

**ESTUDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X
DA FASE INCOMENSURÁVEL DE ALTA TEMPERATURA
DO LiKSO_4 .**

Daniel Rodrigues Ventura

**ESTUDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X
DA FASE INCOMENSURÁVEL DE ALTA TEMPERATURA
DO LiKSO_4**

Daniel Rodrigues Ventura

Orientador: Nivaldo Lúcio Speziali
Co-orientador: Marcos Assunção Pimenta

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS
GERAIS como requisito parcial para a obtenção do grau de
DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Novembro de 2003

Dedico este trabalho a minha esposa Lourdes e
aos meus filhos Gabriel e Rafael.

Agradecimentos

Ao Nivaldo Speziali, pela orientação firme e segura e pela convivência amiga e solidária.

Ao Marcos Pimenta, pela co-orientação, colaboração e pelo incentivo.

À Maria Carolina Nemes, pela contribuição e avanço na compreensão da Mecânica Quântica.

Ao Alexandre Melo, companheiro e grande apoio técnico.

Ao pessoal do laboratório, pela convivência agradável.

À minha querida esposa Lourdes que foi minha grande amiga e quem segurou a mais difícil barra nesta longa caminhada. meus filhos Gabriel e Rafael.

À minha mãe, irmãos e todos os familiares que torceram muito por esta vitória.

Ao colega José Ângelo e tantos outros amigos do COLUNI/UFV que incentivaram e colaboraram para que eu pudesse finalizar este trabalho.

Ao Antônio e família pela grande amizade e amparo constante em BH.

À todos os colegas que convivi na pós, por este tempo de alegre convívio.

Ao Colegiado de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais pela compreensão e apoio.

À Pró- Reitoria de Pesquisa e Pós - Graduação da UFV.

Ao CEPE da Universidade Federal de Viçosa.

À CAPES, CNPq e FAPEMIG, pelo suporte financeiro.

Muito obrigado a todos aqueles que, nestes anos de doutoramento, estiveram comigo nos diferentes meios e que estão presentes em minha memória. Todos vocês foram importantes e contribuíram, ainda que num simples gesto, para a finalização deste trabalho.

RESUMO

As diferentes fases estruturais do cristal $LiKSO_4$, existentes em consequência de transições termotrópicas, têm sido estudadas por várias décadas. Relatos sobre diferentes fases têm sido publicados, mas ainda há resultados controversos para algumas delas. O presente trabalho aborda, principalmente, a fase intermediária de alta temperatura (Fase II) do cristal $LiKSO_4$, observada entre 708 e 943 K, com o intuito de tentar esclarecer as controvérsias encontradas em publicações relativas a esta fase.

Monocristais foram obtidos por evaporação de uma solução aquosa e analisados por difração de raios X. Numa primeira etapa, estudos das fases de alta temperatura foram realizados pela técnica de precessão, com e sem aplicação de pressão axial, para verificar a existência de domínios ferroelásticos na Fase II. Os resultados obtidos permitiram uma descrição da estrutura do cristal nesta fase com um modelo de três domínios ortorrômbicos. A suspeita da existência de modulação somada à presença de perfis largos nos difratogramas obtidos nas varreduras convencionais orientou uma segunda etapa de trabalho; nela foi realizado um cuidadoso estudo do cristal em temperaturas entre 739 e 830 K. Mapeamentos detalhados de picos de difração foram realizados por meio de varreduras na vizinhança de reflexões hkl , denominadas principais — aquelas presentes nas fases II e III, e que têm índices h e k pares — e secundárias — um novo conjunto que surge na Fase II, cujos índices h e/ou k assumem valores ímpares. Constatou-se que as reflexões principais são desdobradas em três diferentes picos, cada um associado a um domínio ferroelástico. As reflexões secundárias são compostas por dois picos cuja separação Δ depende da temperatura na faixa de temperaturas em que foram investigadas.

A estrutura da Fase II é interpretada em termos de três domínios incomensuráveis, cada um correspondente a uma estrutura incomensurável modulada unidimensional descrita pelo vetor de modulação $\mathbf{q} = (\Delta/2)\mathbf{a}_{ort}^*$, com simetria média ortorrômbica. O conjunto de ausências sistemáticas permitiu propor o grupo de superespaço $Cmmm(\alpha 00) \bar{1}11$ para a simetria da Fase II.

ABSTRACT

The structural phases observed in $LiKSO_4$ crystals due to thermotropic transitions have been intensively studied in the last few decades. Many different phases are reported but some of the results are still controversial. The present work reports a detailed X-ray diffraction study of the intermediate phase (II) of $LiKSO_4$, observed between 708 and 943 K. The purpose of this study was to solve the reported controversies.

Single crystals, obtained using classical slow evaporation methods, were used in X-ray diffraction experiments. Studies of the high temperature phases were performed using precession method by applying uniaxial pressure in order to check the existence of ferroelastic domains in Phase II. The obtained results allowed us to describe the crystal structure in this phase as composed by three orthorhombic domains. The possibility of a structural modulation and the presence of broad line profiles in the diffraction results obtained with conventional scans lead us to perform a careful study in the temperature range from 730 to 830 K. Three-dimensional maps of the diffraction peaks were obtained by scanning the diffraction peaks in a four-circle diffractometer in the neighbourhood of a set of hkl reflections, which can be characterised either as the main ones — those present in Phase II and Phase III and for which h and k are both even — or as the secondary ones — those appearing in Phase II, for which h and/or k are odd. It was observed that the main reflections are split in three peaks, each of them associated with one ferroelastic domain. The secondary reflections are composed of two peaks whose separation Δ depends on the temperature in the whole investigated temperature range.

The structure of Phase II is interpreted in terms of three incommensurate domains, each one corresponding to a *single* q incommensurate structure, described by the wave vector $\mathbf{q} = (\Delta/2)\mathbf{a}_{ort}^*$, with average orthorhombic symmetry. The set of the systematic absences leads us to propose the $Cmmm(\alpha 00)\bar{1}11$ as the super space group for Phase II symmetry.

ÍNDICE

1: Introdução	01
2: Revisão Bibliográfica das Fases de Alta Temperatura do Sulfato de Lítio e Potássio	04
3: Cristalografia de Fases Moduladas	11
3.1. Estruturas Moduladas Comensurável e Incomensurável	11
3.2. Fator de Estrutura	17
3.3. Operações de Simetria no Super-espaço	19
3.4. Símbolos para o Grupo de Super-espaço	21
3.5. Passos para Obtenção do Grupo de Super-espaço	23
4. Detalhes Experimentais	25
4.1. Obtenção das Amostras	25
4.2. Medidas com a Técnica de Precessão	27
4.3. Selecionando Amostras	29
4.4. Varreduras em Fatias do Espaço Recíproco	31
4.5. As Técnicas Experimentais: Dificuldades e Avanços	34

5. Resultados e Discussão.	36
5.1. Modelo Ortorrômico – Medidas de Precessão	36
5.2. Precessão sob Pressão Uniaxial – Inibição de Domínios	40
5.3. Reflexões que Surgem na Fase II	44
5.3-a. Reflexões Principais	46
5.3-b. Reflexões Secundárias	49
5.4. O Grupo de Super-espaço	53
6. Conclusão	57
Referências	60
Apêndice – Publicações	61

1. INTRODUÇÃO

Desde que os raios X foram descobertos, sua aplicação ao estudo de estruturas cristalinas foi rapidamente difundida. Como observado no início do século XX por Von Laue, o fato dos raios X serem difratados por um sólido no estado cristalino leva a possibilidade de se conhecer a estrutura de compostos com ordem espacial – os cristais – por observação e análise do diagrama produzido pela difração de raios X. Através desse procedimento é possível conhecer o arranjo detalhado dos átomos em um cristal, ou seja, como os diferentes tipos de átomos de um determinado composto estão distribuídos espacialmente. Associando a técnica de difração de raios X com influências externas como variação de temperatura ou de pressão sobre o cristal, é possível estudar as transições de fase estruturais dos cristais e descrevê-las em função da temperatura ou da pressão.

Por vários anos a Física do estado sólido considerou um cristal como sendo um objeto construído através da repetição estritamente periódica de um grupo de átomos que preenche todo o espaço tridimensional. De acordo com a cristalografia, o cristal é um sólido com ordem de longo alcance e simetria translacional. O diagrama de difração correspondente é constituído de pontos discretos regularmente espaçados que refletem a forma geométrica da rede cristalina. Entretanto, existem sistemas que, embora apresentem em seu diagrama de difração pontos discretos caracterizando uma ordem de longo alcance (principal característica de compostos cristalinos), não possuem uma célula unitária invariante a translações tridimensionais. Estes sistemas são chamados

crístais incommensuráveis, devido ao fato de apresentarem uma modulação periódica, cujo comprimento de onda é incommensurável com o parâmetro de rede do cristal.

O cristal $LiKSO_4$ tem sido muito estudado nas últimas décadas por apresentar uma rica seqüência de fases estruturais. Nosso interesse em estudá-lo deve-se particularmente ao fato dele possuir uma fase de alta temperatura, sobre a qual havia divergência no que diz respeito à existência ou não de uma estrutura incommensurável. Neste trabalho foi usada a difração de raios X por monocristais em várias temperaturas usando a técnica de precessão, com aplicação de pressão uniaxial, e medidas em um difratômetro a quatro círculos. Usamos cristais por nós sintetizados com excelente qualidade ótica e monodomínio à temperatura ambiente. Um procedimento especial de varreduras realizadas no difratômetro de quatro círculos permitiu a construção de mapas detalhados do espaço recíproco a partir de conjuntos de medidas em torno de cada reflexão. Um delicado trabalho experimental e de análise dos resultados foi necessário para que se chegasse a um modelo que esclarecesse a dúvida que persistia sobre a estrutura da fase intermediária de alta temperatura deste cristal.

A apresentação do trabalho será feita da seguinte forma. No capítulo 2 será feita uma breve revisão bibliográfica das fases acima da temperatura ambiente do cristal $LiKSO_4$, onde serão apresentados os resultados importantes da literatura obtidos com difração de raios X e outras técnicas empregadas para caracterizar as fases deste cristal. No capítulo 3 são descritos os principais conceitos de cristalografia estrutural de cristais aperiódicos com o objetivo de estabelecer os conceitos básicos e necessários para o entendimento do presente trabalho. O capítulo 4 descreve os aspectos experimentais, como a obtenção de amostras, a forma como foram realizadas as medidas, os equipamentos utilizados e os procedimentos usados para a coleta de dados e sua análise.

Concluída a apresentação das ferramentas teóricas e experimentais utilizadas, passamos aos resultados. No capítulo 5, são apresentados os resultados das medidas realizadas com a técnica de precessão, com e sem aplicação de pressão e os perfis obtidos para cada reflexão em varreduras do espaço recíproco. Através dos diagramas observados para as amostras nas fases de alta temperatura, são propostos modelos estruturais que evidenciam o caráter ferroelástico e incommensurável da fase

intermediária, descrita por um único vetor de onda. Em seguida, apresentamos a proposta de grupo de super-espaço (3+1) dimensional para a estrutura da fase intermediária.

Finalmente, no capítulo 6, apresentamos uma conclusão geral do trabalho e as possibilidades de futuras investigações. No final da tese, na forma de apêndice, são reproduzidas as publicações resultantes deste trabalho.

Estas fases serão objeto da investigação desenvolvida neste trabalho, principalmente devido a algumas questões estruturais controversas e pontos de discordância encontrados na literatura.

A fase de temperatura mais alta, Fase I, está compreendida entre 943K e o ponto de fusão (~1005 K), possui simetria $P6_3/mmc$ e é isomorfa à Fase α do K_2SO_4 onde a estrutura apresenta um desordenamento dos tetraedros de SO_4 . Os parâmetros de rede da célula unitária são $a^I = 5.295 \text{ \AA}$ e $c^I = 8.706 \text{ \AA}$, $Z = 2$ à $T = 950K$ [7].

Entre 708 e 943 K existe a Fase II para qual têm sido encontrados resultados controversos na literatura.

A Fase III, presente desde a temperatura ambiente até 708 K, também de simetria hexagonal, teve a estrutura determinada pela primeira vez em 1925; Bradley [2] a partir da análise de difratogramas de amostras policristalinas, refinou a estrutura tendo o $P6_3$ como grupo de espaço e determinou a posição de todos os átomos, exceto o lítio. Em 1983, Karppinen *et al* [8], usando dados de difração de raios X em monocristais obtidos à temperatura ambiente, determinou com precisão a posição do lítio e os demais átomos na célula unitária. No seu modelo, levou-se em consideração a existência de geminação caracterizada por camadas laminares levo-destro rotatórias de monocristais; no estudo da estrutura foi proposto um modelo de movimentos anarmônicos para os átomos de oxigênio. Os resultados estruturais de Karppinen são descritos em uma célula unitária com parâmetros de rede $a^{III} = 5.1452(2) \text{ \AA}$ e $c^{III} = 8.6343(6) \text{ \AA}$, tendo $V = 197,952(1) \text{ \AA}^3$ e $Z = 2$. A Figura 2.1 ilustra uma célula unitária do cristal à temperatura ambiente, com os átomos representados esfericamente.

Os átomos de potássio estão localizados ao longo do eixo hexagonal e a cada meio parâmetro de rede. Cada átomo de enxofre está ligado a quatro átomos de oxigênio, formando um tetraedro SO_4 . Três dos oxigênios do SO_4 , equivalentes entre si pelo elemento de simetria 3, se situam em um plano perpendicular ao eixo hexagonal, plano basal, e são denotados por O2. O quarto oxigênio, denominado O1, se localiza no ápice deste tetraedro e vibra perpendicularmente ao eixo hexagonal. Cada tetraedro se relaciona com o outro, pelo eixo helicoidal 6_3 paralelo ao eixo c . Cada átomo de lítio tem 4 oxigênios vizinhos

conformando um tetraedro LiO_4 . A Tabela 2.1 fornece as coordenadas de cada átomo na célula unitária.

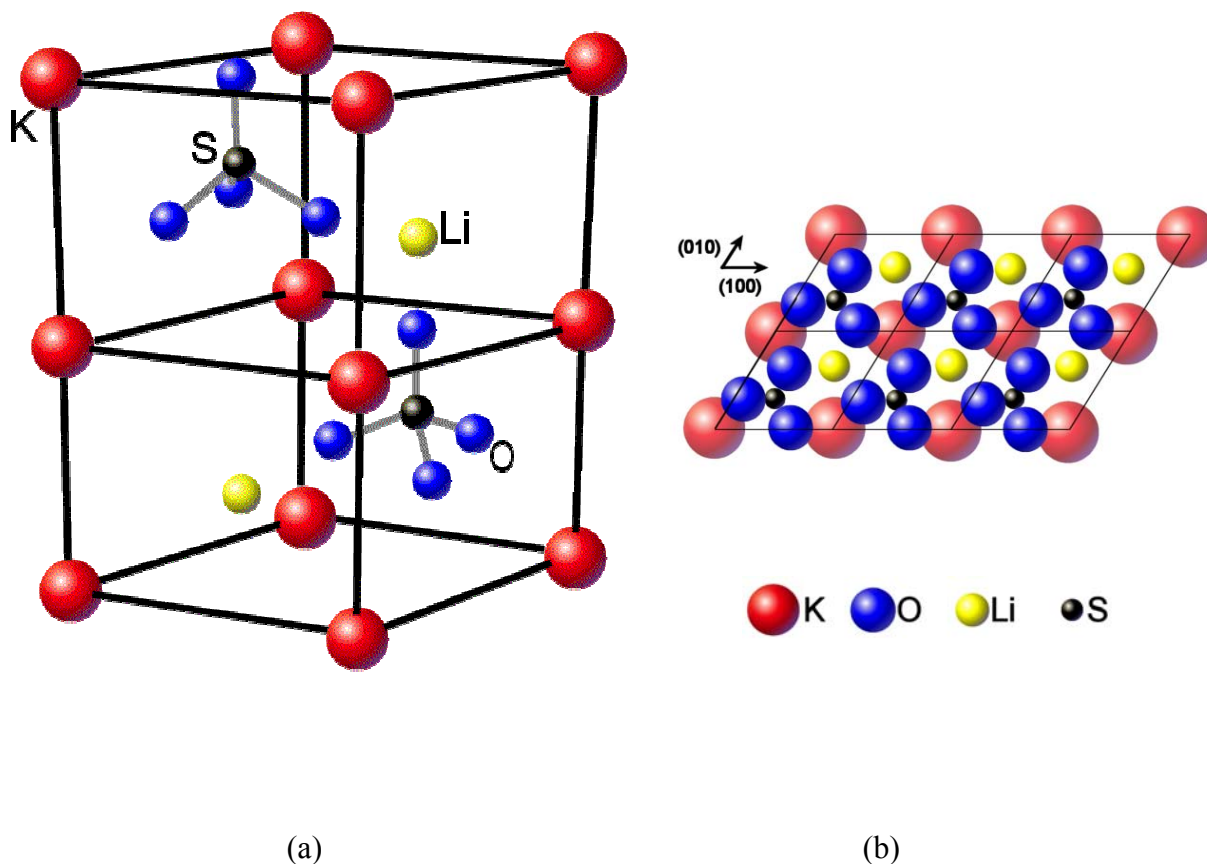


Figura 2.1. (a) Célula unitária do LiKSO_4 na fase de temperatura ambiente (Fase III), de acordo com Karppinen [8] e (b) projeção no plano $a \times b$ (plano basal); nesta projeção os átomos de S, Li e O1 se encontram superpostos.

Empregando medidas de difração de nêutrons, Bhakay, Tamhane & Sequeira [9] abordaram o problema de solução da estrutura usando diferentes modelos de desordem no grupo de espaço P2_1 . Os resultados finais obtidos são numericamente equivalentes àqueles que se obtém utilizando o grupo de espaço P6_3 .

Tabela 2.1. Coordenadas dos átomos na célula unitária, distâncias interatômicas (Å) e ângulos interatômicos (°) de acordo com [8].

Coordenadas dos átomos na unidade assimétrica			
Átomo	x	y	z
Li	1/3	2/3	0,3177(3)
K	0	0	0
S	1/3	2/3	0,70596(3)
O1	1/3	2/3	0,5388(2)
O2	0,3469(2)	0,4058(2)	0,7613(2)

Distâncias Interatômicas	
Li – O1	1,909 (3) Å
Li – O2	1,923 (1) Å
S – O1	1,456 (5) Å
S – O2	1,467 (2) Å

Ângulos Interatômicos	
O1 – Li – O2	104,68 (8)°
O2 – Li – O2	113,81 (6)°
O1 – S – O2	108,81 (13)°
O2 – S – O2	110,12 (13)°

Schulzs *et al.* 1988 [10] realizaram medidas de difração de raios X em três temperaturas diferentes, dentro da Fase III. Assumindo completa desordem e grupo de espaço $P6_3$, através de análise dos mapas de densidade probabilidade, propuseram que o cristal apresenta desordem estática e que os átomos de oxigênio, bem como os de lítio, apresentam movimento anarmônico. Esta estrutura estabelece que o conjunto de tetraedros de SO_4 , dependendo da temperatura, pode apresentar diferentes graus de desordem.

