

**TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS DOS  
COMPOSTOS  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$  E  
 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  DEVIDO A TRANSIÇÕES  
TERMOTRÓPICAS DE FASE**

Carlos Basílio Pinheiro

Dezembro de 1999

**TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS  
DOS COMPOSTOS  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$  E  
 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  DEVIDO A TRANSIÇÕES  
TERMOTRÓPICAS DE FASE**

CARLOS BASÍLIO PINHEIRO

Orientador: Nivaldo Lúcio Speziali

Co-orientador: Gervais Chapuis

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a ob-  
tenção do grau de DOUTOR EM FÍSICA.

Dezembro de 1999

Pinheiro, Carlos Basílio

P654t  
1999

Transformações Estruturais dos Compostos  
 $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$  e  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  Devido a Transições  
Termotrópicas de Fase

Tese (Doutorado)

Universidade Federal de Minas Gerais - Depto. de Física

1. Física do estado sólido 2. Cristalografia I. Título

CDU: 539.2:548.73

Em memória de *Francisco Ferreira da Silva*.

# Agradecimentos

---

O trabalho de desenvolver uma Tese, por mais árduo, penoso, e cansativo que seja, é sem dúvida extremamente recompensador e gratificante. Pessoalmente só lamento que as vezes esta busca pelo conhecimento tenha se tornado obsessiva implicando em momentos de egoísmo extremado no qual minha família, minha esposa e meus amigos tenham sido deixados em segundo plano.

Gostaria de deixar registrado que o trabalho aqui apresentado somente pôde ser concluído porque contei com a ajuda inestimável de inúmeros cientistas e técnicos e com a amizade e compreensão de pessoas formidáveis. Citarei alguns nomes e tenho certeza que cometerei injustiças esquecendo tantos outros não menos importantes. Peço a todos estes desculpas antecipadas.

Gostaria de prestar uma homenagem ao meu orientador e amigo Nivaldo Speziali. Desde a minha graduação, dos tempos de iniciação científica, tenho contado com o seu incansável apoio e sua infindável paciência. Agradeço a sua confiança e espero que esta Tese esteja pelo menos à metade da altura das suas expectativas. Muito obrigado por tudo!

Serei eternamente grato a minha esposa, Lílian Lucchesi, aos meus pais, Sebastião Basílio Pinheiro e Ivone da Silva Pinheiro, e à minha avó, Francisca Bernardina Ferreira, pelo amor e pelo incentivo. Espero finalmente poder retribuir parte o carinho que vocês me deram durante todos estes anos.

Faço uma menção especial ao Prof. Gervais Chapuis, que me acolheu em seu instituto em Lausanne, Suíça, me oferecendo condições de trabalho sem as quais eu não teria conseguido desenvolver e terminar esta Tese.

Gostaria ainda de agradecer às pessoas sem as quais esta Tese não teria se ma\_te\_ria\_li\_za\_do: Ado Jório, Alexandre Melo, Andreas Schönleber, Daniel Ventura, Dieter Schwarzenbach, Helmut Berger, Henrik Birkedal, Inês Vollet, Josette Serathiuk, Kenneth Knudsen, Marcos Assunção, Mathias Meyer, Nelson Gonçalves, Nelson Serathiuk, Nuno Cunha, Phil Pattison, Reinaldo Vianna, Sérgio Vieira, Vaclav Petříček e Wagner Corradi.

Agradeço à CEMIG, na pessoa de Lúcia Toledo, por me permitir utilizar seu centro de informática; ao Colegiado de Pós Graduação em Física que em duas oportunidades contribuiu financeiramente para minha participação em congressos internacionais de vital importância para minha formação; ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento da Pesquisa) que me concedeu 4 anos de bolsa e à FAPEMIG (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais) que me concedeu 6 meses adicionais de bolsa.

Finalmente agradeço ao Luiz Themystokliz pela macro desta Tese e a à Andrea Vidal pela correção dos textos.

# Prefácio

---

O estado cristalino da matéria é conhecido e pesquisado desde a antiguidade. No século XVIII, a morfologia cristalina era explicada pela hipótese de que os cristais seriam constituídos de blocos elementares (células unitárias) repetidos nas três direções do espaço. Esta hipótese foi confirmada por Max Von Laue, no início do século XX, através de uma famosa experiência onde foram encontradas regiões de interferência construtiva no padrão dos raios X espalhados por um monocristal. Desde então, prevaleceu a idéia de que, a menos de defeitos e imperfeições locais, estruturas cristalinas apresentariam ordem de longo alcance e simetria translacional. Durante os anos 60, foi constatado que alguns compostos possuíam fases, denominadas *moduladas*, nas quais o conteúdo e/ou localização dos átomos da célula unitária variava periodicamente de uma célula para outra, i.e. cristais que, em primeira análise, apresentavam fases “sem simetria translacional”. Nos anos 80, materiais com ordem de longo alcance em suas estruturas, porém sem células unitárias, foram observados em experimentos de difração de elétrons. Estes materiais, denominados *Quasi-Cristais*, apresentam simetrias pentagonal, heptagonal, decagonal, duodecagonal etc., até então consideradas como não cristalográficas. A partir da descoberta dos sistemas modulados e quasi-cristalinos, o próprio conceito de cristal evoluiu e *atualmente todo objeto que apresenta intensidades pontuais no padrão de difração de raios X é denominado cristal*.

Em geral, devido às mudanças das propriedades físicas e químicas das condições de crescimento (temperatura, pressão, potencial químico etc.) e devido à imposição da simetria de um determinado grupo de átomos da estrutura sobre os demais, sistemas monocristalinos *ordenados* são difíceis de serem encontrados na natureza ou de serem obtidos artificialmente. A rigor, devido a agitação térmica, todos os cristais são *desordenados*. Além da desordem, outro defeito comum em estruturas cristalinas é a *geminção* na qual um determinado composto modifica o seu hábito durante o crescimento ou durante uma transição de fases. Cristais geminados podem apresentar domínios macro ou microscópicos e padrões de difração que são a superposição perfeita ou parcial de padrões provenientes de cada domínio. Do ponto de vista cristalográfico, o estudo de compostos geminados desordenados e modulados pode ser bastante complexo mas é sempre muito interessante. As técnicas de medidas de difração nesses casos requerem condições especiais de instrumentação, seja no estabelecimento das condições experimentais necessárias, seja no processo de detecção da radiação difratada. Numa etapa posterior, as técnicas de análise e interpretação das medidas são também especiais e exigem programas e algoritmos de tratamento e análise de dados com características apropriadas.

O trabalho desenvolvido nesta Tese é centrado no estudo das transformações estruturais de dois compostos da família  $A'A''BX_4$  ( $Cs_2HgBr_4$  e  $LiKSO_4$ ) e um composto similar  $N(CH_3)_4ClO_4$  durante transições termotrópicas de fase. Por transformações termotrópicas devem ser entendidas quaisquer transformações decorrentes da variação da temperatura das amostras.

Compostos de  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  e  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  são estudados desde os anos 70. Estes compostos são os únicos conhecidos que apresentam a transição “Lock-in”, transição entre as fases incomensurável e comensurável, no centro da zona da Brillouin (Cummins, 1990). Noutras palavras, em ambos compostos o vetor de modulação varia de  $\sim 0.15\mathbf{a}^*$  na fase incomensurável para zero na fase comensurável, logo, a transição se dá sem mudança dos parâmetros de rede (Plesko, Kind e Arend, 1980a,b). Altermatt, Arend, Gramlich, Niggli, e Petter (1984) publicaram as estruturas das fases de temperatura ambiente e comensurável bem como a estrutura média da fase incomensurável do  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ . Speziali e Chapuis (1989) determinaram a estrutura da fase incomensurável e definiram o papel da modulação na mudança da simetria. Foi mostrado que a rotação dos grupos  $\text{CdBr}_4$  em torno do eixo  $\mathbf{a}$  é responsável pela modulação incomensurável e que a fase comensurável geminada é resultante do congelamento da modulação dos átomos de Br nos valores máximos de suas amplitudes de deslocamento. Neste trabalho de Tese pretende-se determinar a estrutura do  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  nas fases normal, incomensurável e comensurável. Entretanto o objetivo maior deste estudo é o entendimento do mecanismo responsável pela transição (“Lock-in”) entre as fases incomensurável e comensurável.

O composto de  $\text{LiKSO}_4$  é estudado desde 1890. Apesar de sua estequiometria aparentemente simples, este composto apresenta uma das seqüências de transições de fase mais ricas já descobertas. Aproximadamente 10 fases estruturalmente distintas ocorrem no  $\text{LiKSO}_4$  entre 1000 e 4 K, sendo que a orientação e a deformação dos grupos  $\text{SO}_4$  definem a simetria apresentada em cada uma delas. Devido ao grande número de propriedades físicas verificadas nos fases do  $\text{LiKSO}_4$  (piezoelectricidade, ferroelectricidade, ferroelasticidade, condutividade iônica e modulação), diferentes técnicas experimentais são usadas para estudá-lo. Um resumo dos principais resultados encontrados por cada técnica pode ser encontrado no artigo publicado por Zhang, Salje, e Putnis (1998). Deve ser ressaltado que entre os 64 trabalhos usados como referência por Zhang *et al*, 11 foram desenvolvidos em colaboração com pesquisadores ligados ao departamento de Física da UFMG. São eles: Fonseca, Ribeiro, Gazzinelli e Chaves (1983); Pimenta, Echegut e Gervais (1986); Kleemann, Schafer e Chaves (1987); Pimenta, Luspín e Hauret (1987); Pimenta, Echegut, Luspín, Hauret, Gervais e Abelard (1989); Dantas, Pérpetuo, Nogueira e Pimenta (1991); Perpétuo, Dantas, Gazzinelli e Pimenta (1992); Leitão, Righ, Bourson e Pimenta (1994); Désert, Gibaud, Righ, Leitão e Moreira (1995); Moreira, Bourson, Leitão, Righ, Belo e Pimenta (1995) e Ventura, Speziali e Pimenta (1996). Apesar do esforço já despendido no estudo do  $\text{LiKSO}_4$  apenas as estruturas das fases compreendidas entre 205 e 708 K (fase III) e acima de 943 K (fase I) estão bem estabelecidas. A fase I apresenta simetria hexagonal  $P6_3/mmc$  (Chung e Hahn, 1972 e Li, 1984). Esta fase é caracterizada pela desordem orientacional do grupo  $\text{SO}_4$  a qual está associada à mobilidade dos cátions (Pimenta *et al* 1989). A fase III apresenta simetria hexagonal  $P6_3$  com desordem estática não resolvida nos átomos de oxigênio (Bradley 1925 e Schulz, Zucker e Frech 1985). A fase II, compreendida entre 708 e 943 K, descrita por alguns autores como modulada e por outros como geminada, será objeto de estudo nesta Tese.

Finalmente pretende-se com o estudo da família de compostos de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{XO}_4$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{I}$  e  $\text{Br}$ ) encontrar sistemas que apresentem transições de fases estruturais, quicá fases moduladas e/ou desordenadas. Assim poder-se-ia utilizar a experiência adquirida pelos membros do Laboratório de Cristalografia da UFMG em síntese, crescimento e caracterização de monocristais, no estudo de compostos com propriedades praticamente desconhecidas. Neste contexto, o  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  é apenas o primeiro membro da família a ser investigado.

A difração de raios X por diferentes técnicas foi utilizada como ferramenta para determinação das propriedades estruturais em todos os compostos estudados. Técnicas complementares como *DSC*, *Espectroscopia Raman* e *Infra-vermelho* bem como *Cálculos Eletrônicos Ab-initio* também foram utilizados. A metodologia da abordagem do problema de entendimento das estruturas está esquematizada na tabela a seguir.

---

**Método de Obtenção da Amostras**

$\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$	Técnica de Bridgmann
$\text{LiKSO}_4$	Evaporação
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$	Evaporação e resfriamento

**Método de Caracterização**

$\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ e $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$	DSC - Existência de transições
$\text{LiKSO}_4$ e $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$	Análise Óptica - Escolha de amostras monocristalinas
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$	Infra-Vermelho - Presença de solventes
$\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$	Raman - Análise da simetria local

**Técnicas de Difração de Raios X**

$\text{LiKSO}_4$	Precessão: análise da simetria Difração de monocristais: STOE - RT, 573 K, 723 K, 803 K
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$	Precessão: análise da simetria Difração de policristais: determinação de parâmetros de rede Difração de monocristais: KUMA e STOE - 90 K, 150 K, 190 K, 230 K e RT
$\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$	Difração de monocristais: P4 - RT, 235 K, 213 K

**Programas para Redução de Dados**

$\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$	Xscans, JANA96
$\text{LiKSO}_4$	STOE-IPDS, JANA98
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$	Kumared, STOE-IPDS Xprep e JANA98

**Programas para Solução das Estruturas**

$\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ e $\text{LiKSO}_4$	Método do átomo pesado: X-Ray System, JANA96, JANA98
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$	Métodos Diretos: Shelxl97

**Programas para Refinamento das Estruturas**

$\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$	X-Ray System, JANA98 e Remos
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ e $\text{LiKSO}_4$	Shelxl97, JANA98 e Simpro

**Programas para Cálculo da Estrutura eletrônica**

$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$	Gaussian'94
---------------------------------------	-------------

---

A apresentação dos resultados obtidos neste trabalho está dividida em 6 capítulos. No Capítulo 1 são discutidos os conceitos de *fator de estrutura*, *fator de temperatura*, *espalhamento difuso*, *função probabilidade de densidade*, *potencial efetivo*, espaços recíprocos de cristais ordinários e modulados, correções de distância, etc..

O Capítulo 2, escrito em inglês, é a transcrição do artigo *Structural Analysis of Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> in Normal, Incommensurate and Twinned Phases* - Pinheiro, C. B., Jório, A., Pimenta, M. A., Speziali, N. L.. *Acta Cryst.* (1998). **B54**, 197-203. Nele são apresentadas as estruturas de três das cinco fases do Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub>. Modelos estruturais ordenados e desordenados são apresentados para a fase de temperatura ambiente e para a estrutura média da fase modulada. A fase de baixa temperatura (213 K) é investigada usando-se um modelo de geminação.

No Capítulo 3 são discutidos modelos estruturais ordenados e desordenados para a fase II do LiKSO<sub>4</sub> compreendida entre 708 K e 943 K. Também são apresentados resultados que indicam a relação da estrutura desta fase com suas fases vizinhas e proposto modelos que explicam as transformações observadas. Os principais resultados enunciados neste capítulo serão publicados no artigo *Analysis of LiKSO<sub>4</sub> Crystals in the Temperature Range From 573 to 943 K* - Pinheiro, C. B., Pimenta, M. A., Chapuis, G. & Speziali, N. L.. *Acta Cryst.* (2000). **B56**.

No Capítulo 4 são discutidas as características do espaço recíproco do N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> num intervalo de temperatura compreendido entre 90 K e 450 K no qual foram encontradas duas fases estruturalmente distintas. Será apresentado um modelo estrutural para a fase de temperatura ambiente e um modelo que justifica a transição de fase observada.

Finalmente, no Capítulo 5 é apresentada a conclusão geral do trabalho e no Capítulo 6 é dada a lista de referências bibliográficas.

Os três capítulos que descrevem resultados estruturais (capítulos 3, 4 e 5) são autoconsistentes possuindo sua própria introdução histórico-científica, descrição de procedimentos utilizados, apresentação de resultados e conclusão. Logo, cada um deles, pode ser lido de forma independente dos demais.

# Conteúdo

---

<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>x</b>
<b>Résumé</b>	<b>xii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Espalhamento de Raios X . . . . .	1
1.2 Fator de Temperatura - Vibrações Harmônicas . . . . .	3
1.2.1 Fator de Temperatura e Função Probabilidade de Densidade . . . . .	3
1.2.2 Fator de Temperatura na Análise da Estrutura Cristalina . . . . .	4
1.3 Fator de Temperatura - Vibrações Anarmônicas . . . . .	5
1.4 Pseudo Potenciais em Cristais Desordenados . . . . .	6
1.5 O Efeito do Deslocamento Anisotrópico no Cálculo de Distâncias . . . . .	8
1.6 Refinamento Estrutural . . . . .	10
1.7 Desordem, Geminação e Modulação . . . . .	13
<b>2 Structural Analysis of Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> in Normal, Incommensurate and twinned Phase</b>	<b>16</b>
2.1 Introduction . . . . .	16
2.2 Experimental . . . . .	17
2.3 Results . . . . .	18
2.3.1 RT and INC <sub>av</sub> Structures . . . . .	18
2.3.2 Modulated Phase Characterisation . . . . .	21
2.3.3 LT <sub>1</sub> Structure and INC↔LT <sub>1</sub> Phase Transition . . . . .	22
2.4 Conclusion . . . . .	24

<b>3</b>	<b>Análise Cristalográfica do <math>\text{LiKSO}_4</math> acima de 573 K</b>	<b>26</b>
3.1	Introdução . . . . .	26
3.2	Aspectos Experimentais . . . . .	28
3.3	Simetria do Espaço Recíproco . . . . .	29
3.4	Refinamento da Estrutura na Fase III . . . . .	32
3.5	Solução e Refinamento Estrutural na Fase II . . . . .	34
3.5.1	Modelos Estruturais Refinados . . . . .	35
3.5.2	Análise dos Refinamentos . . . . .	37
3.6	Discussão . . . . .	45
3.7	Conclusão . . . . .	50
3.8	Parâmetros estruturais do $\text{LiKSO}_4$ . . . . .	51
3.8.1	Refinamento em 573 K - Grupo Espacial $P6_3$ . . . . .	51
3.8.2	Refinamento em 723 K - Grupo Espacial $Pm\bar{c}n$ . . . . .	51
3.8.3	Refinamento em 803 K - Grupo Espacial $Pm\bar{c}n$ . . . . .	52
3.8.4	Refinamento em 723 K - Grupo Espacial $P2_1\bar{c}n$ . . . . .	53
3.8.5	Refinamento em 803 K - Grupo Espacial $P2_1\bar{c}n$ . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Análise Estrutural do <math>\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4</math></b>	<b>55</b>
4.1	Introdução . . . . .	55
4.2	Crescimento e Caracterização da Amostras . . . . .	56
4.3	Análise Cristalográfica . . . . .	57
4.4	Solução e Refinamento da Estrutura em RT . . . . .	62
4.5	Determinação do Potencial em torno do $\text{ClO}_4$ . . . . .	66
4.6	Discussão . . . . .	69
4.7	Conclusão . . . . .	71
4.8	Parâmetros estruturais do $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>74</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>75</b>
	<b>Curriculum Vitae</b>	<b>80</b>

# Resumo

---

O composto  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  (tetrabromo dicesium mercúrio) tem sido estudado desde 1979 e diferentes estruturas têm sido propostas para descrever cada uma de suas 5 fases. Neste trabalho, difração de raios X e Espectroscopia Raman são usadas para investigar as fases de temperatura ambiente ( $T > 245$  K), incomensurável ( $233 < T < 245$  K) e comensurável ( $167 < T < 233$  K). A análise estrutural mostra que as fases de temperatura ambiente e incomensurável podem ser descritas tanto por modelos ordenados quanto por modelos desordenados, sendo que o último fornece resultados mais consistentes. A espectroscopia Raman corrobora os resultados de difração de raios X: a presença de um pico proibido por teoria de grupo num modelo ordenado indica a perda de simetria local. Este pico é associado com uma desordem orientacional do tetraedro  $\text{HgBr}_4$ . Para investigar o caráter comensurável ou incomensurável da modulação, foram realizadas medidas de acompanhamento da posição de algumas reflexões satélite em função da temperatura. Um comportamento do tipo limite de multi-sólitons é observado na transição da fase incomensurável para a fase comensurável ( $(232 \pm 2)$  K). Abaixo de 213 K o cristal de  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  é constituído por dois tipos de domínios monocínicos pseudo-meroédricos.

Cristais de  $\text{LiKSO}_4$  (sulfato de lítio potássio) apresentam inúmeras transições de fase desde o ponto de fusão ( $\sim 1100$  K) até próximo de 4 K. Trabalhos realizados por diferentes pesquisadores, empregando diferentes técnicas experimentais, mostraram propriedades físicas e características estruturais contraditórias; mesmo a sequência de transições de fases ainda não é bem estabelecida. Uma controvérsia particular diz respeito a descrição da fase compreendida entre 708 e 943 K (fase II): modelos estruturais comensuráveis, incomensuráveis e geminados têm sido usados para explicar o padrão de difração e os resultados de condutividade elétrica e de espectroscopias Raman e Infra-Vermelho nesta fase. Neste trabalho experimentos de difração de monocristais na fase II do  $\text{LiKSO}_4$  foram realizados em duas temperaturas distintas (723 e 803 K). Todas as reflexões, incluindo aquelas tidas como incomensuráveis por outros autores, foram usadas nos refinamentos. Mapas de Diferença de Fourier revelaram desordem nas posições dos oxigênios. Dois modelos desordenados e um modelo de vibração térmica anarmônica foram refinados. A dependência com a temperatura dos *Potenciais Efetivos* (OPP) foram usados para investigar a natureza (dinâmica ou estática) da desordem. O modelo de desordenamento descrito pela superposição de dois grupos  $\text{SO}_4$  é o que melhor descreve a estrutura da fase II do  $\text{LiKSO}_4$ . Um modelo para o movimento do grupo  $\text{SO}_4$  durante as transições entre as fases  $\text{III} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{I}$  também é apresentado.

Devido à importância experimental e teórica do entendimento dos mecanismos de transição de fase, a procura por novos compostos que apresentem transições que levem fases estruturais ordinárias a fases desordenadas, moduladas e geminadas é realizada em inúmeros centros de pesquisa. Neste sentido, síntese e crescimento de cristais de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{YO}_4$  ( $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) têm sido realizados no *Laboratório de Cristalografia da UFMG*. Experimentos de DSC

revelaram que o  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  (perclorato de tetrametil amônia) apresenta uma transição de fase entre 493 e 110 K. Experimentos de difração de raios X à temperatura ambiente levam à determinação inicial de uma rede tetragonal com  $V \approx 400 \text{ \AA}^3$  (malha **A**). Uma análise mais detalhada mostra a existência de um pequeno conjunto de reflexões de baixa intensidade que somente podem ser indexadas em uma malha com  $V \approx 1600 \text{ \AA}^3$  (malha **B**). A intensidade destas reflexões cresce à medida que se reduz a temperatura do cristal, ocorrendo um salto descontínuo dos valores na transição em 168 K. Um modelo estrutural desordenado descrito no grupo espacial  $P\bar{4}$  pode ser satisfatoriamente refinado na malha **A**. As reflexões que caracterizam a malha **B** são explicadas considerando a existência de uma correlação orientacional entre as moléculas de  $\text{ClO}_4^-$  mais próximas. O aumento da intensidade destas reflexões é explicado pelo aumento do comprimento de correlação devido ao resfriamento. Resultados obtidos com um modelo teórico simples para a interação dos grupos  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  dentro do cristal fortalecem as conclusões obtidas a partir das medidas de difração.

PALAVRAS CHAVE DA TESE: Cristalografia Estrutural,  
Transição de Fase,  
Desordem, Modulação e Geminção.

# Abstract

---

The  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  compound has been studied since 1979 and different structures have been proposed to describe its five known phases. X-ray diffraction and Raman Spectroscopy experiments have been used to investigate the room temperature phase ( $T > 245$  K), the incommensurate phase ( $233 < T < 245$  K) and the commensurate phase ( $167 < T < 233$  K). Structural analysis shows that the crystal can be described, in the room temperature and in the incommensurate phases, both by ordered and disordered models but the latter one give more consistent results. Raman results corroborate the descriptions based on X-ray analysis; the presence of an extra peak in the Raman spectra, which according to group theory should be forbidden in an ordered structure, indicates the lack of local symmetry and is associated with an orientational disorder of  $\text{HgBr}_4$  tetrahedra. In order to characterize the modulation in the incommensurate phase, the position of some satellite reflections were measured as a function of temperature. In the transition from incommensurate to commensurate phase a multi-soliton behavior is observed. The  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  crystal in the low temperature commensurate phase is composed of two kinds of ordered pseudomerohedral monoclinic twined domains.

$\text{LiKSO}_4$  crystals present several phase transitions from low temperature to the melting point. Some works published by different authors using different experimental techniques reveal contradictory results concerning physical and structural properties; even the phase transition sequence is not completely established. In particular, the symmetry description of the phase between 708 and 943 K (phase II) is controversial; incommensurate, commensurate and twined models have been used to explain the observed diffraction pattern and the results of electrical conductivity, Raman and Infrared spectroscopy measurements. The first structure refinement of phase II based on single crystal X-ray diffraction is carried out at two distinct temperatures (723 and 803 K). All the reflections, including those considered as satellites by some authors, are used in the refinements. Fourier difference maps reveal a disorder of the oxygen atoms. Two disordered models and an anharmonic vibrations ordered model are refined. The dependence with temperature of the *One Particle Potentials* (OPP) is used to analyze the nature (static or dynamic) of the observed disorder. The model considering two complete disordered  $\text{SO}_4$  groups in the refinements is found to be the best one in the structure description of phase II  $\text{LiKSO}_4$ . A model for the movement of the  $\text{SO}_4$  group during the transitions phase III  $\rightarrow$  phase II  $\rightarrow$  phase I is presented.

Due to the experimental and theoretical relevance of the phase transition mechanisms the search for compounds that present transitions that lead structural normal phases to disordered, modulated and twined phases, is performed in a number of research centers. In this sense synthesis and crystal growth of  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{YO}_4$  ( $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) is developed in the *Laboratório de Cristalografia da UFMG*. DSC experiments have shown that  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  presents one phase transition between 493 K and 110 K. X-ray diffraction experiments performed at room temperature lead to a tetragonal lattice with  $V \approx 400 \text{ \AA}^3$  (lattice **A**).

A careful analysis show the presence of a small set of weak reflections which can be only indexed using a unit cell with  $V \approx 1600 \text{ \AA}^3$  (lattice **B**). Their intensity increase with decreasing temperature and a discontinuous growth is observed during the phase transition. A disordered structural model described in the  $P\bar{4}$  space group can be satisfactorily refined using lattice **A**. The set of reflections defining lattice **B** can be explained by considering an orientational correlation between nearest  $\text{ClO}_4^-$  molecules. The increase in their intensity is explained as a consequence of the increase in the correlation length due to crystal cooling. Results obtained with a simple theoretical model for the interactions between  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  in the crystal reinforce the conclusions obtained from the diffraction results.

THESIS KEYWORDS: Structural Crystallography,  
Phase Transition,  
Disorder, Modulation and Twinning

# Résumé

---

Les premières études du composé  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  ont été publiées en 1979 et, depuis, plusieurs modèles ont été proposés pour la description de ces cinq différentes phases structurales. Dans ce travail, la diffraction de rayons X et la Spectroscopie Raman sont employées pour l'investigation de la phase de la température ambiante, la phase incommensurable ( $233 < T < 245$  K) et la phase commensurable ( $167 < T < 233$  K). L'analyse structurale montre que les deux premières phases ci-dessus peuvent être décrites par des modèles ordonnés et aussi par des modèles désordonnés; les résultats basés sur des modèles désordonnés sont plus consistants. Les résultats obtenus par la spectroscopie Raman corrobore ceux de la diffraction de rayons X: la constatation d'un pique interdit par la théorie de groupe dans un modèle ordonné indique la manque de symétrie locale. Ce pique a été associé à un désordre sur l'orientation du tétraèdre  $\text{HgBr}_4$ . Les positions des réflexions satellite ont été mesurées dans différentes températures pour caractériser la modulation et déterminer son comportement incommensurable. Un comportement du type multi-solitons est observé dans la transition incommensurable  $\rightarrow$  commensurable ( $\sim 232$  K). Au-dessous de 213 K le cristal est composé par deux types de domaines monocliniques pseudo-mercedric.

Les cristaux de  $\text{LiKSO}_4$  présentent plusieurs transitions de phases à partir du point de fusion ( $\sim 1100$  K) jusqu'à environ 4 K. Des publications par différents chercheurs qui utilisent différentes techniques expérimentales montrent des propriétés et des caractéristiques structurales contradictoires; déjà la séquence des transitions n'est pas très bien établies. Une controverse particulière concerne la description de la phase comprise entre 708 et 943 K (phase II): des modèles structuraux commensurable, incommensurable et maclé sont également proposés pour expliquer les résultats obtenus par la diffraction de rayons X, par les mesures de conductivité électrique et par les spectroscopies Raman et Infrarouge. Dans ce travail la phase II a été étudié par la diffraction avec des monocristaux dans deux différentes températures, 723 et 803 K. Toutes les réflexions, y compris celles connues comme incommensurable par d'autres auteurs, ont été considérées dans les raffinements. Les cartes de Différence de Fourier indiquent un désordre sur les positions des atomes d'oxygène. Deux modèles désordonnés et un modèle qui considère des vibrations thermiques anharmoniques ont été raffinés. Le modèle désordonné décrit par une superposition de deux groupes  $\text{SO}_4$  s'est montré être le meilleur pour la description de la structure dans la phase II. Il est aussi présenté un modèle pour le mouvement du groupe  $\text{SO}_4$  pendant les transitions  $\text{III} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{I}$ .

L'importance expérimentale et théorique de la compréhension de mécanismes de transition de phase a orienté des différents centres vers la recherche de nouveaux composés qui présentent des transitions entre cristal normal et des phases désordonnées, modulées ou maclés. Dans cette direction le *laboratório de Cristalografia da UFMG* a travaillé pour la synthèse et la croissance des cristaux de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{YO}_4$  ( $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Les mesures de DSC indiquent que le cristal de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  présente une transition entre 493 et 110 K. Des mesures de diffraction de rayons X fait à la température ambiante permettent déterminer une

maille tétragonale avec  $V \approx 400 \text{ \AA}^3$  (réseau **A**). Une analyse plus détaillée montre l'existence d'un petit nombre de réflexions à des basses intensités qui peuvent être indexés uniquement dans une maille de volume  $V \approx 1600 \text{ \AA}^3$  (réseau **B**). L'intensité de ces réflexions augmente quand le cristal est refroidi; un saut discontinu est observé à la température de 168 K. Un modèle désordonné décrit dans le groupe  $P\bar{4}$  raffine bien la structure dans la maille **A**. Les réflexions qui caractérisent la maille **B** sont expliquées en considérant l'existence d'une corrélation dans les orientations des molécules de  $\text{ClO}_4$  plus proches. L'augmentation des intensités de ces réflexions est expliquée par l'augmentation de la longueur de cohérence due au refroidissement. Résultats obtenus avec un modèle théorique simple pour les interactions électriques dans le cristal renforcent les conclusions obtenues à partir de mesures de diffraction.

MOTS-CLEF DE LA THÈSE: Cristallographie Structural,  
Transition de Phase,  
Desordre, Modulation et Maclage

# Capítulo 1

---

## Introdução

### 1.1 Espalhamento de Raios X

A intensidade de um feixe de raios X difratados por um monocristal é proporcional ao quadrado do *fator de estrutura*  $F(\mathbf{h})$  de uma célula unitária, definido por:

$$F(\mathbf{h}) = \int_{cel} \rho(\mathbf{r}) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (1.1)$$

onde  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica em um ponto  $\mathbf{r}$  do espaço direto e  $\mathbf{h}$  é um vetor da rede recíproca. Expressando  $\rho(\mathbf{r})$  como uma superposição de densidades de átomos individuais, 1.1 se torna:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^{N_a} f_j(\mathbf{h}) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)], \quad (1.2)$$

onde  $\mathbf{r}_j$  é a posição do  $j$ -ésimo átomo na célula unitária,  $N_a$  é o total de átomos na célula e

$$f_j(\mathbf{h}) = \int_{\text{átomo}} \rho(\mathbf{r}') \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}')] d\mathbf{r}' \quad (1.3)$$

representa o poder de espalhamento de um átomo.

O termo exponencial na equação 1.1 permite uma interpretação geométrica conhecida por *lei de Bragg* que garante que intensidades não nulas poderão ser encontradas sempre que

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1.4)$$

onde  $d = |\mathbf{h}|^{-1}$  é a distância entre planos paralelos em condição de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação X usada no experimento e  $n$  é um número inteiro. Deduções formais das equações 1.1, 1.2, 1.3 e 1.4 podem ser encontradas em inúmeros livros de difração de raios X, *e.g.* Schwartz e Cohen (1987).

Devido a efeitos térmicos, os átomos dentro do cristal estão em constante movimento em torno de uma posição de equilíbrio e, considerando que a nuvem eletrônica segue instantaneamente o núcleo, aproximação adiabática,  $\mathbf{r}_j$  em 1.2 deve ser substituído por:

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j^o + \mathbf{u}_j(t),$$

onde  $\mathbf{u}_j$  indica as amplitudes de deslocamento do átomo  $j$  de sua posição de equilíbrio. De acordo com o modelo de Einstein para as vibrações de rede tem-se:

$$\mathbf{u}_j(t) = (N_c m_j)^{-\frac{1}{2}} \sum_{k\mathbf{q}} \left( \frac{E_k(\mathbf{q})}{\omega_k^2(\mathbf{q})} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_j(k\mathbf{q}) \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) - \omega_k(\mathbf{q})t]. \quad (1.5)$$

O número de modos  $k\mathbf{q}$  no somatório é  $3N_a N_c$  onde  $N_a$  é o número de átomos por célula unitárias e  $N_c$  o número de células no cristal.  $E_k(\mathbf{q})$  é a energia média do modo  $k\mathbf{q}$  e  $\omega_j(\mathbf{q})$  é sua frequência.  $m_j$  é a massa do átomo e  $\mathbf{e}_j(k\mathbf{q})$  seu vetor de polarização ao vibrar no modo  $k\mathbf{q}$ . Os índices  $k(= 1, \dots, 3N_a)$  designam o ramo da relação de dispersão dos fônons e o vetor de onda  $\mathbf{q}$  varia sobre os  $N_c$  vetores uniformemente distribuídos na zona de Brillouin. Considerando o movimento atômico, o fator de estrutura 1.2 pode ser reescrito como:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^{N_a} f_j(\mathbf{h}) T_j(\mathbf{h}) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j^o)], \quad (1.6)$$

onde

$$T_j(\mathbf{h}) = \langle \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j)] \rangle \quad (1.7)$$

é denominado *fator de temperatura atômico* e representa a redução no poder de espalhamento atômico devido às vibrações da rede. Os *brackets*  $\langle \dots \rangle$  indicam uma média sobre um período de tempo igual ao tempo de coerência do feixe de raios X.

A equação 1.1 garante que intensidades não nulas são encontradas somente sobre pontos definidos pelo vetor  $\mathbf{h}$  do espaço recíproco. Já substituindo 1.5 na equação 1.2, obtém-se intensidades não nulas para vetores  $\mathbf{Q}$  que satisfizerem a relação:

$$\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{h} + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \dots$$

onde  $\mathbf{q}_i$  é o vetor de onda associado ao  $i$ -ésimo fônon envolvido no espalhamento. Desta forma, as intensidades observadas no espaço recíproco podem ser decompostas em

$$I'(\mathbf{h}) = I_{coe} + I_m.$$

$I_{coe}$  corresponde ao quadrado da amplitude de uma onda, logo é resultante de interferência.  $I_m$  (intensidade modificada) depende das características dos elétrons isolados e representa uma soma de intensidades oriundas de espalhamento Compton (colisão entre elétrons e fótons) cujo comprimento de onda associado foi modificado.  $I_{coe}$  é exato, enquanto  $I_m$  é calculado apenas aproximadamente. De agora em diante, a menos que seja explicitamente mencionado o contrário,  $I(\mathbf{h})$  designará somente a intensidade do feixe difratado devido a interferência, ou seja, não será considerado o espalhamento difuso.

## 1.2 Fator de Temperatura - Vibrações Harmônicas

### 1.2.1 Fator de Temperatura e Função Probabilidade de Densidade

Uma quantidade diretamente correlacionada com o *fator de temperatura* é a *função probabilidade de densidade* (PDF) de um átomo.  $PDF(\mathbf{u}_j)$  é definida como a probabilidade de se encontrar o átomo  $j$  no elemento de volume  $dV$  quando este é deslocado de  $\mathbf{u}_j$  de sua posição de equilíbrio. Obviamente  $\int PDF(\mathbf{u}_j)dV = 1$ . Se  $\rho_o$  é a densidade eletrônica do átomo em repouso, a densidade eletrônica do átomo em movimento térmico será obtida pela convolução de  $\rho_o$  e PDF

$$\rho(\mathbf{u}_j) = \rho_o(\mathbf{u}_j) \star PDF(\mathbf{u}_j),$$

onde  $\star$  denota convolução. Pelo *Teorema da Convolução*

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{u}_j)] = \mathcal{F}[\rho_o(\mathbf{u}_j)]\mathcal{F}[PDF(\mathbf{u}_j)]$$

onde  $\mathcal{F}$  denota transformada de Fourier. No entanto  $\mathcal{F}[\rho_o(\mathbf{u}_j)]$  é o *fator de espalhamento atômico*  $f_j$  e  $\mathcal{F}[PDF(\mathbf{u}_j)]$  o *fator de espalhamento atômico efetivo* do átomo em movimento, i.e.  $f_j T_j$ . Assim, o fator de temperatura de um átomo é dado pela transformada de Fourier de sua PDF

$$T_j(\mathbf{h}) = \int PDF(\mathbf{u}_j) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j)] dV. \quad (1.8)$$

De maneira análoga a  $PDF(\mathbf{u}_j)$  é a transformada de Fourier inversa do fator de temperatura

$$PDF(\mathbf{u}_j) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int T_j(\mathbf{h}) \exp[-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j)] d\mathbf{h}. \quad (1.9)$$

PDF é a quantidade no espaço direto correspondente ao fator de temperatura no espaço recíproco.

Na definição de fator de temperatura atômico 1.7,  $\mathbf{u}_j$  é o deslocamento total de um determinado átomo  $j$  de sua posição de equilíbrio devido a todos os modos de vibração em qualquer instante de tempo. Na aproximação harmônica, os modos de vibração são independentes uns dos outros e assim

$$T_j^{harm}(\mathbf{h}) = \langle \exp[2\pi i\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j(k\mathbf{q}_1)] \rangle \langle \exp[2\pi i\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j(k\mathbf{q}_2)] \rangle \dots \quad (1.10)$$

Para cada modo  $k\mathbf{q}$ ,  $[2\pi i\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j(k\mathbf{q})]^2$  é infinitesimal e a expansão de  $T_j$  em séries de potência pode ser truncada no termo de segunda ordem. Logo

$$T_j^{harm}(\mathbf{h}) = \prod_{k\mathbf{q}} \langle \exp(2\pi i\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j(k\mathbf{q})) \rangle = \prod_{k\mathbf{q}} \left[ 1 - \frac{1}{2} (2\pi i\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j(k\mathbf{q}))^2 \right], \quad (1.11)$$

e usando o teorema algébrico

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{n=1}^N \left( 1 - \frac{1}{N} a_n \right) = \exp \left[ - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N a_n \right],$$

1.11 se reduz a

$$T_j^{harm}(\mathbf{h}) = \exp \left[ - \frac{1}{2} \langle (2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j)^2 \rangle \right]. \quad (1.12)$$

Para um átomo isolado vibrando isotropicamente em torno de sua posição de equilíbrio

$$T_j^{harm}(\mathbf{h}) = T_j^{harm}(h) = \exp(-2\pi^2 h^2 \langle u_j^2 \rangle), \quad (1.13)$$

onde  $\langle u^2 \rangle$  é o deslocamento quadrático médio, sendo neste caso independente da direção de vibração. A expressão da PDF (equação 1.9), correspondente será:

$$PDF^{harm}(\mathbf{u}_j) = PDF^{harm}(u_j) = (2\pi \langle u \rangle^2)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{u^2}{2 \langle u^2 \rangle}\right). \quad (1.14)$$

As equações 1.13 e 1.14, que descrevem respectivamente fator de temperatura e PDF, são gaussianas cujas meias larguras são inversamente relacionadas.

## 1.2.2 Fator de Temperatura na Análise da Estrutura Cristalina

Em geral, não existem razões para supor que os deslocamentos térmicos sejam os mesmos em todas as direções, tampouco que eles guardem algum tipo de correlação com as direções dos eixos cristalográficos. Assim, para empregar o fator de temperatura na análise cristalográfica, é necessário primeiramente discutir deslocamentos anisotrópicos.

