



QUASE-CRISTAIS E NÚMEROS METÁLICOS

FÁTIMA VINAGRE

ESCOLA SECUNDÁRIA DA AZAMBUJA

mfatimavinagre@gmail.com

Os quase-cristais apresentam simetrias de rotação impossíveis em cristalografia que estão associadas aos números metálicos. Os seus átomos distam uns dos outros de modo diferente, embora permitam gerar padrões regulares não repetitivos. Com vista à apresentação de algumas aplicações dos números metálicos em estruturas dos quase-cristais, evidenciam-se previamente alguns resultados inerentes aos números metálicos e estabelece-se sinteticamente uma classificação dos grupos cristalográficos tridimensionais, seguida de uma caracterização das estruturas dos quase-cristais.

INTRODUÇÃO

A família de números metálicos é formada pelas raízes positivas de equações quadráticas da forma $x^2 - px - 1 = 0$, onde $p, q \in \mathbb{N}$. Um dos seus elementos mais importantes é o número de ouro, ϕ , mas contém outros seus parentes de reconhecido valor, como é o caso dos números de prata, bronze, cobre, níquel e platina, entre outros. Podendo ser escritos através de frações contínuas e estreitamente relacionados com as sucessões generalizadas de Fibonacci, estão na base dos quase-cristais.

Os quase-cristais apresentam a existência de simetrias de rotação de ordem 5, 8, 10 ou 12, que estão associadas aos números metálicos, consideradas, até às últimas três décadas, impossíveis em cristalografia, porque conduzem a distâncias desiguais entre os átomos, apesar de gerarem um padrão regular, não repetitivo, violando o que estava estabelecido nos padrões cristalinos que se repetem até ao infinito iguais a si próprios.

NÚMEROS METÁLICOS

Em 1995, a argentina Vera W. Spinadel (nascida em 1929) definiu os números metálicos como sendo o conjunto dos números que resultam das raízes positivas de equações da forma $x^2 - px - 1 = 0$, onde $p, q \in \mathbb{N}$.

Como, para todo o $p, q \in \mathbb{N}$, $p^2 + 4q > 0$ a equação tem sempre duas raízes reais $x = (p \pm \sqrt{p^2 + 4q})/2$. Além disso, como $p, q \in \mathbb{N}$, $p^2 + 4q > p^2$, tem-se que $x = (p - \sqrt{p^2 + 4q})/2$ é a raiz negativa da equação e $x = (p + \sqrt{p^2 + 4q})/2$ a raiz positiva. Assim, podemos afirmar que para qualquer $p, q \in \mathbb{N}$, $x^2 - px - q = 0$ tem uma única raiz positiva, ou seja, dá origem a um único número metálico $x = (p + \sqrt{p^2 + 4q})/2$. Represente-se esse número metálico por $\sigma_{p,q}$ e o conjunto formado por todos esses números metálicos por M , isto é,

$$M = \left\{ \sigma_{p,q} : \sigma_{p,q} = \frac{p + \sqrt{p^2 + 4q}}{2}, p, q \in \mathbb{N} \right\}.$$

Alguns dos elementos de M têm nomes de metais, entre os quais se encontram o mais famoso de todos eles, o número de ouro, ϕ , que é obtido quando $p = 1$ e $q = 1$, ou seja, $\phi = \sigma_{1,1} = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$, e os outros seus parentes, também conhecidos, como é o caso dos números de prata, de bronze, de cobre, de níquel e de platina, sendo estes obtidos quando se concretizam e da seguinte forma, respetivamente:

$$p=2 \text{ e } q=1, p=3 \text{ e } q=1, p=1 \text{ e } q=2, p=1 \text{ e } q=3 \text{ e } p=2 \text{ e } q=2.$$

Os seus valores exatos e aproximados a 8 c.d. podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1.

p	q	Símbolo	Nome Número	Valor exato	Valor aproximado (com 8 c.d.)
1	1	$\phi = \sigma_{1,1}$	Número de ouro	$\frac{1 + \sqrt{5}}{2}$	1,61803399
2	1	$\sigma_{Ag} = \sigma_{2,1}$	Número de prata	$1 + \sqrt{2}$	2,41421356
3	1	$\sigma_{Br} = \sigma_{3,1}$	Número de bronze	$\frac{3 + \sqrt{13}}{2}$	3,30277564
1	2	$\sigma_{Cu} = \sigma_{1,2}$	Número de cobre	2	2
1	3	$\sigma_{Ni} = \sigma_{1,3}$	Número de níquel	$\frac{1 + \sqrt{13}}{2}$	2,30277564
2	2	$\sigma_{Pt} = \sigma_{2,2}$	Número de platina	$1 + \sqrt{3}$	2,73205081

Analisando mais atentamente a tabela anterior, pode observar-se que existem números metálicos que são números naturais. Vejamos de seguida quando tal acontece.

Decorre da definição de número metálico que $\sigma_{p,q}$ é natural, se $p^2 + 4q$ for um quadrado perfeito e $p + \sqrt{p^2 + 4q}$ for um múltiplo de 2. Fixando o valor de p e variando o valor de q na expressão $p + \sqrt{p^2 + 4q}$, determina-se para cada valor fixo de p , o termo geral, q_n , com $n \in \mathbb{N}$ da sequência dos valores de q para os quais $p^2 + 4q$ é um quadrado perfeito e $p + \sqrt{p^2 + 4q}$ um múltiplo de 2. Terá de ser

$$\sigma_{p,q_n} = \frac{p + \sqrt{p^2 + 4q_n}}{2} = \frac{p + \sqrt{(p + 2n)^2}}{2},$$

ou seja, $q_n = n(n + p)$. Podemos, então, afirmar que todo o número metálico natural é superior a 1 e pode ser escrito na forma $\sigma_{p,n(n+p)} = p + n$, com $n, p \in \mathbb{N}$.

Note-se que (ver Tabela 2), para cada número metálico natural m existem $m - 1$ números metálicos naturais iguais a m sendo estes $\sigma_{1,m(m-1)}$, $\sigma_{2,m(m-2)}$, $\sigma_{3,m(m-3)}$, $\sigma_{4,m(m-4)}$, ..., $\sigma_{m-1,m}$. Se para todo o número metálico natural m retirarmos os $m - 1$ números metálicos naturais iguais a si próprio, é possível formar um subconjunto de M , com os números metálicos naturais distintos, sendo este o conjunto

$$\left\{ \sigma_{p,n(n+p)} : \sigma_{p,n(n+p)} = p + 1, p \in \mathbb{N} \right\}.$$

Verifique-se de seguida se existem números metálicos $\sigma_{p,q}$ que sejam racionais não naturais. Note-se que se $p^2 + 4q$ não for um quadrado perfeito, a sua raiz quadrada é um número irracional (deixa-se a prova a cuidado do leitor) e, como tal, $\sigma_{p,q}$ também é. No caso de $p^2 + 4q$ ser um quadrado perfeito, o número metálico só poderia ser racional não natural caso $p + \sqrt{p^2 + 4q_n}$ fosse ímpar. Mas tal situação nunca ocorre, pois, para que isso acontecesse, a paridade de p e $\sqrt{p^2 + 4q}$ teria de ser distinta. De facto,

se p for ímpar, $p^2 + 4q$ também é ímpar, o mesmo acontecendo com a sua raiz quadrada. Pode então concluir-se que todo o número metálico é um número irracional ou um natural superior a 1.