O caráter polar e o arranjo estrutural do $LiKSO_4$ à temperatura ambiente, gera duas propriedades físicas interessantes: a piroeletricidade e a atividade ótica. O arranjo linear dos íons S-O1-Li gera uma polarização espontânea ao longo do eixo c que não pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico, fazendo com que esta fase não tenha características de ferroeletricidade [11]. Reverter a polarização significaria inverter simultaneamente o sentido de todos os tetraedros, o que causaria a ruptura da estrutura. A atividade ótica ao longo do eixo c apresenta valores médios entre 3 e 6°/mm em 4416 Å com uma forte dependência nas imperfeições da amostra. Devido a cada uma destas

propriedades uma amostra poderá se apresentar com atividade ótica dextrógira ou levógira e com polarização para cima ou para baixo, possibilitando quatro tipos de domínios neste cristal. Estes domínios estão relacionados pelas operações de simetria $m // (001)$, $m \perp (001)$ e $2 // (001)$, que não pertencem ao grupo de simetria $P6_3$ [12]. Estas geminações são quase sempre intrínsecas ao crescimento mas quando este é realizado de maneira muito cuidadosa, pode-se reduzir a proporção dos diferentes domínios chegando-se a obter cristais que sejam de um único domínio, isto é, um monocristal de fato.

Para fase intermediária (Fase II), há diferentes interpretações estruturais. Alguns autores acreditam que ela possui simetria hexagonal, outros defendem uma simetria ortorrômbica, havendo também controvérsias se ela é modulada incomensurável ou comensurável.

Chung & Hahn [3], utilizando difração em monocristais, propuseram uma estrutura ortorrômbica desordenada sem, contudo, apresentar detalhes estruturais; também não fazem referência à modulação incomensurável. Li [4] analisou difratogramas de raios X em policristais e resultados de medidas de difração de nêutrons em monocristais e considerou a Fase II como sendo incomensurável abaixo de 943 K, com transição para uma superestrutura em 743 K; ele descreve a célula unitária nesta fase como sendo quadruplicada em relação à Fase III, com parâmetros de rede $a_i^{II} = 2a_i^{III}$ e $c^{II} = c^{III}$ e $Z = 8$. Na região incomensurável, Li descreve o vetor de modulação como $\mathbf{q} = \chi(m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2)$ com $\chi = (0,496 \pm 0,002)$ em $T = 823$ K e $\chi = (0,500 \pm 0,002)$ em 743K. Zhang *et al.* [13], a partir de resultados de espalhamento Raman, também descrevem esta fase como incomensurável assim como Borisov *et al.* [14] que observaram histerese de ondas acústicas e anomalias na velocidade dos fônons acústicos transversais e nos valores de absorção entre 708 e 743 K.

Numa reinterpretação feita por Sakaran *et al.* [15], a Fase II é descrita como ortorrômbica, sendo válida a relação $b_{ort} \sim a_{hex} \sqrt{3}$, grupo de espaço Pmcn, contendo $Z = 4$ fórmulas na célula unitária. Medidas de espalhamento Brillouin mostraram que a simetria da Fase II deve ser menor que a hexagonal [16]. Este trabalho reconcilia uma estrutura ortorrômbica proposta por alguns autores e a existência de modulação proposta por outros,

estabelecendo que a fase intermediária deve corresponder à superposição de três tipos de estruturas, cujos vetores de onda podem assumir caráter incomensurável e comensurável. A estrutura modulada comensurável deve ter uma simetria ortorrômbica.

Sorge *et al.* [17], por meio de investigações óticas, obtiveram um estado de monodomínio ferroelástico acima de 708 K por aplicação de pressão uniaxial.

Scherf *et al.* [20] observaram o surgimento de domínios ortorrômbicos na transição Fase III → Fase II analisando a polarização da luz transmitida de placas do monocristal. A estrutura do cristal na Fase II foi determinada por difração de Nêutrons em monocristais, estabelecendo uma estrutura desordenada com simetria Pcmn.

Pinheiro *et al.* [21] analisaram a Fase II por difração de raios X em monocristais com coletas de dados obtidas em diferentes temperaturas. Foram considerados modelos contendo desordem estrutural e incluindo deslocamentos atômicos harmônicos e anarmônicos. Mapas de diferença de Fourier evidenciaram a desordem dos átomos de oxigênio. Dois modelos de desordem e um modelo ordenado com vibrações anarmônicas baseado na expansão de Gran Charlier [23, 24] foram refinados para estes átomos. Para analisar a natureza da desordem (estática ou dinâmica) foram investigados pelo modelo do *potencial efetivo de um átomo isolado (One Particle Potentials - OPP)* e a *Função Densidade de Probabilidade (PDF)* [24]. Neste trabalho a simetria da Fase II é ortorrômbica, mas não pôde ser analisada a existência de modulação.

No nosso trabalho, o objetivo principal foi caracterizar a estrutura da Fase II do ponto de vista da existência de domínios e de sua simetria. Inicialmente, foi investigada a existência de domínios ferroelásticos na fase compreendida entre 708 K e 936 K e como a aplicação de pressão uniaxial em diferentes direções pode afetar estes domínios. Uma segunda etapa consistiu em se determinar com clareza a existência ou não de modulação nessa fase. Para o esclarecimento a respeito do caráter incomensurável da estrutura, foi necessário um estudo mais aprofundado e mais preciso das reflexões. Este assunto é abordado detalhadamente no capítulo 5 onde são descritos os resultados destes trabalhos.

Os resultados encontrados na literatura são apresentados resumidamente no quadro seguinte:

Fase III	Fase II	Fase I
	708 K	943 K
<p>P6₃</p> <p>$a^{\text{III}} = 5,1452(2) \text{ \AA}$, $c^{\text{III}} = 8,6343(6) \text{ \AA}$; $Z = 2$</p>	<p>➤ Hexagonal</p> <p>$a_i^{\text{II}} = 2a_i^{\text{III}}$, $c^{\text{II}} = c^{\text{III}}$ e $Z = 8$.</p> <p>modulação</p> <p>$\mathbf{q} = \chi(m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2)$</p> <p>com</p> <p>$\chi \sim 0,496$ em $T = 823 \text{ K}$ e $\chi = 0,500$ em 743 K.</p> <p>➤ Pseudo-hexagonal</p> <p>(Pcmn)</p> <p>3 domínios ortorrômnicos ferroelásticos (120° entre si)</p> <p>$a_{\text{ort}}^{\text{II}} = 5,264(4) \text{ \AA}$, $b_{\text{ort}}^{\text{II}} = 9,148(2) \text{ \AA}$, $c_{\text{ort}}^{\text{II}} = 8,668(4) \text{ \AA}$; $Z = 4$</p>	<p>P6₃/mmc</p> <p>$a^{\text{I}} = 5,295 \text{ \AA}$, $c^{\text{I}} = 8,706 \text{ \AA}$; $Z = 2$</p>

3. CRISTALOGRAFIA DE FASES MODULADAS

3.1. Estruturas Moduladas Comensurável e Incomensurável

Desde que os raios X foram descobertos e suas aplicações em cristalografia desenvolvidas, o conceito de cristal é associado àquele sólido que é formado pela repetição periódica de uma célula unitária. Este tipo de sólido é o cristal ideal e é descrito por um dos 230 grupos espaciais tridimensionais de simetria. A existência de uma periodicidade é destacada no padrão de difração que consiste de pontos bem definidos, característicos da rede recíproca. A definição e resolução destes pontos dependem fortemente da qualidade da amostra e de características intrínsecas ao cristal tais como desordem, defeitos, geminações, etc...

Nas últimas décadas, inúmeros sistemas têm sido encontrados os quais não podem ser considerados como cristais ideais, uma vez que eles apresentam distorção periódica (modulação) nas posições atômicas (modulação displaciva) e/ou da probabilidade de ocupação dos átomos (modulação ocupacional). Estes sistemas não têm a periodicidade de um cristal perfeito, mas apresentam um diagrama de difração constituído por conjunto discreto de reflexões, evidenciando a existência de uma ordem de longo alcance. Em geral pode-se definir um conjunto de reflexões principais que caracterizam uma rede recíproca L^* , associada a uma estrutura básica, e ainda algumas reflexões extras que não pertencem à rede 3D; estas são as chamadas reflexões satélites que são geralmente fracas e distribuídas em torno das reflexões principais. Se as reflexões satélites podem ser indexadas por índices racionais em termos de L^* , então a distorção periódica é **comensurável** com a translação

periódica da estrutura de base e uma nova rede L'^* pode ser escolhida. Neste caso as reflexões principais formam a rede L^* e quando são acrescentadas as reflexões satélites tem-se a super rede L'^* .

Para alguns cristais, as posições das reflexões satélites em relação a L^* variam continuamente com a temperatura. Nestes casos nós temos que admitir que as reflexões satélites podem assumir índices não racionais, ou ainda, que a distorção periódica é **incomensurável** com a translação periódica da rede básica.

Na prática, pode ser difícil distinguir entre uma situação de índices racionais e um cristal incomensurável, muitas vezes devido a dificuldades de definição e resolução dos picos de difração. O resultado da difração deve ter alta resolução para se poder concluir sobre o caráter incomensurável de um cristal.

Os cristais incomensuráveis permitem indexar suas reflexões por um conjunto de números inteiros desde que se utilize uma representação em um espaço de dimensão maior que 3. Neste caso, são necessários mais que três índices inteiros usuais no espaço 3D, para indexar as reflexões principais ou satélites e o vetor do espaço recíproco \mathbf{R}_{3+d}^* passa a ter a seguinte forma:

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + \sum_{i=1}^d m_i \mathbf{q}^i \quad (3.4)$$

onde agora $h, k, l, m_1, m_2, \dots, m_d$ são números inteiros, e d é a dimensão da modulação que pode assumir valor até 3 para os cristais modulados.

Os vetores $\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ representam o vetor recíproco da estrutura de base que indexa as reflexões principais e $\mathbf{q}^i = \alpha^i \mathbf{a}^* + \beta^i \mathbf{b}^* + \gamma^i \mathbf{c}^*$ são os vetores de onda da modulação que descrevem a distorção periódica da rede com índices m_i inteiros. De uma forma mais geral, \mathbf{q}^i possui componentes nas três direções do espaço recíproco, tendo pelo menos um índice irracional, o que caracteriza uma estrutura incomensurável.

A estrutura modulada pode ser considerada como uma seção de um supercristal de dimensão $(3+d)$ com um hiperplano paralelo ao \mathbf{R}_3 e a quase rede descrita por (3.4) pode ser considerada como uma projeção da super-rede de dimensão $3+d$ sobre o plano \mathbf{R}_3^* . Este

modelo foi proposto primeiro por De Wolff [27] para o caso em que $d = 1$ e generalizado por Janssen *et al.* [28].

A super-rede recíproca no espaço multidimensional $\mathbf{R}_{(3+d)}^*$, pode ser definida pelos vetores:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \mathbf{a}^*, \\ \mathbf{b}_2 &= \mathbf{b}^*, \\ \mathbf{b}_3 &= \mathbf{c}^* \\ \mathbf{b}_{(3+i)} &= \mathbf{d}_i^* + \mathbf{q}^i \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, d \end{aligned} \tag{3.5}$$

sendo que $\mathbf{b}_{(3+i)}$ possui uma componente \mathbf{d}_i^* perpendicular e outra \mathbf{q}^i paralela ao hiper-plano \mathbf{R}_3^* . Assim, os pontos do super-espaço recíproco $\mathbf{R}_{(3+d)}^*$ são indexados por:

$$\mathbf{H}' = \sum_{i=1}^{3+d} h_i' \mathbf{b}_i \tag{3.6}$$

produzindo $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$, ao ser projetado no \mathbf{R}_3^* . A Figura 3.1 ilustra o caso de $d = 1$.

Independentemente da dimensão espacial em que estamos trabalhando, os vetores da rede recíproca de um cristal obedecem às condições $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$. Assim os vetores \mathbf{a}_i recíprocos aos \mathbf{b}_i podem ser escritos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \mathbf{a} - \sum_{i=1}^d q_1^i \mathbf{d}_i; \\ \mathbf{a}_2 &= \mathbf{b} - \sum_{i=1}^d q_2^i \mathbf{d}_i; \\ \mathbf{a}_3 &= \mathbf{c} - \sum_{i=1}^d q_3^i \mathbf{d}_i; \\ \mathbf{a}_{(3+i)} &= \mathbf{d}_i \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, d \end{aligned} \tag{3.7}$$

onde \mathbf{a} , \mathbf{b} , e \mathbf{c} são vetores da base que descreve a estrutura fundamental, cujos vetores recíprocos são \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* . Os vetores \mathbf{d}_i são perpendiculares ao \mathbf{R}_3^* .

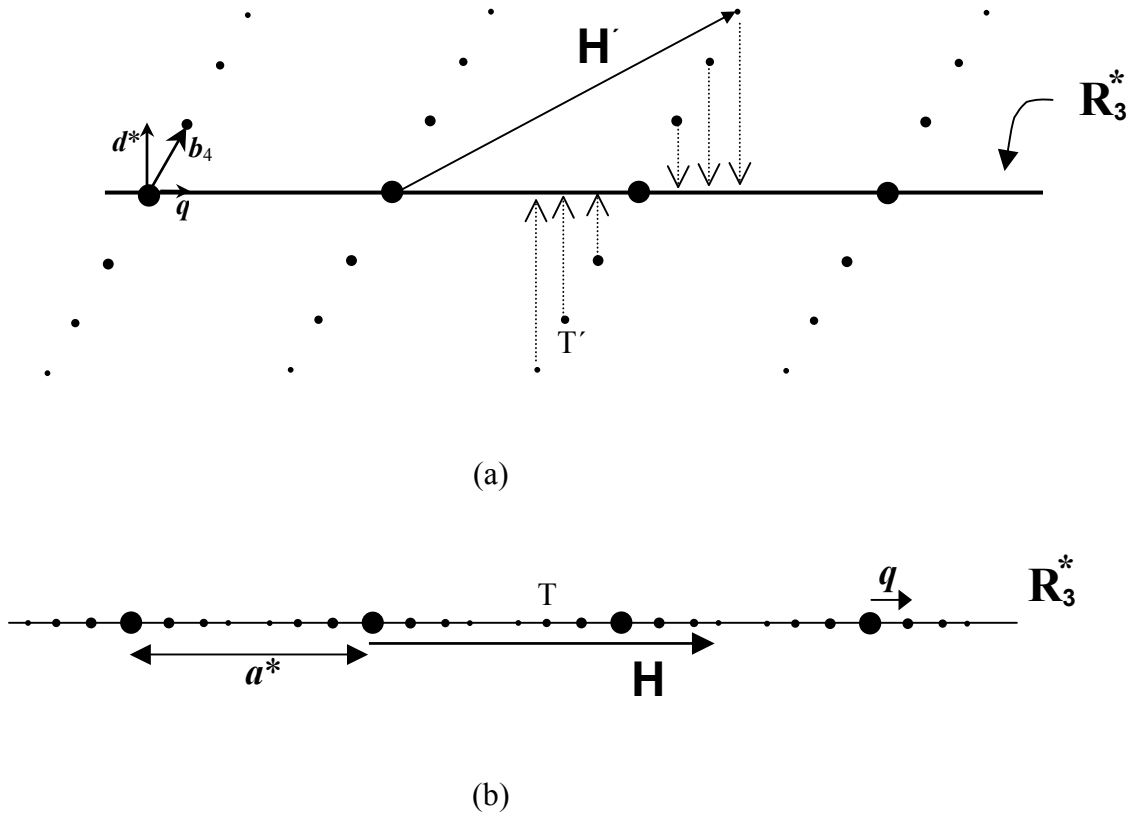


Figura 3.1.a) Representação da super-rede recíproca de um cristal modulado incomensurável unidimensional ($d = 1$). O vetor \mathbf{b}_4 tem componente q paralela ao \mathbf{R}_3^* e uma componente d^* perpendicular a ele. Cada ponto da rede é caracterizado pelo vetor $\mathbf{H}' = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 + m \mathbf{b}_4$. b) O padrão de difração de um cristal incomensurável com $q = \alpha a^*$ resulta de uma projeção de uma superestrutura no \mathbf{R}_3^* ; um ponto é posicionado pelo vetor tridimensional $\mathbf{H} = h a^* + k b^* + l c^* + m q$.

Uma diferença importante entre as redes direta L' e recíproca L'^* dos cristais incomensuráveis é que a recíproca possui uma sub-rede L^* no \mathbf{R}_3^* , enquanto que a rede direta não possui sub-rede tridimensional em \mathbf{R}_3 .

Um vetor geral que define uma posição no espaço \mathbf{R}_3 é dado por $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$, sendo expresso no super-espaço $\mathbf{R}_{(3+d)}$ usando as relações (3.7) como segue:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r} &= x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \\
 &= x \left(\mathbf{a}_1 + \sum_{i=1}^d q_1^i \mathbf{d}_i \right) + y \left(\mathbf{a}_2 + \sum_{i=1}^d q_2^i \mathbf{d}_i \right) + z \left(\mathbf{a}_3 + \sum_{i=1}^d q_3^i \mathbf{d}_i \right) \\
 &= x \mathbf{a}_1 + y \mathbf{a}_2 + z \mathbf{a}_3 + \sum_{i=1}^d (x q_1^i + y q_2^i + z q_3^i) \mathbf{d}_i
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

ou de uma forma curta
$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{3+d} x_i \mathbf{a}_i \tag{3.9}$$

com

$$\begin{aligned}
 x_i &= x; y; z \text{ para } i = 1; 2; 3 \text{ respectivamente} \\
 x_i &= (xq_1^{i-3} + yq_2^{i-3} + zq_3^{i-3}) \text{ para } i \geq 4
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

Pode ser visto imediatamente que x_{3+i} é o produto escalar de q^i e \mathbf{r} descrito em \mathbf{R}_3 . Deve também ser notado que as componentes no \mathbf{R}_3 de \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são as mesmas de \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} . O vetor \mathbf{r} descrito no \mathbf{R}_3 é a projeção de \mathbf{r} descrito no $\mathbf{R}_{(3+d)}$ e, conseqüentemente, descreve a estrutura média. Do ponto de vista experimental, a estrutura média é obtida quando tomamos apenas as reflexões principais durante o processo de refinamento.

A densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no \mathbf{R}_{3+d} é periódica em (3+d) dimensões e pode ser calculada no modo usual:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h_1, \dots, h_{3+d}} F_H \cdot \exp\left(2\pi i \sum_{j=1}^{3+d} h_j x_j\right) \tag{3.11}$$

onde V é o volume da célula unitária no \mathbf{R}_3 .

É sabido (regra da reciprocidade) que a transformada de Fourier de uma projeção corresponde a uma interseção. Assim, a densidade eletrônica observável ρ é a interseção de ρ' com \mathbf{R}_3 . Entretanto, a forma dos átomos no \mathbf{R}_{3+d} é um hiperplano que estende na dimensão extra. Podemos dizer então, que o super cristal é composto de “átomos” representados por “linhas d-dimensionais” estendidas sobre as direções $\mathbf{a}_{3+i} = \mathbf{d}_i$. e o átomo real $\rho(\mathbf{r})$, observado no espaço tridimensional, é obtido pela interseção dos “átomos–linha”

$\rho'(\mathbf{r})$ com \mathbf{R}_3 . Na Figura 3.2 pode ser visto um exemplo de um supercristal com modulação displaciva em uma dimensão.

