

Curso 1996/97
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS

M.^a CRISTINA GONZÁLEZ SILVO

**Nuevas investigaciones sobre la inestabilidad
estructural y mecanismos de transición
en compuestos A_2BX_4 vía soluciones sólidas.
Extensión al comportamiento de la sal de Rochelle**

Directores
XAVIER SOLANS HUGUET
CATALINA RUIZ PÉREZ



SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS
Serie Tesis Doctorales

M^a Cristina González Silgo
La Laguna, Mayo 1997

Agradecimientos

Durante estos cinco años he vivido la calidad científica y humana de un grupo de personas, a quienes quisiera agradecer que “por fin” todo este trabajo haya podido realizarse.

Gracias Caty, por incluirme en tu Grupo de Rayos X, para el que organizaste interesantes Cursos de Formación y conseguiste Proyectos de Investigación con los que consolidamos nuestras líneas de trabajo y nos dotamos de la actual infraestructura. Por entender y ayudarme a elaborar todas aquellas elucubraciones “en alto” y cuidar todos los detalles de esta tediosa redacción. Y, sobretodo, por tus ánimos y comprensión, a cualquier hora del día, durante todo este “parén-tesis”.

Gracias Xavier, por robar tiempo del Servicio de Rayos X de la Universidad de Barcelona, siempre tan solicitado. Por ayudarme a aprovechar mi obsesiva acumulación de información, por nuestras fascinantes discusiones y por tus claras ideas. También por los, aunque escasos, momentos de “relax”, contigo y con tus compañeras del Dpto. de Cristalografía Mineralogía y Depósitos Minerales de la Universidad de Barcelona.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las Doctoras M^a Luisa Martínez Sarrión y Lourdes Mestres del Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona, quienes me proporcionaron una gran cantidad de compuestos, bibliografía, buenos consejos y mucho estímulo. También a Eduardo Hernández Bocanegra, desde el Dpto. de Física Aplicada II, de la Universidad del País Vasco, por su desinteresada colaboración.

Gracias en particular a Silvana y a Víctor, testigos y compañeros en mis primeros pasos, los más difíciles y confusos. Y a mis compañeros del Grupo de Rayos X, María y Javier, auténticos “sufridores” de esta última etapa, tan intensa, y con quienes deseo seguir trabajando en un futuro próximo.

Quisiera hacer una mención especial a TODOS los compañeros del Dpto. de Física Fundamental y Experimental, con los que he compartido tanto las tareas docentes (más fáciles gracias al cariño de los náuticos, eficiencia de los informáticos y trajín de los “experimentales”); como las provechosas conversaciones por los pasillos de la 4^a y 5^a planta (“área tecnológica” y residencia de la “Jet-Set”), en los laboratorios de la planta 0 (por donde habitan los “ratones de laboratorio”) e incluso en el ascensor.

Agradezco a la Consejería de Educación Cultura y Deportes del Gobierno de Canarias la concesión de una beca de formación que me permitió realizar varias y provechosas estancias en Barcelona.

También quiero agradecer a todas aquellas personas que han estado “siempre” a mi lado, a pesar de que estuviera demasiado absorbida y obnubilada durante este “parén-tesis”. Principalmente a Maica, Chema, Sole, Papá y Maravillas, a mi grupo de amigos, a mi segunda familia y a Pepe, “mi otra mitad”.

Con el recuerdo de mi Madre

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES, ARGUMENTOS BÁSICOS Y NUEVAS PROPUESTAS DE ESTUDIO

- 1.1 Consideraciones estructurales de los cristales ferroeléctricos4**
 - 1.1.1 Estructura molecular y simetría cristalina
 - 1.1.2 Desplazamientos atómicos y polarización espontánea
 - 1.1.3 Clasificación de las transiciones según el parámetro de orden
- 1.2 Teoría termodinámica de los cambios de fase estructural13**
 - 1.2.1 Principios generales y desarrollos tradicionales de los potenciales termodinámicos
 - 1.2.2 Cambios de fase de primer y segundo orden
 - 1.2.3 Fases intermedias
- 1.3 Inestabilidad estructural y mecanismos de transición18**
 - 1.3.1 Identificación de modos blandos
 - 1.3.2 Sistemas estructuralmente inconmensurables: nuevas fases intermedias
 - 1.3.3 Modelo de Valencia de Enlace (MVB): Teorema de la distorsión
 - 1.3.4 Determinación y estudio de las cavidades en la estructura cristalina de compuestos con y sin transición

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RUTINAS DE CÁLCULO

- 2.1 Síntesis de compuestos tipo A_2BX_4 y preparación de soluciones**
 - Sólidas.....29
- 2.2 Características del análisis térmico diferencial DSC.....31**
- 2.3 Difracción de rayos X en polvo cristalino: técnicas y análisis de datos32**
 - 2.3.1 Características de los equipos utilizados y realización de medidas
 - 2.3.2 Indexación, obtención de los parámetros de celda y su afinamiento
 - 2.3.3 Cálculo de las intensidades integradas y análisis del perfil
- 2.4 Difracción de monocristal39**
 - 2.4.1 Características del equipo y realización de medidas
 - 2.4.2 Resolución de la estructura cristalina
 - 2.4.3 Afinamiento de estructuras
 - 2.4.4 Otros cálculos con los resultados del afinamiento
- 2.5 Efectos estéricos en compuestos A_2BX_4 50**
 - 2.5.1 Modelo de Valencia de Enlace para la predicción de estructuras con fórmula A_2BX_4
 - 2.5.2 Modelización de estructuras A_2BX_4
 - 2.5.3 Mapas de Suma de Valencia de Enlace

ÍNDICE

3 TRANSICIÓN DE FASE DEL SULFATO DE AMONIO VÍA SOLUCIONES SÓLIDAS: $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$

- 3.1 **Presentación y argumentos de trabajo**60
 - 3.1.1 Primeros datos y conjeturas sobre la transición
 - 3.1.2 Técnicas habituales utilizadas para caracterizar y entender la transición
 - 3.1.3 Efectos de la “impurificación” del sulfato de amonio
- 3.2 **Valoraciones iniciales a partir de muestras policristalinas**65
 - 3.2.1 Análisis térmico DSC
 - 3.2.2 Difracción de rayos X en polvo cristalino
 - 3.2.3 Discusión sobre relaciones entre parámetros de celda y empaquetamiento cristalino
- 3.3 **Discusión de las estructuras monocristalinas**.....71
 - 3.3.1 Revisión de estructuras anteriores
 - 3.3.2 Difracción de monocristal: $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$ a 25°C, -40,5°C y -89,5°C para $x=1,8$ y a 25°C, -38,7°C y -98,5° para $x=0,1$
 - 3.3.3 Descripción de las estructuras en la fase paraeléctrica
 - 3.3.4 Esquema de puentes de hidrógeno y la fase ferroeléctrica
 - 3.3.5 Otros cálculos para entender los mecanismos de transición

4 CRISTALES MIXTOS: $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$. TRANSICIONES DEL TETRAFLUOR- BERILATO DE AMONIO

- 4.1 **Consideraciones y planteamientos iniciales**.....88
 - 4.1.1 Peculiaridades del tetrafluorberilato de Amonio
 - 4.1.2 Otros tetrafluorberilatos y soluciones sólidas
 - 4.1.3 Antecedentes bibliográficos de las soluciones sólidas: $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{BeF}_4)_x$
- 4.2 **¿Existe isomorfismo entre el sulfato y el tetrafluorberilato de amonio?**92
 - 4.2.1 Análisis térmico DSC
 - 4.2.2 Difracción de Rayos X en polvo cristalino
 - 4.2.3 Homogeneidad de las muestras
- 4.3 **Análisis estructural de monocristales $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$** 99
 - 4.3.1 Revisión de las estructuras del $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ en ambas fases conmensurables
 - 4.3.2 Difracción de monocristales: $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$
- 4.4 **Otros tetrafluorberilatos**.....111
 - 4.4.1 Relaciones entre parámetros de celda y el empaquetamiento cristalino
 - 4.4.2 Estructuras de los compuestos Ti_2BeF_4 y $(\text{NH}_4)_{0,16}\text{Ti}_{1,84}\text{BeF}_4$
 - 4.4.3 Mejoras en la estructura del K_2BeF_4 a partir de difractogramas de polvo
 - 4.4.4 Resultados y discusión de las tres estructuras comparándolas con la del tetrafluorberilato de amonio en la fase paraeléctrica

ÍNDICE

5 EVOLUCIÓN DEL K_2SeO_4 Y SOLUCIONES SÓLIDAS: $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$ CON LA TEMPERATURA

- 5.1 Repaso y observaciones preliminares**120
- 5.1.1 Primeros experimentos reveladores de las anomalías en el K_2SeO_4
 - 5.1.2 Recientes conjeturas sobre la inestabilidad estructural
 - 5.1.3 Comportamiento en otros seleniatos alcalinos
- 5.2 Estudios sobre muestras policristalinas**124
- 5.2.1 Análisis térmico DSC
 - 5.2.2 Difracción de Rayos X en polvo cristalino
 - 5.2.3 Discusión sobre relaciones entre parámetros de celda y empaquetamiento cristalino
- 5.3 Estudio estructural del seleniato de potasio a distintas temperaturas**130
- 5.3.1 Obtención de las estructuras cristalinas
 - 5.3.2 Otros estudios estructurales de la fase paraeléctrica del K_2SeO_4
 - 5.3.3 Variación de longitudes de enlace con la temperatura
 - 5.3.4 Análisis del movimiento térmico
 - 5.3.5 Revisión de la fase ferroeléctrica y argumentos para entender los mecanismos de transición
- 5.4 La solución sólida: $K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$ a 293K, 204K y 125K**138
- 5.4.1 Obtención de las estructuras cristalinas
 - 5.4.2 Reorganización de la celdilla en el seleniato de amonio
 - 5.4.3 Discusión de las estructuras comparando con el compuesto puro y a distintas temperaturas
 - 5.4.4 Análisis del movimiento térmico
 - 5.4.5 Inestabilidad estructural: Comparación con otros seleniatos

6 ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LA SAL DE ROCHELLE EN LAS TRES FASES CRISTALINAS: NUEVAS ESPECULACIONES SOBRE LOS MECANISMOS DE TRANSICIÓN

- 6.1 Observaciones preliminares**.....146
- 6.1.1 Repaso histórico
 - 6.1.2 Determinaciones estructurales previas
 - 6.1.3 Argumentos tradicionales sobre los mecanismos de transición
 - 6.1.4 Soluciones sólidas $(NH_4)_x NaK_{1-x}C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$
- 6.2 Estudio sobre muestras policristalinas**.....149
- 6.2.1 Determinación y análisis de los parámetros de celda
 - 6.2.2 Descomposición de la Sal de Rochelle
- 6.3 Estudio sobre muestras monocristalinas**.....152
- 6.3.1 Obtención de los monocristales
 - 6.3.2 Resolución de las estructuras cristalinas
 - 6.3.3 Cálculo de los momentos de inercia y de los tensores traslacional y vibracional a diferentes temperaturas

ÍNDICE

6.3.4	Descripción de las estructuras	
6.3.5	Comparación entre las diferentes estructuras de la Sal de Rochelle	
6.4	Modelo estructural y termodinámico para la doble transición paraeléctrica-ferroeléctrica.....	165
6.4.1	Contradicciones para argumentar transiciones de tipo orden-desorden	
6.4.2	Nuevas hipótesis sobre los mecanismos de transición	
6.4.3	Modelo termodinámico	
7	INESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y MECANISMOS DE TRANSICIÓN	
7.1	Diagramas de fase	169
7.1.1	Soluciones sólidas por sustitución del anión	
7.1.2	Soluciones sólidas por sustitución del catión	
7.2	Características generales y clasificación de las transiciones.....	172
7.2.1	Características termodinámicas y cinéticas	
7.2.2	Características estructurales y mecanismos de transición	
7.2.3	Clasificación estructural de los mecanismos de transición	
7.3	Predicción de la inestabilidad estructural en algunos compuestos A_2BX_4 ..	180
7.3.1	Estudio cristalquímico: Diagrama de zonas de estabilidad.	
7.3.2	Predicción de celdillas teóricas	
CONCLUSIONES.....		187
APÉNDICES.....		A1-A24
APÉNDICE 1A: Función de Patterson. Métodos Directos		
APÉNDICE 1B: El potencial de Landau y la energía de Gibbs. Orden de las transiciones de fase		
APÉNDICE 1C: Métodos tradicionales de identificación de los modos blandos		
APÉNDICE 1D: Demostración del teorema de la distorsión		
APÉNDICE 2A: Funciones analíticas normalmente empleadas para describir el perfil de un patrón de difracción		
APÉNDICE 2B: Factores que afectan a la exactitud del modelo estructural: errores estadísticos y errores sistemáticos		
APÉNDICE 2C: Rutina para el cálculo de los mapas de valencia de enlace: VALMAP		
APÉNDICE 3A: Resultados del refinamiento de las celdillas del sulfato de amonio y potasio y soluciones sólidas $(NH_4)_xK_{2-x}SO_4$ a distintas temperaturas		
APÉNDICE 3B: Datos cristalográficos del sulfato de amonio a $-41,5^\circ C$		
APÉNDICE 3C: Factores térmicos anisotrópicos $U_{ij}(\text{Å} \times 10^3)$ e isotrópicos $U_{eq}(\text{Å} \times 10^3)$ de las soluciones sólidas $(NH_4)_xK_{2-x}SO_4$		
APÉNDICE 3D: Movimiento rígido en otros sulfatos		
APÉNDICE 4A: Resultado del refinamiento de las celdillas de las soluciones sólidas $(NH_4)_2(SO_4)_x(BeF_4)_{1-x}$		
APÉNDICE 4B: Datos cristalográficos y de refinamiento de tetrafluorberilato de amonio en las fases paraeléctrica y ferroeléctrica		

ÍNDICE

- APÉNDICE 4C: Factores térmicos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e isotrópicos U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de los cristales mixtos $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$. Factores térmicos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de los cristales mixtos $(\text{NH}_4)_x\text{Ti}_{2-x}\text{BeF}_4$
- APÉNDICE 5A: Resultados del refinamiento de las celdillas del seleniato de potasio y de soluciones sólidas $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SeO}_4$ a distintas temperaturas
- APÉNDICE 5B: Factores térmicos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e isotrópicos U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de las soluciones sólidas $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SeO}_4$
- APÉNDICE 5C: Movimiento rígido en otros seleniatos
- APÉNDICE 6A: Resultados del refinamiento de las celdillas de la Sal de Rochelle en varios ciclos de calentamiento y enfriamiento
- APÉNDICE 6B: Coordenadas de los átomos de hidrógeno ($\text{Å} \times 10^4$) en la Sal de Rochelle y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$)
- APÉNDICE 6C: Factores térmicos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e isotrópicos U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de la Sal de Rochelle en ambas fases paraeléctricas y en la fase ferroeléctrica
- APÉNDICE 6D: Movimiento rígido en la Sal de Rochelle

BIBLIOGRAFIA.....B1-B7

INTRODUCCIÓN

Esta Tesis Doctoral debe enmarcarse dentro del Programa de Investigación que están efectuando conjuntamente los Departamentos de “Química Inorgánica”, “Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales”, ambos en la Universidad de Barcelona, y “Física Fundamental y Experimental”, en la Universidad de La Laguna.

Nuestro trabajo consiste en estudiar cristales mixtos pertenecientes a la familia de sólidos de fórmula A_2BX_4 ($A = NH_4^{+1}$, Tl^{+1} , K^{+1} y $BX_4^{-2} = SO_4^{-2}$, SeO_4^{-2} , BeF_4^{-2}), sintetizados en la Universidad de Barcelona, algunos, con *transiciones de fase paraeléctrica-ferroeléctrica* a baja temperatura. Se quiso incluir la *Sal de Rochelle* (el primer *ferroeléctrico* descubierto), de estructura diferente y cristalizado en la Universidad de La Laguna, para contrastar con los demás resultados experimentales, que podían estar sesgados por pertenecer al mismo tipo estructural. Además, se compararon los parámetros estructurales obtenidos con respecto a los valores encontrados en las bases de datos disponibles, e incluso empleando las medidas de otros equipos.

El haber observado claras contradicciones en la bibliografía consultada, sobre los *mecanismos de transición de fase*, nos animó a emprender esta tarea. Tales desacuerdos se centran en la determinación del *orden de la transición* y en la clasificación de estos compuestos como ferroeléctricos de tipo *orden-desorden* o de *desplazamiento*; ambos aspectos implicarían dinámicas diferentes en los grupos de átomos, al disminuir la temperatura.

Asimismo, se hace muy difícil establecer modelos teóricos generales que expliquen las diversas conductas observadas. Compuestos que son isoestructurales en la *fase paraeléctrica*, presentan diferentes temperaturas de transición y de energías involucradas en el proceso; a veces, aparecen *fases incommensurables* y las *fases ferroeléctricas* ya no son, siquiera, isoestructurales. Incluso, existen compuestos sin ninguna transición muy por debajo de la temperatura ambiente.

Para explicar estas posibles contradicciones, encontrar el origen de la *inestabilidad estructural* que indique qué compuestos son susceptibles de tener transición de fase, y poder esclarecer cuáles son los *mecanismos* involucrados; se ha trabajado en dos aspectos:

- En la caracterización térmica y estructural de los compuestos puros a diferentes temperaturas, para poder comparar, no sólo las estructuras entre las diferentes fases, sino seguir la evolución del comportamiento de cada uno de los grupos moleculares con la temperatura.
- En el estudio de soluciones sólidas entre distintos constituyentes a fin de poder diferenciar qué comportamientos son debidos a la estructura y cuáles al tipo de ión o grupo molecular, porque, algunas veces, se pudieron distinguir parámetros asociados a los elementos integrantes, comparándose con los de cristales puros. Además, era más factible y novedoso detectar irregularidades al cambiar gradualmente de composición y variar la temperatura.

La caracterización de los distintos productos se ha efectuado con muestras pulvulentas, mediante análisis térmico y difracción de rayos X a temperatura variable, y monocristales por difracción de rayos X en ambas fases: paraeléctrica, ferroeléctrica y justo antes de la transición.

- Las primeras técnicas nos permitieron generalizar los factores determinantes del proceso de transformación, tales como los *intervalos de isoestructuralidad*, *regiones de estabilidad* y los grados de *empaquetamiento cristalino*, ya que se requería recoger datos a muchas temperaturas y concentraciones. Pero también nos centramos en cuestiones particulares, respecto del comportamiento térmico, la identificación de nuevas fases, e incluso la determinación de la estructura de algún compuesto del que era imposible obtener monocristales.
- Comparando los resultados conseguidos con las técnicas de monocristal, precisamos detalles nunca descritos anteriormente de los grupos moleculares. Además, analizamos su *movimiento traslacional* y *rotacional*, y los desplazamientos de los átomos aislados para poder disponer de información dinámica a cada temperatura. También se efectuó un análisis estructural basándonos en el *modelo de valencia de enlace* que ya ha sido aplicado en compuestos con propiedades similares, con el fin de cuantificar las posibles *cavidades* que posee la estructura asociadas a inestabilidades eventuales y promoviendo los mecanismos de transición.

Decidimos organizar todas nuestras investigaciones en seis capítulos que describimos muy brevemente:

En el **primer capítulo** se repasan los conceptos fundamentales y las teorías básicas que describen las *transiciones paraeléctricas-ferroeléctricas*: 1º) Desde el punto de vista estructural, se señalan aspectos cristalográficos y se clasifican los posibles *parámetros de orden* involucrados. 2º) Bajo un enfoque termodinámico, se reflexiona sobre el *orden de la transición* y se introducen los *modelos fenomenológicos* habituales. 3º) Conectando con la dinámica que caracteriza a estos procesos, evaluamos la naturaleza de los *modos blandos* de vibración reticular asociándolos a las denominadas *tensiones estéricas*. 4º) También añadimos nuevas formas de describir estas transiciones, basadas en trabajos muy recientes.

El **segundo capítulo** se dedica a distinguir las técnicas experimentales utilizadas, especificando las condiciones de medida requeridas para nuestros compuestos. También se explica el modo de ejecución de los programas empleados para analizar los datos recogidos, tanto los de propósito específico como las rutinas elaboradas para nuevos cálculos (mapas de valencia de enlace) porque no se dispone de programas de divulgación general. Seguidamente presentamos un prototipo de *empaquetamiento cristalino* para examinar las tensiones vinculadas a la naturaleza del ión integrante.

En los **capítulos tercero, cuarto y quinto** discutimos los resultados experimentales y calculados de cada combinación de soluciones sólidas. Realizamos un profundo análisis de sus estructuras cristalinas, siempre vinculado a una exhaustiva revisión bibliográfica, centrándonos en efectos geométricos esenciales que no han sido revelados con anterioridad (desplazamientos, giros y libración de los grupos moleculares). Ultimamos detalles de los mecanismos de transición, en cada familia, comprobando los argumentos que se habían sugerido: *teorema de la distorsión*.

El **capítulo sexto** contiene el estudio estructural más completo que se conoce de la Sal de Rochelle, pues nunca se había obtenido la estructura de la fase ferroeléctrica con la precisión que nosotros conseguimos. Además se propone un modelo termodinámico que explica los mecanismos de esta peculiar transición.

Terminamos con el **capítulo séptimo**, en donde revisamos (elaborando *diagramas de fase*) todas las familias trabajadas y nos pronunciamos, en dos direcciones, sobre las causas generales de *inestabilidad estructural* y la caracterización de los *mecanismos de transición*: 1º) Definiendo un nuevo coeficiente termodinámico, en conexión con el modelo propuesto para la sal de Rochelle, para explicar la aparición de fases intermedias. 2º) Especificando, bajo un enfoque cristal químico, cuáles son los parámetros que juegan el papel más importante en la transición y trazando un mapa de *zonas de estabilidad estructural*.

1

CONCEPTOS FUNDAMENTALES, ARGUMENTOS BÁSICOS Y NUEVAS PROPUESTAS DE ESTUDIO.

Los **cristales dieléctricos** se caracterizan por presentar una **polarización inducida** por el desplazamiento de las cargas en el sentido de un campo eléctrico aplicado. Normalmente, las propiedades elásticas, ópticas y térmicas, consecuencia de estos desplazamientos son pequeñas y difíciles de observar. Afortunadamente, a ciertas temperaturas existen materiales, no numerosos, que manifiestan valores de esta polarización varios órdenes de magnitud mayores que los demás dieléctricos. Este comportamiento, en la mayoría de los casos, se atribuye a una propiedad comúnmente denominada **ferroelectricidad**, por su similitud formal con el ferromagnetismo y fue descubierta en la Sal de Rochelle por Joshep Valasek en 1920. Los materiales **ferroeléctricos** exhiben **polarización espontánea** en ausencia de campo eléctrico e inevitablemente presentan **dominios** de polarización opuesta para minimizar la energía electrostática total. La consecuencia fundamental es que cada cristal debe manifestar un **ciclo de histéresis** particular como respuesta al campo eléctrico aplicado. Sin embargo, existen otros aspectos que los hacen igualmente interesantes no sólo desde la teoría dieléctrica y las aplicaciones tecnológicas que tal propiedad conlleva, sino también en el campo de la cristalografía, cristalo-química y termodinámica. El comportamiento ferroeléctrico sólo se observa en regiones delimitadas a partir de cierta temperatura, **temperatura de Curie**, pues la agitación térmica desfavorece una determinada orientación de los dipolos moleculares o desplazamientos precisos de las subredes de cationes respecto a las subredes de aniones que originan la polarización espontánea.

La estructura de un cristal ferroeléctrico puede considerarse como una pequeña modificación de cierto **cristal paraeléctrico** prototipo con mayor simetría cristalográfica. Cada tipo de ordenación de los iones y dipolos dentro del cristal permite introducir una cierta característica cuantitativa denominada **parámetro de orden**, siendo en la fase paraeléctrica, más desordenada, igual a cero y en la fase ferroeléctrica, con cierto grado de ordenación, distinto de cero. La polarización espontánea aparece en relación con dicho parámetro, por ello es importante conocer la estructura de estos materiales (apartado 1.1).

Las medidas de las propiedades termodinámicas: calor específico, expansión térmica, susceptibilidad eléctrica etc. pueden proveer información cualitativa sobre la temperatura y **orden de la transición** de fase y cuantitativa sobre los **mecanismos de transición**. Particularmente, nos ocupamos de constatar la existencia de transiciones y de determinar su orden partiendo de la detección de posible **histéresis térmica**. Incluso, en base a estas medidas, intentamos justificar algunos de los mecanismos de transición asociados con la aparición de otras **fases intermedias** (apartado 1.2).

Algunas veces, comparando las estructuras cristalinas de ambas fases, se pueden deducir cuáles son los parámetros de orden implicados y los posibles **mecanismos de transición**, proponiendo aproximaciones formuladas en las teorías de **dinámica molecular**. Pero, a menudo, el **Modelo de Valencia de Enlace** es más apropiado para predecir posibles geometrías o descubrir las causas de inestabilidad estructural en ciertas “cavidades” compatibles con la dinámica de los **modos blandos**, si bien, es más difícil distinguir cuándo existirá una fase intermedia, por ejemplo de tipo **inconmensurable** (apartado 1.3).