O fator de temperatura para cristais cujos átomos vibram no limite harmônico é dado por 1.12. Se  $h_1, h_2, e h_3$  são as componentes de  $\mathbf{h}$ , e  $u_1, u_2, e u_3$  são as componentes de  $\mathbf{u}$ , podemos escrever

$$\langle (\mathbf{h} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle = h_1^2 \langle u_1^2 \rangle + h_2^2 \langle u_2^2 \rangle + h_3^2 \langle u_3^2 \rangle + 2h_1 h_2 \langle u_1 u_2 \rangle + 2h_1 h_3 \langle u_1 u_3 \rangle + 2h_2 h_3 \langle u_2 u_3 \rangle.$$

Em notação matricial

$$T_j^{harm}(\mathbf{h}) = \exp\left[-\frac{1}{2} \langle (2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle\right] = \exp[-2\pi^2 \mathbf{h}^t \langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}^t \rangle \mathbf{h}] \quad (1.15)$$

onde  $\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}^t \rangle$  é uma matriz  $3 \times 3$  simétrica. Chamando  $\mathbf{U} = \langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}^t \rangle$ , matriz do deslocamento quadrático médio, o fator de temperatura anisotrópico para o átomo  $j$  é:

$$T^{harm}(\mathbf{h}) = \exp[-2\pi^2 \mathbf{h}^t \mathbf{U}_j \mathbf{h}]. \quad (1.16)$$

De acordo com a equação 1.9, a expressão correspondente para a PDF é:

$$PDF^{harm}(\mathbf{u}_j) = \left( \frac{\det \mathbf{U}_j^{-1}}{(2\pi)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{1}{2} \mathbf{u}^t \mathbf{U}_j^{-1} \mathbf{u}\right], \quad (1.17)$$

onde  $\mathbf{U}^{-1}$  é a matriz inversa de  $\mathbf{U}$  e o termo entre parêntesis é o fator de normalização.

Supondo  $\mathbf{U}$  uma matriz diagonal,  $\mathbf{U}^{-1}$  também será uma matriz diagonal dada por

$$\mathbf{U}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{U_{11}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{U_{22}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{U_{33}} \end{bmatrix}.$$

Assim, a função quadrática do deslocamento,  $\mathbf{u}^t \mathbf{U}_j^{-1} \mathbf{u} = 1$  se reduz a

$$\frac{u_1^2}{U_{11}} + \frac{u_2^2}{U_{22}} + \frac{u_3^2}{U_{33}} = 1.$$

Esta equação define o *elipsóide de deslocamentos anisotrópicos*, com eixos principais ao longo dos eixos cristalográficos e com componentes iguais às dos deslocamentos quadráticos médios ao longo daquelas direções. Em geral  $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{U}^{-1}$  não são matrizes diagonais e  $\mathbf{u}^t \mathbf{U}_j^{-1} \mathbf{u} = 1$  representa um elipsóide cuja orientação e dimensão são obtidas resolvendo o problema de autovalor para  $\mathbf{U}^{-1}$ ; neste caso as direções dos semi-eixos maiores serão dadas pelos autovetores de  $\mathbf{U}^{-1}$  e os comprimentos pelas raízes quadradas dos valores inversos dos autovalores de  $\mathbf{U}^{-1}$ . Uma consequência óbvia das condições anteriores é que os autovalores sejam positivos, i.e., que  $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{U}^{-1}$  sejam matrizes positivo definidas.

Superfícies de probabilidade constante são definidas pelos elipsóides  $\mathbf{u}^t \mathbf{U}_j^{-1} \mathbf{u} = c^2$ , onde  $c$  é uma constante. O comprimento dos eixos principais destas superfícies são  $c$  multiplicado pela raiz quadrada do inverso dos autovalores de  $\mathbf{U}^{-1}$ . Para  $c = 1.5382$  a integral  $\int_0^c PDF(\mathbf{u}) dV = 1/2$  e o elipsóide encerra 50% da probabilidade de se encontrar o átomo.

### 1.3 Fator de Temperatura - Vibrações Anarmônicas

A  $PDF(\mathbf{u}_j)$  apresentada em 1.7 descreve a probabilidade de se encontrar o átomo fora de sua posição de equilíbrio. Em primeira aproximação, como visto na seção 1.2, a  $PDF(\mathbf{u}_j)$  é uma função Gaussiana. No entanto, cristais cujos átomos interagem harmonicamente entre si (força proporcional ao deslocamento relativo) não apresentam expansão térmica, constantes elásticas dependentes da temperatura etc.. Ou seja, a aproximação harmônica não é capaz de explicar corretamente alguns fenômenos verificados na maioria dos cristais.

Afim de descrever corretamente a PDF e conseqüentemente o efeito do fator de temperatura nas intensidades difratadas, distorções do perfil Gaussiano devido a anarmonicidade e libração devem ser levadas em conta.

A anarmonicidade pode ser descrita empregando diferentes formalismos [Zucker & Schulz (1982a,b) e Kuhs (1988)]. Um destes formalismos, é uma expansão tipo série de Taylor usando a PDF Gaussiana e suas sucessivas derivadas, chamada expansão por séries de Gram-Charlier, (Johnson, 1970):

$$PDF(\mathbf{u}_j) \approx [1 + c^k D_k + \frac{c^{kl}}{2!} D_k D_l - \dots (-1)^n \frac{c^{\alpha_1 \dots \alpha_n}}{n!} D_{\alpha_1} \dots D_{\alpha_n}] PDF^{harm}(\mathbf{u}_j), \quad (1.18)$$

onde  $PDF^{harm}(\mathbf{u}_j)$  é a PDF definida na equação 1.17,  $D_{\alpha_1} \dots D_{\alpha_n}$  é a n-ésima derivada parcial  $\partial^n / \partial \mathbf{u}^{\alpha_1} \dots \partial \mathbf{u}^{\alpha_n}$  e  $c^{\alpha_1 \dots \alpha_n}$  é a componente (contravariante) do n-ésimo coeficiente do tensor. As componentes do tensor, chamadas de componentes de quasi-momentum, são simétricas para todas as permutações de índices. Os quatro primeiros tensores tem 3, 6, 10 e 15 componentes únicas para uma simetria de sítio 1.

Tensores polinomiais de Hermite multidimensionais são definidos por:

$$H_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{u}) = (-1)^n \exp[\frac{1}{2} P_{kl} u^k u^l] D_{\alpha_1} \dots D_{\alpha_n} \exp[-\frac{1}{2} P_{kl} u^k u^l], \quad (1.19)$$

onde  $P_{kl}$  é uma componente de  $\mathbf{U}^{-1}$ . Usando 1.19, as séries de Gram Charlier 1.18 podem ser reescritas como:

$$PDF(\mathbf{u}_j) \approx PDF^{harm}(\mathbf{u}) [1 + \frac{1}{3!} c^{klm} H_{klm}(\mathbf{u}) + \frac{1}{4!} c^{klmn} H_{klmn}(\mathbf{u}) + \dots]. \quad (1.20)$$

O valor médio e a dispersão de  $PDF(\mathbf{u}_j)$  na equação anterior foram escolhidos de tal forma que  $c^k$  e  $c^{kl}$  se anulassem. O fator de temperatura, transformada de Fourier de 1.20, é exato e é dado por:

$$T(\mathbf{h}) = T^{harm}(\mathbf{h}) \left[ 1 + \frac{(2\pi i)^3}{3!} c^{klm} h_k h_l h_m + \frac{(2\pi i)^4}{4!} c^{klmn} h_k h_l h_m h_n + \dots \right]. \quad (1.21)$$

Desta forma a transformada de Fourier da expansão em Polinômios de Hermite da PDF Gaussiana é uma expansão em série de potências da função Gaussiana característica com coeficientes ímpares imaginários e coeficientes pares reais. Os coeficientes  $c$ , sujeitos às restrições impostas por elementos de simetria, são ajustados numericamente.

O efeito da libração sobre o fator de temperatura é obtido considerando-se os vínculos existentes entre átomos de uma mesma molécula. Assim, movimentos atômicos individuais são substituídos por movimentos coletivos sujeitos a restrições de corpo rígido. Matematicamente, os Tensores de Deslocamento Anisotrópico ( $\mathbf{U}$ ) de um conjunto de átomos são substituído por um tensor de 36 componentes chamado de *TLS* (Johnson, 1969/1970). Nos refinamentos realizados neste trabalho, o formalismo *TLS* não foi empregado. Apenas o resultado referente a correção de distâncias interatômicas para moléculas que apresentam libração será utilizado.

## 1.4 Pseudo Potenciais em Cristais Desordenados

Em  $T = 0$  K, omitindo as vibrações de ponto zero, cada átomo está fixo em sua posição de equilíbrio e com o aumento da temperatura ele começa a vibrar em torno desta posição. A frequência da vibração depende das interações entre cada átomo e seus vizinhos na rede cristalina, as quais tentam trazer o átomo para sua posição de equilíbrio e podem desta forma ser descritas por uma energia potencial.

É definido como *potencial efetivo de um átomo isolado* OPP (“One Particle Potential”) o potencial médio percebido por este átomo causado pela sua interação com todos os outros átomos do cristal; é portanto, dependente somente da posição do próprio átomo. O fator de temperatura  $T^{harm}(\mathbf{h})$  para um átomo nesse potencial é [Willis (1969), Kuhs (1988)]:

$$T^{harm}(\mathbf{h}) = \langle \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{u})] \rangle = \frac{\int \exp(-V^{harm}(\mathbf{u})/K_B T) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{u})] d\mathbf{u}}{\int \exp(-V^{harm}(\mathbf{u})/K_B T) d\mathbf{u}}, \quad (1.22)$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta do cristal. Em temperaturas acima da temperatura de Debye e usando as definições 1.8 e 1.9, o OPP pode ser relacionado com sua PDF pela seguinte equação:

$$PDF(\mathbf{u}) = \frac{\exp[-V^{harm}(\mathbf{u})/k_B T]}{\int \exp[(-V^{harm}(\mathbf{u})/k_B T)] d\mathbf{u}}. \quad (1.23)$$

Definindo a energia potencial na posição de equilíbrio como nula  $V(\mathbf{u} = 0) = 0$ , o termo  $\int \exp[(-V(\mathbf{u})/k_B T)] d\mathbf{u}$  é uma constante, que será omitida nas equações a seguir. Assim,

$$V^{harm}(\mathbf{u}) = -k_B T \ln[PDF^{harm}(\mathbf{u})]. \quad (1.24)$$

Deve ser lembrado entretanto que em experimentos de difração de raios X são medidas as intensidades difratadas sujeitas aos Fatores de Temperatura  $T_j(\mathbf{h})$  anarmônicos e, portanto,  $V(\mathbf{u})$  deve refletir tal anarmonicidade. Segundo o mesmo formalismo usado para a expansão de PDF( $\mathbf{u}$ ) em 1.18,  $V(\mathbf{u})$  deve ser considerado como uma expansão, tal que

$$V(\mathbf{u}) = V^{harm}(\mathbf{u})(1 + \gamma_{klm}u^k u^l u^m + \delta_{klmn}u^k u^l u^m u^n + \dots).$$

As definições de PDF e OPP dadas anteriormente somente são válidas se diferentes PDF's não se superpõem e as densidade eletrônicas podem ser unicamente assinaladas para uma dada posição atômica. Em alguns casos a amplitude de movimentos térmicos se torna comparável a distância entre duas posições atômicas (compostos iônicos e desordenados). Esta situação leva a densidades que não podem ser unicamente assinaladas a uma posição e então ocorre uma superposição de densidades eletrônicas. A soma de todas as PDF's individuais é, no entanto, única e pode ser introduzida uma função dada por:

$$JPDF_i(\mathbf{u}) = \sum_j c_{ij} PDF_{ij}(\mathbf{u}). \quad (1.25)$$

$i$  define o tipo de átomo,  $c_{ij}$  dá a ocupação de uma posição  $j$  por um átomo do tipo  $i$  e a  $\sum_j$  é feita sobre todas as posições que podem ser ocupadas por átomos do tipo  $i$ . A  $JPDF_i$  é a probabilidade de encontrar um átomo do tipo  $i$  num elemento de volume do cristal. Sua integral sobre uma célula unitária é igual ao número de átomos  $i$  por célula unitária (a integral de cada PDF é igual a 1).

Além de seu uso original,  $JPDF$ 's proporcionam uma forma conveniente para descrever distribuições anarmônicas. A superposição de PDF's ponderadas por seus respectivos fatores de ocupação pode ser vista como uma forma de escrever uma expansão. Assim em vez de introduzir na PDF parâmetros anarmônicos, conforme feito na seção 1.3, poderiam ser introduzidas posições extras. Estas posições extras não seriam posições de equilíbrio a serem ocupadas por um determinado átomo e sim apenas um artifício matemático. No entanto esta expansão não é única e mesmo estas posições adicionais poderiam ser tratadas anarmonicamente. Desta forma, observamos que existem inúmeras maneiras de descrever uma mesma  $JPDF$ . Em outras palavras, tanto fatores de temperatura anarmônicos podem ser descritos por posições adicionais quanto, inversamente,  $JPDF$  de posições resolvidas podem ser descritas por fatores de temperatura anarmônicos (quando estas posições são próximas umas das outras). Isto quer dizer que estruturas ordenadas cujos átomos vibram anarmônicamente não podem ser distinguidas de estruturas desordenadas através do refinamento de um conjunto de dados medido numa única temperatura.

Exceto por defeitos oriundos da expansão térmica, o potencial de cristais ordenados é independente da temperatura, se esta não está próxima da temperatura de uma transição de fases.

Para estruturas desordenadas, o arranjo dos átomos varia de uma célula para outra. O espalhamento elástico de raios X mostra o arranjo médio de todas as células unitárias e conseqüentemente PDF's que são a média das PDF's em todas as células unitárias permitindo apenas o cálculo de um *pseudo-potencial* o qual é mais largo do que o potencial de cada átomo. A forma deste pseudo-potencial e a sua dependência com a temperatura é diferente se as posições podem ser resolvidas nos mapas de PDF e se as posições estão próximas a tal ponto que a PDF média tem apenas um máximo.

Se todas as posições estão bem separadas elas podem ser resolvidas em mapas de Fourier ou de PDF. Neste caso, a desordem será manifestada por sítios sub-ocupados ou por distâncias interatômicas que são muito curtas para uma ocupação simultânea.

No caso de posições atômicas não resolvidas, que apresentam um único máximo nos mapas de PDF, a situação é diferente. Considere como exemplo o caso de desordenamento onde cada átomo vibra harmônicamente na posição  $\mathbf{r}_j$ , com ocupação  $c_j$  tal que  $\sum_j c_j \mathbf{r}_j = 0$  e  $\sum_j c_j = 1$ . Se o potencial em cada posição possuir a mesma forma e se as posições forem relacionadas por uma translação simples  $\mathbf{r}$ :

$$V_j(\mathbf{r}) = V_o(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)^2 \quad (1.26)$$

Usando a definição 1.24 na equação 1.25 o pseudo-potencial  $v(\mathbf{r})$  será dado por:

$$v(\mathbf{r}) = -k_B T \ln \left( \sum_j c_j \exp \left[ \frac{B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)^2}{k_B T} \right] \right) \quad (1.27)$$

No limite de altas temperaturas,  $T \rightarrow \infty$  e desenvolvendo a exponencial e em seguida o logaritmo em 1.27 em séries de potências tem-se:

$$v(\mathbf{r}) = \sum_j c_j B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)^2 = Br^2 - 2B\mathbf{r} \cdot \left( \sum_j c_j \mathbf{r}_j \right) + B \sum_j c_j \mathbf{r}_j^2 \quad (1.28)$$

logo

$$v(\mathbf{r}) = Br^2 + C. \quad (1.29)$$

Assim, em altas temperaturas, o pseudo-potencial efetivo  $v(\mathbf{r})$  (equação 1.29) assume a mesma forma apresentada pelo potencial de cada átomo isolado (equação 1.26). O que é, obviamente, diferente da superposição dos potenciais individuais. Em outras palavras a *forma do pseudo-potencial obtida para sistemas desordenados com posições não resolvidas apresenta uma forte dependência com a temperatura.*

## 1.5 O Efeito do Deslocamento Anisotrópico no Cálculo de Distâncias

A correção devido ao movimento térmico é, em muitos casos, o principal fator limitante da precisão das distâncias e ângulos interatômicos calculados através de medidas de difração. A posição média e a distância entre as posições médias são geralmente determinadas com grande precisão; no entanto, a quantidade de relevância química é a separação média entre os átomos, os quais são sempre maiores que as distâncias entre as posições médias (Busing & Levy (1964)). A seguir será apresentado um dos formalismos usados na correção da separação média entre os átomos.

Sem perda de generalidade, a separação entre dois átomos (A e B) é calculada usando um sistema de coordenadas com  $z$  ao longo do vetor que liga ambos os átomos quando estes estão em suas posições médias. Assim, a separação interatômica será

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_o + \mathbf{u}_z + \mathbf{u}_\perp, \quad (1.30)$$

$d_o$  é a separação entre as posições médias,  $\mathbf{u}_\perp$  e  $\mathbf{u}_z$  são os deslocamento instantâneos em direções perpendiculares e paralela ao eixo  $z$  respectivamente. Assim,

$$d = ((d_o + u_z)^2 + u_\perp^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.31)$$

e, fazendo uma expansão binomial, tem-se

$$d = d_o + u_z + \frac{u_\perp^2}{2d_o} + \dots \quad (1.32)$$

A distância média entre os átomos A e B será então:

$$\langle d \rangle = d_o + \frac{\langle u_\perp^2 \rangle}{2d_o} + \dots \quad (1.33)$$

onde os braquetes indicam uma média temporal e na rede. Deve ser notado que o fator  $\langle u_\perp^2 \rangle$  independe da orientação de  $x$  e  $y$  devido a invariância do traço do tensor de deslocamento anisotrópico  $\mathbf{U}$  sujeito a uma rotação. O deslocamento relativo instantâneo entre os átomos A e B no plano  $xy$  é medido por  $\Delta x = \Delta x_A - \Delta x_B$  e  $\Delta y = \Delta y_A - \Delta y_B$ . Assim:

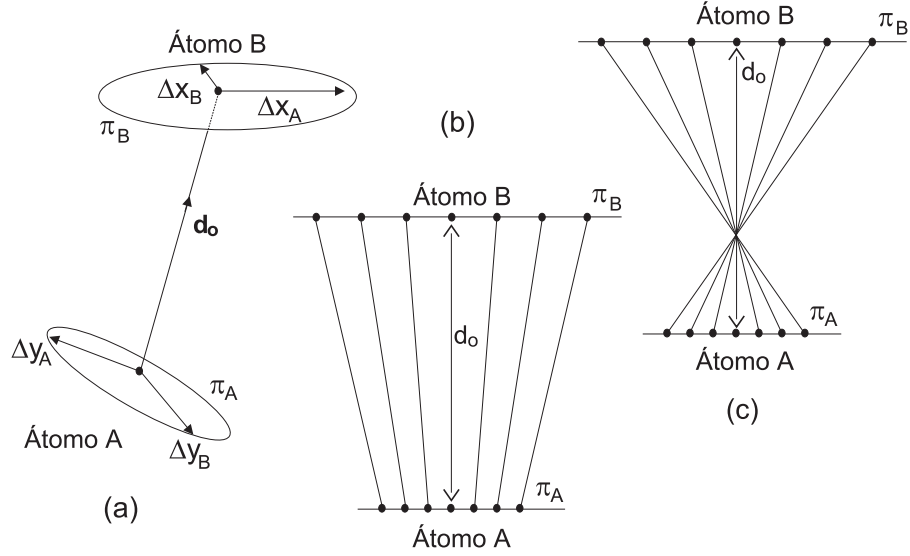
$$\langle u_\perp^2 \rangle = \langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle = \alpha + \beta - 2\gamma \quad (1.34)$$

onde  $\alpha = \langle \Delta x_A^2 \rangle + \langle \Delta y_A^2 \rangle$ ,  $\beta = \langle \Delta x_B^2 \rangle + \langle \Delta y_B^2 \rangle$  e  $\gamma = \langle \Delta x_A \Delta x_B \rangle + \langle \Delta y_A \Delta y_B \rangle$ . Os coeficientes do tensor de deslocamento anisotrópico  $\mathbf{U}$  definem o deslocamento quadrático médio de um determinado átomo. Desta forma,  $\alpha$ , por exemplo, é a soma dos deslocamentos quadráticos médios do átomo A ao longo de quaisquer duas direções perpendiculares entre si, que por sua vez são também perpendiculares à direção definida pelas coordenadas médias de A e B. Por outro lado  $\gamma$  não pode ser obtido diretamente das medidas de difração de raios X e seu cálculo depende das possíveis correlações existentes entre as movimentos térmicos dos átomos A e B. Valores de  $\langle u_\perp^2 \rangle$  e  $\gamma$  estão indicados na tabela 1.1. A figura 1.1 mostra as correlações que maximizam e que minimizam as distâncias médias entre os átomos A e B (limites inferior e superior).

**Tabela 1.1:** Modelos utilizados nas correções das distâncias interatômicas médias  $\langle d \rangle = d_o + \frac{\langle u_\perp^2 \rangle}{2d_o}$  onde  $\langle u_\perp^2 \rangle = \alpha + \beta - 2\gamma$ . Os termos  $\alpha$  e  $\beta$  são derivados de experimentos de difração e  $\gamma$  depende do modelo utilizado na correção.

Modelo	$\gamma$	$\langle u_\perp^2 \rangle$
Limite superior	$-(\alpha\beta)^{\frac{1}{2}}$	$\alpha + \beta + 2(\alpha\beta)^{\frac{1}{2}}$
Movimento independente	0	$\alpha + \beta$
<i>Riding Model</i>	$\alpha$	$\alpha - \beta$
Limite inferior	$(\alpha\beta)^{\frac{1}{2}}$	$\alpha + \beta - 2(\alpha\beta)^{\frac{1}{2}}$
Translação Rígida	$(\alpha \equiv \beta)$	0

Dois outros importantes casos particulares de correlação entre os movimentos térmicos são o *riding model* e o *quasi rigidly body motion*. O *riding model* é baseado na hipótese de que



**Figura 1.1:** (a) Movimento térmico dos átomos A e B projetados sobre os planos  $\pi_A$  e  $\pi_B$  os quais são normais ao vetor  $\mathbf{d}_o$  que une as posições médias. (b) Correlação de movimentos que determina a distância mínima entre os átomos A e B (*limite inferior*). (c) Correlação de movimentos que determina a distância máxima entre os átomos A e B (*limite superior*).

o átomo B possui os mesmos movimentos translacionais do átomo A, mais um movimento de caráter puramente aleatório. Assim o deslocamento quadrático médio do átomo B nunca é menor que o do átomo A (Johnson (1969/1970)). O *quasi rigidly body motion* considera a libração (vibração coletiva) de um grupo de átomos do tipo A fortemente ligados à um átomo central tipo B. Neste caso a distância média entre A e B será:  $\langle d \rangle = d_o(1 + l)$  onde  $l = ((U_{perp} - U_{paral})/d^2)^{\frac{1}{2}}$ .  $U_{perp}$  e  $U_{paral}$  são respectivamente as componentes de  $\mathbf{U}$  do átomo A perpendiculares e paralelas à ligação A-B.

## 1.6 Refinamento Estrutural

No processo de determinação de estruturas cristalinas, estamos interessados principalmente na localização dos átomos que compõem o cristal. Nos métodos usuais de análise estrutural, são empregadas técnicas de difração de raios X e de difração de neutrons. A partir dos resultados obtidos com estas técnicas, uma vez conhecido o fator de estrutura  $F(\mathbf{h})$ , basta fazer a transformada de Fourier inversa da equação 1.1 para se obter a densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$  que descreve o cristal.

Em experimentos de difração são medidas apenas intensidades, logo, são medidos apenas os módulos dos Fatores de Estrutura, ficando a fase indefinida. Este problema é conhecido como *problema das fases*.

A proporcionalidade entre  $I(\mathbf{h})$  e o produto  $F(\mathbf{h})F(\mathbf{h})^*$  pode ser expressa como:

$$I(\mathbf{h}) = t^2 K F(\mathbf{h})F(\mathbf{h})^*, \quad (1.35)$$

onde  $t$  é um fator de escala e  $K$  é um fator que leva em conta todas as correções necessárias para obter-se  $I(\mathbf{h})$  partindo de  $F(\mathbf{h})$ . O fator  $K$  depende das condições experimentais e

compreende dois termos principais: o termo da correção de Lorentz-polarização e o termo de correção de absorção. O termo da correção de Lorentz-polarização ( $Lp$ ) leva em conta dois fatores: a polarização parcial do feixe primário que ocorre no processo de difração e o chamado fator de Lorentz. O fator de polarização ( $p$ ) depende somente do ângulo de difração  $\theta$ . O fator de Lorentz ( $L$ ) considera o tempo que cada reflexão permanece em condição de difração. Quando um cristal monocromador é utilizado, ocorre uma polarização adicional devido à difração neste cristal.

O segundo tipo de correção aplicada nas intensidades medidas é a correção de absorção. Um feixe de raios X é atenuado quando passa pela matéria devido a dois fatores: absorção fotoelétrica e espalhamento Compton. Se um feixe de raios X de intensidade  $I_o$  passa através de um material homogêneo de largura  $x$ , a perda de intensidade  $dI$  para o elemento  $dx$  é proporcional a  $I$  e a  $dx$ . Então:

$$dI = -\mu I dx \implies I = I_o \exp(-\mu x), \quad (1.36)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear. A absorção é uma propriedade aditiva da matéria, o que significa que sua magnitude independe do estado físico ou químico dos átomos. Conhecido o coeficiente de absorção dos elementos constituintes de uma determinada amostra, o coeficiente de absorção de toda a amostra será obtido por simples adição. Mostra-se (Peter Luger, 1980) que o coeficiente de absorção linear  $\mu$  de um cristal pode ser calculado por:

$$\mu = \frac{Z}{V_a} \sum_i N_i \mu_{ai}, \quad (1.37)$$

onde  $Z$  é o número de moléculas por célula unitária,  $V_a$  é o volume da célula unitária,  $N_i$  é o número de átomos do tipo  $i$  na molécula e  $\mu_{ai}$  é o coeficiente de absorção do átomo do tipo  $i$ . Os coeficientes  $\mu_{ai}$  de todos os elementos estão listados na *International Tables for Crystallography* Vol. C (1995).

Resolver a estrutura cristalina significa encontrar as fases do fator de estrutura. O problema das fases é geralmente resolvido em processos iterativos, onde um modelo parcial preliminar fornecido pelo Método Direto (Harker e Kasper, 1948) ou pelo Método do Átomo Pesado (Luger, 1980), tem seus fatores de estrutura calculados comparados aos fatores de estrutura medidos.

Se uma parte  $\rho_c(\mathbf{r})$  da estrutura tiver sido mapeada, então poderemos calcular sua transformada de Fourier por:

$$F_c(\mathbf{h}) = \mathcal{F}\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_c} f_j(\rho_c) \exp 2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (1.38)$$

onde  $N_c$  é o número de átomos cujas coordenadas são conhecidas. Se  $N_c$  não diferir muito do número total de átomos, a fase  $\Phi(F_c)$  é aproximadamente a fase  $\Phi(F)$  real. Definindo o quociente

$$t' = \frac{|\sum_{\mathbf{h}} F_c(\mathbf{h})|}{\sum_{\mathbf{h}} F_{rel}(\mathbf{h})}, \quad (1.39)$$

onde  $F_{rel}(\mathbf{h}) = [I(\mathbf{h})/LpA]^{1/2}$ , temos um fator de escala aproximado  $t'$  e assim o problema do fator de escala desconhecido é parcialmente solucionado. O módulo do fator de estrutura observado poderá ser definido como:

$$|F_o(\mathbf{h})| = t' F_{rel}(\mathbf{h}). \quad (1.40)$$

A diferença de densidade eletrônica entre a estrutura medida e a estrutura parcial calculada será:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}[F_o(\mathbf{h}) - F_c(\mathbf{h})]. \quad (1.41)$$

Aproximando a fase de  $F_o(\mathbf{h})$  pela fase de  $F_c(\mathbf{h})$  a equação 1.41 será:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) \approx \rho_o(\mathbf{r}) - \rho_c(\mathbf{r}). \quad (1.42)$$

Calculando a *diferença de fourier* 1.42 obtém-se uma distribuição de densidade eletrônica na qual foram removidos os átomos conhecidos sendo que o resíduo remanescente indicará as fases ainda não encontradas.

Uma vez encontrado um modelo preliminar de estrutura, são necessários processos de otimização das coordenadas, tensores de deslocamentos anisotrópicos, etc..

Sejam  $x_1 \dots x_n$  os  $n$  parâmetros que descrevem um dado modelo estrutural  $M$ : posições atômicas, componentes dos tensores de deslocamento térmico, fator de escala, etc.. O problema do refinamento da estrutura consiste em obter um outro modelo  $\bar{M}$  cujos parâmetros  $\bar{x}_j = x_j + \delta x_j$  levam a uma melhor aproximação aos dados experimentais. Em termos dos fatores de estrutura, o problema pode ser colocado da seguinte forma: dado um conjunto de funções  $F_c = F_c(x_1 \dots x_n)$  como encontrar parâmetros  $\bar{x}_j$  tais que  $F_c(\bar{x}_j \dots \bar{x}_n)$ , sejam melhores aproximações de  $F_o$ . Este é um problema típico de ajuste e pode ser resolvido através do *Método de Mínimos Quadrados*. Este método é baseado no princípio de que um conjunto de valores teóricos  $T_k (k = 1, \dots, r)$  é a melhor aproximação para um conjunto de valores observados  $L_k (k = 1, \dots, r)$  se o valor da soma

$$Q = \sum_{k=1}^r (T_k - L_k)^2 \quad (1.43)$$

é mínimo. No caso de análise estrutural

$$Q = \sum_{\mathbf{h}} (|F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|)^2 = \text{mínimo} \quad (1.44)$$

quando o refinamento é baseado em  $F(\mathbf{h})$ , e

$$Q = \sum_{\mathbf{h}} (|F_o(\mathbf{h})|^2 - |F_c(\mathbf{h})|^2)^2 = \text{mínimo} \quad (1.45)$$

quando o refinamento é baseado em  $F^2(\mathbf{h})$ .

A qualidade do modelo é avaliada através de fatores que calculam quão próximos estão os padrões de difração experimental e calculado. Alguns dos fatores comumente utilizados são denominados  $R(\eta)$ ,  $wR(\eta)$  e  $S(\eta)$  e definidos por:

$$R = \frac{\sum |\eta_o^2 - \eta_c^2|}{\sum \eta_o^2} \quad wR = \frac{\sum w |\eta_o^2 - \eta_c^2|}{\sum \eta_o^2} \quad S = \sqrt{\left[ \frac{\sum (\eta_o - \eta_c)^2}{(m - p)} \right]} \quad (1.46)$$

onde  $w$  é uma função peso,  $\eta_c$  é quantidade calculada a partir do modelo estrutural proposto e  $\eta_o$  é a quantidade medida [ $\eta = F(\mathbf{h})$ ,  $F^2(\mathbf{h})$  ou  $I(\mathbf{h})$ ],  $m$  é o número de observáveis e  $p$  o número de parâmetros refinados.

A convergência do refinamento da estrutura pode ser comprometida por efeitos característicos da interação de raios X com o cristal, tais como absorção, extinção e dispersão anômala. A correção de absorção deve ser feita quando  $\mu \geq 25\text{cm}^{-1}$ . O efeito de extinção é classificado de duas maneiras: extinção primária e secundária. Extinção primária é o fenômeno de redução da intensidade do feixe difratado devido a reflexões múltiplas nos diversos planos do cristal. A extinção secundária considera o fato de que planos mais internos do cristal recebem um feixe de menor intensidade do que planos mais externos; i.e., o princípio de que todo o volume do cristal recebe a mesma intensidade de radiação não é correto.

Finalmente, a outra correção que deve ser introduzida durante o refinamento é a correção da dispersão anômala. Os fatores de espalhamento atômico são transformadas de Fourier das densidades eletrônicas dos átomos. Se o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação incidente for bastante diferente do comprimento de onda  $\lambda_k$  do limite para absorção  $K$  dos diferentes átomos do material, estes fatores são funções reais e dependem somente de  $(\sin\theta)/\lambda$ . Se ao contrário,  $\lambda \approx \lambda_k$ , a onda espalhada apresenta uma variação anômala na fase. Este efeito, chamado *dispersão anômala*, pode ser representado analiticamente substituindo-se o fator de espalhamento atômico real por um fator complexo  $f_j^a(\mathbf{h})$  dado por:

$$f_j^a(\mathbf{h}) = f_j(\mathbf{h}) + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (1.47)$$

O efeito de dispersão anômala varia com o comprimento da radiação incidente, sendo significativo somente para elementos com número atômico próximo ao daquele do elemento alvo do tubo de raios X. Os termos de correção anômala para a maioria dos átomos estão listados na *International Tables for Crystallography* Vol. A (1995).

O espalhamento anômalo é decisivo na distinção entre modelos centrossimétricas e não centrossimétricas para uma estrutura cristalina. É fácil mostrar que trocando-se  $F(\mathbf{h})$  por  $F(-\mathbf{h})$  na equação 1.35, a intensidade observada ficará inalterada somente se o fator de forma  $f_j(\mathbf{h})$  for real, logo, se o espalhamento anômalo for irrelevante. Assim, estruturas que apresentam espalhamento anômalo e conseqüentemente diferenças entre  $I(\mathbf{h})$  e  $I(\bar{\mathbf{h}})$  relevantes podem ser não centrossimétricas. Reflexões  $I(\mathbf{h})$  e  $I(\bar{\mathbf{h}})$  são denominadas *Pares de Friedel*. Vários parâmetros têm sido propostos para analisar a existência de centros de inversão e conseqüentemente a configuração absoluta de estruturas não centrossimétricas. Neste trabalho será adotado o procedimento sugerido por Flack (1983). Neste procedimento onde um parâmetro que mede a razão de geminação entre domínios relacionados por um centro de inversão é refinado juntamente com os parâmetros estruturais descritos num grupo espacial não centrossimétrico.

## 1.7 Desordem, Geminação e Modulação

Cristais ordenados e periódicos são idealizações não encontradas na natureza tampouco obtidas artificialmente. Em geral, os cristais apresentam defeitos intrínsecos ou oriundos tanto do processo de crescimento quanto das transformações estruturais ocorridas durante uma transição de fases. Alguns dos defeitos comumente encontrados em cristais são: desordem estrutural, modulação e geminação. Em diversas famílias de compostos fases moduladas, desordenadas ou geminadas podem inclusive ser transformadas umas nas outras como conseqüência de transição de fase.

Nas seções anteriores, o movimento térmico em estruturas cristalinas foi tratado formalmente e sua influência nas grandezas observáveis pôde ser determinada. No entanto, o movimento térmico é a primeira e mais fundamental forma de desordenamento estrutural. Pelo modelo de Debye, as frequências máximas de vibrações térmicas dos átomos em redes cristalinas são dadas por  $\nu_D = (K_B/h)\Theta$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\Theta$  a temperatura de Debye. Para a maioria dos materiais conhecidos  $50K \leq \Theta \leq 10^3K$ , e portanto  $10^{10}Hz \leq \nu_D \leq 10^{13}Hz$ . No entanto as frequências típicas dos raios X ( $\nu_X$ ) usados em experimentos de difração são da ordem de  $10^{18}Hz$ . Assim,  $\nu_D \ll \nu_X$  e desta forma os raios X “enxergam” uma estrutura instantânea, em última análise, sem simetria de translação.

Como já dito anteriormente, além do desordenamento térmico, a estrutura cristalina também pode possuir sítios sub-ocupados e posições atômicas muito próximas para uma ocupação simultânea (posições resolvidas). Supondo que um determinado cristal desordenado possua um átomo por célula unitária e que este possa ocupar duas posições  $\mathbf{r}^a$  e  $\mathbf{r}^b$  com a mesma probabilidade, o fator de estrutura 1.6 se torna:

$$F(\mathbf{h}) = \frac{f(\mathbf{h})T(\mathbf{h})}{2} \{ \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}^a)] + \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}^b)] \}. \quad (1.48)$$

Portanto a intensidade observada em  $\mathbf{h}$  será

$$I(\mathbf{h}) \propto f^2(\mathbf{h})T^2(\mathbf{h})\cos^2[\pi\mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}^a - \mathbf{r}^b)]. \quad (1.49)$$

Se  $\mathbf{r}^a = \mathbf{r}^b$ , o cristal é ordenado e  $I(\mathbf{h}) \propto f^2(\mathbf{h})T^2(\mathbf{h})$ . Logo o termo  $\cos^2[\pi\mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}^a - \mathbf{r}^b)]$  mede a redução da intensidade devido à perda de correlação entre os feixes difratados pelos átomos em cada posição desordenada. A radiação retirada dos picos de Bragg devido a qualquer tipo de desordenamento é transferida para o espalhamento difuso.

Se durante o crescimento de um monocristal ou durante uma transição de fase diferentes configurações estruturais propiciarem mínimos degenerados de energia, o cristal resultante será composto de domínios geminados. O número e a orientação dos domínios dependem da simetria do cristal. Se as orientações dos eixos cristalográficos de cada domínio que constitui o cristal geminado forem relacionadas por elementos de simetria  $g$  tais que  $G' = gG + G$ , onde  $G$  é o grupo de ponto que descreve a simetria de cada domínio,  $gG$  um *coset* esquerdo de  $G$  e  $g$ , tipos distintos de geminação são verificados. Se  $G$  e  $G'$  forem grupos de ponto definindo um mesmo sistema cristalino a geminação é chamada *meroédrica* e uma superposição completa das reflexões provenientes de cada domínio é verificada. Se  $G$  e  $G'$  forem grupos de ponto definindo sistemas cristalinos distintos, então o espaço recíproco do cristal geminado apresentará reflexões completamente superpostas ou completamente não-superpostas. Este tipo de geminação é conhecida como *pseudo-meroédrica*. Se  $G'$  não for um grupo de ponto cristalográfico, o grau de superposição das reflexões dependerá do ângulo  $\theta$  formado entre os feixes incidentes (ou difratados) e a normal aos planos em condição de difração.

Para um cristal com geminações meroédrica ou pseudo-meroédrica, a intensidade de cada reflexão  $\mathbf{h}$  do espaço recíproco é dada pela soma de intensidades oriundas de cada domínio. Assim, se um elemento de simetria  $R$  relaciona dois domínios de volumes  $V_a$  e  $V_b$ , então reflexões indexadas por vetores  $\mathbf{h}^a$  e  $\mathbf{h}^b$ , tal que  $\mathbf{h}^b = R\mathbf{h}^a$  estarão superpostas. Neste caso a intensidade de cada reflexão será dada por:

$$I(\mathbf{h}) = V_a I(\mathbf{h}^a) + V_b I(\mathbf{h}^b) \equiv V_a I(\mathbf{h}^a) + V_b I(R\mathbf{h}^a). \quad (1.50)$$

$\mathbf{h}^a$  na equação anterior poderá ser substituído por  $\mathbf{h}$  se todo o espaço recíproco for indexado com os parâmetros de rede do domínio  $a$ .

O padrão de difração de cristais modulados é caracterizado por apresentar dois conjuntos distintos de reflexões: principais e satélites. As reflexões principais são provenientes das características dominantes da estrutura cristalina e são geralmente mais intensas. As reflexões satélites são interpretadas como provenientes de pequenas distorções periódicas, também denominadas modulação, na estrutura cristalina fundamental. Reflexões principais podem ser indexadas por três índices de Miller (três números inteiros  $h_1, h_2$  e  $h_3$ ) definindo uma rede recíproca tridimensional cujo grupo de ponto é um dos 32 grupos de ponto cristalográficos convencionais. Já as reflexões satélites são regularmente distribuídas na vizinhança das reflexões principais e necessitam de índices adicionais para serem indexadas.

A modulação é associada a uma periodicidade extra na estrutura cristalina e o inverso de seu comprimento de onda determina as distâncias entre reflexões principais e satélites. Se a posição relativa das reflexões satélite e principal mudar com a variação das condições ambientes (temperatura e pressão) ou com a composição química em cristais mistos, o cristal é denominado *incomensuravelmente modulado*; se por outro lado a distância relativa entre as reflexões principais e satélites se mantiver constante o cristal é denominado *comensuravelmente modulado*. A razão entre o comprimento de onda da modulação e os vetores translacionais da rede de cristais comensuráveis é expressa por uma fração racional. De acordo com a definição clássica, cristais incomensuráveis não possuem periodicidade tridimensional. No entanto, esta periodicidade é normalmente restaurada numa transição de fase de primeira ordem, chamada **lock in**, onde a modulação se torna comensurável.

Matematicamente, os pontos do espaço recíproco de estruturas moduladas são usualmente indexados por vetores

$$\mathbf{H}(h_1, h_2, h_3, h_4, \dots) = \mathbf{h}(h_1, h_2, h_3, ) + \sum_{i=1}^d h_{(3+i)} \mathbf{q}^i, \quad (1.51)$$

onde  $\mathbf{h}(h_1, h_2, h_3)$  é o vetor recíproco da estrutura de base e

$$\mathbf{q}^i = \sum_{j=1}^3 q_j^i(\eta) \mathbf{a}_j^* \quad (1.52)$$

são vetores de modulação, onde pelo menos um  $q_j^i(\eta)$  é irracional ( $\eta$  designa temperatura, pressão ou estequiometria). Esta última restrição garante que sistemas incomensuráveis não apresentam periodicidade translacional. Mas então, se o espectro de difração é composto somente de pontos, que tipo de periodicidade estaria presente nestas estruturas? Qual tipo de simetria poderia ser atribuída a estas estruturas? Respostas simples a estas perguntas aparecem quando é utilizado o conceito de super-cristais - cristais descritos num espaço  $n$ -dimensional - pois, com este conceito, a periodicidade translacional das estruturas incomensuráveis poderá ser recuperada. Uma discussão detalhada sobre o conceito de super-cristal está fora dos propósitos desta introdução. O detalhamento do formalismo matemático adequado à descrição de super-cristais pode ser encontrado no capítulo 8 da *International Tables for Crystallography*, Vol. A (1995).

