

CARLOS BASÍLIO PINHEIRO

**Estudo Cristalográfico
dos Compostos Cs_2HgBr_4 e $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$**

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do
grau de MESTRE EM FÍSICA.

Área de concentração: CRISTALOGRAFIA
Orientador: Nivaldo Lúcio Speziali (UFMG)

Departamento de Física - ICEX - UFMG

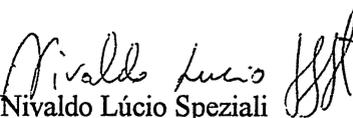
1995



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física

A presente dissertação, intitulada "**Estudo Cristalográfico dos Compostos Cs_2HgBr_4 e $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$** " de autoria de **Carlos Basílio Pinheiro** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 13 de fevereiro de 1995.

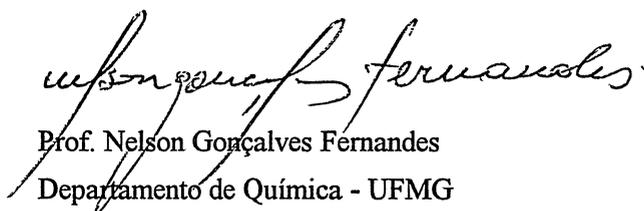
Belo Horizonte, 13 de fevereiro de 1995

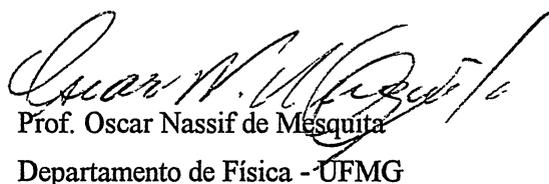

Prof. Nivaldo Lúcio Speziali

Orientador do Candidato

Presidente da Comissão

Departamento de Física - UFMG


Prof. Nelson Gonçalves Fernandes
Departamento de Química - UFMG


Prof. Oscar Nassif de Mesquita
Departamento de Física - UFMG

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para que este trabalho de tese. Se não fosse toda a ajuda e compreensão que recebi, certamente este trabalho não estaria concluído.

Alguns agradecimentos especiais se fazem necessários. À CAPES, que financiou este trabalho com o pagamento de minhas bolsas. À Beatriz, que abriu o caminho à minha frente possibilitando-me uma jornada muito mais amena. Ao povo da astrofísica (Waguinho, Luiz T. Sérgio e Sílvia) cuja ajuda na edição desta tese foi de inestimável valor. Ao Paulo e ao Edmar, amigos de todas as horas, por todos os “galhos quebrados”. Ao amigo Nivaldo que complementou o verbo orientar com os substantivos convivência e participação. À Karla e ao Luiz Orlando pelas opiniões. Ao Marquinhos e ao Zé Marcos, pelas ajudas de última hora.

Gostaria ainda de agradecer a toda minha maravilhosa família pelo apoio que sempre recebi. Se hoje me aproximo de mais uma conquista em minha vida, somente o faço porque pessoas como minha vó (Francisca), meus tios (Lúcio, Maria Aparecida, Vicente e Zezé) e meus pais (Sebastião e Ivone) sempre acreditaram em mim.

Finalmente, gostaria de agradecer a Lílian Lucchesi dos Santos que, há algum tempo, tem sido minha companheira e amiga.

Índice

RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 APRESENTAÇÃO	1
2 SISTEMAS CRISTALINOS, GRUPOS DE PONTO E DE ESPAÇO	3
2.1 Conceito de Simetria	3
2.2 Operações de Ponto Fixo	4
2.3 Sistemas Cristalinos	5
2.3.1 Sistema Triclínico	7
2.3.2 Sistema Monoclínico	8
2.3.3 Sistema Ortorrômico	8
2.3.4 Sistema Tetragonal	9
2.3.5 Sistema Cúbico	9
2.3.6 Sistemas Hexagonal e Trigonal	10
2.4 As 14 Redes de Bravais	13
2.5 Dedução dos Grupos de Ponto Cristalográficos	15
2.5.1 Grupos de Ponto do Sistema Ortorrômico	16
2.5.2 Grupos de Ponto do Sistema Trigonal	16

2.5.3	Grupos de Ponto do Sistema Tetragonal	17
2.5.4	Grupos de Ponto do Sistema Hexagonal	18
2.5.5	Grupos de Ponto do Sistema Cúbico	18
2.6	Grupos de Laue	19
2.7	Grupos de Espaço	19
2.7.1	Dedução dos Grupos de Espaço Simórficos	21
2.7.2	Dedução dos Grupos de Espaço não-Simórficos	22
2.8	Classificação dos Grupos de Espaço	23
2.9	Tabela Internacional de Cristalografia	24
3	TEORIA DA DIFRAÇÃO POR ESTRUTURAS PERIÓDICAS	28
3.1	Introdução	28
3.2	Difração Por Uma Linha de Átomos Idênticos	29
3.3	Definição de Rede Recíproca	33
3.4	Lei de Bragg	34
3.5	Equivalência entre a Lei de Bragg e as Condições de Laue	36
3.6	Interpretação de Ewald	38
3.7	Difração por um Cristal Tridimensional	39
3.8	O Fator de Estrutura na Cristalografia	45
3.9	Fator de Temperatura	47
4	CRISTAIS INCOMENSURÁVEIS	50
4.1	Introdução	50
4.2	Estruturas Incomensuráveis no Espaço (3+d) dimensional	51
4.3	Fator de Estrutura	55

5	ASPECTOS EXPERIMENTAIS	58
5.1	Introdução	58
5.2	O Difratômetro a 4-Círculos	59
5.3	Medidas com o Difratômetro a 4-Círculos	60
5.3.1	Determinação dos Parâmetros de Rede	62
5.3.2	Medidas de Intensidade	63
5.4	Medidas a Baixa Temperatura	67
5.5	Correções Pertinentes ao Processo de Medição	67
5.6	Método do Átomo Pesado: Princípio da Diferença Eletrônica	69
5.7	Refinamento da Estrutura: Método dos Mínimos Quadrados	73
5.8	Correções Pertinentes ao Refinamento	74
5.9	Cálculos Computacionais	75
6	Cs₂HgBr₄	77
6.1	Introdução	77
6.2	Determinação das estruturas	78
6.2.1	Fase I - Temperatura Ambiente	79
6.2.2	Fase II - 235 K	84
6.2.3	Determinação de $ q $	86
6.2.4	Fase III - 213 K	92
6.3	Conclusão	95
7	Re₆Se₈Br₃	96
7.1	Introdução	96
7.2	Estudo da estrutura	97
7.3	Conclusão	101

Lista de Figuras

2.1	Símbolos convencionais para os elementos de simetria	5
2.2	Várias células unitárias em uma mesma rede bidimensional	6
2.3	Convenção de ângulos e eixos cristalográficos	6
2.4	Relação entre a célula unitária trigonal e a célula unitária romboédrica . .	12
2.5	As 14 redes de Bravais.	14
2.6	Formação de grupos de espaço	22
2.7	Primeira página da Tabela Internacional de Cristalografia do grupo Cmm2	25
3.1	Frente de onda plana espalhada por uma coleção unidimensional de átomos	29
3.2	Módulo da função de Interferência	30
3.3	Módulo da função de Interferência para 1000 átomos espalhadores	32
3.4	Diferença de caminho ótico entre ondas espalhadas por átomos consecutivos	32
3.5	Plano de difração - Plano do espaço recíproco	34
3.6	Lei de Bragg	35
3.7	Equivalência entre a Lei de Bragg e as condições de Laue	37
3.8	Interpretação de Ewald das condições de difração	39
3.9	Difração tridimensional - aproximações de caminho	39
3.10	Onda incidindo num elemento de volume cristalino	40
3.11	Esfera de Ewald - visão tridimensional	43

3.12	Definição dos vetores que posicionam átomos esfericamente simétricos . . .	44
3.13	Comportamento geral do fator de forma com o aumento do módulo do vetor \mathbf{h}	45
3.14	Elipsóide de vibração térmica	49
4.1	Diagrama do espectro de difração de uma estrutura modulada	50
4.2	Projeção da super-rede 4-dimensional ($d=1$) sobre \mathbf{R}_3	52
4.3	Modulação displaciva unidimensional $d = 1$	55
5.1	O difratômetro a 4-círculos	60
5.2	Goniômetro do difratômetro a quatro círculos	61
5.3	Desdobramento das Linhas K_{α_1} e K_{α_2} com o aumento de θ	64
5.4	Interpretação da Função de Patterson	70
5.5	Esquema do <i>X-RAY SYSTEM</i>	76
6.1	Grupo de espaço <i>Pnma</i>	80
6.2	Distribuição das diferenças relativas entre fatores de estrutura	81
6.3	Molécula e célula unitária do Cs_2HgBr_4 na fase I	82
6.4	Variação do $ \mathbf{q} $ com a temperatura (T), na fase II do Cs_2HgBr_4	87
6.5	Perfis das reflexões (3411) e (341) perto da transição de fase <i>Lock in</i> . . .	89
6.6	Perfis das reflexões (1201) e (120) perto da transição de fase <i>Lock in</i> . . .	90
6.7	Perfis das reflexões (1601) e (160) perto da transição de fase <i>Lock in</i> . . .	91
6.8	Intensidades das reflexões ($\bar{3}4\bar{1}1$), (1201), (1601), (120) e (160).	92
6.9	Molécula e célula unitária do Cs_2HgBr_4 na fase III	94
7.1	Arranjo aproximado dos átomos na molécula de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$	100
7.2	Superfície do cristal de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$	101

Lista de Tabelas

2.1	Restrições causadas nos parâmetros da rede de cada sistema cristalino pela atuação de um determinado elemento de simetria	12
2.2	Os sistemas cristalinos e suas respectivas redes de Bravais	13
2.3	Conjunto de direções não equivalentes por atuação de operações de simetria, para cada sistema cristalino	16
2.4	Os sistemas cristalinos e seus respectivos grupos de ponto	19
2.5	Relação entre os grupos de ponto e os grupos de Laue, para cada sistema cristalino	19
2.6	Classificação dos grupos de espaço segundo suas redes, sistemas e classes cristalinas	24
6.1	Parâmetros globais de aquisição de dados e do refinamento da estrutura do Cs_2HgBr_4	79
6.2	Resumo da coleta de dados da fase I do Cs_2HgBr_4	81
6.3	Parâmetros estruturais da fase I do Cs_2HgBr_4	82
6.4	Distâncias entre os átomos da unidade assimétrica na fase I do Cs_2HgBr_4 .	83
6.5	Ângulos entre os átomos da unidade assimétrica na fase I do Cs_2HgBr_4 . .	83
6.6	Relação entre o parâmetro R e a variação do coeficiente de absorção esférica (μ_r) na fase I do Cs_2HgBr_4	83
6.7	Relação entre o parâmetro R e o número de reflexões observáveis na fase I do Cs_2HgBr_4	84
6.8	Resumo da coleta de dados da estrutura média da fase II do Cs_2HgBr_4 . .	85

6.9	Parâmetros da estrutura média da fase II do Cs_2HgBr_4	85
6.10	Razão entre os U_{eq} 's da fase I e da estrutura média da fase II	86
6.11	Coleta de dados da fase II do Cs_2HgBr_4	93
6.12	Parâmetros estruturais da fase III do Cs_2HgBr_4	94
7.1	Parâmetros globais de aquisição de dados e do refinamento da estrutura do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$	97
7.2	Os dois conjuntos de parâmetros de rede encontrados para o $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ - amostra cúbica	98
7.3	Os vários conjuntos de parâmetros de rede encontrados para o $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ - amostra esférica	98
7.4	Resumo da coleta de dados do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ - amostra esférica	100

RESUMO

Neste trabalho, cristais de Cs_2HgBr_4 e de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ foram estudados com técnicas de difração de raios-X. Em ambos os cristais, foram determinadas estruturas cristalinas bem como propriedades cristalográficas.

O $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ é um cristal semiconductor, cuja estrutura possui estreita relação com as fases da Chevrel supercondutoras em compostos com molibdênio. Este composto se cristaliza com *clusters* de Re_6X_8 definidos. Nestes *clusters* os 6 átomos de Re formam um octaédrio inserido dentro de um "cubo" cujos vértices são ocupados pelos 8 átomos do tipo X. De maneira geral, compostos desta família veem sendo sintetizados e tendo suas estruturas determinadas em função do número e do tipo de átomos responsáveis pela ligação dos *Clusters*.

O Cs_2HgBr_4 é um cristal da família A_2BX_4 que apresenta cinco fases estruturalmente distintas durante o resfriamento. Na fase de temperatura ambiente, o Cs_2HgBr_4 tem estrutura isomorfa ao $\beta - \text{K}_2\text{SO}_4$, que apresenta grupo de espaço Pnma. A $T_{c1}=245\text{K}$ ocorre uma transição de fase estrutural de segunda ordem levando o cristal a uma fase incomensurável, na qual o vetor de modulação possui um valor constante igual a $0.165(2)a_1^*$. A $T_{c2}=232\text{K}$ ocorre uma transição de fase de primeira ordem (*Lock-in*) levando o cristal a uma fase comensurável geminada, sem mudança na periodicidade da rede, descrita pelo grupo de espaço $P2_1/n$. Uma transição de fase de segunda ordem a $T_{c3}=167\text{K}$, leva o cristal a um grupo de espaço $P\bar{1}$ e uma transição de fase de primeira ordem a $T_{c4}=85\text{K}$, leva o cristal a um grupo de espaço $P\bar{1}$, com o eixo a_2 duplicado em relação ao grupo anterior.

ABSTRACT

In the present work Cs_2HgBr_4 and crystals have been studied by single crystal X-ray diffraction. Crystal structures and crystallographic properties were investigated.

$\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ is a semiconductor crystal. Its structure is very close to the Chevrel phases presented specially in Mo compounds. These compounds crystallize with well defined Re_6Se_8 cluster, in which the Re atoms are placed in an octahedron vertices. In some cases the Re octahedron lies inside a cube whose corners are occupied by atoms X. In the systems $\text{Re}_6\text{X}_i\text{Y}_j$, several compounds have been synthesized and structures have been determined for different types and number of inter-cluster atoms.

Cs_2HgBr_4 is a compound in the well known A_2BX_4 family, which presents five different structural phases between room temperature and 85 K. Its room temperature phase is isomorphous with $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (orthorrombic space group $Pnma$). At $T_{c1}=245$ K a second order structural phase transition takes place: an incommensurate phase with invariant modulation vector ($q = 0.165(2)a_1^*$) appears. At $T_{c2}=232$ K a Lock-in phase with no superstructure is observed; this structure is better described by a $P2_1/n$ space group with twinned domains. At $T_{c3}=167$ K a second order transition brings the crystal to the $P\bar{1}$ space group and at $T_{c4}=85$ K, a first order phase transition leads the crystal to a two-fold structure ($\mathbf{a}'_2 = 2\mathbf{a}_2$) in the $P\bar{1}$ symmetry.

Capítulo 1

APRESENTAÇÃO

O estado cristalino da matéria é conhecido e pesquisado desde a antiguidade. No século XVIII sua morfologia era explicada pela hipótese de que os cristais seriam constituídos de blocos elementares repetidos nas três direções do espaço. Esta hipótese foi confirmada por Max Von Laue no início do século XX, por uma famosa experiência, onde foram encontrados picos de difração no espectro de raios X espalhado por um monocristal. Desde então, prevaleceu a idéia de que, a menos de defeitos e imperfeições locais, estruturas cristalinas apresentariam simetria translacional.

Durante os anos 60, foi constatado que alguns compostos apresentavam ordem de longo alcance sem, entretanto, apresentar simetria translacional. Estes cristais foram denominados Incomensuravelmente Modulados, ou simplesmente Incomensuráveis, por apresentarem os átomos periodicamente deslocados do que seria sua posição real num cristal ordinário.

Recentemente (anos 80), uma terceira classe de cristais foi reconhecida. Esta nova classe, denominada de Quasi-Cristais, diferencia das anteriores por apresentar simetrias não convencionais: pentagonal, heptagonal e etc. A maior dificuldade verificada na interpretação destes cristais é a não existência dos blocos elementares, ou células unitárias, repetindo-se periodicamente.

A partir desta simplificada descrição da evolução do conceito de cristal, pode-se concluir que a característica básica dos cristais é a presença de ordem de longo alcance e não a existência de periodicidade translacional como imaginavam os primeiros cristalógrafos.

A difração por monocristais é atualmente considerada a mais poderosa ferramenta para determinação estrutural. Basicamente, esta técnica é capaz de fornecer informações

precisas do arranjo atômico na rede cristalina. Ela tem sido largamente empregada na determinação de estruturas de cristais inorgânicos, organo-metálicos, orgânicos (proteínas), de cristais incomensuráveis, sistemas quasi-periódicos bem como no estudo de transições de fase estruturais.

Neste trabalho serão apresentados resultados de estudos de cristais de Cs_2HgBr_4 e de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ por técnicas de difração de raios X. O Cs_2HgBr_4 pertence à família dos A_2BX_4 . Do ponto de vista cristalográfico, atualmente esta é uma família bastante estudada, pois apresenta, em inúmeros compostos, transições de fase estrutural com presença de incomensurabilidade, geminação e desordem. O $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ é um cristal semiconductor, cuja estrutura possui estreita relação com a estruturas da fase da Chevrel semicondutora em compostos com molibdênio.

No capítulo 2 serão apresentados fundamentos da cristalografia, desde a definição de simetria até aspectos da construção dos grupos de espaço cristalográficos. No capítulo 3 será apresentada a teoria de difração para estruturas periódicas, onde as intensidades difratadas serão relacionadas com as posições dos átomos na matéria. No capítulo 4 será resumida a descrição de cristais incomensuráveis num espaço $(3+d)$ -dimensional e enumeradas algumas propriedades relacionadas à presença da modulação. No capítulo 5 serão discutidos os aspectos experimentais envolvidos na determinação de estruturas cristalinas propriamente dita. Nos capítulos 6 e 7 serão apresentadas e discutidas características cristalográficas dos compostos Cs_2HgBr_4 e $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$.

Capítulo 2

SISTEMAS CRISTALINOS, GRUPOS DE PONTO E DE ESPAÇO

2.1 Conceito de Simetria

Simetria pode ser definida como uma propriedade pela qual um objeto mantém-se invariante sob algumas transformações no espaço de variáveis que o descrevem. Seja g uma operação que transforma as coordenadas x_i do espaço, tal que:

$$g[x_1, x_2, \dots, x_m] = x'_1, x'_2, \dots, x'_m \equiv g[\mathbf{x}] = \mathbf{x}'.$$

F pode ser chamado de um objeto simétrico e g de uma operação de simetria se:

$$F(\mathbf{x}) = F[g(\mathbf{x})] = F(\mathbf{x}').$$

Transformações que mantêm inalteradas as propriedades métricas do espaço são chamadas isométricas. Qualquer operação isométrica pode ser reduzida a combinações de **translações, rotações e roto-inversões**. Operações de rotação e roto-inversão deixam pelo menos um ponto do espaço invariante. Estas operações são chamadas **operações de ponto fixo**. Operações que possuem componentes translacionais deslocam todos os pontos do espaço, não existindo portanto, pontos especiais fixos.

Dois pontos são ditos simetricamente equivalentes quando são coincidentes pela atuação de uma operação de simetria, mantendo-se numa vizinhança idêntica.

De maneira geral, as transformações de simetria $g[\mathbf{x}]$ são descritas por equações lineares da seguinte forma:

$$x'_1 = R_{11}x_1 + R_{12}x_2 + R_{13}x_3 + t_1$$

$$x'_2 = R_{21}x_1 + R_{22}x_2 + R_{23}x_3 + t_2$$

$$x'_3 = R_{31}x_1 + R_{32}x_2 + R_{33}x_3 + t_3$$

ou operacionalmente como:

$$\mathbf{X}' = R\mathbf{X} + \mathbf{T}$$

onde a matriz R representa as operações de ponto fixo e o vetor \mathbf{T} representa as translações.

2.2 Operações de Ponto Fixo

Basicamente, as operações de ponto fixo podem ser divididas em dois grupos: operações próprias e impróprias. As matrizes que representam operações próprias possuem o determinante igual a +1 e não trocam a quiralidade do objeto (não trocam esquerda com direita). As matrizes que representam operações impróprias possuem determinante igual a -1 e trocam a quiralidade do objeto.

Rotações são operações de ponto fixo que giram um objeto de um ângulo ϕ em torno de um eixo qualquer. Todas as rotações são operações próprias e, do ponto de vista cristalográfico, as únicas permitidas são as de ϕ igual a: 60° , 90° , 120° , 180° e 360° . Segundo a notação da Tabela Internacional de Cristalografia, rotações de $2\pi/n$ em torno de um eixo qualquer são representadas por n , onde n é a ordem da rotação, logo as únicas rotações cristalograficamente permitidas são as de ordem 1, 2, 3, 4 e 6. A rotação de ordem 1 (360°) é conhecida como **Identidade**, pois “não faz nada” com o objeto.

Para cada posição no espaço dada pelas coordenadas (x,y,z) , a atuação da operação de inversão ($\bar{1}$) leva à posição $(-x,-y,-z) \equiv (\bar{x},\bar{y},\bar{z})$. A inversão é uma operação de ponto fixo que troca a quiralidade dos objetos nos quais atua, sendo assim é uma operação imprópria.

Roto-inversões são operações que podem ser visualizadas como sendo o produto de uma rotação por uma inversão. Todas as roto-inversões são operações impróprias e como no caso das rotações, só podem ser de ordem 1, 2, 3, 4 e 6. Em geral, as operações de inversão e rotação, separadamente, não são operações de simetria do objeto. O símbolo das roto-inversões segundo a notação da tabela Internacional de Cristalografia é \bar{n} , onde n é a ordem da rotação, existe apenas uma exceção para a roto-inversão de ordem 2.

A roto-inversão de ordem 2 é interpretada com sendo a reflexão pelo plano perpendicular à direção da rotação. Segundo notação da Tabela Internacional de Cristalografia, o símbolo da reflexão é $m_{[uvw]}$, onde os índices indicam a direção normal ao

plano de reflexão. Ex: a reflexão por um plano perpendicular ao eixo O_y ($m_{[010]}$) será $m_{[010]}(x, y, z) = (x, \bar{y}, z)$.

A figura 2.1, mostra os símbolos convencionais para os elementos de simetria apresentados anteriormente.

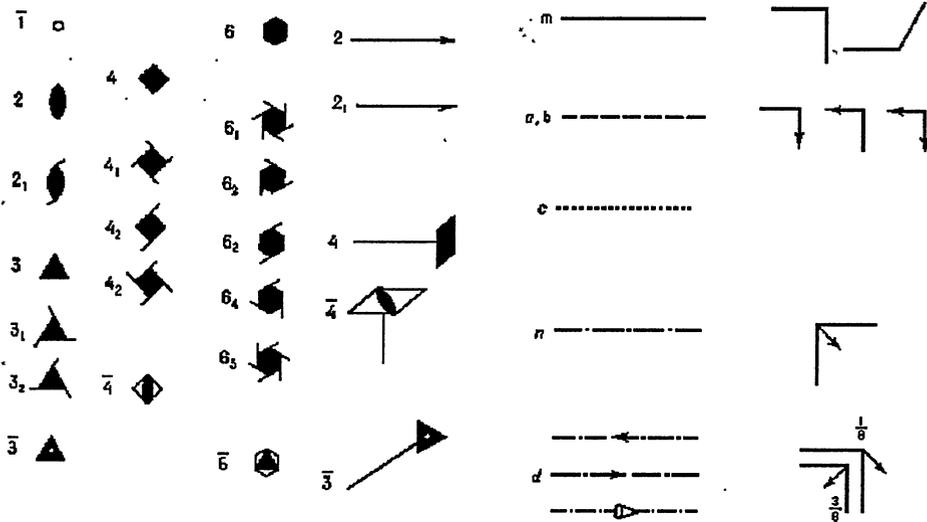


Figura 2.1: Símbolos convencionais para os elementos de simetria quando paralelos e perpendiculares ao plano de projeção .

2.3 Sistemas Cristalinos

Uma rede é definida como um conjunto infinito de pontos no espaço, todos com a mesma vizinhança. A rede é construída com base na propriedade de invariância translacional através do vetor

$$\mathbf{T}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

onde os n_i são números inteiros e os \mathbf{a}_i formam o sistema de referência.

Definimos como **célula unitária**, o paralelepípedo formado pelos vetores \mathbf{a}_i compreendendo o volume $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, tal que, deslocado por vetores de translação \mathbf{T}_n , preenche todo o espaço. Se o paralelepípedo contiver somente um ponto da rede ele será chamado de **célula unitária primitiva**, caso ele contenha dois ou mais pontos ele será chamado de **célula unitária não primitiva**. Na figura 2.2 é mostrada uma rede bidimensional e

várias células unitárias primitivas e não primitivas. É importante ressaltar que o volume

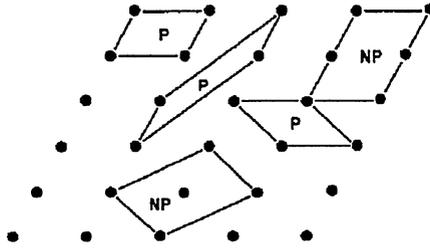


Figura 2.2: Várias células unitárias em uma mesma rede bidimensional. NP designa células não primitivas e P células primitivas.

de todas as células unitárias primitivas é o mesmo e que um número infinito destas células pode ser escolhido para representar toda a rede. Adotaremos a convenção indicada na figura 2.3 para os ângulos e eixos das células unitárias.

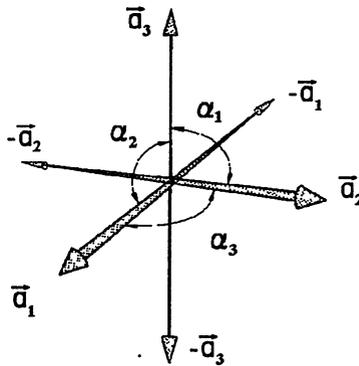


Figura 2.3: Convenção de ângulos e eixos cristalográficos.

Estrutura cristalina é o arranjo periódico de átomos no cristal. Ela pode ser descrita associando-se a cada ponto da rede um grupo de átomos fundamentais, chamados estrutura de base.

Os sete sistemas cristalinos poderão ser construídos a partir da aplicação das várias rotações próprias e impróprias sobre os eixos de uma célula unitária primitiva ou vetores translacionais da rede. Consideremos o efeito da aplicação de uma operação de simetria R num vetor posição geral \mathbf{r} . Este vetor tem suas componentes expressas como frações das dimensões da célula unitária. Assim, um ponto dentro da célula unitária será descrito por $\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$. As coordenadas fracionais (x,y,z) deste vetor são conhecidas como parâmetros de posição atômica, já que são geralmente usados para representar as

posições dos átomos na estrutura cristalina. Efetuando a operação $\{R\}\mathbf{r}$ teremos:

$$\mathbf{r}' = \{R\}\mathbf{r} = x' \mathbf{a}_1 + y' \mathbf{a}_2 + z' \mathbf{a}_3$$

que em notação matricial será escrito como:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Quando comparamos as componentes dos vetores antes e depois de efetuarmos a operação R , obtemos relações entre os eixos das células unitárias. Em outras palavras, notamos que operações de simetria impõem restrições na geometria da célula unitária.

Nas seções seguintes, e de acordo com a Tabela Internacional de Cristalografia, convencionaremos que as direções \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 isoladamente, serão referidas entre colchetes, por exemplo $[100]$, $[010]$ e etc. Conjuntos de direções equivalentes serão descritos entre *brackets*, por exemplo: $\langle 100 \rangle \equiv [100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}]$.

A seguir será feita uma descrição de cada um dos 7 sistemas cristalinos.

2.3.1 Sistema Triclínico

Se um sistema possui apenas as operações 1 e $\bar{1}$ teremos:

$$\mathbf{r}' = \{1\}\mathbf{r} = x' \mathbf{a}_1 + y' \mathbf{a}_2 + z' \mathbf{a}_3$$

onde

$$x' = x + 0y + 0z$$

$$y' = 0x + y + 0z$$

$$z' = 0x + 0y + z$$

e

$$\mathbf{r}'' = \{\bar{1}\}\mathbf{r} = -x\mathbf{a}_1 - y\mathbf{a}_2 - z\mathbf{a}_3.$$

Ou seja:

$$x' = x \quad y' = y \quad z' = z \quad \text{e} \quad \mathbf{r}' \equiv \mathbf{r}$$

e

$$\mathbf{r}'' = -\mathbf{r}.$$

Em ambos os casos as coordenadas fracionais (x,y,z) permaneceram relacionadas aos respectivos eixos. Isto significa que não existe nenhuma relação entre os eixos e portanto nenhuma restrição é colocada na geometria da célula unitária. As operações 1 e $\bar{1}$ definem um sistema que chamamos de **triclínico**, com geometria dada por:

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \quad \text{e} \quad \alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$$

onde sinal \neq significa **não necessariamente igual**.

2.3.2 Sistema Monoclínico

Neste sistema cristalino, a simetria relevante é uma rotação de ordem 2 e/ou uma reflexão. Consideraremos o eixo de ordem 2 e um espelho ao longo de \mathbf{a}_3 e analisaremos as restrições impostas por estas operações de simetria sobre a célula unitária. O efeito da operação $2_{[001]}$ será:

$$\mathbf{r}' = \{2_{[001]}\}\mathbf{r} = -x'\mathbf{a}_1 - y'\mathbf{a}_2 + z'\mathbf{a}_3$$

e o da operação $m_{[001]}$ será:

$$\mathbf{r}' = \{m_{[001]}\}\mathbf{r} = +x'\mathbf{a}_1 + y'\mathbf{a}_2 - z'\mathbf{a}_3.$$

A diferença entre o sinal das componentes segundo \mathbf{a}_3 e segundo \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 em ambas equações, leva a uma condição de perpendicularidade. Isto pode ser verificado pelo produto escalar destas componentes antes e depois da transformação, pois, pela definição de simetria, $\mathbf{r}' = \{g\}\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$. Calculando explicitamente:

$$xz(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3) = -x'z'(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3)$$

$$yz(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3) = -y'z'(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3).$$

Como $xz = x'z'$ e $yz = y'z'$, então $\cos(\alpha_2) = \cos(\alpha_1) = 0$. Ou seja, $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$.

Nenhuma restrição é imposta às direções \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Como não houve troca de componentes, nenhuma restrição foi imposta nas dimensões da célula unitária. Então para o sistema **monoclínico**:

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \quad e \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$$

2.3.3 Sistema Ortorrômbico

Consideremos o efeito da atuação de dois eixos de ordem 2 segundo \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , sobre um vetor \mathbf{r} :

$$\mathbf{r}' = \{2_{[100]}\}\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 - y\mathbf{a}_2 - z\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{r}'' = \{2_{[010]}\}\mathbf{r} = -x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 - z\mathbf{a}_3$$

Tomando o produto destas duas operações teremos:

$$\mathbf{s} = \{2_{[100]}\}\{2_{[010]}\}\mathbf{r} = -x\mathbf{a}_1 - y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$$

que é equivalente a uma rotação $2_{[001]}$. Então a presença de dois eixos de ordem 2 implica necessariamente na existência de um terceiro eixo de ordem 2, perpendicular aos dois primeiros. Um resultado análogo é obtido considerando-se dois espelhos em vez de dois eixos 2.

Como já discutido no sistema monoclinico, a mudança de sinal das componentes, após a atuação de uma operação de simetria, leva à condição de perpendicularidade. Portanto chegamos à conclusão que os três eixos no sistema ortorrômbico são mutuamente ortogonais. Novamente, nenhuma restrição é imposta nas dimensões da célula unitária. Logo, para o sistema **ortorrômbico**:

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \quad e \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$$

Combinações apropriadas de eixo 2 e espelho também levam ao sistema ortorrômbico.

2.3.4 Sistema Tetragonal

Neste caso, consideraremos as restrições impostas sobre a célula unitária pela operações $4_{[001]}$. Calculando explicitamente

$$\mathbf{r}' = \{4_{[001]}\}\mathbf{r} = -y\mathbf{a}_1 + x\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$$

$$\mathbf{r}'' = \{\bar{4}_{[001]}\}\mathbf{r}' = -x\mathbf{a}_1 - y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$$

onde

$$4_{[001]} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Novamente as diferenças entre os sinais mostram que \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são perpendiculares. Ainda devemos notar que houve uma troca entre x e y, o que significa que a_1 e a_2 devem ser iguais. Portanto a operação 4 leva ao sistema denominado **tetragonal**, caracterizado por:

$$a_1 = a_2 \neq a_3 \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$$

Resultado semelhante seria obtido se considerássemos a operação $\bar{4}_{[001]} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Assim, a simetria do sistema tetragonal é caracterizada por uma única operação 4 ou $\bar{4}$.

2.3.5 Sistema Cúbico

É o sistema cristalino de mais alta simetria. Um cuidado especial deve ser tomado ao defini-lo: não é suficiente afirmar que todos os eixos são iguais e que todos os ângulos medem 90° . Devemos enfatizar que a simetria é o fator importante na determinação do sistema cristalino, ou seja, a simetria determina a escolha dos eixos e não o contrário.