1.1 CONSIDERACIONES ESTRUCTURALES DE LOS CRISTALES FERROELÉCTRICOS

1.1.1 Estructura molecular y simetría cristalina

Difracción de Rayos X convencional: Los métodos de *difracción* constituyen la vía habitual de acceso a la estructura molecular y simetría reticular de los sólidos cristalinos. Se basan en la interacción de un haz de radiación incidente, los rayos X, con alguna propiedad física sensible a la radiación utilizada, la *densidad electrónica* $\rho(\mathbf{r})$, que representa la superposición de las *distribuciones electrónicas* de los átomos j del sólido: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r})$. Si suponemos que la posición de equilibrio de un átomo está en el origen, entonces $p_j(\mathbf{u}_j)$ es la probabilidad de encontrar un átomo j en la posición \mathbf{u}_j , y $\rho_j(\mathbf{r}_j - \mathbf{u}_j)$ es la densidad electrónica en \mathbf{r}_j cuando el centro del átomo está desplazado \mathbf{u}_j , entonces, podemos expresar la densidad electrónica correspondiente al átomo agitado de la forma:

$$\rho_{jT}(\mathbf{r}_j) = \int_{Su} \rho_j(\mathbf{r}_j - \mathbf{u}_j) p_j(\mathbf{u}_j) d\mathbf{u} = \rho_j(\mathbf{u}_j) * p_j(\mathbf{u}_j).$$

Como consecuencia de su periodicidad espacial, la función densidad electrónica total, teniendo en cuenta la agitación térmica, puede expresarse por un desarrollo en serie de Fourier que se extiende a todos los vectores \mathbf{H} de la *red recíproca*:

$$\rho_T(\mathbf{r}) = (1/V) \sum_{\mathbf{H}} \mathbf{F}(\mathbf{H}) \exp[-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}]$$

donde V es el volumen de la *celda unidad* y los coeficientes del desarrollo :

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}) = \sum_j f_{jT}(\mathbf{H}) \exp[-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j] \text{ o factores de estructura, siendo}$$

$$f_{jT}(\mathbf{H}) = \int_V \rho_{jT}(\mathbf{r}_j) \exp[-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j] dV \text{ los factores de dispersión atómica.}$$

Según el teorema de la convolución deducimos que: $f_{jT}(\mathbf{H}) = f_j(\mathbf{H}) q_j(\mathbf{H})$, donde $q_j(\mathbf{H})$ es el factor de *Debye-Waller*, es decir, la transformada de Fourier de $p_j(\mathbf{u}_j)$ y refleja la evidencia experimental de que las *intensidades de los rayos difractados* disminuyen debido a la agitación térmica. Entonces, para poder determinar la función de densidad electrónica y, por tanto, las *posiciones relativas* de los átomos \mathbf{r}_j y los *parámetros térmicos* $\langle \mathbf{u}_j \mathbf{u}_j^T \rangle$ (apartado 1.3), será imprescindible conocer:

- Los *factores de estructura* cuyo módulo es accesible experimentalmente a partir de las intensidades de los haces difractados $I(\mathbf{H}) \approx |\mathbf{F}(\mathbf{H})|^2$ y su fase se determina o por la *Función de Patterson* o por los *Métodos Directos* (APÉNDICE 1A).
- El *grupo espacial*: Las intensidades difractadas tienen la misma simetría puntual que el cristal, mientras que la simetría espacial se deduce a partir de las *extinciones sistemáticas*. Ya que convencionalmente se trabaja con difracción anómala, en la mayoría de los casos se puede distinguir si un cristal es *centrosimétrico* o no.
- La composición química aproximada de la celda: Si se desprecia la deformación de la nube electrónica de los átomos por el campo cristalino, los *factores de dispersión atómica* son característicos de cada átomo y están tabulados.

Para desarrollar este apartado se han consultado dos libros recientes de C. Giacovazzo y sus colaboradores (1992) y B.K. Vainshtein (1994).

Restricciones en la simetría: Las *fases ferroeléctricas* siempre detentan simetrías pertenecientes a *grupos puntuales polares* con la *polarización espontánea* \mathbf{P}_s en la dirección paralela del *eje polar*. En caso contrario, la propia simetría provocaría la anulación del vector polarización en la *celda unidad* y, por tanto, de todo el cristal. En la tabla 1.1 se indican los únicos grupos puntuales de simetría (*clases piroeléctricas*) que pueden dar lugar a ferroeléctricos y la dirección en donde debe originarse el vector de polarización (Jona y Shirane 1992). Nótese que son *clases no centrosimétricas*, entonces, todos los *ferroeléctricos* son siempre *piezoeléctricos*, aunque la implicación al contrario no se cumple. Sin embargo, conviene recordar que conocer la estructura cristalina no es suficiente para caracterizar a tales materiales pues además deben exhibir un *ciclo de histéresis* característico cuando se someten a un campo eléctrico.

En cuanto a la estructura de la *fase paraeléctrica*, se puede afirmar que tiene mayor simetría cristalográfica y posee todos los elementos cristalográficos de la *fase polar*. Dicha *fase simétrica* pertenece a un *grupo espacial* denominado *supergrupo mínimo* del grupo menos simétrico asociado a la *fase ferroeléctrica*. Estas consideraciones son muy útiles a la hora de escoger el *grupo espacial* de cada fase a partir de las intensidades difractadas.

Tabla 1.1. Grupos puntuales que pueden presentar ferroelectricidad y dirección de la polarización.

Grupo Puntual de Simetría	Dirección del vector Polarización
1	cualquiera
<i>m</i>	cualquiera contenida en el plano <i>m</i>
2, <i>2mm</i> (grupos que trabajaremos)	2
3, <i>3m</i>	3
4, <i>4mm</i>	4
6, <i>6mm</i>	6

Estructura molecular: Los cristales ferroeléctricos deben ser compuestos que por su configuración atómica presentan dipolos moleculares o iones de distinto signo de poco peso, así es posible el desplazamiento entre iones o la reorientación entre dipolos, al aplicar un campo eléctrico, efectuándose más fácilmente en las direcciones en donde los enlaces son más débiles. El número de compuestos que presentan esta propiedad es limitado y se suelen agrupar en familias de compuestos con composición química y estructura cristalina semejantes. De este modo se suponen, en cada familia, las mismas propiedades dieléctricas y un comportamiento similar al variar la temperatura.

Clasificación cristaloquímica: Las más conocidas (según Y. Xu, 1991) son: los óxidos cerámicos tipo *Perovskitas*, con el mayor número de aplicaciones tecnológicas, principalmente como piezoeléctricos. El *KDP* y otros *fosfatos* y *arseniato relacionados*, caracterizados por sus propiedades electroópticas. Las sales de *Triglicina* y la familia *del GASH* son buenos piroeléctricos, aunque muy solubles en agua. Los *Alumbres* cuyo interés está en que son sales paramagnéticas.

Pero nos centraremos en dos familias muy particulares cuyos miembros, pese a la isoestructuralidad en la fase paraeléctrica, exhiben comportamientos muy diversos al descender la temperatura:

- Compuestos tipo A_2BX_4 : Donde $A=K^+, Rb^+, Cs^+, (NH_4)^+, Tl^+$, etc.; $B=S^{6+}, Se^{6+}, Cr^{6+}, Be^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mo^{2+}$, etc.; $X=O^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-$. Es la familia más numerosa y son isoestructurales a temperatura ambiente con grupo espacial $Pnam$. Pueden incluso cambiar a una fase hexagonal al subir la temperatura, pero al descender, el comportamiento varía mucho de unos compuestos a otros: 1°) Presentan transiciones a nuevas fases paraeléctricas o ferroeléctricas con polarizaciones en diferentes ejes cristalográficos y cambios importantes en los parámetros de celda. 2°) Ocasionalmente, aparecen fases intermedias denominadas inconmensurables. 3°) Las temperaturas de Curie y los intervalos de existencia de las posibles fases cambian mucho según los compuestos. 4°) Muy diversos ordenes de magnitud en las energías involucradas.
- *Sal de Rochelle y tartratos relacionados*: Los *tartratos* $(C_4H_4O_6)AA'+n(H_2O)$ más típicos con $A,A'=H^+, Na^+, Li^+, K^+, (NH_4)^+, Rb^+, Cs^+$ y Tl^+ y también con A divalente: $Ca^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ etc., poseen grupos espaciales paraeléctricos del tipo: $P2_12_12_1, P2_12_12, P2_1/c, P2_1/m$ y grupo polar $P2_1$. Últimamente se ha detectado la presencia de fases intermedias inconmensurables en algunas sales mixtas, si embargo es histórica la particularidad de la *sal de Rochelle* que posee dos fases paraeléctricas de la misma simetría y una fase ferroeléctrica intermedia cuya estructura no está bien determinada.

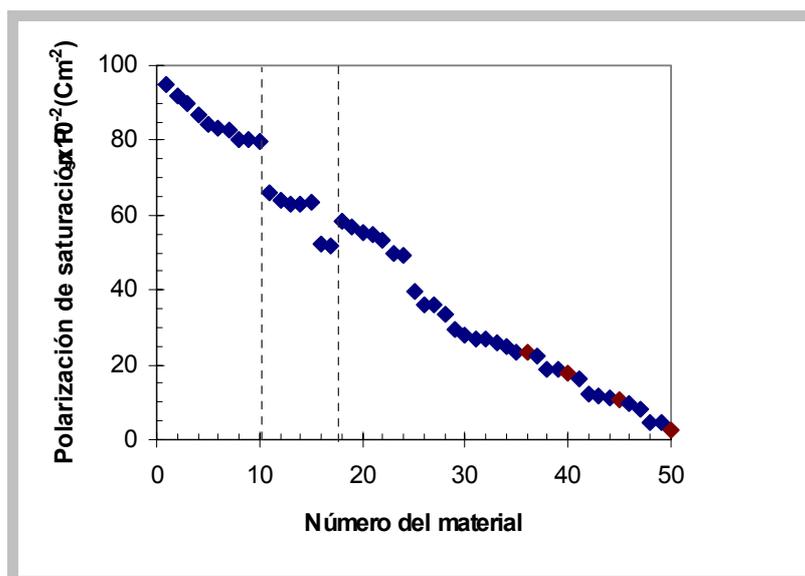
1.1.2 Desplazamientos atómicos y polarización espontánea

Cálculo de la polarización espontánea: El conocimiento de la estructura cristalina permite el cálculo de las *componentes iónica o dipolar* de la *polarización espontánea* en términos de los desplazamientos de las cargas puntuales bajo una relación muy sencilla: $\mathbf{P}_s=(2V)^{-1}\sum_i Z_i \Delta_i$, donde V es el volumen de la celda unidad, Z_i son las cargas efectivas y Δ_i los vectores del desplazamiento atómico entre cargas de distinto signo en la fase ferroeléctrica. Cuando los desplazamientos suceden en una sola dirección se debe incluir la deformación de la nube electrónica, *polarización electrónica*, y se hace necesario conocer con mayor precisión la densidad de carga eléctrica $\rho(\mathbf{r})$, incluso teniendo en cuenta la transferencia de carga a través del límite de la celda. Sin embargo los desplazamientos atómicos pueden realizarse en varias direcciones y estas contribuciones son menos importantes.

Dominios ferroeléctricos: Si los desplazamientos de los átomos respecto de sus posiciones de simetría más simétricas no se resuelven satisfactoriamente comparados con el valor de la agitación térmica, aumenta la dificultad de distinguir la fase polar de su *supergrupo mínimo*. Entonces, sería necesario determinar el valor de la polarización espontánea y su configuración absoluta a partir de las medidas sobre un cristal que contuviera un único, *dominio simple*. Las condiciones favorables para la formación de dominios (Lines y Glass, 1976) son:

- 1°) Existencia de defectos, con cristales pequeños los evitamos.
- 2°) Brusca aparición de la ferroelectricidad, si descendemos lentamente la temperatura obtendremos fases más homogéneas.
- 3°) La anchura de los dominios es inversamente proporcional a la constante dieléctrica, muy pequeña en nuestros cristales. Al resolver las estructuras, pudimos comprobar que los cristales estudiados constituían prácticamente monodominios.

Otros cálculos: En 1968 S.C. Abrahams, L. Curtz y M. Jamieson dedujeron, del estudio de 12 ferroeléctricos de tipo perovskita, una relación empírica entre los desplazamientos Δ de los cationes respecto la subred de aniones y la temperatura de Curie: $T_c = (K/2k) \Delta^2$ (K), donde K puede ser interpretada como un promedio de la constante de fuerza entre un ion y su entorno cristalino en la dirección polar y k es la constante de Boltzman. Ajustaron el valor de $K/2k = (2.00 \pm 0.09) \cdot 10^4 \text{K}\text{\AA}^{-2}$ para todos los compuestos y se han predicho, posteriormente, con éxito temperaturas de transición incluso de compuestos tipo A_2BX_4 (Abrahams, 1994a). Con menos fortuna en su aplicación, también obtuvieron una relación para la polarización espontánea $P_s = (258 \pm 9) D \text{zmC/cm}^2$.



1. LiNbO ₃	11. BaZnF ₄	21. NH ₂ CH ₂ COOH) ₃ .H ₂ BeF ₄	31. CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ .H ₂ O	41. Ca ₂ Sr(CH ₃ CH ₂ COO) ₆
2. PbTiO ₃	12. BaCoF ₄	22. (NH ₂ CH ₂ COOH) ₃ .H ₂ SO ₄	32. C(NH ₂) ₃ Ga(SeO ₄) ₂ .6H ₂ O	42. Sm ₂ (MoO ₄) ₃
3. LiTaO ₃	13. BaMgF ₄	23. P(CH ₃) ₄ HgBr	33. (NH ₂) ₃ Al(SeO ₄) ₂ .6H ₂ O	43. LiNH ₄ C ₄ H ₄ O ₆ .H ₂ O
4. Ba ₄ Na ₂ Nb ₁₀ O ₃₀	14. BaNiF ₄	24. (NH ₂ CH ₂ COOH) ₂ .HNO ₃	34. (NH ₂) ₃ Ga(SeO ₄) ₂ .6H ₂ O	44. (NH ₄) ₂ BeF ₄
5. Ba ₁₋₃ Sr ₃₋₇ Nb ₁₀ O ₃₀	15. NaNO ₂	25. N(CH ₃) ₄ HgI ₃	35. (NH ₄) ₂ SO ₄	45. NaNH ₄ C ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O
6. KNbO ₃	16. HCl	26. N(CH ₃) ₄ HgCl ₃	36. (NH ₂) ₃ Cr(SeO ₄) ₂ .6.H ₂ O	46. Tb ₂ (MoO ₄) ₃
7. Pb(Fe _{1/2} Ta _{1/2})O ₃	17. Sc(NH) ₂	27. N(CH ₃) ₄ HgBr ₃	37. (NH ₂) ₃ Vr(SO ₄) ₂ .6.H ₂ O	47. Gd ₂ (MoO ₄) ₃
8. BaTiO ₃	18. RbH ₂ PO ₄	28. NH ₄ HSO ₄	38. (NH ₂) ₃ Cr(SO ₄) ₂ .6.H ₂ O	48. Eu ₂ (MoO ₄) ₃
9. SbSI	19. KH ₂ AsO ₄	29. RbHSO ₄	39. NaKC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	49. LiTiC ₄ H ₄ O ₆ .H ₂ O
10. Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	20. Kh ₂ PO ₄	30. NH ₂ CH ₂ COOH.AgNO ₃	40. (NH ₂) ₃ Al(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	50. K ₂ SeO ₄

Figura 1.1 Polarización espontánea de algunos materiales ferroeléctricos. Las líneas discontinuas separan las tres clases de ferroeléctricos. Señalamos en rojo los ferroeléctricos que estudiamos.

Clasificación según los desplazamientos atómicos: También cabe dividir a los cristales ferroeléctricos en tres grupos dependiendo de la dirección predominante de los desplazamientos atómicos requerida para generar la *polarización espontánea*. La clase unidimensional involucra desplazamientos siempre paralelos al eje polar. La clase bidimensional comprende desplazamientos en el plano que contiene dicho eje, por ejemplo por rotaciones con eje de giro perpendicular a ese plano. La clase tridimensional, con desplazamientos en todas las direcciones. Notamos en la figura 1.1 cómo disminuye la polarización espontánea a medida que aumenta la dimensión de los desplazamientos.

1.1.3 Clasificación de las transiciones según el parámetro de orden

Cuando el cambio a la fase ferroeléctrica se realiza por diminutos desplazamientos de átomos o moléculas en la fase paraeléctrica, entonces, la transición se llama de *desplazamiento*. En las *transiciones orden-desorden*, la fase ferroeléctrica resulta del ordenamiento de ciertos átomos o moléculas de la fase paraeléctrica. Es posible para una transición tener las características de ambas, sin embargo, tal distinción permite elegir determinados modelos microscópicos para describir las interacciones iónicas y dipolares. Inmediatamente habrá un puente estadístico que explicará el anómalo comportamiento termodinámico en torno a las temperaturas de Curie de estos particulares dieléctricos (Landau y Lifshits, 1969).

Transiciones de desplazamiento: Pueden describirse en función de *parámetros de orden* h llamados *de desplazamiento*. Si consideramos, por ejemplo, el desplazamiento en la dirección Δx_i respecto de la posición más simétrica en las N i -ésimas celdas primitivas de parámetro a , lo definiremos como:

$$\eta_x = \sum_i \Delta x_i / Na$$

En general, la ordenación sucede en una subred fija y provoca desplazamientos de los átomos respecto de otra subred dando lugar a la aparición en todo el cristal de una polarización espontánea:

$$\mathbf{P} = (1/V) \sum_i q_i \Delta \mathbf{r}_i.$$

Lo más sencillo es describirlo bajo un modelo en el que existen dos tipos de iones A y B de cargas opuestas formando dos subredes (Strukov y Levanyuck en 1988). Si los átomos A aparecen desplazados en la fase ferroeléctrica respecto de sus posiciones anteriores, ¿qué fuerzas deben actuar para que ocurra la transición de fase?. Las fuerzas de los átomos B desplazan a los átomos A de su posición de equilibrio pero son las fuerzas entre átomos A del mismo signo las que garantizan el desplazamiento coordinado de los mismos, es decir, la transición de fase consiste en un movimiento colectivo de la subred de los átomos de tipo A de modo que el estado de mínima energía se consigue con un desplazamiento siempre cooperativo.

Transiciones tipo orden-desorden: Los parámetros que las describen están caracterizados porque el cambio de simetrías de un cristal puede ocurrir como resultado de una nueva distribución de probabilidad de presencia de los átomos en los distintos puntos de equilibrio de la celda primitiva. Si llamamos N_1 y N_2 al número de partículas en las posiciones 1 y 2 podemos definir el parámetro de orden como:

$$\eta = (N_1 - N_2) / (N_1 + N_2).$$

Las partículas efectúan pequeñas vibraciones alrededor de las posiciones de equilibrio, incluso siendo capaces de pasar de una posición de equilibrio a otra. A una partícula de carga q que bajo la acción de fuerzas térmicas realiza este tipo de saltos entre ambas posiciones Δr , se le puede considerar como un *dipolo reversible*. En un cambio de fase de orden-desorden la distribución de las partículas en las posiciones de equilibrio deja de ser equiprobable, esto supone la aparición de un momento dipolar medio $\mu_i = \pm q_i 2\Delta r_i$ en cada celda primitiva i , y de una polarización espontánea en todo el cristal $P = (1/V) \sum_i \mu_i$. Antiguamente (Mitsui, Tatsuzaki y Nakamura, 1976) se solían reunir en este grupo a los compuestos que presentaban puentes de hidrógeno, porque aparece una auténtica subred de protones capaces de situarse en diferentes mínimos de potencial que dependen del tipo de átomo dador. Normalmente, no contribuyen a la polarización espontánea, pero cuando se ordenan actúan como un mecanismo de disparo de la transición de fase. Además, es característico el hecho de que cuando se sustituye hidrógeno por deuterio aumentan T_0 y la polarización espontánea, porque masas mayores no agilizan el movimiento térmico.

Sistemas con varios parámetros de orden: Existen materiales en los que la energía entre una *configuración polar* y otra *antipolar* (la polarización espontánea dirigida en sentido opuesto) es muy próxima permitiendo que las propiedades dieléctricas sean grandes de forma que también son distinguibles. Poseer una configuración antipolar requiere la definición de dos polarizaciones de subred o bien dos parámetros de orden. La posibilidad de la existencia de *antiferroeléctricos* y sus propiedades fueron predichas por Kittel (1951) antes de ser descubiertas experimentalmente. Muchas veces, para interpretar determinados comportamientos se concibe la polarización espontánea como la resultante de dos polarizaciones opuestas de distinto módulo; los cristales que se describen bajo este tipo de modelo reciben el nombre de *ferrieléctricos* (Jona y Shirane, 1992).

En una transición de fase pueden surgir toda una serie de parámetros de orden, cuyas propiedades de simetría no describen por completo los cambios que ocurren en la transición de fase. Por ejemplo, la polarización espontánea puede ser un efecto de segundo orden acompañando un cambio más complicado e importante en la estructura cristalina; en este caso, el parámetro de orden no será proporcional a la polarización. Las transiciones de fase ferroeléctricas en las que el parámetro de orden no es proporcional a la polarización, sino a otra magnitud física que tiene otras propiedades de transformación, reciben el nombre de *transformaciones de fase ferroeléctricas impropias*, y a los materiales con tales transiciones se les llama *ferroeléctricos impropios* y la polarización se convierte en un *parámetro de orden impropio* (Toledano y Toledano, 1987).

1.2 TEORÍA TERMODINÁMICA DE LOS CAMBIOS DE FASE ESTRUCTURAL

1.2.1 Principios generales y desarrollos tradicionales de los potenciales termodinámicos

Según la termodinámica de estados de equilibrio, se producirá una transición entre dos fases A y B si existe una temperatura, denominada *temperatura de transición* T_0 , para la cual las *energías de Gibbs* asociadas a cada una de ellas cumplen: $G_A < G_B$, $T < T_0$ y $G_A > G_B$, $T > T_0$. $G_A = G_B$ en la temperatura T_0 y coexisten en equilibrio las dos fases. Para una temperatura $T < T_0$ desde el punto de vista termodinámico existen tres posibilidades (X. Solans en 1994):

- 1º) Que exista exclusivamente la fase A, lo cual indicaría que la energía de Gibbs total más baja, de todas las posibles, es igual a G_A .
- 2º) Que exista una mezcla de las fases A y B, en cuyo caso: $G^{\text{total}} = x_A G_A + x_B G_B = G_B + x_A (G_A - G_B)$, en donde x_A es la fracción molar de la fase A y x_B de la fase B; como sólo consideramos estas dos fases $x_B = 1 - x_A$.

Si comparamos las posibilidades 1º y 2º observamos que en $T = T_0$: $G^{\text{total}}_I = G_A = G_B + (G_A - G_B) < G_B + x_A (G_A - G_B) = G^{\text{total}}_{II}$ pues, a esta temperatura $G_A - G_B < 0$ y $x_A < 1$. Por ello, la coexistencia de dos fases para una temperatura fuera de T_0 , sólo puede producirse por la *metaestabilidad* de una de ellas (la de mayor energía de Gibbs en aquella temperatura).

- 3º) Que se produzca una *solución sólida* de las fases A y B si consideramos que no hay interacción molecular (comportamiento ideal), en cuyo caso:

$$G^{\text{total}}_{III} = x_A G_A + (1 - x_A) G_B + x_A RT \ln x_A + (1 - x_A) RT \ln (1 - x_A)$$

Es bien conocido que $G^{\text{solución}}_A < G_A$ y $G^{\text{solución}}_B < G_B$. Por ello, sin tener en cuenta la *metaestabilidad*, se presentará una sola fase si $G^{\text{total}}_I < G^{\text{total}}_{III}$ y una solución sólida de las dos fases terminales si $G^{\text{total}}_I > G^{\text{total}}_{III}$.

Tradicionalmente, se realiza una expansión de la energía de Gibbs en potencias de la polarización P (en torno a T_0), teniendo en cuenta que a esa temperatura $G_A = G_B = G$; justificable porque estamos suponiendo que la fase polar se origina a partir de distorsiones muy pequeñas de la fase no polar. La *Teoría Fenomenológica de Landau* es la más utilizada en el estudio de las transiciones de fase cuyos factores determinantes son: el cambio de simetría del cristal y las propiedades de transformación del parámetro de orden (APÉNDICE 1B). Aunque se trata de una teoría fenomenológica, se pueden deducir los coeficientes del desarrollo en serie de cierta función potencial definida a partir de aproximaciones microscópicas, y así reproducir las medidas experimentales. Tales análisis teóricos son capaces de describir, en algunas ocasiones, pequeños cambios en la simetría y predecir la temperatura de transición y la estructura cristalina de la nueva fase. Sin embargo, no es capaz de predecir, sin recurrir a descripciones microscópicas muy particulares, ciertos comportamientos en algunas familias de ferroeléctricos: la aparición de fases intermedias inconmensurables y de fases desordenadas a baja temperatura.

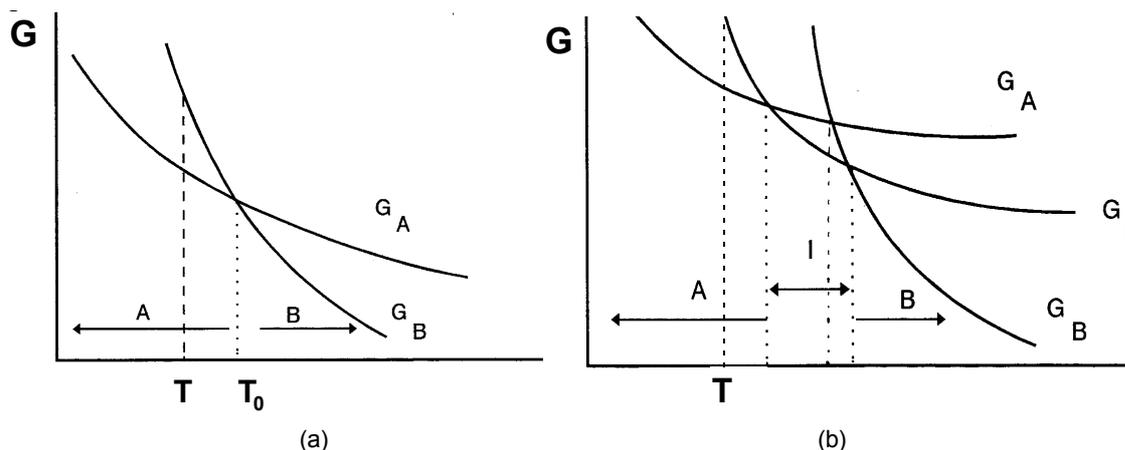


Figura 1.2. (a) Variación de la energía de Gibbs de dos fases A y B mostrando la condición para que se produzca transición de fase. (b) Se muestra que la aparición de una fase intermedia es independiente de que exista una fase con energía de Gibbs G_I o que la misma curva corresponda a la energía de Gibbs de la solución de las fases A y B.

1.2.2. Cambios de fase de primer y segundo orden

Conforme a las hipótesis de L. D. Landau y E. M. Lifshits en 1969: 1º) Cuando en la temperatura de Curie ocurre un *cambio de fase de primer orden* ambas fases paraeléctrica y ferroeléctrica se encuentran en equilibrio a esa temperatura en dos estados termodinámicos distintos y la simetría en la nueva fase tiene poco en común con la fase a alta temperatura y aparecen estados metaestables que pueden tener la simetría de una u otra fase, dando lugar a lo que se denomina *histéresis térmica* (APÉNDICE 1B). 2º) Si sucede un *cambio de fase de segundo orden*, en el paso de una fase cristalina a otra, la simetría de la disposición de los átomos del cristal cambia de forma discontinua y en el punto de transición coinciden los estados termodinámicos de ambas fases. Mientras en las transiciones de fase de primer orden el parámetro de orden que define el cambio de estructura experimenta un salto al variar la temperatura, durante la transición de segundo orden la evolución del parámetro de orden es continua con la temperatura.

