toda a sua trajetória, ele disse:

*Se você é um cientista e acredita em seus resultados, lute por eles, lute pela verdade.*

*Ouçá os outros, mas lute pelo que acredita. Eu lutei, e os resultados foram muito bons, para todos, inclusive para mim.*

### Nota

1. Cella unitária é o termo utilizado pelos especialistas em estudos de estruturas de moléculas, embora em outras áreas seja mais comum o termo célula unitária.

2. A ordem da rotação  $n$  é dada por  $n = 360^\circ/\theta$ . Por exemplo, uma rotação de ordem 4, é uma rotação de  $\theta = 90^\circ$  e uma de ordem 10, de  $\theta = 36^\circ$ .

**Ignez Caracelli** (ignez@ufscar.br), bacharel e licenciada em Física pela PUC (SP), mestre em Física Aplicada e doutora em Ciências (Física Aplicada) pela USP, livre-docente pela UNESP, é docente do Departamento de Física da UFSCar, em São Carlos (SP).

### Referências

BEN-ABRAHAM, S.I. What is a crystal? *Z. Kristallogr.*, v. 222, p. 310-310, 2007.

LEVINE, D. e STEINHARDT, P.J. Quasicrystals - a new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.*, v. 53, p. 2477-2480, 1984.

LIDIN, S. The discovery of quasicrystals, 11 p., 2011. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/2011/sciback2011.pdf>.

MACKAY, A.L. Crystallography and the penrose pattern. *Physica*, v. 114A, p. 609-613, 1982.

SHECHTMAN, D.; BLECH, I.; GRATIAS, D. e CAHN, J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, v. 53, p. 1951-1953, 1984.

### Para saber mais

BINDI, L.; STEINHARDT, P.J., YAO, N. e LU, P.J. Icosahedrite, Al<sub>63</sub>Cu<sub>24</sub>Fe<sub>13</sub>, the first natural quasicrystal. *Am. Mineral.* v. 96, p. 928-931, 2011. Disponível em: <http://ammin.geoscienceworld.org/cgi/content/abstract/96/5-6/928>.

Dan Shechtman - Biographical. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/2011/shechtman.html>. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/2011/infopubleng2011.pdf>. Disponível em: <http://www.youtube.com/watch?v=EZRTzOMHQ4s&feature=relmfu>.

STEINHARDT, P.J. What are quasicrystals? Disponível em: <http://www.physics.princeton.edu/~steinh/QuasiIntro.ppt>.

**Abstract:** 2011 Nobel Prize in Chemistry: Discovery of Quasicrystals, a New Class of Solids – The 2011 Nobel Prize in Chemistry was awarded to the discoverer of quasicrystals, the Israeli chemist Daniel Shechtman. Quasicrystals are a new kind of solids with different characteristics than those known for crystals, with quasi-periodic order, rotational symmetries that are forbidden for crystals, and occurrence of repeating units in finite numbers. In this paper, together with a brief biography of the laureate, the structural characteristics of quasicrystals, their occurrence and applications are presented.

**Keywords:** Quasicrystals, golden ratio, forbidden symmetry.