## Capítulo 2

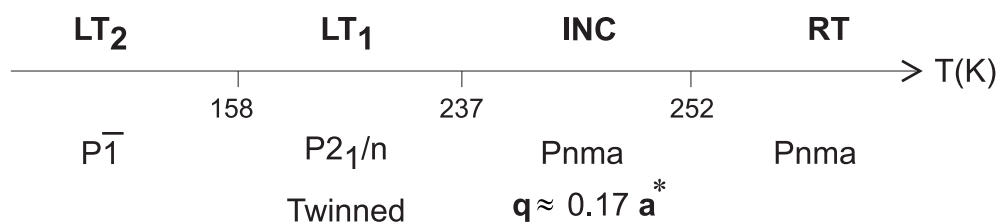
---

# Structural Analysis of $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ in Normal, Incommensurate and twinned Phase

### 2.1 Introduction

The compounds classified in the well known  $\text{A}_2\text{BX}_4$  family are generally considered as candidates to present modulated structures in their phase transition sequence. Some  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  related crystals have been shown to present disordered structures with the X atoms occupying two very close positions (Aleksandrov, 1993). Among those exhibiting modulated phases two compounds  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  and  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  are special ones; their phase transition from the incommensurate to the commensurate phase occurs at  $\mathbf{q} = 0$ , i.e., without the appearance of a super-structure (Altermatt, Arend, Gramlich, Niggli and Petter, 1979).

$\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  crystals present four different phases on cooling from room temperature:



The structural phase transformations were characterized by changes in the orientation of the  $[\text{CdBr}_4]^{-2}$  tetrahedra. In general, no significant modifications in the internal structure of the tetrahedron could be noted in all phases.  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  room temperature (RT) structure is isomorphous to  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  (space group  $Pnma$ ): Cd, both Cs and two Br atoms are in the .m. mirror plane and the other two Br atoms are related to one another by this symmetry element. A projection along the  $\mathbf{a}$  axis makes evident a pseudo-hexagonal aspect of the structure. In the RT phase the existence of static disorder was excluded by the unique NQR signal (Altermatt, Arend, Gramlich, Niggli and Petter, 1984). Between 252 K and 237 K weak satellite reflections were observed and this phase (INC) could be well described as incommensurate in the  $Pnma(\bar{1}ss)$  space group (Speziali & Chapuis, 1988). The INC

structure is described by a rotation wave of the  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  tetrahedra around an axis with an amplitude of almost  $7^\circ$ . After the INC $\rightarrow$ LT<sub>1</sub> phase transition the crystal structure is described in the  $P2_1/n$  space group with two pseudo-merohedral twinned domains. In each domain the  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  tetrahedra are simultaneously rotated by  $\approx 7^\circ$  around the **a** axis with a slight displacement in the **b** direction.

Phase transitions in  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  were first observed by Semin, Alymov, Burbelo, Pakhomov & Fedorov (1978), using NQR experiments. According to Altermatt *et. al.* (1984) the  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  compound presents a phase transformation sequence similar to that presented by the  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  with an extra phase transition, leading to one more low temperature phase (LT3). Pakhomov, Fedorova & Ivanova-Korfini (1978) refined the RT phase of  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  in the  $Pnma$  space group and found a large distortion in  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$  ion. So far, no reference to structural disorder in  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  and  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  crystals have been made.

In the present work the  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  compound was systematically studied, in different phases using X-ray diffraction. A number of samples have been used in different data collections employing  $\text{AgK}\alpha$ ,  $\text{MoK}\alpha$  and  $\text{CuK}\alpha$  radiation. DSC (Differential scanning calorimetry) measurements were used to identify the phase transition temperatures. The RT phase was exhaustively investigated and structural descriptions based on ordered, disordered and anharmonic vibration models in  $Pnma$  and  $Pn2_1a$  have been attempted. The average structure of the INC phase was investigated in a similar way to that used in the RT phase and the temperature dependence of the modulation vector could be observed.

## 2.2 Experimental

The first attempts to study the  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  structures in different phases considered total similarity between this compound and the  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  and the same crystallographic structures in the phase transformation were assumed for both. Single crystals of  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  were grown from the melt using Bridgman technique. The phase transition temperatures were confirmed by DSC experiments using single crystals and powder samples; a small hysteresis was verified in  $T_2$  [ $T_2=232.1(2)$  K on cooling and  $T_2=234.4(2)$  K on heating].

Different  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  spherical samples with radius of 0.065(5) mm and 0.14(1) mm were prepared for all the X-ray experiments. Diffraction measurements were performed on a 4-circle diffractometer (*Siemens P4*) with graphite monochromatized radiation. Data collections were performed using XSCANS (Fait, 1991) software employing intensity dependent scan speed in the  $\theta 2\theta$  scan mode. In order to investigate the crystal structure at different low temperatures, samples were cooled by a stream of nitrogen gas; the temperature stability was better than 0.5 K. In the RT phase data collection was performed at 295(2) K, in the INC phase at 238.0(5) K and in the LT<sub>1</sub> phase at 213.0(5) K. The lattice parameters in all measurements were determined by a least squares fit of 40 or more reflections (depending on the phase) between  $0.290 \geq \sin\theta/\lambda \geq 0.386 \text{ \AA}^{-1}$ .

Different X-ray radiation wavelengths were used in the diffraction measurements. For structural studies of all the phases (RT, INC and LT<sub>1</sub>)  $\text{AgK}\alpha$  radiation was employed in order to minimize absorption effects ( $\text{AgK}\alpha \simeq 19 \text{ mm}^{-1}$ ). In order to analyze the anomalous scattering effect in the RT phase and consequently the existence of symmetry center in the structure, 774 intense Friedel pairs ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) were collected using  $\text{MoK}\alpha$  radiation

( $\mu_{MoK\alpha} \simeq 35mm^{-1}$ ). Owing to the small value of  $\mathbf{q}$  ( $\sim 0.17\mathbf{a}^*$ ) CuK $\alpha$  radiation ( $\mu_{CuK\alpha} \simeq 93mm^{-1}$ ) was used in the study of the satellite reflection behaviour between T<sub>1</sub> and T<sub>2</sub>.

Data reduction was performed using DATARED and structures refinements were performed using REFINE, both programs from JANA96 Crystallographic Computing System (Petříček & Dušek, 1996). A spherical absorption correction, according to the wavelength used in the different measurements, was applied to all data. The functional  $wR$  was refined in full matrix mode. Ordered and disordered models have been refined in all the phases. Harmonic and an anharmonic atomic displacement refinements were also performed. Tables 2.1 and 2.2 shows a summary of crystal data and data collection parameters in RT, INC and LT<sub>1</sub> phases.

**Tabela 2.1:** Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> crystal data in the different phases studied.

Chemical Formulae	Cs <sub>2</sub> Hg Br <sub>4</sub>			
M <sub>r</sub>	786.02			
Phase	RT	INC <sub>av</sub>	LT <sub>1</sub>	
Cell	Orthorhombic		Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Pn2<sub>1</sub>a</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a (Å)	10.243(2)	10.270(2)	10.240(1)	10.231(1)
b (Å)	7.923(1)	7.946(1)	7.900(1)	7.873(1)
c (Å)	13.890(2)	13.935(2)	13.888(1)	13.906(1)
α (°)				90.000(7)
V (Å <sup>3</sup> )	1127.2(3)	1137.1(3)	1123.5(3)	1120.1(2)
Z	4	4	4	4
D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	4.630	4.590	4.645	4.660
Radiation Type	MoK $\alpha$	AgK $\alpha$	AgK $\alpha$	AgK $\alpha$
λ (Å)	0.7107	0.5608	0.5608	0.5608
N <sup>o</sup> of reflections for cell measurement	40	55	50	65
2θ Range (°)	10-20	15-30	15-30	15-30
Crystal Spherical			Colorless	
Crystal size, radius (mm)	0.14(1)	0.065(5)	0.065(5)	0.065(5)
μ (mm <sup>-1</sup> )	34.12	18.22	19.07	18.5
Measurement Temperature (K)	295	295	235	213

## 2.3 Results

### 2.3.1 RT and INC<sub>av</sub> Structures

Results found in the literature consider Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> as isomorphous to Cs<sub>2</sub>CdBr<sub>4</sub> with *Pnma* symmetry in the RT. Group theory analysis shows that these compounds present 81 optical modes in this phase from which 60 are internal ones and 30 are active in Raman. Figure 2.1 shows a diagram which correlates the  $\bar{4}3m$  (Td) point group of the free [HgBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ion, their site group *m(Cs)* and the factor group mmm (D<sub>2h</sub>) of the crystal. The number and the assignment of the internal modes associated to each irreducible representation of the mmm (D<sub>2h</sub>) point group is given in the right part of this table. In an ordered structure the  $\nu_1$  breathing mode of *B<sub>1g</sub>* and *B<sub>3g</sub>* representations would not be observed in a (*xy*) scattering geometry and only one stretching mode ( $\nu_3$ ) could be present, owing to the fact

**Tabela 2.2:** Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> data collection parameters in the different phases studied.

Diffractometer		Siemens P4		
Data-collection method		$\theta/2\theta$		
Absorption Correction Type		Spherical		
Phase		RT	INC <sub>av</sub>	LT1
T <sub>max</sub>	0.024	0.184	0.180	0.180
T <sub>min</sub>	0.0072	0.170	0.165	0.166
N <sup>o</sup> of reflections measured	1548	4053	849	1250
N <sup>o</sup> of independent reflections	1419	1604	775	1250
N <sup>o</sup> of reflections $I \geq 3\sigma(I)$	1320	768	726	1223
R <sub>int</sub>	0.033	0.055	-	-
Maximum value of $\theta(^{\circ})$	25	22.5	22.5	22.5
Range of hkl	-12→h→13	-9→h→14	0→h→13	0→h→13
	-10→k→13	0→k→10	0→k→10	0→k→9
	-18→l→18	-18→l→18	0→l→18	-17→l→18
N <sup>o</sup> of standard reflections	3	3	3	3

T = transmission factor

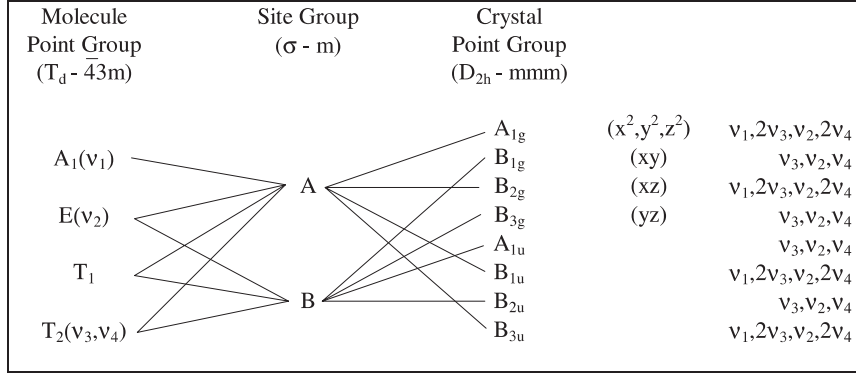
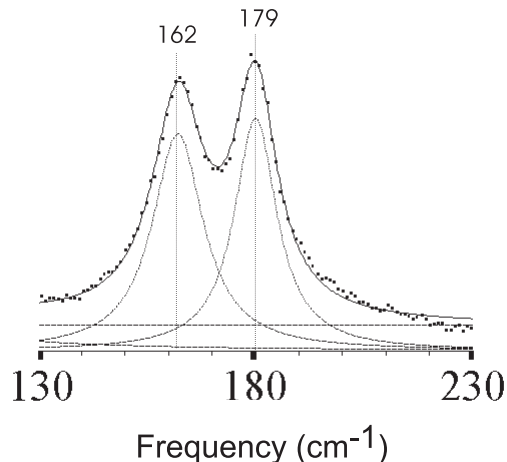


Figure 2.1: Correlation diagram for the internal modes of Cs<sub>2</sub>CdBr<sub>4</sub> in the RT phase.

that the [HgBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ion is placed in sites with .m. symmetry (Dmitriev *et. al.*, 1989). In Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> crystal the internal stretching mode should be observed in the 130-230 cm<sup>-1</sup> interval. Nevertheless Raman experiments have shown an unexpected result: two peaks with practically the same intensity are observed in that interval for B<sub>1g</sub> and B<sub>3g</sub> symmetries (figure 2.2). One of the peaks is associated to ν<sub>3</sub> (162 cm<sup>-1</sup>) and the extra one is associated to the ν<sub>1</sub> mode (179 cm<sup>-1</sup>). This result violates the previous group theory analysis. It could be stated that there is a local symmetry break related to an orientational disorder of [HgBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tetrahedra. The complete Raman analysis has been reported by (Jório, Dantas, Pinheiro, Pimenta & Speziali, 1998).

In order to decide which structure that, in agreement with Raman results, better describes Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> crystals, different models were considered in the X-ray measurements refinements: a disordered structure described in *Pnma* space group (*Pnma<sub>des</sub>*), an ordered structure described in *Pn2<sub>1</sub>a* space group (*Pn2<sub>1</sub>a<sub>ord</sub>*) and a disordered structure described in *Pn2<sub>1</sub>a* space group (*Pn2<sub>1</sub>a<sub>des</sub>*). In the *Pnma<sub>des</sub>* model the two Br atoms, which in a ordered model should be placed on the .m. mirror plane, are assumed to be out of the plane; the other two Br atoms in the Br<sup>4</sup> tetrahedron are no longer related by this symmetry element. As a consequence a second tetrahedron is generated and the occupation parameter



**Figura 2.2:** Raman spectrum obtained for the  $x(yz)\bar{x}$  configuration in the range of internal modes in the RT (290 K) phase: the presence of the peak at  $179\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$  mode, violates the group-theory prediction.

for these atoms had to be considered as  $\frac{1}{2}$ . In the  $Pn2_1a_{des}$  model two Br tetrahedra were refined independently; refinement of occupation parameter for Br atoms converged to almost  $\frac{1}{2}$ . Attempts to split Cs and Hg positions did not converge and, for this reason, in all the disordered models these atoms were kept on the mirror plane.

The first structural studies were developed using large data sets collected with  $\text{AgK}\alpha$  radiation, containing few Friedel pairs. All the refinements considering the previously stated models clearly indicated that the crystal has a disordered structure in RT and INC phases. However not relevant differences could be found between results in noncentrosymmetric and centrosymmetric space groups, mainly if one considers that the increase in the number of refined parameters generally improves the agreement parameters.

Structure refinements of the  $Pn2_1a_{ord}$  model using the set of Friedel pairs measured with  $\text{MoK}\alpha$ , without averaging  $I(\mathbf{h})$  and  $I(\bar{\mathbf{h}})$ , have shown that two sets of atomic positions related by  $.m.$  give the same results for the agreement parameters. The refinement of Flack parameter (Flack, 1983) for the set of Friedel pairs measured with  $\text{MoK}\alpha$ , converged to  $x = 0.46(4)$ , indicating that in the noncentrosymmetric model,  $x$  moved close to  $\frac{1}{2}$  to eliminate the calculated differences between  $I(\mathbf{h})$  and  $I(\bar{\mathbf{h}})$ . The results obtained for the refinements of the Friedel pairs measured with  $\text{MoK}\alpha$  using the  $Pnma_{des}$  model ( $R=0.0366$ ,  $wR=0.0504$ ,  $S=2.25$ ) are better than those found using  $Pn2_1a_{des}$  model ( $R=0.0428$ ,  $wR=0.0540$ ,  $S=1.76$ ) even though the total number of parameters increases from 56 to 100. This set of results lead to the conclusion that the disordered  $Pnma$  space group is indeed the more adequate to describe the macroscopic symmetry of the crystal.

Raman spectroscopy experiments performed in the INC phase gave roughly the same results as those obtained in the RT phase. As a consequence a similar strategy was used in the study of the RT phase and in the study of the average structure of the incommensurate phase ( $\text{INC}_{av}$ ). The parameters obtained in the refinements of the  $\text{AgK}\alpha$  are listed on tables 2.3; refinements performed in  $Pn2_1a_{ord}$  and  $Pnma_{ord}$  models at RT phase are shown for the sake of comparison. The atomic coordinates and  $U_{eq}$  parameters are listed in tables 2.4. The atomic arrangement in RT phase can be seen in figure 2.3 (Burnett & Johnson -

ORTEP-III, 1996) with the structure in the  $INC_{av}$  phase being very similar. The distance between similar Br atoms in two related tetrahedra lies in the range of  $0.2 - 0.5 \text{ \AA}$ .

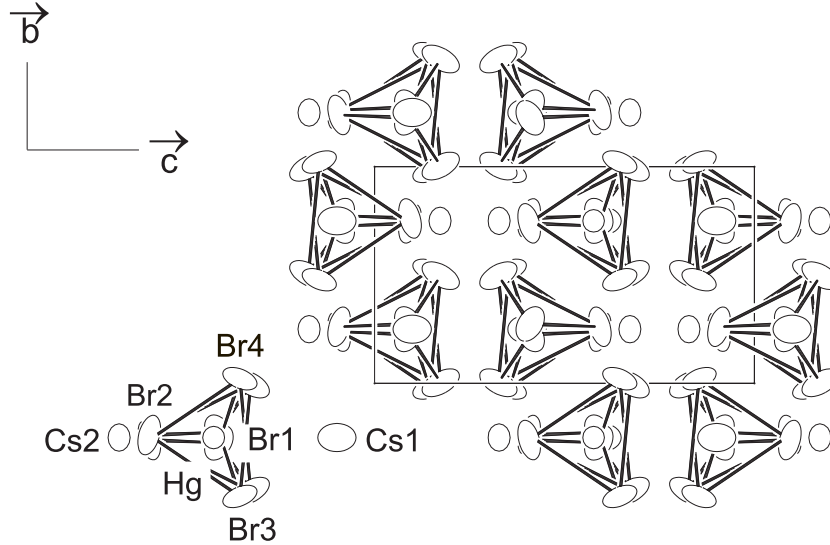


Figura 2.3:  $Cs_2HgBr_4$  disordered structure in the RT(290 K) phase, projected along  $\mathbf{a}$  axis.

**Tabela 2.3:** Results obtained in  $Cs_2HgBr_4$  structure refinements.  $Pn2_1a_{ord}$  and  $Pnma_{ord}$  refinements in RT phase are presented for the sake of comparison. All the refinements used data collected with  $AgK\alpha$  radiation except for  $Pn2_1a_{ord}$  on which  $MoK\alpha$  was employed.

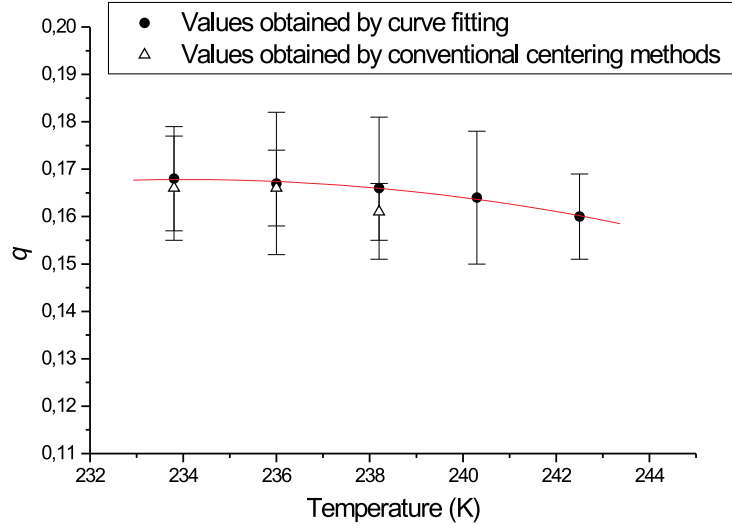
	RT			$INC_{av}$	LT1
	$Pn2_1a_{ord}$	$Pnma_{ord}$	$Pnma_{des}$	$Pnma_{des}$	$P2_1/n$
$R(I \geq 3\sigma)$	0.0446	0.0454	0.0410	0.0413	0.0363
$wR(I \geq 3\sigma)$	0.0581	0.0376	0.0333	0.0490	0.0411
$S$	1.84	1.31	1.13	1.60	1.42
Reflections used in refinement	1419	1604	1604	775	1223
N <sup>o</sup> of parameters refined	65	41	56	56	67
$(\delta/\sigma)_{max}$	0.0003	0.0005	0.0005	0.0001	0.0002
$\Delta\rho_{max}(e^-/\text{\AA}^3)$	6.7	3.3	3.3	7.7	8.7
$\Delta\rho_{min}(e^-/\text{\AA}^3)$	-5.7	-3.9	-3.9	-7.1	-8.2
Extinction correction type II	0.36(3)	0.67(5)	0.63(5)	0.39(6)	0.53(5)
X parameter/twin volume ratio	0.46(4)	-	-	-	0.41(4)
Atomic scattering factors	International Tables For Crystallography - Vol. C				
Computer programs used	JANA96 (Petricek & Dusek, 1996)				

$$\text{Refined Function: } \sum w|F_o^2 - F_c^2| / \sum F_o^2; w = (\sigma(F))^{-1}$$

### 2.3.2 Modulated Phase Characterisation

The existence of a modulation between 245 K and 233 K was evidenced by the presence of many weak satellite reflections at  $\mathbf{H} = (h+q)\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ . Owing to the low intensity of the satellites only very few of them could be centered by usual processes giving  $q \simeq 0.16$ . In order to optimize the value of  $q$  an alternative process was employed. For each temperature the lattice parameters were determined as described in section 2.2. After that, slow  $\omega$  scans

around  $\mathbf{H} = (h+q+\delta_i)\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  with different values of  $\delta_i$  were performed and the center  $\theta_i$  of each profile was determined by a least squares fit using Voigt curves. The average value of  $\theta$  was used to calculate the value of  $q$  with  $|H|^2 = [2\sin\theta/\lambda]^2 = (h+q)\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ . This procedure was repeated for different reflections in order to obtain the representative average value of  $q$  for that temperature. In spite of the experimental difficulties of this method and the large uncertainty in the individual values a dependence of  $q$  with temperature [ $q = q(T)$ ] could be registered (figure 2.4).



**Figure 2.4:** Temperature dependence of the modulation vector. Values obtained by both usual and alternative centering process are indicated. The large uncertainty is due to the very low intensities of the satellite reflections.

### 2.3.3 $LT_1$ Structure and $INC \leftrightarrow LT_1$ Phase Transition

The  $LT_1$  phase is observed below  $T=233.7$  K for  $Cs_2HgBr_4$ . Although the lattice parameters would indicate an orthorhombic symmetry for this phase, the observed extinction rules did not reasonably satisfy any orthorhombic space group; however they satisfy the monoclinic  $P2_1/n$  space group. Structure refinements of this phase using different disordered models failed. The best refinements were obtained using an ordered model in which the structure was described by two monoclinic pseudomerohedrally twinned domains with twin volume ratio  $\sim \frac{1}{2}$ . The agreement parameters of the refinements are presented in table 2.3. The atomic parameters for  $LT_1$  phase refined in the  $P2_1/n$  space group are listed on table 2.4 and the atomic arrangement in the unit cell can be seen in figure 2.5.

The study of the behaviour of some reflection intensities evidenced phase coexistence in the neighborhood of the  $INC \leftrightarrow LT_1$  phase transition temperature,  $229 K \geq T \geq 232 K$ . Figure 2.6 shows the intensities of some main and satellites reflections near the “lock-in” phase transition; it can be seen that while the main (120) and (160) reflections intensity increases, the satellite  $(\bar{3}4\bar{1})$ , (1601) and (1201) intensity decreases but only becomes zero below 229 K. It should be noted that both (160) and (120) main reflections are forbidden

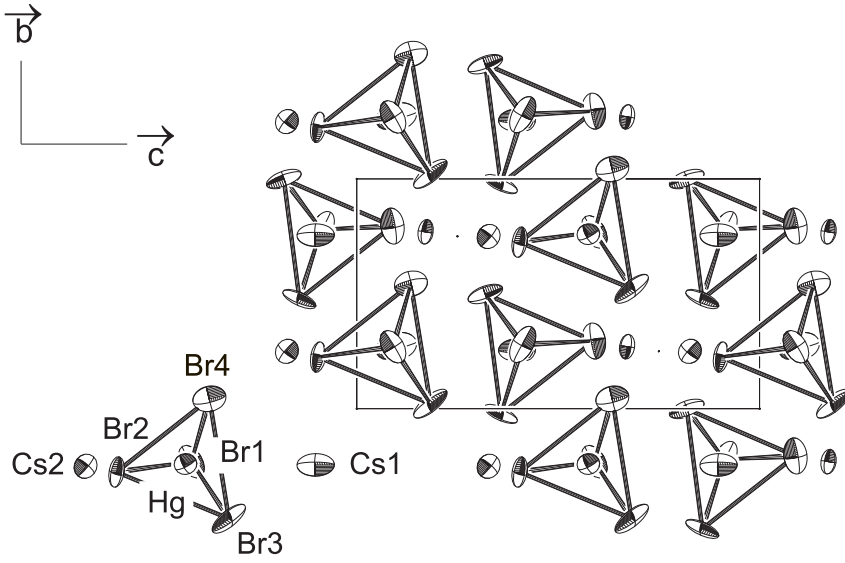
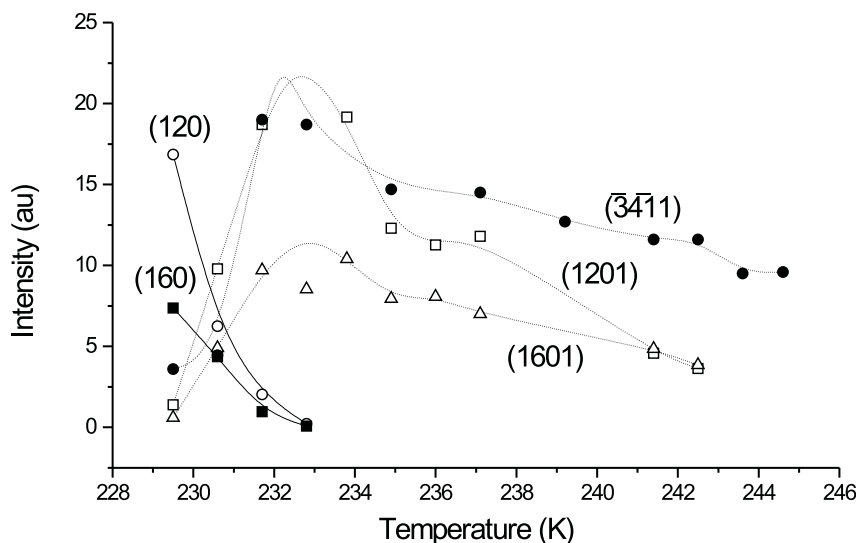


Figura 2.5:  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  structure in the  $\text{LT}_1$ (213 K) phase projected along a axis.

**Tabela 2.4:** Fractional atomic parameters ( $\text{\AA}$ ) and equivalent isotropic ( $\frac{U_{11}+U_{22}+U_{33}}{3}$ ) displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) in the different phases of  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$

	Atom	p	x	y	z	Ueq
<b>RT (295K)</b> <i>Pnma<sub>des</sub></i>	Hg	0.5	0.2215(1)	0.2500	0.4235(0)	0.0529(2)
	Cs1	0.5	0.1207(1)	0.2500	0.099(1)	0.1015(6)
	Cs2	0.5	-0.0173(1)	0.2500	0.6723(1)	0.0619(4)
	Br1	0.5	-0.0263(2)	0.2245(23)	0.4096(1)	0.0883(34)
	Br2	0.5	0.3212(2)	0.2387(21)	0.5933(1)	0.0979(16)
	Br3	0.5	0.3296(13)	0.5217(20)	0.3537(12)	0.0813(25)
	Br4	0.5	0.3098(15)	0.4967(23)	0.3263(13)	0.1121(46)
<b>INC<sub>av</sub> (235K)</b> <i>Pnma<sub>des</sub></i>	Hg	0.5	0.2210(1)	0.2500	0.4236(1)	0.0421(3)
	Cs1	0.5	0.1194(2)	0.2500	0.0993(2)	0.0853(10)
	Cs2	0.5	-0.0167(1)	0.2500	0.6720(1)	0.0499(6)
	Br1	0.5	-0.0266(3)	0.2246(43)	0.4097(3)	0.0672(61)
	Br2	0.5	0.3221(3)	0.2439(29)	0.5938(2)	0.0906(21)
	Br3	0.5	0.3292(17)	0.5272(25)	0.3577(12)	0.0736(41)
	Br4	0.5	0.3111(19)	0.4943(24)	0.3226(12)	0.0871(53)
<b>LT1 (213K)</b> <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	Hg	1.0	0.2210(1)	0.2473(2)	0.4245(1)	0.0394(2)
	Cs1	1.0	0.1186(1)	0.2584(4)	0.1020(1)	0.0790(7)
	Cs2	1.0	-0.0159(1)	0.2597(3)	0.6718(1)	0.0450(4)
	Br1	1.0	-0.0278(2)	0.2550(6)	0.4103(2)	0.0737(10)
	Br2	1.0	0.3242(2)	0.2858(5)	0.5930(2)	0.0609(11)
	Br3	1.0	0.3246(4)	-0.0333(4)	0.3616(3)	0.0689(11)
	Br4	1.0	0.3143(4)	0.4890(4)	0.3183(3)	0.0768(13)

in the INC phase according to its space-group symmetry.



**Figure 2.6:** The intensity behaviour of satellite and main reflections as a function of temperature, near the INC(LT<sub>1</sub> phase transition, during the cooling process. The intensities were calculated by adjusting the profiles using Voight curves.

## 2.4 Conclusion

The phase transition sequence of Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> compound has been confirmed by DSC experiments using both powder and single crystals and the temperature values for each transition agree with literature. Raman spectroscopy experiments evidenced the existence of disorder in Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> crystals: an extra line corresponding to the  $\nu_1$  breathing mode of the [HgBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tetrahedron was observed but it should be absent if the structure was perfectly ordered. It might be emphasized here that disordered structures have been reported for several A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> crystals where each X atom can statistically occupy two distinct positions (Aleksandrov, 1993) and the degree of disorder is different for different compounds; in general, Fourier synthesis can not show a split in the X positions.

Generally, large atomic displacement parameters verified in refinements could be interpreted under considerations of disorder and/or thermal anharmonicity. In the present work no significant improvement was observed when anharmonic refinements, U+ $\Gamma$  and U+ $\Gamma$ + $\Delta$ , were compared to the harmonic ones, despite the increase in the total number of refined parameters (U,  $\Gamma$  and  $\Delta$  represent for the second, third and fourth rank displacement tensors respectively). Moreover the Fourier synthesis have shown atomic positions splitting even considering anharmonicity effects. By the previous considerations it could be stated that only thermal effects did not justify some of the large atomic displacement parameters found in the refinements.

Statistical parameters obtained in different refinements of Cs<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub> structures indicates the disordered model in *Pnma* space group as more convenient to describe the RT and the INC<sub>av</sub> structures. The transition from INC to LT<sub>1</sub> phase takes place with a phase coexistence in a temperature interval of almost 4°. Raman experiments have shown that the disorder

decreases with temperature but vanishes only near  $T = 100$  K, i.e., in the  $LT_1 \leftrightarrow LT_2$  phase transition. The structure of the  $LT_1$  phase is satisfactorily described in the  $P2_1/n$  space group with two ordered twinned domains.

The main driving forces for the phase transitions in the  $Cs_2YBr_4$ ,  $Y = Hg$  and  $Cd$ , are the  $Cs \leftrightarrow Br$  attraction and the  $Br \leftrightarrow Br$  repulsion. In both compounds the phase transformations are described by a rotation wave through  $YBr_4$  tetrahedra which changes the environment of the Cs atoms (Altermatt *et. al.*, 1983; Speziali & Chapuis, 1988). The cavities around the two Cs positions have different sizes as can be seen by the large difference in the  $U_{eq}$  values of Cs atoms. 11 Br atoms define the larger cavity around Cs1 and the smaller one around the Cs2 is defined by 9 of them. Considering that only Br atoms are affected by the disorder, the large difference in the  $U_{eq}$  parameter for the Cs1 and Cs2 indicates that  $Cs^+ \leftrightarrow [HgBr_4]^{2-}$  interaction is different for each Cs atom. This difference would modify the electric potential allowing the bromide tetrahedron to choose two or more orientations in the structure, which gives rise to the disorder verified in RT and INC phases. In the  $LT_1$  phase the difference between  $Cs2^+$  and  $Cs1^+$  interaction with the  $[HgBr_4]^{2-}$  tetrahedron is very small and the split in the Br positions are not big enough to be solved by X-ray measurements refinements.

The appearance of the main reflection in the INC phase characterizes a transition through the multi-soliton limit. In other words, throughout the phase coexistence region, parts of the crystal change from INC phase to commensurate ones. Once the  $LT_1$  commensurate phase is twinned, it can be stated that in the coexistence temperature range the  $[HgBr_4]^{2-}$  tetrahedron chooses one of the two extreme modulated configurations with  $q(T)$  suddenly jumping from  $q(T) = 0.168a^*$  to  $q(T) = 0$ .

According to all the results presented here the phase transition sequence for  $Cs_2HgBr_4$  would be summarized as follow:



In RT, INC and  $LT_1$  phases only four molecules were necessary to describe the unit cell ( $Z=4$ ) and no unusual distances or angles were observed; small changes in the internal structure of  $[HgBr_4]^{2-}$  tetrahedra are not significant.

## Capítulo 3

---

# Análise Cristalográfica do $\text{LiKSO}_4$ acima de 573 K

### 3.1 Introdução

Cristais de  $\text{LiKSO}_4$  apresentam uma sequência muito rica de transições de fase tanto abaixo quanto acima da temperatura ambiente. A existência de algumas destas fases e a simetria das mesmas têm sido motivo de controvérsia na literatura. Vários trabalhos, empregando diferentes técnicas experimentais, têm sido desenvolvidos por diferentes grupos de pesquisa e, entretanto, as conclusões apresentadas ainda têm pontos de discordância.

As primeiras publicações sobre  $\text{LiKSO}_4$  apareceram no final do século passado. Wyrouboff (1890), realizando observações ao longo do eixo hexagonal em elevadas temperaturas, encontrou uma transição de fase que criava três domínios no cristal. Alguns anos depois Nacken (1907) determinou que a temperatura daquela transição deveria ser 708 K.

Bradley (1925) refinou a estrutura do  $\text{LiKSO}_4$  à temperatura ambiente (RT) no grupo espacial  $P6_3$  a partir da análise de difratogramas de amostras policristalinas; nesse trabalho somente o átomo de Lítio não teve sua posição determinada. Utilizando resultados de difração de monocristais, Chung e Hahn (1972, 1973) propuseram um possível desordenamento na fase RT.

Karppinen, Lundgren e Liminga (1983) refinaram a estrutura do  $\text{LiKSO}_4$  a RT no grupo  $P6_3$  considerando a existência de geminação e de movimentos térmicos anarmônicos para os átomos de oxigênio, com  $Z=2$ . Bhakay-Tamhane, Sequeira e Chidambaram (1984) realizaram difração de nêutrons e observaram que a estrutura à temperatura ambiente seria melhor descrita por modelos desordenados; também foi mostrado que o refinamento supondo geminação por domínios monoclinicos descritos no grupo  $P2_1$  era numericamente equivalente ao refinamento no grupo  $P6_3$ . Analisando resultados de difração de raios X em policristais e de difração de nêutrons em monocristais, Li (1984) propôs uma sequência de transições de fase supondo a existência de uma super-estrutura, entre 712 K e 743 K, de simetria  $P6_3$  com os parâmetros **a** e **b** duplicados em relação à fase de temperatura ambiente. Além disso, entre 743 K e 948 K, esse autor propôs a existência de uma fase incomensurável na qual

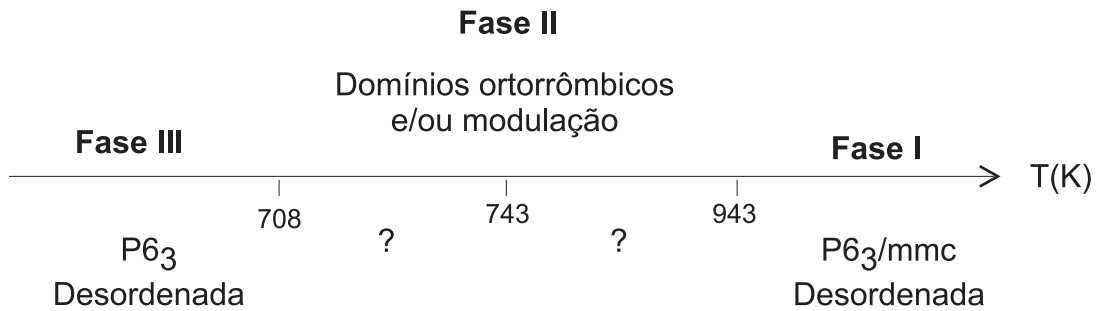
o vetor de modulação cresceria monotonicamente com o decréscimo da temperatura sendo  $q(823\text{ K})=0.496(2)$  e  $q(743\text{ K})=0.500(2)$ .

A partir da análise dos PDF's (*Probability Density Function* - ver seção 1.2.1) em diferentes temperaturas na fase RT, Schulz, Zucker e Frech (1985) propuseram a existência de uma desordem estática não resolvida somada a uma pronunciada vibração térmica anarmônica nos átomos de oxigênio. Sankaran, Sharma e Sikka (1988) reanalisaram os dados de Li (1984) considerando que, de 712 K a 948 K, o difratograma também poderia ser interpretado segundo um modelo de domínios de simetria ortorrômbica  $Pm\bar{c}n$  ou  $P2_1cn$ , com  $Z=4$ .

Zhang, Yan e Boucherle (1988) refinaram a estrutura a 200 K no grupo espacial  $P31c$  ( $Z=2$ ) considerando geminação e desordenamento dos oxigênios. Pietraszko (1988), usando difração em policristais, confirmou tanto a simetria ortorrômbica  $Pm\bar{c}n$  no intervalo compreendido entre 743 K e 935 K, quanto a simetria hexagonal  $P6_3/mmc$  acima de 935 K. Ventura, Speziali e Pimenta (1996) esclareceram a estrutura de domínios ortorrômbicos e mostraram a possibilidade de existência de incomensurabilidade descrita por um único vetor de modulação na fase compreendida entre 708 K e 943 K. Scherf *et al.* (1997) observaram o crescimento dos domínios ortorrômbicos na transição Fase III  $\leftrightarrow$  Fase II analisando a polarização da luz transmitida através de placas de monocristais de  $\text{LiKSO}_4$ .

Inúmeras publicações, e.g. Borisov, Charnaya e Radzhabov (1994) usando a medição da velocidade de propagação de ondas acústicas e Zhang, Salje e Putnis (1998) usando espectroscopia de infra-vermelho, encontraram anomalias em seus experimentos em torno de 740 K. Entretanto, apenas Li (1984) anunciou uma mudança de simetria na estrutura do  $\text{LiKSO}_4$  nesta temperatura.

Considerando os resultados mais consistentes encontrados na literatura, a sequência de transições de fases do  $\text{LiKSO}_4$  acima da temperatura ambiente pode ser esquematizada como:



No presente trabalho será apresentado um modelo estrutural para a fase II do  $\text{LiKSO}_4$ . Esta fase será descrita por três domínios ortorrômbicos tendo em comum o eixo  $c$ , girados de  $120^\circ$  um em relação ao outro. Cada domínio será descrito usando modelos com simetria  $Pm\bar{c}n$  ou  $P2_1cn$ . O possível caráter incomensurável desta fase não será levado em conta. Todas as reflexões medidas serão consideradas como principais, logo, terão suas intensidades refinadas. Modelos estruturais ordenados, desordenados e anarmônicos serão refinados para medidas realizadas em 723 K e 803 K.

De acordo com Bachmann e Schulz (1984), Schulz *et al.* (1985) e Kuhs (1988), a análise da PDF e do (OPP) (*One-Particle Potencial* - ver seção 1.4) em diferentes temperaturas

dentro desta mesma fase poderá revelar o caráter dinâmico ou estático de um possível desordenamento estrutural na fase II. Por desordenamento estático, deve ser entendido que a estrutura possui configurações distintas energeticamente equivalentes e que no intervalo de tempo da medida das intensidades difratadas os átomos assumiram uma ou outra configuração. Por desordenamento dinâmico deve ser entendido que no intervalo de tempo da medida das intensidades difratadas o sistema experimentou inúmeras configurações.

