

Los cristales aperiódicos: treinta años del descubrimiento de los cuasicristales[#]

A casi treinta años del descubrimiento de los cuasicristales y después de la premiación a su descubridor con el Premio Nobel de Química 2011, en este trabajo se hace una revisión de los cuasicristales desde una óptica muy particular, que no pretende ser completa ni detallada, donde se presenta el estado del arte del conocimiento de los cuasicristales desde su descubrimiento hasta su manipulación a escala nanoscópica.

Carlos V. Landauro*

Comúnmente, cuando se hace mención a sólidos ordenados se entiende que ellos muestran cierto patrón de regularidad. Más aún, regularidad ha sido, por lo general, asociado a periodicidad. Sin embargo, existe otra forma de orden que se presenta en la naturaleza: el orden aperiódico. Eso significa que existen sistemas que siguen reglas bien definidas (orden) pero sin ser repetitivas (periodicidad). Un ejemplo sencillo de ello es el que se basa en la serie de Fibonacci: un número cualesquiera de la serie F_n está dado por $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$ (para $n \geq 2$), donde $F_0 = F_1 = 1$. Lo interesante de esta serie es que el cociente de dos números consecutivos F_n / F_{n-1} , en el límite $n \rightarrow \infty$, tiende a $\phi = (\sqrt{5}+1)/2$, que es el conocido número áureo¹ (también llamado *número de oro* o *razón de oro*). Se sabe también que formas geométricas pentagonales, icosaedrales y dodecaedrales están íntimamente relacionadas a ϕ . Por ejemplo, la razón de las distancias entre dos vértices no-consecutivos y dos consecutivos de un pentágono regular es justamente ϕ . El icosaedro se obtiene de la intersección de tres rectángulos cuyos lados están en la proporción áurea y el dodecaedro (cuyas caras son pentágonos) es un poliedro dual al icosaedro (tienen la misma simetría). Sin embargo, la existencia de materiales inorgánicos con estructuras obtenidas empleando estas unidades (pentágonos o icosaedros, por ejemplo) como elementos base estaba prohibida por la cristalografía clásica dado que no se puede teselar[#] todo el espacio sin dejar regiones vacías bajo la condición de orden periódico (simetría de traslación). Fue re-

cién en 1982 cuando Dan Shechtman descubre la fase AlMn con simetría icosaédrica pero sin periodicidad (sin simetría de traslación). Estos resultados fueron publicados en 1984.² Para describir dicha fase se introdujo el término cuasicristal (CC) y, posteriormente, el concepto de cristal aperiódico. Como un nuevo material con características estructurales peculiares (orden aperiódico a largo alcance), los CCs se presentan como interesantes para ser estudiados, no sólo desde el punto de vista fundamental sino también desde el punto de vista tecnológico.

En el presente trabajo se hace una revisión, que no pretende ser completa ni detallada, pero que permita introducirnos al concepto de aperiodicidad a partir de los números de Fibonacci (primera sección) para luego discutir algunas de las características más saltantes de los cuasicristales (segunda sección). Finalmente, en la tercera sección se presenta una posibilidad de seguir explotando aún más las propiedades físicas de estos sistemas introduciendo un nuevo parámetro: el tamaño de grano promedio de los cristallitos del cuasicristal, el cual tiene relevancia a escalas nanoscópicas. Algunas observaciones finales sobre el trabajo presentado y las perspectivas de esta área de investigación son presentadas en la última sección.

El concepto de aperiodicidad

Es interesante anotar que en la naturaleza existen sistemas que siguen reglas de conformación complejas pero bien definidas; es decir, son ordenadas pero no son periódicas. A este tipo de sistemas se les conoce como sistemas aperiódicos. Un ejemplo de ello es la secuencia de átomos (sólido unidimen-

* Carlos V. Landauro es profesor de Física en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, UNMSM (Perú). Es Doctor en Física y ha publicado diversos artículos científicos en el tema de cuasicristales. (e-mail: clandauros@unmsm.edu.pe)

