

Ordenamiento aperiódico en cuasicristales

Fernando Hueso González*

3 de enero de 2011

4º DE GRADO DE FÍSICA - UVEG
Física del Estado Sólido

Trabajo bibliográfico

El objetivo de este trabajo bibliográfico es el estudio de la estructura molecular o atómica de ciertos materiales que presentan un ordenamiento aperiódico predecible. Este tipo de ordenamiento no se puede describir con el formalismo habitual de una red de Bravais cristalina, pero sí puede estudiarse matemáticamente y predecir su estructura aperiódica. Los materiales que presentan esta ordenación reciben el nombre de cuasicristales y son estudiados en profundidad hoy en día en Física del Estado Sólido, con numerosas investigaciones en curso y diversas aplicaciones experimentales.

Estructura del trabajo

En este trabajo se realiza una introducción histórico-cultural respecto al uso de estructuras aperiódicas con ciertas simetrías en arquitectura, arte, matemáticas, etc. También se estudian las figuras de teselación de Penrose y su aplicación para comprender la estructura de los cuasicristales. Se desarrolla en profundidad la estructura y propiedades de los cuasicristales, y por último se comenta el estado actual de las investigaciones en torno a este tipo de materiales, así como sus aplicaciones.



*ferhue#alumni.uv.es

Índice

Resumen	1
Estructura del trabajo	1
Índice	2
1 Introducción histórico-cultural	3
1.1 Teselas de Girih	3
1.2 Fibonacci	4
1.3 Kepler	5
2 Fundamentos teóricos	6
2.1 Estructuras cristalinas	6
2.1.1 Red de Bravais	6
2.1.2 Teorema de restricción cristalográfica	6
2.2 Figuras de Penrose	7
3 Cuasicristales	10
3.1 Descubrimiento	10
3.2 Propiedades	12
3.2.1 Estructura electrónica	14
3.2.2 Conductividad térmica	16
3.2.3 Conductividad eléctrica	17
3.3 Aplicaciones	20
3.4 Contexto actual	21
Bibliografía	23

1 Introducción histórico-cultural

El campo de estudio de los cuasicristales en Física del Estado Sólido tiene un origen muy reciente, a partir del descubrimiento del primer cuasicristal en 1984 y del formalismo teórico desarrollado previamente por Roger Penrose en 1973 en torno al ordenamiento aperiódico en el teselamiento del plano.

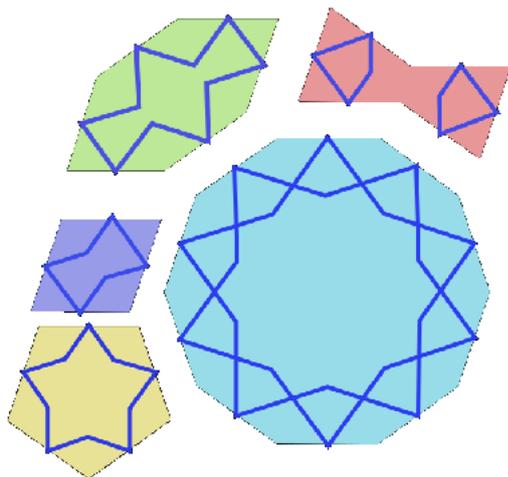
No obstante, el concepto de teselamiento del espacio sin huecos sin estructuras repetitivas ya se llevó a la práctica siglos antes en arte, arquitectura y decoración. Por otro lado, Fibonacci y Kepler también contribuyeron notablemente al estudio matemático de este concepto y sentaron las bases que inspirarían a Roger Penrose para crear sus figuras.

Otras contribuciones importantes fueron las de Hao Wang (1961), Robert Berger (1964), Raphael Robinson y Ammann (1976) que realizaron estudios sobre el tema y descubrieron nuevos tipos de teselas.

1.1 Teselas de Girih

En concreto, la arquitectura islámica medieval (año 1200) empleó con frecuencia en la decoración de sus edificios las teselas de Girih, formadas por 5 teselas distintas que se combinaban para cubrir todo el espacio. Según la referencia [1, Peter J. Lu], esta decoración reproduce casi a la perfección las figuras de Penrose, lo que indica el grado de sofisticación y avance de estas construcciones.

Es cierto que dichos arquitectos no sabrían tratar matemáticamente este ordenamiento, pero pusieron en práctica de una manera intuitiva el teselamiento aperiódico del plano, técnica que dejaron por escrito en el “Topkapi Scroll”. Las construcciones cuyas decoraciones reproducen estos patrones, según el citado artículo, están ubicadas en Irán, Uzbekistán, India, Afganistán, Iraq, Turquía, etc.



(a) Teselas de Girih



(b) Mosaico en el templo de Isfahan (Irán)

Figura 1: Teselamiento empleado en la arquitectura medieval islámica

1.2 Fibonacci

Por otro lado, el matemático medieval italiano Fibonacci (1170-1250) realizó la primera contribución en torno a este tema mediante la secuencia de Fibonacci, el número áureo y el estudio de la autosimilitud en fractales.

La secuencia de Fibonacci es una serie de números naturales definida recursivamente como $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$, siendo $n \in \mathbb{N}$. Definiendo $F_0 = 0$ y $F_1 = 1$, se obtiene la sucesión infinita

$$0, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, \dots$$

Se demuestra que para números grandes de n , el cociente entre F_n/F_{n-1} tiende a la proporción áurea $\frac{1+\sqrt{5}}{2}$, que es un número irracional (infinitos decimales sin patrones repetitivos).

Fibonacci quiso ilustrar y presentar su secuencia mediante la imagen de la reproducción de estirpes de conejos inmortales. Cada pareja de conejos tiene dos crías cada mes, y cada pareja de crías tarda un mes en alcanzar la edad reproductiva.

Esto genera un número total de conejos en cada generación que sigue la serie de Fibonacci, y además un ordenamiento de conejos adulto-cría (o segmentos largo y corto) que “tesela” el espacio unidimensional (1D) de manera aperiódica, es decir, sin patrones repetitivos.

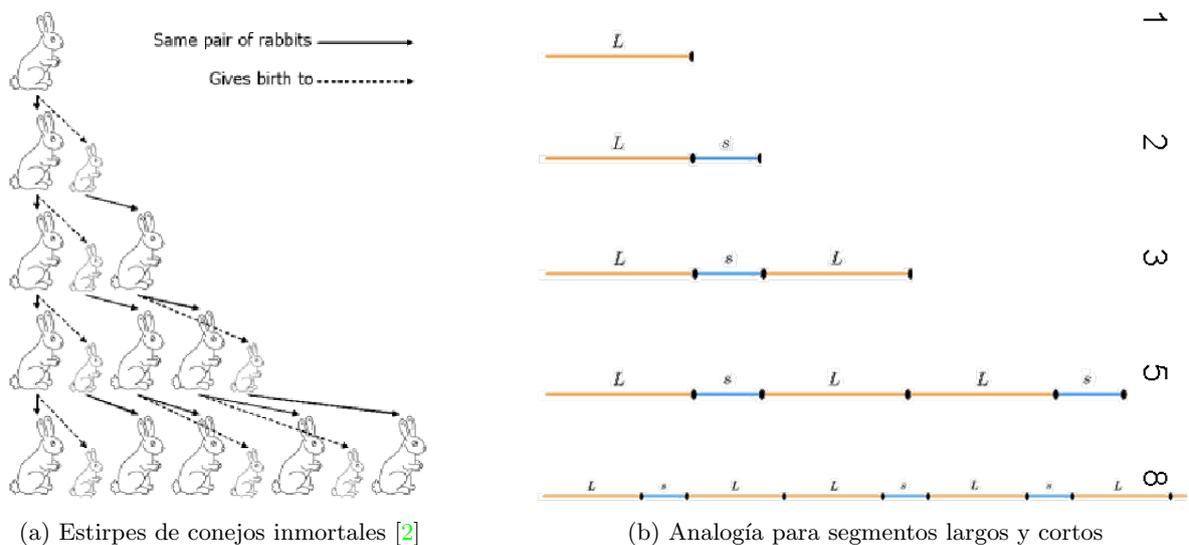


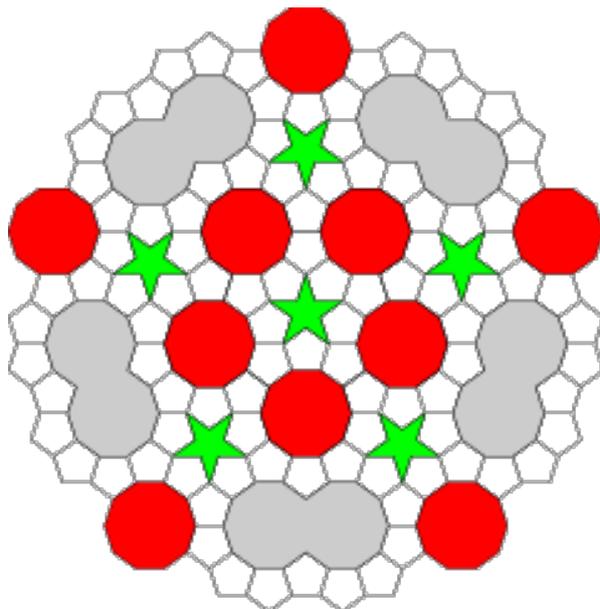
Figura 2: Visión ilustrativa de la secuencia de Fibonacci

Posteriormente veremos la aplicación de estas observaciones en el estudio de cuasicristales y de las figuras de Penrose, el cual se inspiró tanto en el análisis de Fibonacci como el de Kepler, que se comenta a continuación.