## 3.2 Aspectos Experimentais

Segundo Klapper, Hahn e Chung (1987), cristais de  $\text{LiKSO}_4$  podem apresentar, no processo de crescimento, inúmeras possibilidades de geminação por meroedria não identificáveis por inspeção óptica na maioria das amostras obtidas. Qualquer estudo da fase II, onde a geminação é decorrente da transição de fase, e conseqüentemente, intrínseca, ficará facilitado se for realizado usando uma amostra que seja monodomínio em RT. Sendo assim, o refinamento da estrutura numa temperatura abaixo de 708 K proporciona uma caracterização apropriada da amostra através da comparação dos resultados obtidos com aqueles publicados por Karppinen *et al.* (1983), Tamhane *et al.* (1984) e Schulz *et al.* (1985). Ou seja, o refinamento das razões de geminação dos diferentes domínios encontrados na fase de temperatura ambiente do  $\text{LiKSO}_4$  nas medidas realizadas à 573 K constitui-se de uma ferramenta de aferição da qualidade das amostras utilizadas no experimento.

Experimentos de difração de raios X em monocristais foram realizados em 573 K, 723 K e 803 K, com radiação  $\text{MoK}\alpha$ . Foram utilizadas nas medidas um total de oito amostras monocristalinas, de geometria hexagonal, com arestas de aproximadamente 0.13 mm. Todas as amostras foram crescidas pela técnica de evaporação em solução aquosa mantida num banho térmico de 40° C.

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da *Université de Lausanne*, Suíça, utilizando-se um difratômetro STOE-IPDS<sup>®</sup> equipado com um detector do tipo *Image Plate*. Durante as medidas as amostras foram aquecidas por um fluxo de ar de aproximadamente 3l/min e a estabilidade térmica em todo intervalo de temperatura foi melhor que 1 K. Para o aquecimento do fluxo e controle de temperatura da amostra foi utilizado o *Crystal Heater Controller - Enraf Nonius*. A redução dos dados foi realizada com o pacote de programas de conversão de imagens em difratograma STOE-IPDS<sup>®</sup>. Os parâmetros de rede foram calculados com o programa CELL a partir do refinamento de 1668 reflexões em 573 K, 1525 reflexões em 723 K e 1469 reflexões em 803 K. Planos do espaço recíproco foram construídos pelo programa SPACE. A separação das reflexões provenientes de cada domínio – indexação das reflexões nas três malhas ortorrômbicas – e agrupamento das reflexões equivalentes foram realizados pelo programa PRELIM. O refinamento da estrutura foi realizado com o programa REFINE. A geração de mapas de PDF e curvas de OPP foram realizados com os programas FOURIER e CONTOUR. Distâncias foram calculadas com o programa DIST. PRELIM, REFINE, FOURIER, CONTOUR e DIST são programas do pacote JANA98 (Petříček e Dušek, 1998). A correção das distâncias foi calculada de acordo com os modelos discutidos na seção 1.5. A função  $wR(F)$  foi refinada usando *full matrix mode* i.e. todos os parâmetros foram refinados simultaneamente.

Devido a limitações geométricas que criam um compromisso entre resolução e a área do

*Image Plate* efetivamente banhada pelo raio X difratado pela amostra, não pôde ser medido um número satisfatório de reflexões em alta resolução. A resolução máxima (distância interplanar mínima) medida foi 0.701 Å ou equivalentemente  $2\theta_{max} = 60.9^\circ$  para MoK $\alpha$ . Como  $F(\mathbf{h})$  é uma função monotonicamente decrescente da temperatura, nem todas as reflexões medidas em 723 K e 803 K puderam ser utilizadas nos refinamentos. No experimento realizado em 573 K a razão média de  $I/\sigma(I)$  para reflexões medidas no intervalo de resolução compreendido entre 0.75 Å e 0.71 Å foi de  $\sim 29$ . Já para o experimento realizado em 723 K e 803 K a razão média de  $I/\sigma(I)$  foi maior que 3 apenas para resoluções correspondentes à distâncias interplanares maiores que 0.9 Å e 1.0 Å respectivamente. Estas limitações comprometem ligeiramente as definições dos contornos dos mapas de densidade de probabilidade sem, no entanto, influenciar os resultados qualitativos. A fim de comparar diretamente os resultados numéricos, a resolução máxima utilizada em todos os refinamentos realizados em 723 K e 803 K foi 0.9 Å.

A existência de incomensurabilidade na Fase II, conforme sugerido por Li (1984) e Ventura *et al.* (1996), não pôde ser analisada. Para tal, seria necessário indexar o espaço recíproco com índices de Miller com precisão média da ordem de 0.01. No entanto, pelo menos dois fatores concorreram na limitação da precisão real verificada no experimento. Por um lado, o uso de *Image Plates* não permite a centragem de reflexões, i.e. a otimização dos valores angulares onde elas são encontradas; por outro, foi verificada uma pequena vibração na amostra devido a turbulência causada pelo fluxo de ar quente, o que alarga as reflexões.

A tabela 3.1 apresenta as características da amostra e os parâmetros referentes à aquisição e redução dos dados para cada temperatura.

### 3.3 Simetria do Espaço Recíproco

O espaço recíproco do LiKSO<sub>4</sub> para cada uma das temperaturas estudadas foi reconstruído utilizando-se o programa SPACE (STOE-IPDS *software*) (figura 3.1). A simples análise visual dos planos ( $hkl$ )  $l = 0, 1$  e  $2$  é suficiente para constatar a mudança de simetria ocorrida na transição em 708 K, Fase III  $\leftrightarrow$  Fase II.

Podemos observar na figura 3.1 que o plano ( $hk0$ ) apresenta a mesma simetria hexagonal em todo o intervalo de temperatura. No entanto, após a transição de fase em 708 K os planos ( $hk1$ ) e ( $hk2$ ) apresentam inúmeras reflexões adicionais. Pela análise dos planos ( $hk1$ ) e ( $hk2$ ) os parâmetros de rede  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  na fase II devem ser duplicados em relação aos parâmetros verificados na fase III. Refinando 1281 reflexões na malha hexagonal encontramos:  $a_h = 10.530(5)$  Å e  $c_h = 8.684(4)$  Å. A partir de observações semelhantes Li (1984) inferiu que esta fase deveria ser uma super-estrutura da fase de temperatura ambiente. Devemos mencionar que, considerando simetria hexagonal, não encontraremos regras que compatibilizem as extinções observadas nos planos ( $hk0$ ), ( $hk1$ ) e ( $hk2$ ) acima de 708 K.

Como previsto por Sankaran *et al.* (1988), Pietraszko (1988) e Ventura *et al.* (1996) o espaço recíproco da fase II foi satisfatoriamente indexado por três domínios ortorrômnicos, de eixo  $\mathbf{c}$  único, girados de  $120^\circ$  um em relação ao outro (tabela 3.1); as regras de extinção verificadas são compatíveis com os grupos  $Pm\bar{c}n$  ou  $P2_1cn$ . Nas medidas que realizamos não foram observados desdobramentos nas reflexões, ou seja, usando radiação MoK $\alpha$  e detectores de área, não encontramos nenhum indício de geminação não meroédrica. Segundo Welberry

**Tabela 3.1:** Características da amostra, parâmetros e redução de dados do  $\text{LiKSO}_4$ . Critério de observacionalidade:  $I \geq 3\sigma(I)$

<b>Amostra</b>			
Formula Química	$\text{LiKSO}_4$		
Peso Molecular	142.1 UMA		
Densidade (RT)	$2.328 \text{ Mg m}^{-3}$		
Geometria	Hexagonal		
Aresta	0.13mm		
Altura	0.10mm		
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$	$1.65(5)\text{mm}^{-1}$		
<b>Coleta de Dados</b>			
Comprimento de onda	0.71073 Å		
Difratômetro	STOE-IPDS®		
Detector	<i>ImagePlate</i>		
Distância do Detector	50.0 mm		
Intervalo em $2\theta$	$4.6^\circ - 60.9^\circ$		
Intervalo de d(hkl)	$8.905 \text{ Å} - 0.701 \text{ Å}$		
Tipo de varredura	Oscilatória em $\phi$		
Intervalo em $\phi$	$30.0^\circ - 230.0^\circ$		
Incremento em $\phi$ /imagem	$2.0^\circ$		
Número de Exposições	100		
Tempo de Irradiação / imagem	9.00 min		
Temperaturas (K)	573, 723 e 803		
<b>Redução de Dados</b>			
Temperatura	573 K	723 K	803 K
Grupo de Espaço	$P6_3$	$Pm\bar{c}n$	$Pm\bar{c}n$
Parâmetros de Rede (Å)	$a=5.202(1)$ $c=8.647(2)$	$a=5.264(2)$ $b=9.148(2)$ $c=8.666(2)$	$a= 5.270(2)$ $b= 9.193(2)$ $c= 8.751(2)$
Volume (Å <sup>3</sup> )	202.65(9)	417.3(4)	424.0(2)
Intervalo de hkl	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-12 \leq l \leq 12$	$-7 \leq h \leq 7$ $-12 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$	$-7 \leq h \leq 7$ $-12 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$
Reflexões Integradas	2231	13569	10251
Reflexões Únicas	396	2380	2401
Reflexões Observáveis	363	986	807
$R_{int}$ (todas)	0.0285	0.0634	0.0815
$R_{int}$ (observáveis)	0.0280	0.0469	0.0519
$R_{esd}$ (todas)	0.0048	0.0235	0.0434
$R_{esd}$ (observáveis)	0.0051	0.0235	0.0170

& Glazer (1994) as reflexões alargadas observadas nos planos representados na figura 3.1 podem ser explicadas pela existência de espalhamento difuso, oriundo tanto do desordenamento dos grupos  $\text{SO}_4$  e  $\text{LiO}_4$  quanto de um pequeno desvio estequiométrico  $\text{Li}_{(1+x)}\text{K}_{(1-x)}\text{SO}_4$ , onde  $x \approx 0.03$ .

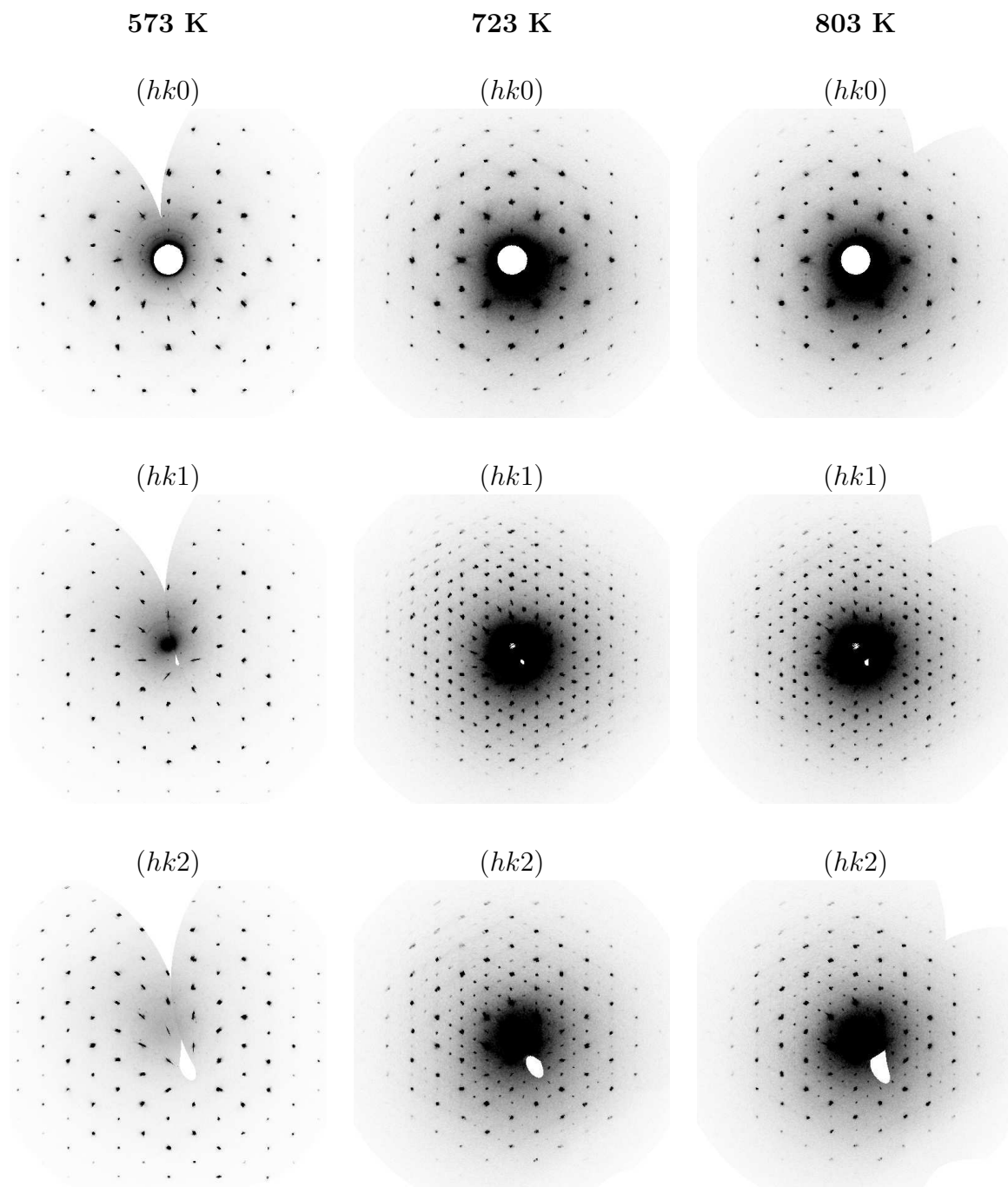


Figura 3.1: Reconstituição dos planos  $(hk0)$ ,  $(hk1)$  e  $(hk2)$  em 573 K, 723 K e 803 K

### 3.4 Refinamento da Estrutura na Fase III

Com o objetivo de garantir a qualidade da amostra para os estudos da fase II, fizemos estudos detalhados do cristal na fase III. A reprodução dos resultados estruturais encontrados na literatura, incluindo o refinamento das frações de geminação dos possíveis domínios enunciados por Klapper *et al.* (1987), oferece um teste apropriado para o controle da qualidade de cada amostra investigada.

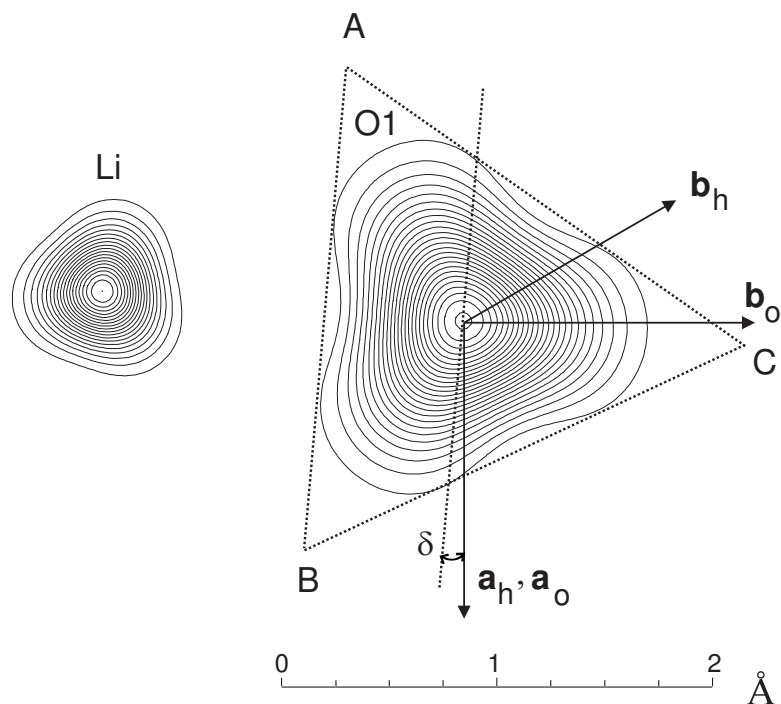
Karppinen *et al.* (1983) e Tamhane *et al.* (1984) verificaram que o ajuste de seus dados melhorava significativamente quando era refinado um parâmetro associado à geminação. Ambos os trabalhos mostraram, através da análise de mapas de diferença de Fourier, que as amostras de  $\text{LiKSO}_4$  eram constituídas de domínios levógiros e dextrógiros, geminados pelo eixo [110]. Este tipo de geminação não é identificável por inspeção óptica e somente o refinamento da estrutura permite confirmar, sem ambiguidade, a inexistência de domínios.

Schulz *et al.* (1985) mostraram que a estrutura da fase III pode ser descrita no grupo espacial  $P6_3$  considerando-se um perfeito ordenamento estrutural. Cinco átomos independentes [lítio (Li), potássio (K) enxofre (S) e dois oxigênios (O1 e O2)] tiveram suas coordenadas refinadas. Nesse trabalho as posições finais dos átomos Li, S e de O1 se encontram sobre o eixo hexagonal. A análise das funções PDF's e OPP's em diferentes temperaturas dentro desta mesma fase (293 K, 398 K e 568 K) revelou que os átomos de oxigênio estavam estaticamente desordenados e ainda apresentavam uma forte anarmonicidade na vibração térmica. O mínimo do OPP calculado para o átomo O1 estava deslocado do eixo trigonal de  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ , mas em nenhum dos refinamentos realizados foi possível desdobrar as posições atômicas que descreveram este desordenamento. A anarmocidade foi interpretada como resultante da vibração em fase do grupo  $O_4$  em torno do enxofre e da rigidez da ligação K-O, que limita a vibração térmica dos átomos de oxigênio na direção desta ligação. Acima de 400 K os átomos de lítio também apresentaram vibrações anarmônicas com pronunciada simetria trigonal.

Medimos e refinamos a estrutura de oito amostras distintas de  $\text{LiKSO}_4$  em diferentes temperaturas dentro da fase III. Todas as amostras utilizadas apresentavam o mesmo hábito hexagonal, eram completamente transparentes e possuíam aproximadamente as mesmas dimensões. Apenas para uma destas amostras o refinamento da razão de volumes de geminação convergiu para 0.000(2):1.000(2), indicando que na fase III, ela era constituída de um monodomínio.

Uma vez identificada uma amostra apropriada para o estudo da fase II, repetimos o procedimento de Schulz *et al.* (1985) refinando a estrutura na fase III, em 573 K, no grupo espacial  $P6_3$ . Consideramos que as vibrações dos átomos de Li, O1 e O2 seriam descritas por tensores de deslocamento anarmônicos de terceira ordem baseados na expansão de Gram-Charlier (Willis (1968), Zucker e Schulz (1982a,b) e Kuhs (1988) - seção 1.3). Todas as características estruturais verificadas por Schulz *et al.* (1985) puderam ser confirmadas no nosso refinamento. Na figura 3.2 estão mostrados os mapas de densidade de probabilidade (PDF) para os átomos de Li e O1 perpendiculares ao eixo **c**: pode ser observado que ambos os átomos apresentam uma sensível deformação trigonal.

Também foi confirmado que as componentes dos tensores de deslocamento anisotrópico do átomo O1 perpendiculares ao eixo **c** ( $U_{11}$  e  $U_{22}$ ) e do átomo O2 paralela ao eixo **c** ( $U_{33}$ ),



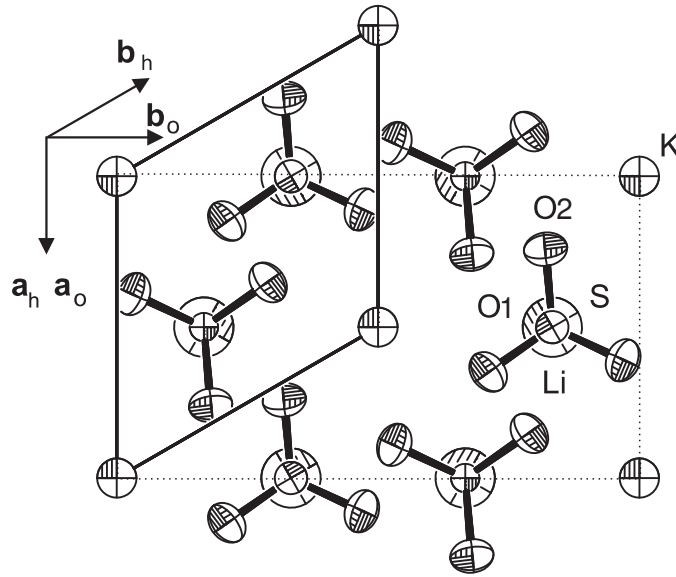
**Figura 3.2:** PDF perpendicular ao eixo  $c$  pra os átomos de Li e O1 em 573 K. Os átomos foram representados em uma mesma escala. Os vetores, retas e ângulos aqui presentes serão comentados nas próximas seções

são maiores que as demais; isto indica que a vibração dos átomos de oxigênio são maiores nas direções perpendiculares à ligação O-S. Na tabela 3.2 estão listados os parâmetros resultantes dos ajustes e na tabela 3.6 os parâmetros estruturais refinados. A Figura 3.3 mostra a projeção da célula unitária segundo o eixo  $c$ , com tensores de deslocamento anisotrópicos representados por elipsóides de 50% de probabilidade. Na mesma figura está indicada uma das possíveis transformação dos eixos hexagonais ( $P6_3$ ) para ortorrômbicos ( $Pm\bar{c}n$ ).

**Tabela 3.2:** Parâmetros de ajuste para o refinamento estrutural do  $\text{LiKSO}_4$  na fase II em 573 K.

$R(I \geq 3\sigma)$	0.0205	$R(\text{todas})$	0.0226
$wR(I \geq 3\sigma)$	0.0272	$wR(\text{todas})$	0.0273
$S(I \geq 3\sigma)$	2.42	$S(\text{todas})$	2.31
Reflexões Refinadas (todas)	396	$(\Delta/\sigma)_{med}$	0.0000
Reflexões Observáveis ( $I \geq 3\sigma$ )	363	$\rho_{max}(e^-/\text{\AA}^3)$	0.18
Resolução Máxima [ $d_{min}$ ] ( $\text{\AA}$ )	0.701	$\rho_{min}(e^-/\text{\AA}^3)$	-0.19
Parâmetros Refinados	40	$\rho_{iso}$	1.4(2)

As distâncias interatômicas foram calculadas usando diferentes métodos: a partir das posições médias refinadas, usando o *Riding Model* para as distâncias S-O e *movimento independente* para as distâncias Li-O e *Quasi Rigid Body Motion* para os átomos da molécula de  $\text{SO}_4^{2-}$  (seção 1.5). Comparando os resultados obtidos com os encontrados por Schulz *et al.* (1985) e com valores tabelados na *ITC - Vol C* onde a distância média S-O=1.48 $\text{\AA}$ , vemos que a correção pelo *Quasi Rigid Body Model* apresentou os melhores resultados no que diz



**Figura 3.3:** Projeção da célula Unitária do  $\text{LiKSO}_4$  no plano  $(a,b)$  em 573 K. Uma possível célula unitária ortorrômbica também é indicada.

respeito à geometria do tetraedro (tabela 3.4).

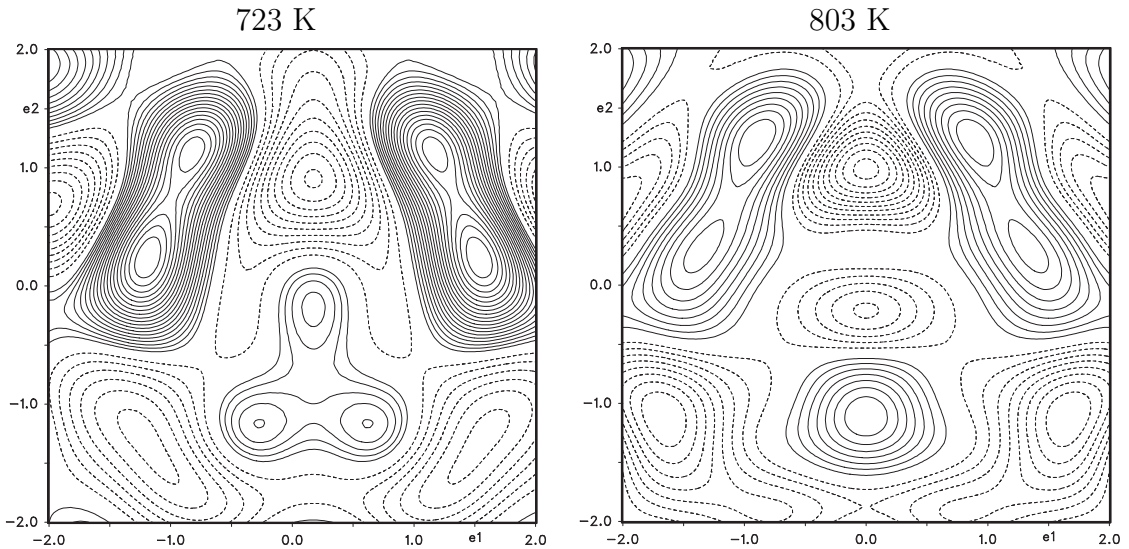
### 3.5 Solução e Refinamento Estrutural na Fase II

Antes que fosse iniciada a análise da fase II, garantimos, pelo refinamento das razões de volumes de geminação da amostra em estudo na fase III, que quaisquer domínios verificados acima de 708 K são decorrentes unicamente da reconstrução estrutural ocorrida na transição fase III  $\leftrightarrow$  fase II.

No estudo da fase II tentamos encontrar e refinar a estrutura do  $\text{LiKSO}_4$ , considerando que acima de 708 K cristais deste material seriam geminados por três domínios ortorrômbicos de simetria  $Pm\bar{c}n$  ou  $P2_1cn$ . Realizamos medidas em 723 K e 803 K a fim de procurar por alguma mudança estrutural relevante, já que, segundo vários autores, nestas duas temperaturas o  $\text{LiKSO}_4$  apresenta propriedades físicas distintas.

Na etapa de solução da estrutura, as posições iniciais dos átomos de K, S e Li foram calculadas a partir da transformação das posições refinadas na célula unitária hexagonal  $P6_3$  para posições equivalentes numa das células ortorrômbicas. Segundo esta transformação os átomos de K e Li e S ocupariam posições especiais sobre o espelho  $m_x$  na simetria  $Pm\bar{c}n$ ; no grupo  $P2_1cn$ , nenhum átomo ocuparia qualquer posição especial. O cálculo dos mapas de diferença de Fourier para a estrutura contendo apenas os átomos de K, S e Li permitiu a identificação de máximos degenerados nas posições onde seriam esperados os átomos de oxigênio. Na figura 3.4 apresentamos o somatório de tais mapas calculados em torno do enxofre e projetados sobre o plano basal (plano paralelo à face do tetraedro de  $\text{SO}_4$ , inicialmente perpendicular ao eixo  $c$ ). A fim de facilitar a visualização, o átomo de oxigênio situado fora do plano basal foi incluído no cálculo dos fatores de estrutura, portanto ele foi excluído dos mapas de diferença de Fourier. Esses resultados induzem a tentativas de refinamento estrutural considerando modelos de desordenamento para o tetraedro de  $\text{SO}_4$ .

A natureza da desordem, dinâmica (átomos com tensores de deslocamento anarmônicos) ou estática (átomos resolvidos), será investigada através da análise do potencial efetivo OPP para diferentes átomos de oxigênio em cada temperatura.



**Figura 3.4:** Mapas de diferença de Fourier ( $F_o(\mathbf{h}) - F_c(\mathbf{h})$ ) em torno do átomo de enxofre projetados sobre o plano basal. Linhas cheias indicam densidades positivas (ausência de carga). Os átomos de K, S, Li e O1 contribuíram para o cálculo do fator de estrutura.

### 3.5.1 Modelos Estruturais Refinados

Na busca de uma melhor descrição para a estrutura do  $\text{LiKSO}_4$  nesta fase dois modelos ordenados e dois modelos desordenados foram estudados nos grupos espaciais  $Pm\bar{c}n$  e  $P2_1cn$ . 1066 reflexões únicas foram ajustadas em 723 K e 1095 foram ajustadas em 803 K no grupo  $Pm\bar{c}n$ . Já no grupo  $P2_1cn$  2130, reflexões únicas foram ajustadas em 723 K e 2134 foram ajustadas em 803 K.

#### Modelo Ordenado (Harm)

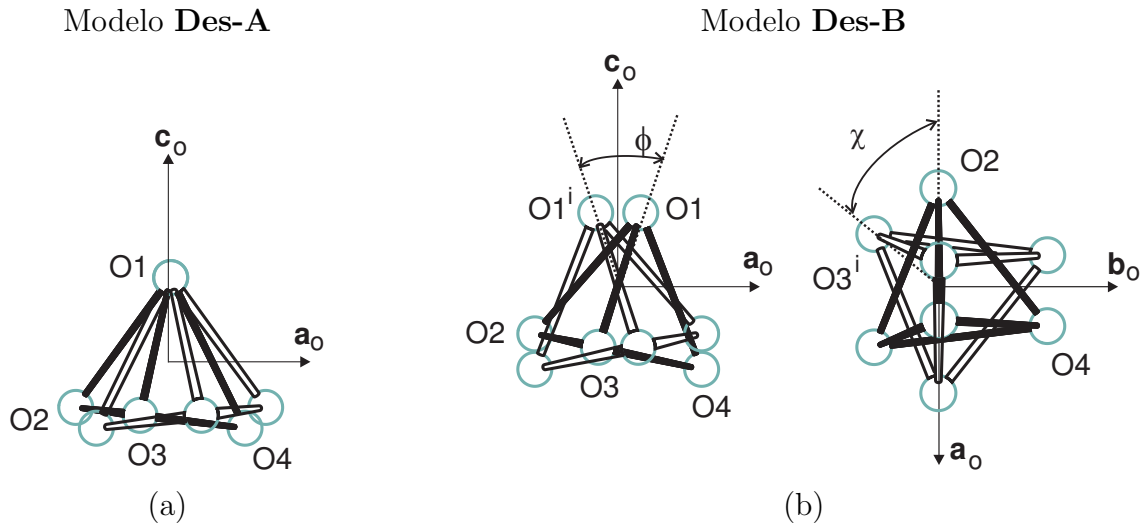
No modelo ordenado as posições refinadas são as mesmas da fase III, porém transformadas para os grupos espaciais  $Pm\bar{c}n$  e  $P2_1cn$ . Todos os deslocamentos anisotrópicos foram descritos por tensores de segunda ordem, ou seja, por vibrações harmônicas em torno da posição de equilíbrio. No grupo espacial  $Pm\bar{c}n$  foram refinados 42 parâmetros: fator de escala, 2 razões de geminação, 13 coordenadas atômicas e 26 parâmetros térmicos. No grupo espacial  $P2_1cn$  foram refinados 65 parâmetros: fator de escala, 2 razões de geminação, 20 coordenadas atômicas e 42 parâmetros térmicos. Este modelo foi usado apenas como uma referência para os demais refinamentos realizados.

## Modelo Ordenado com Anarmonicidade (Anar)

Devido à elevada temperatura na qual foram realizados os experimentos e devido às conclusões de Schulz *et al.* (1985) com relação a existência de desordem estática e anarmonicidade na fase III, também realizamos um refinamento estrutural da fase II supondo vibrações anarmônicas de terceira ordem segundo expansão de Gram Charlier. No grupo espacial  $Pm\bar{c}n$ , 64 parâmetros foram refinados sendo que 22 são componentes dos tensores de deslocamento anisotrópico de terceira ordem. No grupo espacial  $P2_1cn$ , 105 parâmetros foram refinados sendo que 82 são componentes dos tensores de deslocamento anisotrópico de terceira ordem.

## Modelos Desordenados (Des-A, Des-B)

Na figura 3.5 estão esquematizados os dois modelos de desordem refinados. No modelo Des-A três oxigênios do plano basal (O2, O3 e O4) e o quarto oxigênio denominado apical (O1 na figura), definem um tetraedro. A desordem descrita pelo modelo Des-A consiste apenas de uma rotação do tetraedro de  $SO_4$  em torno do eixo  $c$  com O1 mantido sobre o espelho  $m_x$ . No modelo Des-B, dois grupos  $SO_4$  distintos relacionados pelo espelho  $m_x$ , foram refinados. Considerando a estrutura descrita pelo grupo  $Pm\bar{c}n$ , no modelo Des-A foram refinados 54 parâmetros: fator de escala, 2 razões de geminação, 17 coordenadas e 34 componentes de tensores de deslocamento anisotrópico. No modelo Des-B foram refinados 60 parâmetros: fator de escala, 2 razões de geminação, 19 coordenadas e 38 componentes de tensores de deslocamento anisotrópico.



**Figura 3.5:** Modelos de desordenamento estrutural usados nos refinamentos da fase II. (a) Modelo Des-A: dois tetraedros desordenados compartilham o mesmo oxigênio apical O1. (b) Modelo Des-B: dois tetraedros desordenados independentes relacionados pelo espelho  $m_x$   $[(i) 3/2 - x, y, z]$

No grupo espacial  $P2_1cn$  dois tetraedros desordenados de  $SO_4$ , não relacionados por elementos de simetria, deveriam ser refinados. No entanto, a fim de reduzir o número de parâmetros, tratamos o grupo  $SO_4$  como um corpo rígido, considerando que este ocuparia duas posições distintas dentro da estrutura. Este artifício reduz o número de variáveis já que um mesmo conjunto de parâmetros descreve o grupo  $SO_4$  em cada posição refinada. No

modelo Des-A os três oxigênios desordenados do grupo  $SO_4$  foram refinados com fator de ocupação igual a 1/2. Já no modelo Des-B, todos os oxigênios foram refinados com fator de ocupação igual a 1/2. Em ambos os modelos as posições iniciais dos tetraedros de  $SO_4$  são relacionadas pelo espelho  $m_x$  inexistente no grupo  $P2_1cn$ . Nos últimos ciclos dos refinamento todos os vínculos entre as posições foram suprimidos. Foram refinados 71 parâmetros: fator de escala, duas razões de geminação, 17 coordenadas atômicas, 42 componentes de tensores de deslocamento anisotrópico, 3 coordenadas angulares e 6 coordenadas translacionais. As coordenadas angulares e translacionais definem respectivamente a orientação e a posição de cada grupo  $SO_4$  na célula unitária. No refinamento convencional 92 parâmetros seriam refinados no modelo Des-A e 110 seriam refinados no modelo Des-B.

### 3.5.2 Análise dos Refinamentos

Em todos os modelos e grupos espaciais que descreveriam a fase II do  $LiKSO_4$ , o refinamento do fator de extinção convergiu para valores negativos, sem significado físico [Becker e Coppens (1974a,b)]. Assim, nos resultados que serão apresentados, este parâmetro não foi refinado. A correção de absorção também não alterou os resultados obtidos no refinamento da fase II ( $\mu_{MoK\alpha} = 1.65mm^{-1}$ ). Creditamos este fato ao tamanho da amostra e à inexistência de átomos realmente pesados na estrutura.

Os resultados dos ajustes obtidos para os grupos  $Pmcn$  e  $P2_1cn$  são semelhantes apesar do aumento do número de parâmetros refinados no grupo não centro-simétrico. Para decidirmos sem ambiguidade por um ou outro grupo espacial seria necessário refinar o parâmetro de Flack (Flack, 1983). Esta análise implicaria em considerarmos cada um dos três domínios ortorrômbicos como sendo compostos de dois subdomínios não centro-simétricos. As tentativas de uma abordagem nessa direção não levaram a resultados conclusivos. A tabela 3.3 apresenta o resumo dos parâmetros de ajuste obtidos. Os parâmetros estruturais encontrados nos refinamentos realizados nos grupos  $Pmcn$  e  $P2_1cn$  estão listados no apêndice 3.8 nas tabelas 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10.

Como não podemos distinguir baseados exclusivamente nos resultados dos ajustes por um ou outro grupo espacial, é razoável assumir que o de simetria mais alta,  $Pmcn$ , descreve apropriadamente a simetria do  $LiKSO_4$  na fase II. Sendo assim, serão discutidos nas seções posteriores apenas os parâmetros referentes ao refinamento dos diferentes modelos estruturais no grupo espacial  $Pmcn$ .

Uma análise dos ajustes obtidos através de curvas dos valores de  $R$  parciais em função de  $\sin\theta/\lambda$  e em função de  $\ln(F_o)$  estão representados respectivamente nas figuras 3.6 e 3.7. Os parâmetros  $R$ , em cada intervalo, foram calculados com aproximadamente o mesmo número de reflexões. Assim, nenhum intervalo possui uma estatística privilegiada em relação aos outros. Nos gráficos de  $R \times \sin\theta/\lambda$  observamos que os modelos Anar e Des-B apresentam os melhores ajustes em todo o intervalo ( $0.25 < \sin\theta/\lambda < 0.55$ ), tanto em 723 K quanto em 803 K. A diferença dos ajustes é mais significativa para as reflexões de baixos ângulos. Os quatro modelos refinados ajustam de maneira similar as reflexões de alto ângulo. Nos gráficos de  $R \times \ln(F_o)$  vemos novamente que os modelos Anar e Des-B são os que melhor ajustam os dados. Deve ser ressaltado que estes modelos também estão ajustando as reflexões menos intensas com maior acuidade, ou seja, estes modelos ajustam melhor as reflexões que carregam informação sobre detalhes mais finos da estrutura cristalina.

**Tabela 3.3:** parâmetros de ajuste obtidos para os refinamentos dos dados coletados à 723 K e 803 K para cada modelo refinado.