Comprobación experimental de la histéresis térmica: Experimentalmente, es a menudo difícil establecer si o no la polarización y otras cantidades que definen el estado del sistema, como el volumen, entropía etc., son discontinuas en la temperatura de transición. Suele ser más fiable detectar la posible aparición de histéresis térmica cuando coexisten las dos fases en el equilibrio. Señalemos que en los cristales reales las temperaturas que definen el intervalo en donde se verifica, no se logran ni siquiera con una variación muy rápida de la temperatura y la histéresis observada experimentalmente $\Delta T = T_{\text{enfriamiento}} - T_{\text{calentamiento}}$ es siempre menor que la teórica. En el capítulo 2 veremos cómo la determinación de temperaturas de transición a partir del análisis térmico DSC y la difracción de Rayos X de muestras policristalinas para determinar los desplazamientos angulares de ciertas reflexiones al variar la temperatura, nos permitió identificar el orden de la transición en algunos casos poco claros de la bibliografía. En el APÉNDICE 1B desarrollamos teóricamente el concepto de histéresis térmica.

Implicaciones estructurales de las transiciones de segundo orden: Las transiciones de primer orden suelen ser más difíciles de estudiar pues poseen derivadas primeras del potencial termodinámico discontinuas, entonces, no tienen porqué existir elementos de simetría comunes en ambas fases. No obstante, los cambios de segundo orden son más fáciles de describir e implican *anomalías dieléctricas* en las segundas derivadas del potencial termodinámico. Estas anomalías se consiguen evaluar cuantitativamente, calculando las constantes que entran en la expresión del potencial de Landau, a partir de modelos microscópicos. Normalmente, en toda transición pueden coexistir ambos aspectos extremos y se puede hablar de transiciones de fase cuasi-de segundo orden. En el APÉNDICE 1B se obtienen expresiones matemáticas para el calor específico y la permitividad eléctrica ϵ : la *Ley de Curie-Weiss* $\epsilon=C_{cw}/(T-T_0)$ y que publican B. A Strukov y P. Levanyuck en 1988.

- En las transiciones de desplazamiento se hace una estimación de las constantes que caracterizan la interacción entre los átomos sometidos a un potencial cuasiarmónico suponiéndolas del orden de la energía de un átomo. Así se consigue acotar la constante de Curie-Weiss C_{cw} , que en una transición de desplazamiento se halla entre 10^4 y 10^5 K.
- En las transiciones *orden-desorden* se calcula la energía potencial, teniendo en cuenta la interacción entre variables del tipo $\sigma(\mathbf{r})=\mu/|\mu|$ (con valores ± 1) o *pseudoespines*, siendo ambas configuraciones equivalentes en $T>T_0$. El método más común para determinar las funciones termodinámicas es utilizar la aproximación del *Campo Molecular Medio*, por ejemplo, considerando el *campo de Lorentz*, $C_{cw}\approx 3T_c$. Además, si en una celda primitiva hay una partícula que se ordena, eligiendo una entre dos configuraciones diferentes, $\Delta S=R\ln 2=5,76$ J/K, por tanto, se esperan cambios de esa magnitud en este tipo de transiciones.

Dado que en un punto de transición de segundo orden el estado de ambas fases es idéntico, el mismo punto de la transición debe contener todos los elementos de simetría de una y otra fase. Entonces, se dará lugar a la siguiente propiedad: “comparadas una con la otra, la simetría de una de las fases es más alta y la otra es más baja”. En la inmensa mayoría de los casos conocidos, la fase más simétrica corresponde a las temperaturas más elevadas y la menos simétrica a las más bajas. Una excepción es el caso de la *sal de Rochelle* que recupera simetría al bajar la temperatura, desde la fase ferroeléctrica, apareciendo una nueva fase paraeléctrica. También, en algunos materiales, aparecen *fases inconmensurables* antes de la transición a la fase polar. Ambos aspectos hacen que nos planteemos revisar algunos desarrollos termodinámicos que nos permitan explicar, en un contexto más general, la manifestación de lo que denominamos *fases intermedias*.

Hasta ahora nos hemos restringido a describir los fundamentos termodinámicos de las transiciones de fase paraeléctricas-ferroeléctricas sin considerar la posibilidad de la aparición de fases intermedias entre ambas. A fin de explicar cualitativamente qué posibles causas favorecen la formación o no de estas fases presentamos a continuación una formulación alternativa sencilla, en el contexto formal de la termodinámica de las

soluciones, que recupera los aspectos básicos de las transiciones de fase de primer y segundo orden.

1.2.3. Fases intermedias

Especialmente en aquellas transiciones con efecto cooperativo, no parece apropiado no considerar ningún tipo de interacción molecular en la expresión de la Energía de Gibbs de las soluciones sólidas. Para describir esta interacción distinguiremos dos modelos, uno basado en la hipótesis de las soluciones regulares y el otro relacionado con la formación de dominios en el entramado molecular (Kahn 1993). Discutiremos ambas aproximaciones teniendo en cuenta sus rangos de validez.

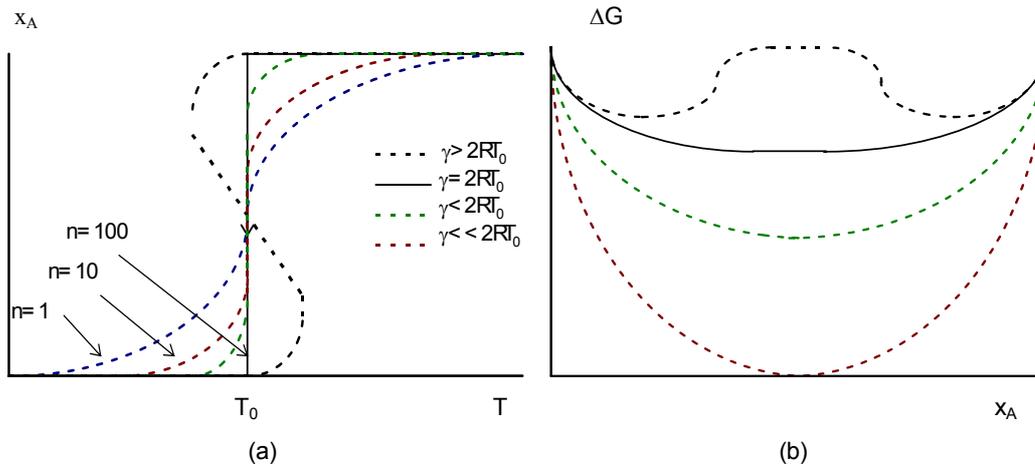


Figura 1.3 (a) $x_A=f(T)$ para ΔG constante y (b) $\Delta G=g(x_A)$ para una determinada T_0 .

Modelo de dominios: Considerando que las moléculas no están distribuidas aleatoriamente sino formando dominios con la estructura de las fases a alta y a baja temperatura, si el número de moléculas por dominios es n , la energía libre tomaría la siguiente expresión:

$$G^{\text{total}}_{\text{III}}=x_A G_A+(1-x_A)G_B-T(R/n)[x_A \ln x_A+(1-x_A) \ln(1-x_A)].$$

La condición que establece la termodinámica de estados de equilibrio para que se forme una fase mixta a presión constante es: $(\partial G^{\text{total}}/\partial x)_{PT}=0$, entonces:

$$\Delta GRT \ln[x_A/(1-x_A)]/n=0, \text{ donde } \Delta G=\Delta H-T\Delta S \text{ con } \Delta H=H_A-H_B \text{ y } \Delta S=S_A-S_B.$$

Teniendo en cuenta que: $T_0=\Delta H/\Delta S$:

$$x_A=\{1+\exp[(\Delta H-T\Delta S)/(RT)]\}^{-1}=\{1+\exp[(1/T-1/T_c)n\Delta H/R]\}^{-1}.$$

En la figura 1.3a observamos cómo dominios más pequeños (menos moléculas) proporcionan comportamientos de x_A (fracción molar del compuesto A) más suaves.

Modelo regular: Consiste en añadir un término de interacción a la Energía de Gibbs total de la forma $\gamma(1-x_A)^2$, donde γ es una magnitud que nos indica la facilidad de efectuar o no la solución sólida y está relacionada con la diferencia $2E_{AB}-(E_{AA}+E_{BB})$, siendo E_{AB} la energía de cohesión del cristal en que cada fórmula de la fase A se rodea por una de B, mientras que E_{AA} y E_{BB} son las energías de cohesión de las fases A y B. En

este caso la condición de formación de la solución sólida se convierte en: $0 = \Delta G + \gamma(1 - 2x_A) + RT \ln[x_A/(1 - x_A)]$, la cual permite la siguiente ecuación implícita:

$$\ln[(1 - x_A)/x_A] = [\Delta G + \gamma(1 - 2x_A)]/RT$$

Las curvas de la figura 1.3 se construyen tomando los puntos de intersección entre la representaciones gráficas de ambos miembros de la igualdad.

Se observa que cuando $\gamma > 2RT_0$ aparecen dos valores de x_A para la misma temperatura y ΔG presenta dos mínimos, consiguientemente, habrá una mezcla de dos fases. Esto es indicativo de la posibilidad de histéresis térmica, en cuyo caso se forma una desmezcla de ambas fases. Cuando $\gamma < 2RT_0$ la curva x_A se hace más suave y ΔG sólo presenta un mínimo, luego la solución sólida existe en todo el intervalo de x_A .

Deducciones de ambos modelos: El modelo regular permite predecir la amplitud máxima de histéresis térmica por culpa del desmezcle y cuándo aparecerán fases intermedias, sin embargo, el proceso de desmezcle y la formación de distintas fases intermedias dependerán de factores tales como tamaño de grano, fronteras entre dominios y relaciones de nucleación no fáciles de cuantificar. En el modelo de los dominios no se observa la posibilidad de histéresis térmica, la cual podría aparecer si el tamaño de los dominios que se forman es distinto en un proceso de calentamiento que de enfriamiento.

En consecuencia, la termodinámica de las fases mixtas, mezclas y soluciones sólidas, nos proporciona diferentes posibilidades de que aparezca o no una fase intermedia en las transiciones de fase estructural:

- Cuanto mayor sea la no similitud entre las estructuras de las fases A y B (valores de γ elevados), la transición será brusca sin existir fase intermedia, pero puede aparecer cierta concentración x_A en la fase B (fases metaestable) y al contrario, en una situación análoga al desmezcle. El efecto inmediato es la *histéresis térmica* y por tanto, la transición es de primer orden, G presenta dos mínimos y por tanto, habrá una mezcla de fases y existirá un intervalo de temperaturas en donde pueden coexistir.
- Justo cuando $\gamma = 2RT_0$, no aparecerán fases intermedias, el cambio de fase es brusco pero no tendremos fases metaestables y la transición de fase sería de segundo orden aunque muy energética. En el modelo de los dominios estaríamos en el caso límite de que en la temperatura de transición coexisten dos dominios con un número muy grande de moléculas (en la figura $n=100$).
- Para una mayor similitud entre las estructuras de las fases A y B, γ muy pequeños, se presentará una fase intermedia que será solución sólida de las dos fases extremas y, por tanto, la posibilidad de una doble transición menos energéticas. Según sea mayor o menor esta similitud mayor o menor será el intervalo de existencia de esta fase intermedia y los dominios contendrán más o menos moléculas. Tiene sentido que cuanto más pequeños sean los dominios la solución tienda a ser ideal, de modo que casi no habrá interacción intermolecular por culpa del proceso de mezcla.

1.3 INESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y MECANISMOS DE TRANSICIÓN

1.3.1. Identificación de modos blandos

Las técnicas de *dinámica reticular* son de gran utilidad para el estudio de aquellas propiedades de los sólidos cristalinos que dependen de las excitaciones colectivas, en particular las transiciones de fase paraeléctricas-ferroeléctricas. La *energía libre reticular* modelizada por potenciales iónicos o atómicos que dependen de las coordenadas nucleares, se minimiza con respecto a sus desplazamientos para calcular la estructura más estable. Los parámetros de interacción: carga, polarizabilidad, etc. de tal potencial, deben intervenir estableciendo una pugna entre fuerzas de largo y corto alcance, y se calculan a partir de primeros principios o, normalmente, se ajustan de forma que deben reproducir los datos experimentales. El cambio de una estructura a otra suele ser el reflejo de la aparición de una inestabilidad estructural que produce un reordenamiento cristalino.

Estas posibles inestabilidades se tendrán en los modos reticulares de muy baja frecuencia que pueden provocar, a una cierta temperatura, la transición de fase. En algunos casos la transición se produce porque un fonón, llamado *modo blando*, disminuye su frecuencia que se hace nula en la temperatura de transición. La fuerza recuperadora que devuelve a los átomos a su posición de equilibrio durante la oscilación, se anula de forma que el desplazamiento dinámico se convierte en estático y da lugar a una nueva estructura. La teoría de los modos blandos es equivalente a la teoría de Landau, siendo el parámetro de orden el valor promedio del autovector asociado a este modo y del análisis de la simetría que lo caracteriza se puede deducir la estructura de la nueva fase (Blinic y Zecks, 1964).

Las técnicas tradicionales para identificar a los modos blandos son las espectroscopías infrarroja, Raman (Cochran, 1973) y, algunas veces, las resonancias magnéticas (Willis y Pryor, 1990), que están resumidas en el apéndice 1C. Pero quizás la técnica más completa y exacta, también la más inaccesible, es la determinación de las relaciones de dispersión de los fonones a partir de medir las energías dispersadas en *scattering de neutrones*. Los neutrones térmicos se pueden producir con energías de pocos meV y de su interacción con el cristal se consiguen determinar las energías y tiempos de vida de los fonones para un amplio rango de frecuencias. Sin embargo, es posible interpretar el movimiento térmico asociado a las posiciones atómicas obtenidas a partir de los datos de *difracción de Rayos X*, medidos a distintas temperaturas, en función de la existencia de *modos blandos* o bien debido al *desorden ocupacional*.

Análisis del movimiento térmico a partir de las intensidades de difracción: Si consideramos que el movimiento térmico del átomo tiene simetría esférica y es, en general, armónico, la probabilidad $p(\mathbf{u})$ de encontrar un átomo en la posición \mathbf{u} , podría ser descrita por una función gaussiana cuya transformada de Fourier para cualquier sistema de referencia fuera:

$$q(H) = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2),$$

donde $B = 8\pi^2 U (\text{Å}^2)$, será el *factor atómico de temperatura isotrópico* y $U = \langle \mathbf{u} \mathbf{u}^T \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio del átomo respecto de su posición de equilibrio.

Como un átomo no vibra de la misma forma en todas las direcciones, la distribución $p(\mathbf{u})$ será tridimensional y las superficies de igual probabilidad forman elipsoides caracterizados por seis parámetros ($U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$) que definen su orientación respecto de los ejes cartesianos en la red directa. \mathbf{U} es el tensor de los *coeficientes o parámetros térmicos anisotrópicos*.

Tensores de traslación, libración y traslación-libración: Cuando las contribuciones del movimiento rígido de una molécula son mucho mayores que las vibraciones térmicas intramoleculares, podemos interpretar los desplazamientos atómicos en términos de estos movimientos. El desplazamiento individual de cada átomo respecto de su posición de equilibrio se puede obtener a partir de las traslaciones \mathbf{u}_T y rotaciones moleculares \mathbf{u}_L (en sólidos libraciones), $\mathbf{u}=\mathbf{u}_T+\mathbf{u}_L\mathbf{x}\mathbf{r}$, \mathbf{r} correspondería al vector desde el centro molecular hasta el eje de giro. En ese caso, el tensor de los coeficientes térmicos podría expresarse en función de los siguientes promedios: $\mathbf{T}=\langle\mathbf{u}_T\mathbf{u}_T^T\rangle$, $\mathbf{L}=\langle\mathbf{u}_L\mathbf{u}_L^T\rangle$, $\mathbf{S}=\langle\mathbf{u}_L\mathbf{u}_T^T\rangle$, siendo \mathbf{T} , \mathbf{L} y \mathbf{S} los *tensores de traslación, libración y traslación-libración* respectivamente. Así, cualquiera de las componentes del tensor \mathbf{U} se escribirá:

$$U_{ij}=\langle u_i u_j \rangle = G_{ijkl} L_{kl} + H_{ijkl} S_{kl} + T_{ij}.$$

Las matrices G y H involucran constantes que son producto de las coordenadas cartesianas atómicas con respecto al centro de masas molecular. Esta descomposición cinemática de movimiento de los átomos que componen una molécula rígida, no tiene significado físico, y consiste en la superposición de seis movimientos independientes (Schomaker y Trueblood en 1968): tres simples rotaciones helicoidales alrededor de un eje principal y tres traslaciones paralelas a los tres ejes principales. Los elementos dentro y fuera de la diagonal de \mathbf{S} , dependen de los desplazamientos de los ejes de rotación helicoidal del centro de masas y de los pasos de hélice respectivamente.

Interpretación de las frecuencias de vibración atómicas y moleculares promedio: Distinguiremos entre el movimiento de átomos aislados, de los grupos rígidos y calcularemos frecuencias de vibración promedio a distintas temperaturas a partir de los parámetros térmicos atómicos y de las matrices de libración:

1º) *Átomos aislados:* Cruickshank en 1956 generalizó la teoría de Debye-Waller de la variación con la temperatura de la amplitud de vibración de un átomo de masa m en un cristal cúbico monoatómico a cristales menos simétricos. En esta teoría se define la temperatura característica $\Theta_M=h\nu_M/k$ siendo ν_M la frecuencia de vibración de la red y el cuadrado de la amplitud de vibración atómica media $\langle u^2 \rangle$, para temperaturas $T \gg \Theta_M$ se puede aproximar como:

$$\langle u^2 \rangle = (3h^2 T) / (4\pi^2 m k \Theta_M^2),$$

en donde h es la constante de Planck y k es la constante de Boltzman.

Puesto que Θ_M debe ser prácticamente constante a temperaturas altas (sabemos que el calor específico a altas temperaturas debe tener un valor asintótico dado por la ley de Dulong y Petit), valores de los desplazamientos demasiado grandes detentan contribuciones anómalas al calor específico, normalmente se deben calcular desplazamientos entre 0,025 y 0,15Å, dependiendo de las masas atómicas. Además, el comportamiento de las frecuencias ν_M respecto de las diferencias $T-T_0$, deben permitir distinguir dinámicas *relajacionales*: $\tau_M=1/\nu_M \propto 1/(T-T_0)$ o *resonantes*: $\nu_M^2 \propto (T-T_0)$ (Blinic y Zecs, 1964).

2º) *Grupos moleculares rígidos*: Si es evidente una amplia banda de frecuencias prohibidas, entre el espectro infrarrojo interno y el espectro externo de los grupos moleculares, podemos hacer esta aproximación. El modelo de cuerpo rígido no proporciona información sobre la correlación entre los movimientos atómicos de diferentes moléculas, sin embargo, se pueden encontrar frecuencias características, tanto para el movimiento traslacional como el libracional de la molécula. Existe mucha bibliografía en la que se identifican perfectamente frecuencias determinadas por difracción de rayos X y resultados de análisis espectroscópicos. Particularmente para las rotaciones, se considera que el movimiento de las moléculas en fase y fuera de fase es muy similar y las oscilaciones promedio $\langle \varphi \rangle$, alrededor de un eje con momento de inercia I , a temperaturas suficientemente altas; se describen como:

$$\langle \varphi(\text{rad})^2 \rangle_I = (kT)/(4\pi^2 I \nu_R^2),$$

ν_R es la frecuencia de rotación o libración promedio en torno al eje I . En este caso, el desorden ocupacional implicaría un peor ajuste del movimiento rígido, aunque puede aparecer un *desorden rotacional*, que implicaría saltos entre dos posiciones de equilibrio de la molécula rígida, con amplitudes φ demasiado grandes a temperatura ambiente. De nuevo, se puede definir una temperatura característica de rotación $\Theta_R = h\nu_R/k$ que debe mantenerse constante a altas temperaturas y disminuir lentamente hasta casi alcanzar 0K, si las contribuciones de la red al calor específico no son anómalas. Los modos blandos, con comportamiento resonante, implicarían frecuencias ν_R pequeñas cerca de T_0 , mientras que los modos más relajacionales deben tener una dependencia lineal con $T-T_0$.

1.3.2. Sistemas estructuralmente inconmensurables: nuevas fases intermedias

En una serie de ferroeléctricos el paso a la fase polar se presenta como una transición a una fase intermedia bastante peculiar llamada *fase inconmensurable*. La fase inconmensurable ocurre en los ferroeléctricos cuando la polarización espontánea, o alguna otra propiedad, presenta una modulación espacialmente periódica cuya longitud de onda es inconmensurable con la periodicidad de la red. Las transiciones a estas fases pueden representar teóricamente una extensión del concepto de modo blando pero su dinámica es más compleja, pues invocan mecanismos los cuales incluyen interacciones entre distintas orientaciones de los dipolos y sus desplazamientos (Cummins, 1990).

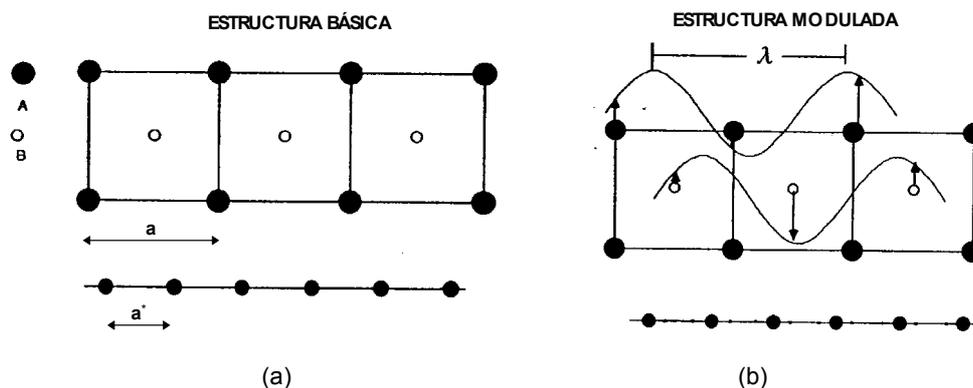


Figura 1.4. Representación de: (a) una estructura básica y (b) una modulación con superestructura y los respectivos diagramas de difracción.

Características estructurales de las superestructuras incommensurables: Una *fase modulada commensurable* se describe como una *superestructura* producida por la pérdida de simetría traslacional en una estructura básica y cuyas periodicidades se relacionan por un número racional. Cuando la modulación está relacionada por un número irracional con el período fundamental de la celda básica, aparece una *fase modulada incommensurable*. La *superestructura* de la figura 1.4 podría representar la *fase incommensurable* consecuencia de una transición en la que la modulación es sinusoidal y cuyo vector de onda podría ser: $\mathbf{q}=(1-\delta)\pi/\mathbf{a}$, δ es un número irracional <1 , o sea $\lambda < 2\mathbf{a}$. Entonces, no es difícil entender que las transiciones a fase incommensurable representen una extensión del concepto de *modo blando* que conduce la inestabilidad de la red. Cuando los átomos de celdas consecutivas sufren el mismo desplazamiento $\mathbf{q}=0$ y no aparece superestructura, si es distinto de cero los desplazamientos atómicos son diferentes dando lugar, al congelarse el modo, a una superestructura.

No queremos perder de vista que el término de *fase incommensurable* se aplica a una amplia variedad de cristales en los que la distorsión respecto de la estructura básica puede referirse no sólo a los desplazamientos de los átomos sino también a sus factores de ocupación. Ambos aspectos permiten también modulaciones por orientación, de composición, interfase, intercrecimiento, proporcionando materiales muy conocidos por su aplicación tecnológica: cristales líquidos, compuestos magnéticos, de intercalación, monocapas adsorbidas etc. Una descripción teórica más elegante y general consiste en desarrollar formalismos superespaciales que eviten definir funciones de modulación concretas y en donde se recupera la simetría traslacional. Presenta desventajas debido al concepto abstracto de supercristal, sin embargo, en los últimos años se ha desarrollado con éxito, para la resolución de estructuras.

Difracción de fases estructuralmente incommensurables: La mejor forma de detectar la presencia de una distorsión periódica se revela en el patrón de difracción, donde aparecen ciertas reflexiones características denominadas *satélites* distribuidas alrededor del resto de *reflexiones principales*. La identificación de las *reflexiones*

principales no presenta dificultades y un análisis estructural basado en ellas establece lo que llamamos *estructura promedio*.

La *estructura real* se determinaría superponiéndole una modulación determinada a partir de las reflexiones satélites, normalmente mediante métodos de refinamiento, en la figura el vector de onda de la modulación es $\mathbf{q}=(1-\delta)\mathbf{a}^*/2$. La posición de un átomo en cada celda T será: $\mathbf{r}=\mathbf{T}+\eta\text{sen}(\mathbf{q}\mathbf{T})$, con vectores de difracción:

$$\mathbf{H}(h,k,l,m)=\mathbf{a}^*h+\mathbf{b}^*k+\mathbf{c}^*l+m\mathbf{q}=[h+m(1-\delta)/2]\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*k+\mathbf{c}^*l, m=0,1,2.$$

Además, se observa que las intensidades de los *picos satélites* ($m\neq 0$) son mucho más débiles que los picos de Bragg y se buscan nuevas excitaciones colectivas con la magnitud de los fonones (*fasones*) que expliquen este efecto y su particular dependencia con la temperatura.

Determinación de fases intermedias entre dos fases conmensurables: Aunque en casos particulares se describen bien las *transiciones inconmensurables*, la complejidad teórica que siempre supone generalizar, hace muy difícil predecir temperaturas de transición, intervalos de existencia de *fases intermedias* e incluso que inestabilidades estructurales llevan a su aparición.

Ya hemos considerado una simplificación desde el punto de vista termodinámico, trabajando con el formalismo de las soluciones sólidas, que ofrece un tratamiento global para la generación de fases intermedias. Distinguir si la fase intermedia es una solución sólida o una mezcla de dos fases independientes supone considerar dos aspectos:

- *Propiedades estructurales*: La fase intermedia deberá conservar elementos estructurales de las dos fases extremas, máxime si las transiciones son de segundo orden. Distinguiremos una solución sólida ideal porque las propiedades que dependen de la estructura (parámetros de celda y distancias de enlace...) son continuas al variar la temperatura, a medida que nos alejamos de la condición de idealidad variará el tamaño de los dominios y su distribución y esta dependencia es más brusca pero siempre estará conectada con la evolución de la concentración de dichos dominios. En una mezcla de dos fases es más difícil preveer un determinado comportamiento aunque normalmente será próximo al de la fase predominante.
- *Patrones de difracción*: Cuando la *fase intermedia* es una *solución sólida ideal* presentará los mismos máximos de difracción que las fases extremas ubicados en posiciones intermedias. Cualquier ordenamiento de los *dominios* de las diferentes fases en soluciones menos ideales, conllevaría a la aparición de nuevas reflexiones y el cambio de temperatura provocaría desplazamientos entre ellas y variaciones en intensidad asociados a la creación y destrucción de dichos dominios. Si es una mezcla se presentarán máximos de las dos fases extremas en posiciones desplazadas, su intensidad dependerá de la temperatura, es decir, aquellos máximos que se originan por la fase a baja temperatura serán más intensos al disminuir la temperatura mientras que los que dependen de la fase a alta temperatura lo serán a la inversa.