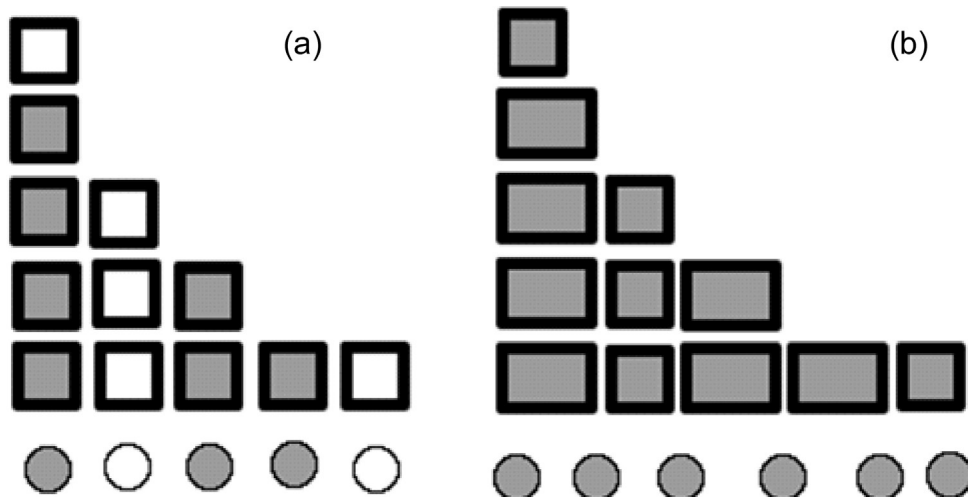
Dedicado a Dan Shechtman, Premio Nobel en Química 2011, por su descubrimiento de los cuasicristales

<http://revistas.pucp.edu.pe/quimica>

Tesela: "Cada una de las piezas con las que se forma un mosaico". RAE. (NdE)

1. Livio, M. *The Golden Ratio*. Broadway Books: New York, 2002.
2. Shechtman, D. y col., *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1951.

Figura 1. Secuencia aperiódica tipo Fibonacci. La secuencia n-ésima de bloques resulta de colocar la secuencia (n-2) de bloques luego de la secuencia (n-1). De esta forma se pueden reemplazar los bloques por átomos (círculos pequeños) y obtener ya sea (a) una secuencia aperiódica de dos tipos de átomos separados por la misma distancia (aperiodicidad química) o (b) una secuencia aperiódica (hay dos distancias características entre átomos) de un solo tipo de átomos.

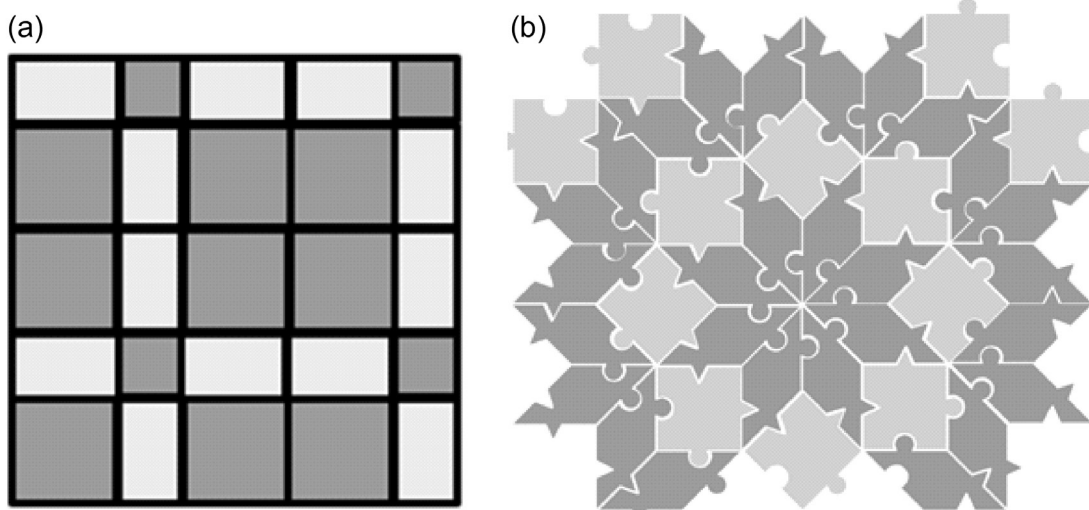


cional) obtenida de la secuencia de Fibonacci: a partir de dos elementos básicos, w_0 y w_1 , se construye una secuencia de bloques siguiendo la regla

$$W_n = W_{(n-1)} * W_{(n-2)},$$

donde * significa la concatenación de los bloques, como se muestra en la Fig. 1. Al reemplazar la secuencia de bloques por átomos se obtiene un sólido unidimensional ordenado (ya que su proceso de formación ha seguido reglas bien definidas) pero no periódico (sin simetría de traslación). Más aún, dependiendo de la naturaleza de los bloques se puede obtener ya sea aperiodicidad química (ordenamiento aperiódico de dos tipos de átomos equidistantemente espaciados) o aperiodicidad estructural (un solo tipo de átomos separados por dos distancias características).

