Part III

Estrutura: espalhamento, correlação, simetria, geometria, estruturas

6.3.1 Fullerenos e nanotubos

Consideremos agora o caso da folha de grafeno ideal, com seus hexágonos. Se tetarmos adicionar algumas estruturas com a simetria de pentágonos, a folha vai curvarse para cima, formando uma superfície hiperbólica com $\langle \kappa_G \rangle < 0$. Os fullerenos são sistemas fechados de átomos de carbono composto por hexágonos e pentágonos. Seja N_0 , N_1 e N_2 o número de vértices, cantos e faces, respectivamente. Inicialmente, podemos deduzir duas fórmulas gerais. A primeira, é a própria fórmula de Euler. A segunda vem da própria simetria do carbono. Cada aresta é compartilhada por duas faces. Da mesma forma, cada vértice é compartilhado por três arestas. Logo, se n_x é o número de polígonos com x lados, então,

$$N_1 = \frac{\sum_x x n_x}{2} \tag{1}$$

е

$$N_0 = \frac{\sum_x x n_x}{3} \tag{2}$$

e ainda,

$$N_2 = \sum_x n_x \tag{3}$$

Das eqs. 1 e 2 podemos escrever

$$3N_0 = 2N_1 \tag{4}$$

de onde temos que toda e qualquer formação fechada exige um número par de átomos de carbono.

Consideremos agora uma estrutura fechada formada apenas por pentágonos e hexágonos. Temos então, da equação de Euler,

$$\frac{5n_5 + 6n_6}{3} - \frac{5n_5 + 6n_6}{2} + n_5 + n_6 = 2$$

$$\Rightarrow n_5 = 12$$
(5)

ou seja, só podemos ter 12 pentágonos, qualquer que seja a estrutura formada por pentágonos e hexágonos. A equação 4 nos diz ainda que

$$5 \times 12 + 6n_6 = 2N_1$$

Para x = 5 ou 6, para estruturas fechadas com $n_5 = 12$, temos $5 \times 12 + 6n_6 = 2N_1$, ou seja, $N_1 = 30 + 3n_6$. De onde tiramos que $N_0 = 20 + 2n_6$.

Esses resultados nos dizem que podemos ter qualquer valor para n_6 . O menor fullereno é com $n_6 = 0$, ou seja, C_{20} . No entanto, em 1933 (!) Michael Goldberg observou que uma das combinções (i.e., valores de n_6) não pode existir. A restrição não é química, mas geométria!

Exercício: Encontre o valor de n_6 que não tem uma estrutura fechada, ou seja, um fullereno. Você consegue provar que ela não existe? Existem outros valores proibidos? Veja anexo na página uma proposta desse exercício, "Goldberg Variations Challenge", de J. Meija (ref. 25).

Consideremos agora o caso específico do C_{60} , mais conhecido por *bucky-ball* (fig.). Essas estruturas formam um sólido com simetria fcc. A temperatura ambiente ou acima, cada molécula (bucky-ball) encontra-se girando aleatoriamente. A estrutura fcc, quando observada na média temporal é apenas uma fcc formada por "esferas ocas" com 7 de diâmetro. Temos, nesse caso, uma forte correlação entre os átomos de carbono da mesma molécula mas fracamente correlacionados entre moléculas diferentes. O resultado de um experimento de espalhamento de raios X está na fig. . Observamos que até 7 temos picos bem pronunciados, o que reflete as distâncias interatômicas da mesma molécula. Para distâncias maiores, a função de correlação de par varia mais lentamente, não sendo possível distinguir detalhes atômicos. Os picos largos nessas distâncias refletem a simetria fcc das esferas isotrópicas. A separação de primeiros vizinhos é de 10 correspondente ao primeiro pico largo. Os segundos e terceiros vizinhos estão a $\sqrt{2}a$ e $\sqrt{3}a$, respectivamente, de acordo com as distâncias ~ 14 e ~ 17.