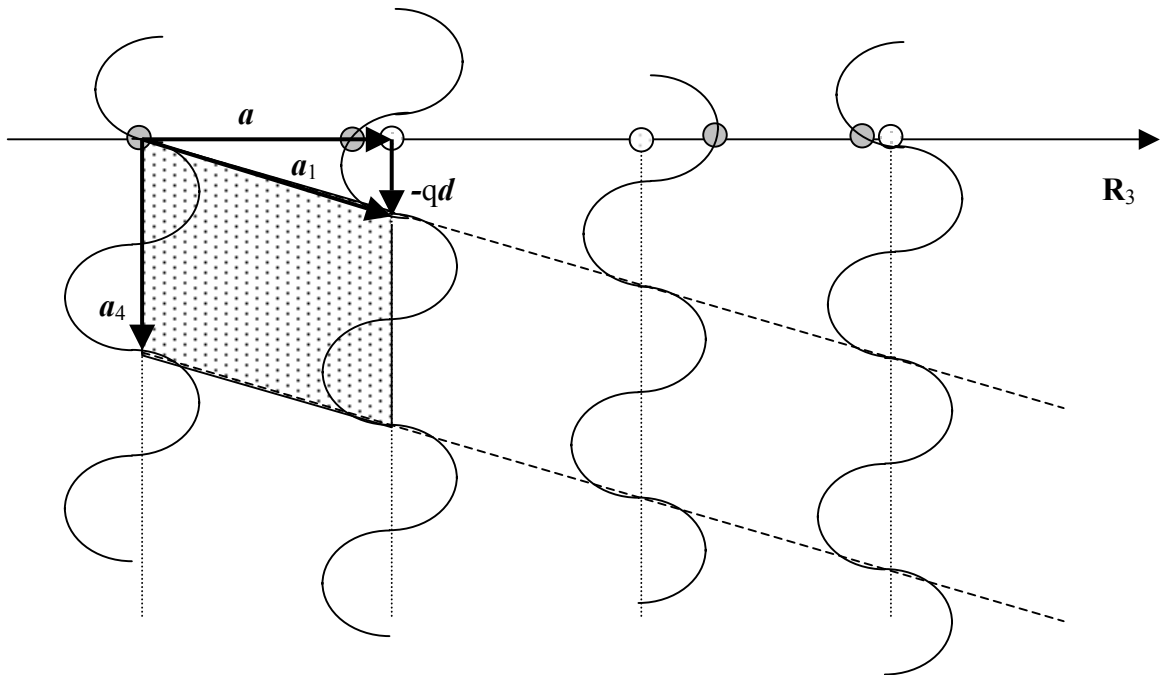


Figura. 3.2. Representação de uma estrutura linear de átomos ao longo da direção \mathbf{R}_3 com modulação unidimensional ($d = 1$) em \mathbf{R}_4 e sua interseção com \mathbf{R}_3 .

Na Figura 3.2 as linhas curvas representam os “átomos-linha” que têm distribuição periódica ao longo de \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_4 . A região hachurada representa uma célula unitária no espaço quadridimensional. A linha horizontal representa o espaço \mathbf{R}_3 . Os círculos claros indicam qual seria a posição dos átomos na ausência de modulação e os círculos em cinza, que correspondem as interseções dos “átomos-linha” com o \mathbf{R}_3 , representam as posições reais dos átomos.

Em geral, as grandezas moduladas são as coordenadas atômicas (modulação displaciva) ou a média ocupacional de um sítio cristalino (modulação substitucional). Cada tipo de modulação possui as seguintes propriedades:

- é uma função periódica;

- o vetor de modulação q^i será o mesmo para todos os átomos.
- tem, em geral, parâmetros distintos para cada átomo da célula unitária;

Como cada átomo-linha 4-dimensional possui posição definida no \mathbf{R}_4 , a incomensurabilidade verificada no \mathbf{R}_3 é uma consequência da variação periódica de x_4 no \mathbf{R}_4 e da irracionalidade de q .

Em termos das componentes, uma posição atômica é dada por :

$$x_i = \bar{x}_i + U_i \quad \text{para} \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.12)$$

onde $\bar{x}_{(i=1, 2, 3)}$ são as coordenadas atômicas da estrutura de base no $\mathbf{R}_{(3+d)}$ que têm como componentes a_1, a_2, a_3 e no \mathbf{R}_3 as componentes são a, b, c e os $U_{(i=1, 2, 3)}$ são os deslocamentos periódicos de \bar{x} ao longo dos eixos a, b e c . As componentes extras do vetor posição são:

$$x_{3+i} = \bar{x}_{3+i} + U_{3+i} \quad (3.13)$$

que, de acordo com (3.10), são dados por

$$\bar{x}_{3+i} = \bar{X} q_1^i + \bar{Y} q_2^i + \bar{Z} q_3^i \quad (3.14)$$

3.2. Fator de Estrutura

A fórmula do fator de estrutura para estruturas incomensuráveis baseada na rede multi-dimensional foi apresentada inicialmente por De Wolf *et al* [30] para modulação unidimensional. Posteriormente Yamamoto [31] estendeu para casos de modulações de ordem superior.

O vetor posição r^J do J-ésimo átomo de uma estrutura com modulação displaciva é, em extensão de 3.12 a 3.14, dado por:

$$r^J = \bar{r}^J + U^J \quad (3.15)$$

onde U^J é uma função periódica das componentes extras, perpendiculares ao \mathbf{R}_3 .

A modulação na maioria das vezes acontece apenas em uma dimensão ($d = 1$) e no caso aqui estudado não foi diferente. Por isto, será discutido apenas o caso de modulação unidimensional. Nesse caso, a componente extra (\bar{x}_4^J) pode ser escrita como:

$$\bar{x}_4^J = \bar{X}^J q_1 + \bar{Y}^J q_2 + \bar{Z}^J q_3 \quad (3.16)$$

Devido ao seu caráter periódico, os deslocamentos atômicos U_i^J , podem ser escritos como uma série de Fourier:

$$U_i^J(\bar{x}_4^J) = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_{in}^J \exp[2\pi i n \bar{x}_4^J] \quad (3.17)$$

A probabilidade de ocupação que caracteriza a modulação ocupacional, tem uma forma similar:

$$P_i^J(\bar{x}_4^J) = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} P_{in}^J \exp[2\pi i n \bar{x}_4^J] \quad (3.18)$$

A equação que dá o vetor no espaço recíproco em (3+d) dimensões pode ser reescrita para $d = 1$ como :

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q} \quad (3.19)$$

com o vetor $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*$. O conjunto de reflexões poderá ser indexado por quatro índices inteiros ($hklm$). As reflexões principais são aquelas com $m = 0$ e as reflexões satélites aquelas com m não nulo.

O fator de estrutura para cristais incomensuráveis é dado por:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{J=1}^N f^J(H) \exp[2\pi i (h_1 x_1^J + h_2 x_2^J + h_3 x_3^J)] \int_0^1 d\bar{x}_4^J \exp[2\pi i h_4 \bar{x}_4^J] \quad (3.20)$$

onde a integração leva em conta a contribuição total do J-ésimo “átomo linha” para o fator de estrutura e $F(\mathbf{H}) = F(h_1, h_2, h_3, h_4)$.

É importante ressaltar que substituir \bar{x}_4 por $(\bar{x}_4 + t)$, onde t é um número inteiro arbitrário, altera o fator de estrutura $F(\mathbf{H})$ apenas por um fator de fase. Como consequência,

nenhuma diferença nas intensidades medidas é observada; portanto, conclui-se que a fase absoluta da modulação não pode ser determinada.

Cálculos mais sofisticados do fator de estrutura de cristais incomensuráveis, consideram a modulação nas amplitudes do deslocamento térmico [31].

3.3. Operações de Simetria no Super-espaço

Uma operação de simetria para um supercristal de dimensão 4 pode ser representada por uma matriz \mathbf{R} de dimensão 4x4, que descreve uma operação própria ou imprópria de rotação, e um vetor de translação $\boldsymbol{\tau}$ com quatro componentes. O símbolo de Seitz para as operações é do tipo:

$$(\mathbf{R}|\boldsymbol{\tau}_1) = (\mathbf{R}|\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2, \boldsymbol{\tau}_3, \boldsymbol{\tau}_4) \quad (3.21)$$

onde $\boldsymbol{\tau}_{i=1,2,3}$ são as componentes segundo $\mathbf{a}_{i=1,2,3}$ e $\boldsymbol{\tau}_4$ é a componente segundo a direção extra. Estas operações de simetria transformam o átomo μ no átomo ν . Suas coordenadas estão relacionadas de acordo com:

$$x_i^\nu = \{(\mathbf{R}|\boldsymbol{\tau})\mathbf{r}^\mu\} = \sum_{j=1}^4 \mathbf{R}_{ij}x_j^\mu + \boldsymbol{\tau}_i \quad \text{para } i = 1, 2, 3, 4 \quad (3.22)$$

A parte rotacional de \mathbf{R} deve transformar a rede recíproca de dimensão 4 expandida por \mathbf{b}_i em si mesma. Como já foi mostrado na Figura 3.2, o vetor \mathbf{b}_4 tem uma componente em \mathbf{R}_3 e a outra perpendicular a \mathbf{R}_3 . Entretanto \mathbf{R} deve transformar \mathbf{b}_4 em $\pm \mathbf{b}_4 + \mathbf{K}$ com \mathbf{K} sendo uma combinação linear de vetores recíprocos da estrutura de base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* . Para o vetor de onda \mathbf{q} , as operações de simetria são limitadas a transformar \mathbf{q} em $\mathbf{q} + \mathbf{K}$. Isto é, as transformações \mathbf{R} são blocos que sempre transformam reflexões principais em reflexões principais e satélites em satélites, mantendo a rede recíproca invariante.

Geralmente a matriz \mathbf{R} é então redutível e tem a seguinte forma :

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} [3X3] & 0 \\ 0 & [1X1] \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

A parte [3x3] de \mathbf{R} correspondente à matriz que representa as operações de simetria do grupo de ponto do espaço tridimensional da estrutura fundamental. O ultimo termo é $R_{4,4} = \pm 1$ dependendo do sinal do resultado de $\mathbf{R} \mathbf{q}$. As primeiras três componentes de $\boldsymbol{\tau}$ são as componentes da simetria translacional da estrutura fundamental. Se o grupo espacial da estrutura fundamental é conhecido, a matriz de rotação \mathbf{R} [4 x 4] e translações $\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2, \boldsymbol{\tau}_3$ estão determinadas. A quarta componente $\boldsymbol{\tau}_4$ é determinada a partir das regras de extinções sistemáticas observadas no diagrama de difração, incluindo as reflexões satélites.

Naturalmente, uma operação de simetria de ordem n representada por \mathbf{R} pode, na representação 4 dimensional, satisfazer a relação $(\mathbf{R}|\boldsymbol{\tau})^n = (\epsilon|\mathbf{v})$ onde \mathbf{v} é um vetor da rede. Como consequência, pode-se mostrar que os valores possíveis de $\boldsymbol{\tau}_4$ são $0, \pm 1/2, \pm 1/3, \pm 1/4, \pm 1/6$ [30].

Pode-se sempre escolher a origem na direção extra, de maneira que $\boldsymbol{\tau}_4 = 0$ para um elemento gerador com $R_{4,4} = -1$. Outros elementos com $R_{4,4} = -1$, que são não usados como geradores, terão $\boldsymbol{\tau}_4$ determinados pelas operações do grupo. Para os demais elementos com $R_{4,4} = 1$, $\boldsymbol{\tau}_4$ é determinado das regras de extinção e da escolha da origem.

Como consequência da relação $\mathbf{R} \mathbf{q}_{\text{irr}} = \pm \mathbf{q}_{\text{irr}}$ aplicada ao vetor de modulação $\mathbf{q}^i = \alpha^i \mathbf{a}^* + \beta^i \mathbf{b}^* + \gamma^i \mathbf{c}^*$, a possibilidade de componentes irracionais é limitada de acordo com o sistema cristalino. Por exemplo, se a estrutura fundamental tem simetria ortorrômbica, apenas uma componente irracional pode existir e ela deve ser paralela a um dos eixos \mathbf{a}_i . Por causa da simetria a componente de modulação pode existir em apenas uma das direções $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ ou \mathbf{c}^* .

3.4. Símbolos para o Grupo de Super-espço

Para representar os grupos de super-espço de um cristal incomensurável existem duas notações usuais que descrevem os elementos de simetria destas estruturas moduladas.

1. *Notação Linear* : Esta notação consiste de três partes $Xxxx(yyy)zzz$ [26]:

A primeira parte, $Xxxx$ contém as informações do grupo espacial de espaço tridimensional da estrutura de base. A segunda parcela que aparece entre parênteses (yyy) contém a informação sobre o vetor de modulação \mathbf{q} dado pelas suas componentes segundo \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* . A ultima parte, zzz , contém o efeito na componente de translação τ_4 associada a cada elemento do grupo espacial.

2. *Notação Bi-linear*: Esta segunda notação essencialmente contém as mesmas informações da primeira, porém elas são dadas em duas linhas $B \begin{matrix} Xxxx \\ yyy \end{matrix}$ [26,30].

A linha superior $Xxxx$ consiste do grupo espacial da estrutura de base. A linha de baixo yyy contém a componente de translação τ_4 do grupo espacial gerador. O prefixo adicional aqui representado por B indica a parte racional de \mathbf{q} e caracteriza o tipo de centragem da rede de dimensão $(3 + d)$.

As translações τ_4 são representadas por símbolos como segue:

$\tau =$	0	$\pm 1/2$	$\pm 1/3$	$\pm 1/4$	$\pm 1/6$
Símbolo:	0/ ε	s	t	q	h

O valor de $\tau_4 = 0$ é usado na primeira notação. Na segunda notação é usado o valor de $\varepsilon (\pm 1)$.

As tabelas a seguir mostram a parte racional \mathbf{q}_{rac} , cujas componentes são $(q_1 q_2 q_3)$, e os símbolos para as correspondentes centragens da rede.

3. Cristalografia de Fases Moduladas

$q_{\text{rac}} =$	(0 0 0)	(1/2 0 0)	(0 1/2 0)	(0 0 1/2)
Símbolo:	P	A	B	C

$q_{\text{rac}} =$	(1 0 0)	(0 1 0)	(0 0 0)
Símbolo:	L	M	N

$q_{\text{rac}} =$	(0 1/2 1/2)	(1/2 0 1/2)	(1/2 1/2 0)	(1/2 1/2 1/2)
Símbolo:	U	V	W	R

Como exemplo consideremos a fase incomensurável do cristal K_2SeO_4 . O grupo de simetria da estrutura fundamental é o $Pnam$ e o vetor de onda da modulação é paralelo à direção a^* , isto é, $q = qa^*$. Uma análise das regras de extinção no diagrama de difração em combinação com a escolha da origem no centro de inversão (I|0000) permite encontrar que a translação associada aos geradores n , a e m como:

$$n \rightarrow \tau_4 = 0$$

$$a \rightarrow \tau_4 = 1/2$$

$$m \rightarrow \tau_4 = 1/2$$

O símbolo do grupo de super-espço é dado por :

$$P n a m (\alpha 0 0) 0 s s \quad \text{ou} \quad P_{\bar{1}ss}^{Pnam}$$

Os oito elementos de simetria do grupo de super-espço são listados abaixo, onde a primeira coluna contém o conjunto de geradores escolhidos:

$$\begin{pmatrix} E \\ 1 \end{pmatrix} = (1 | 000) \quad \begin{pmatrix} \bar{1} \\ \bar{1} \end{pmatrix} = (\bar{1} | 0000)$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} n \\ \bar{1} \end{pmatrix} &= (m_x | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) & \begin{pmatrix} 2_1 \\ \bar{1} \end{pmatrix} &= (2_x | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \\ \begin{pmatrix} a \\ s \end{pmatrix} &= (m_y | \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) & \begin{pmatrix} 2_1 \\ \bar{1} \end{pmatrix} &= (2_y | \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) \\ \begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix} &= (m_z | 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) & \begin{pmatrix} 2_1 \\ \bar{1} \end{pmatrix} &= (2_z | 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

Naturalmente mudanças no grupo de super-espço são possíveis dependendo da escolha de orientação dos eixos. Por exemplo, $P_{\bar{1}ss}^{Pnam}$ e $P_{ss\bar{1}}^{Pcmm}$ são equivalentes.

A utilização de grupo de super-espço pode ser estendida para descrever fases comensuráveis. Neste caso as componentes do vetor de onda da modulação são racionais em relação a rede recíproca. Esta é a chamada superestrutura comensurável.

A descrição da superestrutura como estrutura modulada tem algumas vantagens. Muitos compostos apresentam transição de fase de uma estrutura modulada incomensurável para uma fase comensurável e a superestrutura não é muito diferente da incomensurável. A descrição da superestrutura em termos do grupo de super-espço quadridimensional pode ser mais simples do que usando o grupo espacial tridimensional.

3.5. Passos para obtenção do Grupo de super-espço

Como foi discutido nas seções anteriores, o diagrama de difração das estruturas moduladas possui reflexões satélites e principais. O grupo de super-espço destas estruturas pode ser obtido analisando este conjunto de reflexões. A seguir serão descritos os passos para se determinar o grupo de super-espço de um cristal, restrito ao caso de modulação unidimensional por questão de simplificação.

- (1) O **primeiro passo** é determinar o grupo de Laue a partir do diagrama de reflexões. Ele é o grupo de ponto em três dimensões que transforma toda reflexão em outra de igual intensidade.

(2) O **segundo passo** consiste em escolher uma base de acordo com as convenções da Tabela Internacional de Cristalografia, volume A [26], e caracterizar o vetor de modulação.

Como discutido anteriormente, as reflexões principais são indexadas por $hkl0$ e as satélites por $hkml$. O vetor do espaço recíproco que indexa as reflexões é dado por:
 $\mathbf{H} = ha^* + kb^* + lc^* + m\mathbf{q}$.

(3) No **terceiro passo** se determina o grupo de simetria da estrutura média a partir das reflexões principais.

O grupo espacial da estrutura média é, na maioria das vezes, o grupo de simetria da fase de temperatura mais alta, imediatamente antes de sofrer a transição. Isto ajuda na escolha da estrutura de base e também dá uma boa indicação de como as reflexões satélites surgem a partir das reflexões principais na transição de fase.

(4) O **Quarto passo** é a identificação da rede de Bravais de dimensões $(3 + 1)$, super-rede de dimensão 4.

Os primeiros três passos estabelecem \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* , a classe tridimensional de Bravais e $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \beta \mathbf{b}^* + \gamma \mathbf{c}^*$. Observar as possíveis condições de centragem para as reflexões pode ser usado para determinar a classe de Bravais em $(3 + 1)$ dimensões.

(5) **Quinto passo**: listar todos os grupos de pontos compatíveis com as classes internas de Bravais, as componentes do vetor de modulação \mathbf{q} em relação à base convencional desta classe e as extinções gerais observadas.