1.3.3 Modelo de Valencia de Enlace (MVE): Teorema de la distorsión

Encontrar las configuraciones accesibles de las posiciones atómicas, al minimizar la energía reticular, supone construir un modelo tridimensional en el que se imponen algunas restricciones estéricas que no se pueden separar. Entonces, a menudo, el cálculo de potenciales teóricos no se puede utilizar para mostrar cómo una *tensión estérica* puede originar transiciones de fase estructural. El *modelo de valencia de enlace* parece apropiado para predecir las geometrías de enlace, o al menos, es capaz de interpretarlas para detectar las tensiones estéricas responsables de algunas transiciones de fase estructural, basándose en el *teorema de la distorsión* (Brown, 1992). Aprovecharemos los datos estructurales obtenidos de los diferentes compuestos para discutirlos en este sentido.

Origen del modelo: En redes iónicas, cuando el poliedro de coordinación es muy regular, se puede calcular el grado de oxidación del ion central a partir de relaciones estequiométricas y de su lugar en la tabla periódica, según las conocidas *reglas de Pauling* (1986). L. Pauling fue el primero que introdujo la noción de *fuerza de enlace* electrostática $s_{ij}=z_i/v_{ij}$, donde z_i es la valencia y v_{ij} es el número de coordinación del átomo i con respecto al átomo j .

Por otro lado, en química orgánica, para el predecir las distancias típicas de enlace (C-C, C-O, etc.), propuso una relación: $R_{ij}=R_1-b\ln(n_{ij})$, donde R_1 ($n_{ij}=1$) es la distancia de enlace simple y n_{ij} es el *orden del enlace* fijando un valor para b . Sin embargo, como las valencias atómicas en compuestos inorgánicos son iguales o menores que el número de coordinación se utilizaban los valores de s en lugar de n con más o menos éxito.

El progresivo cálculo y almacenamiento de datos de valores muy precisos de longitudes de enlace en los últimos 30 años, hizo posible que Brown y Altermatt en 1985 y Brese y O'Keefe en 1991, mejoraran la *segunda regla de Pauling* al redefinir s como *valencia de enlace*, una propiedad correlacionada inversamente con la longitud de enlace, según cualquiera de las dos ecuaciones siguientes:

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_1 - R_{ij}}{b}\right) \quad \text{o bien,} \quad s_{ij}=(R_{ij}/R_1)^{-N}$$

A partir del conocimiento de muchas distancias R_{ij} se ajustaron las curvas $R(s)$; b se convirtió en una constante universal $b=0,37\pm 0,05\text{\AA}$ y R_1 y N , también valores empíricos, se definieron para cada par de átomos. La universalidad de b ofrece ventajas a la primera ecuación, permitiendo valores de R_1 con desviaciones menores de $0,01\text{\AA}$.

Suposiciones básicas del modelo: I.D. Brown (1992) recopiló una serie de supuestos ya utilizados en el análisis y predicción de estructuras que actualmente constituyen el *MVE*.

- Cualquier estructura se considera como una red en la que los nodos son átomos y las aristas enlaces.

- Los átomos están caracterizados por tres propiedades, el número atómico Z , la valencia V : número entero que obedece a la regla de la electroneutralidad de la carga y la electronegatividad χ : número relacionado con la fuerza de ácido en el sentido de Lewis.
- Los enlaces sólo ocurren entre iones vecinos con signo opuesto. Una red con esta propiedad se denomina *grafo bipartito* en el cual todos los caminos cerrados tienen un número par de enlaces (aristas). El grafo está direccionado por los enlaces, en sentido positivo de los aniones a los cationes y negativo al contrario. Esta suposición, aunque bastante restrictiva, la obedecen la mayoría de los compuestos y se puede demostrar que cualquier grafo no bipartito puede convertirse en un grafo bipartito. Así, definimos un cristal como un conjunto de átomos unidos por enlaces de tal manera que habrá algún camino de la red (*loop*) que contiene aniones y cationes alternados.
- Los enlaces se caracterizan por sus *longitudes* R y sus *valencias* s . La longitud de enlace entre un átomo i y otro j R_{ij} es la distancia entre los dos núcleos atómicos. La valencia de enlace s_{ij} entre dos átomos, está relacionada con la valencia del átomo i según las siguientes expresiones:

$$\text{Regla de la suma de valencias: } V = \sum_1^n s_{ij} \quad (n = \text{número de coordinación}).$$

$$\text{Regla de valencia igual: } \sum_{\text{loop}} s_{ij} = 0$$

Esta última regla es la condición matemática que tiene como consecuencia la tendencia a la distribución más simétrica de los enlaces alrededor de un átomo. Ambas reglas pueden resumirse como “cada átomo comparte su valencia lo más igualmente posible entre los enlaces que la rodean” pero se pueden violar por efectos estéricos y electrónicos. En la práctica, la valencia de enlace mide el grado de covalencia o ionicidad de los enlaces porque da cuenta del número de pares de electrones asociados en la región del enlace entre dos iones y del grado de polarización de estos pares sin un conocimiento *a priori* de la distribución de electrones.

Justificaciones semiempíricas: Urusov en 1995 reprodujo y ajustó las dos principales expresiones de $R(s)$ (forma exponencial e inversa de la potencia) utilizando varios potenciales iónicos y covalentes. Aplicó la condición de equilibrio $(dU/dR_{ij})_{R_0}=0$, siendo R_0 la distancia a la que la energía potencial es mínima y U : 1º) El *Potencial de Born-Landé*, para el que encontró ciertas divergencias debido a la falta en su formulación de la contribución de interacciones de corto alcance (fuerzas de Van der Waals) y de largo alcance pues consideró una proporcionalidad directa entre el parámetro de repulsión y el número de coordinación sólo a primeros vecinos. 2º) El *Potencial de Born-Mayer*, con el cual calculó un valor aproximado para el parámetro universal b en función del parámetro de dureza de los cristales iónicos. 3º) El *Potencial de Morse* para el que recuperó la expresión de $R(n)$ con $n=s$. También trabajó con potenciales en donde se combinan interacciones tanto de carácter iónico como covalente. Pudo justificar que el *MVE* no está restringido por el carácter del enlace y

que la longitud del enlace simple R_1 sólo depende del par individual de átomos enlazados y no de propiedades estructurales.

Tensión de enlace residual: Las valencias de enlace s experimentales se pueden calcular a partir de las longitudes de enlace observadas y la suma alrededor de un átomo, no será en general, igual a su valencia z . Una medida de esta *discrepancia* vendrá dada por: $D^2 = \langle z_i - \sum_j s_{ij} \rangle$, promediada a toda la estructura. La incertidumbre experimental en la determinación de las longitudes de enlace puede permitir valores de D (unidades de valencia) hasta de 0,1 u.v. A temperatura ambiente D no debe superar 0,2 u.v., pero a temperaturas elevadas normalmente es mayor. El origen de tal distorsión puede ser debida a *efectos estéricos* ya que la estructura observada debe consistir en un compromiso entre los requerimientos del enlace químico y la geometría tridimensional; algunas veces, las restricciones impuestas por tal geometría requieren que los enlaces se alarguen o compriman dando lugar a pérdidas de simetría traslacional en transiciones estructurales. La tensión asociada a esta violación de la regla de la suma de valencias se denomina *tensión de enlace residual* y su presencia suele afectar a las propiedades físicas del cristal.

Existen también *efectos electrónicos* que producen valores grandes de D tales como la distorsión Jahn-Teller y el papel estereoquímico de los pares electrónicos inertes, más difíciles de cuantificar.

Teorema de la distorsión: La presencia de una *tensión* en una estructura puede permitir distorsiones en torno al catión tal como muestran estos dos enunciados equivalentes del siguiente teorema:

“Cualquier desviación de la suma de las valencias de los enlaces que rodean a un átomo de su valencia promedio, incrementará la valencia del enlace de forma que su longitud permanezca constante”.

“Cualquier desviación de las longitudes de los enlaces que rodean a un átomo de la longitud habitual, incrementará su longitud promedio para que la valencia de enlace permanezca constante”.

Dicho teorema deriva de la concavidad de la curva de correlación entre la longitud y la valencia de enlace $R(s)$. Urusov en 1995 demostró analíticamente el segundo enunciado al diferenciar la segunda ecuación que relaciona R_{ij} con s_{ij} : $ds_{ij}/dR_{ij} = (1-n)R_{ij}^{-1}s_{ij}$. Como en esta ecuación la relación entre dichas variables es completamente simétrica, demostraremos el primer enunciado eligiendo un modelo de partida que permita también demostrar su más interesante *corolario* respecto a las transiciones de fase (Apéndice 1D):

“Si un átomo se sitúa en una cavidad demasiado grande tal que la longitud promedio de enlace a los átomos vecinos es demasiado grande para satisfacer la regla de la suma de valencias, dicha suma puede aumentar si el átomo se mueve fuera del centro de la cavidad haciendo unos enlaces mayores a costa de reducir otros para que se cumpla la regla de igual valencia”.

1.3.4 Determinación y estudio de las cavidades en la estructura cristalina de compuestos con y sin transición

El fenómeno más general asociado a la tensión de enlace residual es el modo blando que produce distorsiones como resistencia a tal tensión, originando transiciones de fase al reducirse la temperatura y dando lugar a nuevas estructuras de más baja simetría e índice de tensión más bajo que la anterior. Por tanto, debe existir un ion coordinado con distancias de enlace muy dispersas así, las más cortas lo fuerzan a desplazarse en las direcciones más largas (fuerzas más débiles) en donde se originan los modos blandos. Pero también un acusado desorden térmico del ion central puede permitir, al menos, dos posiciones en donde la suma de valencias es mínima. En definitiva, en la estructura de la fase estable a alta temperatura debe existir una cavidad en torno a ciertos iones suficientemente grande para que se puedan efectuar tales desplazamientos atómicos. Ello sugiere buscar métodos que permitan observar su existencia y su morfología para poder describir los posibles mecanismos de transición:

Relaciones entre los parámetros de celda: Permiten distinguir en qué direcciones el empaquetamiento cristalino es más o menos compacto. J. Fàbry y J. Pérez-Mato (1994) encontraron un modelo de empaquetamiento para la familia de compuestos tipo A_2BX_4 , considerando una relación lineal entre los cocientes entre radios iónicos $r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$ y los parámetros a/c , de modo que fracciones pequeñas favorecerían la formación de grandes cavidades en torno a los cationes. Nosotros aprovechamos sus conclusiones aportando cálculos en soluciones sólidas y a diferentes temperaturas, tratando de distinguir entre compuestos sin transición de aquéllos con transición e incluso cuándo es más probable la aparición de fases intermedias.

Distancias de enlace: De la resolución de estructuras a distintas temperaturas, estudiamos la evolución de los enlaces de coordinación para poder diferenciar la dilatación o compresión térmicas de las tensiones estéricas. Buscaremos qué direcciones son más favorables para la formación de enlaces largos o más cortos. Calcular el promedio de enlaces R , su dispersión ΔR y la suma de valencia de enlaces s , permite una medida directa de la cavidad. También es posible estudiar los mecanismos de transición en función de estos parámetros: si aumenta ΔR y s , R debe permanecer constante o al contrario, al variar la temperatura, según el Teorema de la distorsión.

De comparar las estructuras en ambas fases podremos distinguir si son transiciones de tipo desplazamiento porque debe aparecer un movimiento cooperativo en forma de desplazamiento de subred, o bien, orden-desorden, si es posible distinguir la estructura de la fase ferroeléctrica en las posibles configuraciones de la fase paraeléctrica.

Movimiento térmico de átomos aislados y moléculas rígidas: Una gran agitación térmica en átomos o moléculas puede ser indicativa de la existencia de grandes cavidades, apareciendo frecuencias de vibración elevadas en la dirección en que ésta

es mayor. La característica estructural que debe poseer una transición de orden-desorden, es la localización del desorden, generalmente en la fase de temperatura más elevada.

En las transiciones de desplazamiento normalmente se distingue claramente el movimiento de subredes o moléculas rígidas. Ya hemos descrito cómo calcular promedios de las frecuencias de vibración ayuda a la interpretación de mecanismos de transición conducidos por modos blandos.

El mapa de densidad de suma de valencias: Dicho mapa, cuyo cómputo describimos en el capítulo 2, revela las cavidades de la estructura de la forma más directa y clara, incluyendo además los posibles caminos por donde los átomos podrían difundirse fácilmente. El desplazamiento de un átomo en la cavidad se podría predecir si se conoce su tamaño. Para que la transición sea de desplazamiento las cavidades deben ser, como hemos deducido, muy anisótropas. La morfología de la cavidad en las transiciones orden-desorden (fase paraeléctrica) aparecerá como un doble óvulo, es decir, se encontrarán dos posiciones más o menos claras que alcancen un mínimo dentro de la cavidad. De la morfología de la cavidad en ambas fases pueden deducirse mecanismos de transición.

Predicción de celdillas y parámetros atómicos: También explicaremos, en el próximo capítulo, cómo la teorías de valencias de enlace puede ayudar a predecir la estructura más estable de cristales iónicos más o menos sencillos (la predicción de cristales moleculares no está desarrollada hasta el momento). Nosotros partiremos del conocimiento previo del posible grupo espacial más simétrico para este tipo de compuestos y calcularemos estructuras teóricas. Basándonos en ellas, trataremos de describir qué *tensiones estéricas* facilitan la aparición de fases menos simétricas.

2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RUTINAS DE CÁLCULO

2.1 SÍNTESIS DE COMPUESTOS TIPO A_2BX_4 Y PREPARACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS

El equipo de las Doctoras Dña. M^a Luisa Martínez-Sarrión y Dña. Lourdes Mestres del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona nos proporcionó la serie de productos que hemos estudiado, así como datos de análisis de composición en base a una colaboración que disfrutamos desde el año 1993, aunque el proceso de elaboración de alguna de las familias conseguidas data de varios años anteriores. Nos limitaremos a enumerar las diferentes ecuaciones de reacción de los componentes de partida que se utilizaron. En todos los casos se dejaba cristalizar la disolución acuosa del producto y se filtraba el sólido en equilibrio con el líquido:

- Sulfatos A_2SO_4 ($A=K^+, NH_4^+$): Recristalización de los productos comerciales
- Seleniatos A_2SeO_4 ($A=K^+, NH_4^+$): $H_2SeO_4 + A_2CO_3 \rightleftharpoons A_2SeO_4 + CO_2 + H_2O$
- Tetrafluorberilatos A_2BeF_4 ($A=K^+, TI^+, NH_4^+$): $BeF_2 + H_2F_2 + A_2CO_3 \rightleftharpoons A_2BeF_4 + CO_2 + H_2O$

Tabla 2.1. Relación de compuestos puros utilizados y grupo espacial en las distintas fases

Compuestos puros: fase paraeléctrica	Ferroeléctrico : eje polar	Fase inconmensurable: parámetro modulado	
K_2SO_4 , $Pnam$	No	No	Capítulo 3
$(NH_4)_2SO_4$, $Pnam$	Sí, c ($Pna2_1$)	No	Capítulos 3 y 4
K_2SeO_4 , $Pnam$	Sí, c ($Pna2_1$)	Sí, $a' \sim 3a$	Capítulo 5
$(NH_4)_2SeO_4$, $A112/m$	No	No	Capítulo 5
Tl_2BeF_4 , $Pnam$	No	No	Capítulo 4
$(NH_4)_2BeF_4$, $Pnam$	Sí, b ($Pn2_1a$)	Sí, $a' \sim 2a$	Capítulo 4
K_2BeF_4 , $Pna2_1$?	?	Capítulo 4

Tanto las soluciones sólidas por sustitución del catión $A_xA'_{2-x}BX_4$, como aquellas en donde se reemplaza el anión $A_2(BX_4)_x(B'X'_4)_{1-x}$, se obtienen disolviendo en agua termostatizada entre 30° y 40° distintas proporciones de los compuestos puros. Para determinar la pureza y, sobretudo, obtener la concentración exacta de las fases tanto mayoritarias como minoritarias; por ejemplo la cantidad de Be en los cristales mixtos $(NH_4)_2(SO_4)_x(BeF_4)_{1-x}$ o de cationes en las soluciones donde éste se sustituye, se realizaron análisis ICP-AES (*Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente*). Era la técnica que nuestros colaboradores consideraban más apropiada para analizar estos compuestos, por su sensibilidad (0,001-10 mg/g), cuando incluso se ensayaron relaciones molares de 9:1, permitiendo una precisión hasta del 0,5%. Su amplio intervalo de linealidad admite utilizar el mismo patrón con distintas concentraciones, también es una ventaja poder realizar análisis multielementales y de micromuestras. Normalmente, como veremos, no coincidían las concentraciones de los elementos en la disolución con los ya cristalizados en la solución sólida, era de esperar.

Predecir la formación de cristales mixtos en algún rango de concentraciones no es tarea fácil ya que existen dificultades sujetas a diversas condiciones: la no isoestructuralidad de algunos compuestos a temperatura ambiente (K_2SeO_4 y $(NH_4)_2SeO_4$), radios iónicos especialmente desiguales (BeF_4^{-2} frente a SeO_4^{-2}), poca solubilidad (no pudieron obtenerse monocristales de K_2BeF_4), entre otras. Además, se determinaron las condiciones más favorables de crecimiento cristalino, trazando las isoterms de solubilidad que delimitaban las zonas más óptimas.

Nuestra tarea comenzó examinando y discutiendo, con estas profesoras, los primeros difractogramas de polvo a temperatura ambiente para determinar los rangos de isomorfismo de los compuestos en cuestión y los resultados de los análisis térmicos DSC, técnica que trataremos a continuación, para elegir las temperaturas adecuadas en las que se realizaría la difracción de Rayos X.

Tabla 2.2. Conjunto de soluciones sólidas y sus rangos de isomorfismo a temperatura ambiente estudiadas para distintas concentraciones x.

	Rango de isomorfismo	Muestras en polvo	Monocristales	Capítulo
$(NH_4)_xK_{2-x}SO_4$	$0 < x < 2$	2; 1,78; 0,14; 0,1; 0	2; 1,76; 0,1	3
$K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$	$1,4 < x < 2$	2; 1,9; 1,75; 1,4	2; 1,79	5
$(NH_4)_xTl_{2-x}BeF_4$	$0 < x < 2$	-----	0,16; 0	4
$(NH_4)_2(SO_4)_x(BeF_4)_{1-x}$	$0 < x < 1$	0; 0,07; 0,34; 0,5; 0,65; 0,75; 1	0; 0,61; 0,75; 1	4
$K_2(SO_4)_x(SeO_4)_{1-x}$	$0 < x < 1$	0,5	-----	5

2.2 CARACTERÍSTICAS DEL ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DSC

La caracterización térmica de todos los compuestos la realizó el Dr. Don Eduardo Hernández Bocanegra del Departamento de Física Aplicada II de la Universidad del País Vasco utilizando un calorímetro diferencial de barrido *PERKIN-ELMER*, modelo *DSC-7*, provisto de un criostato para efectuar medidas por debajo de la temperatura ambiental.

Este método termoanalítico consta principalmente de un horno con dos calefactores individuales para la muestra y una sustancia de referencia, adecuada para el rango de temperaturas y atmósfera del experimento, provistas de dos termopares cuyas temperaturas se comparan. Consiste en medir la energía que hay que suministrar a la muestra para que muestra y referencia siempre tengan la misma temperatura. El calor agregado, que se registra, compensa al que se pierde o se gana en un proceso exotérmico o endotérmico, caso de las transiciones de fase estructural, que tiene en la muestra. En los termogramas se representa el flujo de calor dH/dT cedido o ganado frente a la temperatura.

Los equipos actuales y, en concreto este, además, están provistos de: una balanza para detectar pérdidas de masa, y así desechar picos no buscados; un dispositivo de control de temperaturas que recibe las señales de los dos termopares y si son diferentes, suministra la potencia adecuada, conservando la velocidad de calentamiento programada. Y todo conectado al microordenador desde donde se ejecutan las órdenes de entrada o durante el proceso y se recibe toda la información necesaria para emitirlas y, al terminar, realizar el tratamiento analítico de los datos. Este tipo de dispositivos ofrece garantías de alta precisión 2% a 3%, casi comparable a los otros calorímetros, por permitir una sensibilidad hasta de 0,1 mw en las resistencias calefactoras y una buena reproducibilidad de las medidas, importante, en nuestro caso, para poder distinguir histéresis térmica entre varios ciclos de enfriamiento y calentamiento sobre el mismo producto.

Normalmente se trabajó calentando a partir de 100 K hasta temperatura ambiente con muestras alrededor de sólo 20 mg (gran ventaja sobre otras técnicas calorimétricas). Se aplicaron distintas velocidades de calentamiento dT/dt ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$), sobretodo en los cristales mixtos, con cinéticas de transición más lentas, o si había dos cambios de fase a temperaturas muy próximas para optimizar la detección de los picos,. Precisamente, muchas veces, se tomaron como temperaturas de transición las correspondientes a los máximos en vez de la temperatura *onset* (justo antes de la aparición del realce, más apropiada, debido a la inercia de la transición), por culpa de la anchura de los picos. Para la caracterización completa de la transición se integraron dichos picos, una vez corregidos de la *línea base* y se obtuvieron las *entalpías* y *entropías de transición*:

$$\Delta H(\text{J/g}) = \frac{\int_{T_i}^{T_f} \frac{dH}{dt} (\text{W/g}) dT(^{\circ}\text{C})}{\frac{dT}{dt} (^{\circ}\text{C/s})} \quad \text{y} \quad \Delta S(\text{J/g}^{\circ}\text{C}) = \frac{\Delta H}{T}, \text{ a presión constante.}$$

2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO CRISTALINO: TÉCNICAS Y ANÁLISIS DE DATOS

2.3.1 Características de los equipos utilizados y realización de medidas

La caracterización del polvo cristalino se realizó con los equipos del *Servicio Científico Técnico de la Universidad de Barcelona* gracias a la colaboración de los técnicos especialistas, Doctores Dña. Mercé Font Bardía, principalmente en los primeros tratamientos de datos, desde los microprocesadores acoplados a los difractómetros, Don Xavier Alcobé y Don Josep Bassas realizando las medidas, tanto en los difractómetros estándar como en el de materiales. La preparación de las muestras y otras tareas auxiliares fueron elaboradas por Don Tomás Muriel.

- Difractómetro de rayos X de polvo SIEMENS 500:

Consta de un generador Kristalloflex y tubo de Cu K_{α} , trabajando con haz divergente, detector de centelleo, monocromador secundario cóncavo (focalizador del haz difractado), cargador de muestras y todo dispuesto según la geometría de Bragg-Brentano. También incluye una cámara de baja temperatura con controlador de temperatura (de -193°C a 250°C) por flujo de N_2 líquido.

Se midieron 25 muestras en Enero y Junio de 1993, Julio de 1994 y de Enero a Marzo de 1995, realizando una media de 6 difractogramas para cada compuesto, con temperaturas diferentes. Las velocidades de enfriamiento eran similares a las programadas en el análisis térmico (entre 5°C y 10°C) por minuto, dejando estabilizar el equipo durante diez minutos en cada temperatura.

Este método, totalmente estándar, consiste en irradiar la muestra de tal manera que el ángulo entre su superficie y el haz incidente θ varíe para encontrar todos los máximos de difracción girando la muestra y el detector. El detector recogerá las intensidades detectadas si es coplanario con la muestra y el rayo incidente y además su eje va formando un ángulo de 2θ con éste, en medidas rutinarias el rango 2θ es de 10° a 80° , pero muchas veces se amplió para localizar más de 25 máximos hasta 110° . El modo de operación fue el de barrido por pasos (*step-scan*), así se escogió un tamaño de paso entre $0,02^{\circ}$ y $0,05^{\circ}$ parando 10 segundos en cada paso. Un difractograma consiste en la representación del número de cuentas por segundo recogidas (cps) frente al ángulo de giro 2θ (figura 2.1).

- Difractómetro de rayos X de polvo INEL:

Con generador *ENRAF NONIUS FR590*, tubo de Cu K_{α} , monocromador primario de cuarzo (para separar picos y eliminar la línea $K_{\alpha 2}$), trabaja con haz puntual, portador de muestras plana o en capilar. Detector sensible a la posición de 120° , con analizador multicanal. Con la misma geometría de las cámaras de polvo pero cambiando la película sensible por el detector lineal curvado. También equipado con un criostato.

La recogida simultánea de todo el patrón de difracción, ofrece la posibilidad de seguir procesos experimentales en los que las intensidades relativas de los picos de Bragg varían con el tiempo. Así como, al no depender del tiempo de rastreo, del movimiento del detector, pueden determinarse difractogramas con más tiempo de exposición. En nuestro caso se utilizó para observar los posibles picos satélites que aparecían en los compuestos K_2SeO_4 y $(NH_4)_2BeF_4$ y soluciones sólidas en donde éstas fases eran mayoritarias, porque se podía incrementar el tiempo de exposición, aunque normalmente se confundían con la radiación de fondo. Pero, sobretodo, para estudiar la solución sólida $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$, pues se requería medir a muy baja temperatura y era posible realizar los difractogramas invirtiendo menos tiempo que con el difractómetro *SIEMENS*, para el que la capacidad del contenedor de Nitrógeno líquido no era suficiente. Además la geometría de Bragg-Brentano ofrece desventajas, como veremos en el K_2BeF_4 al analizar las intensidades difractadas.

Así, en Diciembre de 1995 se midieron los dos últimos compuestos de este trabajo. El mayor inconveniente surgía porque ahora, los difractogramas representan el número de cuentas frente a número de canal con el inconveniente de no haber una correspondencia perfectamente lineal entre canal y ángulo de difracción.

- Difractómetro de materiales MRD Philips PW-3710:

Consiste en un tubo con anticátodo de $Cu K_\alpha$ y foco puntual fino, un Goniómetro de cuatro ángulos de giro y desplazamiento horizontal que permite varios modos de barrido. Monocromador primario de Bartels, monocromador secundario plano de grafito o colimador de Bonse-Hart, que permiten un haz incidente y reflejado muy paralelos. Dos detectores proporcionales, en disposición geométrica junto al resto de elementos similar a la de los difractómetros estándar, teniendo en cuenta que también se miden haces reflejados y transmitidos.

Mientras que el convencional utiliza haces divergentes, los haces paralelos permiten la determinación de la posición de los máximos y su anchura con mucha mejor resolución, se pueden distinguir picos con una separación hasta de $0,005\text{\AA}$.