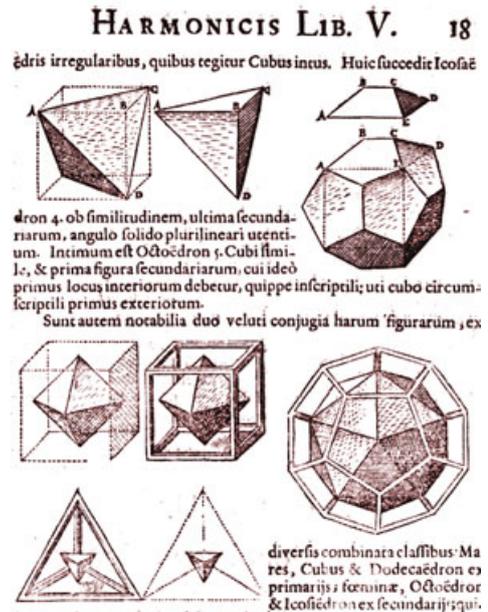
1.3 Kepler

Kepler publicó en 1619 un estudio en su libro *Harmonice Mundi* sobre el teselamiento del plano mediante combinaciones de decágonos, dobles decágonos, estrellas y pentágonos. Las figuras resultantes exhibían simetrías de orden 5 y las denominó “monstruos de Kepler” por ser un teselamiento exótico.

También realizó estudios sobre romboides¹, los sólidos platónicos y la estructura de copos de nieve², que sentaron la base de la cristalografía, que estudia la clase de formas regulares que llenan por completo el espacio euclidiano.



(a) Teselamiento del plano



(b) Ilustración del libro *Harmonice Mundi*

Figura 3: Estudios realizados por Kepler

Este estudio también sirvió de inspiración a Penrose a la hora de crear sus figuras y sentar el formalismo matemático básico en torno al teselamiento aperiódico del plano mediante polígonos con simetrías inusuales.

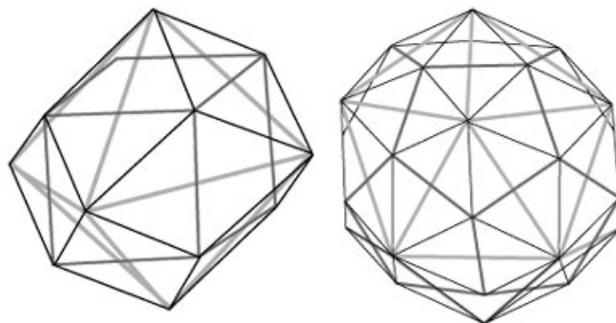


Figura 4: Los romboides de Kepler

¹En la figura 4, el romboide de la izquierda tiene 12 caras y contiene al cubo al octaedro; el de la derecha tiene 30 caras y contiene al dodecaedro y al icosaedro.

²Strena seu de nive sexángula, Kepler - 1611

2 Fundamentos teóricos

En este apartado se resumen los fundamentos teóricos básicos respecto a la cristalografía, el orden y la estructura periódica de las redes atómicas, el teselamiento del plano y las figuras de Penrose.

2.1 Estructuras cristalinas

Los cristales se pueden distinguir en primera instancia entre cristal amorfo (desorden total, aleatoriedad) y cristal ordenado. El cristal ordenado es un objeto de estudio muy amplio en Física del Estado Sólido y se puede describir su estructura mediante la red de Bravais.

2.1.1 Red de Bravais

En cristalografía, una red de Bravais es una disposición infinita de puntos o nudos discretos generados por (o invariante bajo) un grupo de traslaciones elementales de una celda unidad según los vectores de la red. Los nudos de la red son equivalentes entre sí y en la mayoría de casos presentan simetría rotacional. La traslación de la celda primitiva llena todo el espacio sin dejar huecos. Matemáticamente se define la red R :

$$R = \left\{ \sum_{i=1}^n \nu_i \vec{a}_i \mid \nu_i \in \mathbb{Z} \right\}$$

Los vectores \vec{a}_i fijan la dirección y módulo de las traslaciones primitivas que se puede realizar a cualquier nudo de la red para llegar a un punto equivalente. El número de vectores de la red es igual a la dimensión n del espacio.

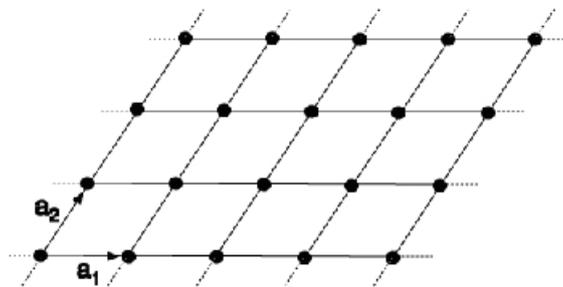


Figura 5: Representación de una red de Bravais bidimensional

Mediante la teoría de grupos se demuestra que existen 5 redes bidimensionales y 14 tridimensionales.

2.1.2 Teorema de restricción cristalográfica

Según el teorema clásico de restricción cristalográfica³, los cristales sólo pueden tener simetrías de rotación de orden 2, 3, 4 y 6, condiciones que garantizan la simetría de traslación implícita en la red de Bravais. Sólo las celdas unidad que tengan esta simetría pueden llenar todo el espacio sin dejar huecos.

Una consecuencia de este teorema es que no es posible teselar el espacio bidimensional sólo con pentágonos, y en general, con exclusivamente una sola figura con simetría de orden 5 o mayor de 7.

³http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallographic_restriction_theorem

Por ello, no se encuentran cristales en la naturaleza con redes 2D de pentágonos o decágonos aislados.

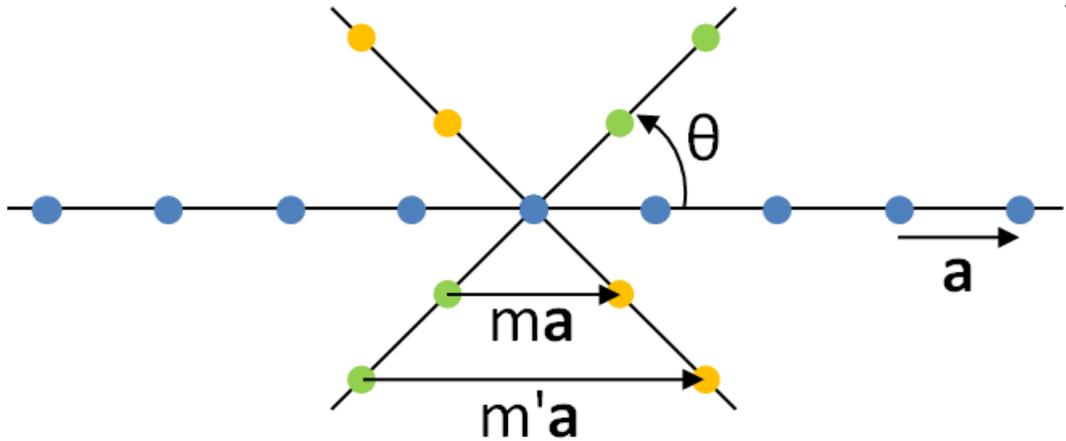


Figura 6: Ilustración de la demostración del teorema de restricción cristalográfica

2.2 Figuras de Penrose

No obstante, existen otras maneras de teselar el espacio sin dejar huecos y sin una estructura que se repita periódicamente. Se denomina teselamiento aperiódico, y fue descrito matemáticamente para el caso de dos dimensiones por Roger Penrose en 1974⁴ empleando distintas teselas (pentágono, estrella, media estrella, rombo).

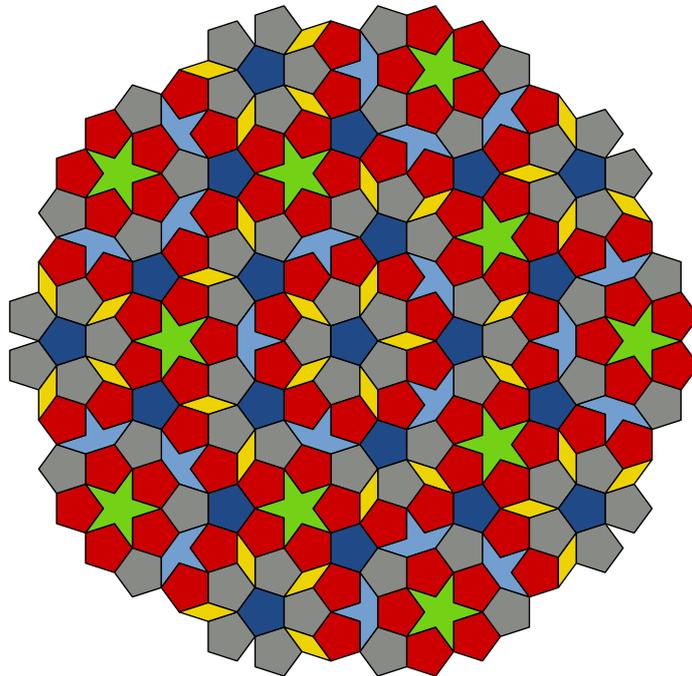


Figura 7: Teselamiento de Penrose (grupo P1)

⁴Penrose, Roger (1974), "Role of aesthetics in pure and applied research", Bulletin of the Institute of Mathematics and its Applications 10: 266ff.

La teselación de Penrose tiene una transformada de Fourier 2D que presenta picos tipo delta dispuestos en simetría pentagonal. Esta propiedad es fundamental, pues tiene como efecto físico (mensurable) que el patrón de difracción de rayos X presentará picos con esta simetría, prohibida desde el punto de vista del teorema de restricción cristalográfica.

La naturaleza aperiódica de este teselamiento tiene un tratamiento matemático complejo; y la forma de “crecimiento” de estas figuras cristal no es aleatoria, sino que responde a una jerarquía de inflación mediante un método matemático predecible.