Fig. 2. Ejemplos de un ordenamiento aperiódico (sin simetría de traslación) bidimensional (a) cruzando horizontal y verticalmente dos secuencias de Fibonacci unidimensionales (véase la Fig. 1) y (b) empleando dos elementos básicos (cuadrados y rombos) para teselar todo el espacio (Ammann-Beenker tiling).



La ampliación de esta secuencia aperiódica de Fibonacci a dos dimensiones produce una malla bidimensional aperiódica (véase la Figura 2a). Una forma alternativa de ordenamiento aperiódico está dada por el teselado de Amman-Beenker empleando dos elementos base, como se muestra en la Figura 2b.

La variante empleando dos tipos de rombos (ancho y delgado) son los conocidos teselados de Penrose.³ En tres dimensiones los elementos base adecuados forman cristales aperiódicos conocidos como cuasicristales.³⁻⁵

Cuasicristales

Los CCs, que forman parte de la familia de las aleaciones intermetálicas, se definen como estructuras con orden aperiódico (a corto y largo alcance) y con simetrías rotacionales

3. Steuer, W. y Deloudi, S. "Crystallography of Quasicrystals: concepts, methods and structures"; Springer Verlag: Heidelberg, 2009.
 4. Janot, C. "Quasicrystals: A Primer"; Clarendon Press: Oxford, 1994.

5. Janssen, T., Chapuis, G. y de Boissieu, M. "Aperiodic Crystals: From Modulated Phases to Quasicrystals"; Oxford University Press: Oxford, 2007.

prohibidas por la cristalografía clásica, lo cual es posible al costo de no tener simetría de traslación (sistemas no-periódicos). Así, se tienen CCs con simetría pentagonal, octagonal, decagonal y dodecagonal.^{4,5} Ello se evidencia en los patrones de difracción donde, por ejemplo, se puede notar la simetría de grupos puntuales icosaédricos.^{2,4} Esto llevó a la Unión Cristalográfica Internacional a la necesidad de incluir a los materiales cuasicristalinos en la definición de cristal⁶: “un cristal es aquel material que presenta un patrón de difracción esencialmente discreto”.

Otra característica importante de los CCs es que están constituidos por clusters (agregados de átomos), considerados como los “bloques lógicos” (*building blocks*), y por otros “átomos pegamento” (*glue atoms*) que permiten unir dichos clusters formando, al unirse (siguiendo ciertas reglas *-matching rules-*), el cuasicristal. Estos clusters pueden ser simples (por ejemplo, formado por un metal de transición rodeado por doce átomos de aluminio en una estructura icosaédrica) o complejos con dos o más capas (por ejemplo los clusters tipo Bergman o MacKay^{4,5}). La forma como estos clusters se unen determina las propiedades físicas del material. Por ejemplo, trabajos previos^{7,8} indican que las propiedades electrónicas de los CCs son altamente sensibles a la correlación de dichos clusters, donde cualquier distorsión modifica apreciablemente las propiedades electrónicas del sistema. En base a este resultado, Landauro y Solbrig propusieron^{7,8} un procedimiento fenomenológico y unificado, que relaciona adecuadamente las características espectrales más significantes de los CCs con las curvas experimentales de transporte electrónico.

Todas estas propiedades, tanto estructurales como físicas, de características inusuales presentan a los CCs como potenciales candidatos para aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, propiedades interesantes para aplicaciones industriales son su bajo coeficiente de fricción, alta dureza, baja energía superficial y buena resistencia al desgaste. Más aún, los CCs son potenciales candidatos para aplicaciones como termoelementos y también en catálisis.⁹