Si bien, las posibilidades de este equipo son enormes, particularmente fue usado: 1º) para determinar la homogeneidad de la familia de cristales mixtos $(NH_4)_2(SO_4)_x(BeF_4)_{1-x}$ (Julio de 1994). El modo de operación fue por reflexión con un solo detector y barrido $w/2q$, sin acoplamiento entre ambos ángulos. 2º) En la determinación de los parámetros de celda por el *método de Bond*, que consiste en escoger una reflexión conocida de espaciado reticular elevado, midiendo el ángulo de Bragg para dos posiciones de la muestra. Tiene la ventaja de no depender de la ubicación de la muestra ni de la calibración de los ángulos w y $2q$, por tratarse de una reflexión, su intensidad no depende de la absorción. La celdilla se obtiene directamente, en el caso de una celda rómbica sólo es necesario medir tres reflexiones con índices linealmente independientes. En los difractogramas se muestra el número de cuentas recogido frente al intervalo angular barrido, señalando los ángulos w y $2q$ donde se ha centrado la muestra para una determinada reflexión.

2.3.2. Indexación, obtención de los parámetros de celda y su afinamiento

El método de trabajo desarrollado a partir de la toma de datos en los distintos experimentos de difracción, según el tipo de producto estudiado, y su análisis, se efectuó en las etapas siguientes:

- 1º) Búsqueda rutinaria de picos de difracción.
- 2º) Indexación de los 20 a 25 picos con ángulos más bajos y más claros y cálculo de la primera celda.
- 3º) Generación de difractogramas teóricos para indexar picos menos evidentes y afinamiento de la celda con el mayor número de máximos posible.
- 4º) Representación gráfica para cada familia de compuestos de la evolución de los parámetros de celda con la temperatura y los cocientes a/b frente a a/c a temperatura ambiente.
- 5º) Trazado de los diagramas de fase de existencia de las soluciones sólidas en función de la concentración de cationes o aniones sustituyentes conforme a la disminución de temperatura desde 293K, conjuntamente con la información de los termogramas DSC.

Búsqueda de máximos de Bragg: El software de cada equipo permite encontrar los ángulos en los que aparecen los máximos de difracción. Normalmente el procedimiento está basado en algoritmos clásicos que actúan como filtros (Langford y Louër, 1996), en los que se considera que los datos están tomados con el mismo incremento $\Delta 2\theta$ (esto no es válido para los datos que provienen directamente del INEL). Es común utilizar un polinomio cúbico que se ajusta por mínimos cuadrados a cinco puntos y se evalúa la segunda derivada en el punto central, esto se repite para cada punto. Se consideran picos aquellos en que la segunda derivada es negativa y su posición se interpola del valor en que la primera derivada es exactamente cero. Habrá que determinar el límite entre lo que es un máximo y el ruido de fondo. Hemos de señalar que en nuestros difractogramas localizar los 20 a 25 picos más claros es automático.

Para el refinamiento de los parámetros de celda conviene aumentar este número de máximos, si no se encuentran *a priori* es necesario cambiar los parámetros del filtro (orden del polinomio, número de puntos escogidos o intensidad límite) e incluso, suprimir el ruido de fondo, modificar el desdoblamiento de las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ o suavizar el perfil.

Indexación y primera celdilla: Aplicamos una versión para microordenador PC.

TREOR, programa de indexación semi-exhaustiva por prueba y error de difractogramas de polvo para todas las simetrías. P.E. Werner, L. Erikson, M. Westdahl (1985). Incorpora el test de las figuras de mérito de P. M. Wolff (1968) y de G. S. Smith y R. L. Snyder (1983).

De la relación para la red recíproca:

$$Q(hkl)=h^2x_1+k^2x_2+l^2x_3+hx_4+hlx_5+klx_6,$$

cada conjunto prueba x_i se deriva del sistema de ecuaciones $\mathbf{MX}=\mathbf{L}$, donde \mathbf{M} es la matriz cuadrada que contiene los índices de Miller, \mathbf{X} es el conjunto de parámetros desconocidos y \mathbf{L} es el conjunto de valores Q observados, $Q=\sin^2\theta/\lambda$. Las soluciones x_i se encuentran resolviendo el sistema variando los índices de Miller según un conjunto de líneas base que se definen para cada grupo cristalino. El éxito del método implica que dicho conjunto sea una función de los parámetros de celda y que no contenga ninguna línea impura.

Para limitar la generación de índices y reducir el tiempo de computación indicábamos cuál debe ser el volumen aproximado y la longitud del parámetro mayor de la celda unidad, además se podía escoger el conjunto de líneas base y los sistemas cristalinos en donde se consideraba que estaba la solución, entre otras posibilidades. Son dos básicamente las figuras de mérito para determinar la fiabilidad del indexado:

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2N_{20}\Delta Q} \quad \text{y} \quad F_N = \frac{N}{|\Delta(2\theta)|N_{\text{poss}}},$$

siendo Q_{20} , el valor de Q de la veintava línea indexada, ΔQ el promedio de la discrepancia entre la línea observada y la calculada y N_{20} el número de líneas observadas. N es el número de líneas indexadas, $|\Delta(2\theta)|$ la discrepancia promedio entre valores observados y calculados y N_{poss} número de posibles líneas de difracción, además de las observadas. La desventaja de la primera figura es que tomar los valores $Q=1/d^2$ la hace fuertemente dependiente del grupo cristalino. Pueden ser varias las soluciones, pero se escogen aquéllas con mínimo volumen para el mayor número de líneas indexadas y siempre $M_{20}>9$ (notar que si M_{20} es menor que 10, ΔQ es mayor que la distancia entre dos líneas en el caso de estar equiespaciadas). Puesto que tomar muchas más de 20 líneas no mejora los cálculos, en esta etapa se trabajó con menos de 25 máximos observados. No se indexaron de este modo todos los difractogramas, muchas veces se procedía directamente al afinamiento de las constantes de red ya que los difractogramas del mismo compuesto con temperaturas diferentes tenían desplazamientos angulares de los picos de centésimas de grado. En algunas ocasiones se obtuvieron valores de los parámetros doblados o triplicados, sólo en el afinamiento posterior asegurábamos si efectivamente se había producido una transición.

Generación de difractogramas teóricos: Ejecutábamos una versión para PC.

POLVO: Programa que genera difractogramas teóricos de polvo a partir de las dimensiones de la celdilla y las posiciones atómicas. M. Valín y J. Solans (1983).

Presenta dos modalidades:

1º) A partir de las dimensiones de la celdilla (obtenidos del programa TREOR) calcula el ángulo de reflexión q y las distancias interplanares d , con la misma intensidad ficticia.

2º) Cuando se conocen los parámetros atómicos también calcula la intensidad relativa de cada máximo. En esta etapa, sólo ejecutamos la primera modalidad pues, habitualmente, las posiciones atómicas son desconocidas.

El proceso consiste en generar los valores h,k,l hasta los valores máximos dentro del intervalo angular elegido, dependiendo del sistema cristalino, teniendo en cuenta las extinciones sistemáticas por el tipo de red cristalina. Inmediatamente se calcula $1/d^2$ en función de los índices de Miller y de los parámetros recíprocos. Cuanto más acertado era el parámetro de celda conseguíamos un difractograma teórico más fiable y podíamos indexar mayor número de picos del difractograma experimental. Si los parámetros de celda no cambiaban mucho con la temperatura nos vale el mismo difractograma teórico, pero cuando los parámetros se multiplicaban era completamente imprescindible volver a ejecutar este programa.

Aprovechamos las rutinas de generación de índices para encontrar espaciados con índices fraccionarios y así intentar detectar posibles picos satélite de la fase inconmensurable al compararlo con los máximos que no han sido indexados. Para confirmar si realmente se trata de un pico satélite debe haber un cambio notable en la intensidad integrada con la temperatura, la bibliografía nos permitió ratificar si efectivamente lo eran.

Afinamiento de la celdilla: También disponíamos de un programa para PC.

CELREF: Afina los parámetros de la celdilla, longitud de onda y posición de cero para ángulos θ o 2θ observados aplicando mínimos cuadrados. J. Laugier y A. Filhol (1978)

Se introducen los ángulos observados con los índices correspondientes y la primera celda calculada. El método consiste en ir modificando los valores de los parámetros hasta minimizar la cantidad: $Q = \sum_{k=1}^m (\theta_{\text{obs}}(k) - \theta_{\text{calc}}(k))^2$.

No se introducen desviaciones asociadas a los valores observados. Los índices de acuerdo que utiliza el programa son los usuales en estos algoritmos de ajuste.

$$c^2 = 1000 \sum_{k=1}^m \frac{(\theta_{\text{obs}}(k) - \theta_{\text{calc}}(k))^2}{N_{\text{ref}} - N_{\text{par}}} \quad \text{y} \quad R = \sum_{k=1}^m \frac{(\theta_{\text{obs}}(k) - \theta_{\text{calc}}(k))^2}{(\theta_{\text{obs}}(k))^2}$$

Cuando en pleno proceso de refinamiento quedaban ángulos que diferían $0,1^\circ$ del valor teórico calculado, se revisaban los índices asignados volviendo a introducir las nuevas constantes de red afinadas en el programa POLVO. Fueron 150 los difractogramas tratados empleando este procedimiento.

2.3.3. Cálculo de las intensidades integradas y análisis del perfil.

Las líneas de un patrón de difracción se describen con tres parámetros: posición, dispersión y área. Al primero, que normalmente es la posición angular, lo hemos estado mencionando durante todo el apartado anterior y su conocimiento nos dirigió hacia una parte fundamental del trabajo. El cálculo de los otros dos parámetros: anchura de los picos relacionada con efectos microestructurales e instrumentales y la intensidad que informa sobre la estructura cristalina, requieren medidas muy precisas.

No siendo nuestro objetivo, les dedicaremos este apartado porque se realizó algún análisis esporádico en este sentido.

Líneas independientes: La línea observada de intensidad $y(2\theta_i)$ en algún ángulo $2\theta_i$ del difractograma de polvo es la suma de las contribuciones de todas las reflexiones vecinas $h_H(x_i)$, añadiendo el efecto del fondo en es punto.

$$y(2\theta_i) = \sum_H h_H(2\theta_i) + b(2\theta_i)$$

La anchura y la forma de las líneas dependen de las características del instrumento utilizado y de las imperfecciones estructurales presentes en la muestra. Una línea observada $h(x)$ puede calcularse como la convolución de dos funciones $h(x) = f(x) * g(x)$, $f(x)$ es debida a la muestra cristalina y $g(x)$, que a su vez puede estar compuesta por el producto o convolución de varias funciones, refleja los demás aspectos. Existen varias funciones $g(x)$ para modelizar las líneas individuales de un patrón (comentamos las más utilizadas en el APÉNDICE 2A). Todas tienen en común que deben describir la distribución de la intensidad observada y ser capaces de deconvolucionarse en términos de cantidades físicas reales. Para cada función se define la anchura a media altura del pico, variando de forma continua con el cociente $(\sin\theta)/\lambda$. Ajustamos picos individuales medidos con el difractómetro de materiales a la función de Pseudo-Voigt (combinación lineal entre una Gaussiana y una Lorentziana), para estudiar la posible inhomogeneidad de las muestras, que se manifestaba por un ensanchamiento de las reflexiones de Bragg respecto del valor instrumental esperado. También se podía calcular el área de cada pico aislado A_H a fin de conseguir un valor proporcional a la intensidad integrada I_H válido en el caso de comparar intensidades relativas a distintas temperaturas.

El perfil completo: Hay dos formas de modelizar un difractograma completo observado, en ambas se debe minimizar la cantidad:

$$y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{calc}}(2\theta_i),$$

conocidos los parámetros de celda, siendo $y_{\text{calc}}(2\theta_i) = y(2\theta_i)$ con $h_H(2\theta_i) = A_H \Omega(2\theta_i - 2\theta_H)$. $\Omega(x)$ es la función analítica que describe su forma y A_H , el área asociada a la reflexión **H**.

- *Descomposición del patrón:* A_H pueden tomarse directamente del patrón: según el método de Pawley; o bien, empleando el algoritmo de Le Boil, basado en un principio de equipartición (Langford y Cover, 1996). Aunque el proceso no es nada trivial, parece la fórmula habitual para disponer de intensidades integradas y poder resolver la estructura cristalina *ab initio* de la muestra en polvo como si se tratara de un monocristal. Nosotros nos centramos en obtener las intensidades de algunos picos del $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ con el programa *EXTRA*, aprovechando que se midieron difractogramas hasta ángulos de 110° , para conocer su evolución con la temperatura durante la transición de fase.

EXTRA: Extrae las intensidades integradas de un patrón de difracción de polvo, sin conocer la estructura cristalina. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacobozzo y M.C. Burla (1995).

Conocidos los parámetros de celda, el grupo espacial y el difractograma observado de la muestra estudiada, y definiendo, por defecto:

$A_i = m_i L P_i |F(\mathbf{H})|^2$, siendo m_i , la multiplicidad y $L P_i$, el factor de Lorentz-Polarización

$\Omega(2\theta_i) = a(2\theta_i - 2\theta_H) P(2\theta_i - 2\theta_H)$, siendo $a(x)$ una función para definir la asimetría del pico y $P(x)$ la función de Pearson.

El procedimiento consiste en dividir el difractograma en tres intervalos independientes, se escoge un pico estándar y se calculan todos los parámetros de entrada. Para cada intervalo se ajusta el fondo por mínimos cuadrados a un polinomio de grado n . Luego se evalúan los valores de A_i con el algoritmo de Le Boil. Por último se afina el perfil completo, estimando un índice de acuerdo:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{\text{calc}}(2\theta_i) - y_{\text{obs}}(2\theta_i)|}{\sum_i y_{\text{obs}}(2\theta_i)}$$

- *El método de Rietveld*: Si se dispone de información estructural, las áreas A_H corresponden a las intensidades integradas I_H que a su vez son proporcionales a los factores de estructura al cuadrado que se pueden calcular. Sólo realizamos con este método el ajuste del difractograma del $K_2\text{BeF}_4$ por no disponer de monocristales, Utilizamos el programa FULLPROF y los detalles de su ejecución se especifican en el capítulo 4.

FULLPROF: Realiza el análisis de Rietveld de datos de difracción en muestras policristalinas, conociendo información estructural. J. Rodríguez-Carvajal (1996)

Esta última versión cubre una gran variedad de situaciones, desde obtener las intensidades integradas del patrón de difracción hasta generar desarrollos multipolares, incluyendo la posibilidad de refinar varias fases y estructuras magnéticas, también puede generar reflexiones correspondientes a fases incommensurables. En particular se definen:

$A_H = I_H = k m_H L p_H F_H^2 \cdot O_p \cdot T$, es la intensidad integrada de la reflexión H , k es un factor de escala, O_p la función de orientación preferente y T , el factor de transmisión que depende de la absorción de la muestra.

$\Omega(2\theta_i - 2\theta_H) = pV(2\theta_i - 2\theta_H) \cdot a(2\theta_i - 2\theta_H)$, $a(x)$ tiene en cuenta la asimetría debida a efectos instrumentales y $pV(x)$ función simétrica del perfil (por ejemplo, la función de pseudo-Voigt).

Existen dos opciones para construirse el fondo: interpolando con esplines cúbicos a partir de 30 puntos del difractograma, o bien ajustándolo a un polinomio de grado n , por mínimos cuadrados. La indicación del acuerdo entre los valores calculados y observados se basa en las expresiones tradicionales del método de Rietveld (Young y Wiles 1982).

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{\text{calc}}(2\theta_i) - y_{\text{obs}}(2\theta_i)|}{\sum_i |y_{\text{obs}}(2\theta_i)|}, \quad R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum_i w_i |y_{\text{calc}}(2\theta_i) - y_{\text{obs}}(2\theta_i)|^2}{\sum_i w_i |y_{\text{obs}}(2\theta_i)|^2} \right]^{1/2}$$

$$R_B = \frac{\sum_{\mathbf{H}} |I_{\text{obs}}(\mathbf{H}) - I_{\text{calc}}(\mathbf{H})|}{\sum_i |I_{\text{obs}}(\mathbf{H})|}, \quad R_F = \frac{\sum_{\mathbf{H}} |F_{\text{obs}}(\mathbf{H}) - F_{\text{calc}}(\mathbf{H})|}{\sum_i |F_{\text{obs}}(\mathbf{H})|}$$

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i |y_{\text{obs}}(2\theta_i)|^2} \right]^{1/2}, \quad \chi^2 = [R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}}]^2$$

N es el número de puntos del patrón, P los parámetros que se afinan y C las restricciones impuestas.

2.4 DIFRACCIÓN DE MONOCRISTAL

Los primeros cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ se midieron a principios de 1993, durante ese año también se realizó difracción en muestras de K_2SeO_4 y de soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$ a distintas temperaturas. A principios de 1994 se trabajó con los cristales más problemáticos, sólo consideramos en esta tesis los datos del Ti_2BeF_4 y $\text{Ti}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{BeF}_4$. Los últimos cristales mixtos, $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$ y $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SeO}_4$, se midieron entre Febrero y Marzo de 1995. Todos suman un total de 10 monocristales, además, la recolección del espectro de los compuestos con transición se reiteró como mínimo a tres temperaturas diferentes. El proceso de la selección del cristal, montaje en la cabeza goniométrica y centraje óptico corrió a cargo del responsable del equipo el Dr. Don Xavier Solans también en el Servicio Científico Técnico de la Universidad de Barcelona.

2.4.1 Característica del equipo y realización de medidas

- Difractómetro automático de rayos X ENRAF NONIUS modelo CAD4:

Con goniómetro de cuatro círculos bajo la geometría Kappa. Generador ENRAF NONIUS Fr590, tubo de radiación MoK_α , monocromador primario de grafito, detector de centelleo y sistema criogénico para el control de temperaturas entre -193° y 20°C .

El modo de operación hace posible que todas las reflexiones se produzcan en el plano ecuatorial de la esfera de Ewald, donde se realiza el movimiento de rotación del detector, el cristal y el haz de rayos X incidente. Se somete al cristal a repetidas orientaciones, mediante el movimiento de tres círculos cuyos ejes intersectan justo donde se sitúa el cristal, para llevar los puntos recíprocos de diferentes niveles al ecuador. El círculo j tiene como eje la cabeza goniométrica que soporta el cristal, no existe el típico círculo vertical c, en cambio, dicha cabeza se monta sobre un brazo que puede rotar sobre un eje κ que forma 50° con la parte principal del instrumento. La velocidad de giro del detector (círculo 2q) es doble que la del cristal (círculo w) como ocurre en el difractómetro de polvo.

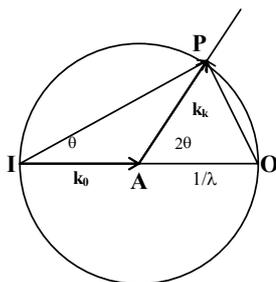


Figura 2.1 El haz primario con vector de onda \mathbf{k}_0 pasa en la dirección IO. El origen de la red recíproca está en O. El cristal está en A y los haces difractados \mathbf{k} están en la dirección AP formando un ángulo 2θ con el haz incidente. Cuando el vector \mathbf{r}_H^* está sobre la superficie de la esfera, los correspondientes vectores interplanares están en la dirección IP y forman un ángulo θ con el haz primario. Para que una familia de planos (hkl) cumpla la ley de Bragg, es condición necesaria que el punto de la red recíproca \mathbf{r}_H^* descansa sobre una superficie llamada esfera de Ewald de radio k_0 .

Determinación de la orientación del cristal y parámetros de la celda unidad: El difractómetro busca al azar 25 reflexiones en zonas diferentes de la esfera de Ewald con un intervalo $2q$ escogido por el usuario (nosotros hemos trabajado en el intervalo de 12° a 22°). Cada una de las 25 reflexiones encontradas vendrá definida por los ángulos $(\phi, \kappa, \omega, \theta)$, equivalente a un sistema ortogonal (x,y,z) definido por el goniómetro: x es el eje desde el cristal hasta el tubo de rayos-X, y es un eje perpendicular al plano ecuatorial (siendo el sentido positivo el opuesto al generador), z es perpendicular a los dos anteriores. Como la longitud de onda es conocida, tenemos los módulos de \mathbf{k}_0 y el de las 25 reflexiones que encontrará el difractómetro \mathbf{k}_k , pues $k_0 = k_k = \lambda^{-1}$. La dirección de \mathbf{k}_0 es el eje x y la de \mathbf{k}_k vendrá definida por los cuatro ángulos anteriores o las coordenadas (x,y,z) . De la diferencia $\mathbf{H}_f = \mathbf{k}_k - \mathbf{k}_0$, se determinan 25 vectores de la red recíproca, más los n vectores combinación lineal entre ellos \mathbf{H}_n , utilizando como escalares números enteros. De toda la lista elige el que tiene el módulo inferior que denomina \mathbf{c}^* . A continuación genera una nueva lista de vectores formada por las diferencias $\mathbf{H}_n - n\mathbf{c}^*$, en donde quedan suprimidos los vectores paralelos a \mathbf{c}^* y al que tiene el módulo más pequeño lo denomina \mathbf{b}^* y se sigue el mismo método para definir \mathbf{a}^* . Las nueve componentes de estos tres vectores recíprocos constituyen la matriz β y $M = \beta\beta^T$ o matriz métrica que contiene información de los seis parámetros de la celda, también permite conocer información sobre el tipo de red cristalina. Finalmente se realiza un refinamiento por mínimos cuadrados para reobtener la celda definitiva a partir de las 25 reflexiones escogidas. Aunque en esta fase se suele requerir la intervención del usuario, no recordamos demasiados inconvenientes dignos de mencionar.

Medida de intensidades: Conocido el grupo cristalino se escoge la zona de la esfera de Ewald que debe barrerse, según el tipo de red (en nuestro caso eran siempre redes primitivas) podemos eliminar puntos para aligerar el proceso de recolección de datos. El modo de barrido es $\omega - 2\theta$ y la intensidad integrada de cada pico: $I_k = \int_{\Delta\omega} \{I(\omega) - I(\omega)_{\text{fondo}}\} d\omega$, donde I_{fondo} es la intensidad del fondo tomada en los flancos derecho e izquierdo del pico. Este método requiere una definición apropiada de $\Delta\omega = A + B \cdot \tan 2\theta$, A aumenta con el grado de mosaicidad del cristal y B caracteriza

el desdoblamiento $k_{\alpha 1}-k_{\alpha 2}$. A y B se calculan para cada cristal a partir de algún perfil completo de varias reflexiones en las que se estiman sus anchuras y se ajustan por mínimos cuadrados a la recta anterior. La desviación estándar será $\sigma(I_k)=(I_{\text{pico}}+I_{\text{fondo}})^{1/2}f\cdot\Delta\omega/s$, siendo f el factor de atenuación (dando la posibilidad de colocar filtros cuando la intensidad es muy alta) y s la velocidad de rastreo. Los valores f y s mínimos pueden ser introducidos por el usuario, además del ángulo máximo de barrido (nosotros siempre hemos utilizado $2\theta=30^\circ$), pues picos con ángulos mayores no se distinguen del fondo para esta radiación, por culpa de la dependencia con $\sin\theta/\lambda$ del factor de difusión atómica.

Antes de comenzar la recolección de intensidades se selecciona un conjunto de reflexiones que se miden periódicamente (en nuestro caso cada dos horas), para controlar el posible movimiento o degradación de la muestra.

Reducción de datos: En la relación entre la intensidad integrada I_k y el cuadrado de la amplitud del factor de estructura $|F_H|$ hay varios factores que varían de reflexión a reflexión. Para calcular la amplitud relativa del factor de estructura utilizada en la resolución de las estructuras cristalinas es necesario corregir la intensidad integrada en el proceso que se denomina reducción de datos. La intensidad de las distintas reflexiones según la teoría cinemática de la difracción por un cristal es: $I=k_1k_2 I_0LPT E|F_H|^2$, donde I_0 es la intensidad del haz incidente, $k_1=e^4/(m^2c^4)$ que contiene constantes universales, $k_2=\lambda^3\Omega/V^2$ constante para cada experimento de difracción (Ω es el volumen del cristal y V el de la celda unidad), E es el factor de extinción que depende de la estructura mosaico del cristal y tiene dos componentes que se refinarán, como veremos una vez obtenida la estructura. Nos centraremos en los factores que se pueden corregir con el software del difractor.

- *Factor de Lorentz*, $L=(2 \sin\theta \cos\theta)^{-1}$, válido para reflexiones llevadas al plano ecuatorial de la esfera de Ewald, es proporcional al tiempo que tardan en cruzar la esfera de Ewald los diferentes nodos de la red recíproca, a su vez proporcional al cociente entre la velocidad angular del cristal y la lineal del nodo, que no son iguales pues mientras la velocidad angular de rotación es constante, la componente de la velocidad lineal depende del vector posición asociado \mathbf{r}^* . Este factor sugiere que cuanto más tiempo tarda un nodo en cruzar la esfera de Ewald, la intensidad se ve incrementada.
- *Corrección de Polarización*, cuya forma más simple es $P=(1+\cos^2 2\theta)/2$ y que proviene de calcular la densidad de radiación difundida por una partícula (scattering Thomson) cuando el haz primario no está polarizado y que sugiere que la radiación difundida en la dirección del haz incidente es máxima.
- *Corrección de Absorción*. El *factor de transmisión* $T = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(p+q)} dV$ está relacionado con la absorción del haz incidente y haz difractado por el cristal donde la integración se efectúa a todo el volumen del cristal, μ es el coeficiente de absorción lineal que depende de la densidad del cristal, número atómico de los elementos que lo componen y la longitud de onda utilizada (se puede calcular a partir del volumen de la celdilla y de los átomos presentes en ella), p es el camino recorrido por el haz

primario y q por el secundario. Este cálculo no es trivial ya que necesitamos conocer la longitud del camino recorrido por todos los haces difractados y esto depende de la forma del cristal. No entraremos en detalle porque nunca se hicieron correcciones de este tipo dado que los valores de μ , como iremos viendo, no eran significativos.

- *Correcciones por el daño de la radiación:* en el caso de que la muestra sufra descomposición y además las intensidades se hayan recogido partiendo de varios cristales estas deben normalizarse. Generalmente, esta corrección se efectúa a partir de una función que define la variación de la intensidad de aquellas reflexiones de control medidas periódicamente. Nosotros hicimos una corrección de este tipo a las intensidades medidas de la Sal de Rochelle a 0°C, como veremos en el capítulo 6.

2.4.2 Resolución de la estructura cristalina

La *red* cristalina y los *elementos de simetría traslacional, ejes helicoidales y planos de deslizamiento* provocan que algunas intensidades difractadas sean cero. Estas ausencias se denominan *extinciones sistemáticas* porque deben ocurrir para puntos hkl de la red recíproca que cumplen: 1º) que la suma entre los *índices de Miller* es impar para algún tipo de red no primitiva; 2º) que en los grupos de reflexiones $h0l$, $0kl$ y $hk0$, algún índice sea impar, si existen planos perpendiculares a cualquiera de los tres ejes o que la suma de dos de ellos sea impar, si hay planos diagonales. Así, podemos deducir, aunque de forma no unívoca, el *grupo espacial* del cristal.