Vejamos agora a relação entre números metálicos e frações contínuas periódicas. É conhecido que todo o número real pode ser representado por uma fração contínua. De facto, considerando $[x]$ como sendo o único inteiro tal que $[x] \leq x < [x] + 1$ e definindo recursivamente, $\alpha_0 = x$, $a_n = [\alpha_n]$ e, se $\alpha_n \notin \mathbb{Z}$, $\alpha_{n+1} = \frac{1}{\alpha_n - a_n}$, para todo $n \in \mathbb{N}$, tem-se que x pode ser representado do seguinte modo: se, para algum n , $\alpha_n = a_n$, então

$$x = \alpha_0 = a_0 + \frac{1}{a_1 + \frac{1}{a_2 + \frac{1}{\ddots + \frac{1}{a_n}}}}$$

caso contrário,

$$x = \alpha_0 = a_0 + \frac{1}{a_1 + \frac{1}{a_2 + \frac{1}{\ddots}}}$$

Quando para $n \in \mathbb{N}$ e $k \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$, $a_{n+k} = \alpha_n$, a fração contínua diz-se periódica e representa-se por $[a_0; a_1, a_2, \dots, a_{n-1}, \overline{a_n, \dots, a_{n+k-1}}]$. Repare-se que

$$\alpha_{n+1} = \frac{1}{\alpha_n - a_n} \Leftrightarrow \alpha_n = a_n + \frac{1}{\alpha_{n+1}}.$$

Considere-se $x = [a_0; a_1, a_2, \dots]$ um número metálico e $\frac{p_n}{q_n}$, com $p_n \in \mathbb{Z}$, $q_n \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$, primos entre si, a n -ésima reduzida ou convergente da fração contínua de x , isto é,

$$\frac{p_n}{q_n} = [a_0; a_1, a_2, \dots, a_n], \quad n \geq 0.$$

Tabela 2.

p	$(q_n)_{n \in \mathbb{N}}$	$\{\sigma_{p,q_n} : p, n \in \mathbb{N} \wedge q_n = n(n + p)\}$
1	2, 6, 12, 20, 30, ...	$\{\sigma_{1,2}, \sigma_{1,6}, \sigma_{1,12}, \sigma_{1,20}, \sigma_{1,30}, \dots\} = \{2, 3, 4, 5, 6, \dots\}$
2	3, 8, 15, 24, ...	$\{\sigma_{2,3}, \sigma_{2,8}, \sigma_{2,15}, \sigma_{2,24}, \dots\} = \{3, 4, 5, 6, \dots\}$
3	4, 10, 18, ...	$\{\sigma_{3,4}, \sigma_{3,10}, \sigma_{3,18}, \dots\} = \{4, 5, 6, \dots\}$
\vdots	\vdots	\vdots
k	$k + 1, 4 + 2k, 9 + 3k, 16 + 4k, \dots$	$\{\sigma_{k,k+1}, \sigma_{k,4+2k}, \sigma_{k,9+3k}, \sigma_{k,16+4k}, \dots\} = \{k + 1, k + 2, k + 3, k + 4, \dots\}$
\vdots	\vdots	\vdots

Em [5] demonstra-se ainda que x é o limite das convergentes $\left\{ \frac{p_n}{q_n} \right\}$.

A título de exemplo, vejamos como se representam os números de ouro e de níquel segundo frações contínuas periódicas e, de seguida, vejamos como é que estes se relacionam com as sucessões generalizadas de Fibonacci secundárias (adiante designadas apenas por sucessões generalizadas de Fibonacci).

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1 + \frac{1}{\frac{1 + \sqrt{5}}{2}} = 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{1 + \sqrt{5}}{2}}} \\ &= 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{1 + \sqrt{5}}{2}}}} = \dots = [1; 1, 1, \dots] = [\overline{1}] \\ \sigma_{Ni} &= \frac{1 + \sqrt{13}}{2} = \frac{1 + \sqrt{13} + 3 - 3}{2} = 2 + \frac{\sqrt{13} - 3}{2} \\ &= 2 + \frac{1}{\frac{2}{\sqrt{13} - 3}} = 2 + \frac{1}{\frac{2(3 + \sqrt{13})}{4}} \\ &= 2 + \frac{1}{\frac{3 + \sqrt{13}}{2}} = 2 + \frac{1}{\frac{3 + \sqrt{13} + 3 - 3}{2}} = 2 + \frac{1}{3 + \frac{\sqrt{13} - 3}{2}} \\ &= 2 + \frac{1}{3 + \frac{1}{\frac{2}{\sqrt{13} + 3}}} = \dots = [2; \overline{3}] \end{aligned}$$

É sobejamente conhecido que o número de ouro está intimamente relacionado com a sucessão de Fibonacci (secundária), mas Vera Spinadel provou (em [1], [6] e [7]) que todos os números metálicos são limites de sucessões formadas pelos quocientes de termos consecutivos de sucessões generalizadas de Fibonacci[†], isto é, são limites de sucessões tais que cada termo é igual a uma combinação linear de escalares naturais dos dois últimos termos que o antecedem, sendo os dois primeiros iguais a a e b , respetivamente, ou seja, sucessões $(G_n)_{n \in \mathbb{N}}$ que satisfazem $G_1 = a$, $G_2 = b$ e para todo $n \in \mathbb{N}$, $G_{n+2} = pG_{n+1} + qG_n$, com $p, q \in \mathbb{N}$. Mais concretamente, demonstrou que para todo

$$n \in \mathbb{N}, \sigma_{p,q} = \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{G_{n+1}}{G_n} \text{ com } p, q \in \mathbb{N}.$$

Quando tomamos $a = b = p = q = 1$, a sucessão designa-se, usualmente, por sucessão de Fibonacci. Se $a = b = q = 1$ e $p = 2$ designamo-la por sucessão de Pell.

Repare-se que todos os termos de uma sucessão generalizada de Fibonacci satisfazem para $p, q \in \mathbb{N}$,

$$G_{n+2} = pG_{n+1} + qG_n \Leftrightarrow \frac{G_{n+2}}{G_{n+1}} = p + \frac{q}{\frac{G_{n+1}}{G_n}}.$$

Pelo que, se considerarmos uma nova sucessão formada pelos quocientes de termos consecutivos da sucessão de Fibonacci, $\frac{1}{1}, \frac{2}{1}, \frac{3}{2}, \frac{5}{3}, \dots$, esta converge para o número de ouro, uma vez que é formada por quocientes de números primos entre si que satisfazem,

$$\begin{aligned} \frac{G_{n+2}}{G_{n+1}} &= \frac{G_{n+1} + G_n}{G_{n+1}} = 1 + \frac{G_n}{G_{n+1}} \\ &= 1 + \frac{1}{\frac{G_{n+1}}{G_n}} = 1 + \frac{1}{\frac{G_n + G_{n-1}}{G_n}} = 1 + \frac{1}{1 + \frac{G_{n-1}}{G_n}} \\ &= 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{G_n}{G_{n-1}}}} = \dots = [1; 1, \dots] \end{aligned}$$

e, como $\lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{G_{n+2}}{G_{n+1}}$ existe e é igual a um número real x , aplicando limites em ambos os membros da equação, vem

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{G_{n+2}}{G_{n+1}} = [\overline{1}] \Leftrightarrow \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{G_{n+2}}{G_{n+1}} = \phi.$$

De modo semelhante, se considerarmos a sucessão dos quocientes dos termos consecutivos da sucessão de Pell, esta converge para o número de prata.