As folhas de grafeno podem ainda serem "enroladas" na forma de nanotubos, formando estruturas com muitas camadas (*multiple-walled nantubes*) ou mesmo com uma única camada (*single-walled nanotubes*). Para a parte principal do corpo dos nanotubos, temos $\kappa_G = 0$ enquanto que nas partes terminais temos $\kappa_G > 0$. Temos três tipos de enrolamento, que podem ser vistos na fig. 2. Os nanotubos são indexados por um vetor quirálico $\vec{c} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$, onde $m \in n$ são inteiros e $\vec{a}_1 \in \vec{a}_2$ são os vetores unitários da folha de grafeno. Para m = 0 temos a configuração denominada zigzag, para m = n temos a do tipo armchair e para $m \neq n$ temos um nanotubo quirálico com ângulo $\theta < 30^\circ$, dado por



Figure 1: (a) Estrutura de uma molécula simples de C_{60} . (b) Arranjo sólido fcc de moléculas C_{60} . Difração de pó de neutrons a temperatura ambiente. (d) Transformada de Fourier de (c). $G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$. Extraído da ref. 26.

$$\theta = \arctan\left[\frac{\sqrt{3}n}{2m+n}\right] \tag{6}$$

e diâmetro

$$d_t = \sqrt{3}a_{C-C}\frac{m^2 + mn + n^2}{\pi}$$
(7)

A quiralidade é fundamental para determinar a natureza das propriedades eletrônicas. A fig. 3 mostra a classificação dos nanotubos em termos eletrônicos em função da quiralidade.



Figure 2: Nanotubos de carbono: (esquerda) tipo *zigzag*, (centro) tipo *armchair* e (direita) quirálico. Extraído da ref. 27.



Figure 3: Mapa dos nanotubos de carbono em função do ângulo de quiralidade e suas propriedades eletrônicas. Ref. 27.

7 Quase-cristais

Quando discutimos a formação das redes cristalinas, limitamos as rotações possíveis para os ângulos $\pi/2, \pi/3, \pi/4, \pi/6$. Estruturas com simetria de rotação $\pi/5$ e $\pi/7$ não são permitidas. Isso porque não é possível preencher todo o espaço com células unitárias que apresentam essa simetria. Um exemplo disso está na fig. 4, onde mostramos o *preenchimento* espacial em duas dimensões para uma célula com multiplicidade-7. Como vemos, embora grupos pontuais com essas simetrias existam, é impossível construir uma rede de Bravais com essas multiplicidades.



Figure 4: Plano coberto por hetágonos.

Em 1984, Shechtman e colaboradores (ref. ??) estavam preparando tiras fundidas de $Al_{86}Mn_{14}$. As ligas eram resfriadas a razão de 10^6Ks^{-1} despejando o metal fundido em uma roda girando rapidamente. A expectativa era obter vidros metálicos (amorfos). Após examinar em um microscópio eletrônico as amostras foram examinadas por difração de raios X onde verificou-se o resultado surpreendente de padrões de difração mostrando eixos com multiplicidade 3 e 5. Verifou-se, posteriormente, que inclinando o cristal em ângulos apropriados, o cristal mostra simetria icosaédrica (ver fig.5), com padrões de difração com eixos de simetria de multiplicidade 5, 6 e 10. Os resultados estão exemplificados na fig. 6.



Figure 5: Cristal icosaédrico, mostrando seus 12 vértices, 20 faces triangulares e 30 bordas. Os eixos de multiplicidade-5 passam pelos vértices, os eixos de multiplicidade-3 pelos centros dasfaces e os eixos de multiplicidade-2 pelos centros das bordas.



Figure 6: Padrão de difração de um único grão de $Al_{86}Mn_{14}$. Os ângulos referem-se às várias orientações dos grãos. Dados originais de Shechtman et al., ref. ??, extraído da ref.2.