Os elementos de simetria que caracterizam o sistema cúbico são 4 eixos de ordem 3 segundo as diagonais de um cubo. Esta afirmação pode ser demonstrada pela atuação de apenas dois eixos de ordem 3 num vetor posição arbitrário. Ou seja, considerando:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}' &= \{3_{[111]}\}\mathbf{r} = z\mathbf{a}_1 + x\mathbf{a}_2 + y\mathbf{a}_3 \\ \mathbf{r}'' &= \{3_{[111]}^2\}\mathbf{r} = y\mathbf{a}_1 + z\mathbf{a}_2 + x\mathbf{a}_3 \\ \mathbf{r}''' &= \{3_{[11\bar{1}]}\}\mathbf{r} = y\mathbf{a}_1 - z\mathbf{a}_2 - x\mathbf{a}_3, \\ \mathbf{r}'''' &= \{3_{[1\bar{1}\bar{1}]}\}\mathbf{r} = -z\mathbf{a}_1 + x\mathbf{a}_2 - y\mathbf{a}_3,\end{aligned}$$

onde

$$3_{[111]} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \bar{3}_{[111]}^2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

concluimos, das duas primeiras operações, que as dimensões de a , b e c devem ser iguais já que ocorreram trocas de componentes. A trocas de sinais nas duas últimas operações implicam na perpendicularidade entre os eixos. Assim, em relação aos parâmetros de rede, o sistema **cúbico** é caracterizado por:

$$a_1 = a_2 = a_3 \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$$

A atuação de quaisquer outros dois eixos de ordem 3 levariam ao mesmo resultado.

É perfeitamente possível a existência de um cristal cúbico sem nenhum dos três eixos de ordem 4 mutuamente perpendiculares, que a princípio parecem tão evidentes.

2.3.6 Sistemas Hexagonal e Trigonal

Estes sistemas apresentam algumas características que os distinguem dos demais sistemas cristalinos. Trataremos em primeiro lugar o sistema Hexagonal que pode ser caracterizado por um eixo 6 ou um eixo $\bar{6}$.

De acordo com os procedimentos adotados nos sistemas anteriores, temos:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}' &= \{6_{[001]}\}\mathbf{r} = x(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) - y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3 \\ \mathbf{r}'' &= \{6_{[001]}^2\}\mathbf{r} = x\mathbf{a}_2 - y(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + z\mathbf{a}_3\end{aligned}$$

onde

$$6_{[001]} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 6_{[001]}^2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Novamente a troca das coordenadas x e y indica que \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 têm o mesmo tamanho. Por outro lado, como no sistema monoclinico, o produto escalar das componentes segundo \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 antes e depois da transformação devem ser iguais, então:

$$xy(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = -xy[(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_1].$$

Como $a_1 = a_2$, então $\cos(\alpha_3) = -1/2$, logo $\alpha_3 = 120^\circ$.

Tomando os produtos escalares

$$xz(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3) = -xz[(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3]$$

e

$$yz(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = -yz[(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3)],$$

como não existe nenhuma relação entre o tamanho de a_3 e e e as demais componentes, encontraremos $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$. Portanto um eixo de rotação de ordem 6 leva ao sistema **hexagonal**, definido por:

$$a_1 = a_2 \neq a_3 \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2 \quad e \quad \alpha_3 = 2\pi/3$$

Devemos notar que as direções $-(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são equivalentes, pois são transformadas entre si através da atuação da operação $6_{[001]}$. Outra observação importante diz respeito à geometria da célula unitária da rede hexagonal. Esta célula não é um prisma de base hexagonal e sim um prisma onde a base é um losango perfeito.

Definimos o sistema **trigonal** como aquele que possui um único eixo 3 ou $\bar{3}$. As restrições impostas sobre os parâmetros de rede da célula unitária pelos elementos 3 ou $\bar{3}$, são as mesmas impostas pelo elemento 6. Assim, para a célula unitária trigonal encontramos:

$$a_1 = a_2 \neq a_3 \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2 \quad e \quad \alpha_3 = 2\pi/3.$$

É comum encontrarmos autores que tratam o sistema trigonal como um caso particular do sistema hexagonal, uma vez que eles possuem as mesmas relações geométricas na célula unitária. O problema pode ser colocado da seguinte forma: existem duas maneiras de se definir sistemas cristalinos, uma usa a simetria do cristal e a outra usa a simetria da rede. Neste último caso temos a rede hexagonal compreendendo o sistema hexagonal (eixo de simetria de ordem 6) e o sistema romboédrico, que possui um eixo de simetria de ordem 3 mas não possui eixo de simetria de ordem 6. Neste contexto não existiria o sistema trigonal, porém o número de sistemas cristalinos continuaria sendo de 7. Utilizando a notação da tabela internacional, trataremos o sistema hexagonal e trigonal como dois sistemas cristalinos distintos, sendo o sistema romboédrico um caso especial de centragem do sistema trigonal.

Uma célula unitária romboédrica será obtida adicionando-se pontos em posições especiais de uma célula unitária trigonal, descrita num sistema hexagonal, até que as

seguintes relações sejam satisfeitas:

$$a_1 = a_2 = a_3 \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq \pi/2$$

A figura 2.4 mostra a relação entre as células unitárias trigonal e romboédrica.

Fig 2.4a

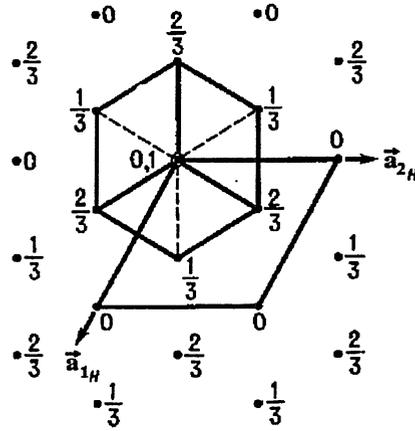
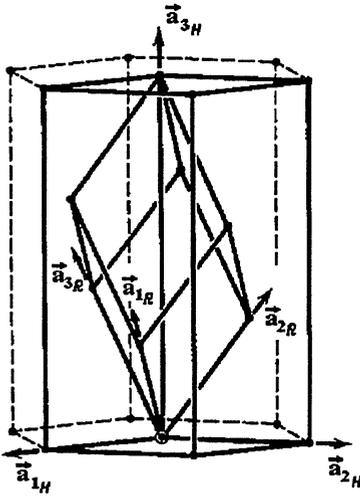


Fig. 2.4b

Figura 2.4: (a) Relação entre a célula unitária trigonal descrita numa rede hexagonal (\mathbf{a}_{iH}) e a célula unitária romboédrica \mathbf{a}_{iR} ; (b) projeção sobre o plano perpendicular ao eixo de simetria principal (os números denotam as cotas na direção \mathbf{a}_3).

A tabela 2.1 resume as restrições impostas por todos os elementos de simetria sobre os parâmetros de rede, bem como o sistema cristalino definido por tais restrições.

Tabela 2.1: Elementos de simetria, Sistemas cristalinos e seus respectivos parâmetros de rede

Elementos de Simetria	Sistema Cristalino	Restrições nos Parâmetros de Rede
1 ou $\bar{1}$	Triclínico	nenhuma
2 ou m	Monoclínico	$\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$
2 eixos 2 ou 2 espelhos m	Ortorrômbico	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$
4 ou $\bar{4}$	Tetragonal	$a_1 = a_2$ e $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$
6 ou $\bar{6}$	Hexagonal	$a_1 = a_2$ e $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$ e $\alpha_3 = 2\pi/3$
$3_{\langle 111 \rangle}$	Cúbico	$a_1 = a_2 = a_3$ e $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$
3 ou $\bar{3}$	Trigonal (Romboédrico)	$a_1 = a_2, \alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$ e $\alpha_3 = 2\pi/3$
		$a_1 = a_2 = a_3 \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq \pi/2$

2.4 As 14 Redes de Bravais

Como vimos anteriormente, a colocação de eixos de referência de acordo com as restrições impostas por elementos de simetria definem 6 redes primitivas (P): triclínica, monoclínica, ortorrômbica, tetragonal, cúbica e hexagonal. Obteremos outras 8 redes, adicionando a cada uma destas 6 redes, pontos especiais de centragem sem que sejam alterados os respectivos sistemas cristalinos. A adição destes pontos especiais conduzem a redes centradas do tipo: I (corpo centrada), F (todas as faces centradas), R (romboédrica) e A, B ou C (uma face centrada).

Como o sistema cristalino não deve ser alterado, os pontos especiais devem ser adicionados em posições simétricas da rede primitiva. Na tabela 2.2 relacionamos os 7 sistemas cristalinos e as suas compatíveis redes. Denominamos o conjunto destas 14 redes por **Redes de Bravais**. Discutiremos a seguir, cada tipo de centragem separadamente.

Tabela 2.2: Os sistemas cristalinos e suas respectivas redes de Bravais

Sist Cristalino	Redes de Bravais possíveis
Triclínico	P
Monoclínico	P, B \equiv A
Ortorrômbico	P, A \equiv B \equiv C, I, F
Trigonal	R
Tetragonal	P, I
Hexagonal	P
Cúbico	P, I, F

1. Rede de Corpo Centrado (I)

Nesta centragem um ponto especial deve ser colocado na posição determinada pelo vetor $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$, isto é, no centro da célula unitária. Então esta célula conterá dois pontos da rede nas posições $(0,0,0)$ e $(1/2,1/2,1/2)$.

2. Rede de Faces Centradas (F)

Nesta rede, três pontos são adicionados à célula primitiva, cada um deles ocupando o centro de uma face. Então a célula unitária conterá quatro pontos da rede nas posições $(0,0,0), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0)$ e $(0,1/2,1/2)$.

3. Rede de Face Centrada (A, B ou C)

A célula unitária contém dois pontos da rede: a centrada do tipo A possui pontos em $(0,0,0)$ e $(0,1/2,1/2)$; a centrada do tipo B possui pontos em $(0,0,0)$ e $(1/2,0,1/2)$; a centrada tipo C possui pontos em $(0,0,0)$ e $(1/2,1/2,0)$.

4. Rede Romboédrica (R)

Uma célula unitária trigonal pode ser centrada de uma maneira especial dando

origem à célula romboédrica. Existem duas possibilidades de centragem: pontos em $\pm(2/3,1/3,1/3)$ e pontos em $\pm(1/3,2/3,1/3)$. A rede romboédrica pode ser descrita em relação aos eixos romboédricos, resultando em uma célula unitária contendo um ponto da rede, ou pode ser descrita em relação aos eixos hexagonais, resultando numa célula contendo três pontos da rede.

Na figura 2.5 estão esquematizadas todas as 14 redes de Bravais.

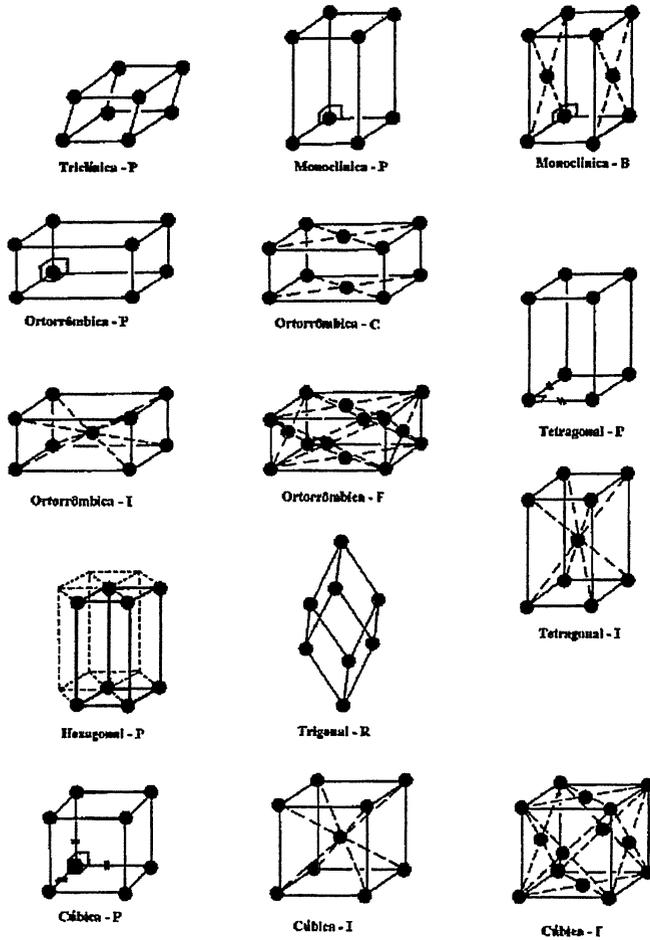


Figura 2.5: As 14 redes de Bravais.

2.5 Dedução dos Grupos de Ponto Cristalográficos

Ao aplicarmos sobre um objeto qualquer uma combinação de elementos de simetria de ponto fixo, construímos o que denominamos por **Grupos de Ponto**. Usamos esta terminologia por se tratarem os grupos de ponto, de grupos no sentido matemático da definição. Este estudo de grupos de ponto será restrito ao ponto de vista cristalográfico, ou seja, admitiremos apenas eixos de rotação de ordem 1,2,3,4 e 6. Quando, na seção 2.3, aplicamos uma a uma as operações de simetria de ponto fixo sobre um sistema de eixos qualquer, obtivemos os 7 sistemas cristalinos. Agora, consideraremos quais outros elementos de simetria poderão ser adicionados num sistema cristalino, sem que sejam impostas novas restrições em seus respectivos parâmetros de rede.

Basicamente, o método utilizado na determinação dos 32 grupos de ponto cristalográficos, consiste de adicionar a um determinado sistema, elementos de simetria de ordem mais baixa que os elementos já existentes, respeitando os axiomas de grupo.

Como vimos na seção 2.3.1, no sistema triclínico não existe nenhuma restrição nos parâmetros de rede. Portanto a inclusão de qualquer outro elemento de simetria implicaria numa mudança de sistema.

Qualquer tentativa de se adicionar outro elemento de simetria no sistema monoclínico não é bem sucedida. Como mostrado na seção 2.3.3, a existência de dois eixos de ordem 2 perpendiculares entre si, implicará necessariamente num terceiro eixo de ordem 2 perpendicular aos dois primeiros. Ou seja, se adicionarmos mais um eixo de ordem 2 ao sistema monoclínico, obteremos as restrições pertinentes ao sistema ortorrômbico.

Na nomenclatura internacional, os símbolos utilizados para os grupos de ponto seguem os seguintes critérios:

1. grupos de ponto rotacionais, compostos por atuações sucessivas de uma mesma rotação de ordem n , são representados unicamente pelo símbolo do elemento de simetria gerador do grupo.
2. nos demais grupos, a posição que cada elemento de simetria ocupa no símbolo do grupo de ponto, está relacionada à uma direção de atuação. Esta, por sua vez é escolhida entre as direções não equivalentes por atuação de operações de simetria. As direções não equivalentes para cada sistema cristalino, de acordo com a convenção da Tabela Internacional de Cristalografia, estão indicadas na tabela 2.3.
3. o símbolo n/m , indica que a direção do eixo de rotação n e da normal ao espelho m são coincidentes.

Tabela 2.3: Conjunto de direções não equivalentes por atuação de operações de simetria, para cada sistema cristalino

Sist. Cristalino	Direções não equivalentes
Triclínico	[100], [010], [001]
Monoclínico	[100], [010], [001]
Ortorrômico	[100], [010], [001]
Trigonal	[001], [100] ou [010] ou [110], [$\bar{1}10$] ou [210] ou [120]
Tetragonal	[001], [100] ou [010], [110] ou [$\bar{1}10$]
Hexagonal	[001], [100] ou [010] ou [110], [$\bar{1}10$] ou [210] ou [120]
Cúbico	$\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$

2.5.1 Grupos de Ponto do Sistema Ortorrômico

O sistema ortorrômico pode ser obtido das restrições impostas sobre os parâmetros de rede por dois espelhos perpendiculares. Consideremos

$$m_{[100]} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad m_{[010]} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Então de acordo com os axiomas de grupo, se o elemento R estiver presente num grupo, o elemento R^{-1} tal que $\{RR^{-1}\} = 1$ (elemento unitário) também estará. Como pode ser facilmente constatado, $\{m_{[100]}m_{[100]}\} = \{m_{[010]}m_{[010]}\} = 1$. Ainda, se os elementos R e S estiverem presentes no grupo o elemento $G = \{RS\}$ também estará. Das matrizes $m_{[100]}$ e $m_{[010]}$ vemos que $G = 2_{[001]}$:

$$\{m_{[100]}m_{[010]}\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv 2_{[001]}.$$

De acordo com a tabela 2.3 e com os símbolos adotados para a representação de cada elemento, o grupo obtido acima é o $mm2$, que pode ser descrito em função de seus elementos por:

$$mm2 = \{1, m_{[100]}, m_{[010]}, 2_{[001]}\}$$

Como visto na seção 2.3.3 e de acordo com o método acima, se o sistema ortorrômico for descrito por dois eixos de ordem 2, contruiremos o grupo 222.

2.5.2 Grupos de Ponto do Sistema Trigonal

Como vimos na seção 2.3.6, o principal elemento de simetria deste sistema é um eixo de rotação de ordem 3. Podemos tentar adicionar neste sistema eixos de ordem 2 e/ou espelhos m . Um eixo $2_{[001]}$ ou um espelho $m_{[001]}$ combinado com o eixo $3_{[001]}$, resultaria

na existência de um eixo $6_{[001]}$, que é característico do sistema hexagonal. Porém eixos $2_{[100]}$, $2_{[010]}$ e $2_{[110]}$ (e espelhos nas mesmas direções) são aceitáveis, pois:

$$\{2_{[100]}\}(a_1 + a_2) = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Ou seja, rotações de ordem 2 segundo $[100]$, $[010]$ e $[110]$ apenas transformam estas direções entre si, o que não traz problema pois estas direções já são equivalentes devido ao elemento $3_{[001]}$. Quaisquer outras tentativas de acréscimo de elementos de simetria no sistema trigonal não serão bem sucedidas. Portanto os dois grupos adicionais no sistema trigonal são: 32 e $3m$.

2.5.3 Grupos de Ponto do Sistema Tetragonal

O principal elemento de simetria destes grupos é um eixo de rotação de ordem 4, que é convencionalmente referido à direção $[001]$. Não é possível adicionar neste sistema, eixos de rotação de ordem 3, pois tais elementos implicariam em três direções equivalentes a 120° , num dado plano. Obviamente esta propriedade não é verificada no sistema tetragonal. Se num sistema temos um eixo $4_{[001]}$, necessariamente teremos um eixo de ordem $2_{[001]}$. É perfeitamente possível adicionar um eixo $2_{[100]}$ ou um espelho $m_{[100]}$, pois todos os ângulos do sistema são de 90° . Para satisfazer as condições de grupo, o acréscimo do eixo $2_{[100]}$ implica na existência de elementos de simetria que sejam os produtos $\{2_{[100]}4_{[001]}\}$ e $\{4_{[001]}2_{[100]}\}$. Logo,

$$\{2_{[100]}4_{[001]}\} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv 2_{[110]}$$

e

$$\{4_{[001]}2_{[100]}\} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv 2_{[110]}.$$

Portanto, temos como grupo resultante o 422 . Resultados semelhantes são obtidos quando da inclusão do espelho $m_{[100]}$, e o grupo resultante é o $4mm$.

Outra possibilidade seria combinarmos neste sistema, o eixo $\bar{4}_{[001]}$ com o eixo $2_{[100]}$, o que, de maneira semelhante ao procedimento anterior, implicaria na existência do elemento $m_{[110]}$, resultando no grupo $\bar{4}2m$ (combinar o $\bar{4}_{[001]}$ com um espelho $m_{[100]}$ não levaria a um novo grupo, pois este seria semelhante ao $\bar{4}2m$ com uma mudança apropriada de eixos).

2.5.4 Grupos de Ponto do Sistema Hexagonal

Os principais elementos de simetria neste sistema são eixos de rotação de ordem 6 ou $\bar{6}$, que são convencionalmente referidos à direção [001]. A existência do eixo $6_{[001]}$ implica necessariamente na existência de eixos $2_{[001]}$ e $3_{[001]}$. Podem ser adicionados a este sistema, de forma semelhante aos anteriores, eixos $2_{[100]}$ (ou [010] ou [110]) e espelhos $m_{[100]}$ (ou [010] ou [110]); então:

$$\{2_{[100]}6_{[001]}\} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \equiv 2_{[1\bar{1}0]}$$

resultando no grupo 622. Da mesma forma:

$$\{m_{[100]}6_{[001]}\} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv m_{[1\bar{1}0]}$$

resultando no grupo 6mm.

Se trocamos o eixo $6_{[001]}$ pelo $\bar{6}_{[001]}$ e efetuarmos o procedimento anterior, obteremos apenas o grupo $\bar{6}2m$, pois ele é equivalente ao grupo $\bar{6}m2$ com a mudança apropriada de eixos.

2.5.5 Grupos de Ponto do Sistema Cúbico

Os principais elementos deste sistema são a família de eixos $3_{\langle 111 \rangle}$. Nenhuma nova restrição será imposta se combinarmos com estes elementos eixos de rotação $4_{\langle 100 \rangle}$ ou $\bar{4}_{\langle 100 \rangle}$. Nestes casos, as condições de grupo serão satisfeitas por elementos $2_{\langle 100 \rangle}$ e $m_{\langle 100 \rangle}$, respectivamente. Os grupos resultantes destas combinações serão: o 432 e o $\bar{4}3m$. Também é possível combinar os elementos $3_{\langle 111 \rangle}$ apenas com os elementos $2_{\langle 100 \rangle}$ ou $m_{\langle 100 \rangle}$, desta forma obtem-se os grupos: 23 e $m\bar{3}$. O grupo $m\bar{3}$, segundo a Tabela Internacional, é reescrito como $m\bar{3}$.

Acrescentando aos grupos de ponto relacionados nas seções anteriores o elemento inversão, obteremos todos os grupos de ponto cristalográficos possíveis. Quaisquer outras combinações de elementos de simetria ou serão redefinições dos 32 grupos existentes ou não serão permitidas.

A tabela 2.4 mostra um resumo dos resultados obtidos na seção 2.5.

Tabela 2.4: Os sistemas cristalinos e seus respectivos grupos de ponto

Sist. Cristalino	Grupos Possíveis no Sist.
Triclínico	1, $\bar{1}$
Monoclínico	2, m, 2/m
Ortorrômico	222, mm2, mmm
Trigonal	3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$
Tetragonal	4, $\bar{4}$, 4/m, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 4/mmm
Hexagonal	6, $\bar{6}$, 6/m, 622, 6mm, $\bar{6}m2$, 6/mmm
Cúbico	23, $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, m3m

2.6 Grupos de Laue

Sabe-se que o espectro de difração de Raios-X é centrossimétrico, independentemente do elemento $\bar{1}$ pertencer ou não ao grupo de ponto. Portanto podem ser distintos, sem analisar as intensidades dos pontos no espectro de difração, apenas 11 grupos de ponto denominados **Grupos de Laue**. A tabela 2.5 mostra a relação entre os grupos de ponto e os grupos de Laue.

Tabela 2.5: Relação entre os grupos de ponto e os grupos de Laue, para cada sistema cristalino

Sistema Cristalino	Grupos Possíveis no Sistema	Grupos de Laue
Triclínico	1, $\bar{1}$	$\bar{1}$
Monoclínico	2, m, 2/m	2/m
Ortorrômico	222, mm2, mmm	mmm,
Trigonal	3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$	$\bar{3}$ $\bar{3}m$
Tetragonal	4, $\bar{4}$, 4/m 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 4/mmm	4/m' 4/mmm
Hexagonal	6, $\bar{6}$, 6/m 622, 6mm, $\bar{6}m2$, 6/mmm	6/m 6/mmm
Cúbico	23, $m\bar{3}$ 432, $\bar{4}3m$, m3m	$m\bar{3}$ m3m

2.7 Grupos de Espaço

Grupos de espaço cristalográficos constituem-se do conjunto de operações de simetria que descrevem o objeto espacialmente. Estes grupos são obtidos, combinando-se as operações de simetria de ponto fixo com simetrias translacionais. Como os grupos de ponto, os grupos de espaço também formam grupos no sentido matemático da definição.

As operações de simetria de um grupo de espaço podem ser convenientemente descritas por um operador $\{R|\mathbf{T}\}$, denominado **Operador de Seitz**, tal que:

$$\{R|\mathbf{T}\}\mathbf{r} = R\mathbf{r} + \mathbf{T} \quad (2.2)$$

onde os R são as representações matriciais dos elementos de simetria de ponto fixo, e os \mathbf{T} são translações. As translações \mathbf{T} possíveis, são aquelas compatíveis com as 14 redes de Bravais.

Existem dois tipos de translações da rede de Bravais: primitivas e não primitivas. As translações primitivas são definidas pelo vetor \mathbf{T}_n (eq. 2.1); As translações não primitivas são definidas por:

$$\mathbf{t} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i \mathbf{a}_i}{m_i},$$

onde os n_i e os m_i são números inteiros e pelo menos uma razão $n_i/m_i < 1$.

As translações não primitivas dão origem a novos elementos de simetria que serão considerados mais adiante.

Os grupos de espaço cristalográficos podem ser divididos em duas categorias segundo a existência de translações não-primitivas da rede:

1. Grupos de Espaço Simórficos

São aqueles que podem ser inteiramente especificados por translações primitivas \mathbf{T}_n das redes de Bravais;

2. Grupos de Espaço não-Simórficos

São aqueles que necessitam de translações não-primitivas \mathbf{t} para serem completamente especificados.

O aspecto do símbolo do Grupo de Espaço na notação internacional será:

$$Yxxx$$

onde a letra maiúscula indica o tipo de centragem da célula unitária (P, A, B, C, F, I e R) e as minúsculas indicam o conjunto de caracteres do grupo de ponto modificado. Os grupos de ponto modificados são semelhantes aos grupos de pontos convencionais nos grupos de espaço simórficos e possuem elementos de simetria com translações não primitivas dos parâmetros de rede, nos grupos de espaço não-simórficos. Cada caráter do grupo de ponto modificado atua numa direção não equivalente, como indicado na tabela 2.3.

A nomenclatura internacional admite ainda o que denominamos: **símbolo completo** e **símbolo reduzido**. Esta diferença ocorre no sistema monoclinico e nos grupos

de espaço provenientes de grupos de ponto do tipo: mmm , $4/mmm$, $\bar{3}m$, $6/mmm$, $m\bar{3}$ e $m\bar{3}m$.

O **símbolo completo** ocorre porque representamos planos de reflexão na direção de sua normal, o que não impede a existência de eixos de rotação segundo esta mesma direção. Logo, em sistemas onde coexistem grupos com espelhos e eixos de rotação representados segundo a mesma direção e grupos sem eixos de rotação (sistema monoclinico e etc), ambos elementos devem ser enunciados. Este procedimento evita ambiguidades na nomenclatura. Ex: grupo de ponto $2/m$ numa célula unitária primitiva (P) implicam num grupo de espaço $P2/m$; grupo de ponto m na mesma célula unitária primitiva (p) leva ao grupo Pm (obviamente os grupos Pm e $P2/m$ são distintos).

No **símbolo reduzido** os eixos de rotação são, quando possível, suprimidos.

Exs: $P 2_1/n 2_1/m 2_1/a \equiv Pnma$; $P 6_3/m 2/m 2/c \equiv P6_3/mmc$ Para estes grupos a omissão dos eixos de rotação não levam ambiguidades.

Os símbolos, tanto dos grupos de ponto quanto dos grupos de espaço, possuem apenas um dos conjuntos de elementos de simetria geradores de todo o grupo; outros conjuntos de elementos também são permitidos. Na nomenclatura internacional grupos de espaço de sistemas cristalinos diferentes podem ser identificados observando-se os elementos de simetria do grupo de ponto modificado, bem como às direções não equivalentes às quais eles estão referidos.

2.7.1 Dedução dos Grupos de Espaço Simórficos

A partir de um grupo translacional $T = \{0, T, 2T, \dots, \infty\}$ e um grupo de ponto $P = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$, de uma determinada rede de Bravais, é possível definir um grupo de espaço SG pelo produto semi-direto:

$$SG = T \otimes P \tag{2.3}$$

Neste novo grupo podem ser verificadas operações de simetria diferentes daquelas encontradas em T e P , bem como elementos de simetria do grupo P em posições diferentes dos pontos da rede de Bravais original. Como exemplo, dados $T = \{0, T, 2T, \dots, \infty\}$ (figura 2.6a) e $P = \{1, m\}$ (figura 2.6b) obtemos o grupo de espaço $SG = T \otimes P = \{0, T, 2T, \dots, 0m, Tm, 2Tm, \dots\}$, (figura 2.6c). Ou seja, grupos de espaço simórficos podem ser construídos pela simples combinação dos grupos de ponto de um determinado sistema cristalino com as redes de Bravais compatíveis àquele sistema. Com este procedimento obteremos 73 grupos de espaço, denominados por Fedorov, Grupos de Espaço Simórficos.

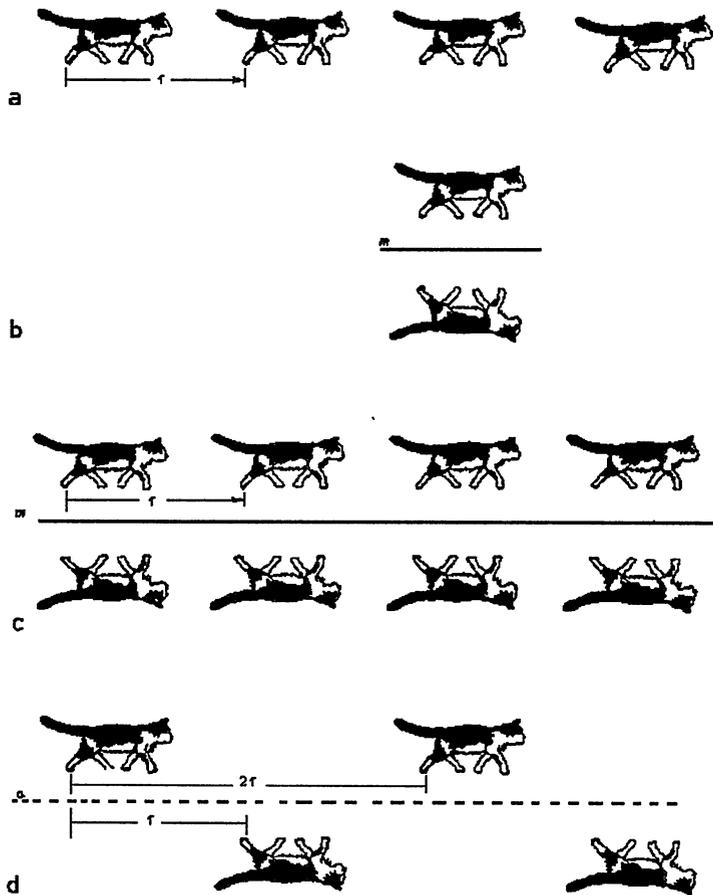


Figura 2.6: Formação de grupos de espaço simórficos e não-simórficos. (a) Grupo translacional $T=\{0, T, 2T\dots\}$ de uma figura arbitrária; (b) grupo de ponto $P=\{1,m\}$; (c) produto semi-direto do grupo $SG=T\otimes P$ (grupo simórfico); (d) sub-grupo não simórfico: grupo com plano de deslizamento

2.7.2 Dedução dos Grupos de Espaço não-Simórficos

Para se obter os chamados grupos de espaço não-simórficos, isolam-se dos grupos simórficos, os sub-grupos caracterizados pela existência de elementos de simetria que possuem componentes translacionais não primitivas. Existem apenas dois destes elementos, são eles: Eixos Helicoidais e Planos de Deslizamento. Um subgrupo não-simórfico foi obtido na fig 2.6d quando foram retirados do grupo SG os elementos $(T, 3T, \dots, 0m, 2Tm, \dots)$. Neste procedimento foi obtido o subgrupo $SG' = \{0, 2T, 4T, \dots, Tm, 3Tm, \dots\}$, onde o elemento $a = Tm$ (plano de deslizamento) é necessário a completa descrição do grupo. Deve ser enfatizado que apesar do período deste novo grupo ser $T' = 2T$ (duas vezes o período do grupo Simórfico de origem), isto não tem relevância. Convencionalmente, adota-se o período T' como unitário sendo a componente $T'/2$ uma translação não-primitiva da rede. Existem 157 grupos de espaço não-simórficos, totalizando 230 grupos de espaço cristalográficos possíveis.

A seguir definiremos eixos helicoidais e planos de deslizamento.

1. Eixo Helicoidal (n_k)

É uma operação de simetria composta pelo produto de uma rotação própria, cristalograficamente aceita, com uma translação de rede não-primitiva paralela ao eixo de rotação. Em linguagem operacional temos: $n_k = \{R|t\}r = Rr+t$. A ordem na qual as operações são aplicadas é irrelevante. Na notação internacional, as translações não-primitivas t são representadas pela razão k/n . As translações não-primitivas cristalograficamente permitidas são: $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

2. Plano de Deslizamento

É uma operação de simetria composta pelo produto de uma reflexão por uma translação não-primitiva, perpendicular ao plano de reflexão. Basicamente existem três tipos de planos de deslizamento: axiais, diagonais e “diamante”. Nos planos axiais a magnitude do vetor translação não primitivo é metade de um dos parâmetros de rede perpendiculares a direção de reflexão. Na notação internacional estas direções são representadas por a, b ou c de acordo com a direção da translação. Nos planos diagonais as translações não primitivas envolvem duas ou três direções. Ou seja, as translações primitivas são do tipo: $(a+b)/2; (a+c)/2; (b+c)/2$ e no caso de sistemas cúbicos e tetragonais $(a+b+c)/2$. Na notação internacional os planos diagonais são representados por n . Nos planos diamantes as translações não primitivas são: $(a+b)/4; (a+c)/4; (b+c)/4$ e no caso de sistemas cúbicos e tetragonais $(a \pm b \pm c)/4$.

Na figura 2.1 também foram mostrados os símbolos utilizados para os eixos helicoidais e para os planos de deslizamento, segundo a notação da Tabela Internacional de Cristalografia.

2.8 Classificação dos Grupos de Espaço

Existem basicamente três critérios de classificação :

1. de acordo com as classes, ou seja, grupos de ponto dos quais derivam os grupos de espaço;
2. de acordo com as redes cristalinas, que dividem os 230 grupos de espaço em seis categorias (triclínica, monoclínica, ortorrômbica, tetragonal, hexagonal e cúbica);
3. de acordo com os sistemas cristalinos, que é semelhante a a classificação pelas redes com exceção da família hexagonal que se divide em sistemas hexagonal e trigonal.