A convergência para outros números metálicos acontece quando consideramos sucessões de quocientes dos termos consecutivos de outras sucessões generalizadas de Fibonacci.

Curiosamente, as sucessões generalizadas de Fibonacci que estão baseadas nos elementos desta família satisfazem propriedades aditivas e são progressões geométricas.

Efetivamente, se construirmos progressões geométricas de razão igual a um número metálico $\sigma_{p,q}$ da forma

$$\dots, \frac{1}{\sigma_{p,q}^2}, \frac{1}{\sigma_{p,q}}, 1, \sigma_{p,q}, \sigma_{p,q}^2, \sigma_{p,q}^3, \dots,$$

estas progressões também são sucessões generalizadas de Fibonacci que satisfazem para todo o $n \in \mathbb{N}$, $G_{n+2} = pG_{n+1} + qG_n$.

Considere-se, por exemplo, a progressão geométrica $(G_n)_{n \in \mathbb{N}}$

$$1, \sigma_{p,q}, \sigma_{p,q}^2, \sigma_{p,q}^3, \dots$$

[†]Quando cada termo é uma combinação linear dos três últimos termos que o antecedem, designa-se sucessão generalizada de Fibonacci ternária.

Verifica-se, para todo o $n \in \mathbb{N}$,

$$\begin{aligned} pG_{n+1} + qG_n &= p\sigma_{p,q}^n + q\sigma_{p,q}^{n-1} = p\sigma_{p,q}^n + q\frac{\sigma_{p,q}^n}{\sigma_{p,q}} \\ &= \sigma_{p,q}^n \left(p + \frac{q}{\sigma_{p,q}} \right) = \sigma_{p,q}^{n-1} (p\sigma_{p,q} + q) \\ &= \sigma_{p,q}^{n-1} \sigma_{p,q}^2 = \sigma_{p,q}^{n+1} = G_{n+2}. \end{aligned}$$

Esta característica faz com que os números metálicos estejam diretamente relacionados com vários sistemas de proporções utilizados em desenho e construções que vão desde a civilização romana até à atualidade ([3], [4] e [7]).

QUASE-CRISTAIS

A existência de quase-cristais apenas foi aceite convincentemente pela comunidade científica em 2011, com a atribuição do Prémio Nobel da Química ao israelita Daniel Shechtman, do Instituto Technion, em Haifa, Israel, cuja descoberta foi de tal modo importante que implicou a reformulação do conceito de cristal.

Os quase-cristais apresentam a existência de simetrias de rotação de ordem 5, 8, 10 ou 12, consideradas, até então, impossíveis em cristalografia, porque conduziriam a distâncias desiguais entre os átomos, gerando um padrão regular, mas não repetitivo, violando o que estava estabelecido, que padrões cristalinos se repetem até ao infinito iguais a si próprios.

Tais simetrias encontram-se associadas aos números metálicos ([1] e [5]).

A designação de quase-cristais deve-se ao facto de ser um sólido com um espectro de difração essencialmente discreto, como os cristais, mas com uma estrutura aperiódica.

De todas as substâncias naturais no estado sólido, a matéria cristalina é a mais comum. Esta substância reflete a existência de uma estrutura reticular, onde um dado ponto ou nó tem os seus homólogos distribuídos por meio de translações formando os vértices de um poliedro que se repete infinitamente nas três direções do espaço euclidiano, de modo a preencher o espaço cristalino, constituindo uma rede tridimensional ([8]).

Em meados do século XIX, A. Bravais estudou as diferentes maneiras de se arranjar pontos geométricos de forma periódica no espaço tridimensional, dando origem ao que hoje se conhece como redes de Bravais. Estas consistem num conjunto infinito de pontos com arranjo e orientação que parecem exatamente os mesmos quando vistos de qualquer ponto da rede, ou seja, todos os pontos cujas posições R têm a forma $R = n_1v_1 + n_2v_2 + n_3v_3$,

onde v_1, v_2 e v_3 são vetores² não coplanares e n_1, n_2 e n_3 são inteiros.

Como consequência desta definição, diz-se que cada vetor da rede, R , está associado a uma simetria de translação, \mathcal{T}_R que transforma a rede nela mesma.

Contudo, as redes de Bravais podem ter outras simetrias, mais concretamente, simetrias pontuais, isto é, simetrias que deixam, pelo menos, um ponto da rede invariante.

Em [3], prova-se que toda e qualquer simetria que transforma a rede nela mesma e deixa fixo apenas um ponto do espaço euclidiano apenas pode ser resultante de rotações³ com eixos que passam por esse ponto ou reflexões rotatórias⁴ em que o eixo de rotação e o plano de reflexão passam ambos pelo ponto.

Os cristais, do ponto de vista matemático, encontram-se classificados em classes de cristais ou holoédricas⁵ que assentam em redes de Bravais. Estas classes são grupos que se caracterizam pelo facto de existir em cada um deles, pelo menos, um cristal cujo holoédrio⁶ está nesse grupo, sendo conhecidas por classes tricíclica, monocíclica, ortorrômbica, tetragonal, hexagonal, trigonal (ou romboédrica) e cúbica, devendo-se os seus nomes às designações usuais dos cristais.

Em termos físicos, os cristais são conjuntos de átomos que formam sólidos ordenados, nos quais as unidades de repetição estão arranjadas de forma periódica numa rede de Bravais subjacente. Quanto à estrutura cristalina, esta é definida por uma rede de Bravais e um conjunto de posições de um ou mais tipos de átomos, pelo que nos permite ter mais informação do que apenas aquela que a rede de Bravais nos dá, uma vez que acresce a informação sobre as posições ocupadas por cada átomo.

Cada uma das sete classes de cristais é formada pelos cristais mais simples⁷ que se designam por cristais primitivos, os quais têm como relações para os comprimentos dos seus geradores e para as amplitudes dos ângulos entre os seus geradores aqueles que se encontram na Tabela 3 ([3]).

Existem ainda mais sete cristais não primitivos que têm por base três relações baseadas nos geradores dos cristais primitivos, isto é, que têm por base três relações entre os geradores dos reticulados primitivos.

Assim, considerando e $\mathcal{T}_1, \mathcal{T}_2$, e \mathcal{T}_3 os geradores de um cristal e que cada célula primitiva⁸ é uma célula unitária⁹ obtêm-se mais sete novos cristais não primitivos, designados de:

(1) Corpo-centrado se, nas classes ortorrômbica, tetrago-

Tabela 3.