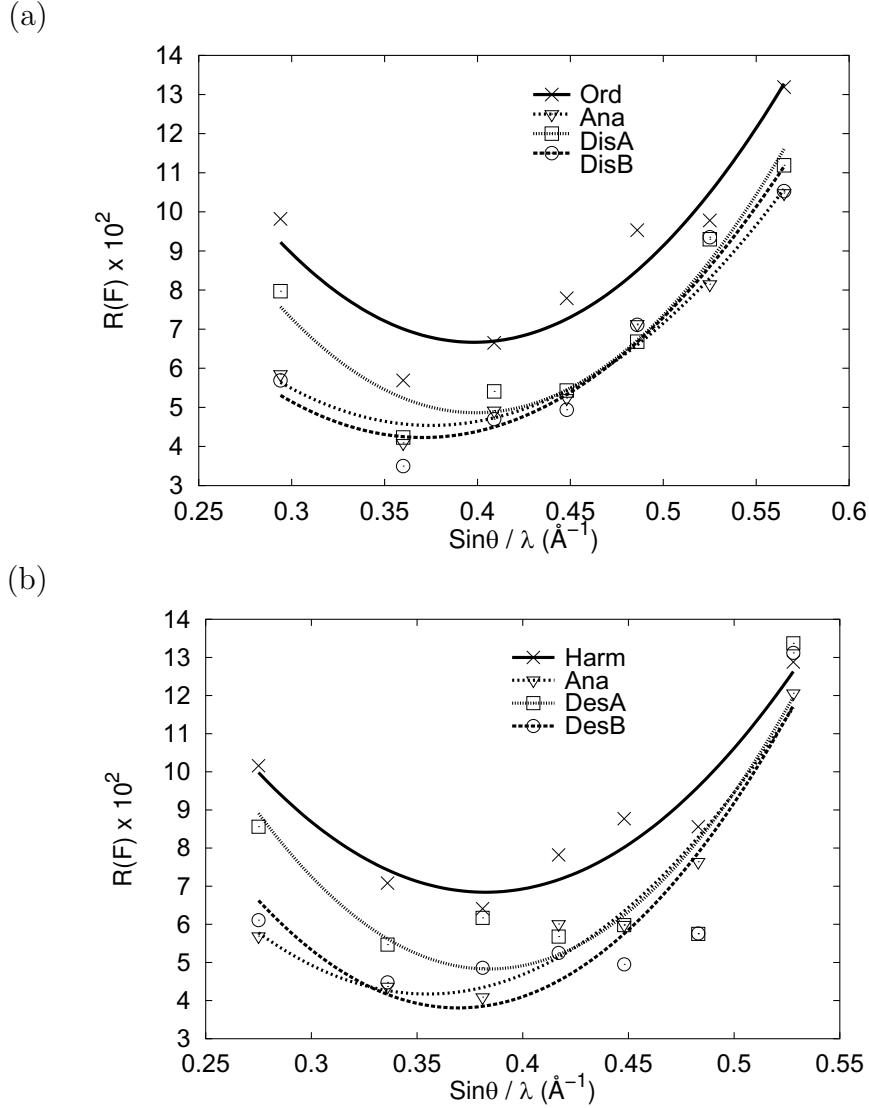
Refinamento - Parâmetros de Ajuste em 723 K								
	<i>Pm<sub>c</sub>n</i>				<i>P2<sub>1</sub>cn</i>			
	Harm	Anar	Des-A	Des-B	Harm	Anar	Des-A	Des-B
$R(I \geq 3\sigma)$	0.0815	0.0569	0.0643	0.0554	0.0658	0.0447	0.0560	0.0628
$wR(I \geq 3\sigma)$	0.0943	0.0630	0.0751	0.0626	0.0725	0.0480	0.0609	0.0710
$S(I \geq 3\sigma)$	6.04	3.58	4.24	3.55	4.24	2.85	3.57	3.57
$R(\text{todas})$	0.0960	0.0715	0.0795	0.0685	0.0886	0.0678	0.0786	0.0877
$wR(\text{todas})$	0.0947	0.0635	0.0756	0.0630	0.0733	0.0492	0.0618	0.0719
$S(\text{todas})$	5.28	4.09	4.85	4.06	3.64	2.47	3.07	4.16
$\langle \delta/\sigma \rangle_{max}$	0.0003	0.0001	0.0006	0.00008	0.0003	0.0006	0.0002	0.0001
$\langle \delta/\sigma \rangle$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\delta\rho_{max}(e^-/\text{\AA}^3)$	0.53	0.30	0.49	0.32	0.36	0.30	0.34	0.34
$\delta\rho_{min}(e^-/\text{\AA}^3)$	-0.35	-0.24	-0.31	-0.21	-0.31	-0.21	-0.34	-0.25
Reflexões (todas)	1066	1066	1066	1066	2130	2130	2130	2130
Reflexões ( $I \geq 3\sigma$ )	819	819	819	819	1549	1549	1549	1549
Parâmetros	42	64	54	60	65	105	71	71

Refinamento - Parâmetros de Ajuste em 803K								
	<i>Pm<sub>c</sub>n</i>				<i>P2<sub>1</sub>cn</i>			
	Harm	Anar	Des-A	Des-B	Harm	Anar	Des-A	Des-B
$R(I \geq 3\sigma)$	0.0861	0.0586	0.0720	0.0593	0.0754	0.0512	0.0632	0.0731
$wR(I \geq 3\sigma)$	0.0954	0.0625	0.0767	0.0639	0.0824	0.0605	0.0709	0.786
$S(I \geq 3\sigma)$	5.35	3.56	4.34	3.63	4.24	3.17	3.66	4.05
$R(\text{todas})$	0.1172	0.0836	0.0999	0.0856	0.0711	0.0902	0.1050	0.1198
$wR(\text{todas})$	0.0962	0.0633	0.0775	0.0647	0.0520	0.0624	0.0726	0.0804
$S(\text{todas})$	4.35	2.89	3.52	2.95	3.35	2.52	2.91	3.23
$\langle \delta/\sigma \rangle_{max}$	0.0004	0.0005	0.0009	0.0004	0.0005	0.0001	0.0009	0.008
$\langle \delta/\sigma \rangle$	0.0000	0.0005	0.0002	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.001
$\delta\rho_{max}(e^-/\text{\AA}^3)$	1.14	0.76	0.86	0.73	0.38	0.32	0.34	0.46
$\delta\rho_{min}(e^-/\text{\AA}^3)$	-1.17	-0.98	-1.53	-1.28	-0.34	-0.26	-0.31	-0.40
Reflexões (todas)	1095	1095	1095	1095	2134	2134	2134	2134
Reflexões ( $I \geq 3\sigma$ )	726	726	726	726	1319	1319	1319	1319
Parâmetros	42	64	54	60	65	105	71	71

$$\text{Função refinada: } \sum w|F_o^2 - F_c^2| / \sum F_o^2; w = (\sigma^2(F) + 0.0001F^2)^{-1}$$

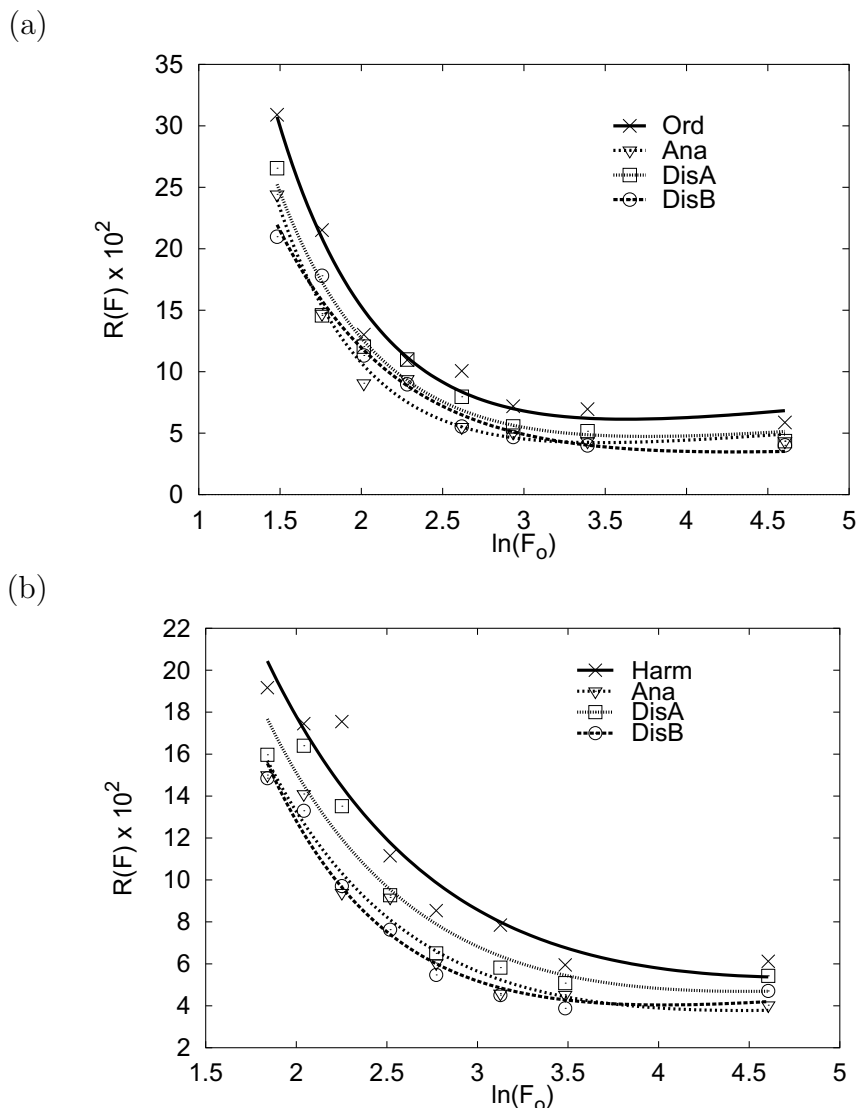
Os valores refinados para as razões dos volumes de geminação ficaram praticamente inalterados nos diferentes modelos. Tomando a média dos valores encontrados obtemos:  $V_1 : V_2 : V_3 = 0.629(8) : 0.094(2) : 0.277(5)$  em 723 K e  $V_1 : V_2 : V_3 = 0.63(1) : 0.088(3) : 0.288(6)$  em 803 K ( $V_i =$  volume do domínio  $i$ ). De acordo com Ventura *et al.* (1996), a aplicação de pressão uniaxial causa frustração no crescimento dos domínios na fase II. Como para a realização do experimento de difração colamos a amostra à uma haste de quartzo com um cimento orgânico, podemos ter contribuído, de uma forma não intencional, para a mudança nas frações naturais de geminação. Desta forma os valores apresentados para as razões de geminação são característicos do experimento que realizamos, ou seja, eles não expressam as razões genuínas de geminação do  $\text{LiKSO}_4$ .



**Figura 3.6:** Valor do parâmetro de jauste  $R = \sum_i w_i |F_{oi}^2 - F_{ci}^2| / \sum_i F_{oi}^2; w = (\sigma^2(F) + 0.0001F^2)^{-1}$  em função de  $\text{sen}\theta/\lambda$  em 723 K (a) e em 803 K (b) para cada um dos quatro modelos investigados. Na média, 117 reflexões em cada intervalo de  $\text{sen}\theta/\lambda$  contribuíram para a estimativa de  $R$  em 723 K; enquanto 96 reflexões, contribuíram para a estimativa de  $R$  em 803 K

Em geral os valores de  $U_{ij}$ 's refinados são relativamente elevados em todos os modelos propostos. Esta constatação é coerente com resultados obtidos para compostos similares analisados em temperaturas também similares:  $\text{RbLiSO}_4$  (Steurer, Wittmann, Jagodzinski e Pietraszko, 1986) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Naruse, Tanaka, Morikawa e Maruno, 1987; Tanaka, Naruse, Morikawa and Maruno, 1987). O refinamento no grupo espacial  $P2_1cn$  não propiciou a redução destes valores. Deve ser enfatizado aqui que valores elevados para as amplitudes de deslocamento anisotrópicos dos átomos de oxigênio foram observadas por Zhang, Yan e Boucherle (1988) em medidas realizadas a 200 K. Ou seja, no  $\text{LiKSO}_4$  os potenciais efetivos percebidos pelos átomos de oxigênio são anormalmente largos num amplo intervalo de temperaturas.

Independetemente do modelo utilizado no refinamento da fase II os tensores de deslocamento anisotrópico dos átomos de oxigênio apresentam componentes perpendiculares



**Figura 3.7:** Valor do parâmetro de jauste  $R = \sum_i w_i |F_{oi}^2 - F_{ci}^2| / \sum_i F_{oi}^2$ ;  $w = (\sigma^2(F) + 0.0001F^2)^{-1}$  em função de  $\ln(F_o)$  em 723 K (a) e em 803 K (b) para cada um dos quatro modelos investigados. Na média, 117 reflexões em cada intervalo de  $\ln(F_o)$  contribuíram para a estimativa de  $R$  em 723 K; enquanto 96 reflexões, contribuíram para a estimativa de  $R$  em 803 K

muito maiores que as componentes paralelas às ligações S-O. Em completa analogia com os resultados obtidos na fase III relacionamos este fato a uma vibração em fase (movimento de libração) dos átomos de oxigênio em torno do enxofre. Como consequência da grande amplitude de libração o cálculo das distâncias interatômicas usando as posições médias refinadas leva a valores sistematicamente menores que os esperados (tabela 3.4). Valores corrigidos foram calculados segundo os mesmos procedimentos usados na fase III, entretanto, verificamos que as distâncias S-O apresentam valores médios ligeiramente superiores ao valor esperado de 1.48 Å para todos os modelos estudados. Como pode ser visto na tabela 3.4, o modelo Des-B é o que apresenta a menor discrepância nos valores das distâncias S-O corrigidas.

Na figura 3.8 estão representados os valores de  $U_{eq}$  ( $\approx \langle u^2 \rangle$ ) do átomo O1 para os refinamentos realizados em 293 K (resultados não discutidos neste trabalho), 573 K, 723 K e 803 K. Resultados obtidos por Schulz *et al.* (1985) estão também indicados. Segundo

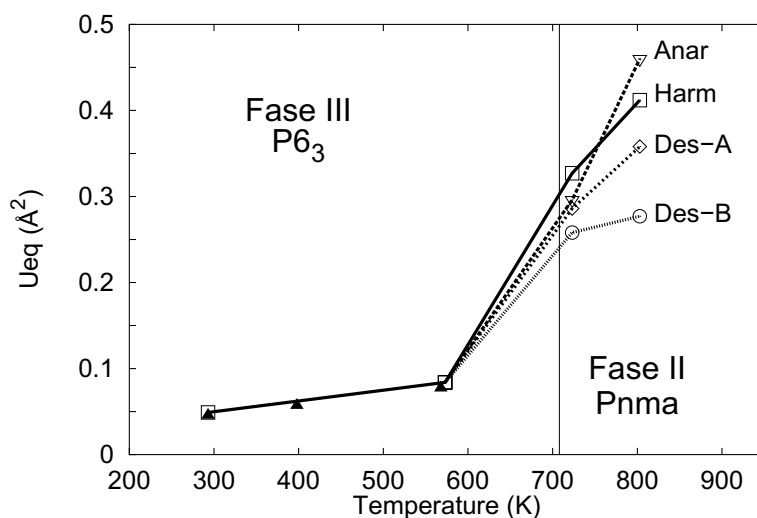
**Tabela 3.4:** Distâncias (Å) na estrutura do LiKSO<sub>4</sub> em 573 K, 723 K e 803 K. Os índices designam os elementos de simetria. Em I e II as distâncias foram corrigidas usando as componentes dos tensores de deslocamento anisotrópico de segunda ordem: I *Riding Model* para cálculo das distâncias S-O e *movimento independente* para distâncias Li-O; II *Rigid Body Motion*.

573 K		Sem Correção				Correção I				Correção II			
		Harm				Harm				Harm			
S	O1	1.442(5)				1.501(7)				1.48(1)			
S	O2	1.426(5)				1.466(5)				1.469(6)			
S	O2 <sup>1</sup>	1.426(5)				1.47(3)				1.470(6)			
Li	O1	1.99(2)	2.06(1)										
Li	O2 <sup>2</sup>	1.92(5)	1.98(5)										
723 K													
		Harm	Ana	Des-A	Des-B	Harm	Ana	Des-A	Des-B	Harm	Ana	Des-A	Des-B
S	O1	1.428(4)	1.342(8)	1.424(4)	1.389(5)	1.695(7)	1.695 (7)	1.658(6)	1.606(7)	1.68(2)	1.56(2)	1.64(1)	1.59(2)
S	O2	1.316(5)	1.36(1)	1.435(7)	1.405(8)	1.57(1)	1.57 (1)	1.535(7)	1.508(7)	1.57(2)	1.66(4)	1.56(2)	1.52(2)
S	O3	1.350(4)	1.289(7)	1.33(2)	1.28(1)	1.503(5)	1.505 (5)	1.46(2)	1.50(1)	1.50(1)	1.47(2)	1.43(3)	1.45(3)
S	O4			1.40(2)	1.401(6)			1.57(2)	1.506(7)			1.57(4)	1.51(2)
Li	O1 <sup>i</sup>	1.863(7)	1.974(9)	1.913(6)	1.990(6)								
Li	O2	1.864(7)	1.86(1)										
Li	O2 <sup>ii</sup>			1.94(1)	1.974(9)								
Li	O3 <sup>iii</sup>	2.037(6)	1.995(8)										
Li	O3 <sup>iii</sup>			2.08(1)	2.21(1)								
Li	O4			1.93(2)	1.927(7)								
803 K													
		Harm	Ana	Des-A	Des-B	Harm	Ana	Des-A	Des-B	Harm	Ana	Des-A	Des-B
S	O1	1.454(7)	1.095(9)	1.418(6)	1.415(7)	1.79(1)	1.56(2)	1.704(9)	1.620(8)	1.76(2)	1.46(4)	1.67(2)	1.60(2)
S	O2	1.322(5)	1.26(1)	1.397(5)	1.354(9)	1.58(1)	1.61(1)	1.520(6)	1.51(1)	1.58(2)	1.61(3)	1.56(2)	1.52(3)
S	O3	1.333(5)	1.15(1)	1.20(2)	1.24(2)	1.551(7)	1.40(1)	1.59(3)	1.59(2)	1.56(2)	1.37(3)	1.49(8)	1.49(5)
S	O4			1.38(2)	1.391(7)			1.53(2)	1.52(1)			1.52(5)	1.51(2)
Li	O1 <sup>i</sup>	1.904(9)	2.28(1)	1.945(8)	2.069(7)								
Li	O2	1.867(8)	1.96(1)										
Li	O2 <sup>ii</sup>			2.000(9)	1.99(1)								
Li	O3 <sup>iii</sup>	2.066(8)	2.15(1)										
Li	O3 <sup>iii</sup>			2.24(2)	2.38(2)								
Li	O4			1.97(2)	1.969(8)								

(1)  $1 - y, 1 + x - y, z$  e (2)  $x - y, x, -1/2 + z$  - no grupo  $P6_3$ .

(i)  $x, 1/2 - y, -1/2 + z$ ; (ii)  $2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$  e (iii)  $1 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$  - no grupo  $Pmcn$ .

Schulz *et al.* (1985) átomos com amplitudes de vibração em T=0 K além dos valores permitidos pela energia de ponto zero apresentam uma considerável probabilidade de serem encontrados fora da posição de equilíbrio. Embora não conclusivo, este procedimento fornece um indicativo sobre a natureza da desordem encontrada em um sistema. Devido à grande descontinuidade dos valores de  $U_{eq}$  verificada na transição fase III ↔ fase II, a extrapolação para T=0 K não pode ser usada para distinguir o caráter da desordem encontrada na fase II do LiKSO<sub>4</sub>. Considerando na extrapolação apenas os valores refinados na fase III  $U_{eq}(T=0 K)=0.0167 \text{ \AA}^2$ . Já a extrapolação dos valores de  $U_{eq}$  refinados no modelo Des-B convergem para  $U_{eq}(T=0 K)=0.086 \text{ \AA}^2$ . Embora a vibração térmica no modelo Des-B corresponda a uma energia de ponto zero razoavelmente alta, este é, entre todos os modelos refinados na fase II, o único que apresenta  $U_{eq}(T=0 K)$  positivo. Como pode ser observado na figura 3.8 os valores de  $U_{eq}$  obtidos neste trabalho estão em total acordo com os obtidos por Schulz *et al.* (1985).



**Figura 3.8:** Comportamento de  $U_{eq}$  do átomo O1 em função da temperatura. Valores assinalados por triângulos negros correspondem aos obtidos por Schulz *et al.* (1985).  $U_{eq}=(U_{11}+U_{22}+U_{33})/3$

Na figura 3.9 é apresentado o gráfico da amplitude de libração<sup>1</sup> ( $l$ ) do átomo O1 calculada para os diferentes refinamentos estruturais realizados na fase II. Da mesma forma que  $U_{eq}$ , os valores de  $l$  também apresentam uma variação descontínua devido à transição fase III  $\leftrightarrow$  fase II. Nos intervalos entre 273 K e 573 K (fase III) e entre 723 K e 803 K (fase II) verificamos uma variação da amplitude de vibração  $\Delta l=2^\circ$ . Já entre 573 K e 723 K (fase III  $\leftrightarrow$  fase II) tem-se  $\Delta l=13^\circ$ . Logo, podemos desconsiderar a variação de  $\Delta l$  dentro de cada fase. Isto quer dizer que o rearranjo estrutural durante a transição dá mais liberdade de movimentos ao átomo O1 do que a liberdade advinda puramente da agitação térmica. Como a libração é um movimento coletivo, o resultado verificado para O1 pode ser diretamente estendido aos demais oxigênios do tetraedro de  $SO_4$ . A evolução da libração do O1 na fase II, segundo os parâmetros refinados no modelo Des-B, apresenta um comportamento semelhante ao da libração encontrada na fase III.

No refinamento do modelo anarmônico verificamos que os mínimos dos OPP's (máximos dos PDF's) para os átomos de oxigênio não coincidiram com os valores de equilíbrio refinados. Tomando o átomo de O1 como exemplo, em 723 K o mínimo do OPP ocorreu em ( $x=0.75$ ,  $y=0.3693$ ,  $z=0.9513$ ) ou seja a uma distância de 3.0605(5) Å do átomo de potássio, de 1.4864(7) Å do átomo de enxofre e de 0.17(1) Å do átomo O1. A 803 K o mínimo do OPP ocorreu em ( $x=0.75$ ,  $y=0.3735$ ,  $z=0.9399$ ) a 3.0906(7) Å do átomo de potássio, 1.418(1) Å do átomo de enxofre e 0.32(1) Å do átomo O1. Na figura 3.10 representamos o OPP obtido a partir dos parâmetros refinados no modelo anarmônico para o átomo O1. A origem do potencial está sobre posição de equilíbrio refinada. Para cada temperatura, a abscissa  $\mathbf{r}$  define direções distintas que unem O1 ao mínimo do OPP. Como pode ser visto o mínimo do OPP ocorre em energias muito abaixo daquela calculada para a posição de O1 ( $\approx 7$  meV em 723 K e 32 meV em 803 K). A distância de O1 ao mínimo do OPP também depende da temperatura. Comportamentos semelhantes foram verificados tanto para O2 quanto para O3. Schulz *et al.* (1985) interpretaram resultado semelhante obtido no refinamento da

<sup>1</sup> $l = ((U_{perp} - U_{paral})/d^2)^{\frac{1}{2}}$  onde  $U_{perp}$  e  $U_{paral}$  são respectivamente as componentes de U do átomo de oxigênio O1 perpendiculares e paralelas à ligação S-O.

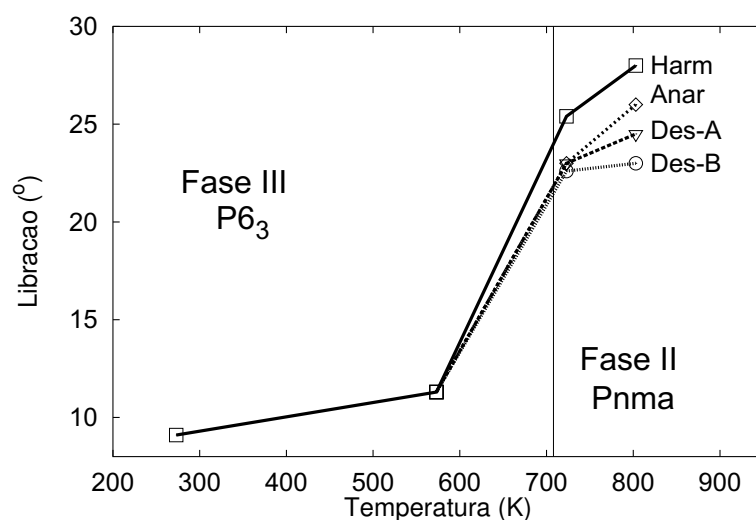
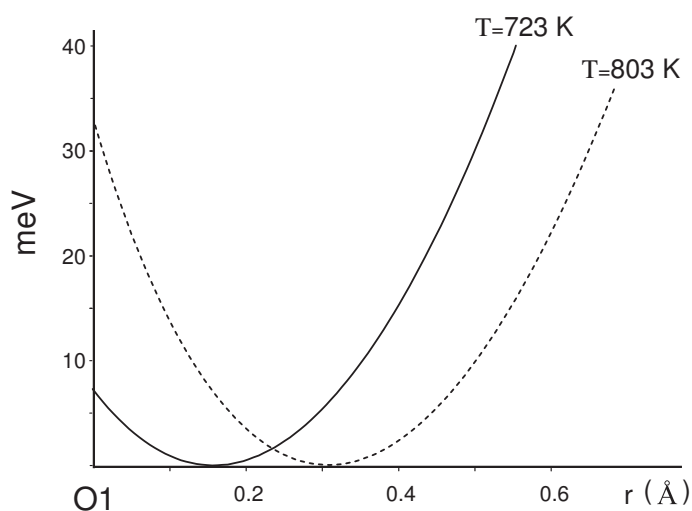


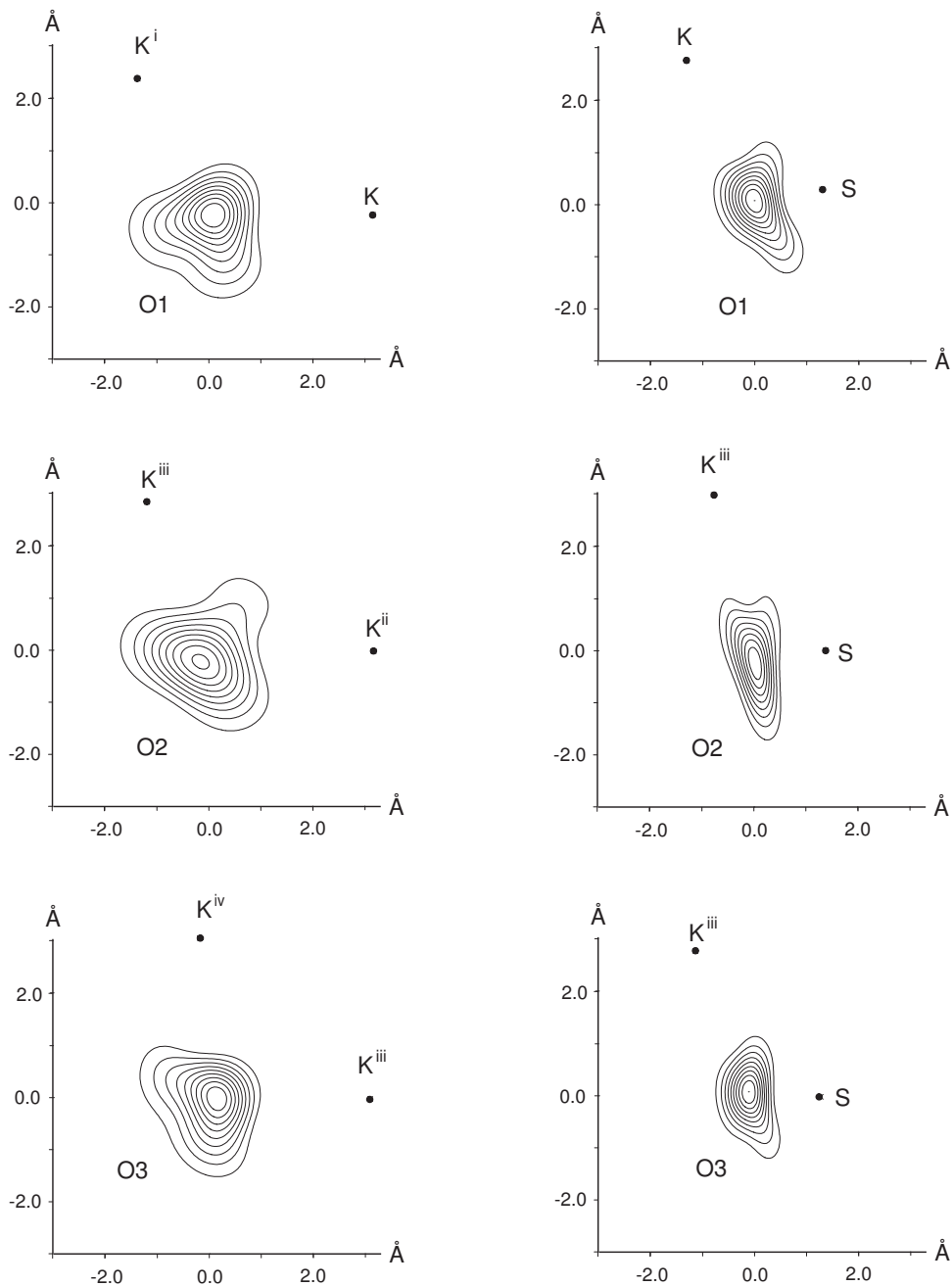
Figura 3.9: Amplitude de libração  $l = ((U_{perp} - U_{paral})/d^2)^{\frac{1}{2}}$  do O1 em função da temperatura

fase III como proveniente de um desordenamento estático não resolvido.



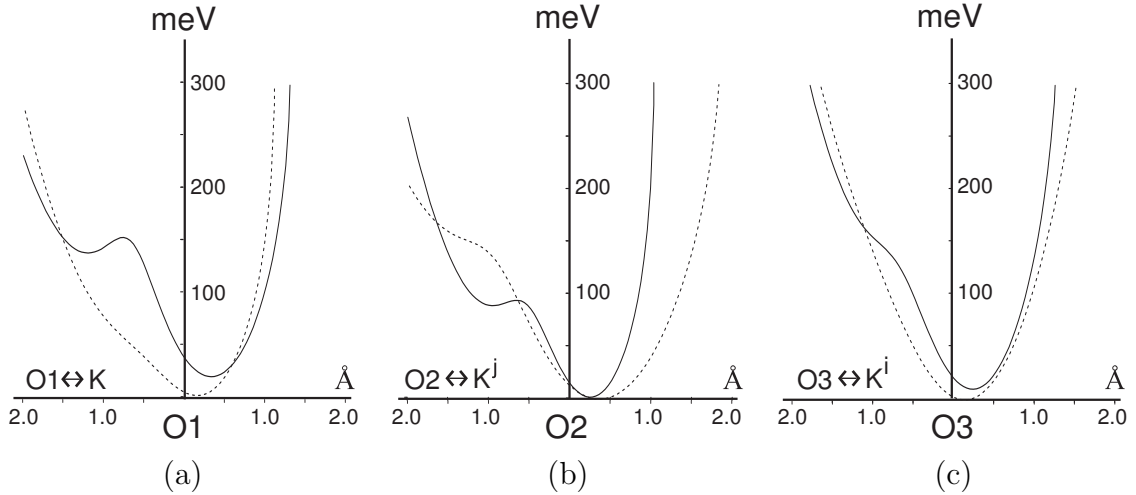
**Figura 3.10:** Potenciais efetivos do O1 ao longo das direções que unem O1 aos mínimos dos OPP's calculados a partir dos dados obtidos no refinamento do modelo *Anar* no grupo *Pmcn*. Origem sobre O1. A abscissa  $\mathbf{r}$  define direções distintas para cada temperatura:  $\mathbf{r} = (0.0117\mathbf{b} - 0.0142\mathbf{c})$  em 723 K e  $\mathbf{r} = (0.0068\mathbf{b} - 0.0356\mathbf{c})$  em 803 K .

Os PDF's calculados para O1, O2 e O3 estão indicados na figura 3.11. Nela são apresentados mapas em diferentes planos cristalinos onde são evidenciadas as restrições nos movimentos de cada oxigênio exercidas pela vizinhança. Podemos perceber pelas deformações que os oxigênios possuem menor liberdade de movimento nas direções em que formam ligação O-K ou O-S. A libração dos átomos de oxigênio é evidenciada pelo alongamento dos PDF's em direções aproximadamente perpendiculares às direções das ligações S-O. Os átomos de potássio que circundam os oxigênios foram escolhidos por serem os vizinhos mais próximos ( $d \approx 3.1 \text{ \AA}$ ).



**Figura 3.11:** PDF's dos átomos de O1, O2 e O3 em diferentes planos cristalinos. Os mapas foram calculados a partir dos parâmetros refinados no modelo anarmônico no grupo  $Pnma$ . (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $x, 1/2-y, -1/2+z$ ; (iii)  $1+x, 1/2-y, -1/2+z$ ; (iv)  $1-x, 1/2+y, 3/2-z$ .

A figura 3.12 mostra os potenciais efetivos (OPP) ao longo das direções que unem os átomos de oxigênio aos átomos de potássio mais próximos. Os OPP's foram calculados a partir dos tensores de deslocamento anisotrópicos refinados no modelo anarmônico em 723 K e 803 K. Com base nestas figuras podemos afirmar que o potencial efetivo para os oxigênios na fase II é dependente da temperatura. Notamos tanto uma variação na forma do potencial efetivo dos átomos de oxigênio, quanto uma mudança na posição de seus mínimos durante o aquecimento. Segundo Bachmann e Schulz (1984) e Kuhs (1988) estas afirmações corroboram a existência de desordem estática na fase II da estrutura do  $\text{LiKSO}_4$ .



**Figura 3.12:** *OPP* em torno dos átomos de oxigênio a 723 K (linhas pontilhadas) e 803 K (linhas sólidas) calculado a partir do refinamento do modelo *Anar* realizado no grupo *Pnma*. (a) Direção O1-K, (b) direção O2-K<sup>j</sup> e (c) direção O3-K<sup>i</sup>. (i)  $1 + x, 1/2 - y, -1/2 + z$ ; (j)  $x, 1/2 - y, -1/2 + z$ .

### 3.6 Discussão

Considerando os parâmetros de ajuste obtidos no refinamento estrutural, o comportamento dos tensores de deslocamento anisotrópico em cada modelo refinado, as distâncias corrigidas para o grupo SO<sub>4</sub> e a dependência com a temperatura dos *OPP*'s obtidos para os átomos de oxigênio, pode ser concluído que o modelo Des-B é o que melhor descreve a estrutura cristalina do LiKSO<sub>4</sub> na fase II (fase compreendida entre 708 K e 943 K).

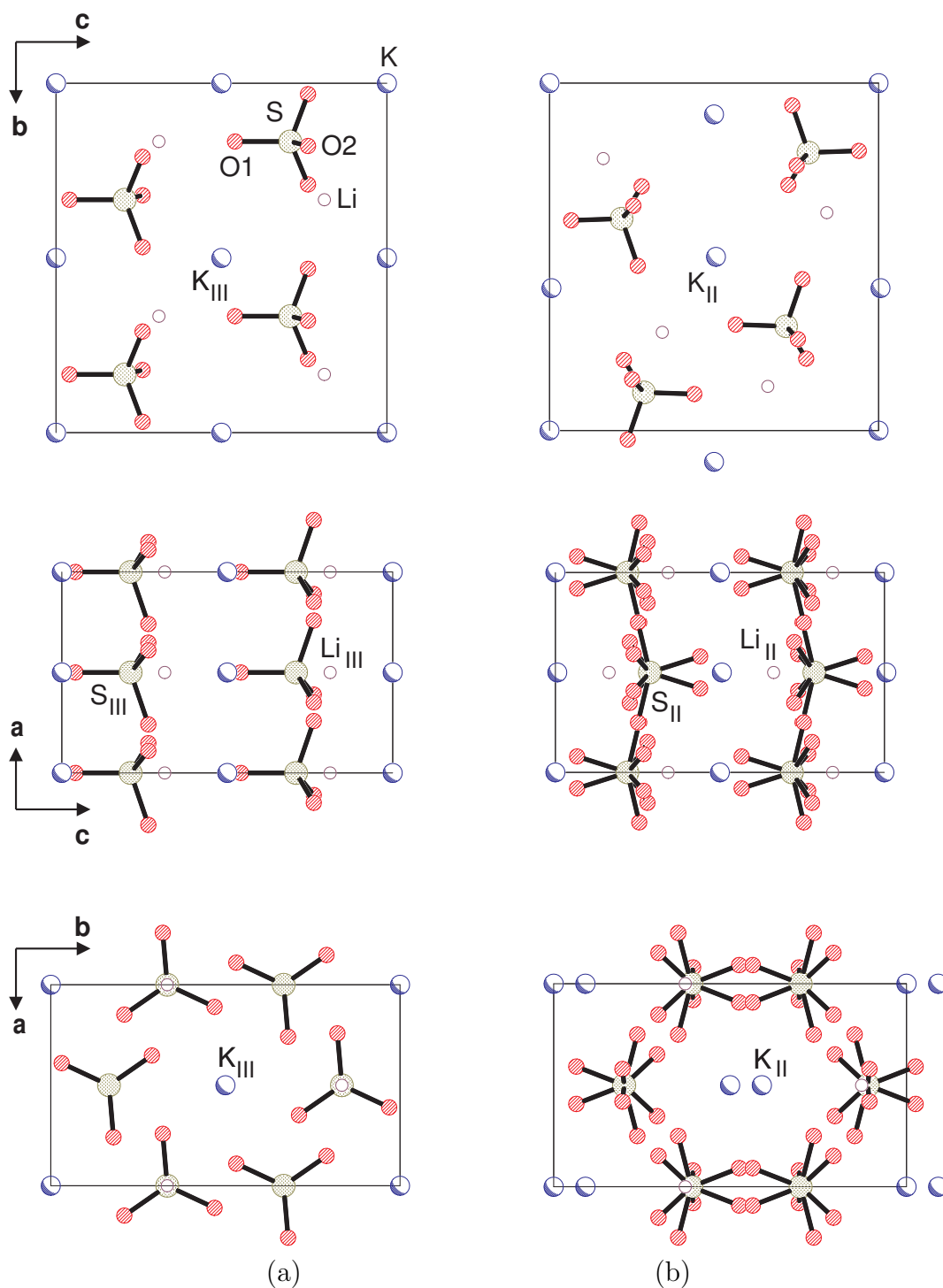
A fim de analisar as diferenças estruturais entre a fase III (573 K) e a fase II (723 K) diferentes projeções da célula unitária do LiKSO<sub>4</sub> foram desenhadas na figura 3.13. Os eixos hexagonais da fase III foram transformados em eixos ortorrômbicos da fase II ( $\mathbf{a}_o = 2\mathbf{b}_h + \mathbf{a}_h$ ;  $\mathbf{b}_o = \mathbf{b}_h$ ;  $\mathbf{c}_o = \mathbf{c}_h$ ). Os parâmetros de rede foram reescalados e uma origem comum sobre um átomo de K foi escolhida para todas as projeções desenhadas; assim, apenas um átomo de potássio, K<sub>III</sub> em 573 K e K<sub>II</sub> em 723 K, apresenta movimento relativo durante a transição. Estas redefinições permitem uma comparação direta das mudanças das posições atômicas ocorridas durante a transição fase III → fase II. Nas projeções  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  pode ser visto que grupos SO<sub>4</sub> invertem a orientação do oxigênio apical em relação ao eixo  $\mathbf{c}$  sendo esta inversão acompanhada de um considerável movimento dos átomos de K, S e Li. A distância entre K<sub>III</sub> e K<sub>II</sub> é 0.825 Å, entre Li<sub>III</sub> e Li<sub>II</sub> é 1.331 Å e entre S<sub>III</sub> e S<sub>II</sub> é de 0.860 Å.

As projeções  $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$  da figura 3.13 mostram que, para cada célula unitária do LiKSO<sub>4</sub> no grupo *Pcmn*, apenas os grupos SO<sub>4</sub> de coordenadas  $(\frac{1}{2}, y, z)$  e  $(\frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2})$ , segundos vizinhos em planos basais distintos, possuem a orientação invertida quando comparada com sua orientação encontrada na fase III. De acordo com a simetria *P6<sub>3</sub>* verificada abaixo de 708 K três pares de grupos SO<sub>4</sub> distintos, orientados de 120° um em relação ao outro, poderiam sofrer mudança de orientação semelhante. Assim, a inversão da orientação de qualquer um dos três pares distintos de grupos SO<sub>4</sub> é igualmente provável e, devido a esta degenerescência, o sistema se torna triplamente geminado acima de 708 K.

Considerando as propriedades físicas e as mudanças de simetria ocorridas, a transição fase II ↔ fase III no LiKSO<sub>4</sub> pode ser considerada uma transição de fase reconstitutiva. Em

Fase III - 573 K  
Modelo Ordenado -  $P6_3$

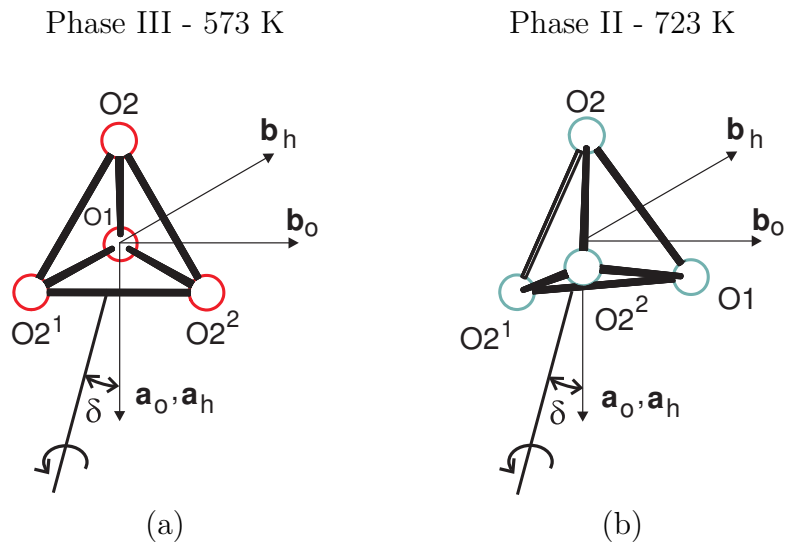
Fase II - 723 K  
Modelo Des-B -  $Pm\bar{c}n$



**Figura 3.13:** Projeções da célula unitária do  $\text{LiKSO}_4$  nas três direções cristalográficas (723 K). A título de comparação a estrutura hexagonal da fase III descrita em eixos ortorrômbico também é apresentada. Átomos de oxigênio são representados por círculos hachurados em vermelho, de lítio por círculos contornados em lilás, de potássio por círculos sombreados em azul e de enxofre por círculos pontilhados em verde

um estudo teórico sobre compostos  $A_2XO_4$  Luk'yanchuk, Jório e Pimenta (1998) propuseram que a orientação dos grupos  $XO_4$  em relação ao eixo  $\mathbf{c}$  é definida por interações dipolares entre os primeiros vizinhos de um mesmo plano basal e entre os primeiros e segundos vizinhos dos planos basais mais próximos. Cálculos considerando interações Coulombianas entre os átomos dos tetraedros mostram que a interação com os vizinhos do mesmo plano basal é tipo anti-ferro, já a interação com os vizinhos das camadas mais próximas apresenta uma dependência com o ângulo  $\theta = \arctan(c/\sqrt{3}a)$ , podendo ser tipo ferro ou anti-ferro. Um cálculo simplificado realizado para apenas dois tetraedros mostrou que se  $c/a < 1.63$  o caráter da interação ente os grupos  $XO_4$  é tipo anti-ferro e para  $c/a > 1.63$  o caráter é tipo ferro. No  $LiKSO_4$  a razão ( $c/a$ ) decresce monotonicamente de 1.679 em 290 K para 1.648 em 723 K. Assim, durante a transição o caráter da interação entre os tetraedros seria alterado e cada dois grupos  $SO_4$  de planos basais distintos inverteriam sua orientação. O valor crítico de  $c/a \approx 1.65$  é encontrado para o  $LiKSO_4$  e observamos aqui um perfeito acordo entre os resultados experimentais e teóricos.