En este trabajo no se abordarán las justificaciones matemáticas rigurosas de las figuras de Penrose, aunque sí realizaremos una analogía para el caso de el teselamiento de la recta en una dimensión, aprovechando las aportaciones de Fibonacci (que inspiraron a Penrose).

La secuencia ilustrada en la figura 2b puede tratarse como un equivalente de las figuras de Penrose, pero en una dimensión. Es decir, se tesela la recta con dos segmentos (largo y corto) de manera aperiódica, sin patrones repetitivos y hasta el infinito (teselamiento de Fibonacci).

Este proceso de teselamiento se puede estudiar mediante la siguiente construcción matemática: partimos de una red de Bravais cuadrada (plana), elegimos un nudo donde colocamos el origen de un sistema de coordenadas cartesiano y dibujamos la celda unitaria centrada en dicho nudo (celda de Wigner-Seitz). Dibujamos una recta con pendiente irracional (elegimos que sea el número áureo) que pase por el origen. Debido a ser un número irracional, no cortará ningún otro nudo de la red.

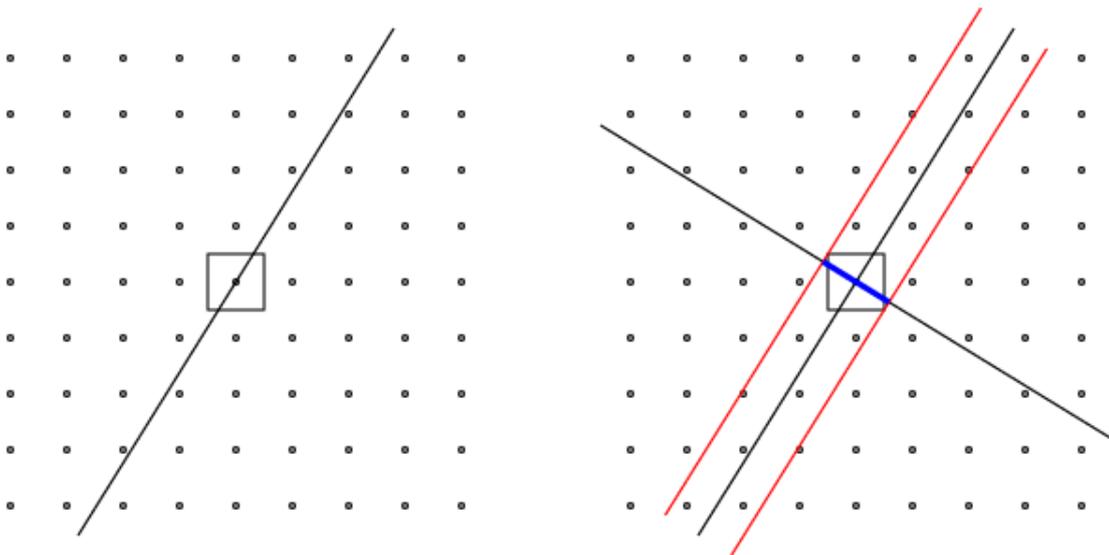


Figura 8: Construcción matemática del teselamiento de Fibonacci

Se dibujan dos rectas (rojas) paralelas a la recta inicial y que pasen por una esquina de la celda primitiva unidad. El espacio limitado por ambas rectas rojas selecciona un subconjunto de nudos de toda la red 2D.

A continuación, se deben proyectar estos puntos sobre la recta original. Estas proyecciones cortan la misma en segmentos de dos tamaños (largo y corto) de manera aperiódica. Como hemos elegido que la pendiente sea el número áureo, el teselamiento de la recta es similar al generado por la secuencia de Fibonacci (figura 2b).

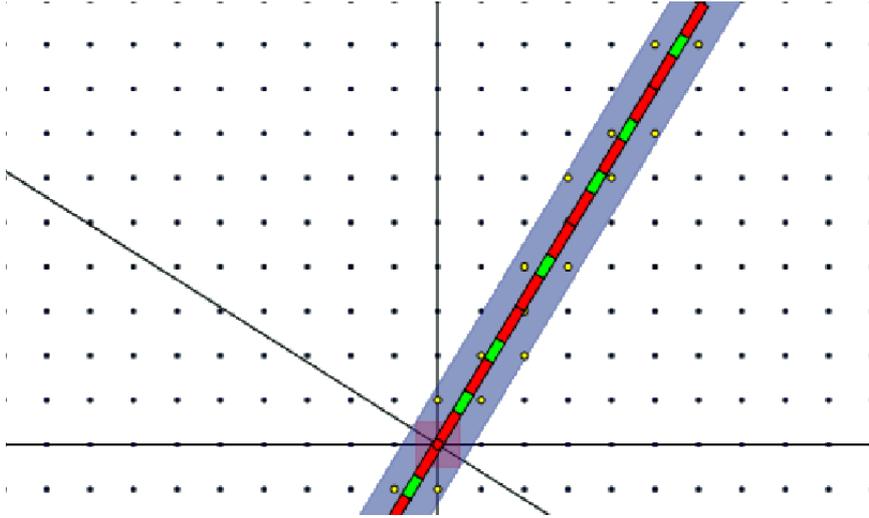


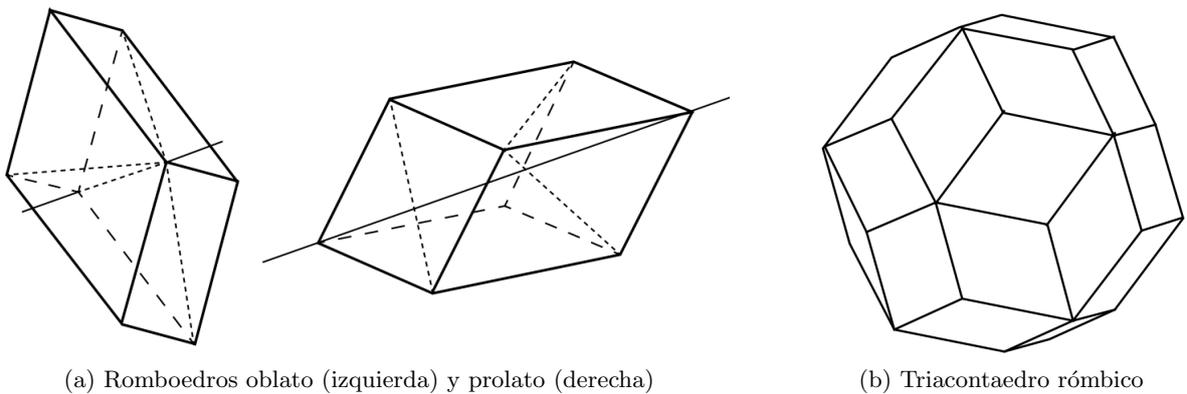
Figura 9: Proyección de los puntos para obtener el teselamiento de Fibonacci

Por tanto, a partir de la proyección de un subconjunto de nudos de una red periódica 2D sobre una recta con pendiente irracional, hemos teselado la misma de manera aperiódica. Este razonamiento se puede generalizar a más dimensiones, pero se complica matemáticamente y se hace más abstracto.

Para obtener las figuras de Penrose, hay que partir de un espacio de 5 dimensiones⁵ y proyectar el hipercubo sobre un plano 2D con “pendiente” irracional respecto al espacio de dimensión superior, es decir, que no corte puntos de la red del hipercubo salvo en el origen.

Por tanto, la visualización de esta proyección se hace muy compleja y hay que deducirlo de manera abstracta mediante matrices, teoría de grupos, subespacios, álgebra de Lie, etc. Aparte, es posible hacer un razonamiento análogo en espacios de 5, 6 ó más dimensiones para obtener un teselamiento aperiódico en 3D.

Por último, cabe comentar que previamente al descubrimiento del primer cuasicristal, Robert Ammann, quien había realizado también estudios sobre el teselamiento del plano, demostró la existencia de figuras 3D (ver figura 10a) que llenaban el espacio aperiódicamente (el análogo a las figuras de Penrose en tres dimensiones) a partir de una proyección de un espacio 6D⁶.



(a) Romboedros oblato (izquierda) y prolato (derecha)

(b) Triacotaedro rómbico

Figura 10: Teselas 3D de Ammann

⁵<http://merganser.math.gvsu.edu/david/reed05/projects/halbert/discussion.html>

⁶*Calculations of the percolation thresholds of a three-dimensional (icosahedral) Penrose tiling by the cubic approximant method*, R. M. Zakalyukin and V. A. Chizhikov

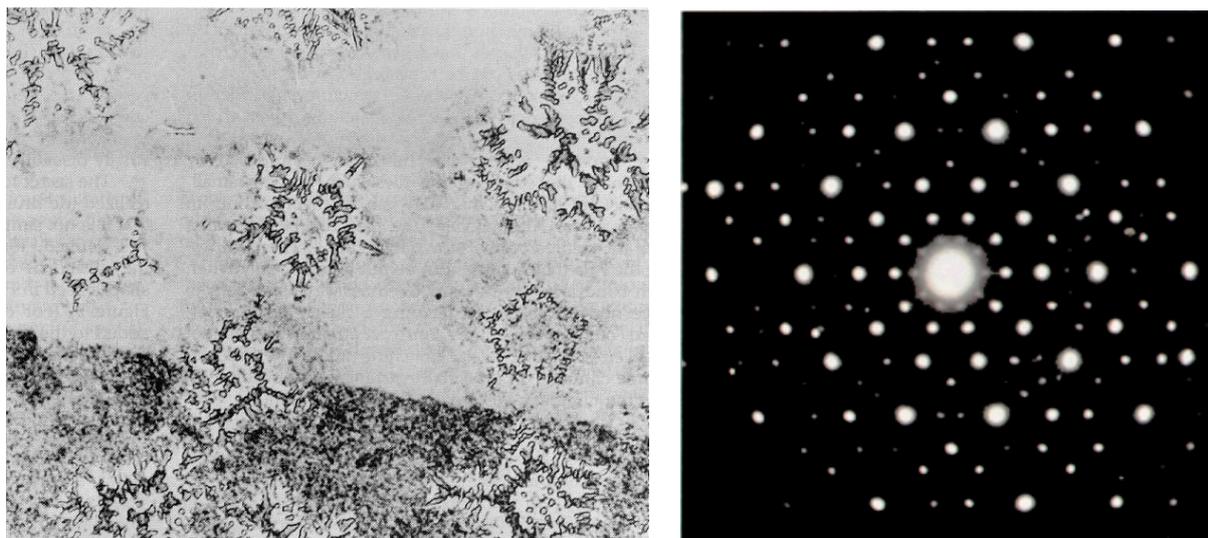
3 Cuasicristales

Los mosaicos bidimensionales y las estructuras espaciales concebidos por Penrose y Amman respectivamente supusieron la demostración matemática y física de que existía una manera de llenar el espacio con esta ordenación, pero se desconocía si estas estructuras se presentaban en algún material a nivel atómico o molecular, tanto de manera artificial como natural.