(6) O **Sexto passo** consiste em encontrar o grupo de super-espaço compatível com os resultados prévios e com as condições de extinções especiais observadas no diagrama de difração.

Seguindo os passos listados, é possível determinar um (ou mais) possível grupo de super-espaço entre os listados na Tabela Internacional de Cristalografia, volume C [26].

4. DETALHES EXPERIMENTAIS

4.1. Obtenção das Amostras

Cristais de $LiKSO_4$ são facilmente obtidos pelo método de cristalização por evaporação lenta de uma solução aquosa à temperatura constante de 40°C. Com este método, relativamente simples, é possível obter cristais de boa qualidade ótica e 50% destes são classificados como monocristais, no refinamento à temperatura ambiente incluído razões de geminação. São obtidos facilmente e também é possível controlar o tamanho dos monocristais produzidos [31].

Para garantir uma boa qualidade dos cristais, todos os utensílios utilizados foram cuidadosamente lavados. O processo de limpeza se inicia com uma primeira lavagem com água corrente e sabão. Em seguida, colocam-se os utensílios, banhados por uma solução sulfocrômica (ácido sulfúrico e ácido crômico), em um ultra-som por 30 minutos. Depois, esta operação é repetida colocando os utensílios em um banho de água deionizada. Finalmente, eles são deixados em estufas aquecidas até valores pouco acima da temperatura de 100°C para que, quando secos, estejam prontos para utilização no crescimento.

Compostos de K_2SO_4 e $Li_2SO_4-H_2O$ foram diluídos em água deionizada, com iguais razões molares, com intuito de se obter uma solução subsaturada. As proporções foram calculadas de acordo com a solubilidade dos reagentes utilizados nesta solução conforme os dados na Tabela 4.1 a seguir. Essa mistura foi colocada num agitador magnético até se obter uma solução homogênea, com aspecto transparente. Após filtragem da solução subsaturada, fez-se a medida do pH. Foram sistematizados crescimentos com diferentes

4. Detalhes Experimentais

pH's, modificados pela adição de H_2SO_4 . As soluções obtidas foram divididas em béqueres tampados com película de PVC, a qual é perfurada; o número de furos determina a taxa de evaporação. Os béqueres foram mantidos em estufas, marca KAMP, e a temperatura interna foi estabilizada em 40,0(5) C. As estufas são mantidas em salas especiais, para evitar vibrações mecânicas externas. Os cristais de morfologia e tamanho desejado foram obtidos com pH entre 3 e 4.

Tabela 4.1- Solubilidade dos compostos

Composto	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade (g/100ml)	
$LiSO_4 - H_2O$	127,95	34,9 (25 °C)	29,1 (100 °C)
K_2SO_4	174,27	12,0 (25 °C)	24,1 (100 °C)

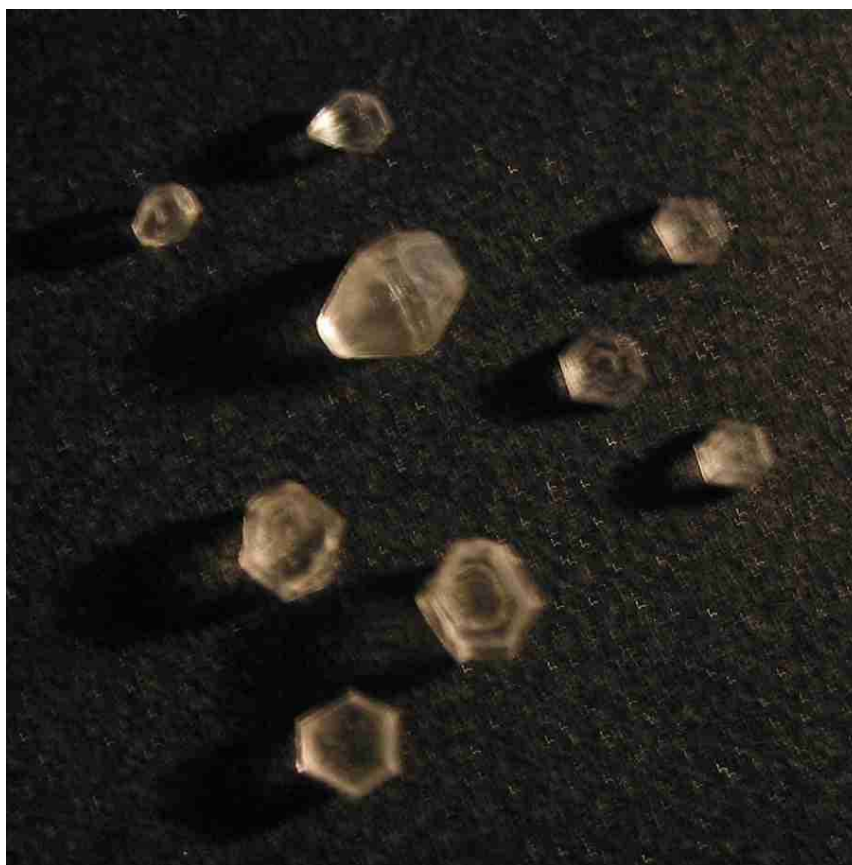


Figura 4.1. Morfologias (a) bipiramidal e (b) hexagonal de cristais de $LiKSO_4$, mais comumente obtidas para os monocristais de boa qualidade por técnica de evaporação lenta.

Assim que os cristais atingiam dimensões adequadas para as medidas de difração, eram recolhidos dos béqueres e guardados em recipiente apropriado, desprovido de umidade. A maioria dos cristais utilizados possuía dimensões de poucos décimos de milímetros, não sendo necessário clivá-los para serem analisados no difratômetro de quatro círculos. Estes cristais, quase sempre, apresentam morfologia bipiramidal ou hexagonal como representados na fotografia exibida na Figura 4.1 a seguir.

4.2. Medidas com a Técnica de Precessão

As fotos de precessão permitem visualizar planos específicos do espaço recíproco do cristal. Com estas fotos, pode-se determinar os parâmetros de rede, a simetria e, muitas vezes, o grupo de espaço para o cristal em análise [35]. Numa primeira etapa, foram obtidas fotografias de vários planos do cristal $LiKSO_4$ em diversas temperaturas nas fases I, II e III. Noutra etapa, aplicou-se pressão uniaxial em determinadas direções para estudar o comportamento estrutural do cristal sob a influência da aplicação de pressão.

As medidas foram realizadas usando uma câmera de precessão de Buerger da marca Huber modelo 205, acoplada ao equipamento gerador de raios X da marca Rigaku, modelo Geigerflex 2037. Os registros foram feitos tanto em filmes convencionais para raios X, quanto em filmes Polaroid, em cassete modelo XR-7. Foi utilizada a radiação $K\alpha$ do molibdênio ($\lambda_{K\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$), com o tubo sendo alimentado com 45 kV e 30 mA. O feixe foi filtrado com folha de nióbio. Nas medidas realizadas em temperaturas superiores à ambiente, os cristais foram aquecidos por um forno da marca Enraf Nonius (Crystal Heater FR559) acoplado à cabeça goniométrica. O aquecimento da amostra é feito por fluxo laminar de ar quente de 2,5 l/min com estabilidade de aproximadamente 1°C [32].

O uso do cassete Polaroid é muito conveniente nas situações em que se deseja obter fotografias rápidas. Enquanto usando-se filme convencional são necessárias 20 horas de exposição para obter todas as reflexões bem definidas, inclusive as mais fracas, quando se utiliza o cassete Polaroid as fotos podem ser obtidas com apenas duas horas de exposição. O cassete Polaroid foi utilizado em várias etapas deste trabalho, devido à fragilidade do

experimento, sobretudo nas situações de aplicação de pressão e em condições de altas temperaturas (~900 K). A instabilidade física da fixação das amostras, provocada pela fragilidade da cola em altas temperaturas, foi também um fator complicador em boa parte dos experimentos. Além disto, cada vez que se elevava a temperatura do cristal, uma série de fotografias era feita para corrigir o alinhamento, garantindo que estávamos medindo sempre o mesmo plano sem nenhuma distorção.

Nas etapas das medidas sem aplicação de pressão, os cristais foram colados em hastes de quartzo de 0,5 mm de espessura, usando como cola o cimento especial para altas temperaturas “Strain Gauge Adhesive”. As hastes de quartzo, que suportam altas temperaturas, foram coladas dentro de capilares de aço inoxidável de diâmetro interno de 0,5 mm que facilitam a fixação do cristal ao forno, garantindo sua estabilidade mecânica. Os cristais analisados foram escolhidos entre as amostras que apresentaram faces naturalmente bem definidas e, ao se colar o cristal, procurou-se manter a amostra de modo a facilitar o seu alinhamento para uma análise de planos cristalinos específicos.

Após a realização de medidas de pressão sem a aplicação de pressão, foram realizadas medidas em que o cristal é pressionado por hastes de quartzo. Este tipo de experimento tinha como objetivo verificar o caráter ferroelástico do cristal e certificar da existência de domínios ortorrômbicos. Para este procedimento projetamos e construímos o pressionador mecânico, com formato e dimensões adequadas à sua fixação na cabeça goniométrica do forminho, de maneira a permitir a orientação do cristal. Esta montagem é ilustrada na Figura 4.2.

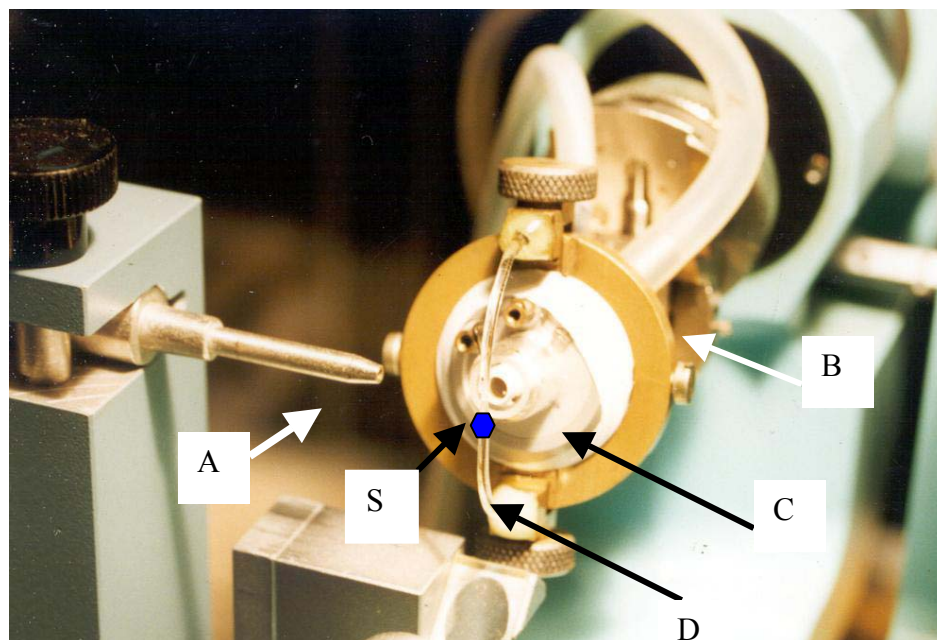


Figura 4.2. Pressionador mecânico acoplado à cabeça goniométrica com o forninho. As hastas de quartzo exercem pressão uniaxial no monocristal que é aquecido pelo fluxo de ar quente. Legendas: **A** - Saída do feixe de raios X; **B** - Goniômetro; **C** - Forninho Enraf Nonius; **D** - Hastas de quartzo do pressionador; **S** - Amostra.

O pressionador é constituído de uma base metálica que se acopla firmemente a cabeça goniométrica. Nela há duas pequenas bases deslizantes ajustáveis e opostas onde são coladas duas hastas curvas de quartzo que pressionam o cristal no centro da cabeça goniométrica. As dimensões são adequadas para que o cristal possa movimentar dentro da câmara de precessão no alinhamento e nas medidas. As extremidades das hastas devem ser finas, de faces planas e paralelas para se poder pressionar o cristal com precisão na direção desejada; além disso devem resistir a temperaturas elevadas e não afetar o diagrama de difração e por isso são constituídas de quartzo amorfo. Foi possível obter fotografias de diferentes planos do espaço recíproco do cristal quando pressionado em direções diferentes.

4.3. Selecionando Amostras

Em qualquer investigação cristalográfica, é muito importante que se tenha confiabilidade máxima na qualidade das amostras. Segundo Klapper, Hahn e Chung [10],

4. Detalhes Experimentais

os cristais de $LiKSO_4$ podem apresentar, como conseqüências do processo de crescimento, inúmeras possibilidades de geminações por meroedria, não observáveis por inspeção ótica. Qualquer estudo da Fase II, onde a geminação é decorrente intrinsecamente da transição de fase, ficará facilitado se for realizado usando uma amostra que seja seguramente monodomínio à temperatura ambiente. Após uma prévia seleção das amostras pela morfologia e qualidade ótica, vários monocristais que apresentavam boa qualidade e dimensões adequadas foram analisados à temperatura ambiente no difratômetro de quatro círculos, tendo sido realizadas coletas completas de dados de difração. Nas medidas no difratômetro de quatro círculos utilizou-se a radiação $K\alpha$ do cobre cujo comprimento de onda é 1.5417 Å. O uso desta radiação teve o objetivo de observar melhor o espaço recíproco, já que com comprimento de onda maior pode-se ampliar os detalhes. Os dados obtidos foram usados em refinamentos da estrutura nessa Fase III, empregando o programa Jana98 [33], desenvolvido no *Instituto de Física – Academy of Sciences of the Czech Republic – Praha*- especialmente para resolver e refinar estruturas moduladas comensuráveis, moduladas incomensuráveis e compostas. Os refinamentos foram feitos usando modelo de domínios de geminação e o parâmetro de controle da qualidade da amostra foi a razão entre volumes dos domínios. Foram considerados bons os cristais com volume de um dos domínios maior que 95%. Nas tabela 4.2, 4.3 e 4.4 a seguir estão mostrados resultados de refinamentos obtidos na fase de temperatura ambiente, Fase III, com uma das amostras de boa qualidade, onde o valor refinado do volume de um dos domínios foi 99,2%.

Tabela 4.2. Parâmetros da coleta de dados e do refinamento da estrutura (refinamento feito por método de mínimos quadrados em F^2); medidas realizadas em temperatura ambiente.

Grupo de espaço	$P6_3$
$a (=b), \text{Å}$	5,1439(5)
$c, \text{Å}$	8,629(2)
Volume, Å^3	197,72(7)
Z	2
F(000)	140
Intervalo de Teta ($^\circ$)	4,58 \rightarrow 29,99
Intervalo dos índices	$-15 \leq h \leq 17; -37 \leq k \leq 33; -18 \leq l \leq 19$

4. Detalhes Experimentais

Número de reflexões coletadas / únicas	655 / 612 [$R_{\text{int}} = 0,0340$]
Fator de geminação	0,992(8)
$R_{\text{obs}}, R_{\text{all}}$	0,0174; 0,0193
$wR_{2\text{obs}}, wR_{2\text{all}}$	0,045; 0,132
Goodness-of-Fit	1,30

Tabela 4.3. Coordenadas atômicas e fator de deslocamento atômico anisotrópico U_{ij}

	x	y	z	U_{11}	U_{12}	U_{13}	U_{22}	U_{23}	U_{33}
Li	1/3	2/3	0,318(3)	0,018(5)	0,009(2)	0.	0,018(5)	0.	0,018(9)
K	0	0	0	0,0229(8)	0,0114(4)	0.	0,0229(8)	0.	0,021(1)
S	1/3	2/3	0,7064(4)	0,0127(7)	0,0063(3)	0.	0,0127(7)	0.	0,013(1)
O1	1/3	2/3	0,542(3)	0,066(5)	0,033(2)	0.	0,066(5)	0.	0,018(5)
O2	0,348(2)	0,406(1)	0,762(2)	0,025(1)	0,014(1)	0,0003(2)	0,022(2)	0,011(2)	0,054(3)

Tabela 4.4. Distâncias(Å) e ângulos(°) de ligação

Li – O1	1,93(4)	O1 – Li – O2	104,6(6)
Li – O2	1,92(1)	O2 – Li – O2	113,9(6)
S – O1	1,42(3)	O1 – S – O2	109,2(5)
S – O2	1,46(1)	O2 – S – O2	109,7(5)

4.4 Varreduras em Fatias do Espaço Recíproco

Para as análises quantitativas cuidadosas, um processo minucioso de varreduras do espaço recíproco foi realizado no difratômetro de quatro círculos.

Nas primeiras medidas realizadas no difratômetro, foi estudado o comportamento das reflexões principais e das reflexões secundárias em função da temperatura. Nesta etapa, o cristal foi aquecido desde a temperatura ambiente, Fase III, até a temperatura de 960 K, na Fase I. Na Fase II, um estudo da distância da posição de centragem das reflexões secundárias em relação às reflexões principais mais próximas mostrou que as secundárias não estavam exatamente equidistantes de duas das vizinhas mais próximas e que a distância variava com a temperatura, mostrando uma possibilidade de incomensurabilidade. Um fato

curioso que surge nesta investigação é que algumas reflexões, tanto principais quanto satélites, apresentam-se muito largas ou mesmo com aparência de desdobramento de picos.

Com o objetivo de verificar em detalhe como é o perfil destas reflexões e verificar quantitativamente os desdobramentos observados, foram feitas medidas de cada reflexão, fazendo-se varreduras bidimensionais em sua vizinhança, ou seja, analisando-se “fatias” no espaço recíproco. As medidas em fatias consistem em varreduras de uma dada reflexão hkl , partindo-se de uma posição inicial $h-\delta, k-\varepsilon, l$ e indo-se para $h+\delta, k+\varepsilon, l$ com δ e ε variando independentemente em valores de 0, 0.02, 0.04, 0.06, . . . 0.14. Em torno de cada reflexão, foram medidos no mínimo 15 e no máximo 45 fatias.

As varreduras foram realizadas tanto no modo $2\theta-\omega$ quanto no modo ω . A varredura do tipo $2\theta-\omega$ é uma varredura que gira o cristal em torno do eixo ϕ de um ângulo ω e o detector de um ângulo 2θ , o que corresponde a variar a condição de detecção ao longo do vetor $\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$; ou seja, equivale a variar o módulo de \mathbf{h} mantendo-se a sua direção. Ou seja, esta varredura é feita ao longo da direção do vetor \mathbf{h} . A varredura ω mantém o detector numa mesma posição e gira somente o cristal, o que equivale a varrer o espaço recíproco numa direção perpendicular ao vetor \mathbf{h} . Das varreduras, obtêm-se para cada fatia o perfil da contagem do feixe difratado em função do ângulo. O agrupamento dos dados de diversas fatias de uma reflexão permite uma construção tridimensional da reflexão.

As medidas foram longas e delicadas, uma vez que o sistema de alta temperatura cria várias limitações no movimento da cabeça goniométrica no difratômetro. Além disso, os deslocamentos devem ser lentos, para evitar perturbação do fluxo do ar quente, vibração da haste de quartzo que segura o cristal e mesmo um descolamento do cristal.