Observando a figura 3.13 também fica claro que durante a transição fase III  $\rightarrow$  fase II os átomos de Li se movem numa direção aproximadamente paralela ao eixo  $\mathbf{c}$  e os grupos  $SO_4$  giram em torno de uma direção aproximadamente paralela ao eixo  $\mathbf{a}$ . Os eixos  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$  são comuns a ambas as fases. A direção de rotação dos grupos  $SO_4$  foi determinada usando a figura 3.2 na qual o ângulo  $\delta$  ( $= -4.5^\circ$ ) é o desvio da orientação trigonal do átomo de oxigênio (O1) dos eixos hexagonais. Pode ser mostrado que a estrutura desordenada encontrada na fase II (figura 3.5b) pode ser reproduzida se dois grupos  $SO_4$  na fase III forem girados de  $69.8(1)^\circ$  em torno do eixo indicado na figura 3.14 e em seguida espelhados segundo  $m_x$ . Observe que com a rotação indicada anteriormente o oxigênio arbitrariamente denominado  $O2^2$  na figura que descreve a estrutura na fase III se transforma no oxigênio apical na fase II.



**Figura 3.14:** Direção de rotação do grupo  $SO_4$  durante a transição de fase III  $\leftrightarrow$  fase II. Os índices  $h$  e  $o$  indicam respectivamente direções hexagonal e ortorrômbica. O oxigênio basal  $O2^2$  [(2)  $-y, x - y, z$ ] na fase III (a) se transforma no oxigênio apical na fase II (b) pela rotação em torno do eixo indicado. A atuação do espelho  $m_x$  em (b) gera a estrutura desordenada observada na fase II. O ângulo  $\delta$  foi exagerado a fim de facilitar a sua visualização

Para facilitar a análise dos resultados estruturais podemos decompor o desordenamento dos grupos  $\text{SO}_4$  em dois tipos de deslocamentos conforme indicado na figura 3.5b. Um deslocamento tipo *tilt* é associado com o ângulo  $\phi$  formado pelos átomos  $\text{O1-S-O1}^i$  e mostra o afastamento do átomo O1 do eixo  $\mathbf{c}$ . Um deslocamento tipo *twist* é associado com a rotação  $\chi$  do tetraedro de  $\text{SO}_4$  em torno do eixo paralelo à direção O1-S (ou equivalentemente  $\text{O1}^i\text{-S}$ ) e pode ser medido pelos ângulos formados pelos átomos  $\text{O4-S-O4}^i$  e/ou  $\text{O2-S-O3}^i$ . A tabela 3.5 apresenta as distâncias entre os oxigênios e os ângulos  $\chi$  e  $\phi$  anunciados anteriormente em 723 K e 803 K, bem como uma extrapolação linear destes valores para 943 K (temperatura crítica para a transição fase I  $\leftrightarrow$  fase II). Como pode ser visto tanto as distâncias quanto os ângulos apresentados variam com a temperatura.

**Tabela 3.5:** Distâncias (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) que quantificam o grau de desordenamento no  $\text{LiKSO}_4$  em 723 K, 803 K e 943 K. Os valores enunciados para 723 K e 803 K foram obtidos diretamente do refinamento do modelo Des-B no grupo de espaço  $Pm\bar{c}n$  i.e. são valores não corrigidos. Distâncias e ângulos enunciados para 943 K são obtidos por extrapolação linear dos valores obtidos em 723 K e 803 K.

	723 K	803 K	943 K
<b>Distâncias</b>			
O1-O1 <sup>i</sup>	0.83(1)	1.0(1)	1.30
O2-O3 <sup>i</sup>	0.76(1)	0.79(2)	0.82
O4-O4 <sup>i</sup>	0.97(1)	1.02(1)	1.11
<b>ângulos</b>			
$\phi$ (O1-S-O1 <sup>i</sup> )	35.1(5)	41.1(5)	51.6
$\chi$ (O2-S-O3 <sup>i</sup> )	32.3(6)	35.2(8)	40.3
$\chi$ (O4-S-O4 <sup>i</sup> )	40.4(4)	42.9(5)	47.3

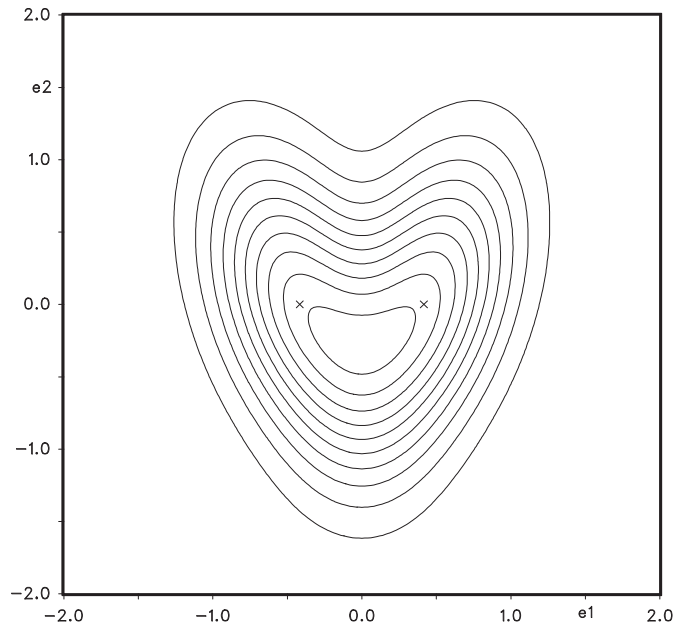
(i)  $3/2 - x, y, z$

A fase de alta temperatura do  $\text{LiKSO}_4$  (fase I) é usualmente descrita no grupo espacial  $P6_3/mmc$ , isomórfica à fase  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ , num modelo desordenado no qual os grupos  $\text{SO}_4$  estão estatisticamente orientados de forma paralela e antiparalela ao eixo  $\mathbf{c}$ . Como já mencionado, um ângulo  $\phi \approx 70^\circ$  seria suficiente para causar uma inversão do grupo  $\text{SO}_4$  em relação a  $\mathbf{c}$  fazendo com que um dos oxigênios  $\text{O}_j$  ( $j=2,3$  ou  $4$ ) ocupasse a posição apical no tetraedro. Entretanto, como visto na tabela 3.5, os valores de  $\phi$  extrapolados para 943 K são inferiores a  $70^\circ$ . Porém como a transição fase II  $\leftrightarrow$  fase I é de segunda ordem (sem descontinuidades estruturais), e considerando que o grupo  $\text{SO}_4$  assumirá uma orientação compatível com a simetria hexagonal verificada na fase I, podemos concluir que o ângulo  $\phi$  deverá experimentar uma variação não-linear acima de 803 K. Esta constatação é corroborada por inúmeros experimentos onde foram verificadas grandezas físicas se comportando de forma similar: e.g. Pietraszko (1988) estudando os coeficientes de expansão térmica e Pimenta *et al.* (1989) estudando a condutividade elétrica.

Durante a transição fase III  $\leftrightarrow$  fase II, o tetraedro de  $\text{SO}_4$  sofre uma rotação em torno de um eixo aproximadamente paralelo a  $\mathbf{a}_o$  (ou  $\mathbf{a}_h$ ). Na fase II (acima de 708 K) o ângulo  $\phi$  representa rotações do grupo  $\text{SO}_4$  em torno do eixo  $\mathbf{b}_o$ , que como observado na tabela 3.5, cresce com a temperatura. Estas constatações demonstram que o grupo  $\text{SO}_4$  experimenta dinâmicas distintas durante as transições fase III  $\leftrightarrow$  fase II e fase II  $\leftrightarrow$  fase I.

Conforme observado na tabela 3.5 os ângulos  $\chi$  formados entre  $O4-S-O4^i$  e  $O2-S-O3^i$  não apresentam valores semelhantes bem como não apresentam dependência acentuada com a temperatura. Acreditamos que estes resultados são decorrentes do fato do grupo  $SO_4$  no modelo Des-B não ter sido refinado como um corpo realmente rígido sendo que as posições finais dos oxigênios ajustaram a densidade eletrônica em torno de S, sujeita apenas à imposição do elemento de simetria  $m_x$ .

Além de apresentar os melhores parâmetros de ajuste, vemos que o modelo Des-B também descreve satisfatoriamente a densidade eletrônica verificada na estrutura, uma vez que os mapas finais de  $\Delta F$  não apresentam picos relevantes. A forma da JPDF (superposição dos mapas de PDF de átomos distintos) dos átomos O1 e  $O1^i$  [ $(i) 3/2 - x, y, z$ ] no modelo des-B (figura 3.15) é similar, à forma do PDF do átomo apical na fase III, respeitadas as diferenças de orientação. Esta semelhança confirma que o mesmo tipo de desordenamento observado na fase II também está presente na fase III, sem que na última ele pudesse ter sido resolvido. Desta forma, a assimetria hexagonal verificada para o O1, quando foram consideradas vibrações anarmônicas de terceira ordem no refinamento da fase III, poderia ser interpretada como sendo resultante da quase completa superposição de dois átomos de oxigênio distintos.



**Figura 3.15:** *JPDF* dos átomos de oxigênio em 723 K perpendicular ao eixo  $c$ . O espelho  $m_x$  está sobre o plano de simetria da figura sendo que as cruzes indicam as posições de O1 e  $O1^i$ .  $(i) 3/2 - x, y, z$ .

Exceto pela acentuada mudança de posição, não observamos nenhuma anomalia nos parâmetros estruturais dos átomos de Li, átomo responsável pela condução iônica apresentada por este material. A deformação trigonal apresentada pelo átomo de Li em 573 K pareceu estar reduzida na fase II. Entretanto, este resultado em particular pode ser mera consequência da redução da resolução em 723 K e em 803 K, uma vez que um resultado semelhante é encontrado se reduzimos a resolução máxima utilizada nos refinamentos realizados em 573 K.

### 3.7 Conclusão

Independentemente da existência ou não de modulação e incomensurabilidade na fase II do  $\text{LiKSO}_4$ , e dentro dos limites de precisão dos nossos experimentos, mostramos que esta fase é satisfatoriamente descrita por um modelo estrutural desordenado com simetria  $Pm\bar{c}n$ , considerando-se a existência de três domínios geminados, girados de  $120^\circ$  um em relação ao outro. Não observamos nenhuma mudança estrutural significativa nos resultados obtidos em 723 K e 803 K, exceto pelo grau de desordenamento. Julgamos que a existência de modulação e/ou incomensurabilidade não afetará significativamente os resultados que obtivemos, uma vez que não refinamos apenas uma estrutura média, na qual as reflexões satélites seriam descartadas. O que fizemos foi desconsiderar a existência da modulação tratando as supostas reflexões satélites como reflexões principais.

As curvas de OPP dos átomos de oxigênio do  $\text{LiKSO}_4$ , obtidas a partir dos refinamentos do modelo estrutural anarmônico realizados em 723 K e em 803 K, mostram uma forte dependência com a temperatura. Este resultado nos permite concluir que o desordenamento verificado na fase II do  $\text{LiKSO}_4$  é intrínseco à estrutura e tem um caráter estático. Por estático deve ser entendido que quaisquer movimentos nos grupos  $\text{SO}_4$  possuirão frequências menores do que as frequências típicas de interação dos raios X com a matéria. Assim o modelo desordenado Des-B que propomos para descrever a estrutura do  $\text{LiKSO}_4$  entre 708 K e 943 K não constitui-se apenas de um artifício numérico para descrição de uma molécula librando com grandes amplitudes.

## 3.8 Parâmetros estruturais do LiKSO<sub>4</sub>

Nesta seção estão listados os parâmetros estruturais referentes aos diversos refinamentos mencionados neste capítulo. Nas tabelas a seguir  $M$  designa a multiplicidade da simetria de sítio,  $x, y, z$  são coordenadas fracionárias e  $U_{ij}$  são componentes do tensor de deslocamento anisotrópico.  $U_{ij}$  e  $U_{eq} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$  são dados em Å<sup>2</sup>.

### 3.8.1 Refinamento em 573 K - Grupo Espacial $P6_3$

**Tabela 3.6:** Parâmetros atômicos refinados para o LiKSO<sub>4</sub> a 573 K.

	$M$	$a$	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{eq}$
K	2	1	0	0	0	0.0484(2)	0.0484(2)	0.0443(3)	0.0242(1)	0	0	0.0471(2)
Li	2	1	0.333333	0.666667	0.311(2)	0.034(1)	0.034(1)	0.052(4)	0.0170(6)	0	0	0.040(1)
S	2	1	0.333333	0.666667	0.70785(9)	0.0255(2)	0.0255(2)	0.0265(2)	0.0127(1)	0	0	0.0258(2)
O1	2	1	0.333333	0.666667	0.5408(8)	0.111(2)	0.111(2)	0.0303(8)	0.0557(8)	0	0	0.084(1)
O2	6	1	0.3590(7)	0.4211(6)	0.7617(6)	0.0588(8)	0.0450(7)	0.0981(9)	0.0329(6)	-0.0019(8)	0.0186(8)	0.0642(6)

### 3.8.2 Refinamento em 723 K - Grupo Espacial $Pm\bar{c}n$

**Tabela 3.7:** Parâmetros atômicos do LiKSO<sub>4</sub> refinados no grupo espacial  $Pm\bar{c}n$  em 723 K.

Modelo	$M$	$a$	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{Eq}$	
$Pm\bar{c}n$ Harm	K	4	1	0.25	0.2040(1)	0.9969(1)	0.1028(7)	0.1091(7)	0.0852(5)	0	0	0.0047(4)	0.0990(4)
	Li	4	1	0.75	0.0782(5)	0.6606(6)	0.050(3)	0.059(3)	0.085(3)	0	0	-0.004(3)	0.064(2)
	S	4	1	0.75	0.4056(1)	0.78386(9)	0.0646(6)	0.0755(6)	0.0694(5)	0	0	-0.0050(5)	0.0698(3)
	O1	4	1	0.75	0.392(1)	0.9480(5)	0.43(1)	0.48(1)	0.070(2)	0	0	-0.037(5)	0.328(6)
	O2	4	1	0.75	0.2685(6)	0.7377(7)	0.50(2)	0.080(4)	0.28(1)	0	0	-0.077(4)	0.286(7)
O3	8	1	0.9847(7)	0.4471(8)	0.7388(4)	0.098(3)	0.263(6)	0.266(6)	-0.077(3)	0.043(2)	-0.053(3)	0.209(3)	
$Pm\bar{c}n$ Anar	K	4	1	0.25	0.2042(1)	0.99714(9)	0.1062(6)	0.1123(7)	0.0879(5)	0	0	0.0059(4)	0.1021(4)
	Li	4	1	0.75	0.0788(5)	0.6609(5)	0.052(2)	0.068(3)	0.095(3)	0	0	0.004(2)	0.072(2)
	S	4	1	0.75	0.4061(1)	0.78423(8)	0.0671(6)	0.0784(6)	0.0729(4)	0	0	-0.0070(5)	0.0728(3)
	O1	4	1	0.75	0.382(1)	0.9370(9)	0.316(7)	0.47(1)	0.089(2)	0	0	0.032(4)	0.290(5)
	O2	4	1	0.75	0.279(1)	0.702(2)	0.46(1)	0.100(5)	0.49(2)	0	0	-0.121(8)	0.351(8)
O3	8	1	0.958(1)	0.471(1)	0.7462(7)	0.141(3)	0.290(5)	0.263(5)	-0.120(3)	0.020(2)	-0.005(3)	0.231(3)	
$Pm\bar{c}n$ Des-A	K	4	1	0.25	0.2043(1)	0.99675(9)	0.1024(7)	0.1112(7)	0.0868(5)	0	0	0.0058(4)	0.1001(4)
	Li	4	1	0.75	0.0788(5)	0.6606(5)	0.057(3)	0.064(3)	0.084(3)	0	0	0.001(2)	0.068(2)
	S	4	1	0.75	0.4055(1)	0.78385(8)	0.0647(6)	0.0744(6)	0.0712(4)	0	0	-0.0041(5)	0.0701(3)
	O1	4	1	0.75	0.376(1)	0.9451(4)	0.341(8)	0.47(1)	0.076(2)	0	0	0.021(4)	0.295(5)
	O2	8	0.5	1.005(1)	0.448(1)	0.746(1)	0.033(3)	0.232(9)	0.205(7)	-0.025(4)	0.027(3)	-0.066(6)	0.157(4)
O3	8	0.5	0.595(2)	0.514(2)	0.743(2)	0.102(6)	0.194(9)	0.27(1)	0.034(6)	0.020(5)	0.119(6)	0.188(5)	
O4	8	0.5	0.842(1)	0.274(2)	0.722(2)	0.111(6)	0.125(5)	0.47(2)	-0.011(3)	0.043(4)	-0.123(6)	0.235(7)	
$Pm\bar{c}n$ Des-B	K	4	1	0.25	0.2050(1)	0.99706(8)	0.1066(7)	0.1157(6)	0.0895(5)	0	0	0.0054(4)	0.1039(3)
	Li	4	1	0.75	0.0779(4)	0.6603(5)	0.059(2)	0.067(3)	0.090(3)	0	0	0.002(2)	0.072(1)
	S	4	1	0.7500(7)	0.4048(1)	0.78394(9)	0.0751(8)	0.0800(8)	0.0747(5)	0.034(2)	0.019(2)	0.0025(6)	0.0766(4)
	O1	8	0.5	0.670(2)	0.400(1)	0.9370(5)	0.27(1)	0.45(1)	0.092(2)	-0.162(8)	0.098(5)	-0.049(4)	0.273(5)
	O2	8	0.5	1.000(1)	0.442(1)	0.7481(8)	0.022(3)	0.235(8)	0.236(7)	-0.031(3)	0.023(2)	-0.080(5)	0.165(3)
O3	8	0.5	0.598(2)	0.498(1)	0.723(2)	0.120(6)	0.280(9)	0.44(2)	-0.011(6)	-0.019(7)	0.26(1)	0.281(7)	
O4	8	0.5	0.842(1)	0.2692(6)	0.7347(7)	0.133(6)	0.103(3)	0.32(1)	-0.006(3)	0.018(3)	-0.084(4)	0.187(5)	

### 3.8.3 Refinamento em 803 K - Grupo Espacial $Pm\bar{c}n$

**Tabela 3.8:** Parâmetros atômicos do  $\text{LiKSO}_4$  refinados no grupo espacial  $Pm\bar{c}n$  em 803 K.

Modelo	$M$	$a$	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{Eg}$	
$Pm\bar{c}n$ Harm	K	4	1	0.25	0.2064(2)	0.9972(1)	0.117(1)	0.127(1)	0.0967(7)	0	0	0.0038(7)	0.1136(5)
	Li	4	1	0.75	0.0788(7)	0.6614(6)	0.062(4)	0.058(4)	0.071(3)	0	0	-0.005(3)	0.064(2)
	S	4	1	0.75	0.4061(1)	0.7803(1)	0.0666(7)	0.0810(9)	0.0798(6)	0	0	-0.0037(7)	0.0758(4)
	O1	4	1	0.75	0.393(2)	0.9458(7)	0.49(2)	0.65(2)	0.093(4)	0	0	-0.102(9)	0.41(1)
	O2	4	1	0.75	0.2672(6)	0.7414(7)	0.59(2)	0.056(3)	0.22(1)	0	0	-0.045(3)	0.290(8)
	O3	8	1	0.9823(9)	0.446(1)	0.7370(7)	0.098(3)	0.299(8)	0.41(1)	-0.085(3)	0.070(3)	-0.055(5)	0.268(4)
$Pm\bar{c}n$ Anar	K	4	1	0.25	0.2065(1)	0.9972(1)	0.127(1)	0.137(1)	0.1040(7)	0	0	0.0063(6)	0.1227(5)
	Li	4	1	0.75	0.0788(6)	0.6617(6)	0.061(3)	0.069(4)	0.095(3)	0	0	0.015(3)	0.075(2)
	S	4	1	0.75	0.4062(2)	0.7815(1)	0.0696(7)	0.0849(8)	0.0879(6)	0	0	-0.0048(7)	0.0808(4)
	O1	4	1	0.75	0.382(2)	0.904(1)	0.50(2)	0.63(2)	0.244(8)	0	0	0.15(1)	0.458(8)
	O2	4	1	0.75	0.287(1)	0.710(1)	0.62(2)	0.113(5)	0.38(1)	0	0	-0.121(6)	0.371(8)
	O3	8	1	0.938(2)	0.458(2)	0.744(1)	0.184(6)	0.313(7)	0.361(9)	-0.103(4)	0.044(4)	-0.031(5)	0.286(4)
$Pm\bar{c}n$ Des-A	K	4	1	0.25	0.2067(2)	0.9971(1)	0.121(1)	0.131(1)	0.1001(7)	0	0	0.0061(7)	0.1174(5)
	Li	4	1	0.75	0.0785(6)	0.6611(6)	0.068(3)	0.058(4)	0.078(3)	0	0	0.004(3)	0.068(2)
	S	4	1	0.75	0.4056(1)	0.7806(1)	0.0686(8)	0.0818(8)	0.0831(6)	0	0	-0.0001(7)	0.0778(4)
	O1	4	1	0.75	0.388(2)	0.9417(6)	0.43(1)	0.54(2)	0.092(3)	0	0	-0.023(7)	0.352(7)
	O2	8	0.5	0.9969(8)	0.446(1)	0.7409(8)	0.015(3)	0.27(1)	0.239(7)	-0.044(4)	0.036(3)	-0.078(6)	0.174(4)
	O3	8	0.5	0.607(2)	0.495(3)	0.731(3)	0.112(8)	0.29(1)	0.84(6)	-0.057(8)	-0.15(2)	0.26(2)	0.42(2)
	O4	8	0.5	0.847(1)	0.274(2)	0.731(2)	0.133(7)	0.099(5)	0.41(2)	0.007(4)	0.053(6)	-0.085(5)	0.216(7)
$Pm\bar{c}n$ Des-B	K	4	1	0.25	0.2070(1)	0.9972(1)	0.1236(9)	0.1365(9)	0.1027(6)	0	0	0.0052(6)	0.1209(5)
	Li	4	1	0.75	0.0776(5)	0.6599(5)	0.067(3)	0.059(3)	0.083(3)	0	0	0.008(3)	0.069(2)
	S	4	1	0.7500(9)	0.4059(2)	0.7809(1)	0.078(1)	0.089(1)	0.0864(7)	0.036(2)	0.019(2)	0.0049(8)	0.0845(5)
	O1	8	0.5	0.655(2)	0.401(1)	0.9316(6)	0.25(1)	0.48(1)	0.106(3)	-0.151(9)	0.088(5)	-0.055(6)	0.276(6)
	O2	8	0.5	0.994(2)	0.443(1)	0.7488(9)	0.018(3)	0.28(1)	0.285(9)	-0.054(4)	0.027(3)	-0.077(7)	0.196(5)
	O3	8	0.5	0.612(3)	0.489(2)	0.707(2)	0.16(1)	0.40(2)	0.63(3)	-0.059(8)	-0.06(1)	0.41(2)	0.40(1)
	O4	8	0.5	0.847(2)	0.2717(7)	0.7350(9)	0.152(7)	0.090(4)	0.37(2)	0.007(3)	0.038(5)	-0.074(4)	0.204(6)

### 3.8.4 Refinamento em 723 K - Grupo Espacial $P2_1cn$

**Tabela 3.9:** Parâmetros atômicos do  $\text{LiKSO}_4$  refinados no grupo espacial  $P2_1cn$  em 723 K.

Modelo	<i>M</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{Eg}$	
$P2_1cn$ Harm	K	4	1	0.25	0.2044(1)	0.99719(9)	0.1002(6)	0.1083(6)	0.0850(4)	0.015(2)	0.009(1)	0.0053(4)	0.0978(3)
	Li	4	1	0.751(3)	0.0804(5)	0.6617(4)	0.046(2)	0.062(3)	0.085(3)	0.013(6)	0.012(8)	0.000(2)	0.064(1)
	S	4	1	0.7487(7)	0.4063(1)	0.78419(7)	0.0644(5)	0.0770(6)	0.0692(4)	0.013(1)	-0.002(1)	-0.0067(4)	0.0702(3)
	O1	4	1	0.683(2)	0.398(1)	0.9379(5)	0.42(1)	0.51(1)	0.083(2)	-0.20(1)	0.135(5)	-0.058(5)	0.336(6)
	O2	4	1	0.788(3)	0.2704(5)	0.7342(8)	0.49(2)	0.085(3)	0.31(1)	-0.03(1)	0.06(1)	-0.083(3)	0.295(7)
	O3	4	1	1.011(1)	0.439(1)	0.7521(8)	0.085(4)	0.237(8)	0.228(7)	-0.058(4)	0.040(3)	-0.107(5)	0.183(4)
	O4	4	1	0.572(1)	0.503(1)	0.733(1)	0.095(4)	0.235(9)	0.36(1)	0.082(5)	0.031(4)	0.176(7)	0.230(5)
$P2_1cn$ Anar	K	4	1	0.25	0.2045(1)	0.99708(7)	0.1061(5)	0.1121(5)	0.0885(4)	-0.002(2)	0.000(1)	0.0054(3)	0.1022(3)
	Li	4	1	0.733(2)	0.0774(5)	0.6572(7)	0.035(3)	0.075(3)	0.105(3)	-0.011(5)	0.016(5)	0.010(2)	0.072(2)
	S	4	1	0.7482(8)	0.4057(1)	0.78443(7)	0.0689(6)	0.0779(5)	0.0711(4)	0.002(1)	0.002(1)	-0.0029(5)	0.0727(3)
	O1	4	1	0.636(3)	0.423(2)	0.9161(8)	0.53(1)	0.59(1)	0.161(5)	-0.35(1)	0.207(8)	-0.109(8)	0.424(7)
	O2	4	1	0.793(4)	0.272(1)	0.728(1)	0.244(9)	0.109(4)	0.282(9)	0.00(1)	0.003(8)	-0.074(4)	0.211(4)
	O3	4	1	0.966(2)	0.461(2)	0.761(1)	0.105(6)	0.32(1)	0.335(8)	-0.131(6)	0.010(4)	-0.100(7)	0.254(5)
	O4	4	1	0.562(2)	0.473(2)	0.718(2)	0.182(6)	0.27(1)	0.34(1)	0.087(6)	-0.008(6)	0.16(1)	0.265(6)
$P2_1cn$ Des-A	K	4	1	0.25	0.20437(9)	0.99708(8)	0.1032(6)	0.1142(5)	0.0872(4)	0.005(2)	0.003(1)	0.0055(3)	0.1015(3)
	Li	4	1	0.755(3)	0.0784(4)	0.6612(4)	0.063(2)	0.064(2)	0.085(2)	-0.003(6)	0.011(9)	0.002(2)	0.070(1)
	O1	4	1	0.687(2)	0.3922(8)	0.9392(4)	0.293(9)	0.485(9)	0.082(2)	-0.165(7)	0.091(4)	-0.035(4)	0.287(4)
	S	4	1	0.753(1)	0.40564(9)	0.78384(6)	0.0667(4)	0.0787(6)	0.0730(3)	0.004(1)	-0.003(2)	-0.0046(4)	0.0728(3)
	O2a	4	0.5	1.001(2)	0.429(2)	0.742(2)	0.038(3)	0.193(7)	0.255(8)	-0.038(3)	0.027(3)	-0.088(6)	0.162(4)
	O3a	4	0.5	0.590(3)	0.470(3)	0.700(3)	0.111(5)	0.206(9)	0.31(1)	0.009(7)	-0.033(6)	0.16(1)	0.210(6)
	O4a	4	0.5	0.858(3)	0.249(2)	0.756(3)	0.130(5)	0.042(3)	0.224(8)	0.034(3)	-0.011(4)	0.042(2)	0.132(3)
	O2b	4	0.5	-0.501(2)	0.454(2)	0.755(2)	0.032(3)	0.275(7)	0.179(8)	0.027(3)	-0.016(3)	-0.081(5)	0.162(4)
	O3b	4	0.5	-0.102(3)	0.534(3)	0.760(3)	0.115(5)	0.10(1)	0.41(1)	-0.028(7)	-0.013(7)	0.067(9)	0.210(6)
O4b	4	0.5	-0.315(3)	0.294(2)	0.704(3)	0.137(5)	0.033(3)	0.225(7)	-0.021(3)	-0.009(3)	-0.041(3)	0.132(3)	
$P2_1cn$ Des-B	K	4	1	0.25	0.2047(1)	0.99724(9)	0.1027(6)	0.1095(5)	0.0854(4)	0.008(2)	-0.0009(9)	0.0053(4)	0.0992(3)
	Li	4	1	0.733(1)	0.0869(5)	0.6612(6)	0.021(4)	0.067(3)	0.092(2)	-0.003(3)	0.001(2)	0.011(2)	0.060(2)
	Sa	4	0.5	0.7697(9)	0.4139(7)	0.7787(7)	0.080(1)	0.076(1)	0.0669(7)	0.041(2)	0.007(2)	-0.0095(8)	0.0741(5)
	O1a	4	0.5	0.715(3)	0.422(2)	0.9398(9)	0.31(1)	0.49(1)	0.078(2)	-0.26(1)	0.116(5)	-0.081(5)	0.294(6)
	O2a	4	0.5	0.986(2)	0.419(1)	0.716(1)	0.104(3)	0.120(5)	0.266(8)	-0.107(3)	0.110(4)	-0.116(4)	0.164(3)
	O3a	4	0.5	0.564(3)	0.543(2)	0.745(2)	0.194(5)	0.075(4)	0.191(5)	0.126(5)	0.038(3)	0.045(3)	0.153(3)
	O4a	4	0.5	0.790(3)	0.2667(9)	0.742(2)	0.52(2)	0.114(5)	0.39(1)	-0.281(9)	0.08(1)	-0.025(4)	0.343(8)
	Sb	4	0.5	-0.2381(8)	0.4027(7)	0.7887(7)	0.066(1)	0.086(1)	0.070(1)	-0.038(2)	-0.017(2)	0.0022(8)	0.0741(6)
	O1b	4	0.5	-0.139(2)	0.372(2)	0.9386(9)	0.33(1)	0.46(1)	0.094(3)	0.295(9)	-0.103(5)	-0.032(6)	0.294(6)
	O2b	4	0.5	-0.465(2)	0.433(1)	0.755(1)	0.096(4)	0.156(5)	0.239(7)	0.106(3)	-0.073(4)	-0.152(4)	0.164(3)
	O3b	4	0.5	-0.017(3)	0.525(2)	0.760(2)	0.148(5)	0.083(4)	0.228(5)	-0.117(5)	-0.053(3)	0.044(3)	0.153(3)
	O4b	4	0.5	-0.302(3)	0.269(1)	0.724(2)	0.55(2)	0.089(5)	0.38(1)	0.232(9)	-0.06(1)	-0.129(5)	0.343(8)

### 3.8.5 Refinamento em 803 K - Grupo Espacial $P2_1cn$

Tabela 3.10: Parâmetros atômicos do  $\text{LiKSO}_4$  refinados no grupo espacial  $P2_1cn$  em 803 K.

Modelo	$M$	$a$	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{Eg}$	
$P2_1cn$ Harm	K	4	1	0.25	0.2065(1)	0.9973(1)	0.1152(9)	0.1250(9)	0.0950(6)	-0.003(2)	0.001(2)	0.0045(6)	0.1118(5)
	Li	4	1	0.730(3)	0.0768(7)	0.6628(7)	0.032(5)	0.065(4)	0.075(3)	0.017(4)	-0.003(5)	0.006(3)	0.057(2)
	S	4	1	0.753(1)	0.4070(2)	0.7809(1)	0.0683(8)	0.0809(8)	0.0794(6)	-0.003(2)	0.007(2)	-0.0030(7)	0.0762(4)
	O1	4	1	0.671(3)	0.404(2)	0.9305(6)	0.45(2)	0.55(2)	0.095(3)	-0.20(2)	0.149(8)	-0.074(7)	0.36(1)
	O2	4	1	0.817(4)	0.2718(8)	0.736(1)	0.59(3)	0.071(4)	0.37(2)	0.00(1)	0.12(2)	-0.070(4)	0.34(1)
	O3	4	1	0.994(2)	0.448(1)	0.7521(9)	0.080(4)	0.32(1)	0.251(8)	-0.139(7)	0.041(4)	-0.103(7)	0.218(5)
	O4	4	1	0.565(3)	0.493(2)	0.714(2)	0.19(1)	0.34(2)	0.57(3)	0.026(9)	-0.04(1)	0.34(2)	0.37(1)
$P2_1cn$ Anar	K	4	1	0.25	0.2062(1)	0.9971(1)	0.126(1)	0.1323(9)	0.0966(6)	0.027(3)	0.001(2)	0.0068(6)	0.1182(6)
	Li	4	1	0.740(3)	0.0799(8)	0.660(1)	0.042(5)	0.071(4)	0.105(5)	-0.005(9)	0.020(7)	-0.011(4)	0.072(3)
	S	4	1	0.756(1)	0.4063(2)	0.7806(1)	0.073(1)	0.0797(9)	0.0825(6)	0.006(2)	-0.001(2)	-0.0032(9)	0.0783(5)
	O1	4	1	0.575(4)	0.432(2)	0.917(1)	0.95(5)	0.60(2)	0.145(6)	-0.53(2)	0.27(2)	-0.143(9)	0.57(2)
	O2	4	1	0.790(5)	0.283(2)	0.719(2)	0.32(2)	0.16(1)	0.37(2)	-0.05(2)	0.08(2)	-0.13(1)	0.282(9)
	O3	4	1	0.972(3)	0.437(2)	0.769(2)	0.096(9)	0.40(2)	0.50(2)	-0.064(9)	0.024(8)	-0.17(2)	0.33(1)
	O4	4	1	0.609(5)	0.478(2)	0.731(2)	0.29(2)	0.26(2)	0.34(2)	0.11(1)	0.01(1)	0.08(1)	0.30(1)
$P2_1cn$ Des-A	K	4	1	0.25	0.2066(1)	0.9972(1)	0.126(1)	0.1386(9)	0.0986(6)	-0.027(2)	-0.002(2)	0.0050(6)	0.1210(5)
	Li	4	1	0.733(4)	0.0777(6)	0.6614(6)	0.068(4)	0.058(3)	0.082(3)	-0.005(6)	0.01(1)	0.005(3)	0.069(2)
	O1	4	1	0.662(2)	0.396(1)	0.9314(6)	0.38(2)	0.48(1)	0.100(3)	-0.17(1)	0.122(6)	-0.039(5)	0.322(7)
	S	4	1	0.740(1)	0.4068(1)	0.78062(9)	0.0723(7)	0.0884(9)	0.0838(6)	-0.007(2)	-0.002(2)	-0.0040(6)	0.0815(4)
	O2a	4	0.5	0.980(2)	0.431(2)	0.741(2)	0.043(3)	0.195(8)	0.26(1)	-0.066(4)	0.030(4)	-0.072(6)	0.167(4)
	O3a	4	0.5	0.576(4)	0.460(3)	0.671(4)	0.177(9)	0.28(2)	0.35(2)	-0.10(1)	-0.10(1)	0.24(2)	0.271(9)
	O4a	4	0.5	0.854(3)	0.255(2)	0.762(3)	0.163(8)	0.065(4)	0.24(1)	0.060(4)	-0.006(7)	0.060(4)	0.155(5)
	O2b	4	0.5	-0.510(3)	0.445(2)	0.760(3)	0.026(3)	0.296(8)	0.180(9)	0.049(4)	-0.011(4)	-0.051(6)	0.167(4)
	O3b	4	0.5	-0.118(4)	0.535(3)	0.763(4)	0.13(1)	0.10(2)	0.59(2)	0.02(1)	0.05(1)	0.09(1)	0.27(1)
O4b	4	0.5	-0.326(4)	0.298(3)	0.697(4)	0.186(8)	0.049(5)	0.230(8)	-0.027(5)	-0.031(6)	-0.062(5)	0.155(4)	
$P2_1cn$ Des-B	K	4	1	0.25	0.2059(1)	0.9969(1)	0.117(1)	0.1217(8)	0.0917(6)	0.019(2)	0.004(2)	0.0074(7)	0.1101(5)
	Li	4	1	0.732(2)	0.0873(6)	0.6615(7)	0.029(5)	0.060(4)	0.076(3)	-0.015(5)	-0.001(3)	0.014(3)	0.055(2)
	Sa	4	0.5	0.776(2)	0.4162(7)	0.7663(7)	0.073(2)	0.083(1)	0.061(2)	0.035(3)	0.002(2)	-0.007(1)	0.0721(9)
	O1a	4	0.5	0.683(4)	0.450(2)	0.921(1)	0.50(2)	0.67(2)	0.081(4)	-0.45(2)	0.189(7)	-0.122(8)	0.42(1)
	O2a	4	0.5	1.000(2)	0.418(1)	0.710(2)	0.078(4)	0.098(5)	0.34(1)	-0.079(4)	0.114(5)	-0.129(6)	0.173(5)
	O3a	4	0.5	0.569(4)	0.545(2)	0.736(2)	0.184(7)	0.081(5)	0.199(9)	0.111(6)	0.014(5)	0.063(5)	0.155(4)
	O4a	4	0.5	0.804(5)	0.261(2)	0.738(2)	1.35(6)	0.33(2)	0.52(3)	-0.71(3)	0.28(3)	-0.09(1)	0.73(2)
	Sb	4	0.5	-0.247(1)	0.4041(8)	0.7943(7)	0.061(2)	0.092(1)	0.063(2)	-0.031(3)	-0.011(2)	0.006(1)	0.072(1)
	O1b	4	0.5	-0.105(4)	0.395(2)	0.939(1)	0.55(2)	0.60(2)	0.106(6)	0.49(2)	-0.169(9)	-0.056(9)	0.42(1)
	O2b	4	0.5	-0.480(2)	0.432(1)	0.767(2)	0.066(4)	0.151(6)	0.30(1)	0.078(4)	-0.068(5)	-0.180(7)	0.173(5)
	O3b	4	0.5	-0.020(4)	0.523(2)	0.771(2)	0.149(7)	0.081(5)	0.234(9)	-0.106(6)	-0.023(5)	0.053(5)	0.155(4)
	O4b	4	0.5	-0.321(5)	0.262(2)	0.735(2)	1.42(5)	0.24(2)	0.55(3)	0.61(3)	-0.30(3)	-0.23(1)	0.73(2)

# Capítulo 4

---

## Análise Estrutural do $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$

### 4.1 Introdução

Compostos da família  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{XO}_4$ , onde “X” representa os átomos de Cl, Br e I, foram investigados afim de se verificar a presença de transições termotrópicas de fase e, em especial, a presença de fases moduladas. Experimentos de DSC no  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ , TMCL0 de agora em diante, evidenciaram a presença de pelo menos uma transição, em  $T = 168$  K. A estrutura cristalina do TMCL0 à temperatura ambiente (RT) foi primeiramente investigada por J. D. MacCullough (1964) usando técnicas de difração de raios X. MacCullough descreveu a estrutura do TMCL0 em um grupo espacial tetragonal centrossimétrico  $P4/nmm$ , com parâmetros de rede  $a_1 = 8.343(2)$  Å e  $a_3 = 5.982(3)$  Å, considerando o desordenamento dos átomos de oxigênio; no entanto, os parâmetros de ajuste obtidos neste refinamento não são satisfatórios ( $R(F) \approx 0.10$ ).

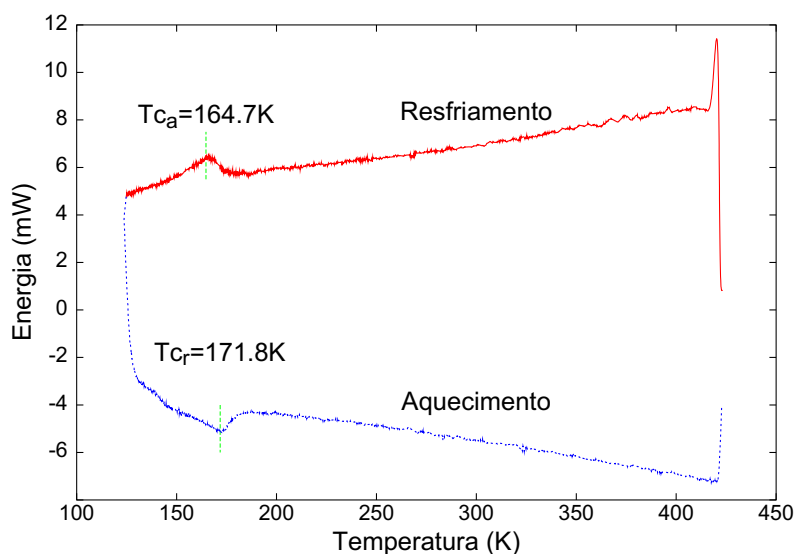
Recentemente foram realizados experimentos de difração de raios X em diferentes temperaturas e, considerando os parâmetros de rede encontrados por MacCullough, foram verificadas inúmeras reflexões, chamadas “satélite” que somente puderam ser indexadas usando índices semi-inteiros. A origem das reflexões “satélite” e sua contribuição para o entendimento da estrutura cristalográfica do TMCL0 é um ponto de grande importância neste trabalho. As medidas de difração de raios X feitas em temperaturas abaixo da ambiente mostram que as reflexões “satélite” observáveis ( $I/\sigma(I) \geq 3$ ) aumentam em número e em intensidade à medida que se reduz a temperatura da amostra. Acreditamos que elas sejam a chave para o entendimento das modificações estruturais verificadas no TMCL0.