Classes de cristais	Holoédro	Relações para os comprimentos de geradores	Relações para os ângulos entre geradores
tricíclica	$\mathcal{C}_1 \cup \mathcal{C}_1 I_x$	a, b, c distintos	α, β, γ distintos
monocíclica	$\mathcal{C}_2 \cup \mathcal{C}_2 I_x$	a, b, c distintos	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
ortorrômbica	$\mathcal{D}_2 \cup \mathcal{D}_2 I_x$	a, b, c distintos	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$\mathcal{D}_4 \cup \mathcal{D}_4 I_x$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal	$\mathcal{D}_6 \cup \mathcal{D}_6 I_x$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
trigonal	$\mathcal{D}_3 \cup \mathcal{D}_3 I_x$	$a = b = c$	$90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$
cúbica	$\mathcal{O} \cup \mathcal{O} I_x$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

nal e cúbica, o cristal é gerado pelos vetores associados às translações: \mathcal{T}_1 , \mathcal{T}_2 e $\frac{1}{2}(\mathcal{T}_1\mathcal{T}_2\mathcal{T}_3)$.

- (2) Face-centrado se, nas classes cúbica e ortorrômbica, o cristal é gerado pelos vetores associados às translações: $\frac{1}{2}(\mathcal{T}_2\mathcal{T}_3)$, $\frac{1}{2}(\mathcal{T}_3\mathcal{T}_1)$ e $\frac{1}{2}(\mathcal{T}_1\mathcal{T}_2)$.
- (3) Base-centrado se, nas classes monocíclica e ortorrômbica, o cristal é gerado pelos vetores associados às translações: \mathcal{T}_2 , \mathcal{T}_3 e $\frac{1}{2}(\mathcal{T}_1\mathcal{T}_2)$.

Tais cristais, que se ilustram na figura 1, na página seguinte, são conhecidos por reticulados de Bravais.

A partir das sete classes de cristais, estabelece-se uma classificação dos reticulados tridimensionais de forma a determinar-se o maior subgrupo de isometrias de \mathbb{R}^3 , munido com a operação de composição que deixa invariante um reticulado que tem um ponto fixo.

Tal classificação conduz-nos à existência de 32 grupos, os quais são designados por grupos cristalográficos pontuais, que nos permitem, então, classificar os grupos de reticulados tridimensionais.

Os grupos cristalográficos pontuais são gerados por rotações de ordem 2, 3, 4 e 6 e simetrias de reflexão rotatória em que a parte rotacional tem ordem 1, 2, 3, 4 ou 6 (encontra-se demonstrado em [3]).

Quando se entra em linha de conta com as translações, estes grupos cristalográficos pontuais dão origem a 230 grupos cristalográficos tridimensionais (ou 219 grupos caso se considere apenas o grupo de isometrias que preservam a orientação), nos quais se enquadra qualquer cristal.

Na realidade, nem todos os sólidos apresentam a periodicidade patente nas redes de Bravais. Uma consequência desta periodicidade é a propriedade de ordem de lon-

go alcance, isto é, conhecendo-se a posição de um átomo da rede, podemos determinar com exatidão a posição de um outro átomo qualquer, mesmo que este esteja bastante distante do primeiro. Alguns sólidos não possuem esta propriedade e, portanto, são designados de desordenados. Há ainda materiais que exibem um certo tipo de ordem de longo alcance, mas não são periódicos, os quais designamos de quase-cristais.

Acabámos de ver que nos cristais quer as rotações quer as partes rotacionais das reflexões rotatórias têm ordem 1, 2, 3, 4 ou 6, pelo que os ângulos de rotação têm amplitude

$$\left(\frac{360^\circ}{n}\right), \text{ com } n = 1, 2, 3, 4 \text{ ou } 6.$$

Simetrias de rotação segundo ângulos, como por exemplo, de 72° são, então, incompatíveis com a periodicidade cristalina, uma vez que não é possível preencher o espaço euclidiano com os sólidos platónicos dodecaé-

² Designados de vetores primitivos da rede.

³ Isometrias que preservam a orientação, isto é, isometrias diretas.

⁴ Uma reflexão rotatória é uma isometria indireta (isto é, que não preserva a orientação) que consiste no produto de uma rotação em torno de uma reta (eixo de rotação) por uma reflexão num plano perpendicular a essa reta. Um caso particular de uma reflexão rotatória é uma inversão num ponto.

⁵ Designadas em cristalografia por sistemas cristalinos.

⁶ Define-se holoédro de um reticulado como um subconjunto de isometrias do espaço euclidiano que torna invariante o reticulado.

⁷ Correspondem aos sete reticulados primitivos.

⁸ Uma célula primitiva de grupo reticular tridimensional é um poliedro com grupo de isometrias no grupo holoedral.

⁹ As arestas do poliedro têm comprimento 1.