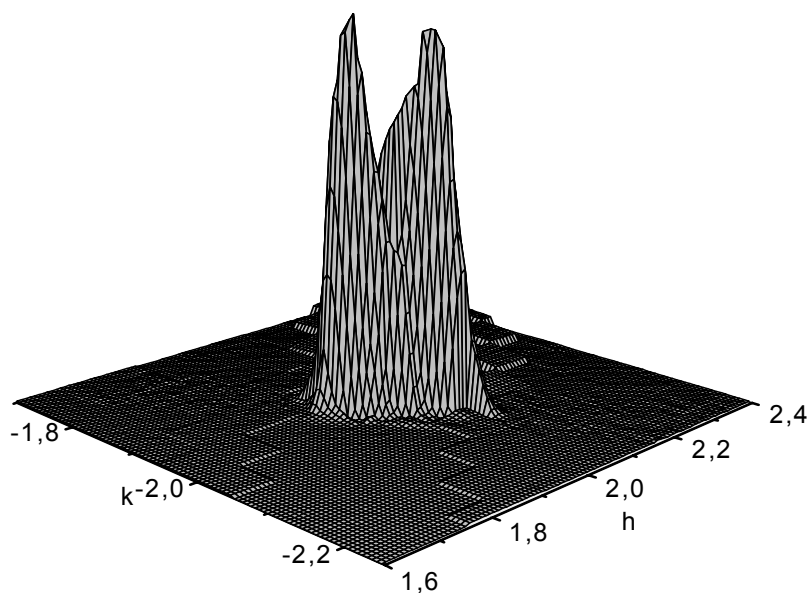


Figura 4.4. Perfil tridimensional de uma reflexão $2\bar{2}\bar{1}$ na Fase II, obtido pela varredura em fatias em $T = 773K$.

Para se poder analisar o conjunto de medidas de uma forma mais clara e limpa, elas sofreram um tratamento. Primeiro transformou-se cada conjunto de coordenadas angulares θ , ω , ϕ e χ para o correspondente conjunto de índices de Miller h , k e l . Em seguida, estas informações foram registradas em um mapa tridimensional que mostrava o perfil da reflexão no espaço recíproco; a Figura 4.4 mostra o perfil obtido para uma das reflexões analisadas.

4.5. As Técnicas Experimentais: Dificuldades e Avanços

Foi possível obter amostras de excelente qualidade ótica, e que são 50 % monodomínio à temperatura ambiente, pelo método de evaporação, com taxa lenta e o valor do pH entre 2 e 3. A técnica de precessão foi muito importante como o primeiro passo nessa investigação. Várias dificuldades foram encontradas no alinhamento das amostras e na obtenção das fotos de planos superiores do cristal. Estas dificuldades foram causadas

pelas limitações no movimento do goniômetro, geradas quando o forno e o pressionador foram acoplados nele. Entretanto, este experimento permitiu examinar o caráter ferroelástico do cristal, verificar a existência de domínios e visualizar reflexões secundárias na Fase II para planos superiores ao de $l = 0$. A cola usada para segurar os cristais às hastes de quartzo suportou bem o aquecimento, mas como a quantidade era mínima, muitas vezes o cristal se desprendia devido ao seu constante movimento. A cola e as hastes foram previamente testadas para evitar que afetassem o padrão de difração.

Depois de uma longa investida utilizando medidas de difração pelo método de precessão e uma série de varreduras convencionais de reflexões usando o difratômetro de 4 círculos, viu-se a necessidade de uma análise mais cuidadosa do espaço recíproco e a necessidade de se usar monocristais de excelente qualidade, selecionados entre 15 amostras que apresentavam boa qualidade ótica. As amostras utilizadas na etapa de mapeamento do espaço recíproco foram aquelas que apresentaram fator de geminação superior a 95%. Com este conjunto de reflexões medidas e mapeadas em várias temperaturas pôde-se entender melhor a estrutura do cristal na Fase II e propor um modelo que será descrito no capítulo seguinte. Estes resultados foram publicados recentemente [20].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modelo Ortorrômico - Medidas de Precessão

O cristal de $LiKSO_4$, conforme citamos no capítulo introdutório, apresenta resultados controversos na descrição da fase II. No capítulo anterior foram descritos os processos e as informações buscadas ao se realizar os experimentos pela técnica de precessão. Os objetivos centrais daqueles experimentos foram de caracterizar bem a Fase II do ponto de vista da existência de domínios, de sua simetria e, em particular, de se verificar a possibilidade de se determinar com clareza a existência ou não de modulação na estrutura desta fase.

A primeira descrição para a Fase II que se encontra na literatura considera uma simetria hexagonal com célula quadruplicada quando comparada à Fase III [2], ou seja, os parâmetros de rede passam a ser $a_i^{II} = 2 a_i^{III}$ e $c^{II} = c^{III}$. Posteriormente, por meio de estudos ópticos, alguns autores tornaram evidente a existência de três tipos de paredes de domínios [34]. Pimenta *et al.* [14] mostraram que esta fase deve ter simetria menor que a hexagonal, devido à anisotropia observada em propagação de ondas longitudinais acústicas em direções que seriam equivalentes nesta simetria. Sankaran *et al.* reinterpretaram esta fase como sendo de simetria ortorrômica, com grupo de espaço Pmcn [13]. Eles descreveram a estrutura como composta de três domínios ferroelásticos equivalentes, orientados de um ângulo de 120° um em relação ao outro, e com célula unitária contendo $Z = 4$ unidades de $LiKSO_4$.

Os cristais $LiKSO_4$ foram estudados em várias temperaturas, desde ambiente (Fase III) até $T = 960$ K (Fase I). Nas fotografias obtidas pela técnica de precessão à temperatura ambiente, não há diferença significativa entre os planos recíprocos com $l = 0$ e $l = 1$; os pontos de difração estão distribuídos com geometria hexagonal e o distanciamento entre pontos vizinhos é o mesmo em um plano e no outro. Ou seja, o plano superior ($h k 1$) não traz nenhuma informação nova no que diz respeito aos parâmetros de rede.

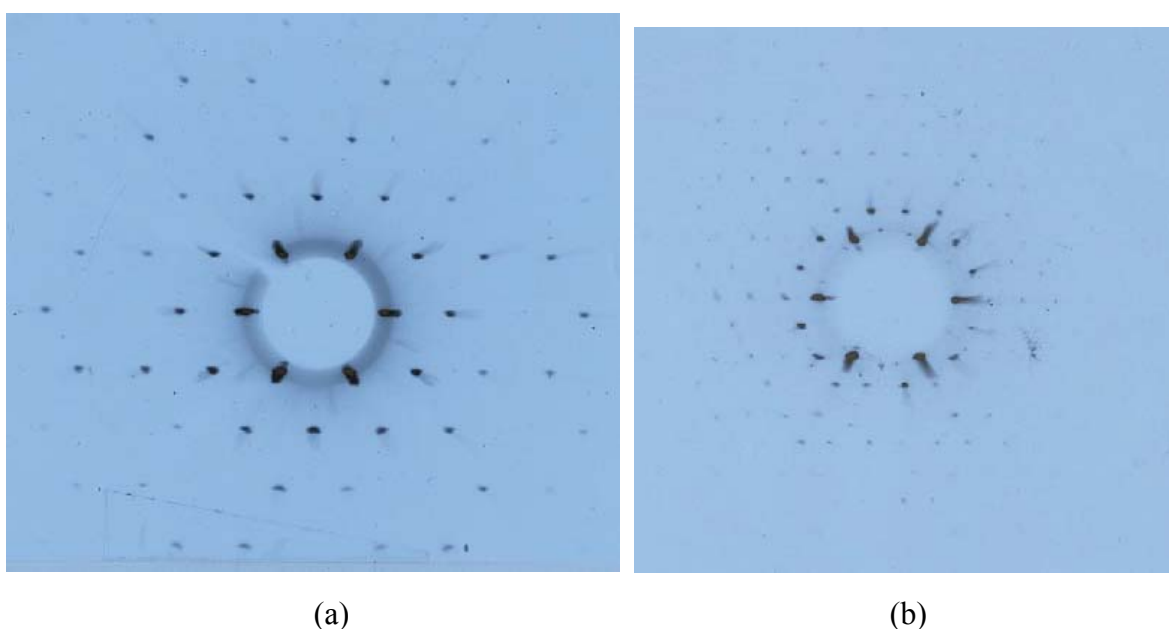


Figura. 5.1. Resultados de fotografias obtidas pela técnica de precessão na fase II: o plano $l = 0$, parte (a), é semelhante ao da Fase III mas no plano $l = 1$, parte (b), observa-se uma maior densidade de pontos podendo ser atribuída a uma superestrutura.

Já nas fotos obtidas em $T = 730(2)$ K, enquanto o plano $l = 0$ tem aspecto muito semelhante a esse mesmo plano observado à temperatura ambiente (Figura 5.1-a), no plano ($h k 1$) pode-se observar um conjunto extra de pontos distribuídos com mesma simetria, porém os hexágonos são quatro vezes menores (Figura 5.1-b). Estes resultados podem levar a se pensar que esta fase é uma superestrutura hexagonal da fase III, como foi proposto por Li [2]. Entretanto, a análise das ausências sistemáticas observadas no conjunto de reflexões

hkl não leva a uma proposta aceitável para o grupo de espaço que descreveria esta fase, supondo-se uma simetria hexagonal.

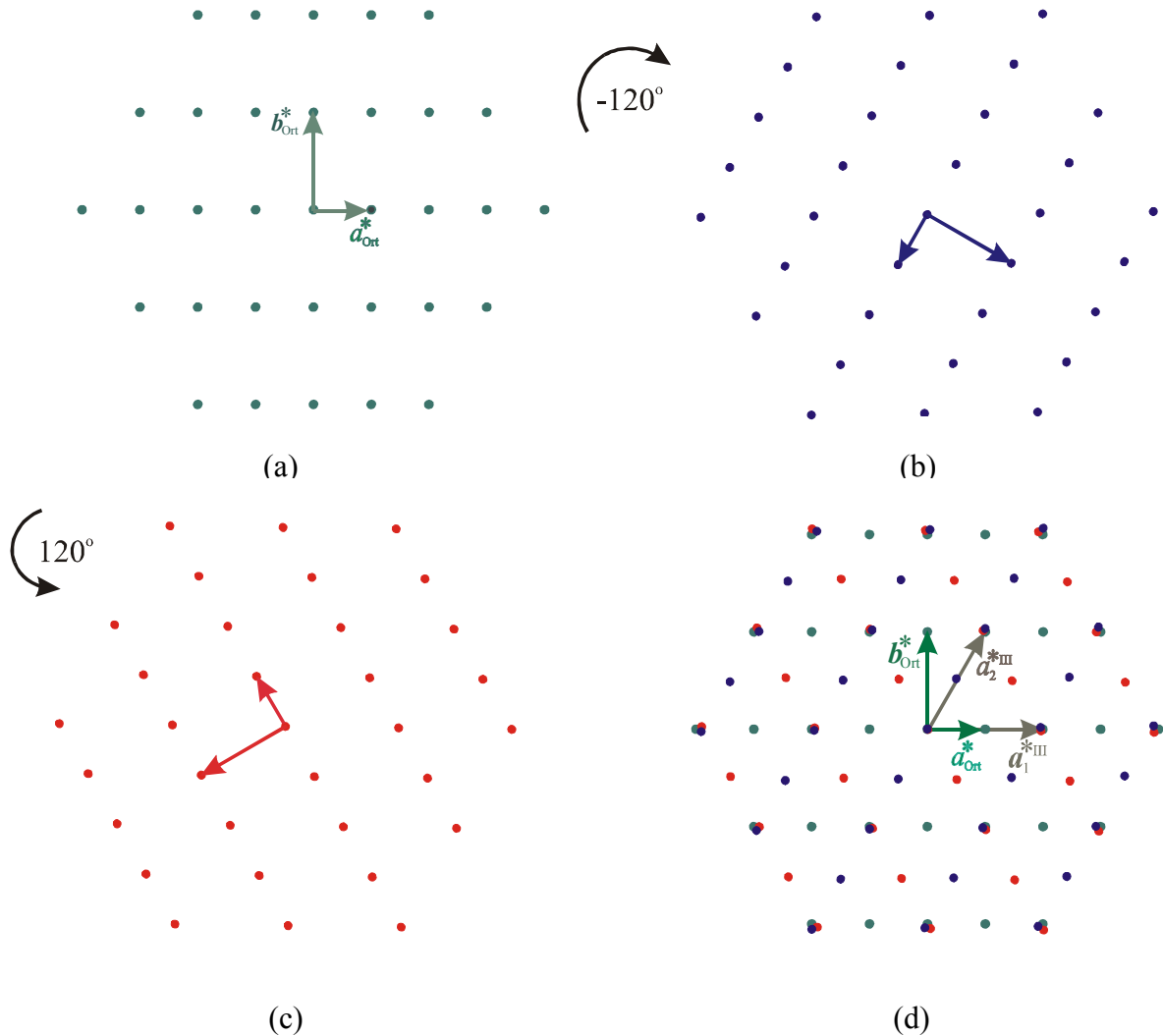


Figura. 5.2. Um dos domínios ortorrômnicos (a) permite gerar outros dois (b) e (c), através de rotações de 120° . A superposição desses três domínios faz aparecer uma distribuição de pontos (d) que apresenta uma simetria pseudo-hexagonal no plano $l=1$.

Considerando o modelo de domínios ortorrômnicos [13] em que a pseudo-simetria hexagonal pode ser escrita por três malhas ortorrômnicas giradas de 120° uma em relação à outra, cada malha ortorrômnica está relacionada à malha hexagonal da Fase III. A relação entre os eixos recíprocos nos sistemas hexagonal e ortorrômnico é mostrada na Figura 5.2-d; analiticamente tem-se:

$$2 \mathbf{a}_{\text{ort}}^* = \mathbf{a}_1^{*\text{III}},$$

$$2 \mathbf{b}_{\text{ort}}^* = 2 \mathbf{a}_2^{*\text{III}} - \mathbf{a}_1^{*\text{III}} \quad \text{e} \quad \mathbf{c}_{\text{ort}}^* = \mathbf{c}^{*\text{III}}$$

As fotografias obtidas do espaço recíproco deste cristal, na Fase II, não permitiram nenhuma regra de extinção compatível com a simetria hexagonal. Quando se considera uma simetria ortorrômbica e leva-se em conta o conjunto completo de reflexões, as regras de extinção sistemática observadas nestas fotografias são:

para reflexões $h_{\text{ort}} k_{\text{ort}} 0$ tem-se extinção para $h_{\text{ort}} + k_{\text{ort}} = 2n + 1$;

para reflexões $0 k_{\text{ort}} l_{\text{ort}}$ tem-se extinção para $l_{\text{ort}} = 2n + 1$.

Tais condições levam à opção de grupo de espaço centrossimétrico $Pcmn$ (equivalente ao $Pmcn$ de Sakaran). A figura 5.2 mostra 3 malhas ortorrômbicas (a), (b) e (c) giradas de 120° , uma em relação à outra; na parte (d) da figura é mostrada a superposição das 3 malhas, em verde estão representados os vetores recíprocos da malha ortorrômbica $\mathbf{a}_{\text{ort}}^*$ e $\mathbf{b}_{\text{ort}}^*$ e em marrom os vetores hexagonais recíprocos $\mathbf{a}_1^{*\text{III}}$ e $\mathbf{a}_2^{*\text{III}}$ da Fase III. O plano $l = 0$ seria representado apenas pelos pontos triplos que contêm a contribuição dos três domínios.

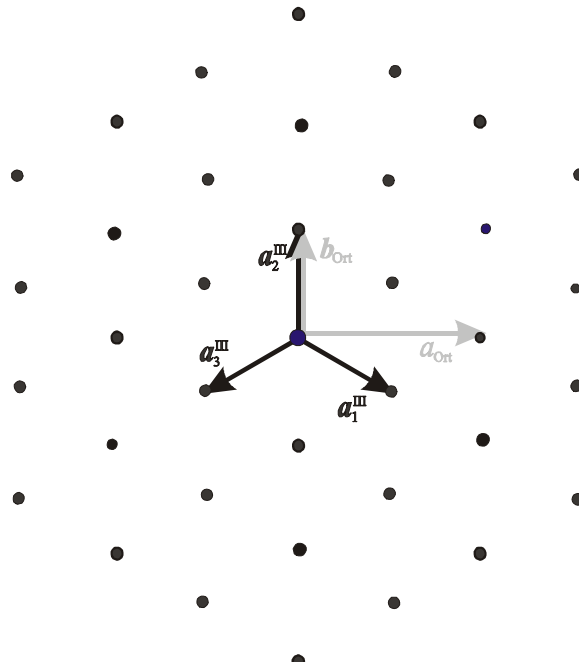


Figura 5.3 Diagrama representativo dos eixos no espaço direto, nos sistemas hexagonal na Fase III, em preto e ortorrômbico na Fase II, em cinza.

No espaço direto os eixos são representados na figura 5.3 e se relacionam da seguinte forma:

$$\mathbf{a}_{\text{ort}} = 2 \mathbf{a}_1^{\text{III}} + \mathbf{a}_2^{\text{III}},$$

$$\mathbf{b}_{\text{ort}} = \mathbf{a}_2^{\text{III}} \quad \text{e}$$

$$\mathbf{c}_{\text{ort}} = \mathbf{c}^{\text{III}}$$

5.2 Precessão sob Pressão Uniaxial – Inibição de Domínios

Um estudo de difração de monocristais realizado no difratômetro de quatro círculos mostrou que, além de surgirem novas reflexões na Fase II, algumas delas que na fase anterior eram estreitas e intensas, sofrem um alargamento no seu perfil e redução na intensidade. Muitas reflexões se apresentavam duplicadas ou triplicadas reforçando a suspeita de que nelas há a contribuição de mais de um domínio cristalográfico. A averiguação desta suspeita necessitou de uma investigação mais detalhada destas reflexões. Assim, considerando-se a idéia de ser a Fase II composta por domínios ferroelásticos, optamos por realizar um experimento aplicando uma pressão mecânica externa no cristal, conforme foi descrito no capítulo anterior.

As direções de aplicação da força são mostradas na Figura 5.4. O eixo z do sistema ortogonal usado para descrever o experimento coincide com o eixo axial hexagonal; o eixo x é perpendicular ao eixo z e paralelo a uma face natural do cristal. Cada face natural é perpendicular a um dos três eixos equivalentes \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ou \mathbf{a}_3 , que à temperatura ambiente descrevem a simetria do cristal no sistema hexagonal. Assim, o eixo x é perpendicular a uma das duas direções dos eixos hexagonais do plano basal. O eixo y é perpendicular aos eixos x e z e também a uma das faces naturais do cristal. Considerando uma célula unitária ortorrômbica, as direções dos eixos ortorrômbicos \mathbf{a} e \mathbf{b} coincidem com os eixos x e y , respectivamente.

Nesta etapa, todas as medidas foram realizadas em $T = 730(1)$ K.

Foram obtidas várias fotografias de precessão dos planos recíprocos $(h k 0)$ e $(h k 1)$ com pressões uniaxiais nas direções perpendiculares a face natural do cristal ou paralelo a uma face natural do cristal, conforme esquematizado nas figuras 5.4 (a) e 5.4 (b), respectivamente. Também foram realizadas fotos com aplicação de pressão na direção do eixo axial, sendo analisados os planos $(h 0 l)$ e $(0 k l)$. Estas fotos não apresentaram nenhuma modificação e não contribuíram para nenhuma conclusão importante.