3.1 Descubrimiento

En 1984, Dan Shechtman⁷ respondió a esta incógnita al descubrir el primer cuasicristal en una aleación de aluminio (Al-Mn) subenfriada artificialmente⁸. Las moléculas observadas en este y posteriores experimentos no se disponían de forma repetitiva, pero tampoco se podía considerar el material como cristal amorfo (totalmente desordenado) ni como una macla.

Las moléculas parecían responder a un cierto orden no repetitivo, que se puso de manifiesto en las figuras de difracción con rayos X. En estas imágenes se apreciaban simetrías pentagonales, octogonales, decagonales, dodecagonales, icosaédrica, es decir, órdenes de simetría prohibidos en los cristales clásicos (sin simetría de traslación). En el primer cuasicristal descubierto, a partir de los diferentes patrones de difracción tras rotar el cristal, se concluyó que la simetría era icosaédrica (parecido a una pelota de fútbol).



(a) Estructura del cuasicristal a escala molecular

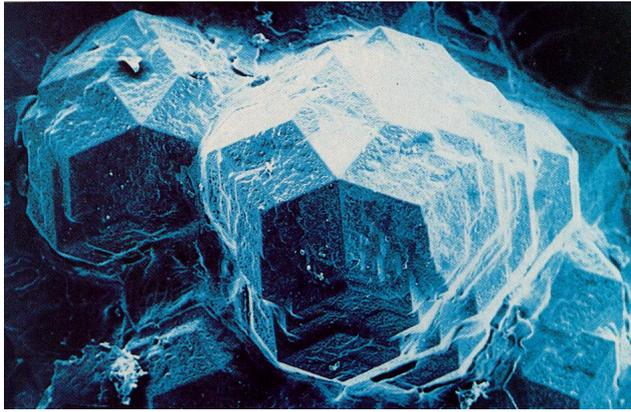
(b) Patrón de difracción

Figura 11: Primer cuasicristal observado en una aleación Al_6Mn (1984)

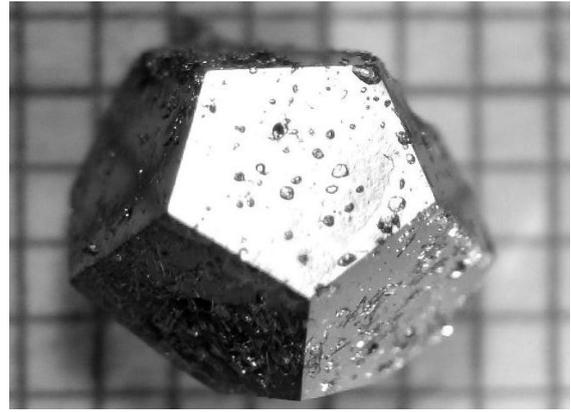
Este descubrimiento fue revolucionario y dio lugar o impulsó un nuevo campo de la Física del Estado Sólido que todavía hoy está en crecimiento. Desde 1984, se han creado artificialmente numerosos cuasicristales con distintas simetrías y se han utilizado las últimas tecnologías para formar cristales cada vez más perfectos (estructura sin defectos, impurezas, etc.), así como la fabricación de cuasicristales fotónicos.

⁷National Bureau of Standards

⁸*Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry* - D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn - Physical Review Letters, 1984 - APS



(a) Cuasicristal de Al-Li-Cu



(b) Cuasicristal de Al-Pd-Re

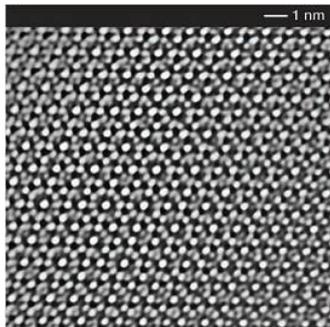
Figura 12: Cuasicristales fabricados en distintos laboratorios

Los cuasicristales se habían fabricado con técnicas cada vez más sofisticadas, pero permanecía la cuestión de si este tipo de estructuras se presentaba de manera natural. En 2009, un hallazgo de minerales [3, Natural Quasicrystals] en las montañas de Koryak (Rusia) supuso el descubrimiento del primer cuasicristal natural.

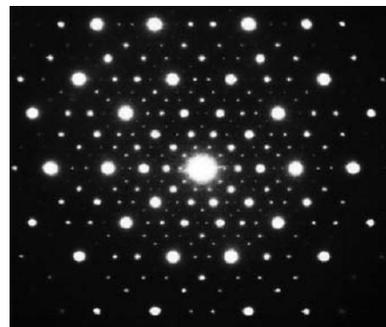
Fue una muestra de que los cuasicristales pueden formarse y mantenerse estables en la naturaleza bajo determinadas condiciones geológicas naturales. El cuasicristal hallado era icosaédrico, con seis ejes distintos de simetría pentagonal (orden 5). No obstante, los investigadores todavía desconocen los detalles del proceso natural de formación de dicha roca.



(a) Foto real



(b) Estructura atómica



(c) Patrón de difracción

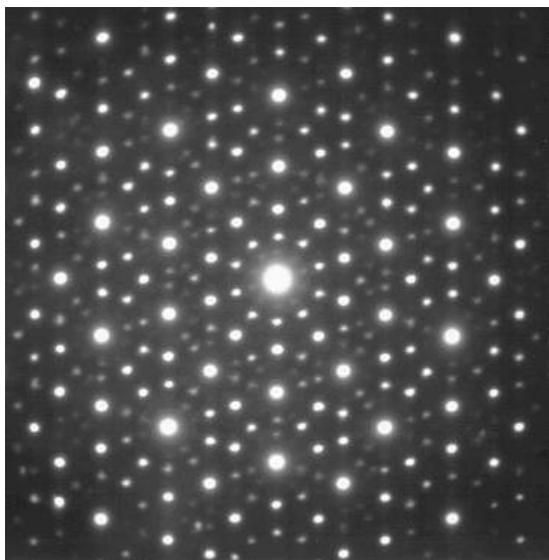
Figura 13: Primer cuasicristal natural observado

3.2 Propiedades

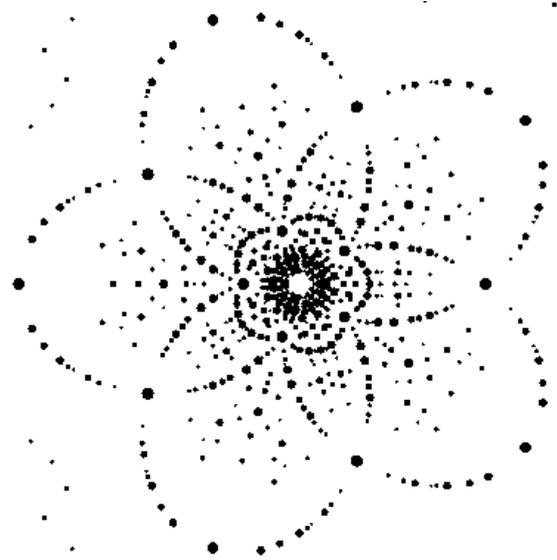
Los cuasicristales son formas estructurales de átomos o moléculas que tienen un orden no periódico y que forman patrones que llenan todo el espacio sin huecos (tanto en el caso 2D como el 3D), pese a que carecen de simetría traslacional.

En este apartado resumimos las propiedades generales más importantes de los cuasicristales y comentamos su estructura electrónica así como la conductividad eléctrica (óptica) y térmica.

Patrón de difracción El ordenamiento aperiódico en el espacio de posiciones, que podría confundirse en primera instancia con un cristal amorfo, tiene una propiedad fundamental que ha permitido el descubrimiento de los cuasicristales: su transformada de Fourier presenta picos pronunciados dispuestos simétricamente.



(a) Simetría de orden 10 en un cuasicristal real de ZnMgHo icosaédrico



(b) Simulación del patrón de Laue para un cuasicristal icosaédrico centrado en caras para una simetría de orden 5

Figura 14: Patrón de difracción de cuasicristales

A diferencia de los cristales amorfos (desorden total, aleatorio), donde no se dan estos picos, los cuasicristales producen un patrón de difracción de rayos X (que equivale a hacer la transformada de Fourier del espacio de posiciones x al de vectores de onda k) con picos perfectamente definidos y simetrías de orden 5, 10, 12, que están prohibidas según el teorema de restricción cristalográfica (apartado 2.1.2).