A tabela 2.6 mostra a classificação os grupos de espaço segundo estes três critérios, juntamente com a escolha convencional do sistema de coordenadas cristalográfico. Devemos notar que a princípio a escolha de um sistema de coordenadas não é unívoca; em geral o

sistema de referência cristalográfico é escolhido de maneira que a simetria dos grupos de espaço por eles descritos, seja a mais evidente possível. Para todas as redes, com exceção da hexagonal, os grupos de espaço são descritos por um mesmo tipo de sistema de coordenadas convencional. Para a rede hexagonal, dois sistemas de referência são possíveis: hexagonal e romboédrico. Grupos de espaço provenientes de uma rede de Bravais do tipo R são descritos na Tabela Internacional segundo eixos hexagonais e segundo eixos romboédricos.

Tabela 2.6: Classificação dos grupos de espaço segundo suas redes, sistemas e classes cristalinas. Os grupos de ponto em negrito também são grupos de Laue

Redes Cristalinas	Sistemas Cristalinos	Grupos de Ponto Possíveis	Nº de Grupos de Espaço	Restrições nos Parâmetros de Rede
Triclínica	Triclínico	1, $\bar{1}$	2	nenhuma
Monoclínica	Monoclínico	2, m, 2/m	13	$\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$
Ortorrômbica	Ortorrômbico	222, mm2, mmm	59	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$
Tetragonal	Tetragonal	4, 4/m 422, 4mm, $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, 4/mmm	68	$a_1 = a_2$ e $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$
Hexagonal	Trigonal (eixos hexagonais)	3, $\bar{3}$, 32, 3m, 3m	18	$a_1 = a_2$, $\alpha_3 = 3\pi/2$ e $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$
	(eixos romboédricos)		7	$a_1 = a_2 = a_3$ e $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq \pi/2$
	Hexagonal	6, 6mm, 6/m 622, $\bar{6}$, $\bar{6}2m$, 6/mmm	27	$a_1 = a_2$, $\alpha_3 = 3\pi/2$ e $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$
Cúbica	Cúbico	23, m $\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, m3m	36	$a_1 = a_2 = a_3$ e $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$

2.9 Tabela Internacional de Cristalografia

A Tabela Internacional de Cristalografia é uma referência básica que tem como objetivo fornecer dados e literatura sobre todos os aspectos da cristalografia. Entre as inúmeras informações registradas nesta tabela estão: todas as convenções cristalográficas internacionalmente aceitas, todos os grupos de espaço, descrição da teoria de difração, e etc.

A figura 2.7 mostra a primeira página da tabela internacional do grupo de espaço Cmm2. Logo a seguir é feita uma breve descrição do seu conteúdo.

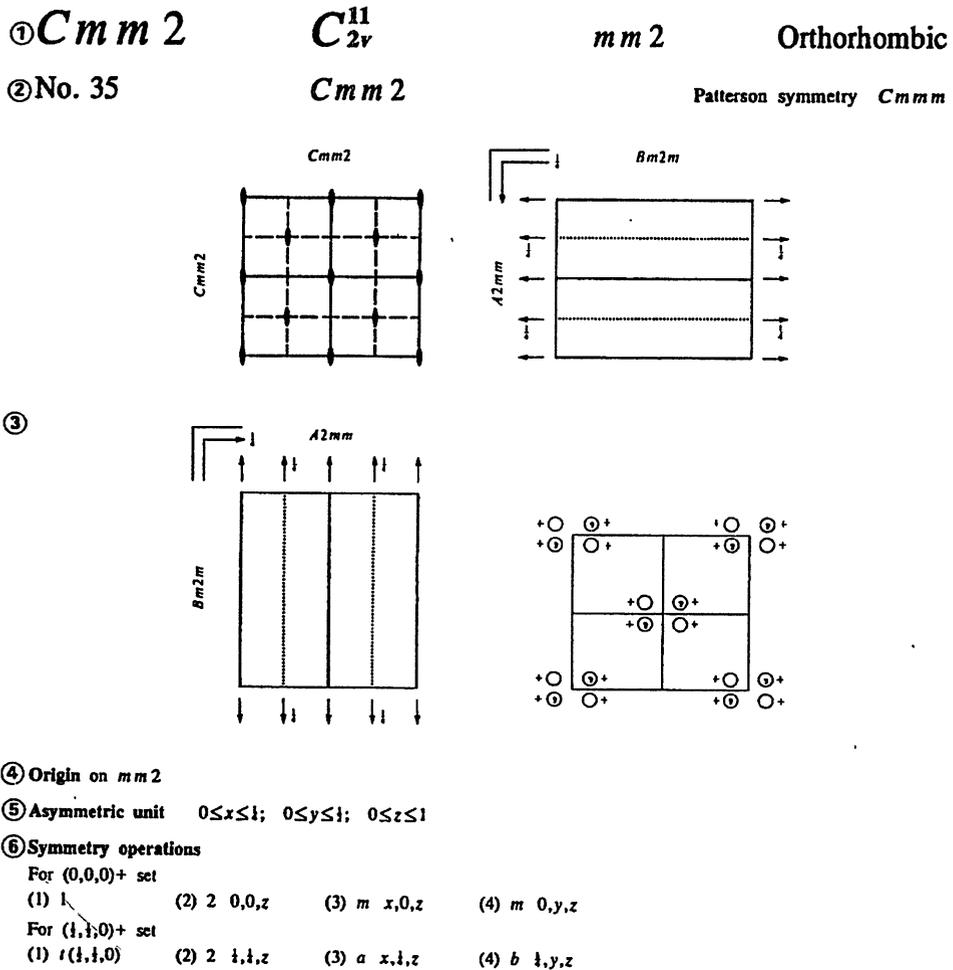


Figura 2.7: Primeira página da Tabela Internacional de Cristalografia do grupo Cmm2.

1. Primeira linha do cabeçalho

A descrição do grupo de espaço na tabela internacional, começa com um cabeçalho de duas ou três linhas, como indicado na figura 2.7. Na primeira linha podem ser encontradas as informações descritas abaixo.

- **Símbolo Reduzido** do grupo de espaço, na nomenclatura internacional, conforme discutido na seção 2.7.
- O símbolo do grupo de espaço na nomenclatura de *Schönflies*.
- **Símbolo Completo** para o grupo de ponto modificado, conforme discutido na seção 2.7.2.
- Nome do sistema cristalino;

2. Segunda linha do cabeçalho

- Número do grupo de espaço.
- *Full symbol* para o grupo de espaço, conforme discutido na seção 2.7.
- Simetria de Patterson do grupo de espaço

Grupos de de Patterson, são obtidos pelas combinações dos grupos de Laue com as compatíveis redes de Bravais, portanto, são grupos de espaço simórficos e centrossimétricos. Existe uma exceção para o grupo de Laue trigonal $\bar{3}m$, que pode se combinar de duas maneiras distintas numa rede primitiva, a saber: $P\bar{3}m1$ e $P\bar{3}1m$. Em geral, podemos encontrar o grupo de Patterson de um determinado grupo de espaço, substituindo os elementos com componentes translacionais no grupo de ponto modificado pelos respectivos espelhos e eixos de rotação, e adicionando o elemento inversão ao grupo. Ex: o grupo de Patterson do grupo de espaço $P4_12_12$ é o $P4/mmm$.

3. Diagramas

Os diagramas dos grupos de espaço tem como finalidades mostrar a orientação e a localização relativas dos elementos de simetria bem como ilustrar o conjunto de pontos simetricamente equivalentes a partir de uma posição arbitrária. Estes diagramas são construídos tomando-se a projeção bidimensional da célula unitária ao longo de cada um dos seus vetores de base. Os grupos de espaço romboédricos não seguem este padrão. Na tabela internacional, sempre são mostrados pelo menos dois diagramas, um para os elementos de simetria (esquerda) e outro para posições equivalentes (direita). Os símbolos para os elementos de simetria foram apresentados na figura 2.1 (Diagramas para diferentes orientações e escolhas de eixos também são mostrados). Para os grupos de espaço não cúbicos as cotas indicadas na tabela são referentes à coordenada z, com exceção dos sistemas monoclinicos, onde as cotas referem-se à coordenada y, e do sistema romboédrico, onde as cotas referem-se a frações do eixo c. Posições enantiomórficas são indicadas por \odot . Quando existe um espelho paralelo ao plano de projeção, as posições superpostas são indicadas por \ominus .

4. Origem

Todos os grupos centrossimétricos são descritos com a origem no centro de inversão.

Caso o grupo centrossimétrico apresente outros pontos de simetria mais alta que a inversão, descrições tomando estes pontos como origem também serão dadas. Para os grupos de espaço não centrossimétricos a origem é escolhida no ponto do sítio de simetria mais alta. Se nenhum sítio tem simetria mais alta que 1, a origem é escolhida sobre eixos helicoidais, planos de deslizamento ou na intercessão destes elementos. Em alguns grupos a origem é colocada sobre um ponto simetricamente circundado por três eixos helicoidais.

5. Unidade Assimétrica

É a fração da célula unitária sobre a qual aplicando-se todas as operações de simetria

do grupo, preenchemos a totalidade do espaço. Uma unidade assimétrica contém toda a informação necessária a completa descrição da estrutura do cristal.

6. Operações de Simetria

As operações de simetria bem como suas direções de atuação são indicadas de acordo com os símbolos convencionais apresentados nas seções 2.2 e 2.7. As componentes translacionais dos eixos helicoidais e dos planos de deslizamento são indicadas entre parênteses.

Capítulo 3

TEORIA DA DIFRAÇÃO POR ESTRUTURAS PERIÓDICAS

3.1 Introdução

A teoria da difração em cristais que será resumidamente descrita a seguir, teve origem em 1912 quando Max Von Laue, um professor da Universidade de Munich, foi decisivamente influenciado por discussões com Ewald, um estudante de doutorado. Ewald estudava os efeitos da periodicidade de algumas estruturas na refração, enquanto Laue esperava que uma radiação de comprimento de onda determinado, viajando por uma estrutura periódica, apresentasse padrão de difração. A suposição de Laue, teoricamente viável, não era bem vista pela comunidade científica da época, que acreditava na destruição do padrão de interferência pela vibração térmica dos átomos. Devido a insistência de Laue, Sommerfeld designou um de seus assistentes, o estudante de pós-doutorado Friedrich, que investigava a natureza dos raios X, para participar do planejamento de uma experiência. O grupo foi completado por Knipping, que acabava de se doutorar como orientado de Röntgen, o descobridor dos raios X. A experiência foi levada adiante e em poucas semanas o padrão de difração de um cristal foi observado. Com este experimento foram verificados ao mesmo tempo o caráter ondulatório dos raios X e o fato de que muitos sólidos seriam constituídos de conjuntos periódicos de átomos.

3.2 Difração Por Uma Linha de Átomos Idênticos

Iniciaremos o estudo de espalhamento de radiação pela matéria com uma experiência hipotética. Suponhamos um feixe de radiação monocromática, de amplitude descrita por $A = \exp[i(Kx - \omega t)]$, incidindo sobre uma coleção unidimensional de N átomos periodicamente espaçados, como indicado na figura 3.1-a.

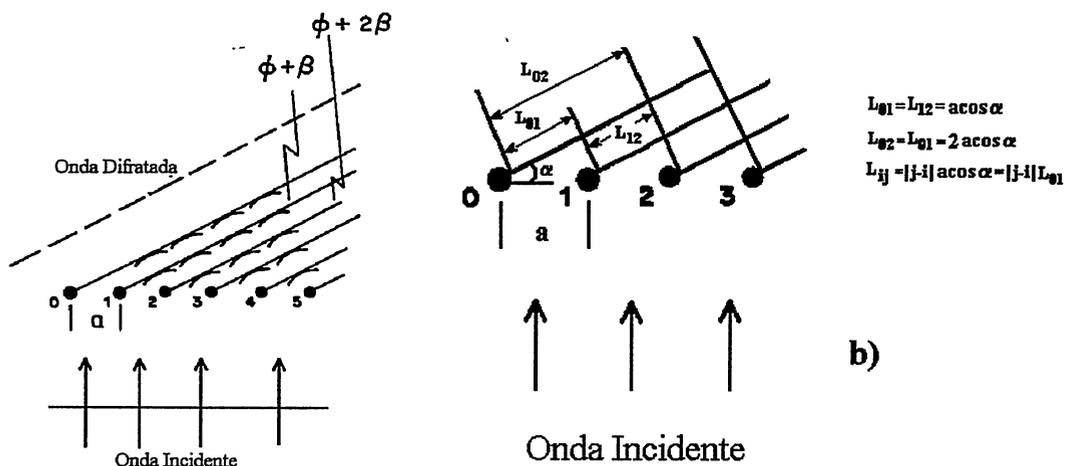


Figura 3.1: (a) Frente de onda plana espalhada por uma coleção unidimensional de átomos periodicamente espaçados; (b) a diferença de caminho óptico L_{ij} entre átomos consecutivos, depende apenas da diferença de caminho L_{01} entre as ondas espalhadas pelos átomos 0 e 1.

Considerando um espalhamento elástico, a onda difratada resultante, será constituída pela soma de N frentes de ondas esféricas, de frequência e comprimento de onda semelhantes ao do feixe de radiação incidente. Como é usual, consideraremos que longe dos centros espalhadores a onda resultante terá frente de onda plana, de amplitude dada por:

$$A_T = A_0 \exp[i(Kx_0 - \omega t)] + A_1 \exp[i(Kx_1 - \omega t)] + \dots + A_{N-1} \exp[i(Kx_{N-1} - \omega t)]$$

ou seja,

$$A_T = \exp[-i(\omega t)] \sum_{j=0}^{N-1} A_j \exp[i(Kx_j)] \quad (3.1)$$

onde os A_j representam a fração da onda incidente espalhada por cada átomo.

Como pode ser visto na figura 3.1-b a diferença de fase Kx_j entre as várias frentes de onda plana, envolve apenas a diferença de caminho óptico entre as ondas espalhadas

pelo átomos 0 e 1. Sendo assim,

$$Kx_j = jKx_0 = j\beta$$

e a equação 3.1 poderá ser reescrita como:

$$A_T = \exp[-i(\omega t)] A \sum_{j=0}^{N-1} \exp[i(j\beta)]. \quad (3.2)$$

Os A_j foram fatorados do somatório porque estamos tratando de átomos idênticos que, obviamente, possuem a mesma seção de choque. O termo $\exp[-i(\omega t)]$ será omitido, uma vez que ele se anula quando calculamos a intensidade $A_T A_T^*$.

Se definirmos $\exp[i\beta] = r$

$$A_T = A \sum_{j=0}^{N-1} r^j = A \left[\frac{r^N - 1}{r - 1} \right]. \quad (3.3)$$

Retornando o valor de r , multiplicando e dividindo 3.3 por $\exp(i\beta/2)$, obteremos

$$A_T = A \exp(i\phi) \frac{\text{sen}(N\beta/2)}{\text{sen}(\beta/2)} \quad (3.4)$$

onde $\phi = \beta(1 - N)/2$. A equação 3.4 é conhecida como **Função de Interferência** e na figura 3.2 mostramos seu o módulo, quando o número de átomos (N) na linha unidimensional é 10. Da equação 3.4, vemos que máximos de amplitude em função da

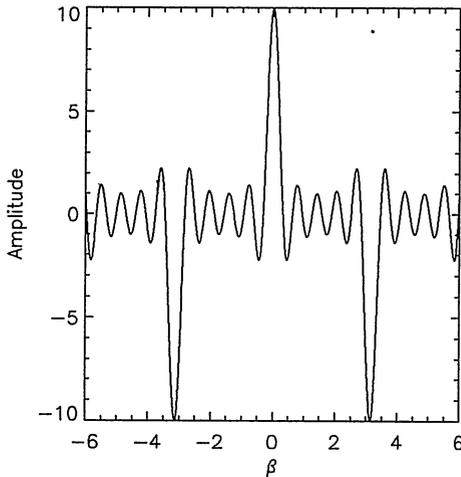


Figura 3.2: Módulo da função de Interferência para 10 átomos

diferença de caminho β serão obtidos fazendo

$$\frac{\partial A_T}{\partial \beta} = \frac{1}{2} \left[\frac{N \cos(N\beta/2) \operatorname{sen}(\beta/2) - \operatorname{sen}(N\beta/2) \cos(\beta/2)}{\operatorname{sen}^2(\beta/2)} \right] = 0. \quad (3.5)$$

Uma raiz trivial desta equação ocorrerá quando $\beta = 2\pi h$; onde h é um número inteiro. O valor do módulo da amplitude da onda espalhada para esta diferença de caminho será:

$$A_{Tp} = \lim_{\beta \rightarrow 2\pi h} A \frac{\operatorname{sen}(N\beta/2)}{\operatorname{sen}(\beta/2)} = \pm AN. \quad (3.6)$$

Quando aumentamos o número de átomos na linha unidimensional, verificamos que o segundo termo da equação 3.5 torna-se desprezível se comparado ao primeiro. A equação resultante desta aproximação

$$\frac{N \cos(N\beta/2) \operatorname{sen}(\beta/2)}{\operatorname{sen}^2(\beta/2)}$$

será nula sempre que $N\beta = (2n + 1)\pi$, onde n é um número inteiro. O valor do módulo da amplitude deste máximo secundário será:

$$A_{Ts} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\pm A}{\operatorname{sen} \left[(2n + 1) \frac{\pi}{2N} \right]} = \frac{\pm 2AN}{(2n + 1)\pi} \quad (3.7)$$

Tomando a razão das intensidades ($A_T A_T^*$) dos máximos e mínimos de amplitude descritos por 3.6 e 3.7 obteremos:

$$\frac{I_{Ts}}{I_{Tp}} = \frac{4}{[(2n + 1)\pi]^2} \quad (3.8)$$

donde verificamos que a intensidade do primeiro máximo não trivial ($n=1$) é aproximadamente 5% da intensidade do máximo principal. Neste caso limite, os máximos de intensidade descritos nas figura 3.2 convergem para a forma apresentada na figura 3.3, onde foi registrada o módulo da amplitude da onda espalhada quando $N=1000$.

Uma outra maneira de se estudar os máximos da função de interferência é analisar a direção na qual eles ocorrem. Para tanto, procuramos pelas condições impostas sobre a diferença de caminho ótico entre as ondas espalhadas por átomos consecutivos. Referindo-se a figura 3.4 vemos que a diferença de caminho é:

$$l = a[\cos(\mu) - \cos(\nu)], \quad (3.9)$$

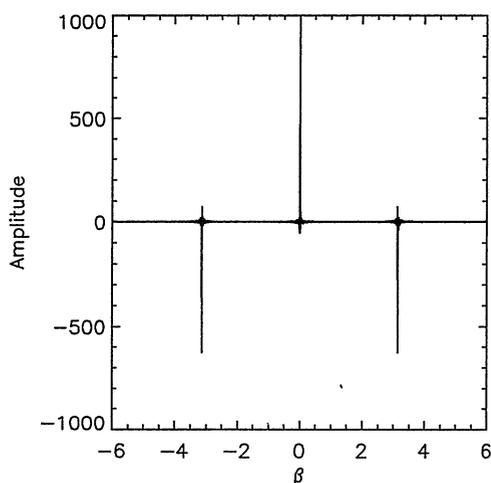


Figura 3.3: Módulo da função de Interferência para 1000 átomos espalhadores

o que implica numa diferença de fase de $2l\pi/\lambda$. Assumindo que teremos interferências construtivas apenas quando somarmos ondas em fase (ou com diferença de fase de $2\pi h$), encontraremos máximos de intensidade quando

$$\frac{2\pi}{\lambda} a [\cos(\mu) - \cos(\nu)] = 2\pi h. \quad (3.10)$$

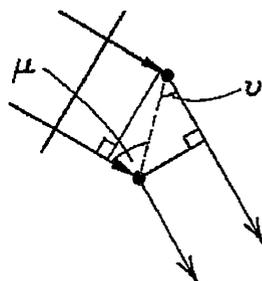


Figura 3.4: Diferença de caminho óptico entre ondas espalhadas por átomos consecutivos

Em outras palavras, encontraremos as direções de interferência construtiva procurando pelos ângulos nos quais a diferença de percurso, entre as ondas espalhadas por átomos consecutivos, seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

Concluindo, devemos notar que a direção dos máximos de interferência da onda espalhada por uma linha de átomos idênticos, para um dado comprimento de onda, depende apenas da distância entre os dois objetos difratores a , enquanto que a intensidade dos máximos depende do poder de espalhamento dos átomos, A^2 , e do número de átomos difratores, N^2 .

3.3 Definição de Rede Recíproca

Se definirmos a direção da onda plana incidente na figura 3.4 pelo vetor unitário \mathbf{S}_0 e a direção do espalhamento pelo vetor unitário \mathbf{S} , a equação 3.10 poderá ser escrita como:

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\lambda. \quad (3.11)$$

Esta condição garante que interferências construtivas, em ondas difratadas por átomos periodicamente espaçados de \mathbf{a} , serão encontradas nas direções $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$. Extrapolando 3.11 para uma situação real tridimensional teremos

$$\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h_i\lambda; \quad (3.12)$$

onde os \mathbf{a}_i são os vetores translacionais da rede tri-periódica e os h_i representam o número de comprimentos de onda contidos nas diferenças de percurso entre os raios incidentes e difratados, ao longo de cada uma das filas definidas por \mathbf{a}_i . As equações 3.12 são conhecidas como **Condições de Laue**.

Supondo três filas de átomos periodicamente espaçados, admitamos que \mathbf{a}_1 define a fila [100], portanto a radiação espalhada por átomos em (000) e em (a_100) apresentarão uma diferença de percurso igual a $h_1\lambda$, ou seja, uma diferença de fase de $2\pi h_1\lambda$. Um átomo desta fila a uma distância a_1/h_1 da origem difrataria raios X com uma diferença de fase de $2\pi\lambda$ relativamente à radiação espalhada pela origem. O mesmo procedimento pode ser aplicado para os átomos em $(0a_20)$ e $(00a_3)$. Os três pontos a_1/h_1 , a_2/h_2 e a_3/h_3 , segundo as direções \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 respectivamente, definem um plano, descrito pelo vetor $\mathbf{h}(h_1, h_2, h_3)$, como indicado na figura 3.5. Qualquer átomo sobre este plano difratará raios X com uma diferença de fase de $2\pi\lambda$ relativamente à um plano paralelo que passa pela origem. Desta forma a difração será descrita como uma adição das ondas espalhadas pelos átomos sobre os inúmeros planos paralelos (nh_1, nh_2, nh_3) , onde (h_1, h_2, h_3) são conhecidos como índices de Miller.

Tomando dois vetores \mathbf{A} e \mathbf{B} , na base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, pertencentes ao plano da figura 3.5, tais que:

$$\mathbf{A} = \left(\frac{\mathbf{a}_3}{h_3} - \frac{\mathbf{a}_1}{h_1} \right) \quad \mathbf{B} = \left(\frac{\mathbf{a}_2}{h_2} - \frac{\mathbf{a}_1}{h_1} \right)$$

um vetor normal \mathbf{h}' , será obtido tomando-se o produto vetorial $(\mathbf{A} \times \mathbf{B})$. Logo:

$$\mathbf{h}' = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} [h_1(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_2) + h_2(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3) + h_3(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_1)]. \quad (3.13)$$

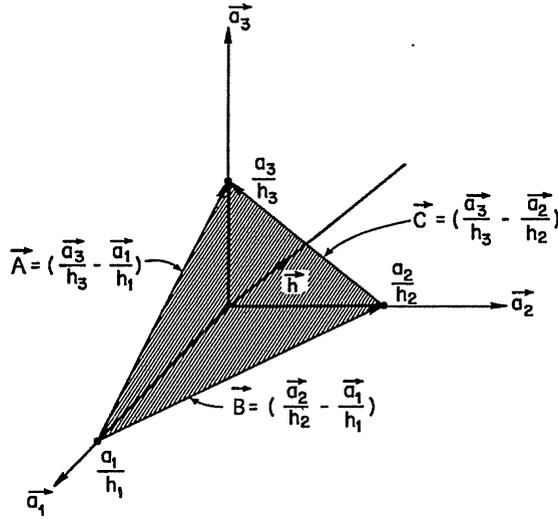


Figura 3.5: Definição do plano de difração (local geométrico no qual átomos difratam com a mesma fase).

Definindo-se rede recíproca a partir dos vetores \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* e \mathbf{a}_3^* , tais que:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij} \quad \text{onde } \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j \end{cases} \quad (3.14a)$$

logo,

$$\mathbf{a}_i^* = \frac{(\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}. \quad (3.14b)$$

Substituindo a definição 3.14b em 3.13 chegaremos a

$$\mathbf{h}' = \frac{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}{h_1 h_2 h_3} [h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^*] \equiv K \mathbf{h}, \quad (3.15)$$

ou seja, o vetor \mathbf{h} normal aos planos de átomos que difratam com mesma fase, é um vetor do espaço recíproco.

3.4 Lei de Bragg

3.4 Lei de Bragg

Considere uma série de planos de átomos paralelos no interior de um cristal. Sobre estes planos incidiremos um feixe de radiação monocromática, de comprimento de onda λ , da ordem do espaçamento interplanar d , conforme ilustrado na figura 3.6.

Supondo um espalhamento elástico (no qual a energia da radiação espalhada é conservada quando comparada à da radiação incidente) teremos $\theta_0 = \theta$ (ângulo de incidência

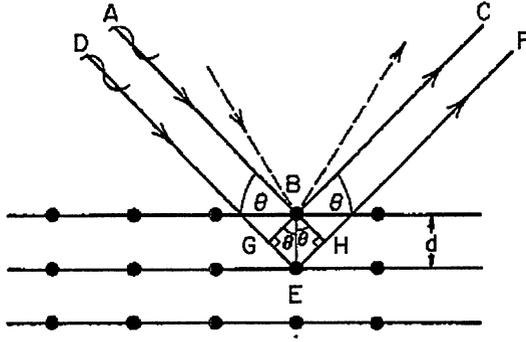


Figura 3.6: Lei de Bragg. θ é o ângulo de incidência (Schwartz e Cohen (1987)).

igual ao ângulo de reflexão). Desta forma para que seja verificada interferência construtiva, a diferença de percurso entre os raios ABC e DEF deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Ou seja:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.16)$$

onde n é um número inteiro. Esta equação é conhecida como **Lei de Bragg**.

Embora a reflexão em cada plano seja especular, somente para certos valores de θ serão verificadas interferências construtivas. Para estes ângulos as ondas espalhadas por todos os planos paralelos estarão em fase. Naturalmente, se cada plano fosse um espelho perfeito, apenas o primeiro plano do conjunto deveria ser o responsável pela reflexão, podendo refletir qualquer comprimento de onda. Porém, cada plano comporta-se como um espelho semi-prateado, refletindo apenas cerca de 10^{-3} a 10^{-5} da radiação incidente. Deve ser ressaltado que se na equação 3.16, $2d$ é menor que λ , nenhuma difração é possível, pois $\sin \theta$ seria maior que a unidade

Na seção anterior, foi dito que um vetor \mathbf{h} da rede recíproca, descreve planos de átomos que difratam com uma mesma diferença de fase em relação à origem. Ou seja, ondas espalhadas pelos planos descritos por $n\mathbf{h}$ apresentarão interferências construtivas, o que é semelhante ao anunciado pela Lei de Bragg. Para relacionar d e \mathbf{h} poderemos calcular a distância do plano descrito por \mathbf{h} a um plano paralelo que passa pela origem

$$d = \frac{\mathbf{h}}{|\mathbf{h}|} \cdot \mathbf{op}, \quad (3.17)$$

onde $\mathbf{h}/|\mathbf{h}|$ é um vetor unitário normal aos planos e \mathbf{op} é um vetor que une os dois planos. Desta Forma,

$$d = \frac{1}{|\mathbf{h}|} (h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^*) \cdot (x \mathbf{a}_1 + y \mathbf{a}_2 + z \mathbf{a}_3) \quad (3.18)$$

e de acordo com 3.14

$$d = \frac{1}{|\mathbf{h}|}(xh_1 + yh_2 + zh_3). \quad (3.19)$$

Da equação geral de um plano

$$xu + yv + zw = 1, \quad (3.20)$$

vemos que um plano na base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ que passa por $(1/h_1, 0, 0)$, $(0, 1/h_2, 0)$ e $(0, 0, 1/h_3)$ será descrito por:

$$h_1x + h_2y + h_3z = 1. \quad (3.21)$$

Então

$$d = \frac{1}{|\mathbf{h}|}, \quad (3.22)$$

e portanto a distância interplanar d dependerá dos índices de Miller que definem o plano.

3.5 Equivalência entre a Lei de Bragg e as Condições de Laue

Como descrito nas seções 3.3 e 3.4 tanto o conjunto de equações 3.12 quanto a equação 3.16 descrevem condições necessárias à obtenção de interferências construtivas nas ondas espalhadas por conjuntos periódicos de átomos. Por isso é razoável imaginar que as condições de Laue e a Lei de Bragg são semelhantes. Para que esta suposição possa ser constatada, a equação 3.12 deve ser escrita como:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{g} = g_i \quad (3.23)$$

onde os g_i são números inteiros e

$$\mathbf{g} = \frac{(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)}{\lambda}. \quad (3.24)$$

Esta equação será satisfeita por um vetor

$$\mathbf{g} = g_1\mathbf{a}_1^* + g_2\mathbf{a}_2^* + g_3\mathbf{a}_3^*$$

da rede recíproca, pois de acordo com a definição 3.14

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{g} = \mathbf{a}_1 \cdot (g_1 \mathbf{a}_1^* + g_2 \mathbf{a}_2^* + g_3 \mathbf{a}_3^*) = g_1$$

$$\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{g} = \mathbf{a}_2 \cdot (g_1 \mathbf{a}_1^* + g_2 \mathbf{a}_2^* + g_3 \mathbf{a}_3^*) = g_2$$

$$\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{g} = \mathbf{a}_3 \cdot (g_1 \mathbf{a}_1^* + g_2 \mathbf{a}_2^* + g_3 \mathbf{a}_3^*) = g_3.$$

Na figura 3.7 desenhamos a condição 3.24 para planos reais do cristal. Os vetores \mathbf{S} e \mathbf{S}_0 , como definidos na seção 3.3, são vetores unitários. Como \mathbf{g} é perpendicular aos planos $(h_1 h_2 h_3)$, o ângulo de incidência θ_0 deve ser igual ao ângulo de reflexão θ pois $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = \lambda \mathbf{g}$ (este fato foi considerado verdadeiro quando da derivação da Lei de Bragg).

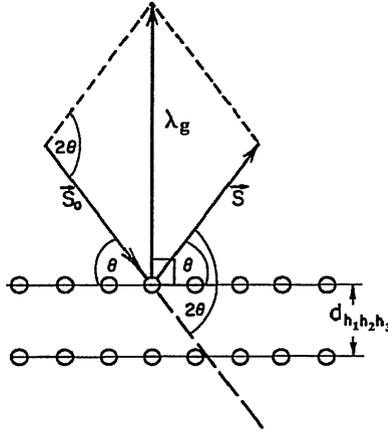


Figura 3.7: Equivalência entre a Lei de Bragg e as condições de Laue

De acordo com 3.22 o módulo do vetor \mathbf{g} vale:

$$g = \frac{|(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)|}{\lambda} = \frac{1}{d_{g_1, g_2, g_3}} \quad (3.25)$$

O lado direito da equação 3.25 pode ser calculado por:

$$\frac{1}{\lambda} |(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)| = \frac{1}{\lambda} [(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)]^{1/2} \quad (3.26a)$$

$$= \frac{1}{\lambda} [2 - 2\cos(2\theta)]^{1/2} \quad (3.26b)$$

$$= \frac{1}{\lambda} (2\sin\theta) \quad (3.26c)$$

pois $S = S_0 = 1$ e de acordo com a figura 3.7 o ângulo entre \mathbf{S} e \mathbf{S}_0 é 2θ . De 3.25 e 3.26 obtemos

$$2d_{g_1, g_2, g_3} \sin\theta = \lambda \quad (3.27)$$

que é a já anunciada Lei de Bragg. Esta equação não está escrita na forma apresentada em 3.17. Isto pode ser entendido reescrevendo a Lei de Bragg como:

$$\lambda = \frac{2d_{h_1 h_2 h_3} \sin\theta}{n} = \frac{2 \sin\theta}{n/d_{h_1 h_2 h_3}} = \frac{2 \sin\theta}{g_{nh_1 nh_2 nh_3}}.$$

Isto é, uma reflexão de 2º ordem ($n=2$) nos planos (111) é equivalente a uma reflexão de 1º ordem nos planos (222) (representada pelo vetor recíproco g_{222}).

3.6 Interpretação de Ewald

A interpretação de Ewald para as condições de difração será primeiramente estudada num caso de difração por uma linha unidimensional de átomos e na próxima seção será extrapolada para um caso real de difração por uma estrutura tridimensional. Considerando equação 3.12, se \mathbf{n} é um vetor unitário na direção de \mathbf{a} :

$$\frac{(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)}{\lambda} \cdot \mathbf{n} = \frac{h}{a} \equiv \mathbf{g} \cdot \mathbf{n} = \frac{h}{a} \quad (3.28)$$

O significado desta equação, esquematizado na figura 3.8-a, prediz que as componetes de \mathbf{g} ao longo de \mathbf{a} devem estar confinadas nos planos $\pm 1/a_1, \pm 2/a_1, \pm 3/a_1$ e etc. Esta condição é satisfeita para todos os vetores \mathbf{S}/λ situados sobre os cones em torno da linha de átomos.