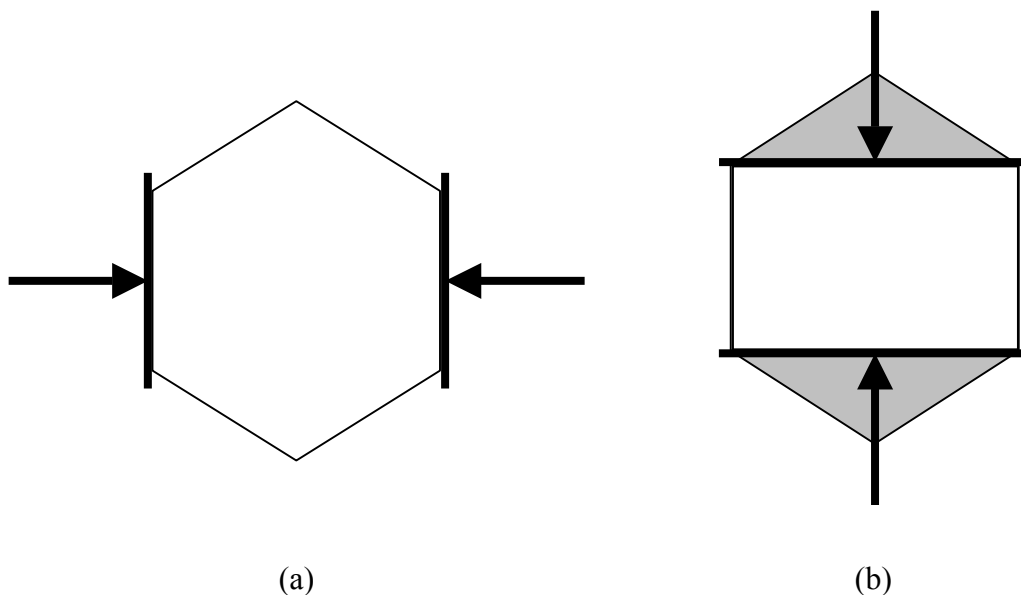
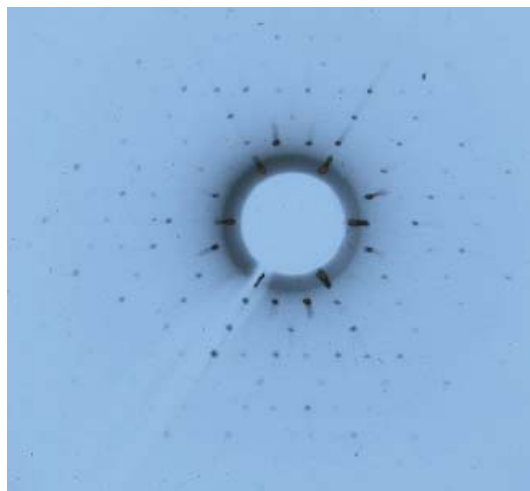
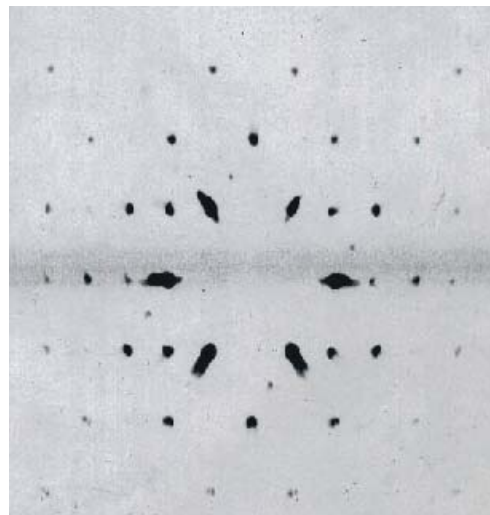


Figura 5.4. Representação dos eixos ortogonais usados na descrição do experimento de aplicação de pressão segundo a direção perpendicular a face natural do cristal em (a) e na direção paralela a face (b). A parte em cinza na figura (b) foi eliminada por corte e polimento para facilitar a aplicação de pressão.

Na figura 5.5 são apresentados os resultados obtidos nas fotografias com medidas de precessão sob pressão uniaxial. Nestas fotos pode ser observado que a inibição é diferenciada.



(a)



(b)

Figura 5.5 – Resultado da medida de precessão do plano $hk1$ na Fase II, sob aplicação da força: (a) na direção perpendicular a face natural do cristal ocorrendo a inibição de um domínio em relação à figura 5.2-b e (b) na direção paralela a uma face natural do cristal com inibição em dois domínios

Obs. A foto mostrada em (b) foi produzida com o filme Polaroid devido à instabilidade termo-mecânica do sistema nessa situação.

O diagrama mostrado na figura 5.6 representa esquematicamente os resultados obtidos. Podemos observar que a aplicação da pressão na direção perpendicular a face natural do cristal produz a inibição de apenas um dos domínios cristalográficos, o domínio **1** representado em verde na Figura 5.6-a; por outro lado, a pressão aplicada na direção paralelamente a face natural do cristal, pode produzir um estado de monodomínio ortorrômbico. A Figura 5.6-b mostra, inibindo os domínios **2** e **3**, vermelho e azul, restando apenas o verde.

Podemos explicar esta inibição diferenciada analisando a direção da aplicação da força em relação aos vetores \mathbf{a}_i^* Ort de cada domínio ortorrômbico que estão representados na Figura 5.2. Em uma dada situação de aplicação da força, são inibidos domínios que têm vetor \mathbf{a}_i^* com uma componente na direção desta força. Quando se aplica pressão na direção

paralela a face natural do cristal, preferencialmente o domínio **1** é inibido, pois este domínio é que tem componente ortorrômbica $\mathbf{a}^*_{\text{ort}}^{(1)}$ paralela a esta direção a aplicação de pressão. Por outro lado, quando se aplica força na direção paralelamente a face natural do cristal, o domínio que foi inibido na situação anterior agora permanece inalterado, por ter sua componente \mathbf{a}^*_1 perpendicular à direção da pressão; os outros domínios **2** e **3**, representados pelas cores vermelha e azul, que têm componentes dos vetores $\mathbf{a}^*_{\text{ort}}^{(2)}$ e $\mathbf{a}^*_{\text{ort}}^{(3)}$ na direção da força, sofrem inibição. Estas situações estão ilustradas na figura 5.6 e o resultado real obtido com fotos de precessão é apresentado na figura 5.5.

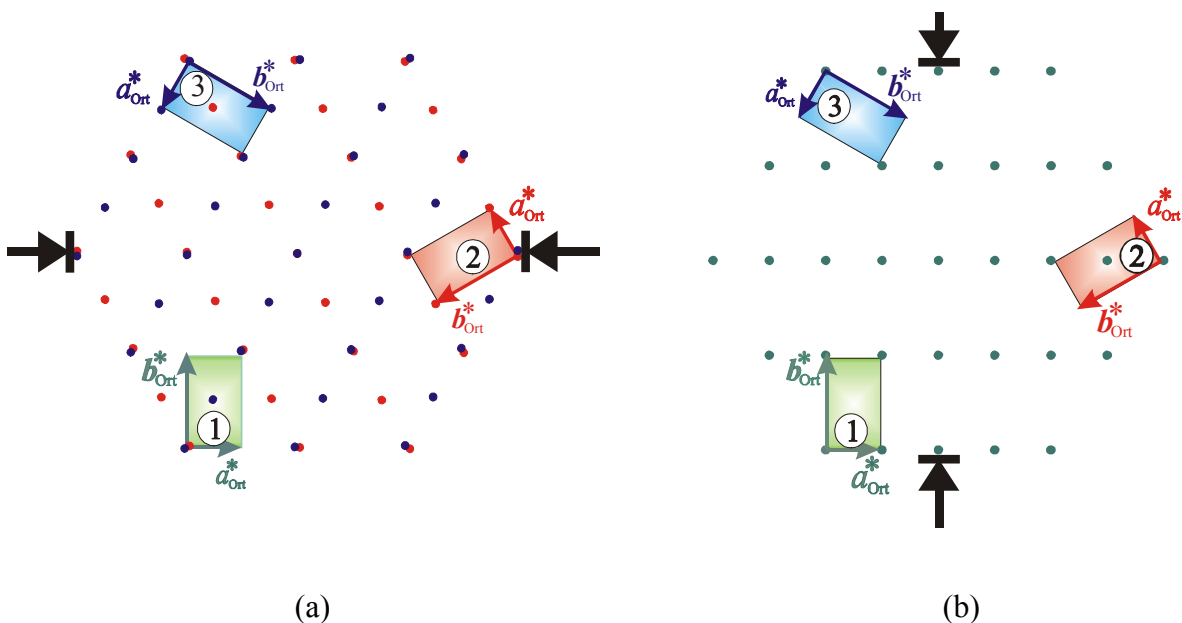


Figura 5.6. Diagrama representativo das fotografias de precessão observado para planos $(h k l)$ do LiKSO_4 na Fase II sob pressão uniaxial. (a) Quando se aplica força na direção y um conjunto de satélites desaparece, permanecendo os outros dois (círculos vermelho e azul). (b) Aplicando força ao longo da direção x, dois conjuntos de satélites têm sua intensidade reduzida drasticamente; os círculos verdes representam os satélites que não são afetados por esta pressão.

Assim sendo, os resultados obtidos confirmam que, na fase compreendida entre 708 K e 936 K, o cristal é composto pela superposição de domínios ferroelásticos ortorrômbicos orientados a 120°C um em relação ao outro; a ferroelasticidade acontece na direção do eixo \mathbf{a} . A aplicação de pressão uniaxial causa a inibição de domínios ferroelásticos que tenham componente \mathbf{a}^*_i ortorrômbicos na direção em que está sendo aplicada a pressão.

Para o esclarecimento a respeito do caráter incomensurável da estrutura nesta fase, foi necessário um estudo mais detalhado e mais preciso das reflexões. Este assunto é abordado na próxima seção.

5.3 Reflexões que surgem na Fase II

Nesta etapa do trabalho realizamos um estudo detalhado do espaço recíproco do cristal $LiKSO_4$ no intervalo de temperatura correspondente à Fase II sem aplicar pressão. O alargamento observado em algumas reflexões, ao transitar da Fase III para Fase II, foi cuidadosamente examinado por meio de varreduras de perfis bidimensionais num difratômetro de quatro círculos. Um conjunto de dados obtido em diferentes modos de varreduras permitiu um detalhado mapa, contendo informações sobre as reflexões principais – as que já existiam na fase III – e das secundárias – as novas que surgem na Fase II.

Para investigar a existência de desdobramentos e como eles se dão, implementamos um método de estudo do espaço recíproco em que um conjunto de medidas de uma única reflexão permitisse uma construção espacial de seu perfil (ver descrição na seção 4.4-a). Reflexões que em observações iniciais apresentavam indícios de desdobramento foram alvo de nossa investigação; em alguns casos, reflexões equivalentes por simetria também foram consideradas. Também focalizamos a nossa atenção nas reflexões que surgem na fase intermediária para podermos analisar se elas eram de fato únicas ou se eram constituídas pela superposição de mais de uma.

Os conjuntos de dados contendo posição angular com respectiva intensidade para várias fatias permitiram uma posterior reconstrução espacial do perfil das reflexões. O mapa da Figura 5.7 mostra a projeção bidimensional no plano $(h k l)$, de um conjunto de reflexões obtidas por esse processo. Neste mapa os pontinhos pretos pequenos são localização de possíveis reflexões não mapeadas.

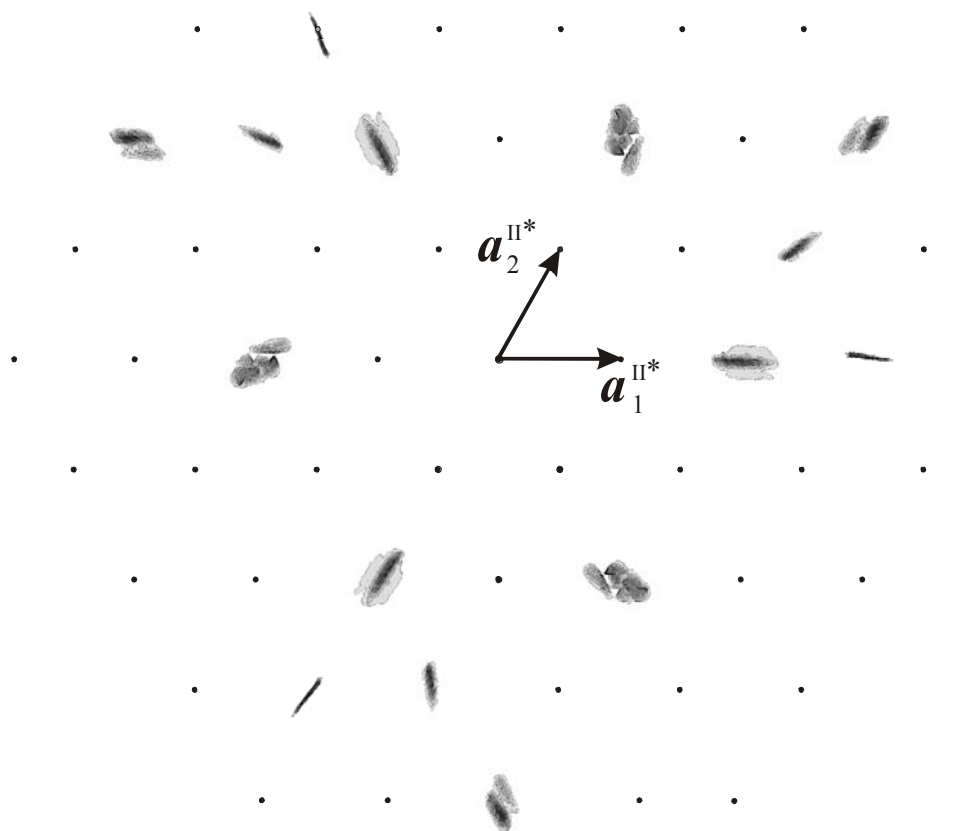


Figura 5.7 Mapa do plano hkl na Fase II. Reflexões mapeadas pelo processo de varredura discutido na seção 4.4, a uma temperatura de 793K. Pode-se ver que as reflexões principais (h e k pares) são claramente alargadas e enquanto as reflexões secundárias (h e/ou k ímpares) têm um perfil mais estreito. Os pontinhos pretos representam posições de outras possíveis reflexões,

Na fase intermediária, Fase II, nos planos (hkl) com $l \neq 0$ surge um grande número de reflexões, como foi observado nas fotos de precessão, as quais chamamos de secundárias; tais reflexões situam-se entre duas que já existiam à temperatura ambiente. Uma nova indexação das reflexões foi feita conforme descrito na seção 4.4. Para a coleta de dados na Fase II, considerou-se a simetria hexagonal da Fase III, fazendo-se uma transformação em uma supercélula unitária quadruplicada com $a^{\text{II}} = 2a^{\text{III}}$, $b^{\text{II}} = 2b^{\text{III}}$ e $c^{\text{II}} = c^{\text{III}}$. Isto foi necessário para estudar as reflexões secundárias, que na base anterior teriam índices semi-inteiros, já que o programa de controle do difratômetro trabalha somente com índices inteiros. Ou seja, as reflexões principais nesta nova supercélula são

aquelas que já existiam na Fase III e agora possuem somente índices h e k pares, enquanto as secundárias, que surgem na Fase II, possuem h e/ou k ímpares. As reflexões principais são intensas e estreitas antes de ocorrer a transição da Fase III para Fase II e tornam-se largas e menos intensas acima da transição.

5.3-a. Reflexões Principais

Varreduras cuidadosas do perfil de reflexões principais $0\bar{2}\bar{1}$, 221 , 201 e $2\bar{2}\bar{1}$ deixam evidente a existência de desdobramento. A figura 5.8 mostra uma projeção do perfil tridimensional obtido para a reflexão $2\bar{2}\bar{1}$ em $T = 793\text{K}$; nela pode ser observado que tais reflexões aparecem compostas por três picos, correspondendo à superposição de três domínios. Ao transitar para a Fase II, o cristal deixa de ter simetria hexagonal, havendo uma distorção da rede com a formação de três domínios ortorrômnicos orientados de maneira a apresentar uma estrutura pseudo-hexagonal; a distorção causa a triplicação das reflexões, como mostrado em projeção na Figura 5.8.

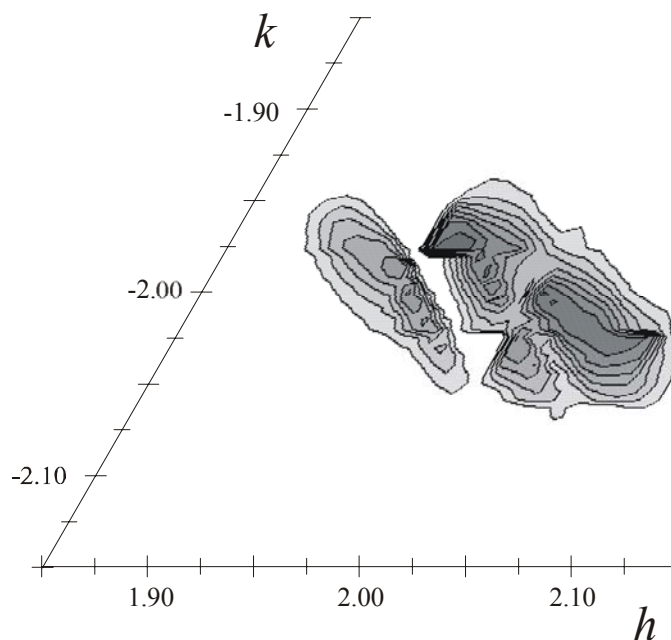


Figura 5.8. Projeção no plano $a^* \times b^*$ da reflexão principal $2\bar{2}\bar{1}$ na Fase II à temperatura de 793 K ; tons mais escuros indicam maior intensidade. O mapa construído evidencia a triplicação da reflexão, caracterizando os três domínios presentes nesta fase.

O processo de varredura foi repetido para várias reflexões em várias temperaturas. Um ajuste dos perfis de algumas reflexões usando funções Lorentzianas foi feito, considerando a contribuição de três domínios (Figura 5.9). A separação média das posições dos picos obtidas no ajuste varia com a temperatura: quando a temperatura aumenta, a distância entre os picos diminui. Na transição para a Fase I, de alta temperatura, a separação vai a zero (os três picos convergem para um único) quando, então, passa a haver um único domínio hexagonal.