Estas dos observaciones conllevan una conclusión importante: los cuasicristales no son cristales que se puedan describir por una red de Bravais (cristal con orden perfecto), pues violan dicho teorema, pero tampoco son cristales amorfos, pues los patrones de difracción revelan picos definidos y simetrías que responden a un cierto ordenamiento del cristal (el desorden no es total ni aleatorio). Por tanto, es necesario introducir el concepto de cuasicristal y toda la teoría asociada al mismo, fundamentada en el ordenamiento aperiódico predecible.

Crecimiento artificial El método tradicional para el crecimiento de cuasicristales es el subenfriamiento rápido de aleaciones de metales fundidos, de manera que los átomos no tienen la oportunidad de acceder a las posiciones de equilibrio correspondientes a los sólidos cristalinos en esta brusca transición de fase⁹. Las aleaciones más comunes donde se han observado cuasicristales son de cobalto, hierro y níquel.

Propiedades magnéticas Los cuasicristales presentan propiedades magnéticas que, de nuevo, son distintas a las de sus componentes. Por ejemplo, para una aleación de hierro, en lugar de observarse un comportamiento para-, ferro- o antiferromagnético, resulta ser diamagnético a temperatura ambiente. Cerca del punto de fusión, se observa una transición de fase a paramagnético, lo que es lógico sería de esperar al pasar a estado líquido.

El diamagnetismo se produce cuando los espines electrónicos están plenamente compensados, a diferencia de los metales de transición (hierro, manganeso) de los que están compuestos los cuasicristales, que introducen espines electrónicos desapareados. Otra propiedad es que el ciclo de histéresis es prácticamente reversible a temperatura ambiente¹⁰, como se observa en la siguiente figura.

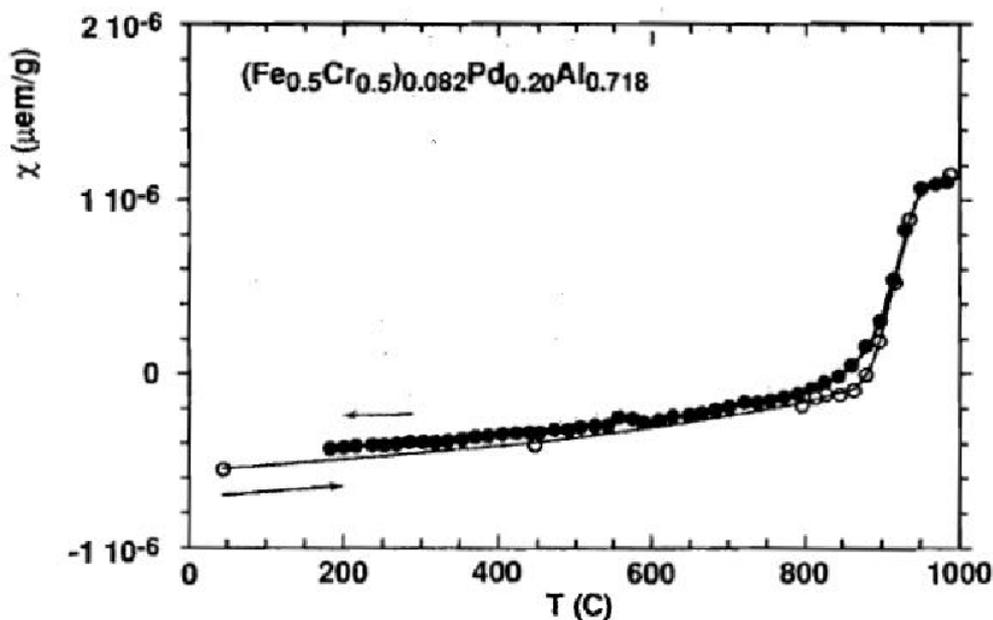


Figura 15: Susceptibilidad magnética de un cuasicristal icosaédrico a temperatura ambiente

Fricción, dureza y elasticidad Otra característica relevante de los cuasicristales es la fricción superficial. Al no haber una concordancia u orden claro ni periódico entre ambas superficies, los cuasicristales que se rocen no alinearán sus átomos o celdas unidad, y la fricción será pequeña y estará disgregada en zonas locales o microscópicas. El coeficiente de rozamiento tan bajo de los cuasicristales tiene aplicaciones muy importantes que se comentan en la sección 3.3.

⁹ *How do Quasicrystals Grow?*, Aaron S. Keys and Sharon C. Glotzer, Phys. Rev. Lett. 99, 235503 (2007)

¹⁰ *The electrodynamic response of the icosahedral quasicrystal Al₇₀Mn₉Pd₂₁*, Solid State Communications, Volume 87, Issue 8, August 1993, Pages 721-726; L. Degiorgi, M. A. Chernikov, C. Beeli, H. R. Ott

Por otro lado, resisten bien la deformación y a la corrosión, son extremadamente duros y más elásticos que los metales ordinarios a altas temperaturas. De hecho, exhiben en su mayoría superplasticidad por encima de 700°C .

Ausencia de simetría traslacional El hecho de no tener simetría de traslación ni periodicidad en los cuasicristales afecta de raíz a la conductividad eléctrica del material. Los cuasicristales, a diferencia de sus constituyentes (metales), son malos conductores. Los electrones no pueden moverse en trayectorias rectas ni repetitivas. En los siguientes apartados se desarrolla la estructura electrónica y conductividad de los cuasicristales específicamente.

No obstante, existen dificultades a la hora de predecir y comprender las propiedades de los cuasicristales, pues son un término intermedio entre el cristal (orden) y el cristal amorfo (máximo desorden), y las ecuaciones que se aplican en uno u otro caso no son válidas en éste. Por ejemplo, al aplicar en cuasicristales la ecuación de Schrödinger que describe el comportamiento de los electrones en un metal, los resultados contradicen las observaciones experimentales.

Por otro lado, tampoco pueden aplicarse las condiciones habituales de periodicidad (por ejemplo en las funciones de Bloch, etc.), fundamentales en la teoría de estructuras cristalinas de la Física del Estado Sólido. Por ello, paralelamente a la formulación de nuevas teorías que requieren de herramientas matemáticas muy complejas, algunas sin desarrollar, se está realizando un análisis fenomenológico y empírico a partir de medidas experimentales reales.

En este trabajo se hace un análisis principalmente fenomenológico, y se esbozan las ideas teóricas que pueden justificar las propiedades térmicas y electrónicas observadas, aunque sin un formalismo matemático riguroso.

Se comentan una serie de propiedades relacionadas con la estructura electrónica, el efecto Hall, la conductividad eléctrica así como la conductividad térmica. No se abordan propiedades más complejas como la similitud de ciertos cuasicristales con semiconductores, el análisis de bandas más complejas, etc. por exceder el objetivo de este trabajo.

3.2.1 Estructura electrónica

Como se ha comentado, la ausencia de simetría traslacional impide partir del teorema de Bloch a la hora de plantear una teoría en torno a la estructura electrónica de los cuasicristales ni para calcular la densidad electrónica de estados [5, Belin].

El estudio del espectro energético en hamiltonianos no periódicos, como en la cadena de Fibonacci, revelaba numerosas resonancias (spikes). Para dos y tres dimensiones, se observan pseudogaps en el espectro de energías correspondientes a los picos de difracción más intensos en el espacio recíproco.

En general, en sistemas cuasiperiódicos, se comprueba que las funciones de onda electrónicas no están ni localizadas ni totalmente deslocalizadas. Debido a la densidad grande de picos en el espacio recíproco, las ondas no se propagan fácilmente, con lo que la difusión de paquetes de onda es compleja de estudiar. Para visualizar estos conceptos, se realizan cálculos aproximados por ordenador de la densidad de estados (DOS). En la figura 16 se muestra un ejemplo para un cuasicristal similar al descubierto por Shechtman.

Para tener una idea del orden de magnitud, la densidad de estados en el nivel de Fermi en un cuasicristal es de 3 a 10 veces menor que la de un metal común [4].

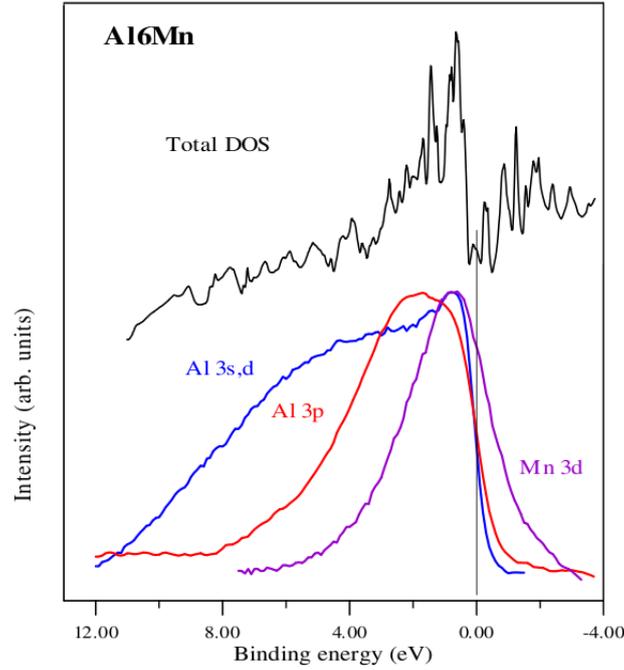
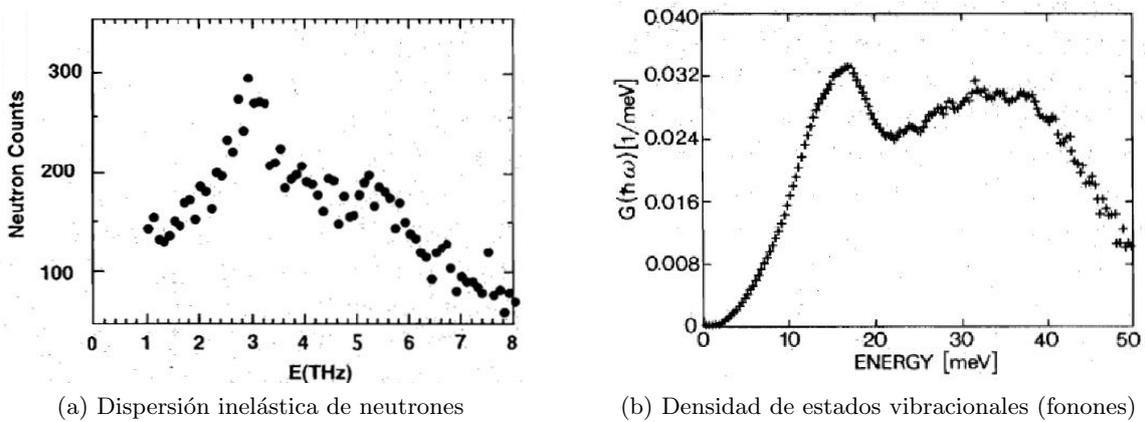


Figura 16: Densidad de estados total calculada (curva superior) y curvas espectrales experimentales (inferiores) para Al_6Mn

Coefficiente de Hall Por otro lado, se ha medido experimentalmente que el coeficiente de Hall de cuasicristales perfectos es negativo, lo que es indicativo de que la mayoría de portadores libres son electrones. Además, el valor medido para ciertos cuasicristales del coeficiente de Hall es 10 veces mayor que para aluminio puro, con lo que la densidad de portadores libres es baja.