A questão de como a natureza encontrou uma forma de realizar uma verdadeira simetria com eixo de multiplicidade-5 foi bastante controversa. A explicação mais consistente é o preenchimento quase-periódico do espaço com simetria verdadeiramente icosaédrica. O termo quase-cristal deriva dessa quase-periodicidade e foi introduzida por Levine e Steinhardt (ref. 19). Não vamos aprofundar a discussão dos quase-cristais. Uma apresentação mais aprofundada encontra-se na ref. 2. Apresentaremos apenas o exemplo das telhas de Penrose, exemplificado na fig. 7, que demonstram como é possível preencher o espaço em casos onde o eixo de simetria é de multiplicidade-5 (ou -7). Essa estrutura é estendida para três dimensões, permitindo que estruturas icosaédricas possam preencher o espaço tridimensional em uma estrutura quase-periódica. Penrose introduziu essas estruturas de quase-cristais bidimensionais como um jogo matemático para preenchimento não-periódico e foi discutido pela primeira vez para objetivos práticos por Gardner (ref. 20).



Figure 7: Telhas de Penrose, mostrando o preenchimento do espaço com células com multiplicidade-5 o que é possível apenas com a existência de dois padrões diferentes de célula.

Todos os casos de sólidos com estruturas quase-cristalinas foram obtidos com materiais sintetizados em laboratório. A primeira evidência de um quase-cristal encontrado na natureza só foi obtida em 2009, por Luca e colaboradores (ref. 21). Após exaustiva pesquisa, o material que apresentou essa simetria foram minerais de khatyrkite, com composição nominal $(Cu, Zn)Al_2$. As amostras com esse material provém das montanhans Koryak, no nordeste da península Kamchatka, na Rússia e originam-se do período Triássico (200 milhões de anos atrás). As amostras encontravam-se no Museo di Storia Naturale da Università degli Studi di Firenze. A figura 8 mostra a amostra estudada. A figura 9 apresenta o padrão de difração de raios X mostrando os eixos de simetria com multiplicidade-3, 5 e 2 e a figura 10 mostra um padrão de intensidade de difração de raios X mostrando picos estreitos, característicos da cristalinidade. Na figura 8 C a transformada de Fourer inversa das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrando estruturas periódicas quase-cristalinas com multiplicidade-5.



Figure 8: (A) Amostra original contendo khatyrkite. A parte escura contém principalmente khatyrkite ($CuAl_2$) e cupalites (CuAl) e também estruturas granulares como a mostrada na parte (B) com composição $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$. Os padrões de difração foram obtidos da região destacada pelo círculo, de área com dimensão transversal de 0,1 μm . (C) Imagem do padrão no espaço real mostrando a ordem quase-periódica com eixos de simetria de multiplicidade-5 obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM). (ref. 21)



Figure 9: Padrões de difração de raios X com simetria com multiplicidade-5 (A), 3 (B) e 2 (C). (ref. 21)



Figure 10: Padrão de difração de pó da amostra natural. Os picos estreitos evidenciam o alto grau de ordem translacional. (ref. 21)

8 Ordem magnética

Vamos finalizar nossa discussão sobre a parte estrutural dos condensados com o magnetismo, ou mais precisamente, a ordem magnética. Esse é um dos exemplos mais interessantes e, juntamente com os cristais e cristais líquidos, seus resultados serão de grande importância para o curso.

Nós consideraremos principalmente a situação onde o grau de liberdade dos spins pode ser desacoplado da densidade eletrônica de carga. Nessa situação, podemos considerar um sólido cristalino onde os átomos ou moléculas possuam camadas eletrônicas não completas e spins desemparelhados. Essa situação se aplica principalmente aos metais de transição, que possuem a camada-d incompleta e os elementos lantanideos e actinideos, as terras raras, onde a camada-f é incompleta. Em ambos os casos, esses orbitais são fortemente confinados em torno do núcleo e a superposição com elétrons de átomos vizinhos é pequena. Com isso, podemos considerar o sistema como sendo formado por átomos com spin total S e localizados nos sítios da rede periódica. A interação entre os spins localizados é por meio da interação de troca discutida no capítulo 2. O valor do spin total S depende do grau de desemparelhamento dos spins na camada incompleta. Isso é consequência, além do potencial coulombiano de interação com o núcleo, a interação elétronelétron dos elétrons do átomo e da interação spin-órbita. Com isso temos como únicos graus de liberdade aqueles associados aos spins. Como as interações envolvendo os spins é diferente em escala das interações inter-atômicas, as transições de fase devida aos spins pode ocorrer sem que a rede cristalina sofra mudanças significativas. Em outras palavras, podemos em muitos casos assumir que o sistema é simplesmente composto por spins localizados em pontos da rede de Bravais, interagindo entre si.