Conocidas las simetrías que corresponden al *grupo espacial*, escogido el contenido de la celdilla aproximado y el conjunto de intensidades difractadas $F^2(\mathbf{H})$, se puede resolver la estructura del cristal medido. Sin embargo, para poder realizar la síntesis de Fourier y determinar la densidad electrónica necesitamos conocer la fase ϕ asociada a cada factor de estructura $F(\mathbf{H})$. Existen dos métodos alternativos para resolver el denominado *problema de la fase* (APÉNDICE 1A), cuyos algoritmos están contenidos actualmente en muchos programas que proporcionan una primera solución estructural a partir de un modelo de fases calculadas. Describiremos brevemente ambos procedimientos en el entorno del programa que utilizamos:

SHELXS86: Programa para la resolución de estructuras G.M. Sheldrick, Universidad de Göttingen, RFA (1990).

En primer lugar el programa comprueba la garantía de los datos introducidos:

1. A partir del contenido de la celdilla calcula la densidad y el volumen por átomo no hidrógeno, que debe ser alrededor de 18Å^3 en compuestos orgánicos.
2. Se ordenan y promedian las reflexiones equivalentes por simetría incluyendo los *pares de Friedel* y se calculan los valores de consistencia interna con el *grupo espacial* propuesto:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{\mathbf{H}} |F(\mathbf{H})^2 - \langle F(\mathbf{H})^2 \rangle|}{\sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H})^2} \quad \text{y} \quad R_{\text{sig}} = \frac{\sum_{\mathbf{H}} \sigma(F(\mathbf{H})^2)}{\sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H})^2}, \text{ a continuación:}$$

3. Se calculan los factores de estructura normalizados $E(\mathbf{H})$ que corresponderían a los correspondientes factores de un sólido idealizado formado por átomos puntuales. El interés de esta normalización está en que $\langle E^2 \rangle = 1$, permitiendo una comparación más fácil de estos factores en cálculos posteriores. Además, la distribución de los valores de E es independiente del volumen y contenido de la celda pero es dependiente de la presencia o no de centro de simetría. El programa calcula el promedio de $|E^2 - 1|$ para las principales proyecciones prediciendo si son centrosimétricas, con valores próximos a 0,0968 o no si se acerca a 0,736. Una completa normalización debe tener en cuenta que se trabaja con intensidades relativas, el *método de Wilson* supone un factor de escala K absoluta y hace la hipótesis de un parámetro isotérmico B para todos los átomos y lo calcula.
4. La información anterior servirá para escoger el método a seguir en el cálculo de las fases:

Función de Patterson: Se aplica cuando existen átomos pesados, y no es evidente el *grupo espacial*. El programa construye un mapa dado por la *Función de Patterson* $P(\mathbf{u})$ (está definida en el APÉNDICE 1A), a partir de los picos más intensos, genera una tabla, para cada candidato y sus equivalentes por simetría, de posibles coordenadas atómicas conseguidas tras realizar múltiples diferencias entre los picos de la lista empezando por el átomo más pesado. El usuario puede realizar su propia interpretación, ayudado porque conoce *a priori* algunas distancias comunes. Al localizar los átomos pesados, se tendrá un modelo de fases que sirve para encontrar al resto de átomos. Para comprobar la validez de las coordenadas calculadas se define el índice de acuerdo $R(\text{Pat})$, comparando una nueva lista de picos calculada a partir de la integral de convolución de la densidad electrónica y la generada inicialmente.

Métodos directos: Los programas basados en este tipo de métodos (que se describe en el APÉNDICE 1A) escogen, para generar las fases un conjunto óptimo de reflexiones con amplitudes más fuertes, porque, como demostró X. Solans en 1980, existe un número óptimo de reflexiones para el que la varianza $\alpha(\mathbf{H}^2)$ es máxima. Entonces se construye el conjunto inicial de fases de partida:

- 1º) Las fases necesarias para la fijación del origen, deben corresponder a reflexiones linealmente independientes. Se les asigna una fase *a priori* y se define el parámetro α_{est} , pues no sirven índices que dependan del conocimiento del resto de fases. Luego, comienza un proceso iterativo de eliminación de reflexiones hasta encontrar el conjunto más óptimo de fases para definirlo:
- 2º) Se aplican relaciones entre fases correspondientes a los vectores conectados por operaciones de simetría, proporcionando nuevas relaciones, propias del grupo espacial, de donde se pueden obtener fases de alta probabilidad, denominado conjunto de fases conocidas.
- 3º) Un último conjunto de fases, a las que se les asigna *a priori* aleatoriamente múltiples fases (métodos de multisolución). Para evitar el examen detallado de las diferentes soluciones, generadas a partir de cada uno de los conjuntos de fases variables, el programa provee de dos figuras de mérito diferentes:

$$R_{\alpha} = \sum_H w [(\alpha(\mathbf{H}) - \alpha_{\text{est}})]^2 / \sum_H w [\alpha_{\text{est}}]^2, \quad w = 1/(\alpha_{\text{est}} + 5),$$

NQUAL (función de las amplitudes \mathbf{E} de los tripletes y cuartetos negativos escogidos).

La figura combinada $CFOM = R_{\alpha} + [(0 \text{ o } (NQUAL - wn))]^2$, donde wn es una constante que depende de la estructura, es la que definitivamente define la mejor solución. Finalmente el programa realiza el proceso de extensión y refinamiento que consiste en calcular nuevas fases, partiendo de la mejor solución, utilizando la fórmula de la tangente (a la que se le pueden añadir factores de peso atenuándose el efecto de las fases calculadas con menor probabilidad). En todo el proceso de refinamiento se mantienen constantes las fases que fijan el origen y las fases conocidas.

5. Elegido el conjunto de fases más probable por cualquiera de ambos métodos, el programa calcula una síntesis de Fourier utilizando como coeficientes los factores de estructura normalizados y las fases determinadas: $\rho'(\mathbf{r}) = \sum_H E^2(\mathbf{H}) \exp(i\phi(\mathbf{H})) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r})$. Este mapa-E debe presentar máximos en los mismos puntos que $\rho(\mathbf{r})$, por tanto, podremos conseguir un modelo estructural parcial o completo. El programa define un índice RE, cuyo valor es indicativo de si la estructura está bien resuelta.
6. También el SHELXS86 está preparado para realizar sucesivas síntesis de Fourier y mejorar la solución estructural. Consiste en efectuar síntesis de Fourier con los módulos de los factores de estructura observados a los que se les asigna la fase calculada a partir de las coordenadas de que se dispone, utilizando un valor de pesado $w_H = 1/(F_o(\mathbf{H}) - F_c(\mathbf{H}))$, para asegurar la convergencia.

2.4.3 Afinamiento de estructuras

Aunque el afinamiento por síntesis sucesivas es recomendable en las primeras etapas, no nos permite llegar a un total ajuste, ya que los únicos parámetros que varían son las coordenadas de los átomos, otros parámetros como la agitación térmica, factor de ocupación y factor de escala no se afinan, entonces, siempre se recurre al afinamiento por mínimos cuadrados para dar la solución final. Basta disponer de datos de la celda y la longitud de onda, simetrías del grupo espacial, símbolos de los átomos involucrados, valores precisos de las coordenadas atómicas y comenzando con factores térmicos de temperatura isotrópicos individuales, además de los factores de ocupación asociados a las soluciones sólidas y a las posiciones especiales:

SHELXL93: Programa para el afinamiento de estructuras G.M. Sheldrick, Universidad de Göttingen, RFA (1993)

El proceso de afinamiento consiste en encontrar el mínimo valor de la función:

$$S = \sum_H w_H (F_o^2(\mathbf{H}) - F_c^2(\mathbf{H}))^2$$

por el procedimiento clásico del ajuste por mínimos cuadrados, siendo $F_c(\mathbf{H}) = K E F'_c(\mathbf{H})$. El programa calcula un factor global de temperatura para dar el valor inicial al coeficiente de agitación térmica. K es el factor de escala, w_H un factor de peso:

$$w_H = 1/[\sigma^2(F_o(\mathbf{H})^2) + (q \cdot P)^2 + q' \cdot P],$$

$P = (\text{Máximo}(F_o(\mathbf{H})^2, 0) + 2F_c(\mathbf{H})^2)/3$ (en contraste con el esquema utilizado por la versión anterior en el que $P = F_o^2$) siendo q y q' parámetros ajustables. E el coeficiente de extinción:

$$E = \left[1 + 0,001 \cdot s \cdot F_c^2(\mathbf{H}) \frac{\lambda^3}{\text{sen}2\theta^{1/4}} \right],$$

siendo s un parámetro ajustable. $F_c(\mathbf{H})$ el factor de estructura calculado en función de las coordenadas atómicas y parámetros térmicos.

La forma más simple de ejecutar el SHELXL93 es iniciar el proceso partiendo de $K=1$ y dejar w y E sin afinar en los primeros ciclos, cuyo número deberá ser prefijado. Más adelante, el programa sugiere un peso (valores de q y q') y la posibilidad de corregir la extinción secundaria (valor de s), después del análisis de la varianza, para utilizarlos en los siguientes refinamientos. El resto de parámetros, coordenadas y factores isotrópicos (o factores anisotrópicos) de temperatura, también se afinarán para calcular las amplitudes $F_c(\mathbf{H})$ más óptimas.

Muchos grupos espaciales permiten eliminar parámetros que pueden ser expresados como condiciones matemáticas exactas incluso en función de otros parámetros. Entre las ligaduras habituales se encuentran las posiciones especiales y los parámetros térmicos, de los átomos en tales posiciones, que el programa actualmente prefija. En algunas soluciones sólidas fijamos las coordenadas y parámetros, como ya mencionaremos en cada caso particular.

El SHELXL93 también lee los $F_o^2(\mathbf{H})$, directamente del fichero de reflexiones que proporciona el difractor, con la ventaja sobre otros programas que trabajan con valores de $F(\mathbf{H})$, en los que se eliminan los valores negativos. También realiza la reducción de datos como el SHELXS86, para eliminar reflexiones inconsistentes con el grupo espacial y remezclar reflexiones equivalentes por simetrías. Además calcula los índices que indican la consistencia con el grupo espacial R_{int} y R_{sig} definidos para $F^2(\mathbf{H})$.

El procedimiento general del ajuste por mínimos cuadrados consistiría en determinar el mínimo de la función S , por tanto, su derivada respecto a los p parámetros x_1, x_2, \dots, x_p , necesarios para calcular $F_c(\mathbf{H})$, debe ser cero. Entonces, las p ecuaciones para pequeños cambios Δx_i de los parámetros x_i serán de la forma: $\sum_i^p b_{ij} \Delta x_i = d_j$ ($j=1, 2, \dots, p$), donde:

$$b_{ij} = \sum_H w (\partial^2 F_c(\mathbf{H}) / \partial p_i \partial p_j) \quad \text{y} \quad d_j = \sum_H w [\partial F_c(\mathbf{H}) / \partial p_j].$$

Resolver el sistema implica invertir la matriz simétrica \mathbf{B} de los coeficientes b_{ij} , y el nivel de complejidad del problema depende del número de parámetros a minimizar. Cada parámetro solución $x_i + \Delta x_i$ tendrá asociada una varianza $\sigma_{ii} = b_{ii}^{-1} / (n-p)$, donde b_{ii}^{-1} es el i -ésimo elemento de la matriz de covarianza \mathbf{B}^{-1} . Además, proporciona los coeficientes de correlación definidos a partir de los elementos fuera de la diagonal como: $c_{ij} = b_{ij} / (b_{ii} b_{jj})^{1/2}$. También calcula para cada ciclo los cocientes $\Delta x_i / \sigma_{ii}$, muy útiles para evaluar la convergencia de los parámetros. El SHELXL-93, permite realizar

restricciones a los parámetros, es decir, condiciones adicionales no exactas asociadas con una desviación estándar específica σ_e , con ventajas sobre versiones anteriores. Se aplican de forma que el funcional que se afina será:

$$S' = S + \sum_k^m w_k (y_{ek} - y_k)^2,$$

donde y_k es la función que describe la restricción k-ésima e y_{ek} es valor estándar u óptimo, $w_k = 1/\sigma_{ek}$. Como veremos en los siguientes capítulos, utilizaremos algunas de estas restricciones. En el último ciclo del refinamiento se define el parámetro x de estructura absoluta o de quiralidad, de modo que se calcula el siguiente factor de estructura:

$$F_x(\mathbf{H}) = F_c^2(-\mathbf{H}) + (1-x)F_c^2(\mathbf{H}),$$

interesante para analizar la quiralidad de estructuras no centrosimétricas, así, cuando x tiende a cero el modelo elegido es correcto. Nosotros, además, le dimos otra interesante utilidad:

“detectar si tenemos cristales formados por *monodominios* o *polidominios*”

Para evaluar la exactitud del ajuste se definen los siguientes índices de acuerdo, cuyos valores se discutirán en cada estructura:

- $wR2 = [\sum_H [w_H (F_o^2(\mathbf{H}) - F_c^2(\mathbf{H}))^2] / \sum_H [w_H (F_o^2(\mathbf{H}))^2]]^{1/2}$
- $R1 = \sum_H (F_o(\mathbf{H}) - F_c(\mathbf{H})) / \sum F_o(\mathbf{H})$
- $GooF = [\sum_H [w_H (F_o^2(\mathbf{H}) - F_c^2(\mathbf{H}))^2] / (n-p)]^{1/2}$
- $RGooF = [\sum_H [w_H (F_o^2(\mathbf{H}) - F_c^2(\mathbf{H}))^2] + \sum_k [w_{ek} (y_{ek} - y_k)^2] / (n-p+m)]^{1/2}$

A continuación se analiza la varianza por grupos de reflexiones según el tipo de reflexión o de resolución (Å). Es interesante porque muchas veces es necesario omitir reflexiones fuera de un rango especificado en Å. También se pueden observar si las reflexiones de bajo ángulo (mayor resolución) están afectadas de extinción secundaria, de modo que F_o es sistemáticamente menor que F_c , aunque el programa suele avisar. Además aparece una lista con las reflexiones que sufren mayor desacuerdo, para que el usuario las pueda omitir.

Después de presentar los resultados anteriores y las tablas de coordenadas y de enlaces, el programa realiza el cálculo sobre la unidad asimétrica, promediando sobre cada punto de la cuadrícula en que se define la densidad electrónica, mediante síntesis de Fourier. Sin embargo, es más común calcular la densidad residual realizando síntesis de diferencias de Fourier:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_H (F_o(\mathbf{H}) - F_c(\mathbf{H})) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r} + i\varphi_c(\mathbf{H})),$$

cuyos coeficientes son las diferencias entre los valores observados y los calculados. Esta función posee distintos significados según la procedencia de la información:

- 1°) Si deriva de parte de los átomos de la estructura que no han sido abstraídos, aparecen máximos en cuyas coordenadas deben incluirse nuevos átomos. Normalmente los átomos de hidrógeno se introducen en esta etapa, cuando es

difícil establecer criterios geométricos a partir de ligaduras o restricciones para localizarlos.

2°) Cuando hay errores en la posición de los átomos se detectan mínimos negativos de densidad electrónica.

) Si los parámetros térmicos son muy isotrópicos aparecerían mínimos positivos y negativos, dando cuenta de mayor anisotropía. Finalmente el programa presenta los valores $\Delta\rho_{\max}(e/\text{\AA}^3)$ y $\Delta\rho_{\min}(e/\text{\AA}^3)$, que ayudan a corroborar la exactitud del modelo estructural prefijado.

2.4.4 Otros cálculos con los resultados del afinamiento

Cálculos geométricos: A partir de los parámetros estructurales analizamos independientemente la geometría de los aniones y de los cationes con los resultados del programa PARST95:

PARST95: Preparación de tablas y cálculos geométricos generales de modelos estructurales. *M. Nardelli. Universidad de Parma, Italia. (1995)*

- Grupos BX_4^{-2} e iones tartrato. El programa calcula distancias de enlace y ángulos de enlace intermoleculares incluso corregidos por diferentes modelos asociados al movimiento térmico de los átomos. Nosotros evaluamos la deformación de los tetraedros y los tartratos en las estructuras y deducimos el ángulo de giro $\theta = \arctan(\Delta y / \Delta x)$ de los tetraedros a distinta temperatura y diferente composición. Elegimos un tetraedro de referencia (el que menos haya girado respecto de los eje **a** y **b**) y consideramos que las longitudes de enlace promedio no varían significativamente, entonces, calculamos el promedio del decrecimiento Δ de las componentes (x e y) de los enlaces B-X respecto de los valores de referencia, tomando la diferencia entre las coordenadas ortogonales de ambos tipos de átomos.
- Cationes A^+ . El programa calcula los ejes principales de los elipsoides térmicos de todos los átomos. En particular, lo utilizamos para detectar desplazamientos inusuales de los metales alcalinos a lo largo de alguno de los ejes de simetría. En el caso de los iones de amonio observamos, en cambio, si existe deformación en alguna dirección determinada.

De los contactos intramoleculares determinados por el *PARST*, escogemos los que corresponden a los poliedros de coordinación y evaluamos la evolución de las longitudes de enlace con la temperatura, para distinguir la contracción y dilatación asociadas a tales cambios de un comportamiento menos frecuente, asociado a las rotaciones de los grupos aniónicos. Además, promediamos las longitudes de estas distancias alrededor de cada catión, llevando la suma sobre el número de coordinación que se le asigne y estimamos la dispersión de enlaces como la diferencia $\Delta d = d_{\max} - d_{\min}$ entre la máxima y mínima distancia A...X. Cuando los contactos son a través de puentes de Hidrógeno se seguía el mismo procedimiento y el programa nos proporcionaba qué átomos H estaban implicados en cada caso.

Además, el *PARST* corrige la geometría de los puentes de Hidrógeno, teniendo en cuenta que la localización del “centroide” de la densidad electrónica de los átomos de H, que aparece para los rayos X demasiado cerca del átomo dador, por tanto, esta distancia se fija. En particular para el ion amonio vale 1,030 Å y como la distancia N...X sigue teniendo el valor experimental, alejando el Nitrógeno del Hidrógeno en la misma dirección del enlace, disminuirá ligeramente tanto la distancia H...X como el ángulo de enlace N-H...X (Taylor y Kennard 1982).

Análisis del movimiento térmico de grupos rígidos: También, conocidas las coordenadas atómicas y parámetros térmicos, pero indicando cuál es el grupo rígido considerado; para nosotros eran los tetraedros BX_4^{-2} y los grupos tartrato:

EKRT: Programa para el análisis del movimiento rígido de moléculas y fragmentos. B. M. Craven, X. He y H. P. Weber. Universidad de Pittsburg, USA (1992)

El programa calcula los momentos de inercia y cosenos directores de los ejes de inercia que utilizamos para determinar los giros de los tetraedros, si no se deforman estos ángulos θ coinciden prácticamente con los obtenidos según el cálculo anterior. Además, realiza el cómputo de las matrices **T**, **L** y **S** en función de los parámetros térmicos U_{ij} , al minimizar la función $\sum_{n,i,j} w_n (DU_{ij})_n^2$ donde DU_{ij} es la diferencia entre los parámetros térmicos observados y calculados, y $w_n = 1/s^2(U_n)$, siendo s^2 la varianza media de valores observados del átomo n ésimo. Habrán $6n$ ecuaciones (n =número de átomos de la molécula rígida) y 21 incógnitas (que se reducirán a m variables independientes), con las siguientes ligaduras geométricas (Schomaker y Trueblood, 1978): 1º) Las tres matrices deben tener la simetría que impone el grupo puntual. 2º) La traza de la matriz **S** debe ser 0 para resolver la indeterminación del sistema de ecuaciones, el programa fija el elemento S_{33} , tal restricción no está afectada por las traslaciones y rotaciones del sistema de coordenadas y se utiliza en todo el curso del análisis. El *EKRT* evalúa la exactitud de los resultados calculando dos índices habituales en este tipo de ajustes:

$$\text{Factor } R = \frac{\sum_{ij} |\Delta U_{ij}|}{\sum_{ij} |U_{ij}|} \quad \text{Bondad del ajuste, } \chi = \sqrt{\frac{\sum_{ij} \left(\frac{\Delta U_{ij}}{\sigma}\right)^2}{(m-n)}}$$

También corrige las longitudes de enlace haciendo un promedio de las distribuciones térmicas entre átomos enlazados, teniendo en cuenta la correlación entre ellos por culpa del movimiento rígido. Pero esta corrección, aunque la examinaremos, no la solemos considerar, salvo que debamos comparar datos bibliográficos modificados por ella.

Con estos resultados determinamos las frecuencias de libración asociadas a cada eje de inercia del tetraedro con momento I_i (gcm^2) y amplitud de libración L_i (rad^2), para $i=1,2,3$, a partir de la expresión:

$$n_i^2 (\text{cm}^{-1}) = kc^2 T / (4p^2 I_i L_i),$$

siendo $k=1,3805 \cdot 10^{-16}$ erg/K la constante de Boltzman, $c=2,9979 \cdot 10^{10}$ cm/sg la velocidad de la luz en el vacío y T la temperatura en K. Comparando el valor de estas

frecuencias a distintas temperaturas y en diferentes compuestos pudimos investigar las causas que favorecían las transiciones de fase estructural.

Cálculo de valencias de enlace y suma de valencias de enlace: Principalmente se realizan en compuestos donde se pueden distinguir poliedros de coordinación. En nuestro caso, tales poliedros, se forman en torno a los átomos A rodeados de átomos X y en la sal de Rochelle entorno a los cationes de potasio y sodio coordinados con átomos de oxígeno:

BOND: Versión revisada del mismo programa que calcula distancias interatómicas y ángulos de enlace, al que se le han añadido rutinas que realizan análisis de las valencias de enlace. Juan Rodríguez-Carvajal (1996b).

Se distinguen los enlaces de coordinación al introducirse la suma de radios iónicos de los átomos en juego, añadiendo un factor de tolerancia e inmediatamente se obtiene el número de coordinación. Calcula la distancia promedio en cada poliedro y la desviación de cada enlace respecto de éste. Aplica dos modos de realizar el cómputo de las valencias de enlace según la ecuación exponencial o con la ecuación potencial, como describimos en el capítulo anterior. Finalmente se definen los siguientes índices de inestabilidad, a partir de las valencias de enlace s_{ij} entre los átomos i, j y la valencia asociada al átomo i, V_i :

- *Desviación respecto a la primera regla*, “suma de valencias”: $r_1 = \sum_j s_{ij} - V_i$
- *Desviación relativa*: $D_1 = 100 |r_1| / V_i$
- *Índice de inestabilidad global*: $R_1 = \sqrt{\langle r_1 \rangle}$ que corresponde al índice de discrepancia en la Teoría de Brown.
- *Desviación respecto de la segunda regla*, “suma de valencia igual”: $r_2 = \langle \sum_j (s_{ij} - \langle s_{ij} \rangle) \rangle$, que equivale a la suma alrededor de un circuito cerrado de enlaces anión-catión.

El programa no está preparado para estimar valencias de enlace cuando los contactos son a través de puentes de Hidrógeno. Resolvimos este inconveniente acudiendo a la curva empírica de valencias de enlace obtenida por Brown en 1985, para distancias H...X con X=O, F, N y añadiendo una rutina que trabaja con los datos de esta curva. Observamos que no convenía buscar valencias de enlace con distancias experimentales, por tanto, siempre introducíamos las distancias H...X corregidas por el programa *PARST* y así, diagnosticábamos los poliedros de coordinación asociados a los iones de amonio.

Otros programas utilizados para cálculos geométricos y la realización de dibujos de moléculas aisladas y empaquetamientos cristalinos fueron:

XANADU: Programa para cálculos geométricos de estructuras cristalinas y movimiento de moléculas rígidas. G.M. Sheldrik. Universidad de Cambridge, Reino Unido (1976).

TRACER. Programa para la reducción de celdillas. S.L. Lawton. Ames Laboratory, E.E.U.U. (1984)

PLUTO: Programa para dibujar estructuras moleculares y cristalinas. W.D.S Motherwel, W. Clegg. Universidad de Cambridge, Reino Unido. (1978)

ORTEPII: Programa gráfico que genera dibujos estructurales con los datos de los elipsoides térmicos. C. K. Johnson. Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory Tennessee, USA. (1976).

STRUPLO: Generación de dibujos estructurales a través de representaciones poliédricas. R.X. Fischer. Mineralogisches Institut der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg, RFA, (1980).

2.5 EFECTOS ESTÉRICOS EN COMPUESTOS A_2BX_4

2.5.1 Modelo de Valencia de Enlace para la predicción de estructuras con fórmula A_2BX_4

La estructura de un gran número de compuestos inorgánicos se pueden predecir sólo conociendo su fórmula química y considerando que adopta la simetría más alta compatible con las restricciones que imponen los enlaces químicos. El procedimiento, que lleva implícito el modelo de las valencias de enlace, se divide en tres partes:

Determinación de la red de enlaces y de la matriz de conectividad:

Se construye un grafo disponiendo de todos los átomos contenidos en la fórmula química, formando enlaces según las correspondientes fuerzas de ácidos o bases de Lewis en orden decreciente. El problema se simplifica muchísimo si sólo hay un tipo de catión y un tipo de anión, los entornos de los átomos son regulares y el número total de enlaces no es demasiado grande (Brown 1996). En el caso de los compuestos tipo A_2BX_4 , resulta complicado elaborar el grafo adecuado, pero podemos justificar algunas de las características estructurales que aparecen en la práctica. La formación de los grupos BX_4^{-2} es inminente, todos los átomos X estarán firmemente enlazados al átomo central con fuerza de ácido de Lewis: 1º) Enlaces Be-F, $s=0,5$ u.v. (Brown 1985). 2º) Enlaces S-O y Se-O, $s=1,62$ u.v. y $s=1,8$ u.v., respectivamente (O'Keeffe y Brese 1992). Cada átomo X necesitará aproximadamente 0,5 u.v. que deben proporcionarles los cationes A, por tanto, teniendo en cuenta su acidez de Lewis ($K=0,13$, $Rb=0,10$, $Cs=0,08$ u.v, Brown 1981), podremos determinar su coordinación según el tipo de aniones en juego. Cuando el número de coordinación de los átomos X es n, las fuerzas de enlace a tal átomo serán $0,5/(n-1)$ u.v.. En los compuestos estudiados, el mejor acuerdo sería para $n=4$ ó 5 y el catión A estaría coordinado con 8 ó más bien 10 átomos X; veremos, sin embargo que los dos átomos A no son simétricamente equivalentes uno tendrá coordinación 9 y el otro 11.

Determinación de la celdilla unidad y del grupo espacial:

En general, si en los grafos aparece más de un enlace entre los mismos dos átomos, significa que la estructura está infinitamente conectada definiéndose una o más traslaciones en la red. En los casos más favorables, alguno de los átomos podrá

tener varias conectividades idénticas, es decir, gráficamente equivalentes y sería suficiente para determinar la celdilla unidad y el grupo espacial (en grupos cúbicos tetragonales y trigonales de compuestos iónicos sencillos la estructura se puede predecir, Brown en 1996). Cuando no se consigue, se busca el mejor empaquetamiento a partir del tamaño de las esferas dado por los radios iónicos tabulados por Shannon (1978) y las simetrías deducidas del grafo. El grado de empaquetamiento en los compuestos A_2BX_4 se calcula entre 0,4 y 0,5 (Philips en 1974), lejos de un empaquetamiento hexagonal compacto.