Uma construção alternativa mostrada na figura 3.8-b, revela melhor o significado de 3.28. Os planos separados de $1/a$ representam o lado direito da equação 3.28 e, de acordo com as discussões das seções anteriores, notamos que este conjunto de planos é, na realidade, a rede recíproca da linha de átomos espaçados de a . Para que sejam encontradas todas as possíveis soluções da equação 3.28 para um feixe incidente na direção \mathbf{S}_0 , desenhamos uma esfera (conhecida por Esfera de Ewald) de raio $1/\lambda$ tangente aos planos da rede recíproca. A interseção da Esfera de Ewald com os planos da rede recíproca encerram todas as soluções da equação 3.28. Isto é, o lado esquerdo da equação 3.28 é satisfeito por vetores \mathbf{S} que posicionam os círculos sobre os planos da rede recíproca desde que, para estes vetores, o vetor \mathbf{g} tenha projeção sobre o vetor unitário \mathbf{n} de $\pm h/a$. A figura 3.8b é desenhada para mostrar o cone dos vetores \mathbf{S} quando $h = -1$.

Se $2a < \lambda$, então nenhum máximo pode ocorrer, pois $1/2a > 1/\lambda$ e a Esfera de Ewald ficaria inteiramente entre dois planos do espaço recíproco (não haveria interseção entre a esfera e os planos que definem o espaço recíproco).

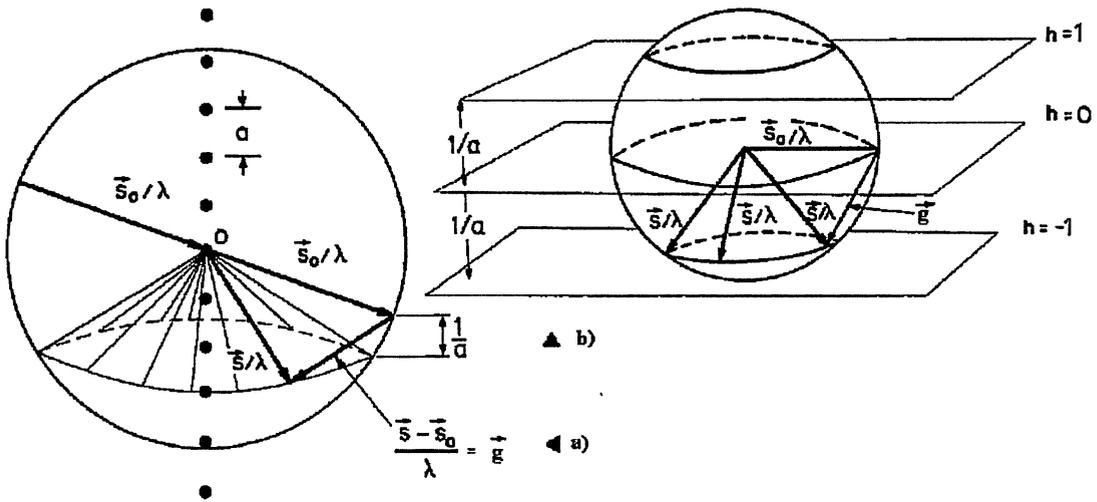


Figura 3.8: Interpretação de Ewald das condições de difração . (a) Cones de difração de um conjunto unidimensional de átomos; (b) Esfera de Ewald.

3.7 Difração por um Cristal Tridimensional

Considere uma situação na qual frentes de onda espalhadas por dois pontos separados de r , alcançam simultaneamente um detector longinquamente posicionado, como indicado na figura 3.9. A diferença do caminho percorrido por cada uma das frentes de

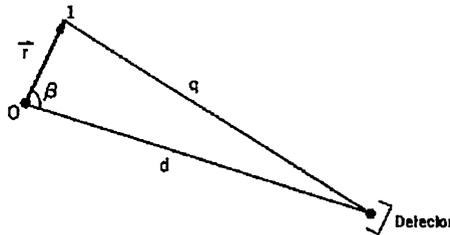


Figura 3.9: Difração tridimensional - aproximações de caminho

onda pode ser calculada pela regra dos cossenos

$$q^2 = d^2 + r^2 - dr \cos(\mu), \quad q = d \left[1 + \left(\frac{r^2}{d^2} - \frac{2r \cos \mu}{d} \right) \right]^{1/2}. \quad (3.29)$$

Para casos onde $d \gg r$, a raiz quadrada pode ser expandida e

$$q \approx d \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r^2}{d^2} - \frac{2r \cos(\mu)}{d} \right) \right], \quad (3.30)$$

onde foram mantidos apenas os dois primeiros termos da expansão. O termo r^2/d^2 remanescente também poderá ser desprezado e a diferença de caminho se reduzirá a: $d - q = r \cos(\beta)$. Vetorialmente, esta aproximação para a diferença de caminho poderá ser escrita como $d - q = \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}$, o que é equivalente a assumir que os feixes espalhados são paralelos. Na prática 3.30 é válida para $r < 10^5 \text{ \AA}$, como fontes e detectores de radiação estarão sempre suficientemente distantes da região de espalhamento, assumiremos que os feixes incidente e espalhado pela amostra serão sempre paralelos. Num caso geral, para que contribuições coerentes de porções da amostra distantemente espaçadas sejam consideradas, a forma completa de $(d-q)$ deve ser utilizada.

Considere agora um cristal, no qual incidimos um feixe de radiação monocromática na direção definida pelo vetor unitário \mathbf{S}_0 , como mostrado na figura 3.10. Os feixes espa-

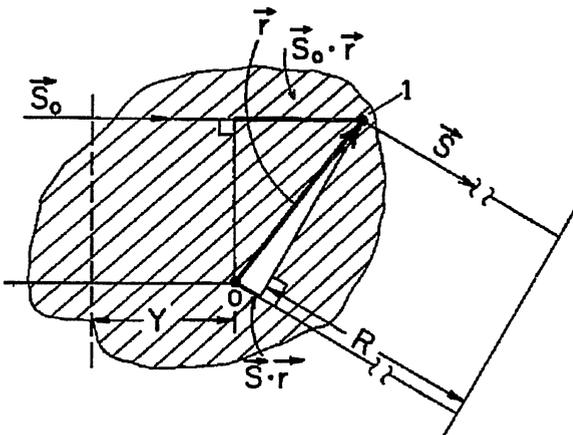


Figura 3.10: Onda incidindo num elemento de volume cristalino

lhados por elementos de volume separados de r , apresentarão uma diferença de caminho óptico dada por $(Y + R + \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{r}) - (Y + R + \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}$. Como já demonstrado para o caso unidimensional, o módulo da amplitude da onda espalhada por vários átomos idênticos, periodicamente espalhados, é diretamente proporcional ao número de átomos existentes na linha. No caso real, tridimensional, o número de átomos poderá ser escrito como $N(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de átomos do cristal e $d\mathbf{r}$ é um elemento de volume. Desta forma o módulo da amplitude da onda espalhada por um elemento de volume cristalino $d\mathbf{r}$ será :

$$A_T \propto \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.31)$$

Então a amplitude instantânea da onda espalhada que alcança o detector é

$$A_T \left(\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \right) \propto \rho(\mathbf{r}) \exp \left\{ \frac{2\pi i}{\lambda} [(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r} - vt] \right\} d\mathbf{r} \quad (3.32)$$

Esta equação, semelhante a 3.2, é a soma das amplitudes das ondas difratadas por elementos de volume posicionados em 0 e em 1. O termo $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}$ é apenas o caminho adicional percorrido pela onda espalhada em 1; ou seja $[\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}]$, é o incremento na fase da onda espalhada por $d\mathbf{r}$. A amplitude da onda resultante espalhada por todo o cristal será:

$$A_T \left(\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \right) \propto \int_{vol} \rho(\mathbf{r}) \exp \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} i [(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r} - vt] \right\} d\mathbf{r} \quad (3.33)$$

ou seja,

$$A_T(\mathbf{h}) \propto \exp[-i\omega t] \int_{vol} \rho(\mathbf{r}) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.34)$$

pois como já demonstrado na seção 3.5, $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)/\lambda = \mathbf{g} = \mathbf{h}$ são vetores da rede recíproca. De 3.34 concluímos que a amplitude da onda espalhada por um cristal é a Transformada de Fourier da densidade de carga do cristal. O termo exponencial fora da integral 3.34 se cancela quando calculamos $I(\mathbf{h}) = A_T(\mathbf{h})A_T(\mathbf{h})^*$, logo sua manutenção nas deduções que faremos daqui em diante é completamente desnecessária, pois, em experimentos de difração são medidas apenas as intensidades $I(\mathbf{h})$.

Como todas as demais propriedades do cristal, a densidade de carga do cristal também é uma função periódica dos parâmetros de rede. Ou seja

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{cel} \rho_{cel}(\mathbf{r}),$$

onde ρ_{cel} é a densidade eletrônica da célula unitária. Devido a esta periodicidade e usando a definição 2.1, a equação 3.34 poderá ser reescrita como:

$$A_T(\mathbf{h}) \propto \sum_{cel} \left[\int_{cel} \rho_{cel}(\mathbf{r}) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{r} \right] \exp[2\pi i\mathbf{h} \cdot (n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3)]. \quad (3.35)$$

O termo

$$F(\mathbf{h}) = \int_{cel} \rho_{cel}(\mathbf{r}) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.36)$$

é a Transformada de Fourier da densidade de carga de uma célula unitária, conhecido como **Fator de Estrutura**.

Se considerarmos que existem no cristal N_{a_1} células unitárias na direção \mathbf{a}_1 , N_{a_2} na direção \mathbf{a}_2 e N_{a_3} na direção \mathbf{a}_3 ,

$$A_T(\mathbf{h}) \propto F(\mathbf{h}) \sum_{n_1=1}^{N_{a_1}} \exp[2\pi i n_1(\mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_1)] \sum_{n_2=1}^{N_{a_2}} \exp[2\pi i n_2(\mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_2)] \sum_{n_3=1}^{N_{a_3}} \exp[2\pi i n_3(\mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_3)], \quad (3.37)$$

e de acordo com as equações 3.3 e 3.4

$$A_T(\mathbf{h}) \propto F(\mathbf{h}) \exp(i\Phi) \left[\frac{\text{sen}(\pi N_{a_1} \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_1)}{\text{sen}(\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_1)} \right] \left[\frac{\text{sen}(\pi N_{a_2} \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_2)}{\text{sen}(\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_2)} \right] \left[\frac{\text{sen}(\pi N_{a_3} \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_3)}{\text{sen}(\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_3)} \right], \quad (3.38)$$

onde $\Phi = [\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_1(1 - N_{a_1})] + [\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_2(1 - N_{a_2})] + [\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_3(1 - N_{a_3})]$. Em analogia com o resultado obtido em 3.5, a equação 3.38 apresentará máximos significativos apenas quando

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_1 = h_1 \quad \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_2 = h_2 \quad \mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_3 = h_3 \quad (3.39)$$

que correspondem às condições de Laue anunciadas em 3.12. A interpretação destas equações para o caso da difração por uma linha de átomos idênticos foi estudada na seção anterior, onde cada termo de interferência das condições 3.39 representava um conjunto de planos no espaço recíproco, perpendiculares aos \mathbf{a}_i e periodicamente espaçados de $1/a_i$. A equação 3.38 terá valores apreciáveis apenas nas interseções das famílias de planos recíprocos, uma vez que as três condições 3.39, devem ser satisfeitas simultaneamente. Como discutido na seção 3.6, cada plano do espaço recíproco é descrito por um vetor \mathbf{g} , logicamente, a interseção de três planos do espaço recíproco será um ponto, descrito por três vetores \mathbf{g}_i . Ao conjunto de todos os pontos descritos pelos vetores \mathbf{g}_i , chamaremos de **rede recíproca**. Então podemos dizer que a onda espalhada terá amplitude significativa apenas sobre os pontos da rede recíproca, e de acordo com a interpretação de Ewald, a esfera de raio $1/\lambda$ deverá tocar os pontos da rede recíproca para que a difração ocorra. Pela figura 3.11, observamos que intercessões entre a Esfera de Ewald e os pontos do espaço recíproco não são frequentes. Para que este número de interseções seja aumentado, podemos mudar a direção do feixe incidente \mathbf{S}_0 , sobre todas as possíveis direções, continuamente; desta forma a Esfera de Ewald descreverá uma esfera maior chamada **Esfera Limite**, como também mostrado na figura 3.11. Outras maneiras de aumentar o número interseções entre a esfera de Ewald e os pontos do espaço recíproco seriam manter \mathbf{S}_0 fixo e mover o cristal ou variar λ mudando o raio da Esfera de Ewald.

Como no caso unidimensional, se $1/2a_i > 1/\lambda$ nenhum máximo será verificado, pois independentemente da direção de \mathbf{S}_0 a Esfera de Ewald estaria situada entre os pontos do espaço recíproco não ocorrendo, portanto, interseções .

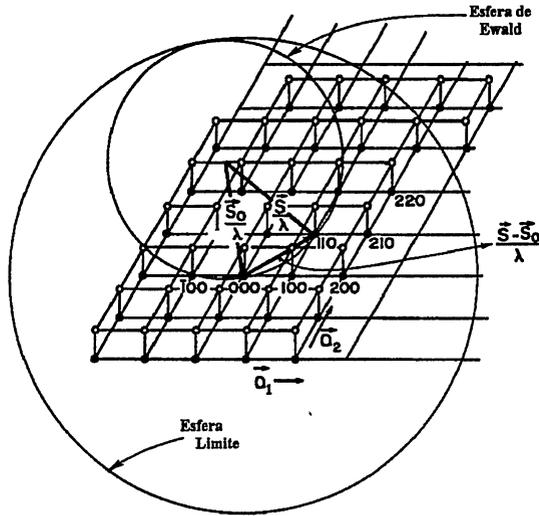


Figura 3.11: Esfera de Ewald - visão tridimensional

Uma vez satisfeitas as condições de Laue,

$$A_T(\mathbf{h}) \propto F(\mathbf{h}). \quad (3.40)$$

Então, o Fator de Estrutura (3.36) assume o papel de grandeza mais importante no cálculo da intensidade da onda espalhada por um cristal. Para que possamos escrevê-lo em sua forma mais conhecida, algumas considerações ainda devem ser feitas.

1. Segundo a teoria clássica do espalhamento de radiação por uma carga eléctrica e e de massa m , a amplitude da onda espalhada é proporcional a $(e^2 \text{sen} \phi) / (dmc^2)$, onde d é a distância ao ponto de observação, c a velocidade da luz e $\text{sen} \phi$ é um fator que leva em conta a polarização da onda incidente. Portanto, podemos concluir que o espalhamento ocorre predominantemente pelos elétrons, uma vez que eles possuem massa 10^3 vezes menor que a massa do núcleo.
2. A densidade de carga da célula unitária $\rho_{cel}(\mathbf{r})$, pode ser considerada como o produto do poder de espalhamento por unidade de elementos espalhadores vezes a densidade de elementos espalhadores. A primeira parte do produto (espalhamento por elétron) pode ser incluído na equação 3.36 como uma constante multiplicativa ϵ . A densidade de elementos espalhadores $\rho_e(\mathbf{r})$, pode ser considerada como a soma de distribuições de carga esfericamente simétricas, centradas no núcleo de cada átomo da célula unitária como indicado na figura 3.12. Sendo assim:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_\mu + \mathbf{r}' \Rightarrow d\mathbf{r} = d\mathbf{r}'$$

$$\rho_e(\mathbf{r}') = \begin{cases} \rho_e(r') & \text{se } r' \leq \text{raio atômico} \\ 0 & \text{se } r' > \text{raio atômico} \end{cases} \quad (3.41)$$

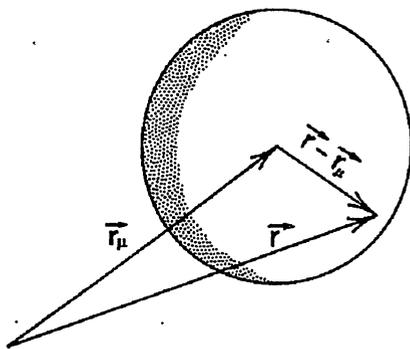


Figura 3.12: Definição dos vetores que posicionam átomos esféricamente simétricos; \mathbf{r}_μ posiciona o núcleo do átomo enquanto que $\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu = \mathbf{r}'$ posiciona os elétrons nas camadas eletrônicas.

e a densidade de carga na célula unitária será:

$$\rho_{cel} = \varepsilon \sum_{\mu=1}^N \rho_e(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu|) \equiv \varepsilon \sum_{\mu=1}^N \rho_{e\mu}(\mathbf{r}') \quad (3.42)$$

onde N é o total de átomos na célula unitária

A partir das equações 3.41 e 3.42 poderemos reescrever o fator de estrutura em sua forma mais conhecida,

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{\mu=1}^N f_{e\mu} \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_\mu)] \quad (3.43)$$

onde

$$f_{e\mu} = \varepsilon \int_0^R \rho_{e\mu}(r') \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}')] dr' \quad (3.44)$$

é conhecido como **Fator de Forma** e mede o poder de espalhamento dos elétrons do μ -ésimo átomo.

Então, de 3.40 e 3.43, a amplitude total da onda espalhada por um cristal é :

$$A_T \propto F(\mathbf{h}) = \sum_{\mu=1}^N f_{e\mu} \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_\mu)]. \quad (3.45)$$

O Fator de Forma (3.44) depende apenas do módulo de \mathbf{h} , e de acordo com 3.41, é uma função esféricamente simétrica. Os fatores de forma para cada átomo foram calculados

por métodos de mecânica quântica e seus valores são encontrados na Tabela Internacional de Cristalografia. Fazendo o vetor recíproco \mathbf{h} igual a um vetor nulo, o termo exponencial dentro de 3.44 vale 1. Neste caso o Fator de Forma é igual ao número total de elétrons no átomo. A medida em que $|\mathbf{h}|$ aumenta, o fator de estrutura decresce (figura 3.13).

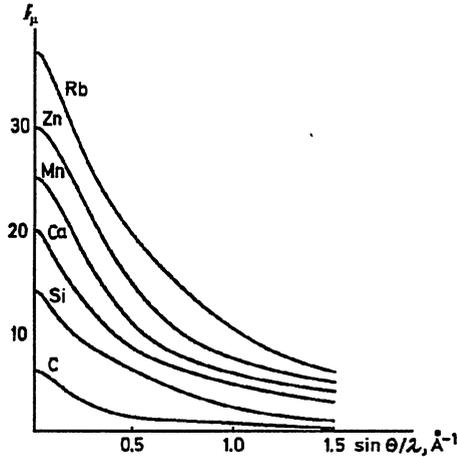


Figura 3.13: Comportamento geral do fator de forma com o aumento do módulo do vetor \mathbf{h} (Vainshtein, 1981)

Devemos nos lembrar que num cristal real, os átomos estão movendo-se continuamente devido às vibrações térmicas. Esta importante correção sobre o fator de forma será discutida numa das seções que seguem.

3.8 O Fator de Estrutura na Cristalografia

Sabemos que máximos da função de interferência serão verificados apenas para vetores $\mathbf{h} = h_1\mathbf{a}_1^* + h_2\mathbf{a}_2^* + h_3\mathbf{a}_3^*$. Escrevendo \mathbf{r}_μ como $x_\mu\mathbf{a}_1 + y_\mu\mathbf{a}_2 + z_\mu\mathbf{a}_3$ e usando a definição 3.14, poderemos escrever 3.43 como:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{\mu=1}^N f_\mu \exp[2\pi i(h_1x_\mu + h_2y_\mu + h_3z_\mu)] \quad (3.46)$$

Ilustraremos a importância da equação 3.46 nos exemplos a seguir.

1. Considere um cristal descrito por uma rede de corpo centrado. Como anunciado na seção 2.4 a célula unitária deste cristal terá 2 átomos idênticos em $(0, 0, 0)$ e

(1/2, 1/2, 1/2) respectivamente. Logo, o fator de estrutura para este cristal será:

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{h}) &= f_{\mu} \{ \exp[2\pi i(0)] + \exp[2\pi i(h_1/2 + h_2/2 + h_3/2)] \} \\
 &= f_{\mu} \{ 1 + \exp[\pi i(h_1 + h_2 + h_3)] \} \\
 &= \begin{cases} 2f_{\mu} & \text{se } (h_1 + h_2 + h_3) = \textit{par} \\ 0 & \text{se } (h_1 + h_2 + h_3) = \textit{ímpar}. \end{cases}
 \end{aligned}$$

Então para este tipo de estrutura será verificado espalhamento apenas para os pontos do espaço recíproco nos quais $(h_1 + h_2 + h_3) = \textit{pares}$; haverá interferência destrutiva nos pontos $(h_1 + h_2 + h_3) = \textit{ímpares}$. Esta propriedade é usualmente denominada **regra de extinção**, pois independe da estrutura cristalina, sendo uma propriedade inerente ao tipo de rede do cristal.

2. Considere agora um cristal que possua um plano de reflexão segundo [100] com um deslizamento segundo [010]. Logo, se átomos são encontrados numa posição geral (x, y, z) também o serão em $(-x, y+1/2, z)$ e o Fator de Estrutura será escrito como :

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{h}) &= f_{\mu} \{ \exp[2\pi i(h_1x + h_2y + h_3z)] + \exp[2\pi i(-h_1x + h_2(y + 1/2) + h_3z)] \} \\
 &= f_{\mu} \{ \exp[2\pi i(h_1x + h_2y + h_3z)] (1 + \exp[2\pi i(-2h_1x + h_2/2)] \} \\
 &= \begin{cases} 0 & \text{se } h_1 = 0 \text{ e } h_2 = \textit{ímpar} \end{cases}
 \end{aligned}$$

Ou seja, este plano de deslizamento acarretará interferências destrutivas nos pontos $(0h_2h_3)$ sempre que $h_2 = \textit{ímpar}$. Generalizando, pode ser dito que elementos de simetria com componentes translacionais provocam **ausências sistemáticas** no Fator de Estrutura.

3. Como anunciado na seção 2.6, o padrão de difração de raios X é centrossimétrico. Esta propriedade pode ser verificada calculando-se o módulo do Fator de Estrutura para $F(h_1h_2h_3)$ e para $F(\bar{h}_1\bar{h}_2\bar{h}_3)$. Escrevendo $F(\mathbf{h})$ como:

$$F(\mathbf{h}) = A + iB, \quad \text{ou} \quad F(\mathbf{h}) = |F| \exp(i\alpha) \quad (3.47)$$

onde $A = \sum_{\mu=1}^N f_{\mu} \cos(h_1x + h_2y + h_3z)$, $B = \sum_{\mu=1}^N f_{\mu} \sin(h_1x + h_2y + h_3z)$, $\tan \alpha = B/A$ e $|F| = (A^2 + B^2)^{1/2}$ e observando que em experimentos de difração medimos apenas a média temporal da intensidade espalhada

$$I(\mathbf{h}) \propto F(\mathbf{h})F(\mathbf{h})^* = A^2 + B^2 \quad (3.48)$$

vemos que é indiferente trocar \mathbf{h} por $\bar{\mathbf{h}}$ em A e B . De de uma maneira geral

$$I(\mathbf{h}) = I(\bar{\mathbf{h}}) \quad (3.49)$$

que é conhecido como **Lei de Friedel**. Esta lei justifica a classificação dos 32 grupos de ponto cristalográficos em apenas 11 grupos de Laue geometricamente distinguíveis.

Dos exemplos acima, podemos afirmar que através da análise das regras de extinção e das ausências sistemáticas no padrão de difração, podemos estabelecer o sistema cristalino do cristal bem como classificá-lo dentro de um conjunto de grupos de espaço possíveis. A determinação do grupo não é unívoca porque um mesmo tipo de ausência sistemática pode estar presente em vários grupos de espaço distintos.

3.9 Fator de Temperatura

Os átomos nos cristais estão em movimento térmico contínuo. A função densidade de elétrons do átomo μ , $\rho_{e\mu}(\mathbf{r})$, que define o espalhamento, é a média temporal da densidade eletrônica já que a duração da medida de uma reflexão qualquer excede em muito o período de vibração térmica dos átomos. Para levarmos o movimento térmico em conta no cálculo do Fator de Estrutura, devemos conhecer a função $w(\mathbf{r}')$ que descreve a probabilidade de se encontrar um átomo na posição \mathbf{r}' .

Multiplicando a densidade eletrônica durante o deslocamento de um átomo posicionado em \mathbf{r} para uma outra posição \mathbf{r}' , $\rho_{e\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, pela probabilidade do átomo ser encontrado naquele ponto $w(\mathbf{r}')$ e tomando a integral no volume

$$\rho_{eT}(\mathbf{r}) = \int_v \rho_{e\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')w(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \equiv \rho_{e\mu}(\mathbf{r}) * w(\mathbf{r}'), \quad (3.50)$$

encontramos a densidade eletrônica para o átomo em movimento. A integral 3.50 é conhecida como integral de convolução, ou simplesmente convolução das funções $\rho_{e\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ e $w(\mathbf{r}')$.

Uma propriedade importante acerca da convolução diz respeito à sua Transformada de Fourier: a transformada da convolução é o produto das transformadas de cada função convoluente. Ou seja, definindo \mathcal{F} como o operador Transformada de Fourier, se

$$f_{e\mu}(\mathbf{h}) = \mathcal{F}\rho_{e\mu} \quad (3.51)$$

e

$$w_T(\mathbf{h}) = \mathcal{F}w(\mathbf{r}) \quad (3.52)$$

então

$$f_{\mu T}(\mathbf{h}) = \mathcal{F}\rho_{eT} = f_{e\mu}(\mathbf{h})w_T(\mathbf{h}). \quad (3.53)$$

A função $w_T(\mathbf{h})$ é conhecida como **Fator de Temperatura** e a função $f_{\mu T}(\mathbf{h})$ é conhecida como **Fator de Temperatura Atômico**. Uma vez considerado o movimento térmico dos átomos, o fator de estrutura 3.43 será escrito como:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{\mu=1}^N f_{\mu T}(\mathbf{h}) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{\mu})] \quad (3.54)$$

A amplitude da vibração térmica dos átomos, depende de muitos fatores. Ela é aproximadamente inversamente proporcional às forças que ligam os átomos e moléculas no cristal, inversamente proporcional à massa dos átomos e diretamente proporcional à temperatura. Na maioria dos casos $w(\mathbf{r})$ é anisotrópico, mas numa primeira aproximação podemos considerá-lo isotrópico assumindo vibrações térmicas esfericamente simétricas.

Vibrações térmicas esfericamente simétricas podem ser descritas por uma distribuição Gaussiana, com desvio médio padrão da posição de equilíbrio $(\overline{u^2})^{1/2}$, tal que

$$w(\mathbf{r}) = w(r) = \frac{1}{(2\pi\overline{u^2})^{3/2}} \exp(-r^2/2\overline{u^2}), \quad (3.55)$$

e o fator de temperatura correspondente é:

$$w_T(\mathbf{h}) = w_T(|\mathbf{h}|) = \exp(-2\pi\overline{u^2}|\mathbf{h}|^2) = \exp\left[-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right], \quad (3.56)$$

onde $B = 8\pi^2\overline{u^2}$ e $|\mathbf{h}|$ foi calculado em 3.26. A expressão 3.56 é obtida da Transformada de Fourier 3.52 onde substituímos $w(\mathbf{r})$ por 3.55. Para cristais típicos $(\overline{u^2})^{1/2}$ vale aproximadamente 0.05 a 0.10 Å (para cristais inorgânicos) e podem alcançar 0.5 Å (para cristais orgânicos).

No caso geral de deslocamentos anisotrópicos, o desvio padrão médio, varia com a direção. A correspondente função $w(\mathbf{r})$ para vibrações harmônicas têm a forma

$$w(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{2/3}(\overline{u_1^2}\overline{u_2^2}\overline{u_3^2})^{3/2}} \exp\left[\frac{-1}{2}\left(\frac{x^2}{\overline{u_1^2}} + \frac{y^2}{\overline{u_2^2}} + \frac{z^2}{\overline{u_3^2}}\right)\right], \quad (3.57)$$

onde (x,y,z) são as coordenadas do vetor deslocamento \mathbf{r} ao longo dos eixos do elipsóide que caracteriza a a vibração térmica e $(\overline{u_i^2})^{1/2}$ são os desvios médios padrões ao longo destes eixos. Em geral, os eixos do elipsóide de vibração não coincidem com os eixos do cristal (figura 3.14). A função $w_T(\mathbf{h})$ tem a forma

$$w_T(\mathbf{h}) = \exp[-2\pi^2(\overline{u_1^2}h_{x_1}^2 + \overline{u_2^2}h_{x_2}^2 + \overline{u_3^2}h_{x_3}^2)] \quad (3.58)$$

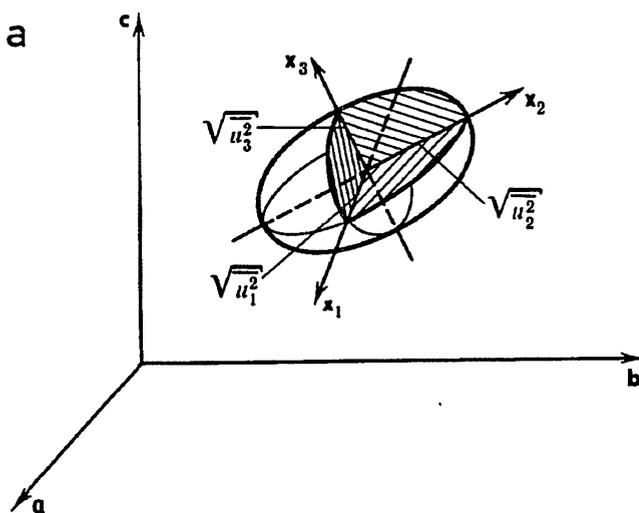


Figura 3.14: Elipsóide de vibração térmica (Vainshtein, 1981)

onde $h_{x_i}^2$ são as projeções do vetor \mathbf{h} sobre eixos no espaço recíproco, paralelas aos eixos principais (x_i) do elipsóide de vibrações térmicas. Assim, as vibrações harmônicas para cada átomo da estrutura cristalina são, num caso geral, descritas pelos três eixos principais do elipsóide $(\overline{u^2}_i)^{1/2}$ e por três ângulos que especificam a orientação do elipsóide, ou seja, por seis parâmetros.

Capítulo 4

CRISTAIS INCOMENSURÁVEIS

4.1 Introdução

Após o experimento de Laue, a hipótese de que os cristais seriam constituídos de blocos elementares repetindo-se nas três direções do espaço, foi amplamente aceita na cristalografia. Porém durante os anos 60, análises cuidadosas realizadas em espectros de difração de diversos compostos, mostraram que existia uma classe de cristais que possuía ordem de longo alcance (se comparada aos cristais ordinários) sem apresentar simetria translacional. Numa outra linguagem, o espectro de difração destes cristais apresentava pontos que não podiam ser indexados por três vetores recíprocos. Estes cristais foram denominados **Incomensuravelmente Modulados** pois, como veremos nas seções a seguir, podem ser interpretados como possuindo uma modulação, incomensurável a pelo menos um dos parâmetros de rede, em sua rede cristalina. O espectro de difração dos cristais incomensuráveis é caracterizado por apresentar dois conjuntos distintos de pontos: (figura 4.1):

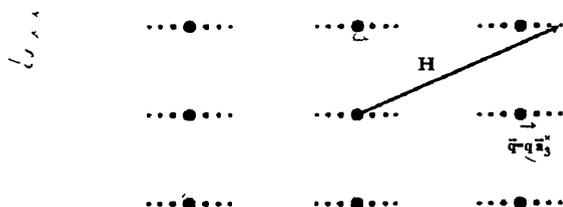


Figura 4.1: Diagrama do espectro de difração de uma estrutura modulada. O vetor H posiciona a chamada reflexão satélite.

1. Reflexões Principais

Podem ser indexadas por três índices de Miller, definindo uma rede tridimensional cujo grupo de ponto é idêntico ao grupo de ponto de todo o padrão de difração. São provenientes das características dominantes da estrutura cristalina. O volume da rede formada por estas reflexões leva a um número inteiro de moléculas por célula unitária.

2. Reflexões Satélites

Geralmente menos intensas e regularmente distribuídas ao longo das reflexões principais, necessitam de índices extras para serem completamente indexadas. São interpretadas como provenientes de pequenas distorções periódicas na estrutura cristalina fundamental. Sua posição relativa muda continuamente com a variação das condições ambientes (temperatura e pressão) ou com a composição química em cristais mixtos. As distâncias às reflexões principais são inversamente proporcionais ao comprimento de onda da modulação que, por sua vez pode ser associado a uma periodicidade extra. A periodicidade extra é incomensurável a pelo menos um dos períodos translacionais da rede fundamental, isto é, eles não podem ser expressos como uma razão de inteiros simples.

Normalmente a periodicidade translacional dos cristais incomensuráveis é restaurada numa transição de fase de primeira ordem, chamada **lock in**, onde a modulação se torna comensurável.

4.2 Estruturas Incomensuráveis no Espaço (3+d) dimensional

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

$$\mathbf{H}(h_1 h_2 h_3 h_4 \dots) = \mathbf{h}(h_1 h_2 h_3) + \sum_{i=1}^d h_{(3+i)} \mathbf{q}^i, \quad (4.1)$$

onde $\mathbf{h}(h_1 h_2 h_3)$ é o vetor recíproco da estrutura de base, definido em 3.15, e

$$\mathbf{q}_i = \sum_{j=1}^3 q_j^i \mathbf{a}_j^* \quad (4.2)$$

são vetores de modulação, onde pelo menos um q_j^i é irracional. Esta última restrição garante que sistemas incomensuráveis não apresentam periodicidade translacional. Mas

então, se o espectro de difração ainda é composto de pontos, que tipo de periodicidade estaria presente nestas estruturas? Qual tipo de simetria poderia ser atribuída a estas estruturas? Respostas simples a estas perguntas aparecem quando é utilizado o conceito de super-cristais (cristais descritos num espaço n -dimensional) pois, com este conceito, a periodicidade translacional das estruturas incommensuráveis poderá ser recuperada.