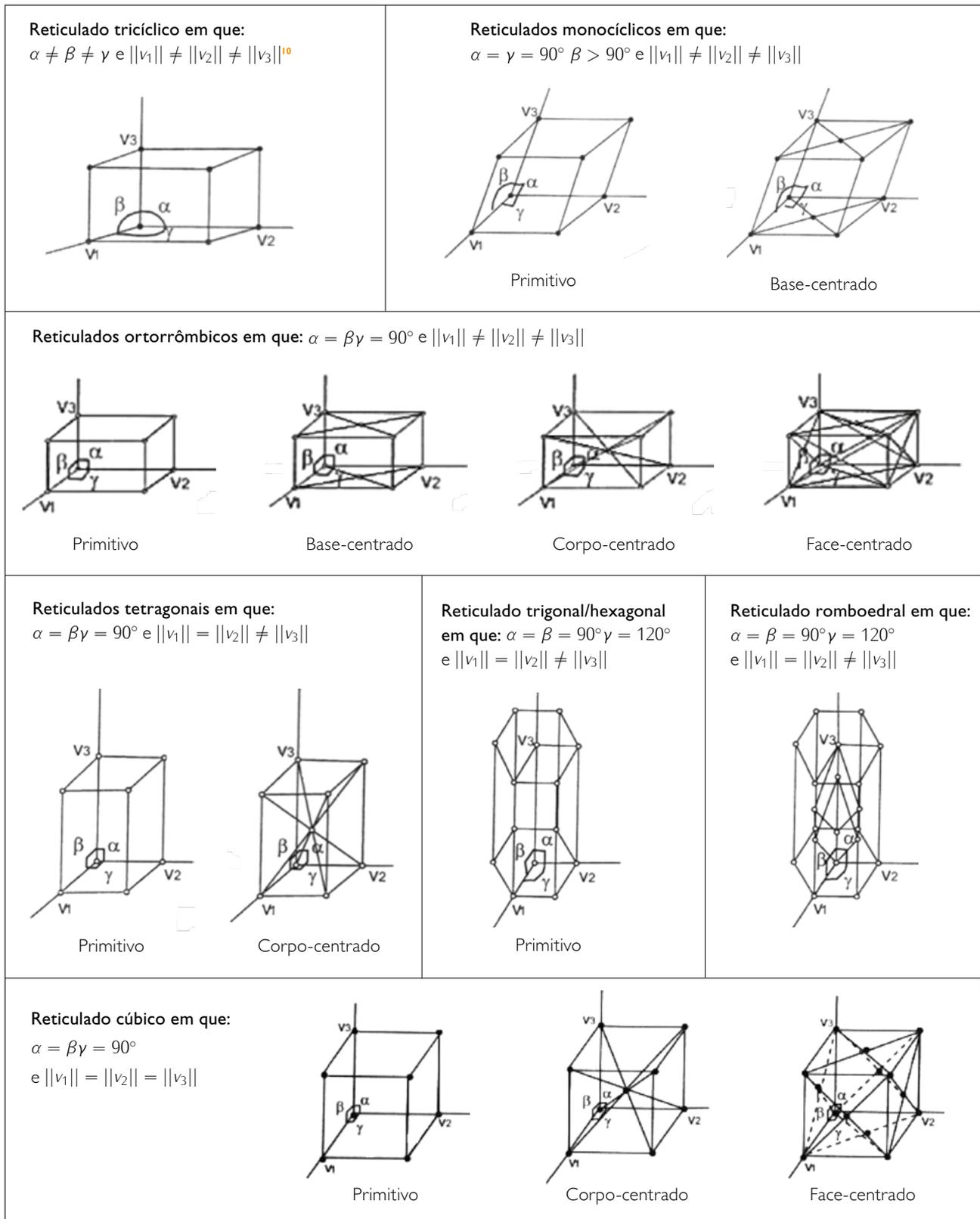


Figura 1¹¹. Os 14 reticulados de Bravais.

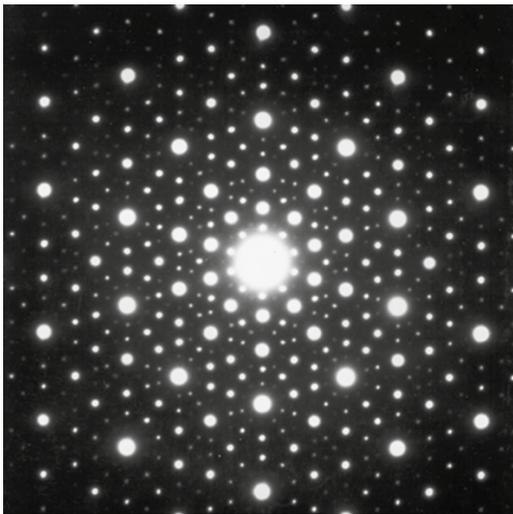


Figura 2.¹² Padrão¹³ de difração do elétron que mostra a simetria de ordem 5 obtida a partir do sólido quase-cristal Al-Cu-Fe.

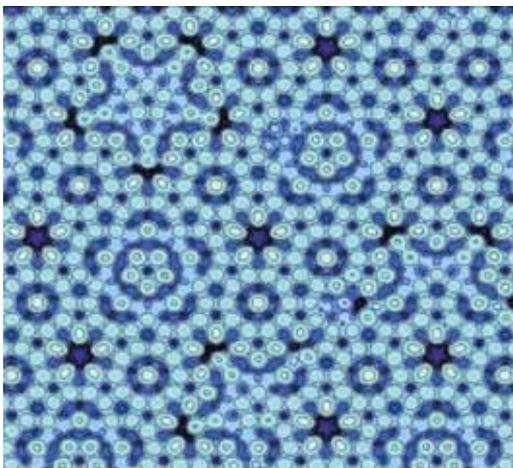


Figura 3.¹⁴ Modelo atômico de um quase-cristal Ag-Al.

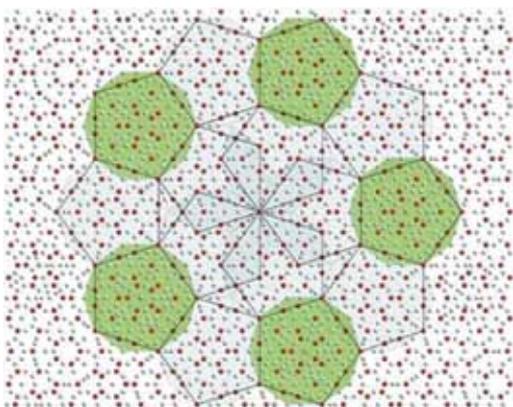


Figura 4.¹⁵ Secção do quase-cristal formado pela liga Al-Ni-Co.

dricos ou icosaédricos, pois estes apresentam simetrias de rotação de 72° , ou seja, simetrias de rotação de ordem 5.

A descoberta de Schechtman, Blech, Gratias e Cahn (em [10] e [11]), em 1984, surpreendeu toda a comunidade quando demonstraram, por difração de elétrons, que certas ligas de alumínio (Al) e manganês (Mn), quando rapidamente resfriadas a partir do estado líquido, formavam sólidos que combinavam simetrias de rotação de ordem 5 no espectro de difração com a ordem orientacional de longo alcance, significando que as diversas unidades que compõem o sólido estavam todas orientadas da mesma forma.

Schechtman e os seus colaboradores tinham acabado de demonstrar a existência de simetrias de ordem 5 em materiais que aparentemente tinham algumas propriedades do sistema cristalino, como a ordem orientacional de longo alcance, mas que não tinham outras, tais como a periodicidade.

Observe-se a figura 2 que exemplifica o tipo de padrão de difração encontrado por Schechtman e os seus colaboradores.

Seria de esperar que pudesse estar envolvido o número de ouro, já que este está intimamente ligado à geometria pentagonal e, de facto, os esquemas de difração que foram efetuados por Schechtman continham representações de planos que formavam ângulos com a horizontal igual ao número de ouro, ϕ .

Desde então, têm vindo a ser descobertos outros materiais, com base em outros números metálicos, que contêm outras simetrias proibidas em cristalografia, como são exemplos os números de prata σ_{Ag} e de Sutil, ϕ^3 , que estão relacionados com as simetrias octogonais, de ordem 8, e com as simetrias dodecagonais, de ordem 12, respetivamente.

Os quase-cristais são substâncias que se configuram com esquemas de difração que evidenciam simetrias de rotação de ordem 5, 8, 10 ou 12.

¹⁰ $\|v_i\|$ representa o comprimento do vetor v_i com $i = 1, 2$ e 3.

¹¹ Referenciada em [3]

¹² <http://www.scienceinschool.org/pt/2012/issue24/crystals> (Consultado em 20/05/2016)

¹³ Este padrão convenceu os cientistas da existência de quase-cristais.

¹⁴ <https://pt.wikipedia.org/wiki/Quase-cristal> (Consultado em 20/05/2016)

¹⁵ <http://quimicaeshow2.blogspot.pt/2011/10/quasicristais-premio-nobel-de-quimica.html> (Consultado em 20/5/2016)

NÚMEROS METÁLICOS NOS QUASE-CRISTAIS

Algumas versões unidimensionais dos quase-cristais, embora não apresentem simetrias de rotação, ilustram a possibilidade de um sistema ter um certo tipo de ordem, apesar de ser aperiódico.