Extensión de la estructura en tres dimensiones:

Una vez se tienen todos los átomos de la celdilla se refinan por mínimos cuadrados de modo que se cumplan las leyes de red: “regla de la suma de valencias” y “regla de la valencia igual”. Los átomos que queden por localizar pueden resolverse con un mapa de suma de valencias. En la mayoría de los casos, las distancias de enlace no proporcionan suficientes ligaduras para determinar los parámetros de celda y las coordenadas atómicas, y son necesarias distancias no enlazantes o ángulos de enlace para calcularlos. Se han propuesto varias soluciones: 1º) minimizar su repulsión electrostática mediante métodos de “simulated annealing” (Pannetier, et al, 1990). 2º) Incluyendo, además de las ecuaciones de red, una función de repulsión de corto alcance (O’Keeffe, 1989). En ambos casos, la información explícita a cerca de las distorsiones estéricas se pierde porque la geometría de enlaces está obligada a ocupar el espacio tridimensional. Cuando el número de parámetros libres del modelo es menor que el número de ligaduras observadas, será necesario explorar los diferentes caminos por los que los enlaces pueden debilitarse dando lugar a disposiciones menos simétricas pero más estables (Brown, 1992).

El uso del método de Brown no nos permitió predecir las estructuras de nuestros compuestos, el motivo fue estas cumplen las condiciones más desfavorables para que pueda ser utilizado. A fin de poder hacer una descripción simple de las estructuras del tipo A_2BX_4 , discutir porqué falla el método de Brown y para poder encontrar aquellos parámetros estructurales que están correlacionados con el comportamiento al variar la temperatura, efectuamos la siguiente modelización.

2.5.2 Modelización de estructuras A_2BX_4

Fase hexagonal $P6_3/mmc$:

La estructura de mayor simetría que presenta esta familia de compuestos es la hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$ (fase I del Na_2SO_4 , Rasmunnsen *et al* en 1996 y la fase α del K_2SO_4 , Arnold *et al* en 1981). Las características de esta estructura son el empaquetamiento hexagonal de los tetraedros BX_4 formándose dos tipos de cavidades diferentes para los cationes A, una primera con forma de bipirámide trigonal (rodeada por 5 aniones) y la segunda con forma de octaedro regular (rodeada por 6 aniones). Dos aspectos sugieren la posibilidad de que existan transiciones de fase: 1º) La variación de las distancias entre los tetraedros en función del contraíón, muestra que el empaquetamiento no es totalmente compacto. 2º) La cavidad octaédrica es

simétrica, mientras que en la bipiramidal es diferente la distancia apical de la ecuatorial. Notamos que empaquetamientos poco compactos favorecen que no se cumpla la primera regla del modelo de valencias de enlace, mientras que la distorsión en las cavidades favorece que no se cumpla la segunda regla. El problema surge porque no siempre ambas reglas son compatibles, como expondremos a continuación.

Para su mejor descripción, conviene transformar la red hexagonal a su equivalente red rómbica en el grupo que denominaremos $A6_3/mam$ con las siguientes relaciones vectoriales, siendo $\mathbf{b}_R = \mathbf{c}_R \sqrt{3}$:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_R &= \mathbf{c}_H \\ \mathbf{b}_R &= \mathbf{b}_H - \mathbf{a}_H \\ \mathbf{c}_R &= -(\mathbf{a}_H + \mathbf{b}_H)\end{aligned}$$

Según esta nueva relación se observa que el parámetro \mathbf{a} es el doble de la distancia A...B (apical) de la cavidad bipirámide trigonal y que el parámetro \mathbf{b} es el triple de la distancia A...B (ecuatorial) de la misma. Por ello, la relación a/b nos proporcionará información sobre la simetría de esta cavidad, siendo completamente simétrica cuando $a/b=2/3$, en contraste con la relación para empaquetamientos compactos que es $a/b=2\sqrt{2}/3$; generalmente los valores que presentan los diferentes compuestos oscilarán entre estas dos cantidades. Mientras que la relación c/a nos dará información sobre la diferencia entre las distancias A...B (apical) y A...B (octaédrica), cuando son iguales $c/a=\sqrt{3}/2\sqrt{2}$, compatible con un empaquetamiento hexagonal compacto.

La asimetría de las distancias de coordinación y la falta de una disposición más compacta nos sugiere las posibles modificaciones en la estructura hexagonal que siguen a continuación:

- Contraer la cavidad octaédrica y dilatar la de tipo bipirámide trigonal para igualarlas no producirá variación en la simetría consiguiéndose un empaquetamiento más compacto.
- El desplazamiento del catión del centro de la cavidad bipiramidal hacia el centro de alguno de los dos tetraedros implicaría dejar algún tetraedro vacío cambiando la covalencia de las interacciones, perdiéndose el centro de simetría y quedando el grupo espacial $P6_3am$. Ello es posible cuando los cationes son pequeños, un ejemplo con estas características ocurre en el LiKSO_4 (Shultz *et al* en 1985 y (Bhakay-Tamhane *et al*, 1984).
- La reordenación de los tetraedros provocando la pérdida del eje 6_3 transformándose, como primera simetría, al grupo espacial $Amam$ o dos subgrupos del anterior $Pbnm$ y $Pnam$. El primer caso es el que sigue la fase II del Na_2SO_4 con $a/b > c/a$ (Rassmusen *et al*, 1996) y en el segundo caso es la fase β del K_2SO_4 con $a/b < c/a$ (McGinnety, 1972). Ambas posibilidades se diferencian precisamente en que sea \mathbf{c} o \mathbf{b} , respectivamente, el parámetro que incrementa al romperse la

simetría hexagonal, de modo que en el primer grupo tenemos empaquetamientos más compactos aunque con cavidades bipiramidales más asimétricas, esto es posible cuando los cationes son más pequeños.

Aunque el estudio de los diferentes grupos espaciales en los que degenera la fase hexagonal es de sumo interés (trabajos aún no publicados de X. Solans y sus colaboradores en la Universidad de Barcelona), nos centraremos particularmente en la descripción de la fase rómbica con grupo *Pnam* del que derivan nuevas fases menos simétricas al disminuir la temperatura.

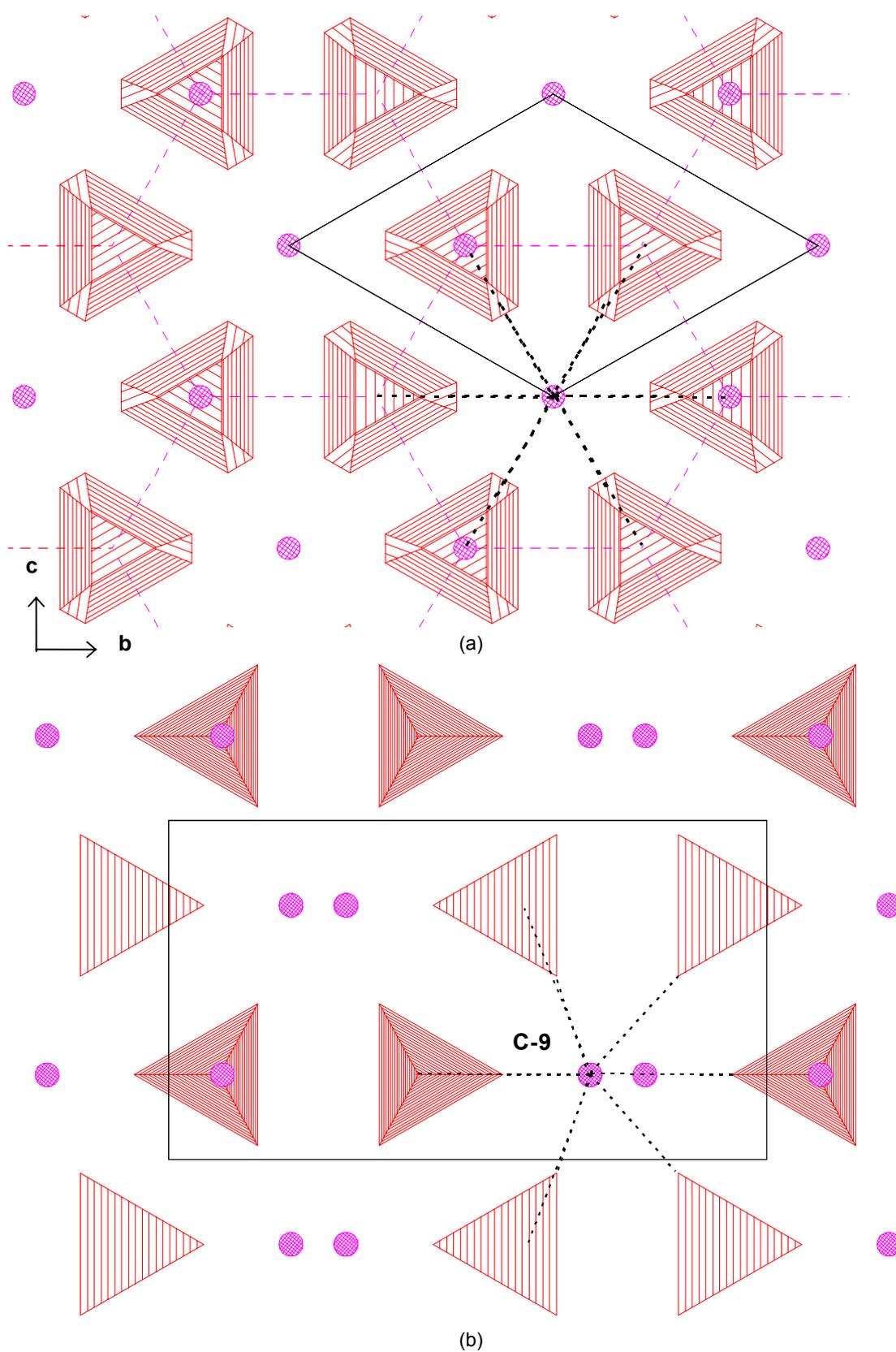


Figura 2.2. Proyecciones sobre el plano (100) de estructura A_2BX_4 , a) en la fase hexagonal y b) en la fase rómbica. También se indica la coordinación de los cationes situados en la cavidad octaédrica, teniendo en cuenta en a) que se trata de una estructura desordenada.

Fase rómbica $Pnam$:

En la transición desde la fase α - K_2SO_4 (en la que ambos iones potasio se coordinan con doce oxígenos desordenados proporcionando una suma de valencias por encima de la unidad) a la fase β - K_2SO_4 por una reorientación de los tetraedros, se distinguen las siguientes modificaciones de la estructura:

- Un incremento Δ del parámetro **b** (Figuras 2.2a y b), al desplazarse en esa dirección, pero con sentidos opuestos según el plano (100), tanto los tetraedros como ambos cationes. En particular, se observa claramente cómo, en este proceso, el catión de la cavidad octaédrica pierde tres contactos quedando coordinado a 9 átomos X (lo denominaremos catión C-9). Entonces, podemos estimar que Δ corresponde a la diferencia entre las longitudes de enlace involucradas en el cambio de coordinación:

$$\Delta = d_{12}(A...X) - d_9(A...X) = 0,37(\ln(1/9) - \ln(1/12)) = 0,106(5)\text{Å},$$

cantidad que permanecerá constante aunque cambie el tipo de átomo A o X.

- Los parámetros **a** y **c** no se modifican, pero se observa (Figura 2.3a y b) que la reorientación de los tetraedros dirige dos enlaces (un contacto A...X y un enlace B-X) paralelamente al eje **a** y los cationes situados en la cavidad del tipo bipirámide trigonal pierden un átomo de coordinación pasando a tener 11 átomos X más cercanos (lo denominaremos catión C-11). Ahora se pueden describir los parámetros de celda **a** y **c** en virtud de las distancias de enlace B-X y A...X, distinguiendo entre el tipo de átomo implicado y el número de coordinación n (para el tetraedro $n=4$, aunque en la fase hexagonal disminuye porque los tetraedros desordenados comparten oxígenos y para los cationes $n=9,10$ ó 11 y 12 , según el tipo de cavidad y la fase). En función del modelo de valencias de enlace:

$$a \cong 2d_n(A...X) + d_n(B-X)$$

$$c \cong 2d_n(A...X) \cong 4d_n(B-X)$$

$$b = c\sqrt{3} + \Delta$$

La relación a/c nos proporciona aproximadamente una dependencia lineal respecto al cociente $d_n(A...X)/d_n(B...X)$, resultado conseguido por Fàbry y Pérez-Mato en 1994 pero respecto de la relación entre radios iónicos. Por ello, nos encontramos que el cociente a/b no sólo viene condicionado por el tamaño de los iones sino también, como venimos argumentando, nos indica del grado de empaquetamiento siendo este mayor cuanto más parecidos sean estos radios.

El siguiente paso consistirá en revisar las estructuras de diferentes familias, en los capítulos 3, 4 y 5, detectando dónde está la inestabilidad al observar enlaces más o menos débiles según el tipo de átomo involucrado. Acudiremos a un análisis más exhaustivo que nos proporcionarán los mapas de valencia de enlace para poder deducir los posibles mecanismos de transición.

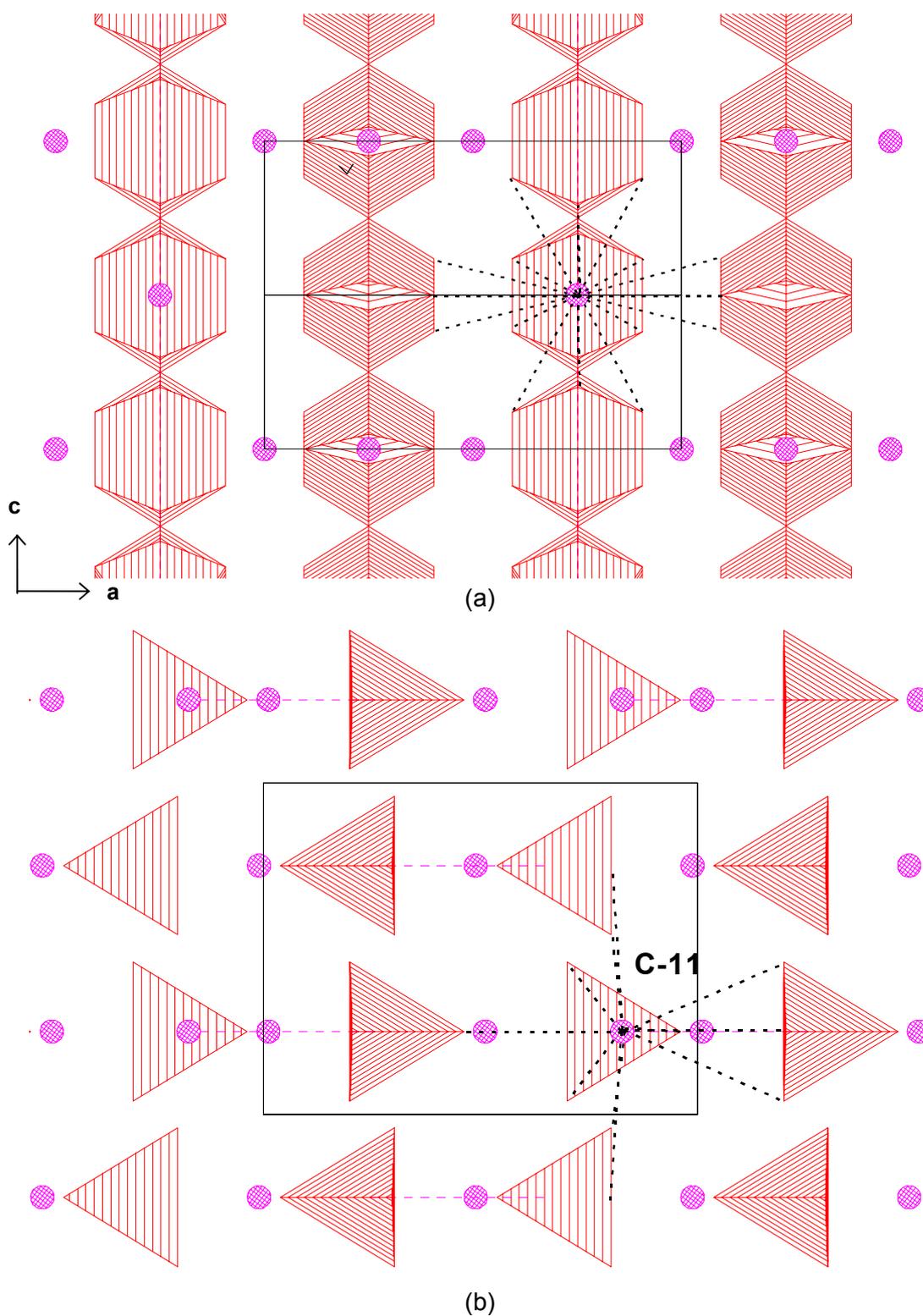


Figura 2.3. Proyección sobre el plano (010) de estructuras del tipo A_2BX_4 en: a) fase hexagonal y b) fase rómbica. También se señalan los contactos del catión situado en la cavidad del tipo bipirámide trigonal, teniendo en cuenta que en la fase hexagonal los átomos X están desordenados.

2.5.3 Mapas de Suma de Valencia de Enlace

Esta técnica fue desarrollada por Walterson en 1978 para localizar átomos de Li, calculando la suma de valencia que tendría dicho átomo en cualquier punto del cristal. Toda posición donde este valor fuera de 1,0 unidades de valencia, correspondería a una ubicación favorable. Valores muy grandes indicarían una posible proximidad de otros átomos y valores demasiado pequeños informan sobre enlaces demasiado largos. Entonces, moviendo el átomo de Li sistemáticamente a través de todos los puntos del cristal, se consigue el mapa de la suma de valencias que revela los posibles sitios óptimos para el Li. El efecto resultante es la simulación de una especie de mapa de densidad electrónica alrededor de aquellos átomos que se hayan introducido formando una estructura prefijada. En general, para buscar un determinado tipo de átomo, tal mapa revelaría las cavidades no ocupadas en la estructura, incluyendo posibles caminos a lo largo de los cuales los átomos podrían difundirse, lo cual es particularmente útil para encontrar posiciones de átomos intersticiales, siendo una buena herramienta en la investigación de propiedades de transporte (Brown, 1992).

Nos servimos de estas ideas para analizar la influencia de la estereoquímica de cationes: $A=K^+$, Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ y NH_4^+ pertenecientes a compuestos del tipo A_2BX_4 . En la actualidad no existen rutinas generales que realicen este tipo de mapas, por tanto, tuvimos que desarrollar rutinas propias que distinguían a los cationes monoatómicos de los iones amonio:

- Para los cationes monoatómicos calculábamos, en cada punto del cristal, la suma de valencia de enlace que se asocia a las distancias de todos los átomos $X=F,O$ más cercanos a tal punto. En la figura 2.4(a) se dibuja la curva azul $s=\exp((R_1-d)/0,37)$, para contactos $K...O$ con $R_1=2,13$ u.v (Brese y O'Keefe en 1991). Se observa el rápido incremento de la valencia de enlace cuando el átomo de potasio está muy cerca del de oxígeno. La consecuencia inmediata es que en los mapas calculados, los lugares ocupados por los átomos de tipo X son máximos muy agudos, sin embargo, las posibles posiciones para los átomos de tipo A serán cavidades más suaves cuyos mínimos deben estar en torno a 1 u.v.
- Cuando los iones son de amonio el cálculo es diferente, sustituimos la ecuación exponencial por una curva dividida en tres tramos que describimos a continuación y cuyo efecto se dibuja en la figura 2.4(b).

1º) La curva azul es empírica para distancias de enlace $N-H...O$. Como el hidrógeno proviene del ion amonio, a las distancia $H...O$ se le suma el valor fijo del enlace $N-H=1,030\text{Å}$ (eje horizontal). Sin embargo, se le asocia la valencia de enlace correspondiente al enlace $H...O$ encontrada en la curva empírica dada por Brown y Alternat en 1985 (eje vertical).

2º) La curva roja es la expresión exponencial de las valencias de enlace para distancias anión-anión: N...O con $R_1=1,8$ u.v (O'Keefe y Brese en 1992). Por tanto, consideramos que cuando las distancias son suficientemente grandes no existe interacción debida al puente de hidrógeno.

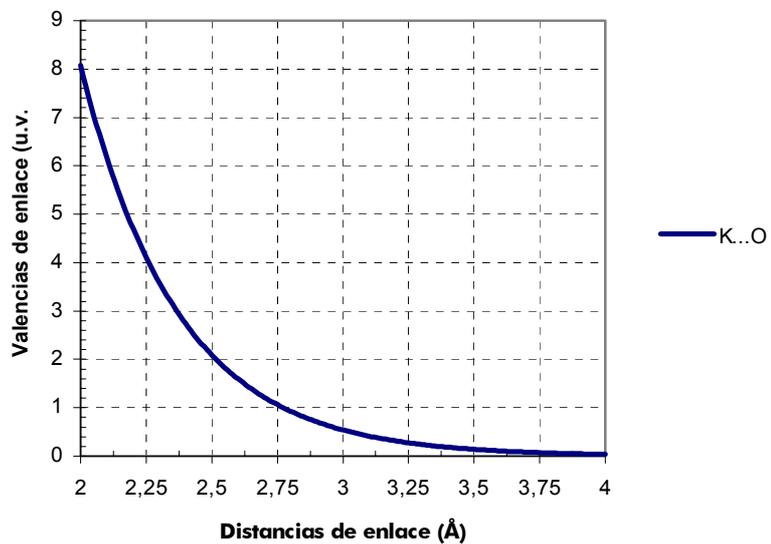
3º) La curva verde se refiere a la expresión exponencial para distancias H-O con $R_1=1,3$ (O'Keefe y Brese en 1991). Se aplica a distancias menores de aproximadamente $1,5 \text{ \AA}$ pero a la valencia de enlace habrá que sumarle el valor de la valencia de enlace correspondiente a distancia N-O= $1,5 \text{ \AA}$ dada por los mismos autores anteriores.

Con los puentes de Hidrógeno N-H...F obteníamos gráficas totalmente equivalentes. En los mapas realizados, aparecían picos muy agudos en las posiciones de los átomos de tipo X y cavidades con mínimos entre $0,8$ y $0,9$ u.v. en torno a las posibles posiciones de los átomos de Nitrógeno.

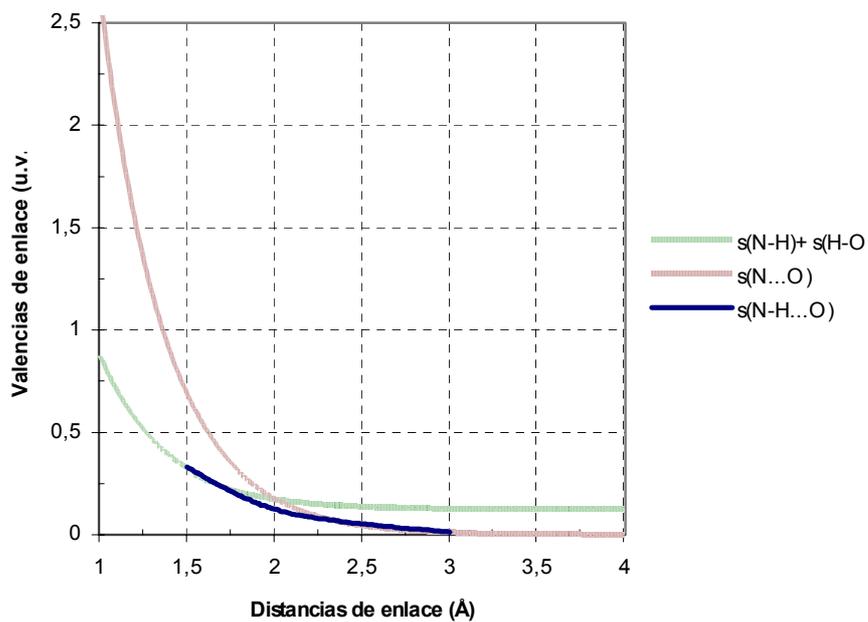
No obstante, la realización de estos mapas implica algunos inconvenientes que se deben resolver:

- No se introducen los átomos centrales B=Be, S, Se, de los grupos tetraédricos BX_4^- , cuya interacción con los átomos de tipo A la consideramos completamente apantallada por los vértices del tetraedro (átomos del tipo X). Podemos hacer desaparecer el átomo central si se asignan a cada vértice del tetraedro, ocupado por átomos de oxígeno, $-0,5$ u.v en lugar de -2 u.v, de tal forma que las $-1,5$ u.v restantes suman -6 u.v con las correspondientes de los otros tres átomos compensando las $+6$ u.v de los átomos S y Se. La descomposición de valencia de enlaces F-Be consiste en dividir las -1 u.v asociadas a cada átomo de Flúor en $-0,5$ que suman -2 u.v compensando la valencia del átomo de Berilio, mientras que el resto queda asignado, de nuevo al grupo tetraédrico, y el resultado es el mismo.
- No se tienen en cuenta las interacciones anión-anión, porque hemos introducido una configuración fija de aniones que son los átomos de flúor o de oxígeno. Como la estabilidad de una estructura la garantizan las dos leyes enunciadas por Brown en 1992, ambas leyes, que se enuncian considerando que cada átomo de un determinado signo está rodeado de átomos de signo contrario, enmascaran el problema de la repulsión de cargas del mismo signo.

En definitiva, en la teoría de Brown estos inconvenientes se “resuelven” al considerar que cualquier estructura se puede reducir a un grafo bipartito en el que cualquier átomo al que se le asigne una valencia positiva debe estar conectado a un átomo con valencia negativa.