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de se determinar a estrutura do TMCL0 nas duas fases identificadas assim como compreender o mecanismo da transição deste material.

## 4.2 Crescimento e Caracterização da Amostras

Monocristais de TMCLO foram crescidos tanto por evaporação quanto por resfriamento de soluções super-saturadas de  $N(CH_3)_4ClO_4$ <sup>1</sup> em água deionizada e de  $N(CH_3)_4ClO_4$  em água mais álcool etílico. O álcool etílico foi adicionado apenas para retardar o tempo que a solução leva para atingir o ponto de super-saturação. As duas soluções propiciaram cristais de geometrias e tamanhos diferentes dependendo da taxa de evaporação e/ou resfriamento sendo que a maioria das amostras obtidas apresentavam hábitos de prismas regulares alongados em uma das três direções. Helmut Berger (Laboratório de Crescimento de Cristais da EPFL, Lausanne), utilizando um método diferente de crescimento, obteve monocristais de TMCLO com geometria regular de dimensões milimétricas; no entanto, devido aos seus tamanhos, estas amostras foram consideradas inadequadas para o estudo de difração de raios X.

A figura 4.1 mostra o resultado das medidas de DSC (*differential scanning calorimetry*) no TMCLO. As áreas sob os picos referentes à transição de fase durante o aquecimento e durante o resfriamento da amostra são semelhantes, i.e. não existe calor latente durante a transição. Existe uma pseudo-histerese na temperatura crítica,  $T_c(\text{aquecimento})=167.3(5)$  K e  $T_c(\text{resfriamento})=169.4(5)$  K, que acreditamos ser devido à elevada taxa de variação da temperatura ( $5^\circ/\text{min}$ ) durante o experimento.



**Figura 4.1:** DSC do pó comercial de TMCLO. Varreduras de resfriamento e de aquecimento estão indicadas.

Uma análise da luz transmitida por monocristais de TMCLO numa binocular com polarizador-analisador mostrou ausência de alteração em sua cor e intensidade em uma das três direções cristalográficas e 4 situações de extinção, separadas de  $90^\circ$ , nas outras duas direções. Opticamente não foi observada a existência de macrodomínios nas amostras utilizadas neste experimento.

A fim de verificar a existência de água na estrutura do TMCLO foram realizadas medidas de absorção de radiação infravermelho. Nestes experimentos não foi encontrada a

<sup>1</sup>Laboratório Fluka, pureza melhor que 99.999%

banda típica de absorção da ligação H-O da água entre  $3000\text{cm}^{-1}$  e  $3500\text{cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos para as amostras monocristalinas crescidas em solução aquosa e em solução de água e álcool etílico são qualitativamente equivalentes ao obtido para o material comercial puro. Desta forma foi confirmado que qualquer desordenamento ou outra peculiaridade estrutural verificado no TMCLO é decorrente do processo de crescimento e/ou da própria estrutura cristalina e não devido à presença de solventes nas amostras.

### 4.3 Análise Cristalográfica

Experimentos de difração de raios X em monocristais foram realizados utilizando diferentes sistemas de medição e técnicas de detecção. Foi utilizado um difratômetro à quatro círculos KUMA equipado com detector CCD em temperaturas de 90 K, 190 K, 230 K e ambiente; um Siemens P4 equipado com um detector proporcional pontual (RT) e um difratômetro de um círculo STOE equipado com detector do tipo *Image Plate* em temperaturas de 90 K, 150 K, RT, 473 K, 573 K. Nos experimentos em baixa temperatura, as amostras foram resfriadas por um fluxo de nitrogênio de aproximadamente 5 l/min utilizando um sistema da *Oxford Cryostrems*. Nos experimentos realizados acima de RT as amostras foram aquecidas por um fluxo de ar de aproximadamente 3 l/min utilizando o *Crystal Heater Controller - Enraf Nonius*. A estabilidade térmica em todo intervalo de temperatura foi melhor que 1 K. Com excessão do experimento realizado no equipamento Siemens P4, que foi executado no laboratório de Cristalografia da UFMG, todos os demais experimentos de difração de monocristais foram realizados no Laboratório de Cristalografia da *Université de Lausanne*, Suíça. Um difratograma de uma amostra policristalina à temperatura ambiente foi obtido no difratômetro de alta resolução (HRPD) da *Swiss Norwegian Beamline* do *ESRF - Grenoble* usando radiação síncrotron de comprimento de onda  $0.99903\text{ \AA}$ .

As reduções dos dados provenientes dos difratômetros KUMA e STOE foram realizadas com os pacotes de programas de conversão de imagens em difratograma KM4RED (KM4CCD, 1998) e STOE-IPDS<sup>®</sup> *Software* respectivamente. Os refinamentos estruturais usando medidas provenientes de monocristais foram realizados usando os pacotes JANA98 (Petříček & Dušek, 1998) e SHELX-1997 (Sheldrick, 1997). A função  $wR(F^2)$  (equação 1.46) foi refinada usando *full matrix mode*, i.e., todos os parâmetros foram refinados simultaneamente. O ajuste do difratograma de policristais foi realizado usando o programa SIMPRO (Ritter, 1996).

Em medidas de precessão realizadas à temperatura ambiente foi observado que o espaço recíproco do TMCLO apresenta simetria tetragonal com parâmetros de rede  $a_1 = 8.346(1)\text{ \AA}$  e  $a_3 = 5.978(1)\text{ \AA}$  (malha **A**). Uma análise mais detalhada das reflexões integradas nas imagens do TMCLO obtidas no difratômetro KUMA mostrou, entretanto, a existência de algumas poucas reflexões “satélite” que, em relação aos parâmetros usados na malha **A**, necessitam de índices semi-inteiros para sua indexação. Considerando a totalidade das reflexões na definição da malha, os parâmetros de rede que indexam o espaço recíproco do TMCLO são:  $b_1 = b_2 = 11.802(2)\text{ \AA}$  e  $b_3 = 11.951(2)\text{ \AA}$  (malha **B**). A rede **A** ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ), que indexa as reflexões chamadas “principais”, relaciona-se com a rede **B** ( $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ ), pela seguinte transformação:

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \quad \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1 \quad \mathbf{b}_3 = 2\mathbf{a}_3$$

Assim, quando indexadas na malha **B**, as reflexões “principais” possuem índices ( $h + k = 2n$ ) e ( $l = 2n$ ) e as reflexões “satélite” possuem índices ( $h + k = 2n + 1$ ) e/ou ( $l = 2n + 1$ ). As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam um resumo dos parâmetros referentes às amostras, às medidas e à redução dos dados.

**Tabela 4.1:** Características das amostras, parâmetros de coleta e redução de dados

<b>Amostra</b>					
Fórmula Química	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>				
Peso Molecular	173.6 uma				
Densidade	1.385 Mgm <sup>-3</sup>				
Ponto de fusão	(~593 K)				
Geometria	Prisma				
Dimensões	0.15 x 0.15 x 0.20 (mm <sup>3</sup> )				
$\mu_{MoK\alpha}$	0.42(5) mm <sup>-1</sup>				
<b>Coleta de Dados - Stoe</b>					
Comprimento de onda (Å)	0.71073				
Tipo de varredura	Oscilatória em $\phi$				
Temperaturas (K)	90	190	290	493	593
Distância do Detector (mm)	50.0	50.0	60	60.0	60.0
Intervalo em $2\theta$ (°)	4.6 - 60.9	4.6 - 60.9	3.8 - 56.3	3.8 - 56.3	3.8 - 56.3
Incremento em $\phi$ /imagem (°)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Número de Exposições	100	140	100	110	40
Tempo de Irradiação/imagem (min)	6.0	6.0	6.0	4.0	4.0
<b>Coleta de Dados - Kuma</b>					
Temperatura	90 K	190 K	230 K	290 K	
Comprimento de onda (Å)	0.71073				
Tempo de Irradiação/imagem (s)	60				
Incremento em $\omega$ /imagem (°)	0.3				
Número Total de Exposições	1515				
Varredura Hemisférica	-20° ≤ $\omega$ ≤ 132.5; $\theta$ =29.51; $\kappa$ =88.96; $\phi$ =0.0				
	-20° ≤ $\omega$ ≤ 132.5; $\theta$ =30.01; $\kappa$ =88.96; $\phi$ =88.0				
	-19° ≤ $\omega$ ≤ 130.5; $\theta$ =30.51; $\kappa$ =88.96; $\phi$ =180.0				
<b>Coleta de Dados -Grenoble</b>					
Comprimento de onda (Å)	0.99903				
Tempo de Irradiação/passos (s)	4 (1° ≤ $\theta$ ≤ 20.0°) e 8 (20° ≤ $\theta$ ≤ 50.0°)				
Incremento em $2\theta$ (°)	0.005				
Número Total de Passos	900				

Considerando os parâmetros de rede encontrados nas diferentes reduções dos dados, foi construído um gráfico da variação de  $(b_1+b_2)/2$  e  $b_3$  em função da temperatura (figura 4.2). Neste gráfico podemos observar que, no resfriamento, a transição de fase em 168 K é precedida por uma inversão na relação  $b_3:(b_1+b_2)/2$ . Além disso, os átomos atingem seu empacotamento máximo nos planos  $\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2$  antes que o mesmo ocorra na direção  $\mathbf{b}_3$ . A extrapolação das curvas além da mais alta temperatura na qual os parâmetros de rede foram

**Tabela 4.2:** Redução de dados do TMCL0 nas diferentes temperaturas estudadas.

<b>Redução de Dados - KUMA</b>				
Temperatura	90 K	190 K	230 K	290 K
Grupo de Espaço	P1	P1	P1	P1
$a_1$ (Å)	11.728(4)	11.7461(7)	11.775(2)	11.8065(9)
$b_2$ (Å)	11.750(3)	11.7519(7)	11.777(2)	11.8001(9)
$b_3$ (Å)	11.555(4)	11.6465(7)	11.840(2)	11.9578(9)
$\alpha$	90.01(3)	90.04(5)	90.03(2)	90.037(6)
$\beta$	90.01(3)	90.07(5)	90.03(1)	90.019(6)
$\gamma$	90.05(3)	90.04(5)	90.02(1)	90.018(6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1592.3	1607.7	1641.8	1666(1)
Reflexões Integradas	8975	9408	9546	9509
Reflexões Observáveis ( $I \geq 3\sigma(I)$ )	3731	2010	1874	1765

efetivamente determinados indica uma segunda inversão. Esta segunda inversão poderia ser o início de uma nova transição de fase; no entanto, ela ocorre em uma temperatura acima do ponto de fusão do cristal.

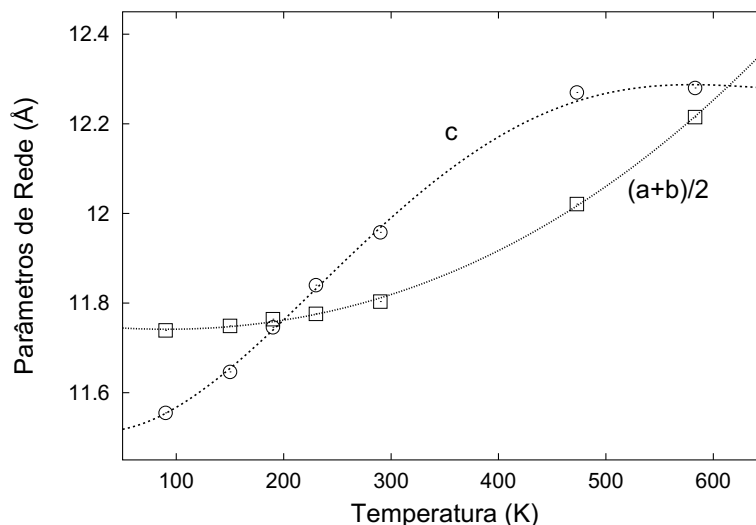


Figura 4.2: Variação dos parâmetros de rede do TMCL0 em função da temperatura.

Em todas as medidas de difração de raios X realizadas com monocristais foi analisado separadamente o comportamento das reflexões principais e das reflexões “satélite”. A tabela 4.3 apresenta informações estatísticas de cada conjunto de reflexões. O número e, principalmente, as intensidades das reflexões “satélite” observáveis ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) aumentam abaixo da temperatura de transição em 168 K. A média da razão de  $I/\sigma(I)$  salta de 0.99 em 190 K para 6.1 em 90 K. Esse aumento ocorre, estritamente, para reflexões “satélite” com  $l = 2n$ ; as demais apresentam praticamente a mesma intensidade em todo o intervalo de temperatura estudado. Pode-se concluir assim que apenas reflexões com índices  $(h + k = 2n + 1)$  e  $(l = 2n)$  são relevantes para o entendimento das modificações estruturais ocorridas abaixo

de 168 K.

**Tabela 4.3:** Informações estatísticas sobre as reflexões do TMCLO. **P** indica reflexões principais  $[(h+k=2n)$  e  $(l=2n)]$  e **S** reflexões “satélite”  $[(h+k=2n+1)$  e/ou  $(l=2n+1)]$  quando indexadas na malha **B**.

Reflexões	90 K		190 K		230 K		293 K	
	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
Total	2214	7287	2263	7195	2265	7105	2212	6786
$I \geq 3\sigma(I)$	1742	1989	1834	176	1788	86	1586	179
$\langle I/\sigma(I) \rangle$	39.2	6.1	34.6	0.99	31.3	0.80	24.5	0.80
$(I/\sigma(I))_{max}$	577	92.6	568	10.7	567	10.2	594	11.2
$I_{max}$ (UA)	9999	403.7	9999	20.4	9999	21.5	9999	19.1

A figura 4.3 mostra a evolução das intensidades das reflexões “satélite” em diferentes planos do espaço recíproco em RT e em 90 K. Os planos foram reconstruídos utilizando-se o programa SPACE (STOE-IPDS<sup>®</sup> software). A regra de extinção apresentada pelo TMCLO no plano  $(hk0)$  em 90 K não é compatível com nenhum grupo espacial cristalográfico.

Os parâmetros de rede das malhas **A** e **B** foram ajustados ao difratograma de polícristais medido no *High Resolution Powder Diffractometer* da *Swiss-Norwegian Beamline* em Grenoble. O ajuste dos parâmetros referentes ao *background*, intensidade e posição das linhas difratadas em um intervalo compreendido entre  $6^\circ \ll 2\theta \ll 36^\circ$  foi realizado usando o programa SIMPRO (Ritter, 1996). Ao todo 45 picos foram ajustados segundo os parâmetros da malha **A** e 88 segundo os parâmetros da malha **B**, sendo 48 deles correspondentes a reflexões “satélite”. Uma análise detalhada do ajuste revela que os picos referentes as reflexões “satélite” apresentam intensidades muito baixas quando comparadas às intensidades dos picos referentes às reflexões principais; exatamente como verificado nas medidas de monocristais. A figura 4.4 mostra os difratogramas experimental e ajustado e as posições das reflexões principais e “satélite” previstas para este intervalo angular. Os parâmetros de rede da malha **B** propiciaram um ajuste ligeiramente melhor do que o verificado para a malha **A** conforme indicado na tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Resumo do ajuste dos parâmetros de rede no difratograma obtido na *Swiss-Norwegian Beamline* em Grenoble.  $R_p = \sum_j |Y_j - Y_{jc}| / \sum_j Y_j$ ;  $R_{wp} = \sum_j |Y_j^2 - Y_{jc}^2| / \sum_j Y_j^2$  e  $R_{exp} = (N - P + C) / \sum_j w_j Y_c^2$  onde  $Y_j$ =contagem experimental,  $Y_{jc}$ =contagem calculada;  $W_j$ = peso,  $N$ =número total de pontos,  $P$ =número de parâmetros ajustados  $C$ =número de vínculos aplicados aos parâmetros ajustáveis.

Malha	$2\theta_i$	$2\theta_f$	a	b	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$N_p$	Gof	$R_{brag}$
<b>A</b>	6.015	35.200	8.34041(3)	5.97449(5)	8.32	12.04	9.63	5938	1.25	2.56
<b>B</b>	6.015	35.200	11.79515(4)	11.94898(9)	7.86	11.29	9.49	5838	1.19	2.59

Os perfis de algumas reflexões satélite foram medidos à RT num difratômetro Siemens a quatro círculos. Foi utilizada a menor velocidade de varredura possível ( $0.01^\circ/\text{min}$ ) e, de maneira geral, nenhum “pico” foi encontrado. Os perfis obtidos se assemelham ao da figura

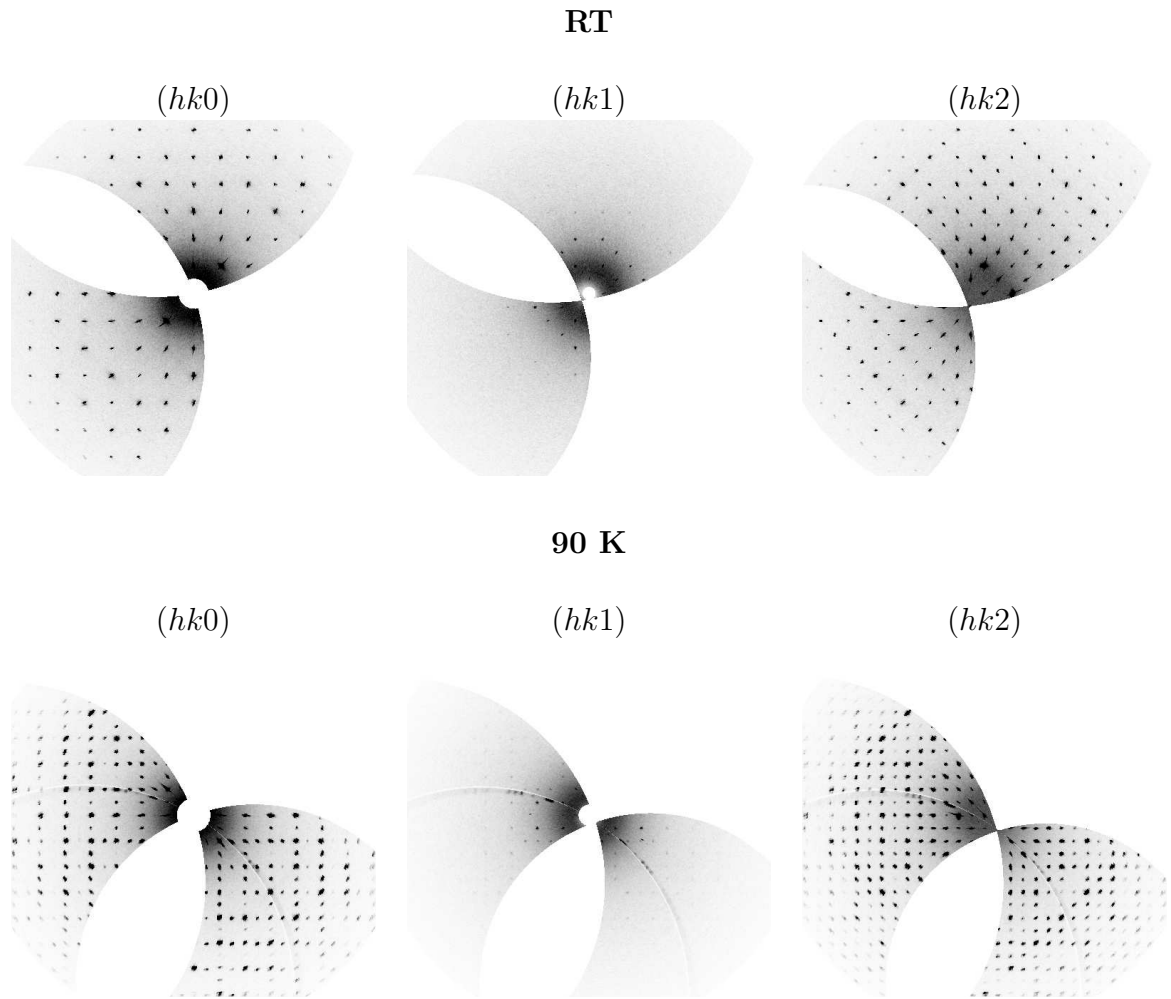


Figura 4.3: Reconstituição dos planos  $(hk0)$ ,  $(hk1)$  e  $(hk2)$  do TMCLO em RT e 90 K

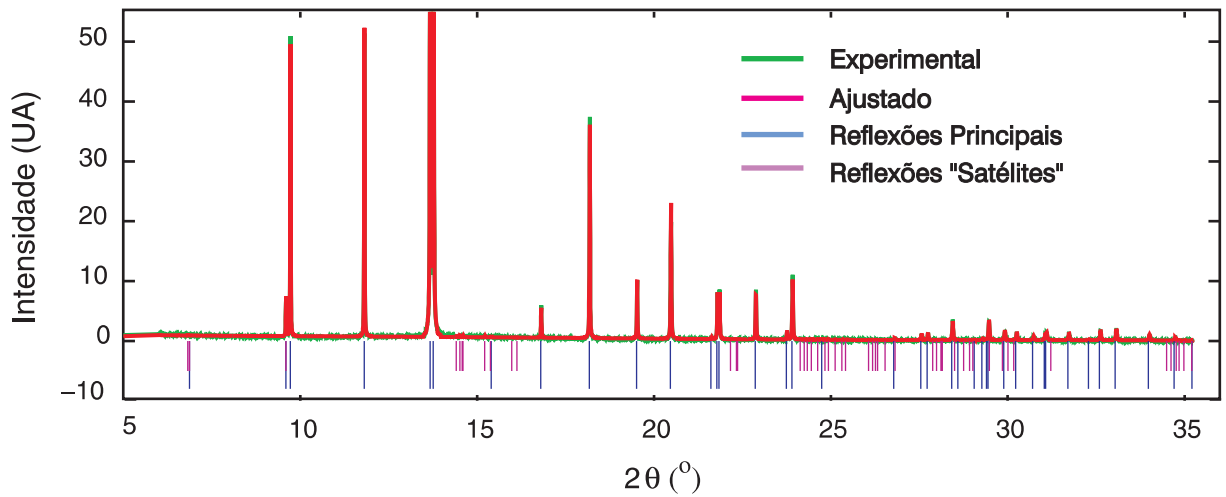
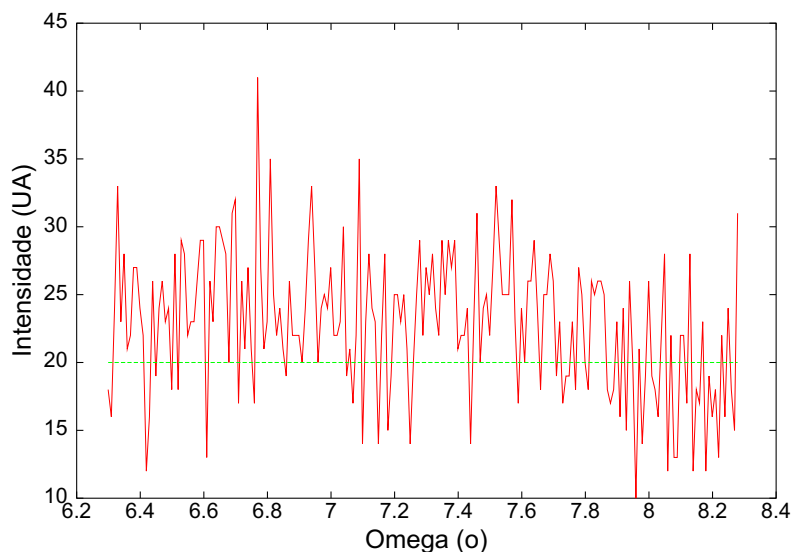


Figura 4.4: Difratoograma do medido no *HRPD* da *Swiss-Norwegian Beamline* em Grenoble em RT e ajustado usando o SIMPRO.

4.5 onde é apresentado a reflexão  $(\overline{141})$ . A reflexão  $(\overline{141})$  é a mais intensa entre as reflexões “satélite” integradas nas medidas realizadas com detectores tipo CCD e *Image Plate*.



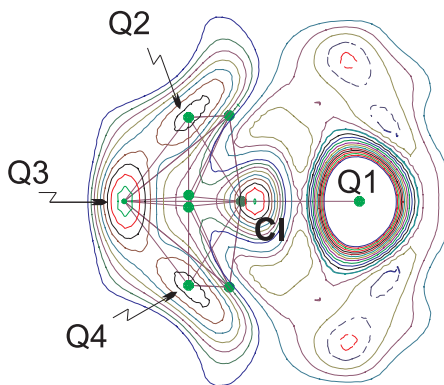
**Figura 4.5:** Perfil da reflexão  $(\overline{141})$  medido num difratômetro Siemens P4 com velocidade de varredura de  $0.01^\circ/\text{min}$ , na direção ômega.

Conforme observado em todos os experimentos de difração de raios X realizados no TMCLO à temperatura ambiente, embora numerosas, as reflexões “satélite” apresentam intensidades muitíssimo baixas quando comparadas com as intensidades das reflexões principais; mesmo as reflexões “satélite” observáveis ( $I \geq 3\sigma(I)$ ) apresentam relação sinal-ruído muito baixa ( $\sim 6$ ). Desta forma, numa primeira aproximação, as reflexões “satélite” serão desprezadas na solução e no refinamento estrutural e sua existência será tratada como questão pertinente ao entendimento das transformações estruturais e não à descrição da estrutura cristalina da fase de temperatura ambiente.

## 4.4 Solução e Refinamento da Estrutura em RT

Na tentativa de solução e refinamento da estrutura cristalina do TMCLO, foram primeiramente reproduzidos os procedimentos seguidos por MacCullough (1964) nos quais a estrutura foi descrita no grupo espacial centro-simétrico  $P4/nmm$ . Neste grupo, 2 moléculas independentes de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  estão organizadas numa célula tetragonal de parâmetros de rede  $a_1=8.346(1)$  Å e  $a_3=5.978(1)$  Å (malha **A**). Os átomos de Cl e N ocupam posições com simetria de sítio  $4mm$  e  $\overline{4}m2$  respectivamente (ambas as posições possuem multiplicidade 2). A estrutura foi resolvida e refinada utilizando o programa SHELXL (Sheldrick, 1997). Os átomos de carbono foram facilmente localizados nos primeiros mapas de diferença de Fourier como picos distantes de  $\sim 1.4$  Å do nitrogênio. Os átomos de hidrogênio foram incluídos na estrutura respeitando-se a geometria das ligações C-H na molécula do metil e, desta forma, o tetraedro de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  pôde ser definido sem ambiguidade. A densidade eletrônica em torno do Cl, calculada considerando-se apenas os grupos metil e o próprio átomo de Cl na estrutura, apresenta uma forma peculiar conforme visto na figura 4.6. De

uma maneira geral, apenas um pico (Q1) possui densidade eletrônica compatível com a carga do oxigênio. A disposição dos picos em torno do Cl induziu a tentativas de refinamentos baseadas em modelos estruturais desordenados. No modelo de desordenamento proposto por MacCullough, dois átomos de oxigênio em posição especial  $x,x,z$  (simetria de sítio  $.m$ ) e um terceiro em uma posição especial  $1/4,y,z$  (simetria de sítio  $.m$ .) são refinados. Este modelo apresentou parâmetros de ajuste  $R(F^2) = 0.0657$ ,  $wR(F^2) = 0.2039$  e  $S = 1.752$  para 255 reflexões observáveis ( $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ) sendo refinados 33 parâmetros. Modelos com um número maior de oxigênios independentes (até 6) também foram analisados, entretanto, nenhum deles pôde ser satisfatoriamente refinado: ora divergiram os parâmetros de ocupação ora os parâmetros térmicos associados aos átomos de oxigênio. De uma maneira geral, os tensores de deslocamento anisotrópico dos átomos de oxigênio refinados no grupo  $P4/nmm$  assumem sistematicamente valores pouco razoáveis para esta temperatura em todos os modelos ( $U_{eq} \approx 0.24 \text{ \AA}^2$ ).



**Figura 4.6:** Diferença de Fourier em torno do átomo de Cl. Os contornos indicam curvas de nível para a densidade eletrônica. Linhas cheias correspondem a densidades positivas e linhas pontilhadas a densidades negativas. Os átomos de de Cl, N, C e H contribuíram para o cálculo do fator de estrutura.

Analisando as regras de extinção encontradas usando na malha **A**, os seguintes grupos espaciais poderiam ser escolhidos para descrever a estrutura do TMCLO acima de 168 K:  $P4/nmm$ ,  $P4/n$ ,  $Pmnm$ ,  $Pm2_1n$ ,  $P2/n$  e  $Pn$ . Desprezando 4 reflexões únicas com  $I \geq 3\sigma(I)$ , os grupos espaciais  $Ibca$ ,  $Ccca$ ,  $C2/c$  e  $Cc$  seriam compatíveis com as regras de extinção observadas na malha **B** no mesmo intervalo de temperatura. De acordo com o resultado das análises ópticas e com a simetria encontrada nas fotos de precessão, o espaço recíproco do TMCLO apresenta um eixo tetragonal; assim, os grupos  $P\bar{4}$  e  $P\bar{4}2m$ , para os quais não existem regras de extinção, também poderiam ser usados na descrição da simetria. Entretanto, alguns fatores concorreram para a eliminação da maioria dos grupos espaciais centro-simétricos desta lista. Primeiramente, a assimetria na distribuição de carga em torno do Cl (figura 4.6) indica a inexistência do centro de inversão no sítio deste átomo. Além disso o parâmetro que mede a dispersão dos valores médios dos fatores de estrutura normalizados de uma distribuição normal,  $\langle E^2 - 1 \rangle$ , apresenta valores típicos de estruturas não centro-simétricas para todas as reduções de dados realizadas acima de 168 K, i.e.  $\langle E^2 - 1 \rangle \approx 0.75$  (Luger, 1980). Por fim, independentemente da simetria apresentada pelo cristal, quando analisadas separadamente tanto as moléculas de  $N(CH_3)_4$  quanto as de  $ClO_4$  possuem geometria tetragonal. Esta característica limita os grupos espaciais que descrevem a estrutura cristalina do TMCLO àqueles cuja combinação dos elementos de simetria

propicia a existência de pelo menos dois conjuntos distintos de tetraedros simetricamente independentes.

Modelos preliminares, nos quais foi possível localizar o grupo  $N(CH_3)_4$  e o átomo de Cl, foram encontrados nos seguintes grupos espaciais  $P\bar{4}$ ,  $Pm2_1n$ ,  $Ccca$  e  $P1$ , onde o grupo com célula unitária não primitiva (C) possui os parâmetros de rede da malha **B**. Entretanto, em nenhum destes grupos foi possível definir sem ambiguidade os oxigênios em torno do Cl, ou seja, nenhuma tentativa de localizar uma molécula tetragonal ordenada foi bem sucedida.

No caso dos grupos espaciais ortorrômbicos e monoclinicos, uma forte correlação entre as posições, os parâmetros térmicos e os fatores de ocupação dos átomos de oxigênio desordenados impediu a convergência dos refinamentos e o parâmetro de ajuste  $R(F^2)$  nunca foi inferior a 0.07.

No grupo  $P\bar{4}$ , considerando no refinamento os átomos de Cl sobre o sítio de simetria 2, N sobre o sítio de simetria  $\bar{4}$ , C e H em posições gerais, o parâmetro de ajuste  $R(F^2)$  convergiu para  $\approx 0.08$ . As posições dos picos de densidade eletrônica em torno Cl sugeriram um modelo de desordenamento no qual dois tetraedros, com um átomo de oxigênio (O1) comum, precessam em torno do eixo que une Cl-O1 (figura 4.7). Este modelo estrutural pôde ser satisfatoriamente refinado: o parâmetro de ajuste convergiu para  $R(F^2)=0.0479$  e nenhum pico significativo de densidade eletrônica foi observado no mapa final de diferença de Fourier. Os parâmetros referentes à redução dos dados e ao ajuste realizado no grupo  $P\bar{4}$  estão listados na tabela 4.5. Os parâmetros estruturais refinadas estão listados na seção 4.8.

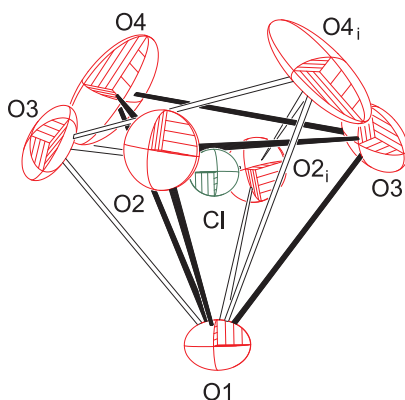


Figura 4.7: Moléculas desordenadas de  $ClO_4$  no refinamento no grupo  $P\bar{4}$ .

Algumas distâncias calculadas a partir do modelo estrutural refinado no grupo  $P\bar{4}$  estão listadas na tabela 4.6. Os valores típicos encontrados para as distâncias Cl-O e N-C são 1.41 Å e 1.48 Å respectivamente. Somente a distância Cl-O4 se encontra fora da faixa de valores aceitáveis e nenhum dos modelos discutidos na seção 1.5 corrigiu de maneira satisfatória este valor.

A análise de  $R(F^2)$  em função de  $\sin\theta/\lambda$  (figura 4.8) mostra que o modelo desordenado no grupo  $P\bar{4}$  ajusta bem as reflexões medidas abaixo de  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ . As reflexões de alto ângulo, que carregam informações mais detalhadas sobre a estrutura, apresentaram os piores valores médios de ajuste. No entanto, e apesar do modelo ajustado ser apenas uma aproximação da estrutural real, a forma da curva indica que não existem erros sistemáticos ou intervalos

**Tabela 4.5:** Parâmetros de ajuste par o refinamento estrutural do  $N(CH_3)_4ClO_4$  no grupo  $P\bar{4}$  em 293 K.

Redução de Dados		Refinamento	
		Função Refinada	$F^2(\mathbf{h})$
Temperatura	293 K	Reflexões Refinadas (todas)	652
Grupo	$P\bar{4}$	Reflexões Observáveis( $F^2 \geq 2\sigma(F^2)$ )	559
$a_1$ (Å)	8.346(1)	$2\theta_{max}$	48.45°
$a_3$ (Å)	5.978(1)	$2\theta_{min}$	4°
Vol (Å <sup>3</sup> )	416.38(1)	R( $I \geq 2\sigma$ )	0.0479
Reflexões	2222	R(todas)	0.0590
Reflexões Únicas	846	$wR$ (todas)	0.0867
$R_{int}$	0.0475	S(todas)	3.021
		Parâmetros Refinados	62
		$\rho_{max}$ (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	0.25
		$\rho_{min}$ (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	-0.37
		Fator de Extinção	0.0045
		Parâmetro de Flack	0.464

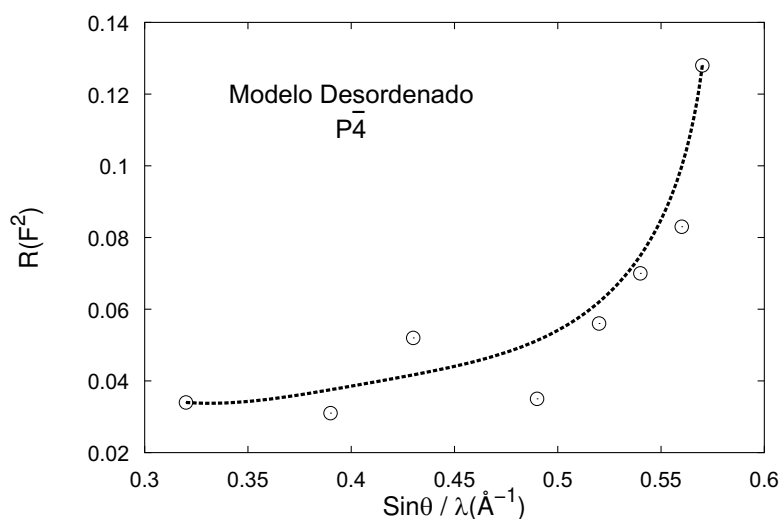
**Tabela 4.6:** Distâncias (Å) e ângulos (°) na estrutura do  $N(CH_3)ClO_4$  em 293 K.

Distâncias	Ângulos			
	O1	Cl	O2	92.9(7)
Cl O1 1.411(3)	O1	Cl	O3	99.4(5)
Cl O2 1.422(8)	O1	Cl	O4	130(2)
Cl O3 1.426(8)	O2	Cl	O3	76(1)
Cl O4 1.235(3)	O2	Cl	O4	67(2)
N1 C1 1.5110(2)	O3	Cl	O4	117(2)
N2 C2 1.4675(2)	C1	N1	C1 <sup>ii</sup>	111.7(4)
	C1 <sup>i</sup>	N1	C1 <sup>ii</sup>	108.4(4)
	C2	N2	C2 <sup>iv</sup>	110.0(4)
	C1 <sup>iii</sup>	N2	C2 <sup>iv</sup>	108.5(8)

(i)  $-x + 1, -y + 1, z$ ; (ii)  $-y + 1, x, -z$ ; (iii)  $-y, x, -z$ ; (iv)  $y, -x, -z$

com ajustes anormalmente discrepantes dos demais.

Na figura 4.9a estão representadas algumas células unitárias construídas a partir das posições refinadas no grupo espacial  $P\bar{4}$  em 293 K e projetadas no plano  $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$ . Os tetraedros desordenados de  $ClO_4$  estão representados em laranja e violeta. As linhas pontilhadas unem os átomos de oxigênio e hidrogênio mais próximos (distantes entre si de aproximadamente 2.5 Å) e indicam possíveis interações entre grupos  $ClO_4$  e  $N(CH_3)_4$  vizinhos. Como pode ser visto, o tetraedro de  $ClO_4$  possui uma vizinhança distinta para cada uma das orientações desordenadas e, dependendo da orientação, a interação se dá com grupos  $N(CH_3)_4$  diferentes. A figura 4.9b mostra projeção das células unitárias no plano  $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3$ . Pode ser visto que o átomo de oxigênio O1 compartilhado por ambos tetraedros desordenados (vermelho), está ancorado entre quatro átomos de hidrogênio equidistantes: as distâncias O1=H são 2.79(2)Å e os ângulos Cl-O1-H são 129.0(4)°. Ou seja, do ponto de vista da interação com os primeiros vizinhos existe um potencial com pelo menos dois mínimos em uma direção perpendicular ao plano  $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$  para a posição do tetraedro de  $ClO_4$ .



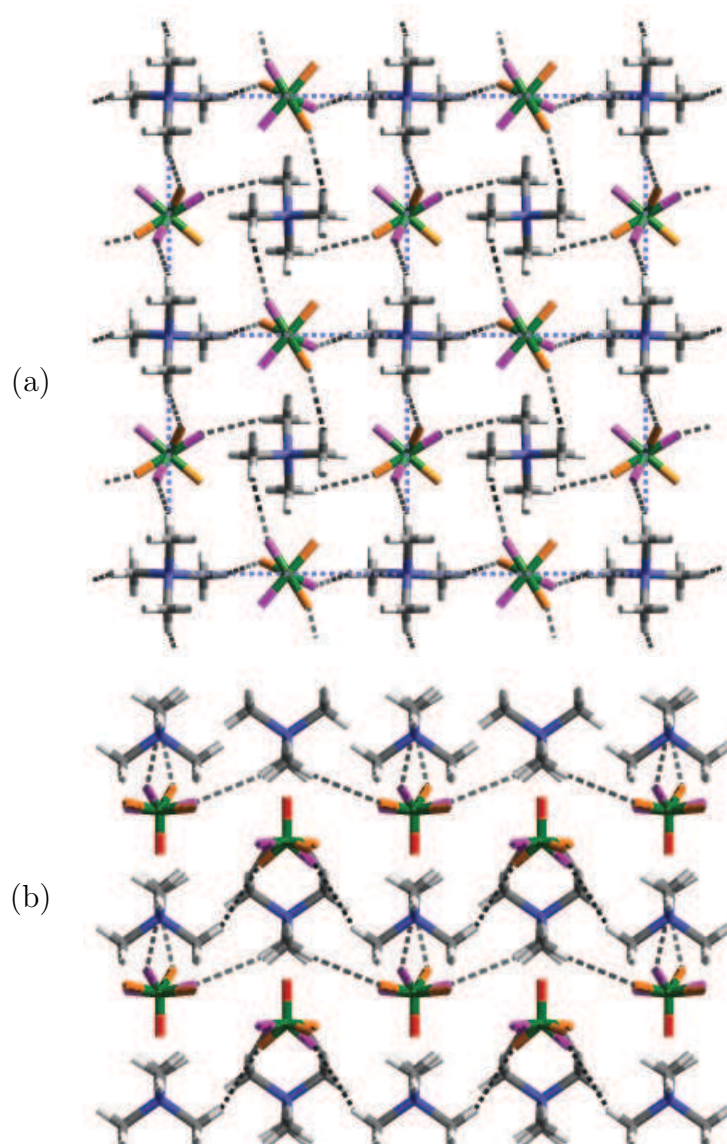
**Figura 4.8:** Valor do parâmetro  $R(F^2)$  em função de  $\text{sen}\theta/\lambda$  em 293 K. Na média, 65 reflexões em cada intervalo de  $\text{sen}\theta/\lambda$  contribuíram para a estimativa de  $R(F^2)$ .