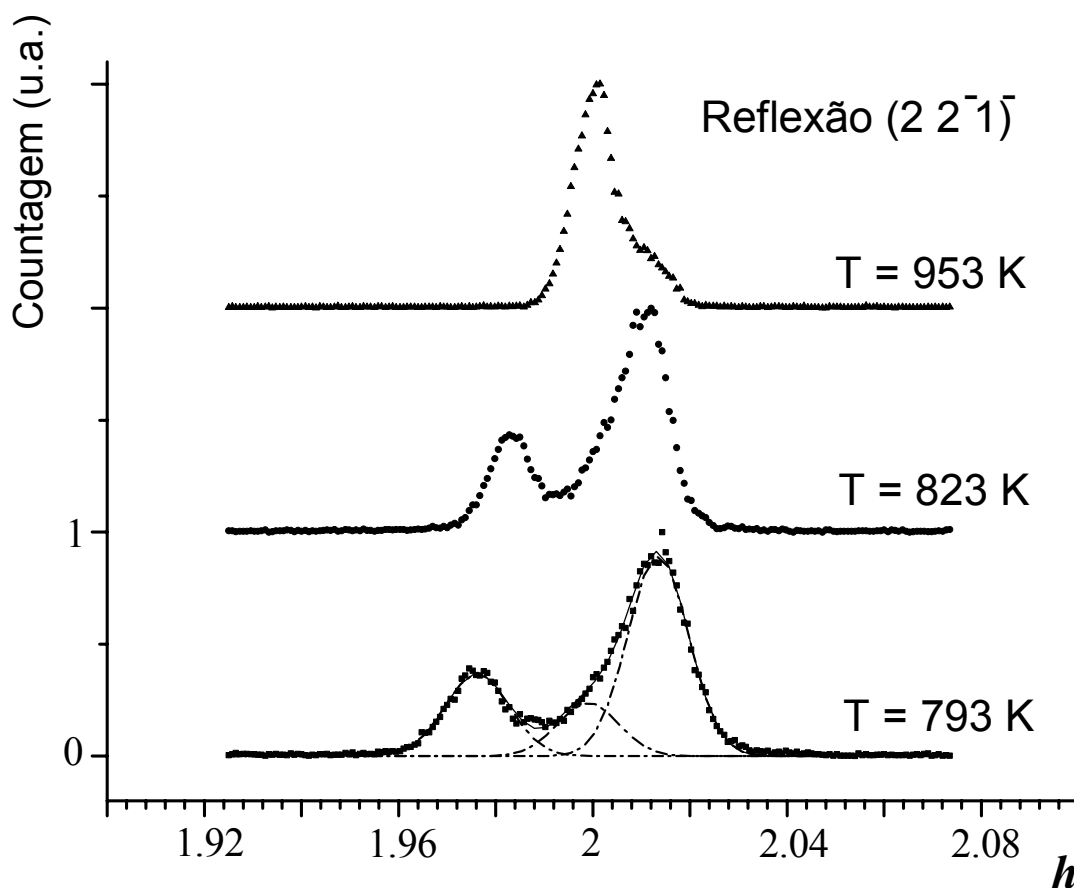


Figura 5.9 Ajuste com três picos para uma reflexão principal $h\ k\ l$ em função da temperatura.

Tomando-se como parâmetro de ordem η a separação média entre os picos, foi feito um ajuste desta grandeza em função da temperatura; o resultado é mostrado na Figura 5.10. Foi usada a equação clássica de transição de fase de Landau, $\eta = A(T_c - T)^\beta$, tendo sido obtido um valor para o expoente crítico $\beta \approx 0,5$ e a temperatura crítica $T_c \approx 943$ K.

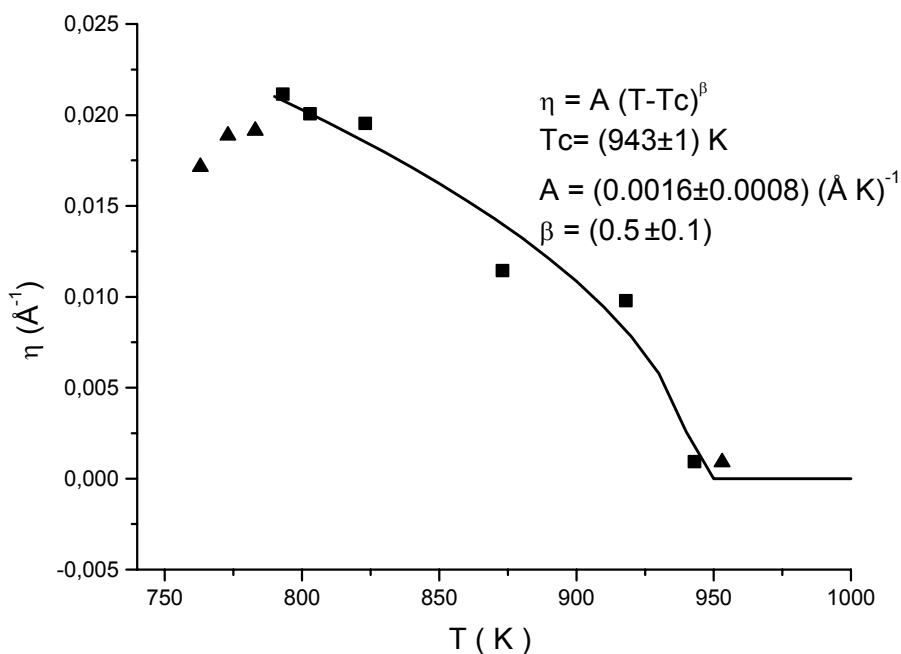


Figura 5.10 Ajuste da distância média entre os três picos de um conjunto reflexões principais $h k l$, em função da temperatura, pela função η ($\eta = A(T_c - T)^\beta$).

As reflexões com índices h e/ou k não nulos, ou seja, as que possuem componentes no plano basal, apresentam desdobramentos tanto em varreduras paralelas quanto perpendiculares ao vetor \mathbf{h} (varreduras 2θ - θ e ω respectivamente). Quando o cristal sofre uma deformação ferroelástica no plano basal, os eixos recíprocos \mathbf{a}^* e \mathbf{b}^* exibirão uma triplicação e o perfil destas reflexões passa a aparecer triplicado.

Para verificar se na transição os domínios têm os eixos \mathbf{c}^* paralelos entre si e, portanto, perpendiculares ao plano de base $\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*$, foram analisadas reflexões sem componente no plano basal. Reflexões com índices h e k ambos nulos, como no caso da reflexão 004, foram varridas com o mesmo procedimento e não apresentaram nenhum

desdobramento (ver Figura 5.11). Isto indica que não há nenhuma modificação de orientação do eixo c^* , que se mantém perpendicular ao plano de base, eliminando a possibilidade de simetria monoclinica para esta fase.

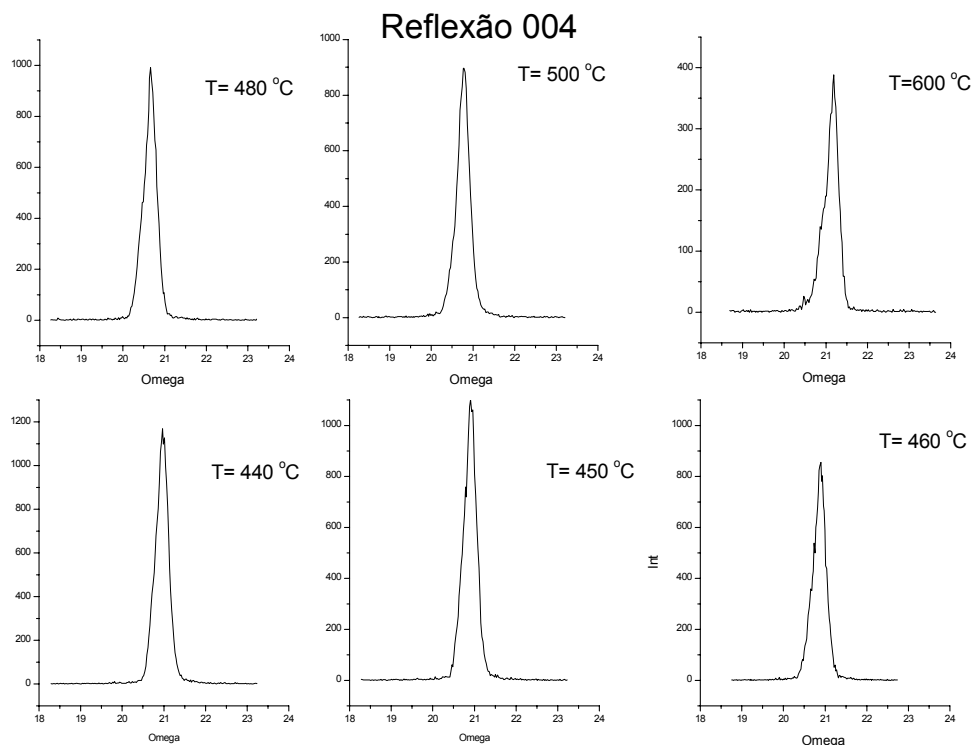


Figura 5.11. Gráfico de perfil da reflexão 0 0 4 em várias temperaturas, numa varredura ω - 2θ . Não se observa desdobramento quando a varredura é feita perpendicular ao eixo c^* , evidenciando que esta fase não pode ser monoclinica.

5.3-b. Reflexões Secundárias

As reflexões secundárias também foram estudadas por meio de varreduras em fatias do espaço recíproco. A construção do perfil destas reflexões permitiu verificar em detalhes que elas também não são compostas por um único pico, como constatado na Figura 5.7. O alargamento observado para as reflexões principais é maior que para as secundárias devido ao fato de que as reflexões principais contêm a contribuição dos três domínios e nas secundárias existe contribuição de apenas um domínio. Na figura se observa ainda que o

desdobramento apresentado pelas reflexões secundárias se dá na direção do vetor $\mathbf{a}_1^{\text{II}*}$ do seu respectivo domínio (coincidente com $\mathbf{a}^*_{\text{ort}}$ conforme será explicado na Figura 5.14-b); não há desdobramento na direção perpendicular a $\mathbf{a}_1^{\text{II}*}$ (coincidente com $\mathbf{b}^*_{\text{ort}}$).

No gráfico da Figura 5.12-a pode-se observar o perfil tridimensional de uma reflexão secundária com a evidência de que ela é composta por dois picos. A Figura 5.12-b mostra um ajuste com duas curvas lorentzianas, onde pode ser observada a separação Δ entre os centros de cada pico.

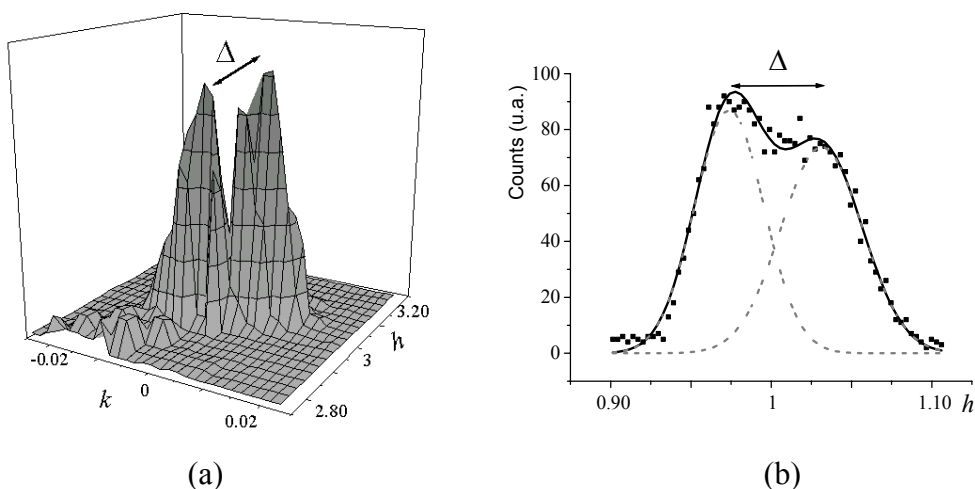


Figura 5.12. (a). Perfil tridimensional da reflexão secundária $30\bar{1}$. (b). Gráfico bidimensional contendo ajuste por meio de curvas Lorentzianas separadas por Δ .

Um estudo dos perfis de algumas reflexões em diferentes temperaturas mostrou a dependência termotrópica da intensidade de cada satélite e da separação Δ entre dois satélites adjacentes. Estes resultados estão mostrados na Figura 5.13. O fato de que a separação entre os picos varia com a temperatura é uma característica de estruturas moduladas incomensuráveis. Além disto, a sua intensidade relativa decresce quando a temperatura aumenta, o que corresponde a uma dependência da amplitude de modulação com a temperatura. Ou seja, a amplitude de modulação vai diminuindo quando a temperatura aumenta até que, acima da transição para a Fase I, não há mais reflexões secundárias.

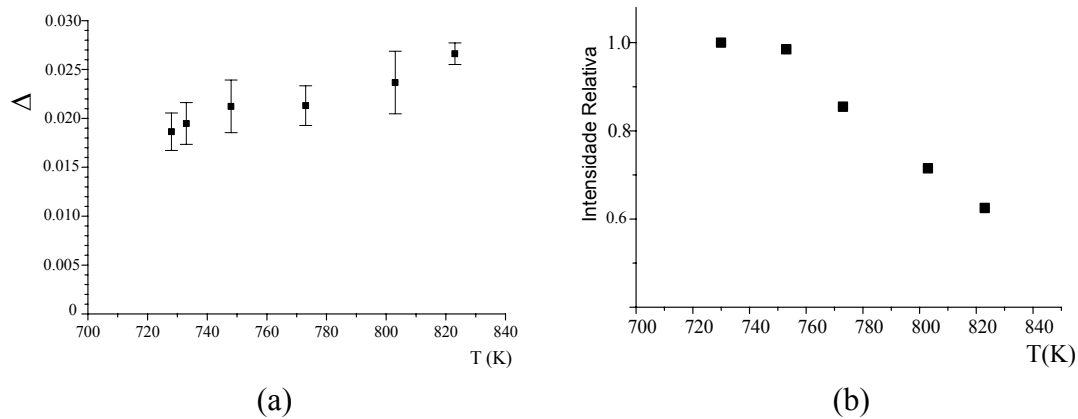


Figura 5.13. (a) Separação Δ entre o centro de dois satélites adjacentes. (b) Variação da intensidade relativa de satélites em função da temperatura.

Na Figura 5.14 está representado o plano $(h k 1)$ em duas situações correspondentes a dois modelos para a estrutura de domínios da Fase II. Para a construção desta figura foi incluída a distorção ferroelástica que ocorre em cada domínio, devido ao fato de que $\mathbf{b}^*_{\text{ort}} \neq \sqrt{3} \mathbf{a}^*_{\text{ort}}$. Um dos modelos, parte (a), propõe domínios ortorrômnicos comensuráveis e, conseqüentemente, as reflexões secundárias (índice h e/ou k ímpar) não aparecem desdobradas. Na construção da parte (b) da figura foram usados domínios incomensuráveis com a modulação descrita por $\mathbf{q}^i = (\Delta/2) \mathbf{a}^{*i}_{\text{ort}}$, e considerada a condição $h+m=2n$ para a presença dos satélites. Assim, as reflexões secundárias são compostas por dois picos, separados por uma distância Δ . Quando o valor de Δ tende a zero, o modelo incomensurável se transforma no modelo comensurável.

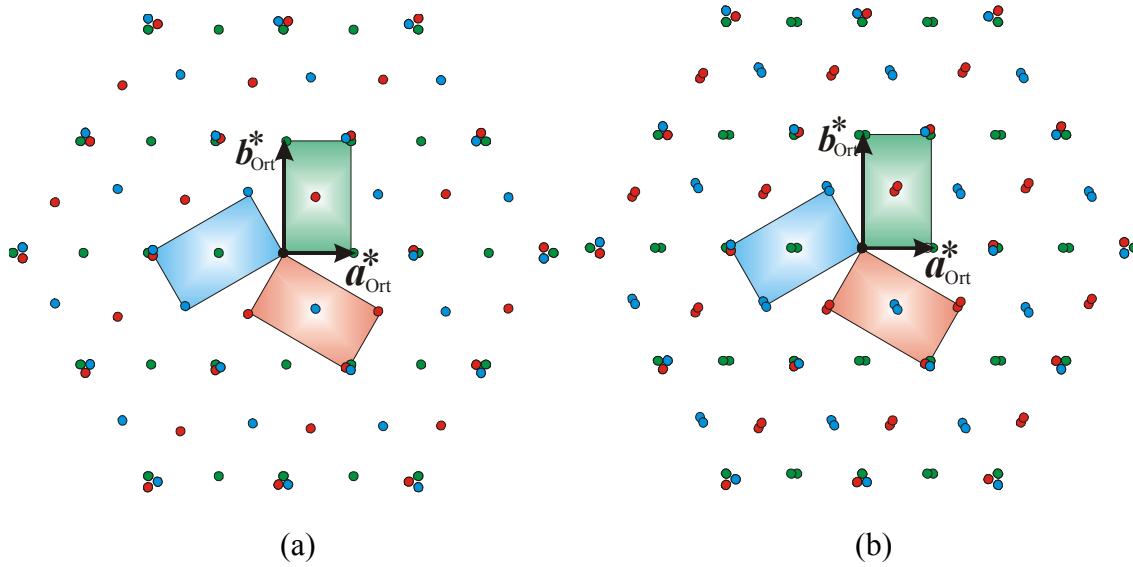


Figura 5.14. Diagrama representativo do plano $(h k l)$ com $l \neq 0$, mostrando a superposição dos três domínios girados de 120° um em relação ao outro para a Fase II. (a) Modelo de três domínios ortorrômnicos normais. (b) Modelo de três domínios incomensuráveis, com simetria média ortorrômbrica.

De acordo com o trabalho do Li, as reflexões satélites são indexadas pelo vetor :

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{c}^* + \chi(m\mathbf{a}_1^* + n\mathbf{a}_2^*) \quad (5.1)$$

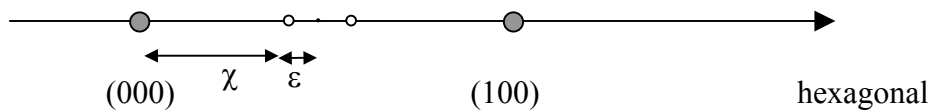
com $(m, n) = (1,0), (0, 1)$ ou $(1, 1)$. O parâmetro de incomensurabilidade χ aumenta levemente com o aumento da temperatura, sendo igual a 0.496 em 773 K. Neste modelo, a modulação é descrita por três vetores de onda, com simetria média hexagonal. No entanto, como discutido anteriormente, vários trabalhos mostraram que a estrutura média da fase II tem simetria ortorrômbrica. Nós mostramos que a fase II é de fato constituída de três domínios ferroelásticos, cada um deles associado a uma modulação incomensurável descrita por um único vetor de onda. Podemos comparar tais resultados considerando, por exemplo, o valor de $(m, n) = (1,0)$; nesse caso a equação 5.1 fica:

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{c}^* + \chi\mathbf{a}_1^* \quad (5.2)$$

Na base ortorrômbrica o vetor que descreve a modulação é:

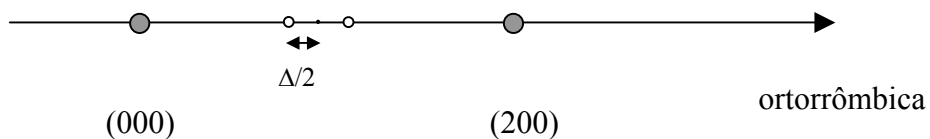
$$\mathbf{H} = h_{\text{ort}}\mathbf{a}_{\text{ort}}^* + k_{\text{ort}}\mathbf{b}_{\text{ort}}^* + l_{\text{ort}}\mathbf{c}_{\text{ort}}^* + \frac{\Delta}{2}\mathbf{a}_{\text{ort}}^* \quad (5.3)$$

Os espaços das equações (5.2) e (5.3) têm métricas diferentes, como está ilustrado no diagrama abaixo. Na base hexagonal tem-se o parâmetro $\chi = 1/2 - \varepsilon$. Comparando com a base ortorrômbica observa-se que o valor de $\Delta/2$ é numericamente duas vezes o valor ε , ou seja $\Delta/4 = \varepsilon$. Então, um deslocamento $\chi = 1/2 - \varepsilon$ no sistema hexagonal equivale a um deslocamento $\chi = 1/2 - \Delta/4$ no sistema ortorrômbico. Desta forma, o valor médio que obtivemos para o parâmetro $\Delta = 0,02$ é equivalente a $\chi = 0,495$.