Uma estrutura modulada pode ser considerada como a seção do super-cristal $(3+d)$ -dimensional, com o hiperplano paralelo ao \mathbf{R}_3 e a quasi-rede descrita por 4.1 pode ser considerada como uma projeção da super-rede $(3+d)$ -dimensional sobre \mathbf{R}_3 . Este modelo, primeiramente proposto por de Wolf para o caso $d=1$ (Wolff, 1974), foi posteriormente generalizado (Janssen e Janner, 1977).

A super-rede recíproca no espaço multi-dimensional $\mathbf{R}_{(3+d)}$, pode ser definida por:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1^* &= \mathbf{a}_1^*, & \mathbf{b}_2^* &= \mathbf{a}_2^*, & \mathbf{b}_3^* &= \mathbf{a}_3^* \\ \mathbf{b}_{(3+i)}^* &= \mathbf{q}^i + \mathbf{d}_i^* & \text{para } i &= 1, 2, \dots, d \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde \mathbf{d}_i^* são vetores unitários perpendiculares a \mathbf{R}_3 , e \mathbf{q}^i são dados por 4.2. Pela definição 4.3, as primeiras três componentes da base recíproca multi-dimensional coincidem com os vetores da base recíproca no \mathbf{R}_3 ; os vetores $\mathbf{b}_{(3+i)}^*$ têm componentes \mathbf{d}_i^* perpendiculares ao \mathbf{R}_3 e componentes \mathbf{q}^i paralelas ao \mathbf{R}_3 . Um exemplo de projeção da super-rede 4-dimensional ($d=1$) sobre \mathbf{R}_3 é mostrado na figura 4.2.

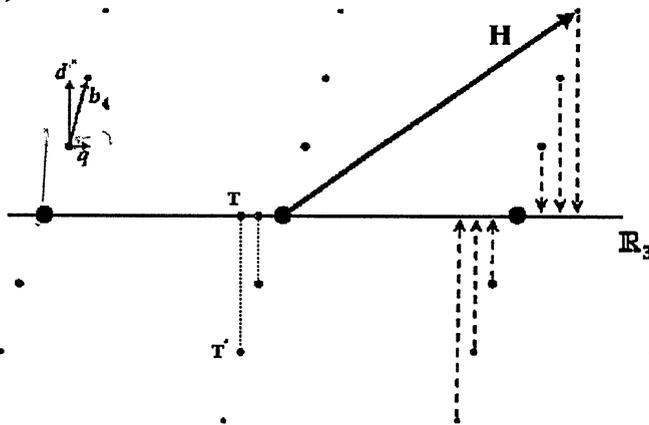


Figura 4.2: Projeção da super-rede 4-dimensional ($d=1$) sobre \mathbf{R}_3 . O espectro apresentado na figura 4.1 seria o espectro real observado.

Assim os pontos da super-rede recíproca indexados por:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^{3+d} h'_i \mathbf{b}_i^* \quad (4.4)$$

são descritos por 4.1, quando projetados sobre \mathbf{R}_3 .

Independentemente da dimensão espacial em que estamos trabalhando, os vetores da rede recíproca de um cristal obedecem as condições 3.14. Assim, vetores \mathbf{b}_i , recíprocos aos \mathbf{b}_i^* , expressos no conjunto \mathbf{a}_i , da rede pseudo-translacional, tomam a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \mathbf{a}_1 - \sum_{i=1}^d q_1^i \mathbf{d}_i \\ \mathbf{b}_2 &= \mathbf{a}_2 - \sum_{i=1}^d q_2^i \mathbf{d}_i \\ \mathbf{b}_3 &= \mathbf{a}_3 - \sum_{i=1}^d q_3^i \mathbf{d}_i \\ \mathbf{b}_{(3+i)} &= \mathbf{d}_i \quad \text{para } d = 1, 2, \dots, d. \end{aligned} \quad (4.5)$$

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

Um vetor geral $\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3$, no espaço usual tridimensional, pode ser expresso no espaço $\mathbf{R}_{(3+d)}$ usando as relações 4.5, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3 \\ &= x_1 (\mathbf{b}_1 + \sum_{i=1}^d q_1^i \mathbf{d}_i) + x_2 (\mathbf{b}_2 + \sum_{i=1}^d q_2^i \mathbf{d}_i) + x_3 (\mathbf{b}_3 + \sum_{i=1}^d q_3^i \mathbf{d}_i) \\ &= x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3 + \sum_{i=1}^d (x_1 q_1^i + x_2 q_2^i + x_3 q_3^i) \mathbf{d}_i \end{aligned} \quad (4.6)$$

ou de maneira reduzida por:

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{3+d} x_i \mathbf{b}_i \quad (4.7)$$

com

$$x_i = \begin{cases} x_1, x_2, x_3 & \text{para } i = 1, 2 \text{ e } 3 \text{ respectivamente} \\ x_1 q_1^{i-3} + x_2 q_2^{i-3} + x_3 q_3^{i-3} & \text{para } i \geq 4. \end{cases} \quad (4.8)$$

Como pode ser imediatamente visto, x_{3+i} é o produto escalar de \mathbf{q}^i e \mathbf{r} descrito no \mathbf{R}_3 . Devemos notar que as componentes de $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 são as mesmas de $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ e \mathbf{b}_3 . O vetor \mathbf{r} no \mathbf{R}_3 é a projeção de \mathbf{r} no $\mathbf{R}_{(3+d)}$ e, conseqüentemente, descreve a estrutura média.

Observando a figura 4.2, onde é dado um exemplo de super-estrutura 4-dimensional, vemos que pontos T satisfizeram as condições de difração para o cristal real, ou seja, os pontos T são pontos da transformada de Fourier da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no \mathbf{R}_3 . Assinalando a amplitude A_T de cada ponto T com o seu correspondente ponto T' no espaço recíproco \mathbf{R}_4 , poderemos realizar a soma de Fourier no \mathbf{R}_4 para obter a função $\rho'(\mathbf{r})$, a qual é periódica nas quatro componentes \mathbf{R}_4 . Mas qual é a relação entre $\rho(\mathbf{r})$ e $\rho'(\mathbf{r})$? Da construção de $\rho'(\mathbf{r})$, temos (chamando de \mathcal{F}_n a transformada de Fourier em n dimensões)

$$\mathcal{F}_3[\rho(\mathbf{r})] = \text{projeção de } \mathcal{F}_4[\rho'(\mathbf{r})] \text{ ao longo de } \mathbf{d}.$$

Do modelo acima, podemos dizer que o super-cristal, é composto de “átomos” considerados como “linhas d-dimensionais” extendidas sobre as dimensões $\mathbf{a}_{3+i} = \mathbf{d}_i$. O átomo real $\rho(\mathbf{r})$, observado no espaço tridimensional, é obtido pela interseção dos “átomos-linha” ($\rho'(\mathbf{r})$) com o hiper-plano paralelo a \mathbf{R}_3 .

Como já antecipado, o cristal incomensurável real apresenta pequenas distorções periódicas nas propriedades em sua rede cristalina, chamadas de modulação. Em geral as grandezas mais frequentemente moduladas são as coordenadas atômicas (modulação displaciva) e a média ocupacional de um sítio cristalino (modulação substitucional). Cada tipo de modulação, de maneira geral, possui as seguintes propriedades:

1. é uma função periódica não necessariamente harmônica;
2. pode ser uma função diferente para cada átomo da célula unitária, mas os vetores de modulação \mathbf{q}^i devem ser os mesmos para todos os diferentes átomos.

Um exemplo de uma modulação displaciva unidimensional ($d = 1$) é mostrado na figura 4.3. Os átomos reais, interseção dos “átomos linhas” com \mathbf{R}_3 , ocupam posições diferentes em cada célula unitária. Estas posições variam periodicamente, de célula para célula. Como o átomo-linha 4-dimensional possui posição definida no \mathbf{R}_4 , fica claro que os únicos responsáveis pela incomensurabilidade verificada em \mathbf{R}_3 são a variação periódica de x_4 no \mathbf{R}_4 e a irracionalidade de q_j^i .

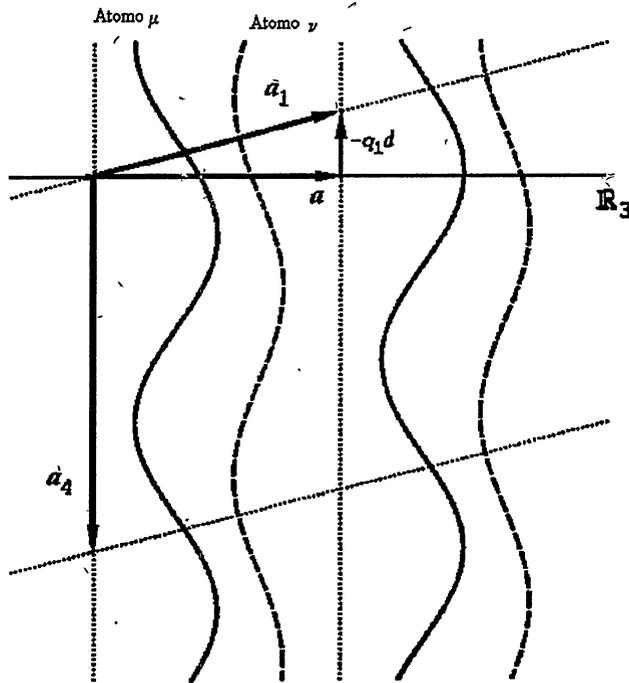


Figura 4.3: Modulação displaciva unidimensional $d = 1$, onde o átomo é interpretado como uma linha 4-dimensional. São mostrados dois átomos distintos da célula unitária

Em termos de suas componentes, o vetor posição de um átomo é dado por:

$$x_{(i=1,2,3)} = \bar{x}_{(i=1,2,3)} + U_{(i=1,2,3)} \quad (4.9)$$

onde $\bar{x}_{(i=1,2,3)}$ são as coordenadas atômicas da estrutura de base e $U_{(i=1,2,3)}$ são os deslocamentos periódicos de \bar{x}_i ao longo dos eixos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , e \mathbf{a}_3 . As componentes extras do vetor posição atômica são:

$$x_{3+i} = \bar{x}_{3+i} + U_i. \quad (4.10)$$

Os deslocamentos U_1 , U_2 e U_3 são funções periódicas de $\bar{x}_{(3+i)}$, os quais, de acordo com 4.8 são dados por:

$$\bar{x}_i = \bar{x}_1 q_1^{i-3} + \bar{x}_2 q_2^{i-3} + \bar{x}_3 q_3^{i-3} \quad (4.11)$$

4.3 Fator de Estrutura

Nesta seção, apresentaremos a fórmula do fator de estrutura para cristais incommensuráveis, baseada no conceito de super-cristais desenvolvida por de Wolff para mo-

dulação unidimensional. Extensões da fórmula do fator de estrutura para modulações multi-dimensionais foram propostas por Yamamoto (Yamamoto, 1982).

O vetor posição \mathbf{r}_μ do μ -ésimo átomo num cristal com modulação displaciva é escrito como:

$$\mathbf{r}_\mu = \bar{\mathbf{r}}_\mu + \mathbf{U}_\mu \quad (4.12)$$

quando referido ao \mathbf{R}_3 . $\bar{\mathbf{r}}_\mu$ é o vetor posição do μ -ésimo átomo na célula unitária da estrutura de base e \mathbf{U}_μ é o vetor que descreve o deslocamento periódico do μ -ésimo átomo de sua posição média. U_μ é uma função periódica das componentes extras perpendiculares ao \mathbf{R}_3 .

A componente da posição atômica do μ -ésimo átomo, (para $d = 1$) é escrita como:

$$x_i^\mu = \bar{x}_i^\mu + U_i^\mu(\bar{x}_4^\mu) \quad (4.13)$$

onde \bar{x}_4^μ pode ser escrito como:

$$\bar{x}_4^\mu = \bar{x}_1 q_1 + \bar{x}_2 q_2 + \bar{x}_3 q_3. \quad (4.14)$$

Devido ao carácter periódico de \bar{x}_4^μ , os deslocamentos atômicos U_i^μ , podem ser escritos como uma série de Fourier

$$U_i^\mu(\bar{x}_4^\mu) = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_{i;n}^\mu \exp[2\pi i n \bar{x}_4^\mu]. \quad (4.15)$$

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

$$P_i^\mu(\bar{x}_4^\mu) = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} P_{i;n}^\mu \exp[2\pi i n \bar{x}_4^\mu]. \quad (4.16)$$

Escrevendo 4.1 como

$$\mathbf{H} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* + h_4 \mathbf{q} \quad (4.17)$$

onde

$$\mathbf{q} = q_1 \mathbf{a}_1^* + q_2 \mathbf{a}_2^* + q_3 \mathbf{a}_3^* \quad (4.18)$$

todo o espectro de difração poderá ser indexado com quatro índices $(h_1 h_2 h_3 h_4)$; as reflexões principais apresentarão $h_4 = 0$.

Considerando as equações 4.16, 4.17 e 4.18, poderemos reescrever o fator de estrutura 3.36, para um cristal com modulação unidimensional ($d = 1$) como:

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{H}) &= \sum_{\mu=1}^N f_{\mu} \exp[2\pi i(h_1 x_1^{\mu} + h_2 x_2^{\mu} + h_3 x_3^{\mu})] \int_0^1 \exp[2\pi i h_4 x_4] d\bar{x}_4 \\
 &= \sum_{\mu=1}^N f_{\mu} \int_0^1 \exp \left[2\pi i \sum_{i=1}^4 h_i x_i \right] d\bar{x}_4
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

onde a integração sobre \bar{x}_4 leva em conta a contribuição de todo μ -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 arbitrário, altera o fator de estrutura observado $F(\mathbf{H})$ 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 (Yamamoto, 1982).

Capítulo 5

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

5.1 Introdução

No processo de determinação de estruturas cristalinas, estamos interessados principalmente na localização dos átomos que compõem o cristal. Como já dito na seção 3.1, esta procura pode ser feita a partir de técnicas de difração. Nos métodos usuais de análise estrutural, são empregadas técnicas de difração de raios X e de difração de neutrons. A partir de ambas as técnicas, uma vez conhecido o fator de estrutura $F(\mathbf{h})$, basta fazer a transformada de Fourier inversa da equação 3.36 para se obter a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ que descreve o cristal.

Como discutido na seção 3.7, em experimentos de difração são medidas apenas intensidades $A_T A_T^*$. Conforme 3.43:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{\mu} f_{\mu}(\mathbf{h}) \exp[i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{\mu})] \quad \text{e} \quad F^*(\mathbf{h}) = \sum_{\nu} f_{\nu}(\mathbf{h}) \exp[-i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{\nu})],$$

e portanto,

$$I \propto F(\mathbf{h})F^*(\mathbf{h}) = \sum_{\mu} f_{\mu}(\mathbf{h}) \left[\sum_{\nu} f_{\nu}(\mathbf{h}) \exp[i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{\nu})] \right] \quad (5.1a)$$

$$I \propto F(\mathbf{h})F^*(\mathbf{h}) = \sum_{\mu} f_{\mu}^2(\mathbf{h}). \quad (5.1b)$$

Então, quando medimos intensidades, medimos apenas o módulo do Fator de Estrutura,

ficando a fase indefinida. Este problema é conhecido como **problema das fases**. Sendo assim, resolver a estrutura significa encontrar as fases do fator de estrutura.

O problema das fases é geralmente resolvido por processos de comparações iterativas. Nestes processos, um método preliminar fornece um modelo primitivo, que tem o padrão de difração calculado comparado ao padrão experimental. A diferença entre os dois padrões norteia correções no modelo. A estrutura cristalina é considerada resolvida quando, após várias comparações e correções, o padrão de difração do modelo de estrutura é igual ao padrão do cristal real, dentro das tolerâncias experimentais.

Neste capítulo serão discutidos: o processo de medição das intensidades de raios X difratadas por monocristais, abordando entre outras, as características dos equipamentos e acessórios utilizados; o método preliminar utilizado para encontrar os primeiros átomos da estrutura; o método utilizado no refinamento da estrutura, ou seja na solução da estrutura propriamente dita (determinação das posições atômicas, componentes do tensor de deslocamento térmico e etc); correções de dados, pertinentes ao processo de medição e refinamento.

5.2 O Difratorômetro a 4-Círculos

Um experimento de investigação do padrão de difração de monocristais constitui-se, em geral, de duas etapas. Na primeira são obtidas informações geométricas: o cristal é orientado e são determinados a simetria e os parâmetros de rede. A segunda etapa consiste de medidas das intensidades de um conjunto completo de reflexões do cristal. O padrão de difração como um todo pode ser investigado através de filmes fotográficos ou detetores de radiação. Os filmes registram simultaneamente feixes espalhados pelo cristal em diferentes ângulos. Os detetores de radiação podem registrar os feixes espalhados individualmente e são usualmente constituídos de cristais luminescentes combinados com fotomultiplicadoras.

Em processos fotográficos são obtidas apenas informações geométricas dos cristais uma vez que o valor das intensidades não pode ser aferido com precisão. O método que utiliza detetores de radiação é um método mais completo que abrange as duas etapas do experimento de difração bem como determina com maior precisão os parâmetros da rede cristalina. Desta forma, geralmente é suficiente a utilização do método difratométrico.

Atualmente o método difratométrico tem no difratômetro a 4-círculos, como o apresentado na figura 5.1, sua mais completa ferramenta. Este equipamento consiste basicamente de 5 partes:

1. fonte Convencional de raios X;

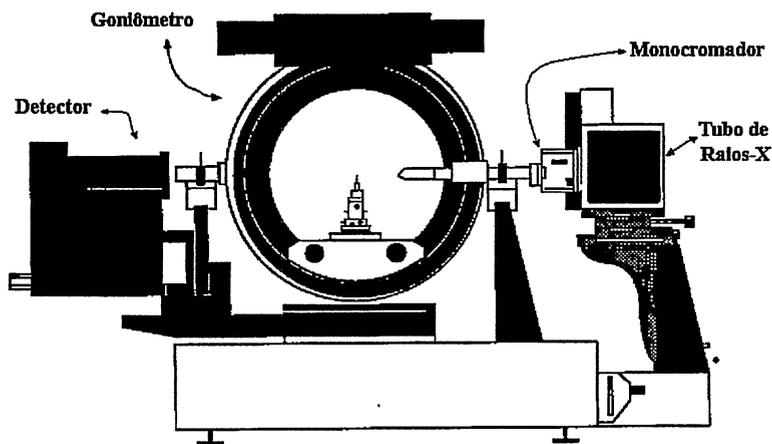


Figura 5.1: O difratômetro a 4-círculos

2. monocromador;
3. goniômetro;
4. detector;
5. sistema de automação .

5.3 Medidas com o Difratômetro a 4-Círculos

A parte fundamental de um difratômetro a quatro círculos é o goniômetro. Este conjunto de círculos movimenta o cristal possibilitando a medição de muitos pontos do espaço recíproco contidos dentro de uma esfera limite.

O difratômetro do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG, apresentado na figura 5.1, utiliza a geometria denominada Euleriana. O goniômetro a 4-círculos (figura 5.2a) permite uma completa movimentação do cristal. Os círculos denotados por ϕ e χ , são utilizados para ajustar a orientação do cristal em relação ao sistema de coordenadas do difratômetro. O círculo ω permite a orientação dos planos da rede cristalina com um determinado ângulo ω em relação ao feixe incidente. E finalmente, no círculo 2θ , o detector pode ser movido, sendo posicionado com um ângulo 2θ em relação ao feixe incidente (θ é o ângulo de Bragg).

Uma representação esquemática do sistema de referência utilizado é mostrado na figura 5.2b. Varias convenções sobre a escolha do sistema de coordenadas do difratômetro e dos diferentes círculos são utilizadas. Neste trabalho, será utilizada a definição dos círculos e sistema de coordenadas, conforme a Tabela Internacional de Cristalografia.

A direção do feixe incidente, do cristal e do colimador do detector são fixadas no plano horizontal. Este plano é chamado plano de difração, já que todos os vetores do

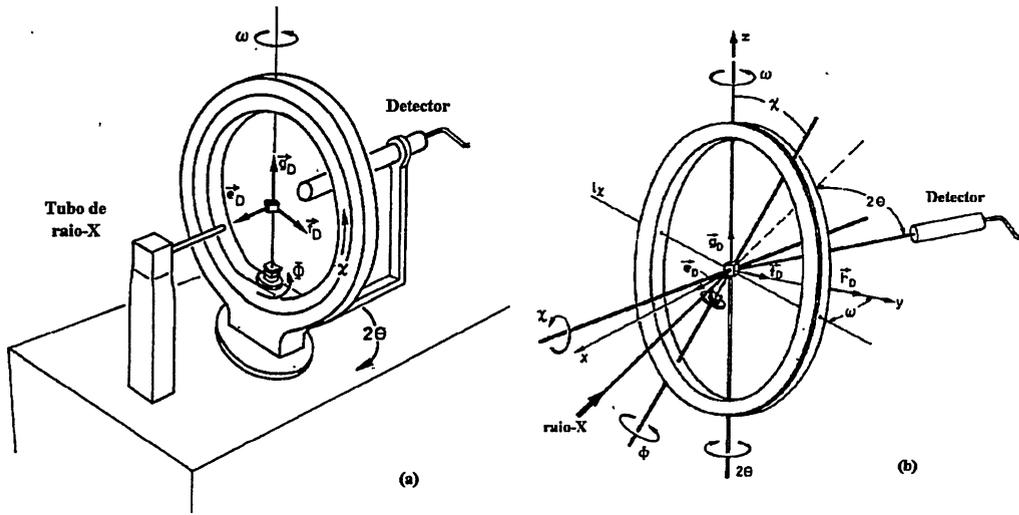


Figura 5.2: (a) denominação dos círculos do goniômetro e apresentação da geometria Euleriana; (b) definição do sistema de referência.

espaço recíproco devem ser colocados neste plano para que a condição de Ewald seja satisfeita. O eixo perpendicular ao plano de difração que passa pelo cristal é chamado eixo principal do goniômetro. O eixo principal coincide com os eixos ω e 2θ . O eixo χ é definido como passando através do cristal no plano de difração. Desta forma, o plano do eixo χ é perpendicular ao plano de difração. O eixo ϕ é o eixo da cabeça goniométrica onde o cristal é fixado.

A magnitude dos quatro ângulos é definida da seguinte forma: 2θ é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado; o vetor de difração e o plano do círculo χ definem o ângulo ω ; χ é o ângulo entre o eixo ϕ e o eixo principal do difratômetro. A origem para ϕ geralmente não é fixada.

Obviamente o sistema de referência do cristal E_c (vetores unitários nas direções dos eixos da célula unitária), não coincide com o sistema de referência do difratômetro E_d . Pode ser mostrado (Luger, 1980) que matriz que relaciona estes dois sistemas é o produto das matrizes de rotações individuais em torno de cada um dos eixos do difratômetro. Então

$$E_c = R(\omega)R(\phi)R(\chi) = S(\omega, \phi, \chi)E_d, \quad (5.2)$$

onde

$$S(\omega, \phi, \chi) = \begin{bmatrix} \cos\omega\cos\phi - \text{sen}\omega\text{sen}\phi\cos\chi & \text{sen}\omega\cos\phi + \cos\omega\text{sen}\phi\cos\chi & \text{sen}\phi\text{sen}\chi \\ -\cos\omega\text{sen}\phi - \text{sen}\omega\cos\phi\cos\chi & \text{sen}\omega\text{sen}\phi + \cos\omega\cos\phi\cos\chi & \cos\phi\text{sen}\chi \\ \text{sen}\chi\text{sen}\omega & -\text{sen}\chi\cos\omega & \cos\chi \end{bmatrix}$$

Para que uma determinada reflexão possa ser medida, a amostra deve ser posicionada de tal maneira que as condições de difração estejam sendo satisfeitas. Para tanto, as

componentes do vetor \mathbf{h} , no sistema de referência do cristal, devem ser conhecidas, ou seja, a orientação dos eixos recíprocos do cristal em relação ao sistema E_c deve ser determinada. Chamando esta matriz de orientação de U , temos

$$A^* = UE_c, \quad (5.3)$$

onde

$$A^* = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{a}_3^* \end{bmatrix}.$$

Então a matriz U é obtida a partir dos parâmetros da rede recíproca, pois

$$A^*(A^*)^T = (UE_c)(UE_c)^T = UE_cE_c^T U^T = UU^T, \quad (5.4)$$

já que $E_cE_c^T = 1$. Sendo assim,

$$UU^T = A^*(A^*)^T = \begin{bmatrix} a_1^{*2} & \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_2^* & \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_3^* \\ \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_1^* & a_2^{*2} & \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_3^* \\ \mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_1^* & \mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_2^* & a_3^{*2} \end{bmatrix}. \quad (5.5)$$

Uma vez determinada a matriz de orientação, existem diferentes maneiras de se trabalhar com a equação 5.2 para que seja medida uma reflexão específica. De maneira geral, determinam-se os ângulos ($\omega, \phi, \chi, \theta$) no qual os círculos do goniômetro devem estar posicionadas, a fim de que a condição de difração seja satisfeita para o conjunto de planos desejado.

5.3.1 Determinação dos Parâmetros de Rede

Para a realização de um experimento de difração é imprescindível que sejam utilizadas amostras monocristalinas de boa qualidade. O tamanho da amostra dependerá de dois parâmetros: o diâmetro do feixe de raios X e o coeficiente μ de absorção linear do material. É aconselhável que as amostras estejam completamente imersas no feixe de raios X, logo os cristais devem ser menores que o diâmetro do feixe. O problema da absorção será discutido numa seção posterior. Por enquanto, basta dizer que o caminho percorrido pela radiação através do material determina sua absorção. Pode ser mostrado que o valor das dimensões da amostra não devem ser superiores a $3/\mu$ (Luger, 1980).

Usualmente, o primeiro passo na determinação dos parâmetros de rede é a orientação dos eixos recíprocos do cristal em relação ao sistema de coordenadas do laboratório. Conhecendo-se a matriz de orientação os parâmetros de rede poderão ser calculados a partir da equação 5.5.

Outros métodos de cálculo dos parâmetros de rede sem utilização da matriz de orientação também são utilizados. Um deles é baseado no conhecimento preciso do ângulo 2θ de reflexões não axiais, ou seja reflexões do tipo $(h_1h_2h_3)$ com $h_i \neq 0$. Calculando explicitamente:

$$|\mathbf{h}|^2 = \left[\frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \right]^2 = (\mathbf{h} \cdot \mathbf{h}) \quad (5.6a)$$

$$|\mathbf{h}|^2 = \left[\frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \right]^2 = h_1^2 a_1^{*2} + h_2^2 a_2^{*2} + h_3^2 a_3^{*2} +$$

$$2h_1 h_2 a_1^* a_2^* \cos\gamma_3^* + 2h_1 h_3 a_1^* a_3^* \cos\gamma_2^* + 2h_2 h_3 a_2^* a_3^* \cos\gamma_1^*. \quad (5.6b)$$

Sendo conhecidos os ângulos de Bragg para 6 reflexões independentes não axiais, as seis quantidades a_1^* , a_2^* , a_3^* , $\cos\gamma_1^*$, $\cos\gamma_2^*$ e $\cos\gamma_3^*$ podem ser univocamente determinadas. Usualmente, mais de seis reflexões são medidas e seus ângulos de Bragg são utilizados num processo de mínimos quadrados, no qual valores refinados dos parâmetros de rede são obtidos.

Conhecidas as localizações precisas de reflexões axiais (h_100) , $(0h_20)$ e $(00h_3)$, os parâmetros de rede também poderão ser obtidos diretamente da equação 5.6b.

A fim de se otimizar os resultados obtidos para os parâmetros de rede, é conveniente utilizar, quando possível, apenas reflexões em altos ângulos ($2\theta > 25^\circ$). Os desvios padrão calculados a partir do método de mínimos quadrados são da ordem de 10^{-3} \AA para a_i e de 10^{-2} graus para γ_i . Esta precisão é necessária para o correto posicionamento das reflexões nas medidas de intensidade, já que os ângulos no difratômetro dependem da matriz de orientação, que por sua vez depende dos valores dos parâmetros de rede determinados.

5.3.2 Medidas de Intensidade

Conhecidos com boa precisão, os parâmetros de rede do cristal e a matriz de orientação, todas as reflexões dentro da esfera limite podem ser localizadas e suas intensidades podem ser medidas. Embora teoricamente as reflexões sejam tratadas como pontos, na realidade elas possuem dimensões finitas, que dependem da qualidade, do tamanho do cristal e da largura do feixe de raios X. Desta forma, quando o cristal é girado de um incremento angular $\Delta\omega$ partindo da posição de difração, o ponto de rede recíproca atravessa a esfera de Ewald num intervalo de tempo Δt finito.

Dois métodos de varredura das reflexões são geralmente utilizados:

1. **varredura ω** , onde detetor é mantido fixo na posição correspondente ao ângulo 2θ , calculado para cada reflexão em particular, e o cristal é girado de um incremento $\Delta\omega$;
2. **varredura $\omega - 2\theta$** na qual enquanto o cristal é girado de um ângulo $\Delta\omega$, o detetor move-se no círculo 2θ com uma velocidade angular duas vezes maior que a velocidade de rotação do cristal, tal que $\Delta 2\theta = \Delta\omega$.

Do ponto de vista da rede recíproca, a varredura ω é perpendicular ao vetor \mathbf{h} e a varredura $\omega - 2\theta$ é feita na direção do vetor \mathbf{h} . Devido a existência de defeitos intrínsecos nos monocristais, durante as varreduras ω e $\omega - 2\theta$, podem ser observados desvios na medida da intensidade de uma determinada reflexão. Como na varredura ω estes desvios são sistemáticos e na varredura $\omega - 2\theta$ eles são aleatórios, é comum evitar-se medidas com varredura $\omega - 2\theta$.

O aspecto da distribuição de intensidades em termos do ângulo θ para uma determinada reflexão é mostrado na figura 5.3. Nesta figura é visto o desdobramento das linhas K_{α_1} e K_{α_2} da radiação utilizada.

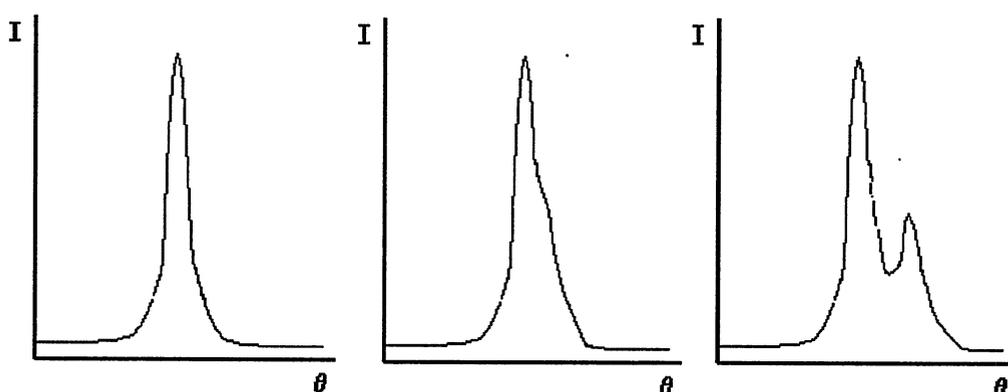


Figura 5.3: Desdobramento das Linhas K_{α_1} e K_{α_2} com o aumento de θ

A intensidade total de uma reflexão é definida como a integral sob o perfil menos uma quantidade definida como *background*:

$$I(\mathbf{h}) = \int_{\Delta\theta} I(\theta)d\theta - I_{background}. \quad (5.7)$$

Esta intensidade integrada é na verdade resultado da contagem do número de fótons, N , que atingem o detetor. É sabido que N é uma função aleatória, que pode ser descrita

por uma distribuição de Poisson

$$P(N) = \frac{N_o^N}{N!} \exp(-N_o) \quad (5.8)$$

onde N_o corresponde ao valor máximo da distribuição . Do ponto de vista experimental, os valores mais importantes desta distribuição são o valor médio da função

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} NP(N), \quad (5.9)$$

e o seu desvio quadrático médio

$$\sigma = \overline{(N - \bar{N})^2}, \quad (5.10)$$

As grandezas acima foram definidas em termos de somatórios por que a variável N é discreta, positiva e inteira. Pode-se mostrar (Luger, 1980) que:

$$\bar{N}_{Poisson} = N_o \quad (5.11a)$$

$$\sigma_{Poisson} = \sqrt{N_o}. \quad (5.11b)$$

Usualmente o total de contagens N não será muito diferente de N_o ($N \approx N_o$) e conseqüentemente $\sqrt{N} \approx \sqrt{N_o}$. Assim, se uma contagem N é registrada no analisador de pulsos, uma boa estimativa do erro é dada por \sqrt{N} . Este valor é chamado de **Desvio Médio Estimado**. Veremos em capítulos futuros que o desvio médio estimado σ é um parâmetro importante no refinamento da estrutura pois ele diferencia as reflexões com relação sinal ruído satisfatória das demais.

Alguns parâmetros experimentais devem ser estabelecidos antes do início da coleta de dados propriamente dita, estes parâmetros serão definidos a seguir.

1. Intervalo ($\Delta\theta = \Delta\omega$) de varredura das reflexões

Deve ser definido onde termina a reflexão e onde começa o *background*. Se é escolhido um intervalo $\Delta\theta$ muito pequeno, as extremidades da reflexão serão incluídas no *background*, resultando numa redução da intensidade real. Por outro lado se é escolhido um intervalo $\Delta\theta$ muito grande, contagens relativas ao *background* serão incluídas no perfil da reflexão, comprometendo, principalmente, a medida de reflexões menos intensas. O melhor valor para o intervalo $\Delta\theta$ pode ser estimado a partir da medida dos perfis de algumas reflexões a diferentes ângulos 2θ , através das quais valores razoáveis das extremidades podem ser definidas.

2. Velocidade de varredura das reflexões

Num procedimento comumente utilizado, o programa de coleta de dados faz uma medida preliminar da intensidade através de uma varredura rápida. A partir desta medida preliminar, velocidades ótimas são calculadas para cada reflexão de modo que as menos intensas serão medidas lentamente.