Vários protótipos unidimensionais de quase-cristais são modelados através de sucessões definidas por recorrência, em que cada um dos seus termos são cadeias formadas pelos símbolos¹⁶ ou átomos A e B e cuja justaposição destes segue a seguinte recorrência:

$$S_1 = B, S_2 = A \text{ e para todo natural } n > 2, S_{n+1} = S_n^p S_{n-1}^q, \text{ com } p, q \in \mathbb{N} \text{ e}$$

em que S_n^p representa p repetições adjacentes a S_n e S_{n-1}^q representa q repetições adjacentes a S_{n-1} .

Observe-se que a sucessão $(S_n)_{n \in \mathbb{N}}$ não é periódica, uma vez que não existe uma ordem k , para todo $n \geq 1$, que satisfaça $S_{n+k} = S_n$. No entanto, existe uma certa ordem na forma como estão justapostos os A's e os B's, uma vez que decorrem da aplicação da expressão do termo geral da sucessão.

Pensando no comprimento de cada cadeia S_i , com $i \in \mathbb{N}$, que consiste no número natural que designa a quantidade de símbolos que a compõem e representando-o por $|S_i|$, constrói-se uma nova sucessão $(F_n)_{n \in \mathbb{N}}$ de comprimentos das cadeias S_i da seguinte forma:

$$F_1 = |S_1| = 1, F_2 = |S_2| = 1 \text{ e para todo natural } n > 2, F_{n+1} = |S_{n+1}| = |S_n^p S_{n-1}^q|,$$

com p e q naturais e em que S_n^p representa p repetições adjacentes a S_n e S_{n-1}^q representa q repetições adjacentes a S_{n-1} .

Repare-se que $(F_n)_{n \in \mathbb{N}}$ é uma sucessão generalizada de Fibonacci, em que os dois primeiros termos são 1 e para todo $n > 2$ satisfaz

$$F_{n+1} = |S_n^p S_{n-1}^q| = |S_n^p| + |S_{n-1}^q| \\ = p|S_n| + q|S_{n-1}| = pF_n + qF_{n-1}.$$

Portanto, tendo em conta que todos os números metálicos são limites de sucessões formadas pelos quocientes de termos consecutivos de sucessões generalizadas de Fibonacci (conforme foi visto na secção 2) estão reunidas as condições para podermos afirmar que a sucessão dos quocientes de termos consecutivos de $(F_n)_{n \in \mathbb{N}}$ converge para o número metálico $\sigma_{p,q}$, com $p, q \in \mathbb{N}$ ou seja, que os quocientes de comprimentos consecutivos das cadeias geradas por dois átomos num destes protótipos de quase-cristal unidimensional tendem para o número metálico $\sigma_{p,q}$.

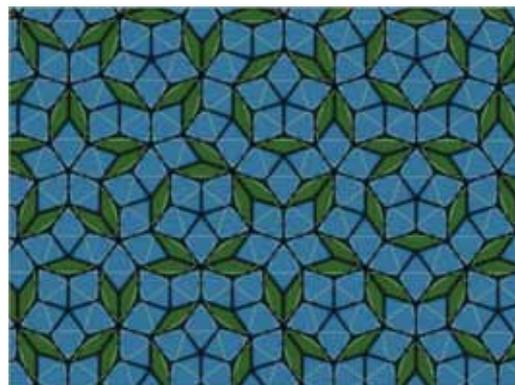


Figura 5.¹⁸ A telha de Penrose.

A nível bidimensional, existem vários exemplos de quase-cristais.

A existência destes na arquitetura islâmica é frequente e alguns deles remontam ao séc. XV, mas somente a partir de 1974, com o matemático e físico inglês Roger Penrose é que se começou a ter consciência da sua existência através do estudo por ele efetuado aos arranjos geométricos de quase-cristais e à forma de pavimentar o plano com estruturas quase-periódicas, utilizando, por exemplo, a telha¹⁷ representada na figura 5 para ilustrar a sua teoria.

A telha de Penrose permite, a partir de um conjunto limitado de figuras geométricas de base, designadas de ladrilhos¹⁹, gerar padrões não repetitivos que permitem cobrir com pentágonos, decágonos, etc., e sem distorção, superfícies tão extensas quanto se deseje²⁰. A telha de Penrose apresenta um padrão que além de aparecer em algumas decorações de edifícios islâmicos, permite estabelecer uma relação com as telhas de *girih*, nome em árabe dado aos padrões dos ladrilhos formados por figuras geométricas que misturam pentágonos, decágonos e outras e que cobrem os muros das mesquitas e dos palácios medievais do mundo islâmico.

Peter Lu e Paul Steinhardt, em [9], ilustram outros padrões encontrados na arquitetura islâmica e exemplificam como o processo de Penrose pode ser utilizado na construção de outro ladrilho, ver figura 6, ou até mesmo, como poderia, por exemplo, ter sido usado nas telhas *girih* do santuário Darb-i Imam em Isfahan, no Irão, cuja construção data do séc. XV, ver figura 7.

Vejam de seguida o processo de construção de uma telha de Penrose e a sua relação com as telhas *girih*.

Na figura 6, os polígonos A e B (que se encontram à esquerda nas figuras 6A e 6B) formam os ladrilhos iniciais de Penrose. Estes são decorados com linhas vermelhas