Nanocuasicristales y su futuro en la nanotecnología

La nanociencia es un área de investigación que tiene que ver con el estudio y/o manipulación de materiales con el propósito de obtener dispositivos de aplicación tecnológica, teniendo para ello un control de sus componentes a escala nanométrica. La importancia de la nanociencia se basa en las siguientes razones: (i) nuevas propiedades emergen a esta es-

cala, las cuales pueden ser aprovechadas a través de un control del tamaño y forma de los nanosistemas; (ii) el autoensamblaje de nanosistemas (sobre todo los biológicos) abre muchas posibilidades en la combinación de células con nuevos materiales enlazando así la ciencia de materiales con la biología, en la búsqueda, por ejemplo, de nuevos materiales biocompatibles cuyas propiedades se optimizan aún más en la nanoescala; (iii) el hecho de que en sistemas nanométricos la superficie juega un papel relevante (en contraposición a los sólidos macroscópicos donde la superficie se desprecia con respecto al volumen interior) es de importancia para promover reacciones químicas, liberación controlada de drogas y almacenamiento de energía (véase referencia 10). Más aún, ya se postula que la investigación en esta área definirá la tecnología del siglo XXI.

Así, desde el punto de vista experimental y con miras a posibles aplicaciones tecnológicas de los CCs surge la pregunta: ¿es posible producir nanocuasicristales (n-CCs); es decir, cuasicristales nanoestructurados, tal que se pueda controlar el tamaño de grano promedio del material y así sus propiedades físicas? Una manera de estudiar estos sistemas es preparando sólidos cuasicristalinos en la fase $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (considerada la de mayor estabilidad) controlando su calidad por medio de técnicas estándares de caracterización estructural y microestructural. Luego, la nanoestructuración del CC se puede realizar empleando la técnica de molienda mecánica, la cual ha recibido atención especial, desde sus primeros usos, como uno de los métodos más potentes para procesar materiales y especialmente para reducir el tamaño de grano (a escalas nanométricas) de la muestra bajo estudio.¹¹ La Figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) del cuasicristal icosaédrico $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (a) luego de ser preparado por el método de descarga voltaica (horno de arco), (b) después de que la muestra es tratada térmicamente, y (c) luego de cinco horas de molido. Como se puede ver en la Figura 3(a,b) la muestra cuasicristalina necesita ser tratada térmicamente para que así se pueda remover otras fases metaestables (indicadas por flechas en la Figura 3a). La presencia de la fase cuasicristalina se evidencia del patrón de DRX mostrado en la Figura 3b. Los n-CCs se forman luego de realizar la molienda mecánica, lo cual se evidencia en la reducción y ensanchamiento del pico de intensidad del patrón de DRX. Para las muestras de la Fig. 3 se obtiene un tamaño de grano promedio del orden de ~10 nm luego de cinco horas de molienda mecánica de alta energía. También es importante mencionar que no se evidencia la formación de otras fases durante el proceso de molienda, véase la Fig. 3c.

En resumen, recientes trabajos experimentales¹² en la misma dirección han mostrado que es posible obtener cuasicristales nanoestructurados con un tamaño de grano promedio que puede ser controlado a través del tiempo de molienda en un equipo de molienda mecánica. Además, las propiedades electrónicas y magnéticas dependen apreciablemente del tamaño de grano promedio de los n-CCs.¹²

10. Wolf, E. L. “*Nanophysics and Nanotechnology*”, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2006.

6. International Union of Crystallography, *Acta Cryst. A*, **1992**, *48*, 922.

7. Landauro, C.V., “*Influence of spectral fine structure on the electronic transport of icosahedral quasicrystals*” Ph.D. thesis, Technische Universität Chemnitz, 2002.