Como no caso dos gases, comecemos nossas considerações para um sistema como descrito no parágrafo anterior a altas temperaturas. Nessas condições os spins estão totalmente desordenados e não há ordem orientacional no sistema. Quando aplicamos um campo magnético, os spins alinhamse devido ao termo de Zeeman ($\equiv -\mu_B \vec{S} \cdot \vec{M}$). Essa magnetização ocorre paralela e proporcional ao campo magnético. Essa é a fase paramagnética (todos sistemas formado por átomos ou moléculas desemparelhadas em spin apresentam a fase paramagnética). A medida que a temperatura diminui as interações de curto alcance (em geral, limitadas aos primeiros vizinhos para a análise teórica) começam a dar origem a uma ordem, partindo da quebra de simetria orientacional. A figura 11 representa algumas dessas ordens. Quando a integral de troca J for positiva, temos o ordenamento ferromagnético. Para um valor de J negativo temos o antiferromagnetismo, com os spins vizinhos com alinhamento oposto. A forma do ordenamento antiferromagnético depende da rede cristalina. Para o caso da rede BCC, o antiferromagnetismo ocorre com o spin central invertido em relação aos spins dos vértices, formando duas subredes magnéticas. Essa situação está esquematizada na figura 12 (a) e (c). Já para uma rede FCC o ordenamento antiferromagnético ocorre em planos alternados ao longo da direção normal ao plano (111) (ver figura 12 (b) e (d)). Devemos observar que a rede magnética altera-se em relação a rede cristalina. No caso da BCC, por exemplo, a rede antiferromagnética é duas vezes maior que a rede cristalina e, consequentemente, a primeira zona de Brillouin é duas vezes menor. Esse resultado é de grande importância para a observação da estrutura magnética do sistema. A figura 13 esquematiza essa situação para várias fases magnéticas.



Figure 11: Representação esquemática para os spins em uma fase (a) paramagnética (isotrópica), (b) ferromagnética, (c) antiferromagnética, (d) ferrimagnética, (e) *canted*, (f) *fan* e (g) e (h) duas fases hélilcas. Extraído de CL.



Figure 12: (a) Ordem antiferromagnética para uma rede quadrada exemplificando o dobramento da célula unitária. (b) Picos de Bragg para uma ordem antiferromagnética da rede quadrada. Os círculos sólidos são os picos de Bragg para a célula unitária química (espalhamento eletrônico). Os círculos abertos indicam os picos da superrede magnética. (c) Ordem antiferromagnética na rede BCC. (d) Ordem antiferromagnética na rede FCC. Os átomos mostrados correspondem aos íons Mn^{+2} no MnO. Extraído de CL.

1-D cartoons







Figure 13: Tipos de ordenamento magnético para sistemas unidmensional e picos de Bragg respectivos.

A figura 11 mostra outros tipos de ordenamento magnético. Os estados ferrimagnéticos são similares ao antiferromagnetismo mas onde a intensidade do spin alternado é diferente. Os estados *canted* e *fan* são fases que podem ser ferromagnéticas ou antiferromagnéticas e tem sua origem na competição entre os campos cristalinos locais (i.e., o efeito da vizinhança dos átomos da rede) e as interações entre primeiros vizinhos. os estados helicais precessam da mesma forma que o versor diretor na fase colestérica dos cristais líquidos e resultam da competição entre as interações entre primeiros vizinhos e entre segundos vizinhos.