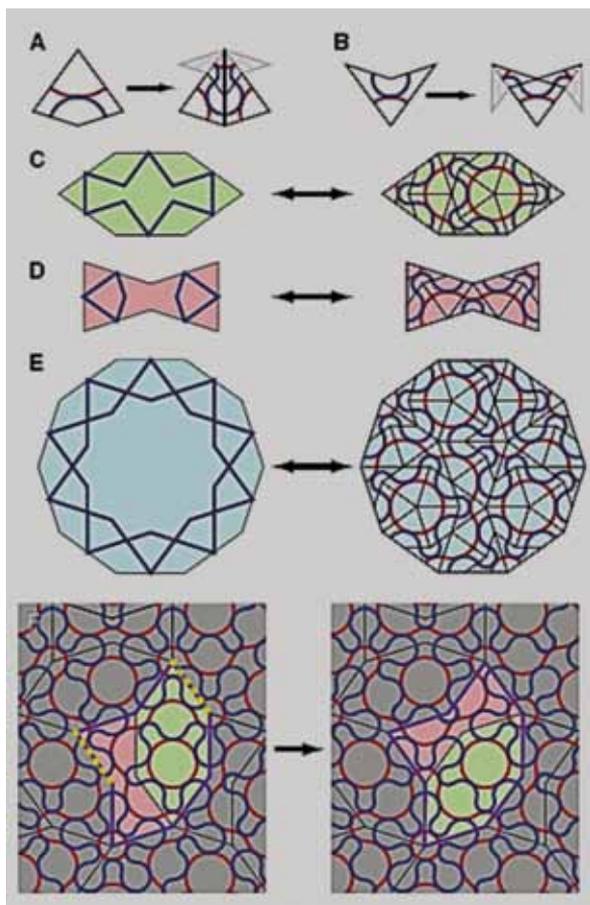


Figura 6. ²¹ Processo de construção de uma telha de Penrose

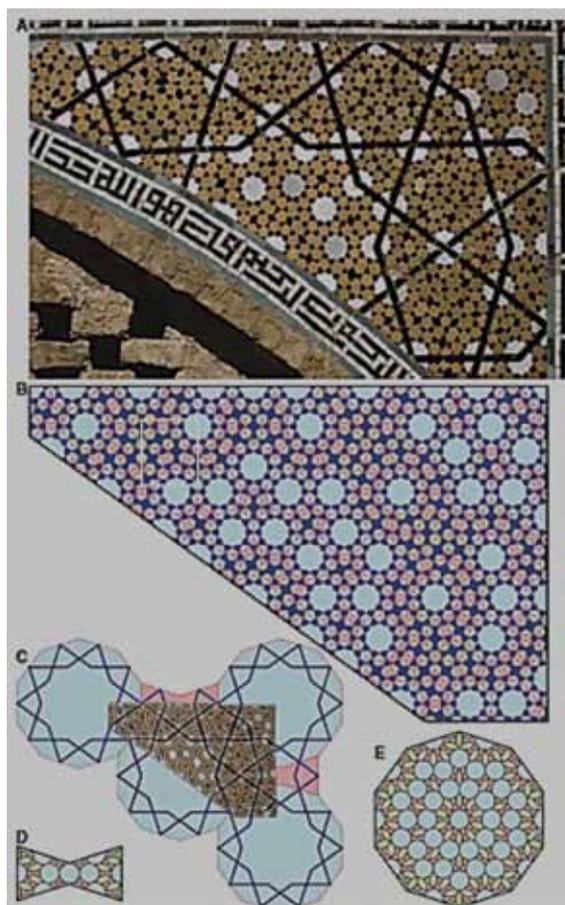


Figura 7. ²¹ Relação entre as telhas girih e as de Penrose.

e azuis, de modo a que quando se procede à união dos ladrilhos pelas suas arestas, estas linhas continuem sem interrupções, formando uma telha de Penrose, isto é, dispõem-se de maneira a existirem simetrias pentagonais e em que os ladrilhos A e B se repetem com frequências cuja razão entre elas é o número de ouro.

O processo de construção usado foi o seguinte:

Dado um conjunto finito de telhas, cada telha pode ser subdividida de acordo com as “regras de inflação” (isto é, através da sucessão $[S_n]_{n \in \mathbb{N}}$ definida anteriormente), em ladrilhos A e B de menores dimensões (indicados à direita das setas nas figuras 6A e 6B), que se juntam para formar uma telha com mais ladrilhos.

Com vista a estabelecer uma relação entre as telhas de girih e as de Penrose, nomeadamente, de se poder pavimentar as telhas de girih à custa das telhas de Penrose, constroem-se as telhas ilustradas nas figuras 6C, 6D e 6E, que formam telhas com os ladrilhos iniciais de Penrose.

Por fim, confrontando as figuras 6F e 7, observa-se que

¹⁶ Representações gráficas, indivisíveis, utilizadas na construção de cadeias.

¹⁷ Define-se como telha o conjunto de ladrilhos unidos entre si que formam a cobertura da superfície.

¹⁸ <http://coachcaldeira.blogspot.pt/2011/11/0/uma-analogia-superficial.html> (Consultado em 20/05/2016)

¹⁹ Um ladrilho consiste numa das formas possíveis de formar uma telha numa pavimentação.

²⁰ Se S é o conjunto de telhas numa pavimentação, um conjunto R de formas é designado por um conjunto de ladrilhos se nenhuma de duas formas que pertencem a R são congruentes entre si e toda a telha em S é congruente para uma das formas em R . É possível escolher muitos conjuntos distintos de ladrilhos para uma telha, pois trasladando ou rodando qualquer um dos ladrilhos, produz-se um outro conjunto válido de ladrilhos. Contudo, todo o conjunto de ladrilhos tem a mesma cardinalidade, pelo que o número de ladrilhos está bem definido.

²¹ Referenciada em [9].

é possível pavimentar a região da telha de *girih*, do santuário de Darb-i Imam, que se encontra delimitada pelo retângulo (a preto) na figura 7, com os ladrilhos perfeitos de Penrose.

Mais, esta subdivisão de autossimilaridade de ladrilhos grandes em pequenos ladrilhos pode ser expressa em termos de uma matriz de transformação em que os valores próprios positivos são os números metálicos. Basta termos em conta que a família dos números metálicos pode ser definida como o conjunto de valores próprios positivos de uma equação matricial

$$\begin{bmatrix} G_{n+2} \\ G_{n+2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p & q \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{n+1} \\ G_n \end{bmatrix},$$

uma vez que se considerarmos a transformação linear $Y = AX$, em que as matrizes

$$A = \begin{bmatrix} p & q \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, Y = \begin{bmatrix} G_{n+2} \\ G_{n+1} \end{bmatrix} \text{ e } X = \begin{bmatrix} G_{n+1} \\ G_n \end{bmatrix},$$

e $X \neq 0$, um vetor é um vetor próprio da matriz A , se $AX = \lambda X \Leftrightarrow (A - \lambda I)X = 0$ e os valores próprios da matriz A são as raízes do seu polinómio característico, ou seja, os valores próprios da matriz de transformação A são os números metálicos $\sigma_{p,q}$ e os seus conjugados $\overline{\sigma_{p,q}}$ porque

$$\begin{aligned} \det(A - \lambda I) = 0 &\Leftrightarrow \begin{vmatrix} p - \lambda & q \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow \lambda^2 - p\lambda - q = 0 \\ &\Leftrightarrow \lambda = \frac{p + \sqrt{p^2 + 4q}}{2} \vee \lambda = \frac{p - \sqrt{p^2 + 4q}}{2} \\ &\Leftrightarrow \lambda = \sigma_{p,q} \vee \lambda = \overline{\sigma_{p,q}}. \end{aligned}$$

Observe-se que para quaisquer $p, q \in \mathbb{N}$, $\sigma_{p,q} > 0$ e $\overline{\sigma_{p,q}} \leq 0$.

Quanto aos vetores próprios de A , estes são

$$\begin{bmatrix} \sigma_{p,q} G_{n+1} \\ \sigma_{p,q} G_n \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} \overline{\sigma_{p,q}} G_{n+1} \\ \overline{\sigma_{p,q}} G_n \end{bmatrix}$$

e como resultam de dois valores próprios distintos, eles são linearmente independentes e, portanto, formam uma base no espaço vetorial bidimensional.

Pelo processo de construção exposto, fica claro que a metodologia utilizada por Penrose permite pavimentar o plano, usando ladrilhos em que os seus motivos são construídos através de regras próprias e por subdivisões autossimilantes.

Mas as telhas de Penrose permitem ainda inferir que numa estrutura quase-periódica é possível preencher o espaço, em casos onde o eixo de simetria tenha multiplicidade 5 (ou 7), usando para tal estruturas icosaédricas.