3. Parcela do espaço recíproco efetivamente medida

Apesar do difratômetro a 4-círculos permitir a medida de um número muito grande de reflexões dentro da esfera limite, de fato é medida apenas uma fração deste número. É importante ressaltar que elementos de simetria impõem restrições quanto a distribuição de intensidades no espaço recíproco. Sendo assim, num caso extremo, é necessário medir apenas as reflexões simetricamente independentes. Um cristal que possui grupo de ponto mmm , por exemplo, necessita que seja medido apenas 1/8 do espaço recíproco disponível. Em geral é medido mais do que o número mínimo necessário, desta forma podem ser tomadas médias de intensidades simetricamente equivalentes, resultando numa intensidade final mais confiável. Define-se R_{int} , por

$$R_{int} = \frac{\sum |I - \bar{I}_m|}{\sum \bar{I}_m}, \quad (5.12)$$

onde $|I - \bar{I}_m|$ mede o desvio da intensidade de uma dada reflexão do valor médio das intensidades do seu grupo de reflexões simetricamente equivalentes (\bar{I}_m). Então, uma vez medidas várias reflexões simetricamente equivalentes, podemos calcular o fator R_{int} e aferir a qualidade da medida.

4. Intervalo de Medidas

O intervalo 2θ em que as reflexões serão medidas deve ser escolhido. Devido às características de construção do difratômetro a 4-círculos, o valor de 2θ não pode ultrapassar 150° . Por outro lado, em ângulos muito baixos é pouco provável que se encontre alguma reflexão. Desta forma, o ângulo 2θ é restrito a valores entre 5° e 150° . Em geral, a coleta de dados deve ser feita até um ângulo θ que corresponde a $\text{sen}\theta/\lambda = 0.80\text{\AA}^{-1}$. Deve ser observado que, devido a rápida diminuição do fator de forma com $(\text{sen}\theta)/\lambda$ (fig 3.13), reflexões medidas em valores muito elevados de θ terão intensidades muito baixas.

5. Reflexões de Controle

Durante a coleta de dados é recomendável a medida periódica de algumas reflexões de referência. Se a intensidade dessas reflexões variar consideravelmente durante as medidas, significa que existe algum problema com a amostra como desorientação ou decomposição do cristal.

Após toda esta preparação, a coleta de dados é programada e realizada automaticamente. O controle da coleta é feito pelo microcomputador associado ao difratômetro e para cada reflexão medida, são armazenadas informações sobre índices e ângulos de

reflexão, intensidade integrada, desvio padrão estimado, valor do *background*, tempo e intervalo angular de varredura, etc.

Uma vez terminado o processo de medidas de intensidades, o trabalho experimental está concluído e todo o trabalho adicional para a determinação da estrutura cristalina do composto, envolve longos cálculos computacionais.

5.4 Medidas a Baixa Temperatura

Acessórios importantes no estudo de amostras que apresentam transições de fase são os sistemas de baixa e de alta temperatura. Nestes sistemas, a temperatura da amostra é controlada dentro de uma faixa de erro aceitável. No presente trabalho foi utilizado um sistema de baixa temperatura. Este equipamento é um criostato aberto, no qual a temperatura da amostra é controlada por um fluxo de vapor de nitrogênio. O criostato pode ser, simplificadaamente, dividido em 3 partes, listadas a seguir.

1. Galão de armazenamento: abriga, sobre pressão, um volume razoavelmente grande de nitrogênio líquido (LN_2).
2. Galão de evaporação : abriga uma quantidade reduzida (menor do que o galão de armazenagem) de LN_2 . Neste galão estão os sistemas de evaporação do criostato.
3. Controles de fluxo e de temperatura: o fluxo de nitrogênio emergente do galão de evaporação é vinculado ao sistema de controle de temperatura, ou seja, o fluxo depende da temperatura desejada na amostra. A temperatura do fluxo de nitrogênio é controlada por um termopar. A coincidência entre os valores da temperatura real do fluxo e a temperatura esperada sobre a amostra, é administrada por um sistema de aquecimento do fluxo com controles de ganho *PID*

5.5 Correções Pertinentes ao Processo de Medição

A proporcionalidade entre $I(\mathbf{h})$ e o produto $F(\mathbf{h})F(\mathbf{h})^*$ das equações 5.1, pode ser expressa como:

$$I(\mathbf{h}) = t^2 K F(\mathbf{h})F(\mathbf{h})^* \quad (5.13)$$

onde t é um fator de escala e K é um fator que leva em conta todas as correções necessárias para obter-se $I(\mathbf{h})$ partindo de $F(\mathbf{h})$. O fator K depende das condições experimentais e compreende dois termos principais: o termo da correção de Lorentz-polarização e o termo de correção de absorção .

O termo da correção de Lorentz-polarização (Lp) leva em conta dois fatores: a polarização parcial do feixe primário que ocorre no processo de difração e o chamado fator de Lorentz. O fator de polarização (p) depende somente do ângulo de difração θ e pode ser expresso como:

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (5.14)$$

O fator de Lorentz (L) considera o tempo de penetração na esfera de Ewald, pelo “ponto” da rede recíproca durante o processo de coleta de dados. Como a intensidade medida é proporcional a este intervalo de tempo, ele deve ser considerado para cada reflexão e dependerá das velocidades de varredura e do ângulo θ . Assim, o fator L de correção está relacionado com os parâmetros definidos para o experimento, tais como velocidade de varredura, comprimento de onda da radiação e etc. Todos estes parâmetros podem ser incluídos no fator de escala t , e o fator de Lorentz para medidas num difratômetro com geometria Euleriana é dado simplesmente por:

$$L = \frac{1}{\text{sen}2\theta}. \quad (5.15)$$

O fator de Lorentz-polarização é então dado por:

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\text{sen}2\theta}. \quad (5.16)$$

Quando um monocromador é utilizado, ocorre uma polarização adicional devido à difração neste cristal e o fator de Lorentz-polarização se torna:

$$Lp = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)\cos\phi}{\text{sen}2\theta(1 + \cos\phi)} \quad (5.17)$$

onde ϕ é o ângulo de Bragg do monocromador.

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

$$dI = -\mu I_o dx \implies I = I_o \exp(-\mu x) \quad (5.18)$$

onde μ é conhecido como coeficiente de absorção linear. A absorção é uma propriedade aditiva da matéria, o que significa que sua magnitude independe do estado físico ou

químico dos átomos. Conhecido o coeficiente de absorção dos elementos constituintes de uma determinada amostra, o coeficiente de absorção de toda a amostra será obtido por simples adição . Mostra-se (Peter Luger,1980) que o coeficiente de absorção linear de um cristal pode ser calculado por:

$$\mu = \frac{Z}{v} \sum_i n_i \mu_{ai}, \quad (5.19)$$

onde Z é o número de moléculas constituintes do cristal contido na célula unitária, v é o volume da célula unitária, n_i é o número de átomos do tipo i na molécula e μ_{ai} é o coeficiente de absorção do átomo do tipo i . Os coeficientes μ_{ai} de todos os elementos estão listados na Tabela Internacional de Cristalografia.

Resumindo, a atenuação da intensidade observada devido a efeitos de absorção depende do coeficiente de absorção linear μ e do caminho percorrido pela radiação através do cristal. Para uma amostra de forma arbitrária, o fator de correção da absorção pode ser escrito como:

$$A = \frac{1}{v} \int_v \exp[-\mu(p + q)] dv, \quad (5.20)$$

onde p e q são os caminhos percorridos pelos feixes incidentes e difratados pelo elemento de volume dv . Os métodos de correção de absorção baseiam-se nos cálculos destes caminhos. Cristais com geometria esférica são os de correção de absorção mais simples. Para eles a integral 5.20 pode ser resolvida analiticamente e o fator de absorção dependerá apenas do produto μr , onde r é o raio da amostra estudada. Cristais com geometria cilíndrica também permitem uma correção de absorção simplificada. Para cristais com geometria irregular a integral 5.20 deve ser resolvida numericamente.

Levando-se em conta todos os estes fatores de correção , a intensidade pode ser escrita como:

$$I(\mathbf{h}) = t^2 L_p A F(\mathbf{h}) F(\mathbf{h})^* \quad (5.21)$$

O valor final do fator de escala t , só pode ser precisamente encontrado quando a estrutura estiver determinada.

5.6 Método do Átomo Pesado: Princípio da Diferença Eletrônica

Todas as correções aplicadas nas medidas de intensidade têm por objetivo a preparação dos dados experimentais para o cálculo de um modelo de estrutura . Existem dois

métodos principais de determinação destes modelos: método do átomo pesado e método direto (Harker e Kasper, 1948). Neste capítulo discutiremos apenas aspectos gerais do método do átomo pesado, já que este foi o método utilizado neste trabalho.

O método do átomo pesado baseia-se na interpretação da chamada função de Patterson, definida por:

$$P(\mathbf{u}) = \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r} - \mathbf{u})d\mathbf{r}. \quad (5.22)$$

A função de Patterson, da mesma maneira que a equação 3.50, é uma equação de convolução ; logo sua transformada de Fourier é o produto das transformadas de cada função convoluinte. Assim, pode-se mostrar que a Transformada de Fourier da função de Patterson, nada mais é do que o quadrado do módulo do Fator de Estrutura, ou seja:

$$\mathcal{F}P(\mathbf{u}) = \mathcal{F}\rho(\mathbf{r})\mathcal{F}\rho(\mathbf{r} - \mathbf{u}) = F(\mathbf{h})F^*(\mathbf{h}). \quad (5.23a)$$

ou

$$P(\mathbf{u}) \propto \mathcal{F}^{-1}I(\mathbf{h}) \quad (5.23b)$$

O significado físico da função de Patterson pode ser entendido com base na figura-5.4. A estrutura definida por $\rho(\mathbf{r})$ é deslocada por um vetor \mathbf{u} . A função de Patterson

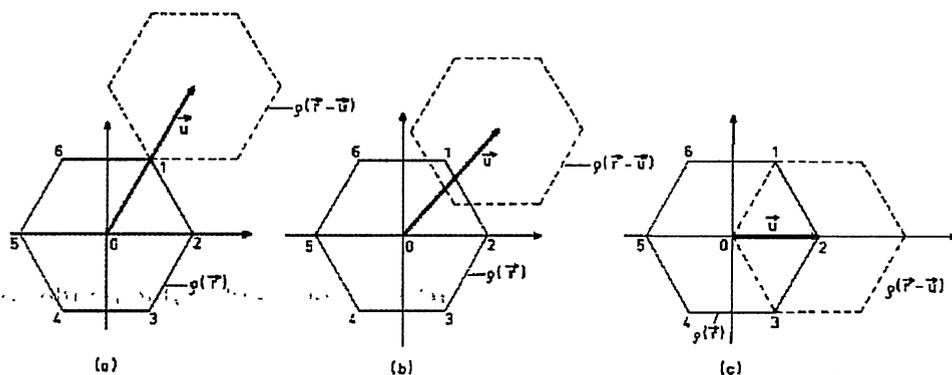


Figura 5.4: Interpretação da Função de Patterson. (a) \mathbf{u} é igual ao vetor diferença entre as posições atômicas 1 e 4; (b) \mathbf{u} não coincide com nenhum vetor diferença entre posições atômicas; (c) \mathbf{u} coincide com os vetores diferença entre as posições atômicas 6-1 e 4-3 (luger, 1980 cap5)

$P(\mathbf{u})$ é obtida fazendo-se o produto $\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r} - \mathbf{u})$ para cada \mathbf{r} e somando sobre todos os \mathbf{r} possíveis. Consequentemente $P(\mathbf{u})$ será não nula somente se \mathbf{u} for igual à diferença

entre os vetores posição de dois átomos quaisquer da estrutura. O “peso” de $P(\mathbf{u})$ será proporcional ao produto dos números atômicos dos referidos átomos. Naturalmente, é possível que mais de um par de átomos satisfaçam à condição de $P(\mathbf{u}) \neq 0$ para um determinado \mathbf{u} . Neste caso, diz-se que \mathbf{u} tem multiplicidade maior que um. O processo de procura dos picos (valores não nulos) de $P(\mathbf{u})$, é denominado **Síntese de Patterson**.

Se uma estrutura possuir alguns átomos pesados (número atômico grande), se comparados aos demais, os picos mais pronunciados da síntese de Patterson poderão ser associados às distâncias entre tais átomos, o que levaria a várias estruturas distintas. De fato, se a estrutura possuir apenas um tipo de átomo relativamente pesado, o pico mais pronunciado, retirada a origem, poderá ser associado à distância entre um par deste tipo de átomo, sem ambiguidades.

Com o conhecimento das coordenadas do(s) átomo(s) pesado(s) poderemos, em certas circunstâncias determinar a estrutura como um todo. A viabilidade deste processo poderá ser medida pelo *Sim Quotient* definido por:

$$Q = \frac{\sum_p Z_p^2}{\sum_l Z_l^2}, \quad (5.24)$$

onde Z_p é o número atômico dos átomos cujas coordenadas foram determinadas pela síntese de Patterson e Z_l número atômico dos átomos ainda “perdidos” na estrutura. Se $Q > 1$ a estrutura poderá ser determinada pelo método do átomo pesado. Se $0.5 < Q < 1$ a estrutura ainda poderá ser determinada pelo método do átomo pesado, desde que os dados difratométricos sejam de boa qualidade.

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

$$F_c(\mathbf{h}) = \mathcal{F}\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{n_c} f_{\mu}(\rho_c) \exp 2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{\mu}), \quad (5.25)$$

onde n_c é o número de átomos cujas coordenadas são conhecidas. O princípio da diferença de densidade eletrônica é baseado na consideração de que n_c não difira muito de n , o número total de átomos, de tal forma que a fase $\Phi(F_c)$ seja aproximadamente a fase $\Phi(F)$ real. Ou seja, a solução da estrutura propriamente dita não dependerá significativamente dos átomos não pesados.

Definindo o quociente

$$t' = \frac{|\sum_{\mathbf{h}} F_c(\mathbf{h})|}{\sum_{\mathbf{h}} F_{rel}(\mathbf{h})}, \quad (5.26)$$

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

$$|F_o(\mathbf{h})| = t' F_{rei}(\mathbf{h}), \quad (5.27)$$

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

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}[F_o(\mathbf{h}) - F_c(\mathbf{h})], \quad (5.28)$$

com a fase de F_o sendo aproximada pela fase de (F_c). Como

$$\mathcal{F}^{-1}[F_c(\mathbf{h})] = \rho_c(\mathbf{r}), \quad (5.29)$$

determinado pela síntese de Patterson e

$$\mathcal{F}^{-1}[F_o(\mathbf{h})] \approx \rho_o(\mathbf{r}), \quad (5.30)$$

pois a fase de $F_o(\mathbf{h})$ foi apenas parcialmente determinada, então

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) \approx \rho_o(\mathbf{r}) - \rho_c(\mathbf{r}). \quad (5.31)$$

Calculando a diferença 5.31 , será obtida uma distribuição de densidade eletrônica na qual foram removidos os átomos conhecidos e o resíduo remanescente indicará a parte ainda perdida do fator de estrutura.

A priori não podemos garantir se o conhecimento de um fragmento da estrutura será o suficiente para encontrar a estrutura completa. Por esta razão é necessário incrementar o fator de estrutura calculado a partir das coordenadas dos átomos pesados, com as coordenadas dos átomos mais leves encontrados pelo calculo de $\Delta\rho(\mathbf{r})$. Desta maneira, na soma

$$F(\mathbf{h}) = \left[\sum_p f_h \exp 2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_p) \right] + \left[\sum_l f_l \exp 2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_l) \right] =$$

$$F(\mathbf{h}) = F_c(\mathbf{h}) + \left[\sum_l f_l \exp 2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_l) \right] \quad (5.32)$$

onde p refere-se aos átomos pesados, encontrados pela síntese de Patterson e l aos átomos leves ainda perdidos, o peso de $F_c(\mathbf{h})$ será incrementado até que $F(\mathbf{h}) \approx F_c(\mathbf{h})$, e a estrutura seja considerada solucionada.

5.7 Refinamento da Estrutura: Método dos Mínimos Quadrados

Após encontrar uma estrutura preliminar, através do método do átomo pesado, são necessários trabalhos de otimização das coordenadas, tensores de deslocamento anisotrópicos e etc.

Sejam $x'_1 \dots x'_n$ todos os n parâmetros que descrevem um dado modelo estrutural M' : posições atômicas, componentes dos tensores de deslocamento térmico, fator de escala e etc. O problema do refinamento da estrutura consiste em obter um outro modelo \overline{M} cujos parâmetros $\overline{x}'_j = x'_j + x_j$ ($j = 1, \dots, n$) levam a uma melhor aproximação dos dados experimentais.

Em termos das amplitudes de espalhamento, o problema pode ser colocado da seguinte forma. Dado um conjunto de funções F_{calc} dos parâmetros $x'_1 \dots x'_n$ ($F_{calc} = F_{calc}(x'_1 \dots x'_n)$), como encontrar parâmetros $\overline{x}'_j = x'_j + x_j$ tais que $F_{calc} = F_{calc}(\overline{x}'_j = x'_j + x_j)$, sejam melhores aproximações de F_{obs} . Este é um problema típico de ajuste e pode ser resolvido através do método proposto por Gauss e Lagrange a quase duzentos anos: o **método de mínimos quadrados**.

Este método é baseado no princípio de que um conjunto de valores teóricos T_k ($k = 1, \dots, r$) é a melhor aproximação para um conjunto de valores observados L_k ($k = 1, \dots, r$) se o valor da soma

$$Q = \sum_{k=1}^r (T_k - L_k)^2 \quad (5.33)$$

é mínimo. No caso da análise estrutural, o princípio do método de mínimos quadrados torna-se:

$$Q = \sum_{\mathbf{h}} (|F_{obs}(\mathbf{h})| - |F_{calc}(\mathbf{h})|)^2 = \text{mínimo} \quad (5.34)$$

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

$$Q = \sum_{\mathbf{h}} (|F_{obs}(\mathbf{h})|^2 - |F_{calc}(\mathbf{h})|^2)^2 = \text{mínimo} \quad (5.35)$$

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

É importante ressaltar-se que o refinamento de uma estrutura cristalina, por motivos de convergência, deve ser realizado por etapas que podem ser resumidas da seguinte maneira:

1. complementação do modelo estrutural preliminar considerando fatores de deslocamento isotrópicos;
2. refinamento do tensor de deslocamento isotrópico;
3. refinamento do tensor de deslocamento anisotrópico;
4. refinamento de todos os parâmetros conjuntamente.

A qualidade do modelo proposto pelo método dos mínimos quadrados é avaliada através de fatores que calculam quão próximos estão os padrões de difração real e calculado. Um dos fatores comumente utilizados é o fator R ponderado, definido por:

$$R_w = \frac{\sum w |F_{obs}^2(\mathbf{h}) - F_{calc}^2(\mathbf{h})|^2}{\sum F_{obs}^4(\mathbf{h})}, \quad (5.36)$$

onde w é um peso proporcional $\sigma(I)^{-1}$, F_{calc} é o fator de estrutura do modelo e F_{obs} é o fator de estrutura medido. Quando o refinamento final da estrutura é obtido, o valor ideal do fator R deve ser inferior a 0.06. Apenas em casos excepcionais são aceitas estruturas que apresentam, no refinamento final, fator R maior que 0.06.

5.8 Correções Pertinentes ao Refinamento

A convergência do refinamento da estrutura pode ser comprometida por efeitos característicos da interação de raios X com o cristal. São eles: absorção, extinção e dispersão anômola.

O problema da absorção foi discutido na seção 5.5. A correção de absorção deve ser feita quando o coeficiente de absorção μ do cristal for maior que 25 cm^{-1} . Esta correção é feita durante a redução de dados.

O efeito de extinção ocorre de duas maneiras diferentes chamadas de **extinções primárias e extinções secundárias**. Extinção primária é o fenômeno de redução da intensidade do feixe difratado devido a reflexões múltiplas nos diversos planos do cristal. Num cristal ideal as famílias de planos são estritamente paralelas. Assim, o feixe refletido por um determinado plano cristalino incide sobre o plano vizinho segundo o mesmo ângulo, ocorrendo nova reflexão. Como existe uma mudança de fase de $\pi/2$ em cada reflexão, uma reflexão dupla resulta numa diferença de fase de π em relação ao feixe transmitido. Portanto a extinção primária leva a uma atenuação tanto do feixe refletido quanto do feixe transmitido. Na realidade os cristais não apresentam regiões de planos perfeitamente paralelos. Eles são divididos em um grande número de blocos que possuem orientações ligeiramente diferentes. Devido a esta mosaicidade do cristal, a ocorrência de

reflexões múltiplas é menos provável e o efeito de extinção primária pode, muitas vezes, ser desprezado. Por outro lado, o fenômeno de extinção secundária pode afetar o refinamento da estrutura cristalina de um composto. Se um cristal está orientado de modo a favorecer feixes difratados de grande intensidade, os planos cristalinos que primeiro receberem a radiação irão refletir uma significativa fração do feixe incidente. Assim, os planos mais internos do cristal receberão o feixe primário com menor intensidade e refletem menos que os mais externos. Portanto, o princípio de que todo o volume do cristal recebe a mesma intensidade de radiação não é correto, resultando num enfraquecimento das intensidades espalhadas. Este tipo de fenômeno é observado principalmente para reflexões de baixo ângulo (mais intensas) e cresce com o tamanho e perfeição do cristal. Quando o cristal apresenta uma estrutura em mosaico orientada quase aleatoriamente, o número de planos de rede encontrados simultaneamente na posição de difração é pequeno, e o efeito de extinção secundária também é pequeno.

Uma outra correção que deve ser introduzida durante o refinamento é a correção da dispersão anômala. Como discutido no capítulo 3, os fatores de espalhamento atômico são transformadas de Fourier das densidades eletrônicas dos átomos. Estes fatores são funções reais e dependem somente de $(\sin\theta)/\lambda$, ou seja, reflexões de mesmo $|\mathbf{h}|$ tem o mesmo $f_{e\mu}$. Porém, esta representação é válida somente se o comprimento de onda λ da radiação incidente for bastante diferente do comprimento de onda λ_k do limite para absorção K dos diferentes átomos do material. Se, ao contrário, $\lambda \approx \lambda_k$, a onda espalhada apresenta uma variação anômala na fase. Este efeito, chamado dispersão anômala, pode ser representado analiticamente substituindo-se o fator atômico real $f_{e\mu}$ por um fator complexo f_a , obtido pela adição em $f_{e\mu}$ de um termo real e um termo imaginário de correção :

$$f_a = f_{e\mu} + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (5.37)$$

O efeito de dispersão anômala cresce com o comprimento da radiação incidente, sendo significativo somente para elementos com número atômico próximo ao daquele do elemento alvo do tubo de raios X. Os termos de correção anômala para a maioria dos átomos estão listados na Tabela Internacional de Cristalografia para radiações K_α do Cr, Mo e Cu.

5.9 Cálculos Computacionais

Todos os procedimentos discutidos anteriormente, relacionados às correções de dados, método do átomo pesado-princípio da diferença eletrônica e refinamento da estrutura, estão agrupados em inúmeros pacotes de programas de computadores. Neste trabalho, foi utilizado o pacote X-RAY SYSTEM (Stewart et al, 1972). Este grupo de programas é de domínio público e tem sido atualizado e adaptado de acordo com as necessidades dos usuários.

Na figura 5.5 é mostrado um diagrama com os principais programas e sua respectiva função dentro do procedimento de determinação estrutural.

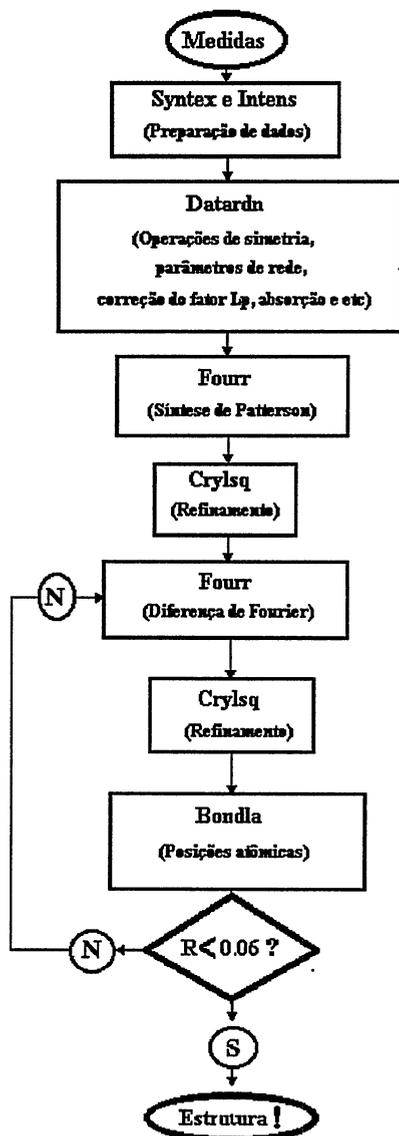


Figura 5.5: Esquema do *X-RAY SYSTEM* mostrando os principais programas do pacote e suas respectivas funções .

Figura 5.5: Esquema do X-RAY SYSTEM mostrando os principais programas do pacote e suas respectivas funções .

Capítulo 6

Cs_2HgBr_4

6.1 Introdução

Cristais da família A_2BX_4 , onde $A=\text{K, Rb, Cs}$; $B=\text{Se, Zr, Cd, Hg, Mg, Mn}$ e $X=\text{O, Cl, Br}$; têm sido caracterizados com respeito às suas transições de fase estrutural. Em geral, no resfriamento, estes cristais apresentam a seguinte sequência de transições :

Normal \Leftrightarrow Incomensurável \Leftrightarrow Comensurável.

Para alguns destes compostos, as transições são explicadas pelas rotações dos tetraedros formados pelos BX_4 em torno de um dos eixos cristalográficos (Hogervorst, 1988; Speziali, 1989) e as fases incomensuráveis, pelo surgimento de forças competitivas que levam a fenômenos de frustração ou à existência de escalas de comprimento mutuamente incomensuráveis (T. Janssen, 1992).

O Cs_2HgBr_4 é um cristal da família A_2BX_4 que segundo estudos de espectroscopia Raman, calorimetria, ressonância nuclear, ultrassom e cristalografia (Altermat et al, 1984; Speziali et al, 1994), apresenta cinco fases estruturalmente distintas durante o resfriamento:

Fase I		Fase II		Fase III		Fase IV		Fase V
Pnma	\Leftrightarrow	Incomens.	\Leftrightarrow	$\text{P2}_1/\text{n}$	\Leftrightarrow	$\text{P}\bar{1}$	\Leftrightarrow	$\text{P}\bar{1}$.
$T_{c1}=245 \text{ K}$				$T_{c2}=232 \text{ K}$		$T_{c3}=167 \text{ K}$		$T_{c4}=85 \text{ K}$

Na fase de temperatura ambiente (I), o Cs_2HgBr_4 tem estrutura isomorfa ao $\beta - \text{K}_2\text{SO}_4$, que apresenta grupo de espaço $Pnma$. A $T_{c1}=245\text{K}$ ocorre uma transição de fase estrutural de segunda ordem. Na fase (II) foram verificadas reflexões satélites, que são reflexões típicas de estruturas incomensuráveis; a estrutura média da fase incomensurável também foi descrita pelo grupo de espaço $Pnma$. A $T_{c2}=232\text{K}$ ocorre uma transição de fase de primeira ordem (*Lock-in*) levando o cristal a uma fase comensurável geminada (III), sem mudança na periodicidade da rede, descrita pelo grupo de espaço $P2_1/n$. Outras duas transições de fase também têm sido anunciadas: uma transição de fase de segunda ordem a $T_{c3}=167\text{K}$, levando o cristal a um grupo de espaço $P\bar{1}$; e uma transição de fase de primeira ordem a $T_{c4}=85\text{K}$, levando o cristal a um grupo de espaço $P\bar{1}$, com o eixo a_2 duplicado em relação ao grupo anterior (Altermat et al., 1984).

Neste capítulo apresentaremos os parâmetros estruturais das fases I, III e da estrutura média da fase II, bem como propriedades das reflexões satélites encontradas na fase incomensurável. O conhecimento das estruturas das fases I, III e estrutura média da fase II é por si só um exercício de cristalografia, porém é importantíssimo para a completa interpretação e descrição da fase modulada.

6.2 Determinação das estruturas

Cristais transparentes de Cs_2HgBr_4 foram crescidos por H. Arend, usando a técnica de Bridgman (Rosenberg, 1979). Para coleta de dados, foram preparadas amostras esféricas do Cs_2HgBr_4 , com aproximadamente 0.013 cm de diâmetro. Durante a aquisição de dados foram utilizadas duas amostras diferentes. A primeira delas, utilizada nas medidas à temperatura ambiente, quebrou durante o processo de resfriamento.

Todas as medidas deste trabalho foram realizadas no difratômetro a 4-círculos do Laboratório de Cristalografia da UFMG. Em todas as medidas foi utilizada a radiação MoK_α ($\lambda = 0.71069\text{\AA}$), exceto na medida dos satélites, onde foi utilizada radiação CuK_α ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$). A radiação CuK_α foi utilizada porque, de maneira geral, resolve melhor o padrão de difração, propiciando maior separação angular entre os satélites e suas reflexões principais associadas. O programa utilizado na coleta de dados foi o XSCANS v1.00a (Fait, 1991).

Nas medidas da fase III, da estrutura média da fase II, bem como dos satélites de modulação da estrutura incomensurável, foi utilizado um sistema de baixa temperatura como o descrito na seção 5.6, com estabilidade térmica de aproximadamente 0.5 K.

No processo de refinamento das estruturas das fases I e estrutura média da fase II, foi utilizado o pacote de programas X-RAY SYSTEM, descrito na seção 5.9. A estrutura da fase III foi refinada com o programa REMOS85.0 (Yamamoto, 1982a). O REMOS possui uma estrutura de cálculo similar ao X-RAY SYSTEM, porém, permite suportar domínios geminados na amostra.

Desenhos de moléculas e células unitárias foram realizados pelos programas ORTEP (Johnson, 1974) e XP (Sheldrick, 1990). Ainda foram desenvolvidos inúmeros pequenos

programas de suporte e apoio.

No processo de determinação das estruturas das fases I, III e estrutura média da fase II, alguns parâmetros pertinentes ao ajuste do difratômetro, bem como ao processo de refinamento da estrutura foram comuns. Estes parâmetros estão listados na tabela 6.1 a seguir.

Tabela 6.1: Parâmetros globais de aquisição de dados e do refinamento da estrutura do Cs_2HgBr_4

Aquisição de Dados		
Potência do Gerador		2KW
Radiação		Mo-K α (0.71069 Å)
Monocromador		Grafite
Varredura		teta-2teta
Velocidade Máxima de Varredura		57°/min
Velocidade Mínima de Varredura		7°/min
($\text{sen}\theta$)/ λ max.		0.6497(1/Å)
Refinamento		
Função refinada		$R_w = \frac{\sum w F_{\text{obs}}^2(\mathbf{h}) - F_{\text{calc}}^2(\mathbf{h}) ^2}{\sum F_{\text{obs}}^4(\mathbf{h})}$
Função peso (w)		$\sigma(I)^{-1}$
Correção de Absorção		Esférica

6.2.1 Fase I - Temperatura Ambiente

Os parâmetros de rede para esta fase (tabela 6.2), foram obtidos a partir do refinamento das coordenadas angulares de 60 reflexões muito intensas ($I \gg \sigma(I)$), com 2θ variando entre 5° e 45° . Pela análise da simetria e das extinções sistemáticas, verificamos que a fase I do Cs_2HgBr_4 pode ser descrita por um grupo de espaço $Pnma$. A primeira página da Tabela Internacional de Cristalografia para o grupo de espaço $Pnma$ é mostrado na figura 6.1 (nos diagramas estão indicados todos os elementos de simetria conforme a descrição dada nas seções 2.2 e 2.7.2).

Foram medidas 6024 reflexões entre $\theta = 5^\circ$ e $\theta = 55^\circ$, usando velocidades de varredura dependentes das intensidades das reflexões. Das 6024 reflexões medidas 1830 eram únicas (não equivalentes por operação de simetria) das quais 550 foram consideradas observáveis ($I \geq 3\sigma(I)$). Um resumo dos parâmetros da coleta de dados desta fase I é mostrado na tabela 6.2.

Como pode ser visto na tabela 6.2, mesmo utilizando amostras de geometria esférica, a correlação interna das reflexões R_{int} é ruim. Ou seja, de maneira geral as intensidades de reflexões simetricamente equivalentes apresentaram diferenças significativas.