O valor médio de Δ obtido por nós na malha ortorrômbica corresponde ao valor χ obtido por Li numa malha hexagonal, dentro da precisão experimental. Ambos os resultados caracterizam a fase como incomensurável: os nossos resultados consideram uma estrutura de domínios ortorrômbicos incomensuráveis com uma modulação unidimensional, enquanto Li descreve uma estrutura incomensurável hexagonal contendo três vetores de modulação.

5.4 O Grupo de Super-espço



As reflexões que surgem na Fase II (Figura 5.1-b), denominadas secundárias ou satélites, se apresentam duplicadas (Figura 5.12); a separação entre seus picos de reflexão varia com a temperatura (Figura 5.13). Tudo isso deixa claro que esta fase é

incomensurável. O grupo de simetria para descrever esta fase deverá ter dimensão 4, ou seja, é necessário propor um supergrupo de espaço de dimensão (3+1).

Esta fase, como foi mostrado na Figura 5.14-b, é descrita pela superposição de três malhas ortorrômbricas incomensuráveis. Analisando uma destas malhas, para um plano (hkl) com $l \neq 0$, Figura 5.15, mantendo a mesma orientação anterior para os eixos do cristal, pode-se facilmente notar que a modulação incomensurável é descrita por $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}_{\text{ort}}^*$, onde α é um número irracional igual a metade da separação entre duas reflexões satélites ($\Delta/2$). Foi visto também que \mathbf{q} varia com temperatura, ou seja $\Delta = \Delta(T)$. A modulação é, portanto, unidimensional e o vetor de modulação tem direção do vetor recíproco $\mathbf{a}_{\text{ort}}^*$.

O vetor do espaço recíproco \mathbf{R}_3^* que posiciona as reflexões (principais ou satélites) indexadas em uma nova malha ortorrômbrica de um dos domínios tem a forma:

$$\mathbf{H} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + m \mathbf{q}^*$$

onde h, k, l, m são números inteiros.

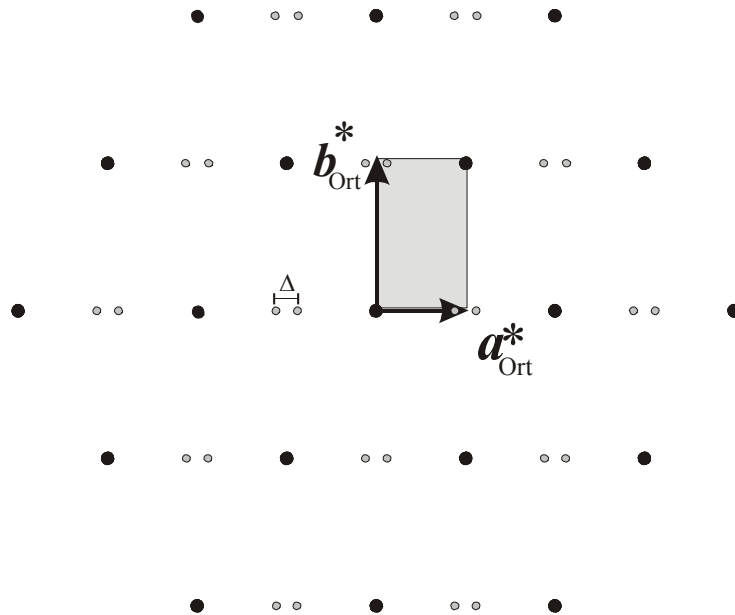


Figura 5.15. Plano recíproco $(h k l)$ para $l \neq 0$, mostrando apenas um domínio incomensurável de simetria ortorrômbrica. Os pontos pretos representam as reflexões principais e os pontos cinzas as reflexões satélites.

Para a obtenção grupo de Super-espço que descreve a simetria desta fase, seguiremos os passos descritos no final do capítulo 3.

- (1) A partir do diagrama de reflexões, pode-se observar que o grupo de ponto tridimensional que transforma toda reflexão em outra de mesma intensidade para cada um dos domínios incomensuráveis é mmm .
- (2) A base é convenientemente escolhida como $\mathbf{a}^* = \mathbf{a}^*_{\text{ort}}$, $\mathbf{b}^* = \mathbf{b}^*_{\text{ort}}$ e $\mathbf{c}^* = \mathbf{c}^*_{\text{ort}}$, assim o vetor de modulação \mathbf{q} tem a direção de \mathbf{a}^* .
- (3) No plano $l=0$ não há reflexões satélites e as reflexões principais $hk00$ estão presentes quando $h+k=2n$. No plano $l=1$ também a condição de presença de reflexões principais é $h+k=2n$ (Figura 5.15). É razoável extrapolar e dizer que as reflexões principais estão presentes apenas quando $h+k=2n$, independente do valor de l . Então chega-se à condição $h+k=2n$ para toda reflexão hkl que é condição de malha centrada C.
- (4) Uma vez que o vetor de modulação não tem componente racional, a rede de Bravais no \mathbf{R}_4 é do mesmo tipo da estrutura de base, portanto centrada C. A projeção da célula unitária no plano recíproco $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ aparece hachurada na Figura 5.15.
- (5) Existe apenas um grupo de ponto compatível com as classes internas de Bravais, que é o próprio $Cmmm$.
- (6) Não há condição especial de extinções nos diagramas de difração obtidos. Como discutido na seção 3.8 do capítulo 3, numa notação linear $Xxxx(yyy)zzz$ o grupo de Super-espço deve conter em $Xxxx$ o grupo de espço tridimensional, entre parênteses (yyy) a informação sobre o vetor de modulação \mathbf{q} dado pelas suas componentes segundo \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* e, por ultimo, em zzz o efeito na componente de translação τ_4 associada a cada elemento do grupo de espço tridimensional. O grupo de espço tridimensional é $Cmmm$; o vetor de modulação \mathbf{q} está na direção \mathbf{a}^* , o que leva a $(\alpha 00)$, e o espelho perpendicular ao eixo em que ocorre a modulação é o único elemento de simetria que causa mudanças nas coordenadas das reflexões satélites (troca seu sinal). Portanto o grupo de Super-espço que descreve a simetria

desta fase incomensurável de alta temperatura é $Cmmm(\alpha 00) \bar{1}11$ ou, numa notação mais sintética, $Cmmm(\alpha 00)$

Quando a qualidade da medida não permite uma resolução que possa distinguir os dois satélites de uma reflexão principal como na Figura 5.15, é observada apenas uma reflexão, ou seja, não há separação de Δ entre satélites. Isto leva a uma interpretação incompleta para a Fase II. Provavelmente, devido a uma baixa resolução em seus resultados, alguns autores propuseram uma estrutura composta de três domínios ortorrômbicos de simetria $Pm\bar{c}n$ (Sankaran *et al* [13], Scherf *et al* [18] e Pinheiro *et al* [19]). Nossos resultados não invalidam os propostos por estes autores mas dão uma interpretação mais completa e mais detalhada além de, principalmente, esclarecer a dúvida que persistiu por muitos anos sobre o caráter incomensurável desta fase.

6. CONCLUSÃO

Estudamos, por difração de raios X, monocristais de $LiKSO_4$, obtidos por evaporação lenta de solução aquosa, desde a temperatura ambiente até 1000 K. O espaço recíproco do cristal foi estudado inicialmente através de fotografias obtidas pela técnica de precessão. Utilizando-se um pressionador projetado e construído por nós, foi observado como a aplicação de uma pressão uniaxial em diferentes direções pode afetar a estrutura cristalográfica deste composto.

Os monocristais foram também estudados no difratômetro de quatro círculos. Amostras que por inspeção óptica prévia se mostraram de qualidade aparentemente boa, foram medidas em temperatura ambiente e a estrutura cristalina foi refinada. As amostras que passaram pelo teste de qualidade e que no resultado do refinamento se caracterizaram como monodomínio à temperatura ambiente, foram selecionadas para análises em temperaturas superiores. Nas fases estruturais de alta temperatura foram realizados, no difratômetro de quatro círculos, conjuntos de varreduras cuidadosas em torno de algumas as reflexões principais e secundárias.

Na fase intermediária (fase II) as fotografias de precessão obtidas apresentam diferenças quando comparadas com a fase de temperatura ambiente (fase III). Os planos $(h k 0)$ se mostraram idênticos nas fases III e II. Entretanto, o plano $(h k 1)$ na Fase II apresenta um conjunto extra de reflexões (reflexões secundárias ou satélites) quando comparado com plano equivalente na Fase III. À primeira vista, tem-se a impressão que a

Fase II é uma superestrutura hexagonal da Fase III. Entretanto as regras de extinção sistemática observada nestas fotografias levam a uma simetria ortorrômbica, já que

$$l_{\text{ort}} = 2n \text{ para reflexões } 0 k_{\text{ort}} l_{\text{ort}}$$

$$h_{\text{ort}} + k_{\text{ort}} = 2n \text{ para reflexões } h_{\text{ort}} k_{\text{ort}} 0$$

o que está de acordo com o grupo de espaço Pcmn.

Quando a medida de precessão é realizada com o cristal sob a influência de pressão uniaxial, observa-se que, dependendo da direção de aplicação da força, ocorre inibição de reflexões que pertencem a um mesmo domínio ortorrômbico, podendo-se inibir um ou dois domínios na Fase II. Tudo isto evidencia o fato que a fase intermediária não é uma fase de superestrutura hexagonal da fase de temperatura ambiente, mas sim uma fase pseudo-hexagonal constituída de três domínios ortorrômbicos ferroelásticos girados de 120° um em relação ao outro.

As reflexões extras que surgem na fase intermediária, como observado nas fotos de precessão, situam-se entre duas principais já presentes na Fase III, e são estreitas quando comparadas às principais. As reflexões principais intensas e de perfis estreitos abaixo da transição da Fase III para Fase II se apresentam mais largas acima da transição. Na Fase II, em varreduras realizadas no difratômetro de quatro círculos, observa-se um desdobramento em algumas reflexões tanto principais quanto secundárias, dependendo da direção de varredura. Este alargamento e desdobramento seriam esperados para as reflexões principais por conter a contribuição dos três domínios ortorrômbicos. A resolução dos resultados obtidos nas fotos de precessão não permitia tirar conclusões sobre a existência de incomensurabilidade nesta fase. Assim, iniciou-se uma outra etapa de investigação no difratômetro de quatro círculos, num procedimento que permitisse registrar o perfil de reflexões principais e secundárias com melhor resolução. Desta maneira foram construídos mapas detalhados do espaço recíproco.

As amostras que puderam ser classificadas como monocristal à temperatura ambiente domínio foram investigados minuciosamente por medidas no difratômetro de quatro círculos em varreduras não convencionais. Um mapa de picos de difração foi obtido por meio de varreduras realizadas na vizinhança de um conjunto de reflexões $h k l$. Foi constatado que as reflexões principais são desdobradas em três picos, cada um associado a

um domínio ferroelástico. Verificou-se ainda que as reflexões secundárias são mais estreitas e compostas por dois picos que se separam na direção do vetor \mathbf{a}^*_i do respectivo domínio ortorrômbico. Um estudo dos perfis de algumas reflexões secundárias mostrou que a separação Δ entre os picos adjacentes depende da temperatura na faixa de temperatura que foi investigada e que a intensidade relativa decresce quando a temperatura aumenta, caracterizando uma fase com modulação incomensurável.

Considerando-se esse conjunto de resultados, interpreta-se que o cristal na Fase II é composto de três domínios ortorrômbicos incomensuráveis, com a modulação descrita pelo vetor $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^*_{\text{ort}}$, onde α é um número irracional igual a metade da separação entre duas reflexões satélites ($\alpha = \Delta/2$). O conjunto de ausências sistemáticas e a direção do vetor de modulação permitiu propor um grupo de superespaço $\text{Cmmm}(\alpha 00) \bar{1} 11$ para a simetria da Fase II. Nossos resultados esclarecem a questão sobre o caráter incomensurável desta fase, que persistiu por várias décadas.

Uma possível investigação futura é a determinação da estrutura desta fase, levando-se em conta a incomensurabilidade. Para uma melhor qualidade e resolução das medidas é mais conveniente que se use uma radiação de maior intensidade e com um maior comprimento de onda da radiação. Por exemplo, pode-se pensar na utilização de radiação síncrotron que, em princípio, além de poder ter alta intensidade, pode ser sintonizada adequadamente.

REFERÊNCIAS

-
- [1] Cummins, H. Z. *Phys. Rep.* **185**, 211 (1990)
- [2] Bradley, A. J., *Phyl. Mag. S. 6.* , **49**, 294 (1925)
- [3] Chung S.J. and Hahn T., *Acta Cryst. Sect A* **28**, 557 (1972)
- [4] Li Y. Y., *Solid State Comm.* **51**, 355 (1984)
- [5] Pimenta, M. A., Luspin, Y. and Hauret, G., *Solid State Comm.* **62**, 275 (1986)
- [6] T. Krajewski, T. Breczewski, P. Piskunowicz and B. Mroz, *Ferroelectrics Lett.*, **4**, 95, (1985)
- [7] Pietrasko, A. *Ferroelectrics*, **79**, 121-125(1988)
- [8] Karppinen, M., Lundgren, J. and Liminga, R. *Acta Cryst.* **C39**, 34-38 (1983).
- [9] Bhakay - Tamhane *Acta Cryst.* **C 40** , 1648-51(1984)
- [10] Schulz, H., Zucker, U. and Frech, R. *Acta Cryst.* **B 41**, 21-26 (1985)
- [11] Ando R., *J. Phys. Soc. Japan* **17** . 937-40 (1962)
- [12] Klapper, H., Hahn, Th. and Chung, S. J. , *Acta Cryst.* **B 43**, 147 (1987)
- [13] Zhang, Ming-Sheng, Katyar, R. S. and Scott, J.F. *Ferroelectrics* **74**, 309-316 (1987)
- [14] Borisov, B. F., Charnaya, E. V. and Radzhabov A. K., *Phys Stat Sol.* **B 181**, 337-43 (1994)
- [15] Sakaran, H., Sharma, S. M. & Sikka, S. K., *Sol. Stat. Comm.* **66** – 1- 7 (1988)
- [16] Pimenta, M. A., Echegut, P., Luspin, Y. Hauret, G., Gervais, F. *Phys. Rev. B.* **39**, 3361 (1989)
- [17] Sorge, G. e Hempel, H., *Phys. Stat. Sol. (a)* **97**, 431 (1986)
- [18] Speziali N. L., Pinheiro C. B., Ventura D. R. and Pimenta M. A. *Proceedings of the International Conference on Aperiodic Crystals*, Editado por G. Chapuis e W. Paciorek (World Scientific 1994) 292 (1995)
- [19] Ventura, D. R., Speziali, N. L. and Pimenta, M. A.. *Phys Rev B*, **54**, 11869-11872(1996).
- [20] Scherf, Ch., HahnTh., Herger, G., Becker, R. A. and Wunderlich, W. , *Ferroelectric*, **191** , 171-177 (1997).
- [21] Pinheiro C.B., Pimenta M.A., Chapuis G. and Speziali N.L. *Acta Cryst.* **B56** 607-617 (2000)
- [22] Ventura, D. R., Pimenta, M. A. and Speziali, N. L. *Phys Rev B*, **66**, 2141113 (2002).

- [23] Willis, B. T. M. *Acta Cryst.* **A25**, 215-233 (1969).
- [24] Pinheiro, C. B. “*Transformações Estruturais dos Compostos Cs₂HgBr₄, LiKSO₄ e N(CH₃)₄ClO₄ devido a Transições Termotrópicas de Fase*”
Tese de Doutorado– Departamento de Física- UFMG (1995)
- [25] Speziali , N. L. *Aspectos Gerais da Cristalografia Estrutural* UFMG (2000)
- [26] Hahn, T. *Internacional Tables for Crystallography. Vols. A & C* ITC Kluwer Academic Publishers (1995)
- [27] De Wolff, P. M. *Acta Cryst.* **A30** 777-785 (1974)
- [28] Janssen, T. and Janner A. . *Phys Rev B*, **15**, 643-658 (1977)
- [29] Giacovazzo, C. *et al. Fundamentals of crystallography/*
Edited by C. Giacovazzo. (International Union of Crystallography test on crystallography) (1992)
- [30] De Wolff, P. M. ; Janssen, T. and Janner, A. *Acta Cryst.* **A37** 625-636 (1981)
- [31] Yamamoto, A. *Acta Cryst.* **A38** 87-92 (1982)
- [32] Speziali , N. L. “*Phase Transitions in Cs₂CdBr₄ and N(CH₃)₄HSO₄: A Crystallographic Study of Normal and Modulated Phases*”
Tese de Doutorado Universite de Lausanne Faculte de Sciences (1989)
- [33] Petrov, T. G. , Treirus, E. B. and Kasatkin, A. P. , *Growing Crystals from Solution* - Consultants Bureau - New York, (1969)
- [34] Tuinstra, F. and Fraase Storn, G. M. *J. Appl. Cryst.* **10**, 208
- [35] Petricek, V.; Michael, D. – Jana 98 – *Crystallographic Computing System*
- [36] Krajewski, T., Breczewski, T., Piskunowicz P., and Mroz B., *Ferroelectrics Lett.*, **4**, 95, (1985)
- [37] Buerger, Martin J. - *The Precession Method in X-ray crysrallography* – John Wiley and Sons , Inc (1964)

APÊNDICE

Publicações:

- Modulation, Disorder and Twinning in Crystallographic Phase Transitions: Results on, Cs_2HgBr_4 and $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{HSO}_4$
Speziali N. L., Pinheiro C. B., Ventura D. R. and Pimenta M. A.
Proceedings of the International Conference on Aperiodic Crystals, Editado por G. Chapuis e W. Paciorek (World Scientific 1994) 292 -296 (1995).
- X-ray study of the ferroelastic incommensurate phase of LiKSO_4 under uniaxial pressure
Ventura D. R., Speziali N. L. and Pimenta M. A.
Phys Rev B, **54**, 11869-11872(1996).
- Experimental evidencies for the high-temperature incommensurate structure in LiKSO_4
Ventura D. R., Pimenta M. A. and Speziali N. L.
Phys Rev B, **66**, 214113-1 - 214113-5 (2002).