8. Solbrig, H. y Landauro, C. V. *Advances in Solid State Physics*, **2002** *42*, 151.

9. Dubois, J. M. “*Useful Quasicrystals*”, World Scientific: London, 2005.

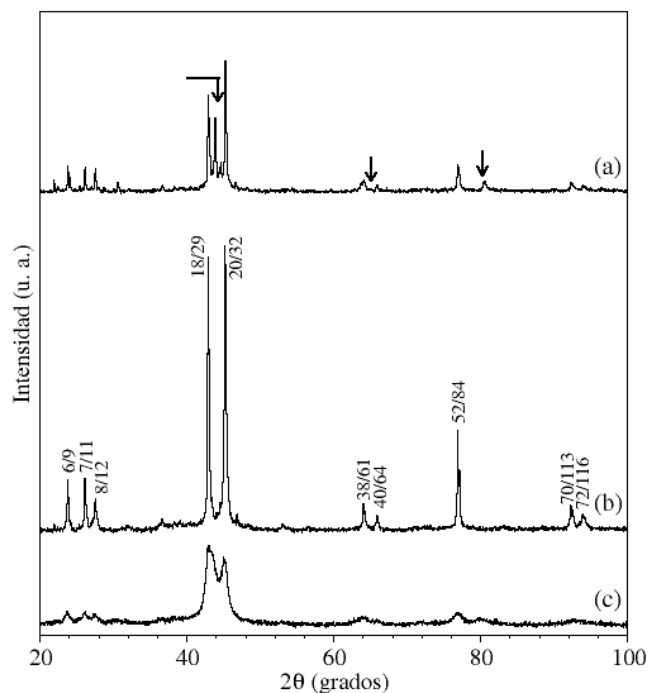


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X de la muestra $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (a) luego de ser preparada por la técnica de horno de arco, (b) después de ser tratada térmicamente y (c) luego de ser sometida a cinco horas de molienda mecánica. La muestra tratada térmicamente ha sido indexada a la fase cuasicristalina siguiendo los esquemas de indexación desarrollados para estos cristales aperiódicos.

Observaciones finales

En el presente trabajo se ha hecho una descripción de lo que son los cuasicristales y de su importancia desde el punto de vista fundamental así como aplicado. Fundamental, porque su descubrimiento ha abierto toda un área de investigación de perfil transversal como es la aperiodicidad; no sólo en botánica, genética, arte o matemática sino también en ciencia de materiales, proponiéndonos la existencia de una nueva fase de la materia donde los átomos se ordenan siguiendo peculiares reglas de formación.

Desde el punto de vista aplicado, los cuasicristales presentan propiedades físicas que los presentan como ideales para potenciales aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, una posible aplicación es la de darle un valor agregado a un material de probada aplicación industrial, como el aluminio, por medio del uso de tecnologías que permitan incorporar las propiedades de estos nuevos materiales. Ello proporcionaría no sólo un beneficio económico (mayor calidad a menos costos) sino también un aumento en la calidad de vida ya que los materiales a utilizarse

serían de una calidad superior (por ejemplo: mayor dureza pero mucho más livianos). Al reducir el tamaño de grano promedio de los cristallitos aperiódicos entramos al mundo de la nanociencia lo cual abre mucho más las potenciales aplicaciones de estos materiales.

Finalmente, vale la pena mencionar que desde el descubrimiento de los cuasicristales en 1982 se llevan recorridos 30 años de investigaciones muy diversas tanto de matemáticos, físicos, químicos, especialistas en ciencia de materiales y cristalografía. Estas investigaciones, reflejadas en más de 10,000 publicaciones³, nos han permitido entender mejor estos sistemas y proponer aplicaciones tecnológicas específicas. Sin embargo, el entendimiento completo de estos sistemas y sus aplicaciones tecnológicas está todavía lejos de ser cerrado. Más aún, la exploración del concepto de aperiodicidad a diversos campos como la optoelectrónica (secuencia aperiódica de heteroestructuras fotónicas de dos tipos de constantes dieléctricas), espintrónica (puntos cuánticos aperiódicos, multicapas aperiódicas), electrónica molecular (nanopartículas metálicas con simetrías icosaédricas, cadenas aperiódicas de ADN), u otros campos sólo queda limitada por nuestra creatividad. Por lo tanto, nos queda estar atentos a las novedades que el mundo de la aperiodicidad nos irá brindando en los próximos años.

Agradecimientos

El autor agradece a los Editores de la Revista de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo de revisión sobre los cuasicristales en homenaje a su descubridor, Dan Shechtman, Premio Nobel en Química 2011.

Bibliografía esencial

- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. y Cahn, J. W. "Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry". *Phys. Rev. Lett.* **1984** 53, 1951.
- C. Janot, "Quasicrystals: A Primer", Clarendon Press: Oxford, 1994.
- Livio, M. "The Golden Ratio", Broadway Books: New York, 2002.
- Steuer, W. y Deloudi, S., "Crystallography of Quasicrystals: concepts, methods and structures", Springer Verlag: Heidelberg, 2009.
- T. Janssen, G. Chapuis, and M. de Boissieu, "Aperiodic Crystals: From Modulated Phases to Quasicrystals", Oxford University Press: Oxford, 2007.
- Dubois, J. M. "Useful Quasicrystals", World Scientific: London, 2005.

11. Benjamin, J. S. *Metall. Trans.* **1970**, 1, 2943.

12. Pillaca, M. Tesis de Maestría, Universidad San Marcos, en redacción. (Finalización esperada en 2012)