O experimento "natural" para a observação da estrutura magnética nos condensados é o espalhamento de neutrons. Isso porque os neutrons não interagem com a carga elétrica mas interagem com o spin dos elétrons. A medida da seção de choque de espalhamento magnético que é proporcional ao comprimento de espalhamento magnético p, dado por

$$p \propto \frac{\gamma e^2}{mc^2} \vec{S}_N \cdot \left[\vec{M}(\vec{q}) - \vec{q}(\vec{M}(\vec{q}) \cdot \vec{q}) \right]$$
(8)

onde γ é o momento do neutron, \vec{S}_N é o spin do neutrons, $\vec{M}(\vec{q})$ é a transformada de Fourier da magnetização, $\vec{M}(\vec{r})$. O espalhamento por neutrons nos dá uma informação simlar a que temos do fator de forma do espalhamento por raios X. O espalhamento por neutrons contém fatores de forma devido ao spin e também devido ao momento orbital. Esses dois espalhamentos não podem ser desvinculados um do outro e é necessário modelagem do sistema para auxiliar a interpretação dos dados. O comprimento de espalhamento magnético p é, da ordem do comprimento de espalhamento do núcleo, b o que faz com que a técnica permita distinguir a rede de spins. Muitas vezes, no entanto, b é muito maior que p. Nesse caso, a rede de spins só é visível quando ela distingue-se da rede atômica devido a modificação da célula unitária magnética em relação a célula unitária química. A figura 14 exemplifica um experimento de difração de neutrons para o MnO abaixo e acima da temperatura de ordem magnética, 120 K. Observamos que quando há ordenamento magnético, temos o aparecimento de picos de Bragg que não existem quando apenas o ordenamento químico está presente.



Figure 14: Difração de neutrons do *MnO* abaixo e acima da temperatura de transição da ordem magnética a 120 K. Extraído de CL (ref. original C.G. Shull, W.S. Strauser, e E.O. Wollan, Phys. Rev. **83**, 333 (1951)).

O espalhamento por raios-X também é possível, no entanto a interação desses com o spin dos átomos é muito inferior (ordens de grandeza) em relação ao espalhamento com a carga elétrica. Como consequência, é necessário que tenhamos fontes de raios X bem intensas, o que é possível com as fontes de luz síncrotron de terceira geração. A implementação do espalhamento ressonante magnético de raios X permite obter resultados mais significativos. As principais razões para buscarmos desenvolver essa técnica podem ser listados:

- muitos materiais magnéticos de interesse são opacos para os raios X;
- os raios X permitem uma resolução em q com qualidade e precisão muito melhor;
- é possível investigar amostras pequenas, de dimensões de submilímetros, o que não é possível

com os neutrons devido a sua baixa seção de choque;

- o espalhamento elástico é sensível ao elemento químico e, portanto, permite por em evidência a estrutura local, além da estrutura global;
- o espalhamento magnético permite o estudo de superfícies e interfaces magnéticas.

A figura 15 mostra resultados do esplhamento de raios X para o Ho. O Ho possui uma estrutura hcp com dois planos por célula unitária e um momento magnético de $10 \mu_B/$ átomo. Na temperatura de aproximadamente 1311 K aparece um ordenamento magnético. Há a formação de um ordenamento antiferromagnético espiral. Os momentos magnéticos médios são antiferromagnéticos alinhados com os planos mas alinhado com os planos mas rodam de plano para plano de $50^{\circ}/plano$ a T_N variando para $30^{\circ}/plano$ próximo de T_C . $T_C (\approx 20 K)$ é a temperatura de transição de primeira ordem para uma ordem com estrutura espiral cônica ferromagnética ao longo da direção c. Os dados experimentais mostram o pico magnético helical do Ho variando com a temperatura ao mesmo tempo que diminuem de intensidade a medida que a temperatura aproxima-se de T_N .