Otra manera de comprobar este hecho es mediante dispersión inelástica de neutrones [4, Jazbec]. A partir de los valores experimentales se deduce los fonones sólo son influyentes en reflexiones de Bragg muy intensas, y para vectores de onda muy pequeños. A energías más altas, la descripción de las vibraciones atómicas de cuasicristales mediante ondas planas no es la más conveniente.



(a) Dispersión inelástica de neutrones (b) Densidad de estados vibracionales (fonones)

Figura 17: Análisis de un cristal icosaédrico de AlPdMn lejos de un pico de Bragg intenso

Se observa que las distribuciones son amplias y anchas (broad) y que el intervalo donde hay influencia de fonones es reducido, lo que tendrá como consecuencia una baja conductividad térmica. Para este caso, al alcanzar los 70K, todos los fonones están ya excitados (régimen de Dulong y Petit). Estas deducciones concuerdan en gran parte de los casos con las observaciones experimentales, como se detalla a continuación para el caso de la conductividad térmica (apartado 3.2.2).

3.2.2 Conductividad térmica

Como se ha comentado para el caso de AlPdMn (figura 17b) y AlFeCu, la reducida extensión de fonones indican que la conductividad térmica es muy pequeña (saturación de fonones se observa como un plateau entre 25K y 100K). De hecho, el valor de la conductividad es mucho menor comparativamente con otros metales puros. Por ejemplo, a temperatura ambiente las aleaciones citadas tienen un valor cien veces menor que la de aluminio, 10 veces menor que el acero y la mitad del zirconio, que está considerado como uno de los mejores aislantes térmicos. En la sección 3.3 se comentan algunas aplicaciones que podría tener esta propiedad.

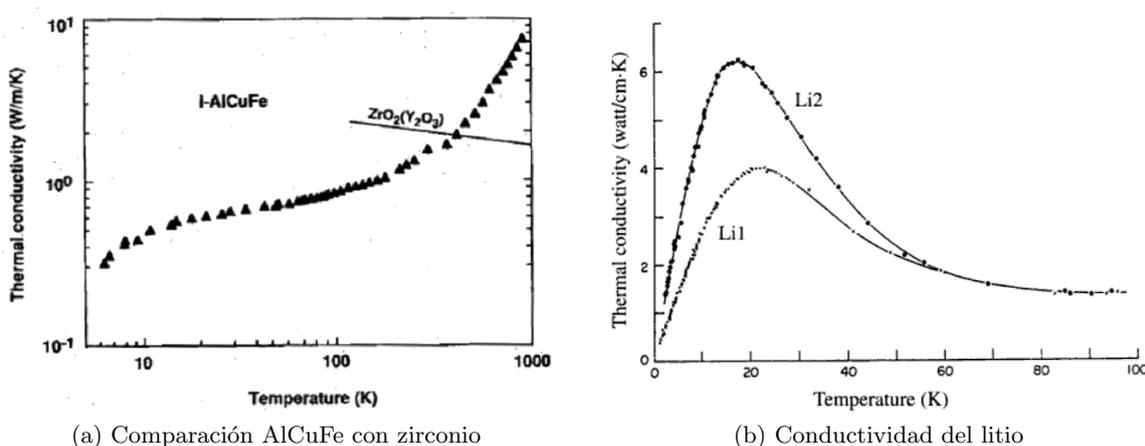


Figura 18: Conductividad térmica de un cuasicristal de AlCuFe frente a la de otros metales

Se observa claramente la diferencia de dependencia con la temperatura respecto al metal puro, y que el bajo valor de la conductividad del cuasicristal. A altas temperaturas se producen efectos no lineales que activan nuevos modos de vibración.

En la figura 19 se presenta la contribución de los fonones a la conductividad térmica a lo largo de la dirección periódica de un cuasicristal¹¹, que influye principalmente a bajas temperaturas.

Por otro lado, el coeficiente de Seebeck también muestra un comportamiento anómalo. Puede tomar valores negativos, en ocasiones presenta un mínimo a 100K, y es positivo y creciente por encima de la temperatura ambiente. En la figura 20a se muestra un ejemplo de esta dependencia extraído de [6].

Por completitud, se presenta también la dependencia del calor específico con la temperatura en la figura 20b. Se comprueba que el calor específico crece con la temperatura en promedio, aunque presenta varias subidas y bajadas.

¹¹Phys. Rev. B 58, 3046–3056 (1998) *Low-temperature thermal and optical properties of single-grained decagonal Al-Ni-Co quasicrystals*

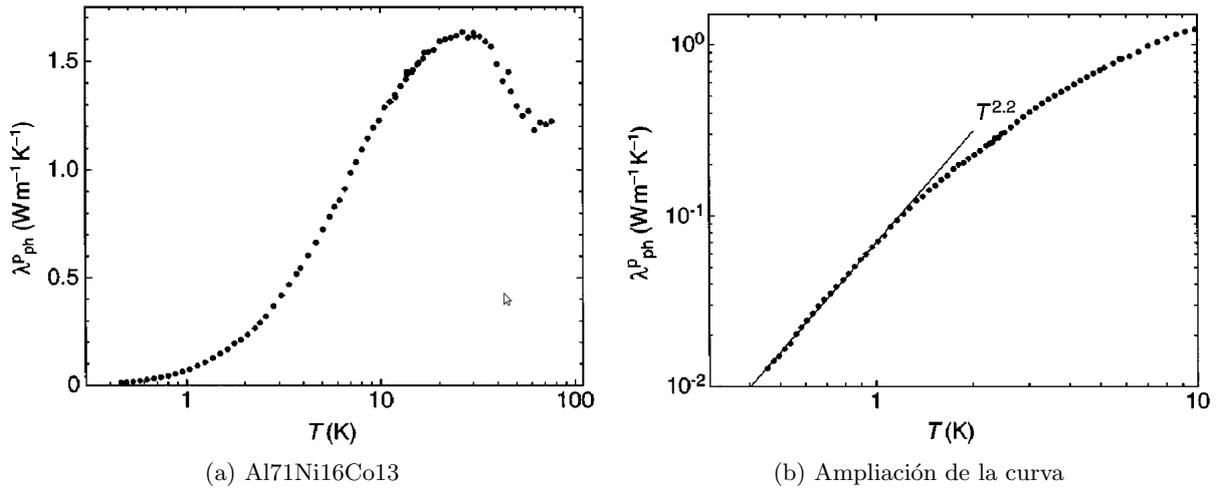


Figura 19: Contribución de los fonones a la conductividad térmica de un cuasicristal de Al₇₁Ni₁₆Co₁₃ a lo largo de la dirección periódica

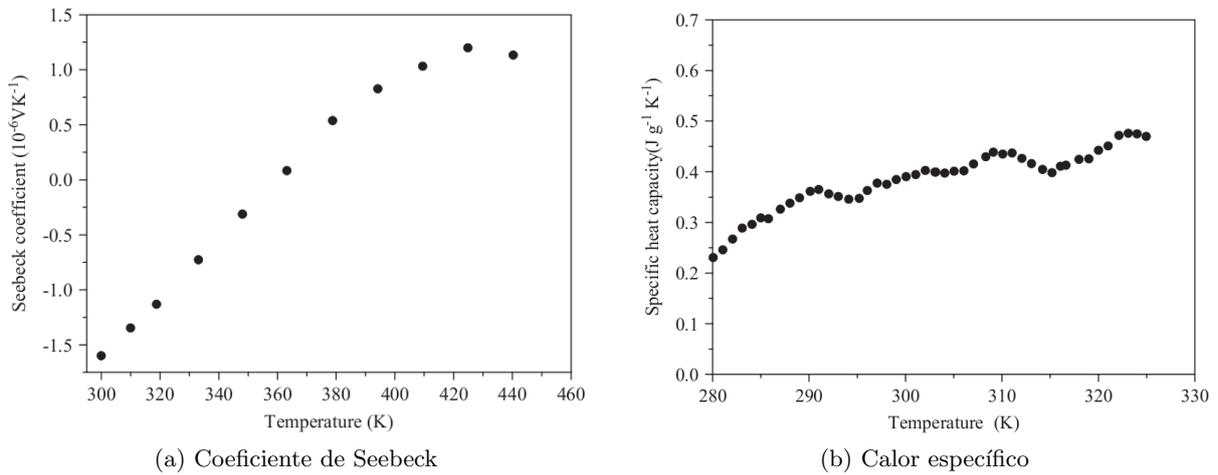


Figura 20: Aleación de Ti₄₅Zr₃₅Ni₁₇Cu₃ en fase I

3.2.3 Conductividad eléctrica

Como hemos visto, el cuasicristal destaca por sus propiedades aislantes. Se espera que el transporte electrónico y la conductividad se comporte de manera similar a los de otros aislantes térmicos conocidos, donde la conductividad eléctrica es baja y aumenta moderadamente conforme aumenta la temperatura. Esta dependencia concuerda con la observada experimentalmente (figura 21a) para cuasicristales de mayor calidad (pocos defectos).