## 4.5 Determinação do Potencial em torno do $\text{ClO}_4$

A origem das reflexões “satélite” deve ser analisada e explicada com base no modelo estrutural preliminar obtido para o TMCLO em RT. Neste sentido, o mapeamento do potencial na vizinhança das moléculas de  $\text{ClO}_4$  pode determinar se o modelo de desordenamento proposto consiste apenas de uma forma de simular a densidade eletrônica encontrada em torno do Cl ou se o número e a profundidade dos mínimos de energia potencial realmente permitem definir possíveis configurações dos grupos de  $\text{ClO}_4$ . Deve ser notado que mesmo a definição do grupo espacial que melhor descreve a estrutura do TMCLO depende da determinação da simetria local em torno do Cl pois, em última análise, as posições dos átomos de oxigênio definem a simetria apresentada pela estrutura.

Devido ao longo tempo necessário para o cálculo da energia do cristal com dimensões infinitas, apenas fragmentos da estrutura do TMCLO foram analisados. Os fragmentos estudados são constituídos de uma molécula de  $\text{ClO}_4$  na origem de um sistema de referência arbitrário e seus primeiros e segundos vizinhos. Os primeiros vizinhos de cada  $\text{ClO}_4$  são 8 grupos  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  dispostos nos vértices de uma caixa com simetria tetragonal; os segundos vizinhos são 6 grupos  $\text{ClO}_4$  dispostos nos vértices de uma caixa com simetria octaédrica. Assim tanto as atrações entre grupos  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  mais próximos quanto as repulsões entre grupos  $\text{ClO}_4^-$  foram computadas. Ao todo, 171 átomos (7 Cl, 28 O, 96 H, 8 N, 32 C) e 686 elétrons (481 elétrons de valência) contribuíram para o cálculo da energia em cada fragmento da estrutura. Obviamente o cálculo da energia envolvendo apenas parte da estrutura cristalina não é realista. No entanto, acreditamos que o efeito da interação de cada grupo  $\text{ClO}_4$  com seu  $n$ -ésimo vizinho ( $n > 2$ ) não mudará qualitativamente os resultados obtidos já que a interação entre os primeiros vizinhos possui um caráter iônico o qual deve ser predominante na definição do potencial.

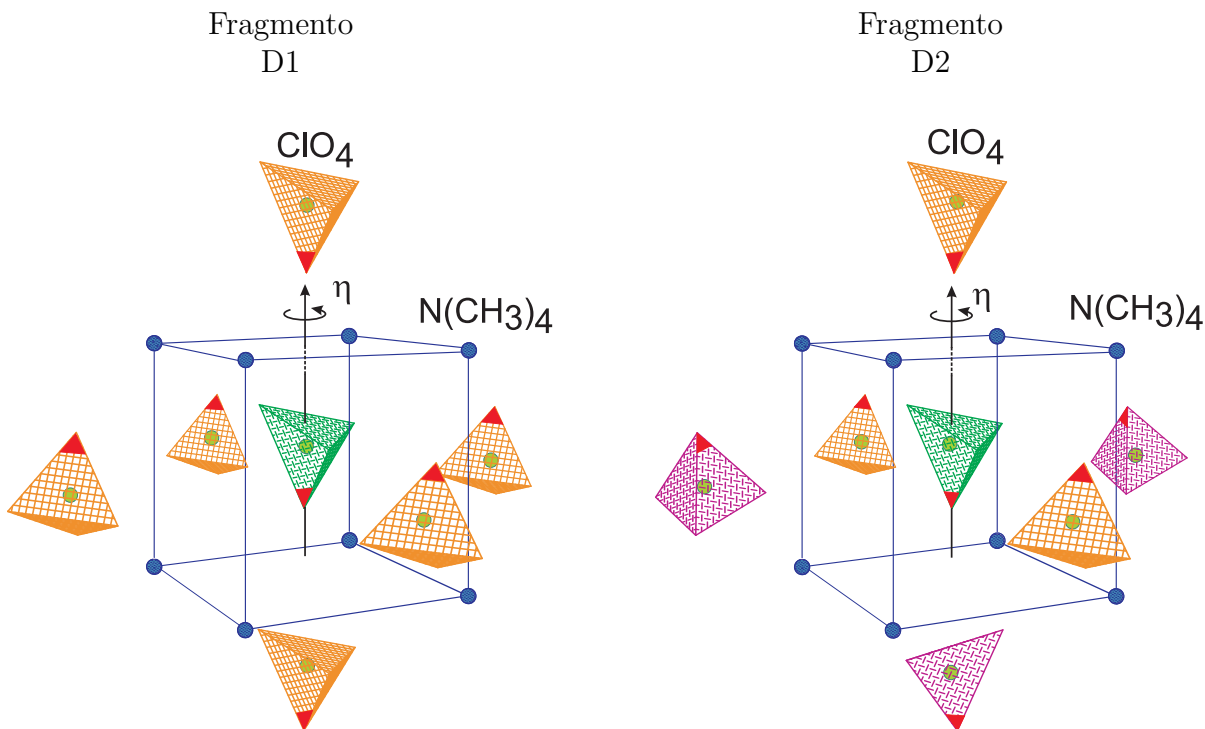
Para analisar a influência do desordenamento no cálculo da energia foram estudados dois fragmentos que se diferem apenas na orientação dos grupos  $\text{ClO}_4$  (figura 4.10). No pri-



**Figura 4.9:** Estrutura cristalina do TMClO vista segundo os planos  $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$  (a) e  $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3$  (b). A molécula de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  está representada em azul e branco e os tetraedros desordenados de  $\text{ClO}_4$  em laranja e violeta, sendo o oxigênio comum O1 representado em vermelho. As linhas tracejadas indicam possíveis interações entre oxigênios e hidrogênios de grupos  $\text{ClO}_4$  e  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  diferentes ( $\text{O-H} \approx 2.39 \text{ \AA}$ ).

meio deles (D1), as seis moléculas de  $\text{ClO}_4^-$  que definem o octaedro são do mesmo tipo, ou seja, representadas por exemplo em laranja-vermelho na figura 4.9. No segundo fragmento (D2) moléculas de  $\text{ClO}_4^-$  com orientação laranja-vermelho e lilás-vermelho se alternam tanto no plano tetragonal quanto no eixo  $\mathbf{a}_3$ . Neste estudo foram utilizadas as coordenadas refinadas. Logo, individualmente, as moléculas de  $\text{ClO}_4$  são distorcidas.

O potencial em torno do grupo  $\text{ClO}_4$  foi determinado a partir do cálculo da energia total do fragmento para diferentes configurações dos átomos que o constitui. O parâmetro variacional escolhido foi o ângulo de rotação  $\eta$  do grupo  $\text{ClO}_4$  mais interno em relação aos demais átomos de cada fragmento (figura 4.10). Para cada ponto da curva  $E(\eta)$ , apenas a orientação de um grupo  $\text{ClO}_4$  foi alterada; a posição de todos os demais 167 átomos do



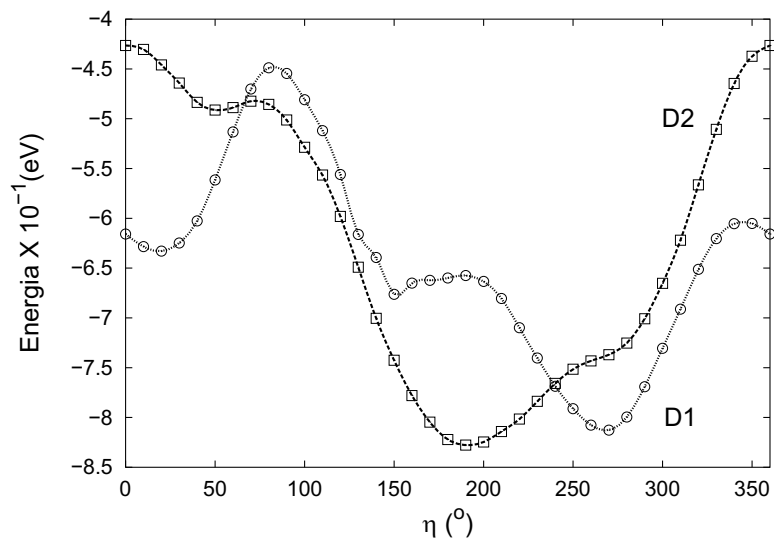
**Figura 4.10:** Fragmentos D1 e D2 usados na estimativa do potencial na vizinhança de cada molécula de  $\text{ClO}_4^-$ . Poliedros representam grupos  $\text{ClO}_4$ . A caixa formada pelos grupos metil possui simetria tetragonal e a posição de cada  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  está assinalada pela posição do átomo de nitrogênio (azul). No cálculo da energia, apenas o tetraedro  $\text{ClO}_4$  central (verde) teve sua orientação modificada por rotações de um ângulo  $\eta$  em torno de um eixo paralelo à direção  $\mathbf{a}_3$ . Os vértices dos poliedros assinalados por vermelho representam a posição do oxigênio O1 comum a ambas as orientações dos grupos  $\text{ClO}_4$  desordenados.

fragmento estrutural ficaram inalterados. As situações  $\eta = 0^\circ$  e  $\eta = 180^\circ$  correspondem às orientações do grupo  $\text{ClO}_4$  encontradas no processo de solução e refinamento estrutural do TMClO no grupo  $P\bar{4}$ .

Como não é conhecida a natureza precisa da interação dos grupos  $\text{ClO}_4$  com seus vizinhos, o cálculo da energia total do sistema foi realizado por métodos de primeiros princípios. Por primeiros princípios deve ser entendido que nenhuma aproximação é utilizada, i.e., que a energia é calculada a partir da solução da equação de Schroedinger para um sistema multieletrônico, no qual são atribuídas para cada elétron funções de onda referentes a seu estado quântico. O programa Gaussian 94 (Gaussian 94, 1995) foi utilizado neste estudo. As autofunções de cada elétron da estrutura foram expandidas na base  $4G$  na qual os elétrons em orbitais fechados são tratados diferentemente dos elétrons de valência.

O gráfico da figura 4.11 mostra os resultados encontrados para  $E(\eta)$ : a curva assinalada com círculos representa a energia para o fragmento D1; a curva assinalada com quadrados representa a energia para o fragmento D2. No sistema D1 encontramos um mínimo de energia em  $\eta = 270^\circ$  e dois outros mínimos menos profundos em  $\eta = 30^\circ$  e  $\eta = 150^\circ$ . Já no sistema D2 pode ser observado apenas um mínimo absoluto, largo, centrado em  $\eta = 180^\circ$ . O mínimo do sistema D2 possui energia 0.016 eV mais baixa que o mínimo encontrado para o sistema D1. Esta diferença de energia corresponde a uma diferença de temperatura de 180 K e assim, do ponto de vista da energia absoluta, a configuração D2 é a mais provável

entre as duas apresentadas.



**Figura 4.11:** Energia total calculada por primeiros princípios para os dois fragmentos indicados na figura 4.10 em função da orientação  $\eta$  do grupo  $\text{ClO}_4$  central. D1 e D2 indicam as curvas correspondentes a cada um dos fragmentos estudados. Os valores indicados no eixo energia são os calculados a menos de uma constante aditiva.

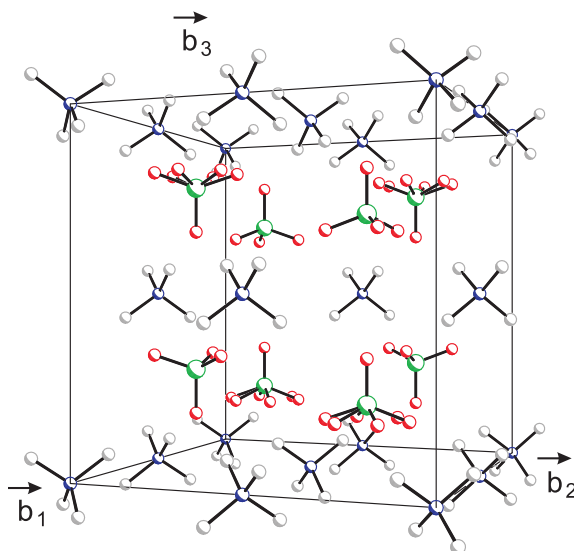
A existência de apenas um mínimo na curva  $E(\eta)$  do sistema D2 mostra que a orientação dos segundos vizinhos estabelece univocamente a orientação do tetraedro de  $\text{ClO}_4$  central. Pode ser imediatamente concluído que, caso fossem invertidas a configuração dos segundos vizinhos, o mínimo de energia do potencial seria encontrado em  $\eta = 0^\circ$ . Desta forma, no fragmento D2, a interação entre os segundos vizinhos define a orientação do tetraedro de  $\text{ClO}_4$  central. Este resultado corrobora a escolha do modelo desordenado de duas orientações distintas proposto no refinamento do grupo  $P\bar{4}$ , bem como possibilita algumas extrapolações acerca do alcance da correlação entre os grupos  $\text{ClO}_4$  desordenados.

## 4.6 Discussão

Os resultados encontrados para cálculos de energia descritos na seção anterior indicam que a situação de duas orientações possíveis para o grupo  $\text{ClO}_4$  central (fragmento D2) é a mais provável. Extrapolando esta possibilidade para todos os grupos  $\text{ClO}_4$  do cristal, chega-se a estrutura desordenada que foi proposta a partir dos refinamentos dos dados de difração de raios X, no grupo  $P\bar{4}$ , na malha **A**.

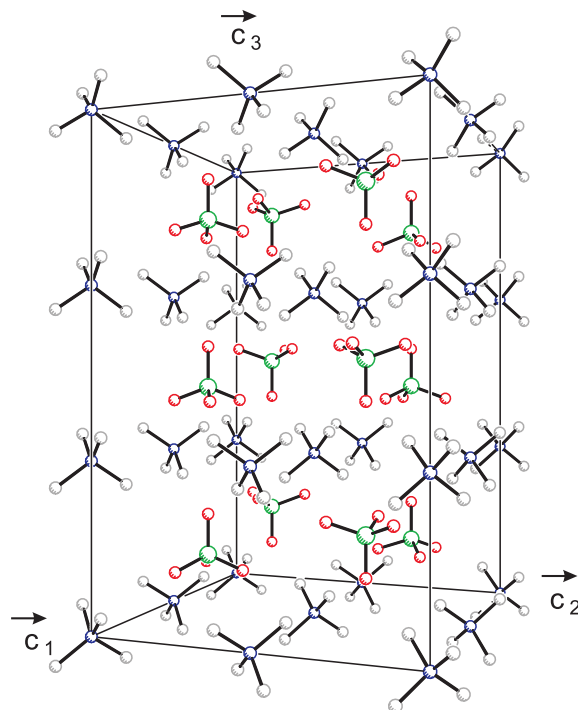
A partir da correlação entre os grupos  $\text{ClO}_4$  desordenados mostrada no fragmento D2, diferentes células unitárias podem ser construídas. A figura 4.12 mostra uma célula unitária com  $Z=8$  e parâmetros de rede tetragonais  $b_1=11.8025 \text{ \AA}$  e  $b_3=11.9566 \text{ \AA}$  (malha **B**). Como pode ser observado, esta célula apresenta 4 grupos  $\text{ClO}_4$  perfeitamente ordenados e outros 4 desordenados. Ou seja, quando analisada na malha **B**, a correlação encontrada no fragmento D2 propicia uma estrutura cristalina parcialmente ordenada para o TMCLO. Se procurarmos pela célula unitária ordenada que seria obtida a partir do fragmento D2, encontraremos a

célula mostrada na figura 4.13. Esta célula possui parâmetros de rede tetragonais com eixos medindo  $c_1=11.802 \text{ \AA}$  e  $c_3=17.935 \text{ \AA}$  e será chamada de malha **C**. Assim, podemos concluir que uma correlação como a sugerida pelos resultados do refinamento estrutural e pela determinação do potencial em torno do Cl transformaria a célula unitária desordenada descrita na malha **A** numa célula parcialmente ordenada descrita na malha **B** ou numa célula unitária ordenada descrita na malha **C**.



**Figura 4.12:** Célula unitária parcialmente ordenada, com parâmetros de rede tetragonais  $b_1=11.8025 \text{ \AA}$  e  $b_3=11.9566 \text{ \AA}$ , obtida considerando a correlação entre grupos  $\text{ClO}_4$  mostrada no fragmento desordenado. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

A partir das considerações sobre a correlação entre grupos  $\text{ClO}_4$  desordenados podemos fazer um modelo explicativo tanto a transição de fase encontrada no TMClO em 168 K quanto para fracas reflexões "satélite" somente indexáveis pelos parâmetros de rede da malha **B**. Em temperaturas acima de 168 K (fase RT), os tetraedros de  $\text{ClO}_4$  podem saltar livremente, e de forma quase independente uns dos outros, entre as duas posições indicadas por laranja e lilás na figura 4.9. Ao se reduzir a temperatura do sistema, as fileiras de  $\text{ClO}_4$  e de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  se aproximam, aumentando a interação entre hidrogênios e oxigênios. Conforme observado na figura 4.9, o  $\text{ClO}_4$  em cada orientação interage com grupos  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  distintos. Assim, uma vez definida a orientação de um grupo  $\text{ClO}_4$ , também ficam estabelecidas as possíveis orientações de outros grupos, o que conseqüentemente implica num aumento gradativo da correlação entre os grupos desordenados. Abaixo de 168 K, e pelo menos até 90 K, parte dos grupos de  $\text{ClO}_4$  se ordenam de uma forma similar à indicada na figura 4.12 provocando o aparecimento das reflexões intensas encontradas na malha **B** neste intervalo de temperatura. Finalmente, em alguma temperatura abaixo de 90 K, a correlação entre os grupos  $\text{ClO}_4$  atingirá seu valor máximo e o sistema deverá experimentar mais uma transição de fase tornando-se completamente ordenado. Assim, o aumento das intensidade das reflexões "satélite" estaria associado ao aumento do grau de ordenamento estrutural e, conseqüentemente, ao aumento do número de tetraedros correlacionados. Tanto a transição verificada em 168 K quanto uma outra proposta pelo modelo apresentado seriam de segunda ordem e do tipo ordem-desordem.



**Figura 4.13:** Célula unitária ordenada, com parâmetros de rede tetragonais  $c_1=11.9566 \text{ \AA}$  e  $c_3=17.9349 \text{ \AA}$ , obtida considerando a correlação entre grupos  $\text{ClO}_4$  mostrada no fragmento desordenado. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

## 4.7 Conclusão

Monocristais de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  foram crescidos por técnicas de evaporação e resfriamento de soluções aquosas super-saturadas. Cristais com hábitos de prismas regulares com tamanhos variáveis foram obtidos em função da taxa de evaporação e resfriamento das soluções. Experimentos de DSC neste material entre 90 K e 250 K confirmaram a existência de uma transição de fase de segunda ordem em 168(4) K.

Experimentos de difração de raios X em monocristais de TMCLO foram realizados em difratômetros dotados de detectores proporcionais, *Image Plate* e CCD, tanto acima quanto abaixo da temperatura de transição de fase. Dois conjuntos distintos de reflexões puderam ser observados: reflexões chamadas principais com índices  $(h + k = 2n)$  e  $(l = 2n)$  e reflexões chamadas “satélite” com índices  $(h + k \text{ e/ou } l = 2n + 1)$  quando indexadas numa célula unitária tetragonal com parâmetros de rede  $b_1 = 11.802(2) \text{ \AA}$  e  $b_3 = 11.951(2) \text{ \AA}$ . As reflexões satélite apresentam intensidades desprezíveis acima de 168 K e não foram descritas no trabalho realizado anteriormente por McCullough (1964).

Foi observado através da análise da luz transmitida pelas amostras e de fotos de precessão, que os monocristais TMCLO apresentam simetria tetragonal. Considerando a totalidade das reflexões observáveis ( $I \geq 3\sigma(I)$ ),  $\sim 2200$  principais e  $\sim 180$  “satélite”, nenhum modelo estrutural pôde ser satisfatoriamente refinado. Nestes casos, o parâmetro  $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$  dos átomos de oxigênio nunca assumiu valores aceitáveis e os parâmetros  $R(F^2)$  nunca foram inferiores 0.07.

Na tentativa de obter um modelo estrutural aproximado para o cristal, as reflexões

“satélite” foram desprezadas. Desta forma, a rede foi redefinida e as reflexões restantes foram indexadas segundo uma malha tetragonal com parâmetros  $a_1 = 8.346(1) \text{ \AA}$  e  $a_3 = 5.978(1) \text{ \AA}$ . Diferentes grupos espaciais puderam ser associados a esta malha. O modelo estrutural proposto por McCullough (1964) no grupo  $P4/nmm$  foi refinado, sendo o valor final de  $R(F^2)$  igual a 0.0657. No entanto, devido à assimetria da densidade eletrônica em torno do Cl e ao fato de  $\langle E^2 - 1 \rangle \approx 0.75$ , grupos centrossimétricos foram descartados de todas as tentativas posteriores de refinamento.

Uma estrutura cristalina aproximada na temperatura ambiente pôde ser satisfatoriamente refinada no grupo espacial  $P\bar{4}$ , numa célula unitária tetragonal de parâmetros  $a_1 = 8.346(1) \text{ \AA}$  e  $a_3 = 5.978(1) \text{ \AA}$ . Neste refinamento, as moléculas de  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  se situam sobre o eixo  $\bar{4}$  e foram consideradas como perfeitamente ordenadas. Já as moléculas de  $\text{ClO}_4^-$  se situam sobre o eixo 2 e somente puderam ser refinadas em um modelo estrutural desordenado. A estrutura final mostra que os tetraedros de  $\text{ClO}_4$  desordenados estão relacionados pelo elemento de simetria  $2_z$  e possuem um átomo de oxigênio em comum. As reflexões “satélite” (somente indexáveis numa malha de parâmetros  $b_1 = 11.802(2) \text{ \AA}$  e  $b_3 = 11.951(2) \text{ \AA}$ ) foram desconsideradas neste refinamento.

Cálculos por métodos de primeiros princípios mostraram que o modelo de desordem usado para descrever a estrutura do TMClO acima de 168 K no grupo  $P\bar{4}$  é compatível com o número de mínimos no potencial encontrado em torno dos átomos de Cl. Usando uma correlação que homogeneiza a desordem num fragmento estrutural composto por 7 grupos  $\text{ClO}_4$  e 8 grupos  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  e respeitando a orientação do  $\text{ClO}_4$  central definida a partir da configuração de sua vizinhança, duas novas células unitárias foram construídas. A primeira, com parâmetros  $b_1 = 11.802(2) \text{ \AA}$  e  $b_3 = 11.951(2) \text{ \AA}$ , é parcialmente ordenada e a segunda, com parâmetros  $c_1 = 11.802 \text{ \AA}$  e  $c_3 = 17.935 \text{ \AA}$ , é ordenada. Assim, acima de 168 K, as reflexões “satélites” verificadas podem ser consideradas como espalhamento difuso proveniente da pequena correlação entre os tetraedros desordenados, sendo a intensidade destas reflexões proporcional ao número de tetraedros correlacionados. O ordenamento estrutural verificado abaixo de 168 K eleva a intensidade das reflexões satélite e estas não podem mais ser desconsideradas no processo de solução e refinamento estrutural.

## 4.8 Parâmetros estruturais do $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$

Nesta seção estão listados os parâmetros estruturais referentes ao refinamento do  $\text{TM-ClO}$  no grupo  $P\bar{4}$  mencionado neste capítulo. Na tabela a seguir  $M$  designa a multiplicidade da simetria de sítio,  $a$  ocupação,  $x, y, z$  são coordenadas fracionárias e  $U_{ij}$  são componentes do tensor de deslocamento anisotrópico.  $U_{ij}$  e  $U_{eq} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$  são dados em  $\text{Å}^2$ .

**Tabela 4.7:** Parâmetros atômicos refinados para o  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  em 293 K, no grupo espacial  $P\bar{4}$ .

	M	a	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{eq}$
Cl	2	1	0.5000	0	0.4168(1)	0.059(1)	0.073(1)	0.065(1)	0	0	-0.006(1)	0.066
O1	2	1	0.5000	0	0.6528(1)	0.087(1)	0.237(1)	0.103(1)	0	0	-0.040(1)	0.142(1)
O2	4	0.5	0.6106(1)	0.1294(1)	0.4048(1)	0.153(1)	0.063(1)	0.237(1)	-0.026(1)	-0.003(1)	-0.048(1)	0.151(1)
O3	4	0.5	0.4018(1)	0.1370(1)	0.3778(1)	0.212(1)	0.064(1)	0.106(1)	0.035(1)	-0.051(1)	0.025(1)	0.127(1)
O4	4	0.5	0.6106(1)	-0.0245(1)	0.2838(1)	0.230(1)	0.296(1)	0.354(1)	-0.172(1)	0.256(1)	-0.075(1)	0.293(1)
N1	1	1	0.5000	0.5000	0.0	0.048(1)	0.048(1)	0.075(1)	0	0	0	0.057(1)
C1	4	1	0.3503(1)	0.4946(1)	0.1419(1)	0.054(1)	0.091(1)	0.079(1)	-0.006(1)	0.029(1)	-0.007(1)	0.075(1)
N2	1	1	0.0	0.0	0.0	0.054(1)	0.054(1)	0.041(1)	0	0	0	0.049(1)
C2	4	1	0.0066(1)	1425(1)	0.1434(1)	0.080(1)	0.078(1)	0.079(1)	-0.005(1)	0.005(1)	-0.004(1)	0.079(1)
H1A	4	1	0.2576	0.5018	0.0472							0.090
H1B	4	1	0.3507	0.5828	0.2448							0.090
H1C	4	1	0.3473	0.3956	0.2237							0.090
H2A	4	1	0.0002	0.2371	0.525							0.095
H2B	4	1	0.1055	0.1430	0.2254							0.095
H2C	4	1	-0.0818	0.1408	0.2463							0.095

# Capítulo 5

---

## Conclusão

O trabalho desenvolvido nesta tese foi centrado na determinação de estruturas cristalinas e teve como principal ferramenta de análise a difração de raios X. Foram exploradas inúmeras possibilidades da técnica, tanto do ponto de vista experimental, com a realização de experimentos em condições especiais de temperatura e de aquisição de dados, quanto do ponto de vista computacional, com o emprego de inúmeros algoritmos para solução, refinamento e análise das estruturas cristalinas. Técnicas complementares foram utilizadas para a caracterização das amostras e para o auxílio no entendimento, sempre que a difração de raios X apresentava resultados dúbios ou inconclusivos.

A escolha dos compostos estudados nesta tese foi baseada nas propriedades cristalográficas exibidas por cada material. O  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  foi estudado por pertencer a uma classe de compostos que apresenta transição de fase “lock-in” sem mudança do parâmetro de rede. O  $\text{LiKSO}_4$  foi estudado por apresentar uma rica sequência de transições de fase em alta temperatura. O  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  foi estudado por pertencer a uma família de compostos cuja propriedades estruturais ainda são desconhecidas. De acordo com os objetivos inicialmente propostos, este trabalho foi bem sucedido. Em todos os compostos estudados foi possível determinar as estruturas em várias fases e mesmo o caráter do desordenamento observado em algumas delas pôde ser avaliado.

No composto  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  a dinâmica do mecanismo de transições de fase “lock-in” foi analisada com base na variação da intensidade das reflexões principais e satélites. Baseado na evolução térmica das estruturas refinadas na fase compreendida entre 708 e 943 K do  $\text{LiKSO}_4$ , possíveis orientações dos tetraedros de  $\text{SO}_4$  durante diferentes transições de fase foram definidas. Finalmente, a partir de um modelo estrutural aproximado, um mecanismo de transição baseado no aumento da correlação entre grupos  $\text{ClO}_4$  desordenados foi sugerido para o  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ . Assim, através da difração de raios X por monocristais, as estruturas, a correlação entre as fases e mecanismos responsáveis pelas transformações puderam ser satisfatoriamente determinados.

Algumas questões ainda podem ser levantadas a fim de aprofundar a compreensão dos mecanismos de transição verificados nos compostos estudados. No composto  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  a relação entre o desordenamento encontrado entre 293 e 233 K e a modulação não está

definida. Para tanto seria necessário medir a intensidade de um número significativo de reflexões satélite e refinar a estrutura modulada do composto. Este procedimento poderia ser bem sucedido se a coleta de dados fosse realizada usando radiação síncroton, cuja alta intensidade e qualidade dos feixes incidentes e difratados suplantaria os efeitos de absorção.

No  $\text{LiKSO}_4$  a definição da orientação dos tetraedros de  $\text{SO}_4$  durante a transição fase II  $\rightarrow$  fase I pode estabelecer de forma conclusiva a estrutura desordenada da fase I. Novamente, por se tratar de um experimento cujas nuances estruturais ficam mascaradas pela qualidade das medidas, o uso de radiação síncroton parece promissor. Para se evitar problemas intrínsecos à qualidade das amostras monocristalinas, seria interessante realizar este experimento usando difração em policristais e em seguida refinar a a estrutura usando o Método de Rietveld. A existência ou inexistência da incomensurabilidade na fase compreendida entre 708 e 943 K, também poderia ser estudada com a ajuda de procedimentos semelhantes.

No  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$  trabalhos teóricos de simulação do padrão de difração da estrutura acima de 168 K em função do grau de desordenamento dos oxigênios, ajudaria a determinar a real simetria da estrutura. Resultado semelhante também pode ser obtido pelo modelamento do espalhamento difuso já que a intensidade e a distribuição espacial do mesmo é determinada pelo comprimento de correlação entre as moléculas desordenadas. A comparação dos resultados teóricos e experimentais demanda que sejam realizados novos experimentos de difração sob vácuo. Este cuidado garante que todo espalhamento difuso observado é proveniente de propriedades estruturais. A definição da verdadeira simetria da fase acima de 168 K é vital para a determinação da simetria do cristal nas demais fases observas.

# Bibliografia

---

- Aleksandrov, K. S. (1993). *Krystallografiya*, **38** 128-139.
- Altermatt, D., Arend, H., Gramlich, V., Niggli, A. & Petter, W., (1979). *Mat. Res. Bull.* Vol **14**, 1391-1396.
- Altermatt, D., Arend, H., Gramlich, V., Niggli, A. & Petter, W., (1984). *Acta Cryst.* **B40**, 347-350.
- Bachmann, R. & Schulz, H. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, 668-675.
- Becker, P. J. & Coppens P. (1974a). *Acta Cryst.* **A30**,129-147.
- Becker, P. J. & Coppens P. (1974b). *Acta Cryst.* **A30**,148-153.
- Bhakay-Tamhane, S., Sequeira, A. & Chidambaram, R. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1648-1651.
- Borisov, B. F., Charnaya, E. V. and Radzhabov, A. K. (1994) *Phys. Stat. Sol. B* **181**, 337-343.
- Bradley, A. J. (1925). *Phil. Mag.* **49**, 1225-1237.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). ORTEP III. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Busing W. R. & Levy H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142-146.
- Chung, S. J. & Hahn, T. (1972). *Mater. Res. Bul* **7**, 1209.
- Chung, S. J. & Hahn, T. (1972). *Acta Crist.* **A28**, 557.
- Chung, S. J. & Hahn, T. (1973). *Z. Kristallogr.* **137**, 447-449.
- Cummins, H. Z. (1990). *Physics Reports* **185**, 211-409.
- Dantas, M. S. S., Pérpetuo, G. J., Nogueura, R. A. & Pimenta, M. A (1991). *Ferroelectrics* **124**, 397.
- Désert, A., Gibaud, A., Righ, A., Leitão, U. A. & Moreira, R. L. (1995). *J. Phys.:Condens. Matter* **7**, 8445
- Dmitriev, V. P., Yuzyuk , Y. I., Durnev, Y. I., Rabkin, L. M., Larin, E. S. & Pakhomov, V. I., (1989). *Sov. Phys. Solid State*, **31**, 770-773.

- Fait, J. (1991). "Xscans Users Manual", Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison-Wisconsin.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876-881.
- Fonseca, C. H. A., Ribeiro, G. M., Gazzinelli, R. & Chaves, A. S. (1983). *Solid State Commun.* **46**, 221.
- Gaussian 94, Revision E.2*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- Harker, D. & Kasper, J. S. (1948). *Acta Cryst.* **C1**, 70.
- International Tables for Crystallography. Vols. A & C*. Kluwer Academic Publishers (1995)
- Johnson, C. K. (1969/1970). *The Effect of Thermal Motion on Interatomic Distances and Angles*, Proc., Int. Summer School on Crystallographic Computing, Carleton University, Ottawa, Canada (1969), and Munksgaard, Copenhagen, Denmark, 1970, *Crystallographic Computing*, ed. F. R. Ahmed (1970) pp. 220-226.
- Johnson, C. K. (1970). *Thermal Neutron Diffraction* ed. B.T.M. Willis. Oxford: Clarendon Press.
- Jório, A. V., Pinheiro, C. B., Pimenta, M. A. & Speziali, N. L.,(1997). *Phys. Rev.* **B57**, 203-209.
- Karppinen, M., Lundgren, J. O. & Liminga, R. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 34-38.
- Klapper, H., Hahn, Th, Chung, S. J. (1987). *Acta Cryst.* **B43**, 147-159.
- Kleemann, W., Schäfer, F.J., & Chaves, A. S. (1987). *Solid State Commun.* **64**, 1001.
- Kuhs, W. F. (1988). *Aust. J. Phys.* **41**, 369-382.
- KM4CCD system software (version: 1.110, 1998)*. Kuma Diffraction Instruments GmbH and Universite de Lausanne, Lausanne, Switzerland
- Leitão, U. A., Righ, A., Bourson, P. & Pimenta, M. A. (1994). *Phys. Rev. B* **50**, 2754.
- Li, Y. Y. (1984). *Sol. Stat. Com.* **51**, 355-358.
- Luk'yanchuk, I., Jório, A., Pimenta, M. A.(1998). *Phys. Rev. B* **57**, 5086-5092.
- McCullough, J, D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1067-1070
- Moreira, R. L., Bourson, P., Leitão, U. A., Righ, A., Belo, L. C. M. & Pimenta, M. A. (1995). *Phys. Rev. B* **52**, 12591.

- Nacken, R. (1907). *Neues Jahrb. Mineral Beil.* Bd**24**, 42-52.
- Naruse, H., Tanaka, K., Morikawa, H., Maruno, F. (1987). *Acta Cryst.* B**43**, 143-146.
- Pakhomov, V. I., Fedorova, N. M. & Ivanova-Korfini, I. N. (1978). *Koord. Khim.* **4**, 1765-1766.
- Perpétuo, G. J., Dantas, M. S. S., Gazzinelli, R. & Pimenta, M. A. (1992). *Phys. Rev. B* **45**, 5163-5170.
- Peter Luger (1980). *Modern X-ray Analysis on Single Crystals*, Walter de Gruyter & Co., Berlin.
- Petříček, V. & Dušek, M., (1996). *Jana96 Crystallographic Computing System*. Institute of Physics. Academy of Sciences of Czech Republic.
- Petříček, V. & Dušek, M (1998). *Jana98 Crystallographic Computing System*. Institute of Physics, Academy of Sciences of Czech Republic.
- Pietraszko, A. (1988). *Ferroelectrics* **79**, 121-125.
- Pimenta, M. A., Echegut, P. & Gervais, F. (1986). *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **19**, 5519.
- Pimenta, M. A., Luspín, Y. & Hauret, G. (1987). *Solid State Commun.* **62**, 275.
- Pimenta, M. A., Echegut, P., Luspín, Y., Hauret, G., Gervais, F. & Abelard, P. (1989). *Phys. Rev. B* **39**, 3361-3368.
- Plesko, S. Kind, R & Arend, H. (1980a). *Phys. Status Solidi* **A**, 61, 87.
- Plesko, S. Kind, R & Arend, H. (1980b). *Ferroelectrics* **26**, 703.
- Ritter, H. *SIMPRO Version 1.2*. Tübingen (1996)
- Sankaran, H., Sharma, S. M., & Sikka, S. K. (1988). *Sol. Stat. Comm.* **66-1**, 7-9.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Scherf, C., Hahn, T., Heger, G., Becker, R. A., Wunderlich, W., & Klapper, H (1997). *Ferroelectric* **191**, 171-177.
- Schulz, H. Zucker, U. & Frech, R. (1985). *Acta Cryst.* B**41**, 21-26.
- Schwartz, L., H. & Cohen, J. B. (1987). *Diffraction from Materials*. Second edition. Springer-Verlag, Berlin.
- Semin, G.K, Alymov, I. M., Burbelo, V. M., Pakhomov, V. I. & Fedorov, P. M. (1978). *Izv . Akad. Nauk. SSSR* **42**, 2095-2210.
- Steurer, W., Wittmann, H., Jagodzinski, H. & Pietraszko, A. (1986). *Acta Cryst.* B**42**, 11-16.
- Speziali N. L., Chapuis G., (1989). *Acta Cryst.* B**45**, 20-26.
- STOE-IPDS<sup>®</sup> software (1996). STOE & CIE Damstadh GmbH.

- Tanaka, K., Naruse, H., Morikawa, H., Maruno, F. (1991). *Acta Cryst.* B**47**, 581-588.
- Ventura, D. R., Speziali, N. L. & Pimenta, M. A. (1996). *Phys. Rev. B* **54**, 11869-11872.
- Welberry, T. R. & Glazer, A. M. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 733-741.
- Willis, B. T. M. (1969). *Acta Cryst.* A**25**, 277-299.
- Wyrouboff, G. (1890). *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **13**, 215-233.
- Zhang, P. L., Yan, Q. W. & Boucherle, J. X. (1988). *Acta Cryst.* C**44**, 592-595.
- Zhang, M. Salje, E. K. N. & Putnis, A. (1998). *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 11811-11827.
- Zucker, U. H. & Schulz, H. (1982a). *Acta Cryst.* A**38**, 563-568.
- Zucker, U. H. & Schulz, H. (1982b). *Acta Cryst.* A**38**, 568-576.

# Curriculum Vitae

---

1. Nome: Carlos Basílio Pinheiro.
2. Nacionalidade: Brasileiro.
3. Naturalidade: Belo Horizonte.
4. Data de nascimento: 02 de maio de 1970.
5. Escolaridade:
  - (1977-1984) Primeiro Grau  
Colégio Tiradentes da Polícia Militar.
  - (1985-1987) Segundo Grau  
Colégio Tiradentes da Polícia Militar.
  - (1988-1992) Bacharelado em Física  
Universidade Federal de Minas Gerais.
  - (1992-1994) Mestrado em Física  
Universidade Federal de Minas Gerais.
  - (1995-1999) Doutorado em Física  
Universidade Federal de Minas Gerais (Brasil),  
Université de Lausanne (Suíça).

## 6. Trabalhos Relativos ao Doutorado

### • Congressos Nacionais

- XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Caxambu (1995)  
*Estudo Cristalográfico do  $Cs_2HgBr_4$ .*
- XIX Encontro Nacional de Física Matéria Condensada - Águas de Lindóia (1996)  
*Estudo Raman da Transição de Fase Incomensurável do Cristal  $Cs_2XBr_4$ .*
- XXI Encontro Nacional de Física Matéria Condensada - Caxambu (1998)  
*Phase Transition in  $N(CH_3)_4ClO_4$ .*
- XXII Encontro Nacional de Física Matéria Condensada - São Lourenço (1999)  
*Structural Study of  $LiKSO_4$  at High Temperature.*

### • Congressos Internacionais

- Aperiodic'94 - Diablerets/Suíça (1994)  
*Modulation, Disorder and Twinning in Crystallographic Phase Transitions.*
- XVII Congress and General Assembly of International Union of Crystallography Seattle/USA (1996) - *Phase Transition in  $Cs_2XBr_4$ ,  $X=Cd$  and  $Hg$ .*
- XVIII Congress and General Assembly of International Union of Crystallography Glasgow/UK (1999) - *Structural Study of  $LiKSO_4$  at High Temperatures.*

### • Publicações

- *Modulation Disorder and Twinning in Crystallographic Phase Transitions*  
Speziali, N. L., Pinheiro, C. B., Ventura, D. R. & Pimenta, M. A. (1994).  
Proceedings of the International Conference on Aperiodic Crystals (292-296).
- *Structural Analysis of  $Cs_2HgBr_4$  in Normal, Incommensurate and Twinned Phases*  
Pinheiro, C. B., Jório, A., Pimenta, M. A. & Speziali, N. L.(1997).  
*Acta Crystallographica* **B54** (197-203).
- *The Behavior of the Stretching Modes in  $Cs_2HgBr_4$  Above and Below the Incommensurate Phase Transition* Jório, A., Dantas, M. S. S., Pinheiro, C. B., Speziali, N. L. & Pimenta, M. A. (1997).  
*Physic Review* **B** (203-209).
- *Analysis of  $LiKSO_4$  crystals in the Temperature Range From 573 K to 943 K*  
Pinheiro, C. B., Pimenta, M. A., Chapuis, G. & Speziali, N. L.(2000).  
*Acta Crystallographica* **B56**.