Figure 15: Espalhamento de raios X para a fase magnética helical do Ho. Ref. 28.

References

- P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 2000.
- [2] M.P. Mader, Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [3] B.K. Vainshtein, Fundamentals of Crystals: symmetry and Methods of Structural Crystallography, vol. 1 de Modern Crystallography, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [4] J. Als-Nielsen e Des McMorrow, Elements of Modern X-Ray Physics, John Wiley & Sons, 2001.
- [5] V.K. Pecharsky e P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer-Verlag, 2005.
- [6] J.-P. Hansen e I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids, Academic Press, 2a. ed., 2005.
- M.S. Daw e M.I. Baskes, Phys. Rev. Letters 50 1285 (1983) e M.S. Daw e M.I. Baskes, Phys. Rev. B 29 6443 (1984).
- [8] S.M. Foiles, Application of the embbeded-atom method to liquid transition metals, Phys. Rev. B32, 3409 (1985).
- [9] Murray S. Daw, Stephen M. Foiles e Michael I. Baskes, The embedded-atom method: a review of theory and applications, Materials Science Reports 9 251-310 (1993).
- [10] J. Lu e J.A. Szpunar, Applications of the embedded-aatom method to glass formation and crystallization of liquid and glass transition-metal nickel, Phil. Mag. A 75, 1057 (1997).
- [11] Y. Waseda and M. Ohtani, Static Structure of Liquid Noble and Transition Metals by X-Ray Diffraction, Phys. Status Solidi B 62, 535 (1974).
- [12] Z. Lin e L. Zhigilei, Time-resolved diffraction profiles and atomic dynamics in shortpulse laser-induced structural transformatins: Molecular dynamics study, Phys. Rev. B 73, 184113 (2006).
- [13] D.S. Ivanov e L.V. Zhigilei, Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films, Phys. Rev. B 68, 064114 (2003).

- [14] J.R. Dwyer et al., Experimental basics for femtosecond electron diffraction studies, J. of Modern Optics 54, 923 (2007).
- [15] P.G. de Gennes e J. Prost, The Physics of Liquid Crystals, Claredon Press, Oxford, 2nd ed. 1995.
- [16] M.J. Stephen e J.P. Straley, *Physics of liquid crystals*, Rev. Mod. Phys. 46, 617 (1974).
- [17] A. Yu. Grosberg e A.R. Khokhlov, Giant Molecules, Academic Press, 1997.
- [18]
- [19] D. Levine e P.J. Steinhardt, Quasicrystals: A new class of ordered structures, Phys. Rev. Letters 53, 2477 (1984).
- [20] M. Gardner, Extraordinary nonperiodic ting that enriches the theory of tiles, Scientific American 236, 110 (1977).
- [21] Luca Bindi, Paul J. Steinhardt, Nan Yao e Peter J. Lu, Natural Quasecrystals, Science 324, 1306 (2009).o
- [22] S. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin, e B.W. Ninham, The Language of shape: the role of curvature in condensed matter, physics, chemistry and biology, Elsevier, 1997.
- [23] B. Shevitski, Structure properties of graphene and nanotubes (2010).
- [24] Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth e S. Roth, The structure of suspended graphene, Nature 446, 60 (2007).
- [25] J. Meija, Goldberg Variations Challenge, Anal. Bioanal. Chem. 385, 6 (2006).
- [26] T. Egami e S.J.L. Billinge, Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials, Pergamon, 2003.
- [27] S. Saito, Quantum Theories for Carbon Nanotubes, em Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene, S. Saito e A. Zettl (eds. do volume), Concepts of Condensed Matter Science, E. Burstein, M.L. Cohen, D.L. Mills, e P.J. Stiles (eds. da série), Elsevier, 2008.
- [28] D. Gibbs, D.E. Moncton, K.L. D'Amico, J. Bohr, e B.H. Grier, Magnetic X-Ray Scattering Studies of Holmium Using Synchrotron Radiation, Phys. Rev. Lett. 55, 234 (1985).