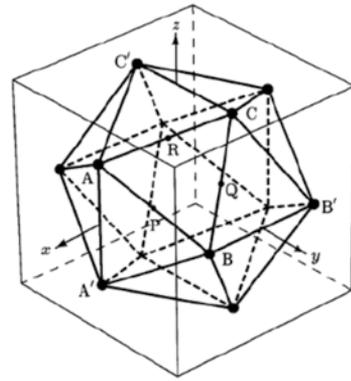


Figura 8: Ilustração de um quase-cristal com estrutura icosaédrica. Contém 12 vértices, 20 faces e 30 arestas. Os eixos de multiplicidade 5 passam pelos vértices, os eixos de multiplicidade 3 passam nos centros das faces e os eixos de multiplicidade 2 passam pelos pontos médios das arestas.

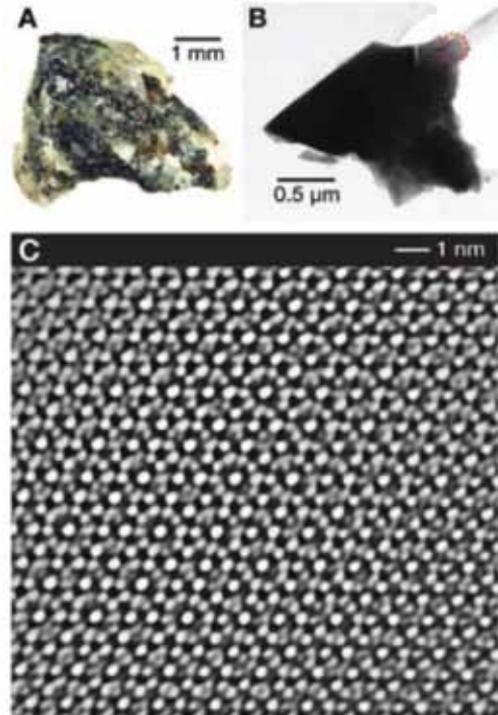


Figura 9:²² (A) Amostra original contendo Khatyrkite. A parte escura contém principalmente Khatyrkite (CuAl_2) e cupalites (CuAl) e também estruturas granulares como a mostrada na parte (B) com composição $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$. Os padrões de difração foram obtidos da região destacada pelo círculo vermelho. (C) Imagem do padrão no espaço real mostrando a ordem quase-periódica com simetrias de ordem 5 obtida por Microscopia Eletrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

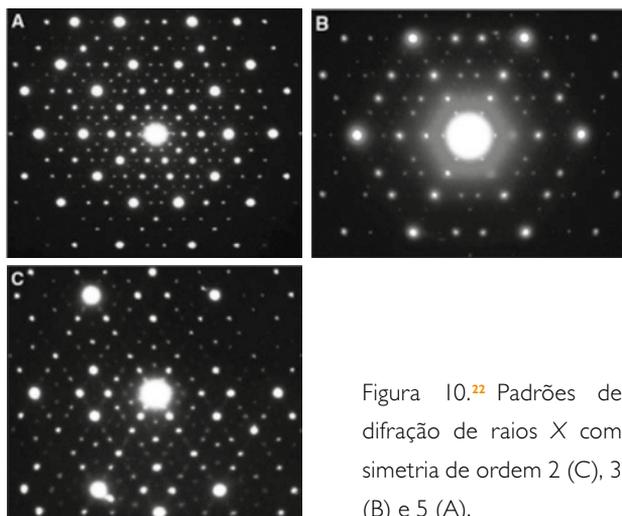


Figura 10.²² Padrões de difração de raios X com simetria de ordem 2 (C), 3 (B) e 5 (A).

Shechtman e os seus colaboradores foram os primeiros a estudar um quase-cristal tridimensional. Eles verificaram que quando se inclinava o sólido em ângulos apropriados, este apresentava simetria icosaédrica (ver figura 8).

No entanto, tais simetrias não foram fáceis de encontrar em sólidos existentes na natureza. Só em 2009 é que foram encontrados pela primeira vez, por Luca Bindi e seus colaboradores ([12]), quase-cristais tridimensionais na natureza, os minerais de Khatyrkite, provenientes das montanhas de Koryak, no nordeste da península Kamchatka, na Rússia, e que se encontravam para estudo no Museo di Storia Naturale da Università degli Studi di Firenze, datando do período triássico (200 milhões de anos atrás).

Após um estudo exaustivo, descobriram que os minerais de Khatyrkite apresentam simetrias rotacionais de ordem 2, 3 e 5, conforme pode observar-se nas figuras 9 e 10, e portanto, são quase-cristais.

Tendo em conta as simetrias de ordem 5 e tudo o que já foi visto neste artigo, os números metálicos estão aqui, novamente, subjacentes a esta estrutura.

REFERÊNCIAS

- [1] Vera W. de Spinadel, *From the Golden Mean to Chaos*, Nueva Librería, 1998.
- [2] J. Kappraff, *Musical proportions at the basis of systems of architectural proportion both ancient and modern*, NEXUS - Architecture and Mathematics. Ed.: Kim Williams, 1996.
- [3] F. Vinagre, *Grupos Cristalográficos Tridimensionais*, Universidade de Aveiro, 2004.

[4] Vera W. de Spinadel, *The Metallic Means and design*. In *NEXUS II- Architecture and Mathematics*. Ed.: Kim Williams, 1998.

[5] C. G. Moreira, *Frações Contínuas, Representações de Números e Aproximações Diofantinas*, IMPA, 1.º Colóquio da Região Sudeste, 2011.

[6] Vera W. de Spinadel, *La familia de números metálicos*. Cuadernos del CIMBAGE n.º 6, 2003.

[7] Vera W. de Spinadel, *Number Theory and Art*, ISAMA, BRIDGES, 2003.

[8] A.M. Carvalho, *Cristalografia e Minerologia*. Universidade Aberta. Lisboa, 1997.

[9] Peter J. Lu and Paul J. Steinhardt, *Decagonal and Quasi-Crystalline Tilings in Medieval Islamic Architecture*, Science 315, 1106, 2007.

[10] L. Levin and P. J. Steinhardt, *Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures*, Phys. Rev. Lett. 53, 1984.

[11] D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and no Translational Symmetry*, Phys. Rev. Lett. 53, 1984.

[12] L. Bindi, P. J. Steinhardt, Nan Yao e P.J. Lu, *Natural Quasicrystals*, Science 324, 1306, 2009.

SOBRE A AUTORA

Fátima Vinagre é professora de Matemática na Escola Secundária da Azambuja, licenciada em Matemática - Ramo Educacional, pela FCT-UNL, e mestre em Matemática - Grupos Cristalográficos Tridimensionais, pela Universidade de Aveiro. Exerceu funções de professora auxiliar de Álgebra Linear e Geometria Analítica e Análise Matemática I na FCT-UNL, foi responsável pela coordenação de Cursos de Especialização Tecnológica, presidente de um Conselho Técnico-Pedagógico, orientadora de estágios - profissionalização em serviço, avaliadora de pessoal docente e não docente, subdiretora e vice-presidente da Escola Secundária de Montejunco, entre outras funções.

²² Referenciada em [L. Bindi, P.J. Steinhardt, Nan Yao e P.J. Lu, *Natural Quasicrystals*, Science 324, 1306, 2009].