Se observa que la conductividad es totalmente distinta a la de los metales, que viene gobernada por la ley de Bloch-Grüneisen. Por un lado, los valores de conductividad son muy bajos en el caso del cuasicristal. De hecho, a una temperatura de 0,5K, la conductividad del aluminio puro es 10 órdenes de magnitud mayor que la del cuasicristal AlPdRe.

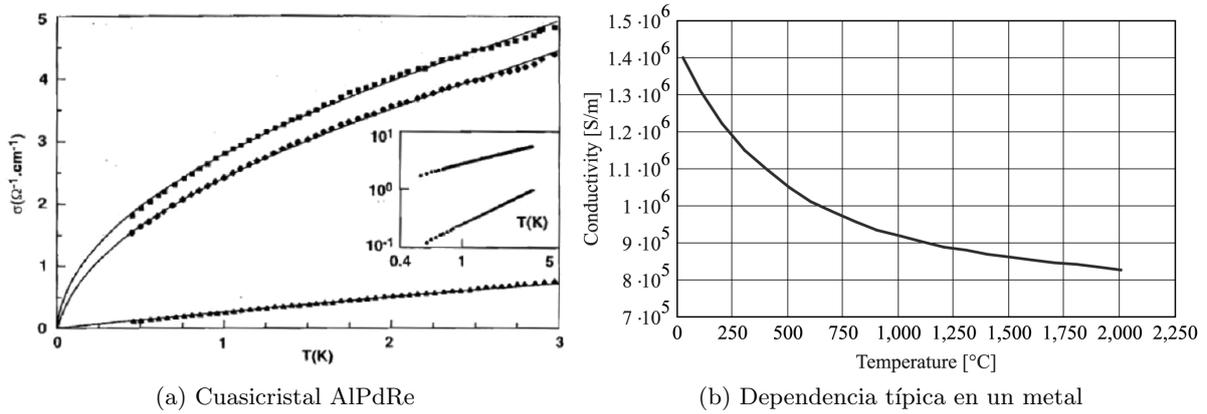


Figura 21: Conductividad eléctrica de un cuasicristal comparada con un metal

Por otro lado, la conductividad aumenta linealmente con la temperatura para el cuasicristal perfecto, mientras que baja para el caso de un metal (según el modelo de Drude, sufren más colisiones al tener mayor energía cinética). Por otro lado, para cuasicristales de menor calidad, la dependencia ya no es lineal pero sigue siendo creciente (proporcional a la raíz de la temperatura). Es decir, las impurezas provocan un aumento notable de la conductividad, por lo que la perfección del cuasicristal es una condición crítica para el comportamiento lineal comentado.

También es interesante analizar la dependencia de la conductividad eléctrica (también se la denomina óptica) con la frecuencia (corriente alterna) a temperatura fija, cuyo comportamiento también se desvía notablemente de la de un metal. A bajas frecuencias, la conductividad es bastante pequeña, lo que es consistente con los valores medidos en corriente continua. Pero a frecuencias altas (290 THz), cerca del infrarrojo si hacemos una analogía con ondas electromagnéticas, se observa una resonancia significativa (figura 22).

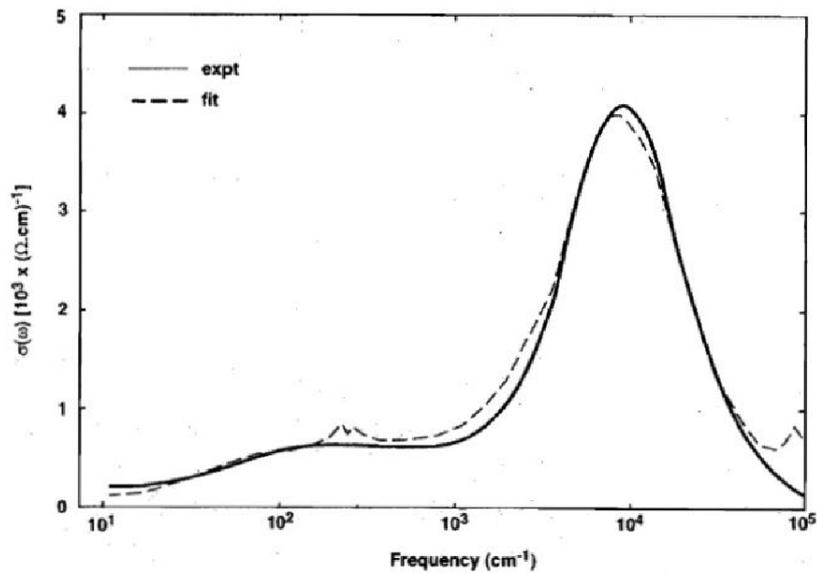


Figura 22: Conductividad óptica de un cuasicristal de AlPdMn icosaédrico a temperatura ambiente

La resonancia se puede entender como una oscilación del plasma de electrones, donde los portadores mayoritarios tienen una amplitud de oscilación libre media de 22\AA , para el caso estudiado en [4]. Este valor es relevante, pues es del orden de la distancia de los distintos clusters del cuasicristal, lo que justifica la resonancia, pues se supone que hay un mecanismo de salto (hopping) que influye en la conductividad, aunque en este trabajo no se profundiza en este concepto.

Una consecuencia interesante de esta resonancia a nivel experimental es que un “sandwich” de un cuasicristal entre dos capas de óxido aislante como SiO_2 ó Al_2O_3 da lugar a una estructura cuya reflectividad tiene un “gap” en el espectro visible, propiedad muy interesante de cara a las aplicaciones.

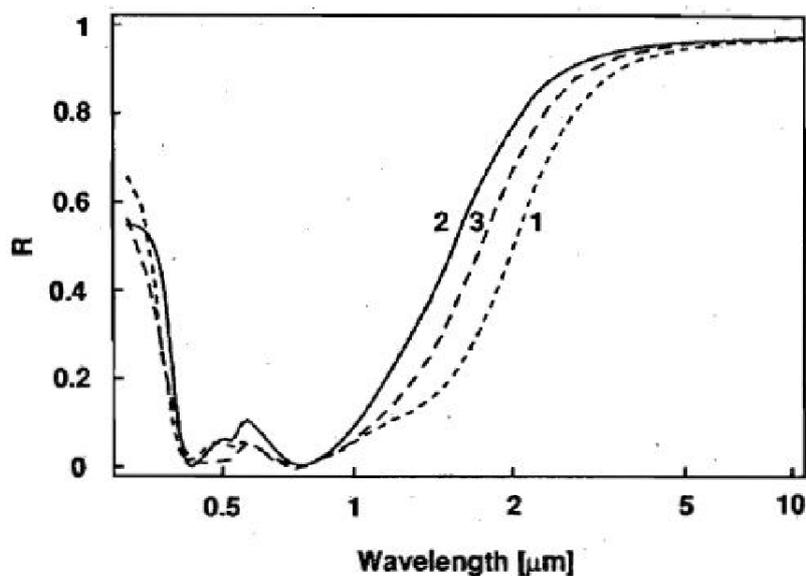


Figura 23: Reflectividad de un cuasicristal entre dos capas de óxido de tres tipos distintos

El gap depende del grosor de las capas de óxido y se debe a la interferencia destructiva de las distintas ondas que se propagan en las diferentes capas. La posición de la frecuencia central del gap no puede explicarse fácilmente debido a la estructura compleja de los cuasicristales.

Como comentario general, una forma de entender físicamente el reducido valor de la conductividad es pensar que los electrones no pueden desplazarse libremente en ninguna dirección sin chocar con átomos, es decir, el potencial al que están sometidos es aperiódico y no facilita el movimiento.

Más formalmente se puede deducir que el ordenamiento en los cuasicristales, que sigue una jerarquía de empaquetamiento o crecimiento en clusters, unida a la interacción de Coloumb, conlleva la localización repetida (recurrente) de los electrones de enlace compartidos (bonding electrons), de forma que se crea desapareamiento y una baja conductividad, en sentido opuesto al apareamiento que da lugar a la superconductividad.

En definitiva, los cuasicristales no pertenecen a la familia de los conductores, pero tampoco son aislantes comunes, pues recuperan su conductividad notablemente a altas temperaturas. Tampoco se pueden considerar como semiconductores o semimetales. Constituyen un material totalmente distinto, con propiedades poco comunes, que requiere de un tratamiento exclusivo.

3.3 Aplicaciones

En este apartado se comentan brevemente las aplicaciones prácticas de las propiedades que exhiben los cuasicristales y que se han detallado anteriormente. Hay que recalcar que la mayoría de aplicaciones que se nombran están todavía en desarrollo, por ser un campo de investigación relativamente reciente en el que queda mucho camino por recorrer.