O refinamento da estrutura cristalina desta fase convergiu em poucos ciclos. Ao todo

P n m a

D_{2h}^{16}

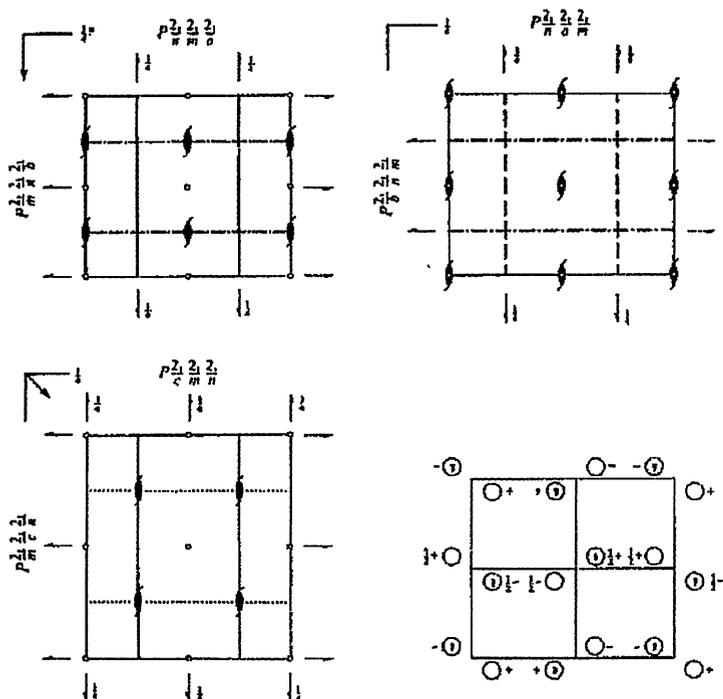
m m m

Orthorhombic

No. 62

$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$

Patterson symmetry $P m m m$



Origin at $\bar{1}$ on $12, \bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- | | | | |
|-----------------------|----------------------------------|---------------------------|--|
| (1) $\bar{1}$ | (2) $2(0,0,1) \frac{1}{2}, 0, z$ | (3) $2(0,1,0) 0, y, 0$ | (4) $2(\frac{1}{2}, 0, 0) x, \frac{1}{2}, \bar{1}$ |
| (5) $\bar{1} 0, 0, 0$ | (6) $a x, y, \bar{1}$ | (7) $m x, \frac{1}{2}, z$ | (8) $n(0,1,1) \frac{1}{2}, y, z$ |

Figura 6.1: Primeira página da Tabela Internacional de Cristalografia dedicada ao grupo de espaço *Pnma*

foram refinados 41 parâmetros: posições, tensor de deslocamento anisotrópico, fator de escala e correção de extinção secundária.

Na figura 6.2 é mostrada a distribuição das diferenças relativas ($\Delta F\%$) entre o fator de estrutura observado (F_{obs}) e o fator de estrutura calculado (F_{calc}): $\Delta F\% = |F_{obs} - F_{calc}|/F_{obs}$. Pode-se observar que existem 20 reflexões cujo $\Delta F\% \geq 100\%$.

As posições atômicas, descritas em frações dos parâmetros de rede, bem como os tensores de deslocamento anisotrópico desta fase, são apresentados na tabela 6.3. O parâmetro U_{eq} mostrado na tabela é definido por: $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

A molécula do Cs_2HgBr_4 e a célula unitária nesta fase estão indicadas na figura 6.3.

Distâncias e ângulos entre alguns átomos indicados na figura 6.3b são listadas nas tabelas 6.4 e 6.5. Como pode ser verificado pelo diagrama do grupo de espaço e na tabela

Tabela 6.2: Resumo da coleta de dados da fase I do Cs_2HgBr_4

Temperatura	Temperatura ambiente
Parâmetros de rede	$a_1=10.2588(6) \text{ \AA}$ $a_2=7.9375(4) \text{ \AA}$ $a_3=13.9162(9) \text{ \AA}$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ $v=1133.18(10) \text{ \AA}^3$
Grupo de espaço	$Pnma$
Reflexões medidas	6024
Reflexões únicas	1830
Correlação interna (R_{int})	0.1130
Varição de h_1	$-14 < h_1 < 14$
Varição de h_2	$-11 < h_2 < 11$
Varição de h_3	$-1 < h_3 < 9$
$\text{sen}\theta/\lambda$ máximo	0.6490
Densidade experimental	$4.62(1) \text{ g/cm}^3$
Densidade calculada	$4.608(1) \text{ g/cm}^3$
Coefficiente de absorção linear ($\mu_{M_oK\alpha}$)	$351.69(3) \text{ cm}^{-1}$
Coefficiente de correção da absorção (μr)	$2.3(3)$

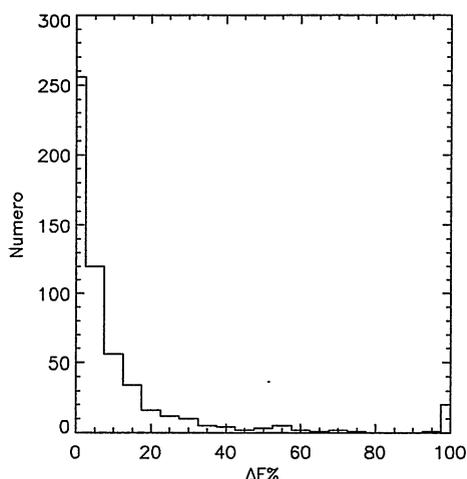


Figura 6.2: Distribuição das diferenças relativas entre os fatores de estrutura observados e calculados na fase I do Cs_2HgBr_4

6.3, 5 átomos desta estrutura estão sobre um espelho perpendicular à direção a_2 .

Expurgadas do refinamento as 20 reflexões $\Delta F\% \geq 100\%$, o parâmetro R final, para o conjunto de coordenadas da tabela 6.3, foi 0.063. Este alto valor encontrado para o parâmetro R foi atribuído à enorme absorção de raios X pelo cristal. Esta afirmação pode ser justificada pelo resultado apresentado na tabela 6.6. Esta tabela foi obtida antes do refinamento final da estrutura e mostra que alterando o valor do coeficiente de correção de absorção (μr), na preparação dos dados, o valor do parâmetro R final permaneceu inalterado. Isto significa que a absorção de radiação no cristal é tão elevada que independe dos diferentes caminhos óticos percorridos pela radiação dentro da amostra esférica.

Tabela 6.3: Parâmetros estruturais da fase I do Cs_2HgBr_4

Átomo	X	Y	Z
Hg	0.2214(2)	0.25	0.4235(1)
Cs1	0.1209(3)	0.25	0.0996(4)
Cs2	-0.0172(3)	0.25	0.6721(2)
Br1	-0.0264(5)	0.25	0.4082(5)
Br2	0.3217(5)	0.25	0.5936(4)
Br3	0.3206(5)	0.5109(5)	0.3411(4)

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Hg	0.038(1)	0.047(1)	0.053(1)	0	-0.002(1)	0	0.0458(7)
Cs1	0.044(2)	0.076(3)	0.169(4)	0	0.014(3)	0	0.096(2)
Cs2	0.040(2)	0.071(2)	0.054(2)	0	0.001(2)	0	0.055(1)
Br1	0.033(3)	0.155(6)	0.087(4)	0	-0.016(4)	0	0.092(3)
Br2	0.050(3)	0.161(6)	0.054(3)	0	-0.011(3)	0	0.088(3)
Br3	0.078(4)	0.069(3)	0.190(5)	0.018(3)	0.042(4)	0.074(3)	0.112(2)

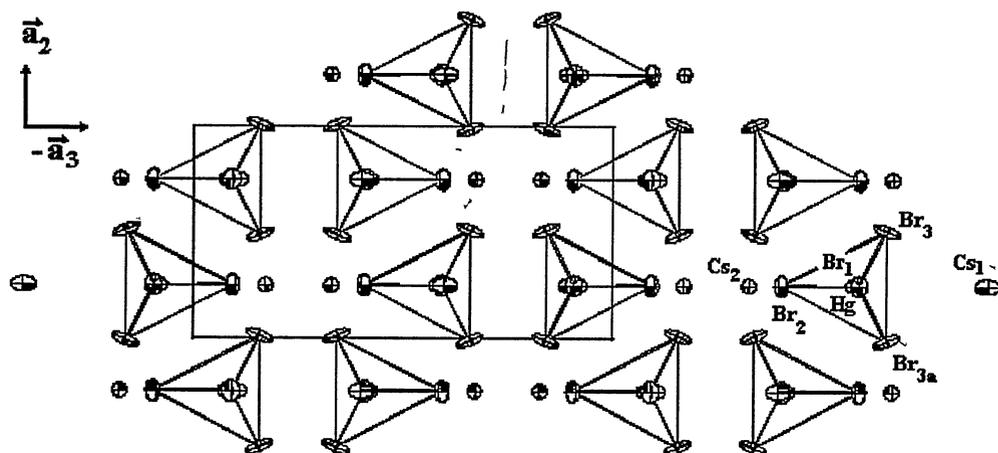


Figura 6.3: Molécula e célula unitária do Cs_2HgBr_4 na fase I (temperatura ambiente)

A partir da distribuição encontrada no gráfico da figura 6.2, realizamos um estudo da dependência do parâmetro R com o número de reflexões observáveis. Um resumo deste estudo é apresentado na tabela 6.7, na qual pode ser visto que, se consideradas apenas as reflexões mais intensas, o refinamento da estrutura é satisfatório. Isso mais uma vez evidencia que a absorção de radiação é o fator determinante da qualidade do refinamento desta estrutura, pois em termos relativos as reflexões menos intensas são mais afetadas pela absorção.

Tabela 6.4: Distâncias entre os átomos da unidade assimétrica na fase I do Cs_2HgBr_4

Átomo1	Átomo2	Distância (Å)
Hg	Cs1	4.6229
Hg	Cs2	4.2391
Hg	Br1	2.5516
Hg	Br2	2.5819
Hg	Br3	2.5764
Hg	Br3a	2.5764
Cs1	Cs2	8.0920
Cs1	Br1	4.5523
Cs1	Br2	7.1765
Cs1	Br3	4.4470
Cs1	Br3a	4.4470
Cs2	Br1	3.6741
Cs2	Br2	3.6444
Cs2	Br3	6.1254
Cs2	Br3a	6.1254
Br1	Br2	4.9927
Br1	Br3	4.2230
Br1	Br3a	4.9878
Br2	Br3	4.0794
Br3	Br3a	4.1426

Tabela 6.5: Ângulos entre os átomos da unidade assimétrica na fase I do Cs_2HgBr_4

Átomo Central	Átomo2	Átomo3	Ângulo°
Hg	Br1	Br2	118.248
Hg	Br1	Br3	110.873
Hg	Br2	Br3	104.52
Cs1	Br1	Br2	36.071
Cs1	Br1	Br3	55.957
Cs1	Br2	Br3	31.130
Cs2	Br1	Br2	74.030
Cs2	Br1	Br3	42.498
Cs2	Br2	Br3	40.081
Br1	Cs1	Cs2	90.763
Br3	Hg	Cs2	33.931
Br3	Hg	Cs1	77.287
Br3	Br1	Br2	64.077

Tabela 6.6: Relação entre o parâmetro R final e a variação do coeficiente de correção de absorção esférica (μr) na fase I do Cs_2HgBr_4 .

μr	R final
2.6	0.080
2.5	0.080
2.4	0.080
2.3	0.080
2.2	0.080
2.1	0.080
Sem Correção	0.082

Tabela 6.7: Relação entre o parâmetro R e o número de reflexões observáveis na fase I do Cs_2HgBr_4 . As observações referem-se à relação entre I e $\sigma(I)$ que tornam as reflexões observáveis, bem como ao número de reflexões expurgadas do refinamento da estrutura.

Nº de Ref. Observáveis	R Final	Observações
550	0.076	$I \geq 3\sigma(I)$
530	0.063	$I \geq 3\sigma(I)$ e 20 refls. $\Delta F\% \geq 100$ abandonadas
834	0.144	$I \geq 2\sigma(I)$ e 20 refls. $\Delta F\% \geq 100$ abandonadas
444	0.058	$I \geq 4\sigma(I)$ e 20 refls. $\Delta F\% \geq 100$ abandonadas
442	0.056	$I \geq 4\sigma(I)$ e 22 refls. $\Delta F\% \geq 80$ abandonadas

6.2.2 Fase II - 235 K

Os parâmetros de rede para esta fase foram obtidos a partir do refinamento das coordenadas angulares de 35 reflexões, com 2θ variando entre 20° e 45° . Pela análise da simetria e das extinções sistemáticas, verificamos que a estrutura média desta fase também poderia ser descrita pelo grupo de espaço $Pnma$. Foram medidas 6091 reflexões entre $\theta = 5^\circ$ e $\theta = 55^\circ$, usando velocidades de varredura dependentes das intensidades das reflexões. Das 6091 reflexões medidas 1471 eram únicas das quais 714 foram consideradas observáveis ($I \geq 3\sigma(I)$). Um resumo dos parâmetros da coleta de dados desta estrutura média é mostrado na tabela 6.8. A correlação interna das reflexões, R_{int} , não melhorou significativamente quando comparada à correlação da fase anterior.

O refinamento da estrutura cristalina desta fase, convergiu em poucos ciclos. Da mesma forma que na fase anterior, todas as reflexões que apresentaram $\Delta F\% \geq 100\%$ foram expurgadas do refinamento final da estrutura. Ao todo foram refinados 41 parâmetros. As posições atômicas, descritas em frações dos parâmetros de rede, bem como os tensores de deslocamento anisotrópico desta fase, são apresentados na tabela 6.9.

Nesta fase, tanto a molécula quanto a célula unitária do Cs_2HgBr_4 , são muito semelhantes àquelas apresentadas na figura 6.3 (grupos de espaço de parâmetros de rede são idênticos). O parâmetro R final, para o conjunto de coordenadas mostradas na tabela 6.9, foi 0.065. Este alto valor pode ser explicado pela elevada absorção e pelo comportamento anormal dos tensores de deslocamento anisotrópico de alguns átomos a esta temperatura. Como mostrado na tabela 6.10, dois átomos de Br desta estrutura média apresentaram redução do tensor de deslocamento anisotrópico menor que os outros: uma característica típica de presença de modulação. Em resultados anteriores obtidos para a fase incomensurável do Cs_2CdBr_4 (Speziali e Chapuis, 1989), que é muito semelhante ao Cs_2HgBr_4 , dois átomos de Br apresentaram grande amplitude de modulação. Sendo assim, pode ser imaginado que os dois átomos de Br que apresentaram redução anormal do tensor de deslocamento térmico são os que apresentam maior amplitude de modulação na estrutura incomensurável.

De acordo com o capítulo 3, a presença de satélites de difração é o que caracteriza uma estrutura modulada. Então, do ponto de vista cristalográfico, encontrar os satélites de

Tabela 6.8: Resumo da coleta de dados da estrutura média da fase II do Cs_2HgBr_4

Temperatura	235 K
Parâmetros de rede	$a_1=10.2344(7) \text{ \AA}$ $a_2=7.8962(5) \text{ \AA}$ $a_3=13.8766(9) \text{ \AA}$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ $v=1121.41(14) \text{ \AA}^3$
Grupo de espaço	<i>Pnma</i>
Reflexões medidas	6091
Reflexões únicas	1471
Correlação interna (R_{int})	0.0979
Varição de h_1	$-13 < h_1 < 13$
Varição de h_2	$-10 < h_2 < 10$
Varição de h_3	$0 < h_3 < 17$
$sen\theta/\lambda$ máximo	0.6496
Densidade experiemetal	4.62(1) g/cm ³
Densidade calculada	4.656(2) g/cm ³
Coefficiente de absorção	355.38(4) cm ⁻¹
Coefficiente de correção da absorção (μr)	2.3(2)

Tabela 6.9: Parâmetros da estrutura média da fase II do Cs_2HgBr_4

Átomo	X	Y	Z				
Hg	0.2210(2)	0.25	0.4236(1)				
Cs1	0.1197(3)	0.25	0.0997(3)				
Cs2	-0.0169(3)	0.25	0.6718(2)				
Br1	-0.0277(5)	0.25	0.4086(4)				
Br2	0.3214(5)	0.25	0.5939(3)				
Br3	0.3213(5)	0.5124(5)	0.3410(4)				

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Hg	0.0315(9)	0.0383(9)	0.0425(9)	0	-0.002(1)	0	0.0374(5)
Cs1	0.030(2)	0.065(2)	0.144(3)	0	0.010(2)	0	0.080(1)
Cs2	0.032(2)	0.061(2)	0.042(2)	0	0.002(1)	0	0.045(1)
Br1	0.030(3)	0.130(5)	0.078(4)	0	-0.011(3)	0	0.079(2)
Br2	0.041(3)	0.170(6)	0.047(3)	0	-0.011(3)	0	0.086(2)
Br3	0.063(3)	0.068(3)	0.190(5)	0.021(2)	0.042(3)	0.081(3)	0.107(2)

difração no Cs_2HgBr_4 era essencial para comprovar a existência da fase incomensurável.

Na varredura do espaço recíproco da fase II com a radiação MoK_α , não foi verificada a presença de reflexões satélite. Porém, é sabido que quanto menor o comprimento de onda do raio X utilizado num experimento, menor a separação angular dos máximos de difração. Desta forma passamos a investigar o espaço recíproco da fase II do Cs_2HgBr_4 com radiação CuK_α , fazendo varreduras ω convencionais, em velocidades extremamente baixas ($\approx 0.1^\circ/min$). Nestas condições foram encontrados inúmeros satélites de difração, com $|\mathbf{q}| = qa_1^*$, e a fase incomensurável pode ser devidamente caracterizada.

De maneira geral, os satélites de difração encontrados na fase incomensurável a-

Tabela 6.10: Razão entre os U_{eq} 's da fase I e da estrutura média da fase II

Átomo	$U_{eq}(I)$	$U_{eq}(II)$	$U_{eq}(I)/U_{eq}(II)$
Hg	0.0458(7)	0.0374(5)	0.82(2)
Cs1	0.096 (2)	0.080(5)	0.83(2)
Cs2	0.055 (1)	0.045(5)	0.82(3)
Br1	0.092 (3)	0.079(5)	0.86(4)
Br2	0.088 (3)	0.086(5)	0.98(6)
Br3	0.112 (2)	0.107(5)	0.95(3)

presentaram intensidades muito baixas. Estas intensidades impossibilitaram a utilização do processo de medição usual (centragem), onde a reflexão deve ser varrida várias vezes até que a posição angular do seu máximo de intensidade, dentro de erros experimentais determinados pelo usuário, seja encontrada.

6.2.3 Determinação de $|q|$

O vetor \mathbf{H} da rede recíproca de uma estrutura modulada segundo a direção \mathbf{a}_1^* pode ser escrito, a partir de 4.1, por:

$$\mathbf{H} = (h_1 + qh_4)\mathbf{a}_1^* + h_2\mathbf{a}_2^* + h_3\mathbf{a}_3^*. \quad (6.1)$$

Desta forma, o valor de q , que é uma função da temperatura, será apenas a parte não inteira do índice de Miller associado a direção de modulação. Se os satélites fossem suficientemente intensos, o valor de q , para uma dada temperatura, poderia ser obtido diretamente do processo de centragem. Como este não é o caso do Cs_2HgBr_4 , tentamos determinar o valor de $q(T)$ entre 232 até 245 K, por dois métodos alternativos distintos. Para ambos, cada satélite foi medido várias vezes e, para cada varredura, foram supostos valores diferentes de $q(T)$ próximos de 0.16.

Uma vez varridos em direções ligeiramente diferentes, era esperado que cada perfil do mesmo satélite de difração apresentasse intensidade diferente, porém posição do centro da linha idêntica. A posição do centro da linha deve ficar inalterada, independente da varredura, porque ela traduz uma propriedade inerente ao fenômeno de difração por cristais: a lei de Bragg. Obviamente, o ângulo de Bragg para uma dada reflexão, independe da maneira pela qual medimos esta reflexão.

Operando a equação 6.1 para um sistema ortorrômbico, de maneira semelhante ao procedimento adotado nas equações 5.6, obtemos:

$$|\mathbf{H}|^2 = \left[\frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \right]^2 = (h_1 + qh_4)^2 a_1^{*2} + h_2^2 a_2^{*2} + h_3^2 a_3^{*2}. \quad (6.2)$$

Sendo assim, um valor médio $q(T)$, para cada temperatura T da amostra, será obtido por:

$$\bar{q}(T) = \frac{\sum_i^n q_i}{n} \quad (6.3)$$

onde cada q_i é calculado pela equação 6.2 (deve ser observado que cada satélite é indexado por 4 índices de Miller).

O gráfico da fig 6.5 mostra o comportamento do módulo do vetor de modulação com a temperatura $q(T)$, dentro da fase incomensurável.

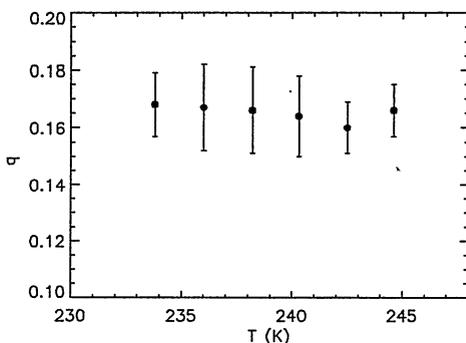


Figura 6.4: Variação do $|q|$ com a temperatura (T) na fase II do Cs_2HgBr_4

O segundo método de determinação de $q(T)$ era baseado nas intensidades obtidas a cada varredura do mesmo satélite. A cada varredura dos satélites, realizada para valores de H ligeiramente diferentes, obtivemos intensidades também diferentes. Ajustando esta distribuição de intensidades em função do ângulo de Bragg da varredura, relacionamos o ponto de intensidade mais alta com o valor correto da posição do satélite. O valor de $q(T)$ para esta posição era calculado a partir da equação 6.2. Como foi realizado um número reduzido de varreduras para cada satélite, o ajuste da distribuição de intensidades, de maneira geral, foi muito ruim. O valor dos $q(T)$'s obtido por este método coincidiu com o método anterior até aproximadamente 238 K. A partir desta temperatura, a distribuição de intensidades se achatou ao ponto de nenhum máximo ser verificado. Sendo assim, este método foi considerado inadequado para o cálculo de $q(T)$.

Nas figuras 6.5, 6.6 e 6.7, são mostrados conjuntos de perfis de reflexões satélite e as suas respectivas reflexões principais, à medida em que a temperatura da amostra aproximava-se da temperatura crítica. As temperaturas de cada par de espectros são: 232.8(5), 231.7(5), 230.6(5) e 229.5(5) K, respectivamente.

Na figura 6.5 são mostrados do lado esquerdo, 4 perfis da reflexão satélite (3411) e do lado direito 4 perfis da reflexão principal (341). Como pode ser observado, a intensidade do satélite (3411) vai a zero abaixo de 230.0(5) K, enquanto que a reflexão principal mantém a intensidade constante durante todo o intervalo de temperatura. Na figura 6.6

são mostrados espectros do satélite (1201) e da reflexão (120). É importante notar que a reflexão (120) é proibida na fase incomensurável, pois reflexões do tipo $(h_1 h_2 0)$ onde $(h_1 + h_2) = \text{ímpar}$ são sistematicamente ausentes no grupo de espaço $Pnma$. Na transição de fase a reflexão (1201) diminui de intensidade, enquanto que a (120), aumenta. O aparecimento da reflexão (120) na nova fase é um dos indicativos de que a estrutura comensurável não será descrita por um grupo de espaço $Pnma$. Na figura 6.7 são mostrados perfis do satélite (1601) e da reflexão (160) que tem o mesmo comportamento da reflexão (120).

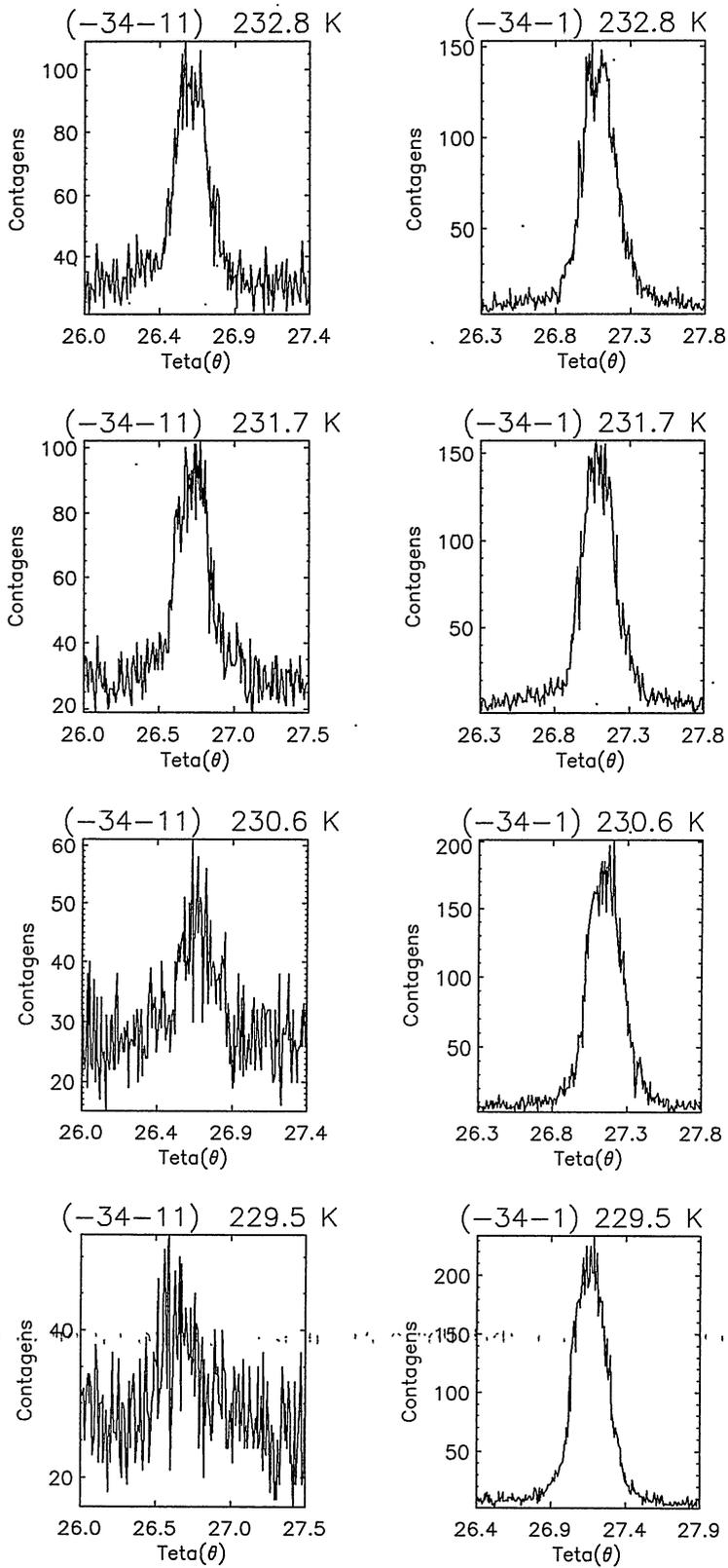


Figura 6.5: Perfis das reflexões (3411) e (341) , perto da transição de fase *Lock in*. Os perfis estão dispostos em pares satélite-principal medidos à mesma temperatura.

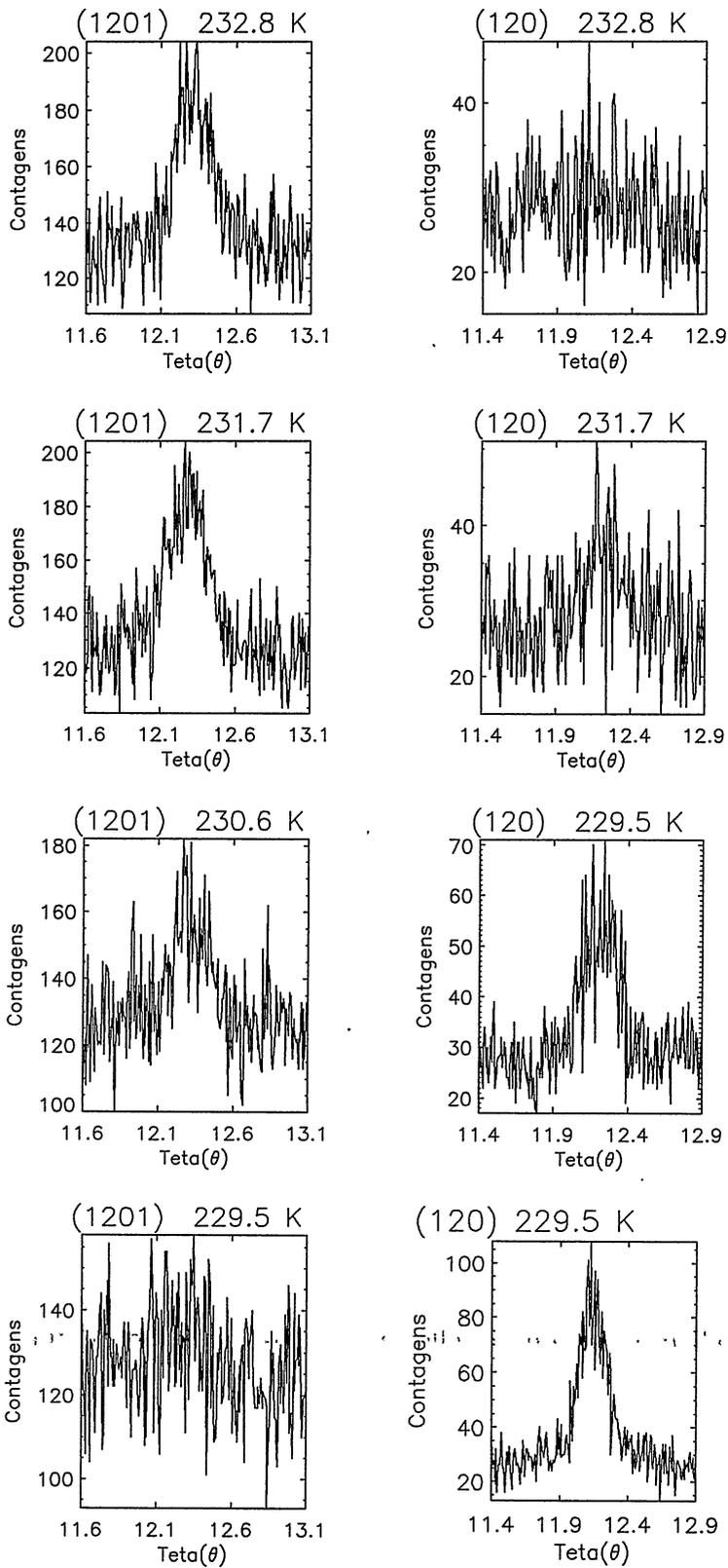


Figura 6.6: Perfis das reflexões (1201) e (120), perto da transição de fase *Lock in*. Os perfis estão dispostos em pares satélite-principal medidos à mesma temperatura.

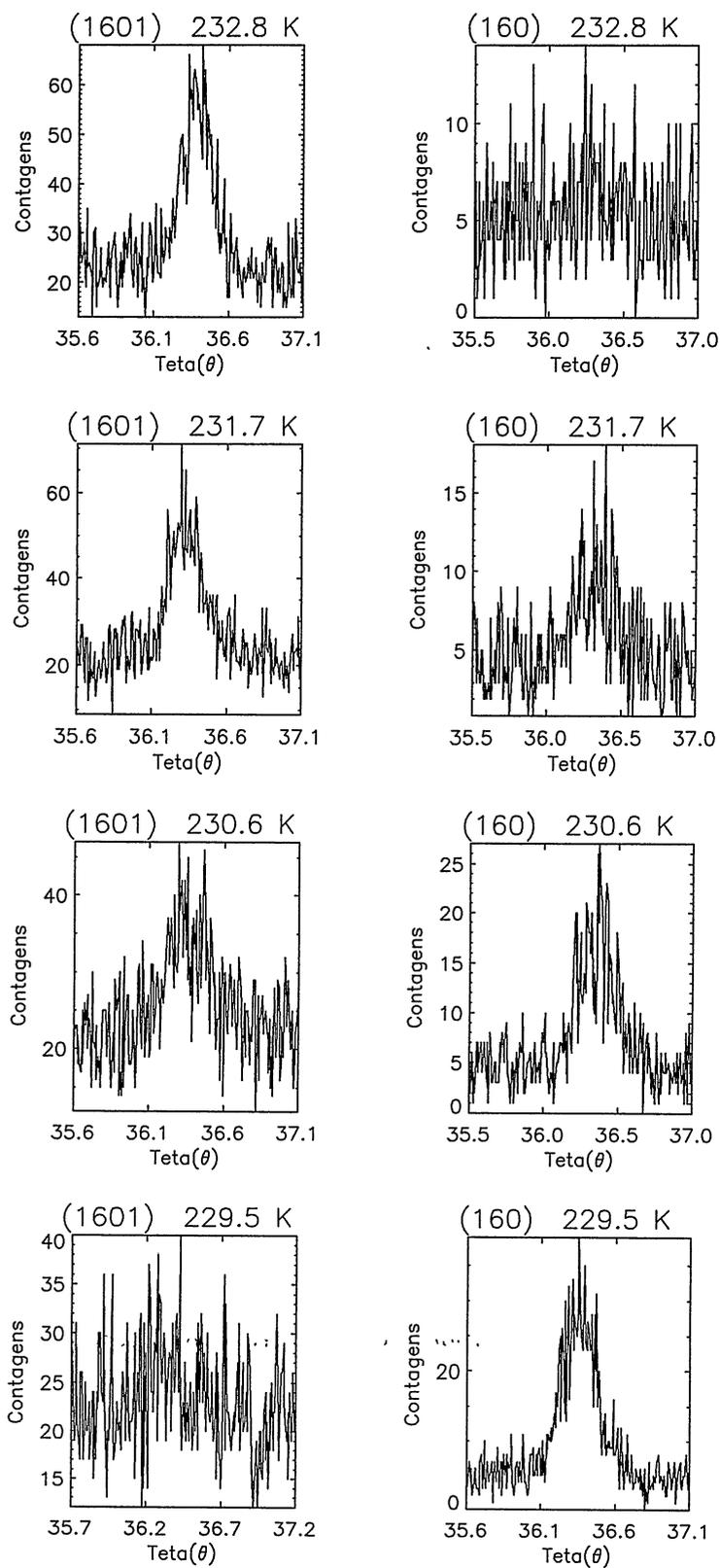


Figura 6.7: Perfis das reflexões (1601) e (160), perto da transição de fase *Lock in*. Os perfis estão dispostos em pares satélite-principal medidos à mesma temperatura.