Fricción superficial baja, dureza y resistencia Según resultados experimentales [4], el coeficiente de rozamiento de ciertos cuasicristales con diamante es sólo del de 0,05; con acero y aluminio del orden de 0,20. Esta propiedad puede tener aplicaciones interesantes, por ejemplo revistiendo ciertos materiales con un cuasicristal para piezas de maquinaria de muy baja fricción (como rodamientos), partes deslizantes o para implantes quirúrgicos y prótesis (articulaciones), pues se ha demostrado que son biológicamente compatibles. También se podría usar en pistones de motores, donde se combina su dureza, la resistencia a la corrosión y la baja fricción, lo cual formaría unas piezas muy eficientes desde el punto de vista energético (menos gasto y menos polución) así como de durabilidad (lifetime). No obstante, todavía es difícil evitar la contaminación de dichas superficies por gases atmosféricos que se adhieren formando una capa delgada y provocan la pérdida de lubricidad.

Las propiedades de dureza, elasticidad y baja fricción permite su utilización en recubrimientos protectores antiadherentes, como en sartenes, aplicación que hoy en día ya se comercializa¹². Tienen la característica especial de que, además de ser antiadherentes, son resistentes a los arañazos (fácil de limpiar) y a las altas temperaturas (baja conductividad térmica). Los revestimientos de cuasicristal suelen tener un grosor de $10\mu\text{m}$ a 1mm y se fabrican con un spray de plasma (la aleación metálica fundida) en forma de polvo, que forma la estructura directamente sobre la superficie.

Por otro lado, los resultados experimentales muestran una alta dureza de los materiales (dado que no hay planos atómicos periódicos que se deslicen fácilmente y deformen la estructura), con módulos de elasticidad de hasta 10GPa . aunque son algo quebradizos a temperatura ambiente (duros, pero fáciles de romper, como algunos cristales). Esta propiedad restringe sus aplicaciones en revestimiento de piezas mecánicas, aun cuando a altas temperaturas aparece el fenómeno de superplasticidad y se reduce la fragilidad.

Respecto a la resistencia a la corrosión, los cuasicristales están a la altura del acero inoxidable. Según experimentos recientes^{13,14}, los cuasicristales absorben oxígeno en su superficie hasta sólo unos 20Å de profundidad (lo que destruye la aperiodicidad en esa capa) y los hace pasivos (aislados). Un aspecto interesante es que esta propiedad permite su uso en tejidos biológicos, de acuerdo con los experimentos realizados¹⁵, los implantes realizados en animales vivos muestran una ausencia de reacciones químicas y larga durabilidad y tolerancia.

¹² *Characterization of a commercially produced Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating*, Materials Science and Engineering A, Volumes 294-296, 15 December 2000, Pages 834-837, D. J. Sordelet, S. D. Widener, Y. Tang, M. F. Besser

¹³ *Surface oxidation and thin film preparation of AlCuFe quasicrystals*, D. Rouxel and P. Pigeat; Prog. Surf. Sci., 81:488-514, 2006; Annu. Rev. Phys. Chem. 2008. 59:129-52

¹⁴ *Oxidation of Al-Pd-Mn quasicrystal surfaces*, Surface Science, Volume 492, Issue 3, 20 October 2001, Pages 294-304; D. Popovic, D. Naumovic, M. Bovet, C. Koitzsch, L. Schlapbach, P. Aebi

¹⁵ Janot C., Europhys. News 27/2 (1996); *Al-Cu-Fe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetics*, Biomaterials, Volume 23, Issue 8, April 2002, Pages 1761-1768; Brian C. Anderson, Paul D. Bloom, K. G. Baikerikar, Valerie V. Sheares, Surya K. Mallapragada

Propiedades térmicas Las propiedades de dependencia casi lineal de la conductividad con la temperatura en los cuasicristales, que se han detallado en el apartado anterior, permite su aplicación como termómetros, detección de flujo de calor, etc. La dependencia del coeficiente de Seebeck también permitiría unos monitores de temperatura muy precisos sin necesidad de emplear materiales electrónicos sofisticados. Por otro lado, el bajo valor de conductividad térmica, la alta plasticidad (superplasticidad) a altas temperaturas, así como la resistencia a la corrosión, podrían tener su aplicación como revestimiento de superficies metálicas con cuasicristales, de manera que formen una pantalla térmica para motores, cohetes, etc, que actualmente están aislados con zirconio, con una eficiencia menor.

Conductividad óptica El gap en el visible La propiedad estudiada en la figura 23, con un gap de reflectividad en el espectro visible, facilita su aplicación en materiales transparentes cotidianos, como ventanas, pantallas aislantes, placas solares, etc, lo cual es muy útil en construcción de edificios al no perder luminosidad y aprovechar la energía más eficientemente.

Almacenamiento de hidrógeno El fin de las reservas de petróleo así como su impacto ambiental están suscitando un interés notable en energías renovables, como el hidrógeno en el caso de la automoción (más abundante y energético, y sin residuos contaminantes). No obstante, la baja eficiencia de almacenamiento actual provoca una baja autonomía de los automóviles. El almacenamiento de hidrógeno se consigue en superficies de materiales o en espacios vacíos interatómicos (interstitial sites) que dependen de la fracción de empaquetamiento de la estructura del material empleado. Para recuperar el hidrógeno almacenado, se requiere calentar por encima de los 400°C, lo que limita sus aplicaciones tecnológicas. Una de las opciones es el uso de nanotubos de carbono, que todavía están por optimizar. Otra alternativa son los cuasicristales. Recientemente se han realizado experimentos¹⁶ con cuasicristales de TiZrHf, que mostraban un almacenamiento de H₂ mayor que el de otros cristales metálicos. La organización tetraédrica en cristales icosaédricos da lugar a espacios interatómicos que favorecen la absorción. Aparte, los constituyentes del cuasicristal son relativamente baratos, lo que coloca a estos materiales en una posición estratégica de cara a un futuro desarrollo del almacenamiento de hidrógeno.

3.4 Contexto actual

Como hemos visto, el teselamiento aperiódico es posible y existe de manera artificial y natural en los materiales llamados cuasicristales. Su comprensión requiere matemáticas muy complejas, y es un campo de estudio muy reciente, exótico, totalmente distinto a lo conocido en Física de Estado Sólido hasta 1984, con simetrías en el patrón de difracción hasta entonces prohibidas. Debido a la ausencia de periodicidad, no aplican ecuaciones usuales (las premisas de las que se parten no se cumplen en los cuasicristales), y existen no pocas dificultades a la hora de explicar con teorías las observaciones experimentales. Todavía hoy en día queda mucho camino por recorrer. Las propiedades que exhiben los cuasicristales son muy interesantes y novedosas, y podrían tener aplicaciones prometedoras especialmente en la ciencia de los materiales; algunas de ellas ya están en marcha y otras están por plantear y desarrollar. Algunos de los obstáculos que todavía están por superar es la dificultad de producir cuasicristales de alta calidad (pocos defectos) en cantidades industriales, su elevado coste así como la tradicional posición conservadora de la industria a la hora de introducir cambios e innovaciones. Este proceso, como es lógico, será progresivo e irá a la par de los últimos avances en las investigaciones en torno a los cuasicristales y sus aplicaciones, un campo de la Física del Estado Sólido con un futuro prometedor.

¹⁶ *Hydrogen storage in Ti-based quasicrystal powders produced by mechanical alloying*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 31, Issue 2, February 2006, Pages 183-190; Akito Takasaki, K.F. Kelton

Bibliografía

- [1] *Decagonal and Quasi-crystalline Tilings in Medieval Islamic Architecture*, Peter J. Lu and Paul J. Steinhardt (2007), *Science* 315 (5815): 1106–1110
- [2] *The Fibonacci Numbers and ‘Impossible’ Tilings*, Vicky Laidler, April 29, 2009
- [3] *Natural Quasicrystals*, Bindi, L.; Steinhardt, P. J.; Yao, N.; Lu, P. J. (2009). *Science* 324 (5932): 1306
- [4] *The Properties and Applications of Quasicrystals*, Seminar II, Simon Jazbec, December 2009
- [5] *Electronic structure in quasicrystalline compounds and related crystals*, Esther Belin-Ferré, 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* 14 R789; *Journal of Non-Crystalline Solids* 334&335 (2004), 323–330
- [6] *Preparation and transport properties of a bulk icosahedral quasicrystalline $Ti_{45}Zr_{35}Ni_{17}Cu_3$ alloy*, Baozhong Liua, Ning Liua, Yaoming Wua, Limin Wang; *Physica B* 393 (2007) 316–320
- [7] *Electrical, magneto-, and optical conductivity of quasicrystals in the Al-Re-Pd system*, A. D. Bianchi, F. Bommeli, M. A. Chernikov, U. Gubler, L. Degiorgi, and H. R. Ott, *Phys. Rev. B* 55, 5730 (1997)
- [8] *Physical properties of quasicrystals*, Zbigniew M. Stadnik, Springer, 1999
- [9] *Quasicrystals and geometry*, M. Senechal, Cambridge University Press, Cambridge, 1995
- [10] http://en.wikipedia.org/wiki/Penrose_tiling
- [11] <http://en.wikipedia.org/wiki/Quasicrystal>
- [12] http://www.elcultural.es/version_papel/CIENCIA/7003/Cuasicristales
- [13] <http://www.schillerinstitute.org/newspanish/InstitutoSchiller/Ciencia/CopoNieve6Angulos.html>
- [14] <http://spacecollective.org/michaelerule/5810/Quasicrystal-Diffraction-Patterns>
- [15] http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/150/htm/sec_15.htm
- [16] <http://www.ilusionario.es/INVESTIG/penrose.htm>
- [17] http://www.21stcenturysciencetech.com/reir/copo_de_nieve.pdf
- [18] <http://mimosa.pntic.mec.es/clobo/geoweb/mosa7.htm>
- [19] <http://valbuena.fis.ucm.es/expint/html/fes/fes03/cuasicristal.html>
- [20] <http://www.albaiges.com/fisica/cuasicristales.htm>
- [21] Presentación de diapositivas de este trabajo bibliográfico
- [22] Ver notas a pie de página para las referencias restantes