No gráfico da figura 6.8 foi plotado o comportamento global das intensidades de algumas reflexões, na fase incomensurável, em função da temperatura. Como pode ser visto neste gráfico, a uma temperatura aproximadamente inferior a 229 K nenhuma reflexão satélite apresenta intensidade mensurável. Também pode ser observado que abaixo de aproximadamente 232 K, reflexões proibidas na fase II [(160) e (120)], apresentam intensidades mensuráveis. Pela discussão da seção 3.8, podemos afirmar que abaixo de 229 K, onde as reflexões $(h_1 h_2 0)$ $h_1 + h_2 = \text{ímpar}$ existem, a estrutura é descrita por um grupo de espaço diferente do $Pnma$ que descreve a estrutura para temperaturas acima de 232 K. Logo, embora seja verificada uma região de coexistência de fases entre 229 e 232 K, é evidente pelo gráfico da figura 6.8, a ocorrência da transição entre as fases II e III.

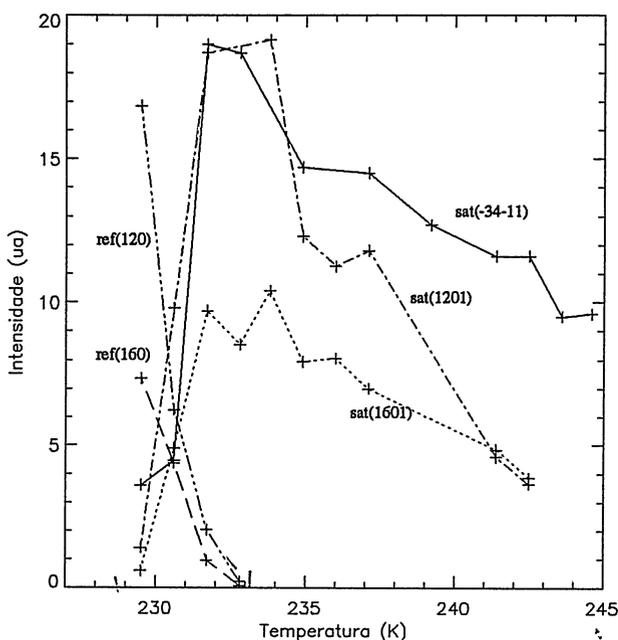


Figura 6.8: Intensidades das reflexões $(\bar{3}4\bar{1}1)$, (1201), (1601), (120) e (160) perto da transição de fase *Lock in*. Os pontos experimentais estão assinalados pelo símbolo +.

6.2.4 Fase III - 213 K

Os parâmetros de rede para esta fase (tabela 6.11) foram obtidos a partir do refinamento das coordenadas angulares de 35 reflexões, com 2θ entre 20° e 45° . Numa primeira análise da rede recíproca desta fase, foi verificada uma simetria pseudo-ortorrômbica, pois apesar dos ângulos entre os eixos serem iguais a 90° , as extinções sistemáticas revelaram simetria monoclinica. A estrutura desta fase foi melhor descrita por um grupo de espaço $P2_1/n$ (ou segundo a convenção da tabela Internacional por $P2_1/C$), o qual é um subgrupo do $Pnma$.

Foram medidas 6103 reflexões entre $\theta = 5^\circ$ e $\theta = 55^\circ$ usando velocidades de varre-

dura dependentes das intensidades. Das 6103 reflexões medidas, 2540 eram únicas, das quais 1251 foram consideradas observáveis ($I > 3\sigma(I)$). Um resumo dos parâmetros da coleta de dados desta fase é mostrado na tabela 6.11. Como pode ser visto na tabela

Tabela 6.11: Coleta de dados da fase II do Cs_2HgBr_4

Temperatura	213 K
Parâmetros de rede	$a_1=10.2192(9) \text{ \AA}$ $a_2=7.8585(6) \text{ \AA}$ $a_3=13.8931(11) \text{ \AA}$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90.00^\circ$ $\alpha_3 = 89.990(8)^\circ$ $v=1115.73(15) \text{ \AA}^3$
Grupo de espaço	$P2_1/n$
Reflexões medidas	6103
Reflexões únicas	2540
Correlação interna (R_{int})	0.08691
Varição de h_1	$-13 < h_1 < 0$
Varição de h_2	$-10 < h_2 < 0$
Varição de h_3	$-18 < h_3 < 17$
$\text{sen}\theta/\lambda$ máximo	0.6497
Densidade experimental	4.62(1) g/cm ³
Densidade calculada	4.681(1) g/cm ³
Coefficiente de absorção	357.24(5) cm ⁻¹
Coefficiente de correção da absorção (μ_r)	2.3(2)

6.11, a correlação interna das reflexões R_{int} melhorou razoavelmente quando comparada à correlação da fase I.

O refinamento da estrutura cristalina desta fase não convergiu de maneira esperada. Adotando o mesmo procedimento utilizado no refinamento da estrutura da fase I e da estrutura média da fase II, não foi obtido fator R melhor que 0.10. Para tentar determinar corretamente a estrutura, foi considerado que a amostra era composta de dois domínios monoclinicos geminados. Com este modelo, o parâmetro R final convergiu para 0.075, com razão dos volumes dos domínios geminados de 0.58(1)/0.42(1). O ângulo monoclinico de 90° surge de um caso de merohedria (superposição coincidente dos pontos da rede recíproca dos dois domínios), com as duas redes sendo geminadas pelo espelho ortorrômbico perdido. Num domínio a estrutura é conforme mostrada na figura 6.9, enquanto que no outro, a 'estrutura' é refletida por um espelho perpendicular a a_2 . Obviamente estas duas configurações são energeticamente degeneradas.

As posições atômicas, descritas em frações dos parâmetros de rede, bem como os tensores de deslocamento anisotrópico desta fase, são apresentados na tabela 6.12.

Tabela 6.12: Parâmetros estruturais da fase III do Cs_2HgBr_4

Átomo	X	Y	Z
Cs1	0.1190	0.2566	0.1022
Cs1	0.1190	0.2566	0.1022
Cs2	-0.0155	0.2605	0.6730
Hg	0.2209	0.2477	0.4243
Br1	-0.0279	0.2556	0.4104
Br2	0.3236	0.2906	0.5937
Br3	0.3237	-0.0339	0.3605
Br4	0.3125	0.4857	0.3173

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Cs1	0.0110	0.0186	0.0153	0.0085	0.0025	0.0036	0.0150
Cs2	0.0112	0.0182	0.0093	0.0053	0.0025	0.0051	0.0129
Hg	0.0113	0.0164	0.0093	0.0055	-0.0016	-0.0030	0.0123
Br1	0.0108	0.0243	0.0112	0.0080	-0.0045	-0.0072	0.0154
Br2	0.0118	0.0206	0.0064	-0.0019	-0.0043	0.0016	0.0129
Br3	0.0131	0.0159	0.0142	-0.0108	0.0063	-0.0038	0.0144
Br4	0.0133	0.0182	0.0143	0.0076	0.0068	0.0057	0.0153

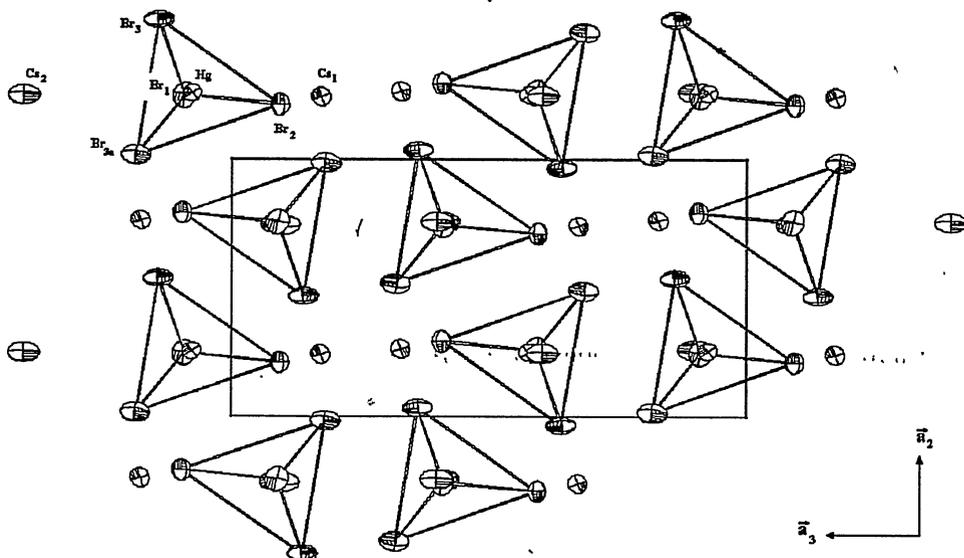


Figura 6.9: Molécula e célula unitária do Cs_2HgBr_4 na fase III (213 K).

6.3 Conclusão

Como pode ser visto no gráfico da figura 6.8, a intensidade dos satélites de difração aumenta à medida que a temperatura da amostra se aproxima de 232 K. Este aumento de intensidade permitiu a centragem de algumas reflexões satélites da família $(\bar{3}4\bar{1}1)$. Consequentemente, para estas poucas reflexões, a determinação de $q(T)$ pôde ser feita diretamente no difratômetro. Os valores médios de $q(T)$ encontrados para cada temperatura nas quais foram centradas reflexões satélite são:

Temperatura (K)	238.2	236.0	233.4
$q(T)$	0.161(6)	0.166(8)	0.166(11)

Estes valores confirmam o comportamento e o valor encontrado para $q(T)$ dentro da fase incomensurável pelo método discutido na seção 6.2.3. Ou seja, apesar da pequena intensidade verificada nos satélites e a consequente dificuldade de realização de medidas precisas, pode-se afirmar que o valor de $q(T)$ na fase incomensurável é constante e vale $0.165(2)a_1^*$.

As figuras 6.5, 6.6 e 6.7 sugerem que a transição Comensurável \leftrightarrow Incomensurável ocorre com coexistência de fases, pois satélites característicos da fase II e reflexões principais exclusivos da fase III coexistem numa faixa não muito estreita de temperatura (a faixa de coexistência de fases é de ≈ 4 K, enquanto que a flutuação no valor da temperatura da amostra é de ≈ 0.5 K).

Esta conclusão leva a crer que dentro da faixa de coexistência de fases, pequenas regiões do cristal na fase incomensurável transformam-se em regiões já na fase comensurável. Como a fase comensurável é geminada, também pode ser dito que neste intervalo de ≈ 4 K os tetraedros de Br na estrutura modulada, vão escolhendo uma entre as duas configurações possíveis, com q variando abruptamente de $0.165(2)a_1^*$ para zero. Para este valor de $q(T)$, é pouco razoável que esta "escolha" de orientações ocorra em todo o cristal simultaneamente. Sendo assim, a hipótese do crescimento de domínios comensuráveis, ainda na fase incomensurável, é a melhor maneira de se justificar o aparecimento de reflexões proibidas na fase incomensurável bem como a presença da geminação.

Embora sem muitas evidências, um outro comportamento possível para $q(T)$ seria sua variação descontínua a cada incremento de temperatura, dentro da faixa de coexistência. Neste caso, a transição $q = 0.165(2)a_1^*$ para zero ocorreria por inúmeras transições, com pequenos saltos no valor de q . Este fenômeno foi verificado em cristais de Rb_2ZnBr_4 (Izumi e Gesi, 1983; Hogervorst, 1988).

A estrutura da fase III mostra uma nítida rotação dos tetraedros Br_4 em torno do eixo a_1 , quando comparados aos tetraedros da fase I (figuras 6.3 e 6.9). Esta constatação, sugere que a modulação verificada na fase II é devida a rotações incomensuráveis dos tetraedros Br_4 ao longo de a_1 . Desta forma, a estrutura geminada da fase III nada mais seria do que um congelamento destas rotações incomensuráveis nas suas amplitudes máximas. Este modelo é completamente análogo ao observado no Cs_2CdBr_4 (Speziali e Chapuis 1989).

Capítulo 7

Re₆Se₈Br₃

7.1 Introdução

Compostos que apresentam octaedros de *Re* em sua estrutura, têm sido investigados e relacionados com as chamadas fase de Chevrel (semicondutoras) em compostos com molibdênio (Perrin e Sergent, 1983). Os compostos ternários da forma Re₆X_iY_j (X=S, Se e Y=Cl e Br), cristalizam-se em estruturas compactas com unidades (*clusters*) de Re₆X₈ definidas. Em alguns destes *clusters*, os 6 átomos de *Re* formam um octaedro inserido dentro de um "cubo" cujos vértices são ocupados pelos 8 átomos do tipo X. A ligação entre estas estruturas é normalmente realizada por elementos do tipo Y ou do tipo X+M, onde M=Na, K, Ba ou Sr.

Vários compostos da família Re₆X_iY_j foram sintetizados e tiveram suas estruturas determinadas em função do número e do tipo de átomos responsáveis pela ligação dos *clusters* (A. Perrin e M. Sergent, 1983). Em particular, o estudo anterior do Re₆Se₈Br₂ (Speziali et al, 1989), mostrou que este composto cristaliza numa simetria monoclínica. Neste composto, os *clusters* de Re₆Se₈ são unidos em duas direções do espaço por átomos Br que servem de pontes, ligando-se simultaneamente a 2 átomos de Re de *clusters* vizinhos.

Na estrutura cristalina do Re₆Se₈Br₃, composto estudado no presente trabalho, *clusters* vizinhos de Re₆Se₈ também são ligados a partir das pontes formadas pelos átomos de Br, porém, provavelmente, estas pontes ocorrem em três direções do espaço. O refinamento da estrutura não é, até o presente momento, conclusiva. Serão mostradas aqui as possibilidades e dificuldades encontradas.

7.2 Estudo da estrutura

Os cristais de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ utilizados neste trabalho, foram crescidos por H. Berger por reação de vapor (Rosenberg, 1979). Na tentativa de se determinar sua estrutura foram realizadas 5 coletas de dados de difração de raios-X. Foram utilizadas, desde amostras disformes, até uma amostra aproximadamente cúbica, de 0.27 mm de aresta e uma amostra esférica com aproximadamente 0.27 mm de diâmetro.

A primeira das cinco medidas deste trabalho, foi realizada por Speziali N. L., no Laboratório de Cristalografia da Universidade de Lausanne. As outras quatro medidas, foram realizadas Laboratório de Cristalografia da UFMG, utilizando a radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$); o programa utilizado na coleta de dados foi o XSCANS v1.00a. Nas tentativas de refinamento desta estrutura foram utilizados os pacotes de programas X-RAY SYSTEM, descrito na seção 5.8, e SHELX-TL (Sheldric, 1990). Desenhos de moléculas e células unitárias foram realizados pelos programas ORTEP e XP.

O número aparentemente alto de medições do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ é justificado pela tentativa de melhorar a qualidade das medidas, através da melhoria da qualidade das amostras. O maior problema verificado na determinação da estrutura deste cristal diz respeito ao gigantesco coeficiente de absorção linear ($\mu_{(\text{MoK}\alpha)} > 650 \text{ cm}^{-1}$). Este valor de μ faz com que a correção da absorção de raios-X pelo cristal seja a parte mais importante no refinamento da estrutura, pois para valores típicos de tamanhos de amostras, as intensidades medidas chegam a representar apenas 10^{-5} das intensidades reais difratadas pelo cristal.

Devido à melhoria crescente da qualidade da amostra a cada medida realizada, serão discutidos apenas os resultados obtidos para as duas últimas e melhores amostras medidas: a de geometria aproximadamente cúbica e a de geometria esférica.

Alguns parâmetros pertinentes ao ajuste do difratômetro nas medidas do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$, estão listados na tabela 7.1 a seguir.

Tabela 7.1: Parâmetros globais de aquisição de dados e do refinamento da estrutura do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$

Aquisição de Dados	
Potência do Gerador	2KW
Radiação	Mo-K α (0.71069 Å)
Monocromador	Grafite
Varredura	teta-2teta
Velocidade Máxima de Varredura	60°/min
Velocidade Mínima de Varredura	10°/min

Os parâmetros da rede cristalina do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$, obtidos na medida da amostra de geometria aproximadamente cúbica, estão indicados na tabela 7.2. A análise das informações obtidas sobre o espectro de difração preliminar (estudo do espaço recíproco) conhecido a partir de um conjunto inicial de reflexões) levam a dois sistemas cristalinos:

um monoclinico e outro romboédrico. Esta ambiguidade pôde ser melhor estudada na amostra esférica.

Tabela 7.2: Os dois conjuntos de parâmetros de rede encontrados para o $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ - amostra cúbica

30 reffs. ($5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$)		
malha	Monoclínica	Romboédrica
$a_1(\text{Å})$	16.609(5)	9.580(3)
$a_2(\text{Å})$	9.585(2)	9.586(3)
$a_3(\text{Å})$	11.749(3)	31.087(7)
$\alpha_1(^\circ)$	90.01(2)	90.03(2)
$\alpha_2(^\circ)$	118.12(2)	89.99(2)
$\alpha_3(^\circ)$	90.01(2)	119.99(2)
$\text{Vol.}(\text{Å}^3)$	1649.6(9)	2473(1)
$\mu(\text{MoK}\alpha)\text{cm}^{-1}$	729.9(4)	730.6(3)

Mesmo na amostra esférica, considerada de boa qualidade, não foi possível a determinação unívoca dos parâmetros de rede. Dependendo do número e dos valores dos ângulos de Bragg das reflexões escolhidas para o refinamento dos parâmetros de rede, eram encontrados até três possibilidades de sistemas cristalinos diferentes. Na tabela 7.3 são apresentadas as características das reflexões utilizadas no refinamento e os respectivos sistemas cristalinos encontrados na medida da amostra esférica do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$.

Tabela 7.3: Os vários conjuntos de parâmetros de rede encontrados para o $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ - amostra esférica

malha	13 reffs. ($2\theta \leq 17^\circ$)		30 reffs. ($2\theta \geq 25^\circ$)	43 reffs. ($5^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$)	
	Mono.	Romb.	Mono. I	Mono. C	Romb.
$a_1(\text{Å})$	17.020(7)	9.827(4)	15.531(1)	17.054(2)	9.846(1)
$a_2(\text{Å})$	9.829(4)	9.829(4)	9.848(1)	9.849(2)	9.849(2)
$a_3(\text{Å})$	11.988(4)	31.68(1)	12.012(2)	12.008(2)	31.738(5)
$\alpha_1(^\circ)$	89.99(3)	89.99(3)	89.999(8)	90.00(1)	90.00(1)
$\alpha_2(^\circ)$	118.24(2)	90.01(3)	104.679(8)	118.231(8)	90.02(1)
$\alpha_3(^\circ)$	90.00(3)	120.01(3)	90.021(7)	90.012(9)	119.999(9)
$\text{Vol.}(\text{Å}^3)$	1766.8(2)	2650.0(3)	1777.4(1)	1777.0(6)	2666(1)
$\mu(\text{MoK}\alpha)\text{cm}^{-1}$	681.46(8)	681.51(8)	677.39(4)	677.5(2)	677.4(3)

Como pode ser constatado na tabela 7.3, a presença de reflexões intensas, medidas em ângulos baixos, leva ao aparecimento da simetria romboédrica descrita num sistema referência hexagonal.

Escrevendo o sistema monoclinico 104° (M_{104°) e o sistema monoclinico 118° (M_{118°) numa mesma base vetorial (A), tal que

$$M_{104^\circ} = SA \quad \text{e} \quad M_{118^\circ} = RA \quad (7.1)$$

onde

$$S = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & -1 \\ -2 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad R = \begin{bmatrix} 1 & 1 & -2 \\ -1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

pode ser mostrado que os eixos monoclinicos dos dois sistemas, fazem um ângulo de 60° entre si. Da mesma forma o sistema romboédrico ($Romb$) pode ser descrito por

$$Romb. = QA \quad (7.2)$$

onde

$$Q = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ -4 & -1 & -1 \end{bmatrix}.$$

Definindo o eixo de ordem 2 do sistema M_{104° por b_2 , o eixo de ordem 2 do sistema M_{118° por c_2 , e os dois eixos de ordem 2 do sistema romboédrico por r_1 e r_2 , pode ser facilmente mostrado que

$$c_2 = -r_1 \quad \text{e} \quad b_2 = -(r_1 + r_2). \quad (7.3)$$

Então, mesmo que o sistema cristalino real do cristal seja o romboédrico, ocorrerão eixos de ordem 2. Também foi verificado que ambos os sistemas monoclinicos foram incapazes de indexar completamente o espaço recíproco do $Re_6Se_8Br_3$, ou seja, algumas reflexões encontradas aleatoriamente não podiam ser apontadas por vetores h da rede recíproca descritos a partir de eixos monoclinicos. No entanto todas as reflexões foram indexadas por um vetor h descrito a partir dos eixos do sistema romboédrico.

Os resultados apresentados anteriormente, sugerem fortemente que o sistema cristalino real é o romboédrico e que os dois sistemas monoclinicos propostos são na verdade, apenas subgrupos possíveis daquele sistema. A não observação da simetria romboédrica nas reflexões medidas em altos ângulos, pode ser justificada pela absorção de radiação. O efeito da absorção de radiação é mais crítico em reflexões menos intensas pois, num caso limite, estas reflexões podem ter suas intensidades praticamente anuladas.

Foram realizadas para a amostra esférica dois conjuntos de medidas: uma considerando a simetria monoclinica e outra considerando a simetria romboédrica. Os resultados pertinentes às medidas em cada sistema estão listados na tabela 7.4.

Nenhuma tentativa de refinamento foi bem sucedida. Os melhores resultados foram obtidos para o sistema monoclinico da amostra cúbica e para o sistema romboédrico da

Tabela 7.4: Resumo da coleta de dados do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ - amostra esférica

	Sist. Monoclínico	Sist. Romboédrico
Temperatura	Temperatura ambiente	Temperatura ambiente
Parâmetros de rede	$a_1 = 17.061(2) \text{ \AA}$ $a_2 = 9.846(1) \text{ \AA}$ $a_3 = 12.014(2) \text{ \AA}$ $\alpha_1 = \alpha_3 = 90^\circ$ $\alpha_2 = 118.271(8)$ $v = 1777.3(6) \text{ \AA}^3$	$a_1 = 9.847(2) \text{ \AA}$ $a_1 = 9.847(2) \text{ \AA}$ $a_1 = 31.738(5) \text{ \AA}$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$ $\alpha_3 = 119.99(1)$ $v = 2665(1) \text{ \AA}^3$
Grupo de espaço	$C12/c1$	$R\bar{3}c$
Reflexões medidas	4159	1365
Reflexões únicas	2541	915
Reflexões observáveis ($I \geq 3\sigma(I)$)	1011	630
Correlação interna (R_{int})	0.1004	0.057
Varição de h_1	$0 < h_1 < 20$	$0 < h_1 < 12$
Varição de h_2	$0 < h_2 < 11$	$0 < h_2 < 11$
Varição de h_3	$-14 < h_3 < 12$	$-28 < h_3 < 30$
$\text{sen}\theta/\lambda$ máximo	0.5945	0.7036
Densidade calculada	$7419(2) \text{ g cm}^3$	$7419(2) \text{ g cm}^3$
Coefficiente de absorção linear ($\mu_{M\text{o}K\alpha}$)	$677.4(2) \text{ cm}^{-1}$	$677.6(3) \text{ cm}^{-1}$

amostra esférica. De maneira geral o valor do fator R final nunca abaixou de 0.10, sendo que ficando próximo deste valor, os tensores de deslocamento anisotrópico, em ambos os sistemas, assumem valores inaceitáveis.

Embora a estrutura não tenha sido refinada, todos os átomos da molécula de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$, nos sistemas monoclínico e romboédrico, foram encontrados. Em ambos os sistemas a geometria da molécula é a mesma (figura 7.1).

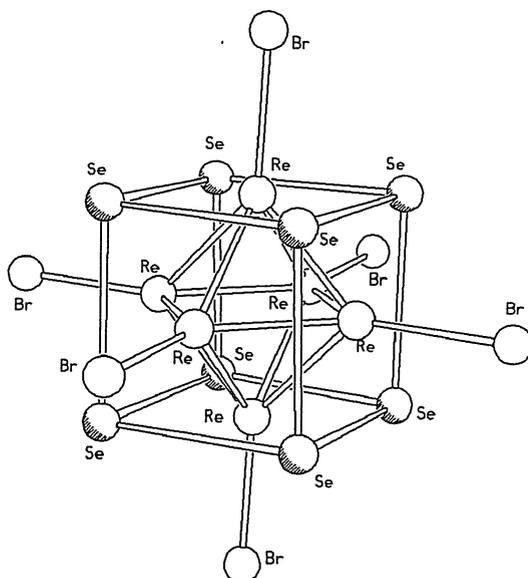


Figura 7.1: Arranjo aproximado dos átomos na molécula de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$, encontrado no refinamento da estrutura nos sistemas monoclínico e romboédrico. Apenas três átomos de Br pertencem à molécula apresentada.

7.3 Conclusão

A determinação da estrutura cristalina do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ obviamente não está concluída. A ambiguidade com relação ao sistema cristalino que descreve a estrutura é a primeira questão a ser respondida. Acreditamos que o perfil da molécula já esteja determinado, ou seja, a descoberta do sistema correto apenas dará forma de empacotamento das moléculas apresentadas na figura 7.1.

A presença dos eixos de ordem 2 neste composto é uma certeza pois como foi discutido na seção anterior, mesmo que o sistema cristalino do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ seja romboédrico, ele possuirá um grupo de ponto do tipo 32, $3m$ ou $\bar{3}m$. Além das medidas do espectro de difração, que estão profundamente influenciadas pela significativa absorção de Raio-X pelo cristal, uma evidência morfológica concorre para a suposição da existência do eixo de ordem 3 no $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$. Como pode ser visto na fotografia da superfície do monocristal de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ (figura 7.2), existem inúmeras estruturas triangulares. Estas estruturas são provavelmente causadas pela corrosão química da superfície e podem expressar a simetria do cristal como um todo. Se ficar constatado a existência do eixo de ordem 3, o $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ será a primeira estrutura do tipo $\text{Re}_6\text{X}_i\text{Y}_j$ a apresentar sistema cristalino romboédrico.

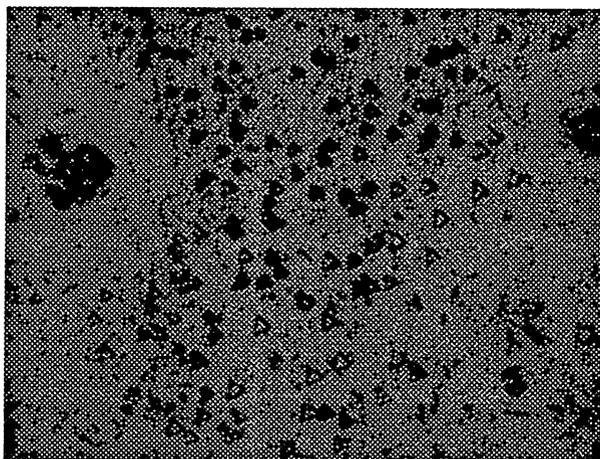


Figura 7.2: Superfície do cristal de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$, onde podem ser distintas estruturas triangulares.

Uma sexta medida do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ está sendo preparada. Nesta nova medida tentaremos minimizar os efeitos da absorção de raios-X pela amostra através de dois fatores: reduziremos ainda mais o tamanho da amostra estudada e utilizaremos radiação $\text{AgK}\alpha$. O coeficiente de absorção linear para a radiação $\text{AgK}\alpha$ na amostra esférica vale: $\mu_{(\text{AgK}\alpha)} = 364.0(1)\text{cm}^{-1}$. Supondo que o raio da amostra possa ser reduzido para 0.075 mm (valor semelhante ao obtido para o Cs_2HgBr_4), o coeficiente de absorção esférica (μr) será aproximadamente 2.73. Para este coeficiente o valor das intensidades medidas é aproximadamente 10^{-1} das intensidades reais difratadas pelo cristal, o que nos propicia um ganho de aproximadamente 10^4 nas intensidades medidas.

Uma vez constatada a simetria romboédrica, pretende-se realizar um estudo comparativo do $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$, $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$ e outros compostos similares.

Capítulo 8

CONCLUSÃO

Do ponto de vista cristalográfico, este trabalho de tese mostrou-se bastante didático e pioneiro. Vários aspectos da cristalografia foram abordados sendo que a ênfase maior foi dada às partes experimentais. Conclusões específicas sobre as várias etapas deste trabalho foram apresentadas no final dos capítulos 6 e 7.

O pioneirismo ficou por conta do trabalho com o Cs_2HgBr_4 . O estudo de transições de fase estruturais e de fases incomensuráveis, por difração de raios-X em monocristais, é o primeiro trabalho do gênero realizado no Departamento de Física da UFMG. Este tipo de trabalho só foi possível a partir da implementação de processos de medidas a altas e baixas temperaturas.

No tocante aos estudos desenvolvidos, pode ser dito que estamos próximos ao anúncio de resultados conclusivos. No entanto, para que se possa trabalhar de maneira satisfatória com cristais incomensuráveis no Laboratório de Cristalografia da UFMG, ainda será necessário o desenvolvimento de um sistema de aquisição de dados que permita acessar reflexões indexadas com mais de três índices de Miller. O sistema de três índices dificulta medidas precisas das reflexões satélite.

Os fenômenos que ocorrem durante a transição incomensurável \leftrightarrow comensurável, no Cs_2HgBr_4 , também precisam ser melhor explorados. Basicamente, entre todos os cristais conhecidos da família A_2BX_4 que apresentam transições de fase, apenas o Cs_2HgBr_4 e o Cs_2CdBr_4 parecem apresentar transição por crescimento de domínios, dentro do modelo proposto neste trabalho. Neste sentido, devem ser buscadas alternativas para um controle mais eficiente da temperatura da amostra e para medição precisa de reflexões pouco intensas.

Com relação ao $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_3$, uma outra medida, na qual radiação com comprimento de onda menor que o $\text{MoK}\alpha$ seja empregada, se faz necessária. Somente uma tal medida, na qual o coeficiente de absorção será menos relevante, poderá propiciar a determinação

unívoca do grupo de espaço que melhor descreve a simetria do cristal.

Finalmente, gostaria de acrescentar que o relacionamento comercial entre laboratórios de pesquisa e fornecedores de insumos e equipamentos, ainda está muito aquém do ideal. No caso do Lab. de Cristalografia em particular, uma simples compra de tubos de raios-X foi um processo que se arrastou por quase um ano.

Referências

- Altermatt, D., Arend, H., Gramlich, V., Niggli, A. e Petter W. (1984). *Acta Cryst.*, **B40**, 347-350.
- Borges, F. S. (1980). *“Elementos de Cristalografia”* Fundação Calouste Gulbenkian
- Burns G. e Glazer A. M. (1978). *“Space Groups for Solid State Scientists”*, Academic Press New York, San Francisco London.
- Fait, J. (1991) “Xscans Users Manual”, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison-Wisconsin.
- Guimarães, B. G. (1994). “Determinação da Estrutura de Compostos Organometálicos por Difração de Raios-X”, tese de mestrado UFMG.
- Harker, D. e Kasper, J. S. (1948). *Acta Cryst.*, **1**, 70.
- Hogervorst, A. C. R. e Helmholdt, R. B. (1988). *Acta Cryst.*, **B44**, 120-128.
- Hönle, W., Flack H. D. e Yvon K., (1983). *J. Sol. Sta. Chem.*, **49**, 157-165.
- Hughbanks, T. e Hoffmann, R. (1983). *J. Am. Chem. Soc.*, **105 No 5**, 1150-1161.
- “International Table for X-ray Crystallography”* vols. I, II, III e IV. Ed. K. Lonsdale; The Kynochy Press, Birmingham- England (1968-1972).
- “International Table for Crystallography”*, Ed. Theo Hahn; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London (1989).
- Izumi, M, e Gesi, K. (1983). *J. Ph. Soc. Jpn*, **46**, 697-699.
- Janner, A., Janssen, T. e Wolff, P. M. (1983). *Bull. Eur. Phy. Soc* **13** N° 12.
- Janssen, T. (1992). *Z. Phys. B* **86**, 277-283.
- Johnson, C. K. (1974) *“ORTEP - A Fortran Thermal-Ellipsoide Plot Program for Crystal Structure Illustrations”*, OAK RIDGE National Laboratory.
- Leduc L., Perrin A. e Sergent M. (1983). *Acta Cryst.*, **C39**, 1503-1506.
- Luger P. (1980). *“Modern X-Ray Analysis on Single Crystals”*, Walter de Gruyter & Co., Berlin.

- Perrin, A. e Sergent M. (1983). *New J. Chem.*, **12**, 337-355.
- Perrin C. e Sergent M. (1986). *J. Less-Com. Mat.*, **123**, 117-133.
- Rosenberg, F. (1979). *'Fundamentals of Crystal Growth'*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Schwartz L. H. e Cohen J. B. (1987). *"Diffraction from Materials"*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sheldric, G. M. (1990). *"SHELXTL PCTM users Manual"*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison-Wisconsin.
- Speziali, N. L., Berger, H., Leicht G., Sanjinés, R., Chapuis, G. e Lévy F. (1988) *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1597-1604.
- Speziali, N. L. e Chapuis, G., (1989). *Acta Cryst.*, **B45**, 20-26.
- Speziali, N. L. (1989). *"Phase Transitions in Cs₂CdBr₄ and N(CH₃)₄H₂SO₄: A Crystallographic Study of Normal and Modulated Phases"*, tese de doutorado, Universidade de Lausanne.
- Speziali, N. L. et al (1994). *Proceeding do Aperiodic'94 Les Diablerets*, Suíça - 1994.
- Speziali, N. L. notas privadas.
- Stewart, J. M. et al (1972). *"X-ray System"*, University of Maryland.
- Vainshtein, B. K. (1981). *"Modern Crystallography I"*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Yamamoto, A, (1982). *Acta Cryst.*, **A38**, 87-92.
- Yamamoto, A, (1982). *Acta Cryst.*, **b38**, 1446-1451.
- Wolff, P.M. (1974). *Acta Cryst.*, **A30**, 777-785.
- Wolff, P.M., Janner, A., Janssen, T. (1981). *Acta Cryst.*, **A37**, 625-636.