(a)



(b)

Figura 2.4. (a) Valencias de enlace en contactos K...O. (b) Valencias de enlace en contactos N-H...O

3

TRANSICIÓN DE FASE DEL SULFATO DE AMONIO VÍA SOLUCIONES SÓLIDAS: $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$

3.1 PRESENTACIÓN Y ARGUMENTOS DE TRABAJO

3.1.1 Primeros datos y conjeturas sobre la transición

La existencia de anomalías eléctricas en el sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se conocen desde principios de siglo, pero la ferroelectricidad en este cristal no fue descubierta hasta 1956, año en que B. T. Matthias y J. P. Remeika encontraron que la temperatura de Curie era $T_c = -49,5^\circ\text{C}$. No obstante, son las investigaciones sobre medidas térmicas y dieléctricas llevadas a cabo por S. Hoshino, K. Vedam, Y. Okaya y R. Pepinski en 1958 las que todavía hoy se toman como referencia:

Entalpías y entropías de transición: $\Delta H = 0,93 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta S = 4,2 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$. ($T_c = 223\text{K}$)

Polarización espontánea: $P_s = 0,62 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ (213K)

Las fases paraeléctrica y ferroeléctrica son *ortorrómbicas* con parámetros de celdilla:

$a = 7,782 \pm 0,001 \text{ \AA}$ $b = 10,636 \pm 0,001 \text{ \AA}$ $c = 5,9937 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ($T = 293\text{K}$)

$a = 7,837 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $b = 10,616 \pm 0,010 \text{ \AA}$ $c = 5,967 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ($T = 193\text{K}$)

(siguiendo una designación axial en la que $b > a > c$)

y la simetría cambia del grupo espacial $Pnam$ a alta temperatura al $Pna2_1$ por debajo de T_c . La fase a temperatura ambiente es isoestructural a compuestos del grupo A_2BX_4 cuya estructura coincide con la fase β del $K_2\text{SO}_4$ (Mc Ginney, 1972), con la salvedad de que los cationes de amonio se sitúan en las dos posiciones especiales simétricamente no equivalentes correspondientes a los iones de potasio, adquiriendo la simetría m impuesta cristalográficamente. A baja temperatura desaparece el plano especular manteniéndose la simetría ortorrómbica, pero en esta nueva fase el eje c es polar, tal como también lo confirman las medidas dieléctricas. Los resultados de la difracción de neutrones a temperatura ambiente y a 183K de E. O. Schlemper y W. C. Hamilton en 1966 son las referencias más recurridas de la estructura cristalina en ambas fases, aunque existen datos más tempranos de difracción.

Básicamente son dos las teorías cuantitativas formuladas para explicar esta peculiar transición de fase:

- La teoría estadística modificada de transiciones *orden-desorden* dentro de la aproximación de campo molecular medio de D. E. O'Really y T. Tsang (1967). Consideraron que los grupos NH_4^+ se mueven en un doble pozo de potencial en la fase paraeléctrica y después de la transición ambas posiciones dejarían de ser equiprobables y supuso la aparición del momento dipolar medio en cada celda y de la polarización espontánea en todo el cristal.
- La aplicación de la dinámica del “modo blando” en transiciones *de desplazamiento* de A. Sawada, Y. Takagi e Y. Ishibashi (1973). Sawada y sus colaboradores mostraron que alguna de las peculiaridades en la transición de fase del sulfato de amonio podría explicarse mediante un modelo en el que un modo normal de simetría B_{1u} , que tiene una gran componente de un modo libracional no polar y una pequeña componente de un modo traslacional polar capaz de producir una polarización neta en el eje z . Se infiere que este modo de baja frecuencia, responsable de la transición, se debe principalmente al ion sulfato y que los modos internos no están involucrados en la transición.

El resto de teorías son modificaciones de ambos modelos o bien modelos mixtos en donde se considera fundamental el acoplamiento de los dos tipos de parámetros de orden (*orden-desorden* y *de desplazamiento*) ligados al comportamiento de los iones amonio y al ion sulfato respectivamente. Conjuntamente, aparecen los desarrollos fenomenológicos, ligados al tipo de parámetro de orden. Onodera y sus colaboradores en 1978 proponen un modelo *ferrieléctrico* con dos parámetros de orden asociados a dos subredes que contienen cada uno de los iones amonio que pertenecen a la celdilla unidad. A semejanza del fenómeno magnético (*dipolos reversibles* o *pseudoespines*), en la fase ferroeléctrica, se distinguirán una polarización polar y antipolar con comportamientos completamente independientes respecto de la temperatura. Kópsky en 1978, construye un modelo en el que considera un sistema de un *modo blando*, con la simetría sugerida por Sawada, y varios modos duros *impropios* entre los que la interacción no es bilineal. Puesto que no aparece la celdilla multiplicada en la fase polar. El autor anterior también discute la posibilidad de que la polarización sea un parámetro *pseudopropio*.

3.1.2 Técnicas habituales utilizadas para caracterizar y entender la transición

En lo que sigue resumiremos algunas de las posibles contradicciones al elegir los distintos parámetros que explicarían la transición de fase, a la vista de los resultados experimentales obtenidos con distintas técnicas típicas para la caracterización de cristales ferroeléctricos.

Medidas térmicas: De la representación de medidas precisas del calor específico (calorimetría adiabática) se encuentra que la anomalía en el punto de Curie es de tipo λ (Hoshino y colaboradores en 1958), sin embargo, los valores de ΔH e ΔS son bastante elevados y más típicos de una transición de primera especie. Además,

tampoco la magnitud de ΔS se puede explicar dentro de un modelo *orden-desorden* clásico.

Medidas dieléctricas: No se observan dobles ciclos de histéresis tan típicos de las transiciones de primer orden. La polarización espontánea decrece gradualmente con la disminución de la temperatura y se invierte por debajo de 90K (H. G. Unruh en 1970) siendo su valor máximo mucho más pequeño que en los ferroeléctricos propios. La constante de Curie $C=15,6\text{K}$ ($T_c=223\text{K}$) es demasiado pequeña para que la transición se explique siquiera como de tipo *orden-desorden* y la susceptibilidad eléctrica sólo cumple la ley de Curie-Weiss en un pequeño intervalo de temperaturas cerca de T_c (Anistratov y Martynov en 1970). En los modelos ferrieléctricos, tendremos una constante de Curie que responde a la descripción de dos parámetros de campo molecular diferente y la susceptibilidad se deducirá de la minimización de la energía de Gibbs respecto a estos dos parámetros, con un buen acuerdo experimental. Cuando los parámetros de orden son pseudopropios siempre existe un término de acoplamiento bilineal en la expresión de la energía libre, encontrándose también resultados cualitativamente muy aceptables.

Espectroscopía Raman e infrarroja: Torrie y sus colaboradores en 1972 hicieron medidas con muestras policristalinas en ambas espectroscopías y no advirtieron distorsión en los iones de amonio ni modos blandos en el infrarrojo lejano. Jain y sus colaboradores (1974) realizaron estudios en el espectro de infrarrojo cercano y encontraron que dos modos internos del sulfato cambiaban su intensidad en T_c , mientras los modos de los iones amonio experimentaban un cambio más lento. De sus resultados sugieren que el ion SO_4^{2-} se distorsiona de repente apareciendo la polarización ferroeléctrica que es debida a un ordenamiento antiparalelo de dos tipos de dipolos moleculares. Medidas muy precisas de espectroscopía Raman permitieron a Iqbal y sus colaboradores (1976): 1º) Evaluar que no existía histéresis térmica dentro del margen de error de 0,5K (monitorizando la frecuencia de la extensión ν_1 del SO_4^{2-}). 2º) No encontraban modos blandos, pero distinguieron un comportamiento anómalo con la temperatura del modo externo de simetría A_1 , que interpretaron como un descenso en la amplitud de libración del sulfato acoplada a una deformación del ion, a causa del alargamiento de los puentes de hidrógeno. 3º) Interpretaron las anomalías en los modos internos del ion amonio a muy baja temperatura, ya lejos de la transición, como debidas al aumento de la amplitud de vibración de los amonios que se distorsionan.

EPR y NMR: Kydon y sus colaboradores en 1969 obtuvieron dos tiempos de relajación mínimos a 117K y 163K que sugieren dos comportamientos diferentes de los iones amonio. Miller con otros coautores (1962) calcularon un cambio importante en las barreras de rotación de los NH_4^{+1} de 2,3 Kcal/mol a 6,1 Kcal/mol al medir tiempos de relajación alrededor de la temperatura de transición. Tiempos muy pequeños de reorientación de dipolos (10^{-11}s) indicarían que podría ocurrir algún ordenamiento rotacional (O'Really y Tsang, 1967).

Tras un exhaustivo estudio de NMR, Nordland y otros colegas en 1977 pudieron: 1º) detectar una discontinuidad en los tiempos de relajación en el cambio de fase que podría indicar que se trata de una transición de primer orden. 2º) Del mejor ajuste de los datos experimentales, calcular frecuencias asociadas a los tiempos de relajación mayores que las frecuencias de libración de los dos cationes, por lo que no parece haber posibles modos que colapsen.

Otras técnicas experimentales: No se han hecho investigaciones rigurosas de dispersión de neutrones que ayuden a clarificar la dinámica de la peculiar transición de fase en el sulfato de amonio. Los métodos ópticos (doble birrefringencia, actividad óptica, etc.) y acústicos, ya no son tan significativos para discutir los mecanismos de transición pues, más bien, se detienen a analizar el comportamiento en la fase ferroeléctrica que no es el motivo de nuestro trabajo.

3.1.3 Efectos de la “impurificación” del sulfato de amonio

Las consecuencias de la deuteración o el reemplazamiento isomórfico del amonio por otros metales alcalinos tienen también un especial interés a la hora de analizar cómo cambian las propiedades del sulfato para ayudar a interpretar sus peculiares mecanismos de transición y el comportamiento tan anómalo en la fase ferroeléctrica.

Efecto de la deuteración: Al sustituir el hidrógeno por deuterio no cambia la temperatura de transición (Hoshino y sus colaboradores en 1958), tal como ocurre en otros ferroeléctricos clásicos como el KDP; este es un efecto a tener en cuenta al tratar de considerar un modelo estadístico *orden-desorden* para explicar la transición. Tampoco se inducen cambios esenciales en las espectroscopías Raman e infrarroja ni en los resultados de análisis NMR por lo que muchos autores atribuyen al sulfato más importancia en la transición.

Otros sulfatos: Los sulfatos de metales alcalinos, algunos de los cuales son isoestructurales al sulfato de amonio (K_2SO_4 , Rb_2SO_4 y Cs_2SO_4), no presentan fase ferroeléctrica conocida aunque, por ejemplo, el sulfato de potasio experimenta una transición de fase estructural a 56K (Gesi y colaboradores, 1982). Si comparamos con un estudio hecho por Liu y otros coautores (1991) de espectroscopía Raman en estos tres sulfatos comprobamos que las frecuencias de algunos modos externos del $(NH_4)_2SO_4$ son inferiores a las del de rubidio (radios iónicos similares) y, generalmente las frecuencias internas ν_3 asociadas a flexiones del sulfato no cambian con el tipo de cristal, por lo que trataremos de interpretar cómo influye el entorno cristalino en el anión.

Cristales mixtos de sulfato de potasio: La sustitución del ion amonio por potasio ha resultado proporcionar mayor bibliografía: Sawada junto a otros colegas examinaron la dependencia con la temperatura de la polarización espontánea de cristales mixtos $(NH_4)_2SO_4$ - K_2SO_4 en 1973. Explicaron sus resultados suponiendo que los iones amonio de una de las dos posiciones cristalográficas distintas son preferentemente reemplazados por

átomos de potasio pero no dieron más detalles de la sustitución. Kasahara y demás colaboradores (1975) analizaron el tiempo de relajación espín-red de protones y dedujeron que se sustituía más potasio en la posición cristalográfica del primer amonio (coordinado con diez u once oxígenos) que en la segunda. Parecía necesario acompañar estas hipótesis de un estudio cuantitativo de la colocación del potasio para entender el comportamiento de los cristales mixtos. Shiozaki y sus colaboradores en 1977 estudiaron monocristales por difracción de Rayos X en dos clases de cristales mixtos: $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$ con $x=1,78$ y $x=0,60$ y concluyeron que el potasio se acomoda con muy diferentes probabilidades de ocupación en ambas posiciones cristalográficas siendo más favorable la segunda posición (en la que el amonio se coordina con nueve oxígenos) contradiciendo los estudios anteriores.

Otros cristales mixtos: Martínez-Sarrión y sus colaboradores (1995) practicaron la sustitución parcial de este compuesto con diferentes cationes: K^+ , Na^+ , Li^+ , Rb^+ y Tl^+ . Observaron cómo se modifica la temperatura y entalpías de la transición mediante análisis DSC y la variación de los parámetros de celdilla a temperatura ambiente por difracción de Rayos-X de muestras policristalinas. Verificaron que al no existir isoestructuralidad era mucho más difícil la sustitución, así, a partir de potasio y con cationes mayores se conseguía reemplazar en todo el rango de concentraciones. Las medidas térmicas mostraban que: 1º) cuando se sustituye el amonio por un ion más pequeño de litio o sodio no se modifica significativamente la temperatura ni la entalpía de la transición. 2º) Si los cationes son mayores la temperatura de transición disminuye ligeramente y se observa un marcado decrecimiento de ΔH desapareciendo la transición en $x=0,8$ al sustituir por rubidio y $x=0,2$ si se reemplaza por talio. 3º) La entropía S decrecía rápidamente con la relación de radios $r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$. En estas condiciones dedujeron que la presencia de grandes cationes permite el ordenamiento de los grupos amonio, los cuales, son responsables de la polarización en la fase ferroeléctrica. También estudiaron la solución sólida $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{SeO}_4)_x$ para $x < 0,14$ (Martínez-Sarrión *et al*, 1991) estableciendo una importante conclusión: la sustitución del ion sulfato por el ion seleniato causa un incremento en la temperatura de Curie porque el ion seleniato, mayor, necesita más energía en el proceso endotérmico.

A la vista de los resultados obtenidos con las distintas técnicas y los trabajos con muestras en solución sólida no tenemos argumentos contundentes que expliquen los mecanismos de transición. Nuestro propósito es estudiar con detalle la evolución con la temperatura de los parámetros estructurales del sulfato de amonio y su solución sólida con sulfato de potasio tratando de encontrar razonamientos *cristaloquímicos* que expliquen porqué estos dos compuestos isoestructurales tienen una dinámica tan diferente al disminuir la temperatura. Por otro lado, no parece adecuado tratar de justificar estos mecanismos como resultado de comparar el ordenamiento de ambas fases a temperaturas demasiado distantes de T_c como método de trabajo habitual.

3.2 VALORACIONES INICIALES A PARTIR DE MUESTRAS POLICRISTALINAS

3.2.1 Análisis térmico DSC

Se realizaron termogramas de dos muestras de masa 18,780 y 19,320 mg de sulfato de amonio puro ($x=2$), y de sulfato de amonio y potasio, rico en amonio ($x=1,78$). Fue programada una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ entre -100°C hasta 25°C con una sensibilidad de 0,4 milivatios. En el primer termograma aparecía el pico característico del sulfato de amonio con $T_c=223,2\text{K}$ y $\Delta H = 1,2 \text{ kJ/mol}$, en el segundo disminuyen tanto la temperatura de transición, $T_c=205,5\text{K}$, como la entalpía de este proceso, $\Delta H=0,33 \text{ kJ/mol}$, aproximadamente un 75% del valor para $x=1$. Cuando comparamos con los datos de Martínez-Sarrión y sus colaboradores observamos que si $x=1,76$ la entalpía disminuye un 20% en este tipo de solución sólida, siguiendo en esta progresión para $x\approx 1,7$ ya no se observará transición. Efectivamente, no se detectaron transiciones en el resto de muestras disponibles más ricas en potasio.

3.2.2 Difracción de Rayos X en polvo cristalino

Orden de la transición: Puesto que el valor de la histéresis térmica depende de la velocidad de calentamiento o enfriamiento, durante un cambio excesivamente lento, el sistema estaría en equilibrio termodinámico casi perfecto de modo que no se observaría este ciclo. Si el proceso de calentamiento o enfriamiento es normalmente de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ y un difractograma en el que se recogen 2.000 medidas con tiempos de paso de 10 segundos tarda en medirse alrededor de media hora, podríamos perder de vista el fenómeno; por ello se escogió el pico que más cambiaba en la transición (200) para valorar el orden de la transición. Se midió este máximo cada $2,5^{\circ}\text{C}$, primero enfriando y luego calentando, en el rango angular de $(22,0^{\circ}<2\theta<23,5^{\circ})$, con tamaño y tiempo de paso de $0,025^{\circ}$ y 10 segundos respectivamente. No se observó una diferencia remarcable entre picos a la misma temperatura ya que la diferencia $|d_{200}(\text{enfriando})-d_{200}(\text{calentando})|$ era menor que la desviación estándar del parámetro a , indicando que el proceso no muestra histéresis con la temperatura (figura 3.1). Este y otros motivos nos permitirán describirla como una transición de segundo orden, aunque algo particular por el valor de ΔH tan elevado (recordemos que tampoco había histéresis en las frecuencias de vibración térmica). Quizás la causa de que se encuentre discontinuidad en los tiempos de relajación NMR sea debido a un reajuste estructural nada suave.

Obtención de los difractogramas: Se realizaron difractogramas con cuatro muestras ($x=2$, $x=0,78$, $x=0,14$, $x=0$) de la solución sólida $(\text{NH}_4)_x \text{K}_{2-x}\text{SO}_4$. Las medidas de 2θ se realizaron en un rango angular de 15° a 60° . El proceso de enfriamiento de 20°C a -90°C se desarrolló a $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, seguido de un intervalo de cinco minutos en orden a estabilizar la muestra y el equipo.

Indexado y afinamiento de los parámetros de la celdilla: El indexado de los difractogramas de las soluciones sólidas se realizó por comparación con los diagramas teóricos, generados con el programa POLVO, a partir de las coordenadas atómicas conocidas de los extremos más puros de sulfato de amonio y sulfato de potasio. Seguidamente se procedió a afinar la celdilla con el mayor número de reflexiones factibles (entre 20 y 35) utilizando el programa CELREF. Se consiguieron muy buenos índices de acuerdo ($0,0005 < R < 0,0010$) y en algún caso un poco mayores, a excepción de las medidas próximas a las temperaturas de transición, en donde se producían solapamientos de picos de ambas fases. Los detalles pertinentes al refinamiento de las celdillas se tabulan en el APÉNDICE 3A.

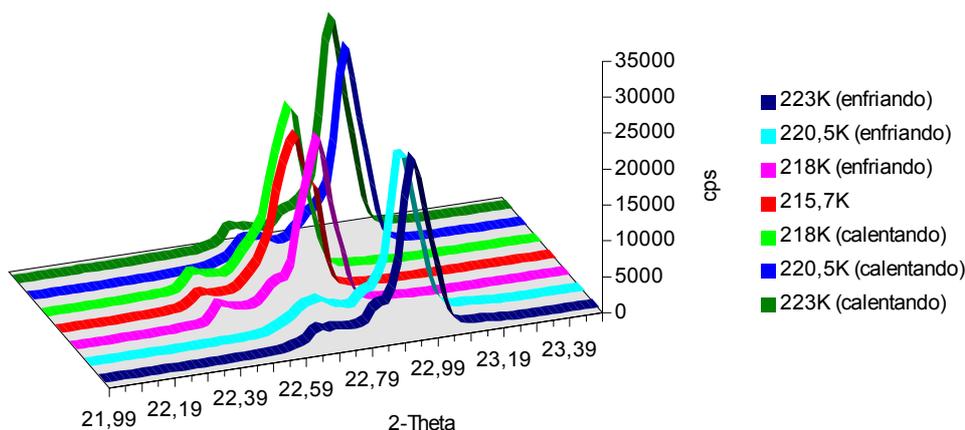
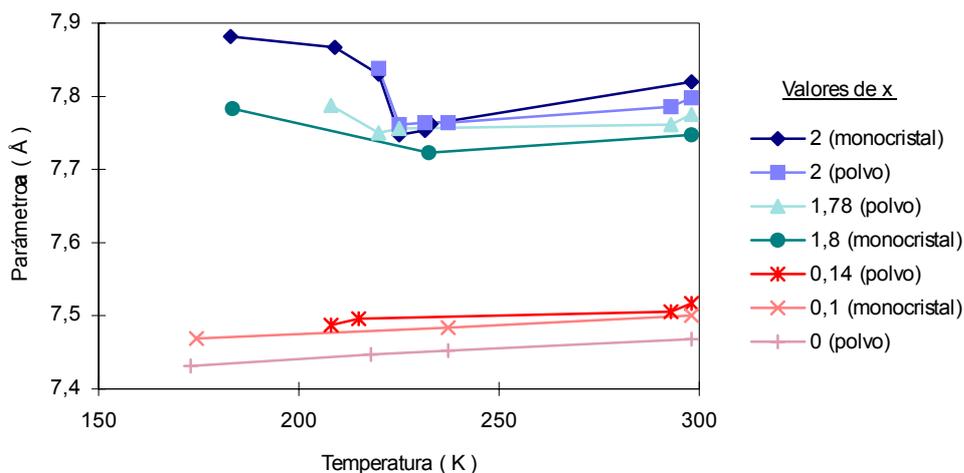


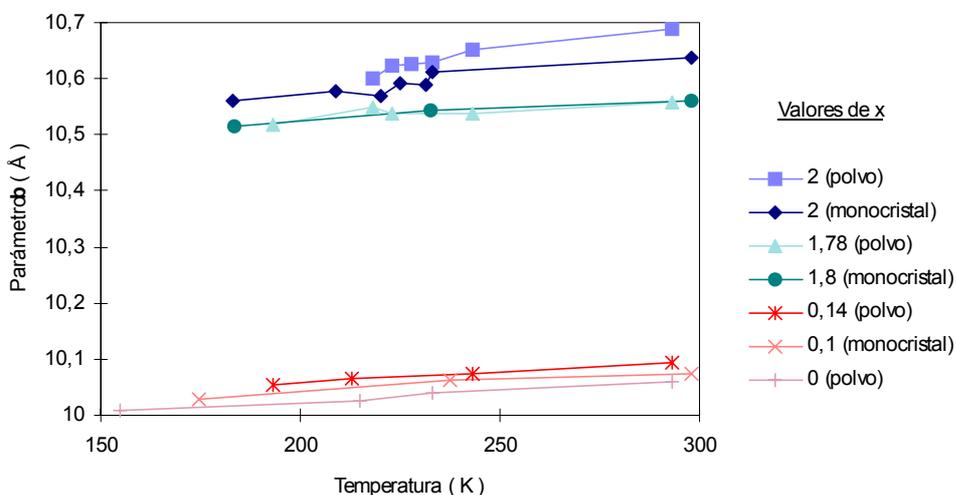
Figura 3.1 Patrón de difracción de polvo del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en un ciclo de enfriamiento y calentamiento. Sólo se ha difractado en un rango angular de $22,0^\circ < 2\theta < 23,5^\circ$ que contiene al máximo (200).

Análisis del difractograma: Lo más destacado del examen del diagrama de las muestras ricas en amonio es el aumento excesivo de la distancia interplanar d_{200} debajo de T_c (también en la figura 3.1). Veremos que esto está íntimamente relacionado con el incremento del parámetro a al bajar la temperatura y la dispersión de las distancias entre oxígenos y nitrógenos (o potasios) en esta dirección. Las concentraciones más ricas en potasio tienen un comportamiento perfectamente lineal. Al comparar con patrones teóricos encontramos que la distribución de intensidades no es enteramente similar; el que las intensidades experimentales sean elevadas en esta dirección puede ser perfectamente debido a la orientación preferencial de los cristalitos, también las direcciones asociadas a los planos reticulares (220) y (211) son preferenciales aunque intercambian intensidades en la fase ferroeléctrica.

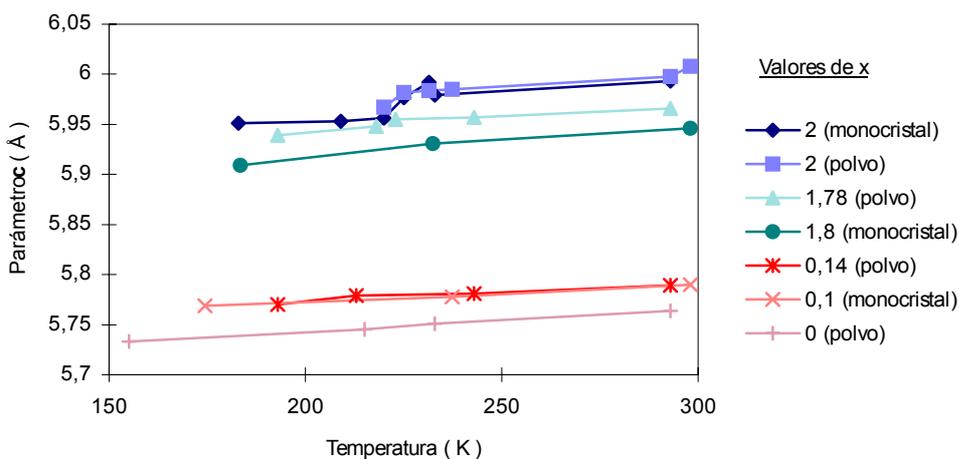
Descripción del comportamiento de la celdilla: Se comprobó la contracción del material al disminuir la temperatura y un comportamiento discontinuo en el momento en que ocurre la transición, especialmente del parámetro a como estaba previsto, tanto en el sulfato de amonio como en las soluciones sólidas muy ricas en amonio (figura 3.2). Los parámetros de las muestras ricas en potasio tienen un comportamiento lineal con coeficientes de dilatación $\alpha_c < \alpha_a < \alpha_b$. También reparamos en el decrecimiento lógico de la celdilla al disminuir x .



(a)



(b)



(c)

Figura 3.2 Evolución de los parámetros de celdilla con la temperatura en la familia de compuestos $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$.

3.2.3 Discusión sobre relaciones entre parámetros de celda y empaquetamiento cristalino

Con el propósito de encontrar algunos criterios estereoquímicos que conciernen a la estabilidad estructural del sulfato de amonio se realizó un estudio en la misma línea que el de Fábry y sus colaboradores, pero aportando nuestros datos de las soluciones sólidas nuestros y los de la bibliografía, así como valores a distintas temperaturas. Se escogieron los radios iónicos tabulados por Shanon (1978), se realizaron los cocientes anión/catión y se calculó el grado de empaquetamiento relacionando la suma de los volúmenes iónicos en la celdilla (suponiendo la esfericidad tanto del anión como del catión) con el volumen de la celda a temperatura ambiente. En las soluciones sólidas calculamos el promedio tanto del radio como del volumen del catión teniendo en cuenta las fracciones x y $(2-x)$ de amonio y potasio respectivamente (tabla 3.1).

Tabla 3.1 Parámetros de red, cociente entre el volumen iónico y el de la celdilla y relación de radios iónicos de algunos sulfatos y soluciones sólidas.

	a	b	c	$V_{\text{ion}}/V_{\text{celda}}$	$R_{\text{anion}}/R_{\text{cation}}$
$(\text{NH}_4)_2^1$	7,782	10,636	5,993	0,5112	1,2347
$(\text{NH}_4)_{1.8}\text{K}_{0.2}$	7,723(1)	10,542(2)	5,931(1)	0,5003	1,2098
$(\text{NH}_4)_{1.78}\text{K}_{0.22}$	7,745(2)	10,553(6)	5,936(3)	0,4937	1,2056
$(\text{NH}_4)_{1.37}\text{K}_{0.63}^2$	7,738(1)	10,373(2)	5,905(1)	0,4794	1,1704
$(\text{NH}_4)_{0.6}\text{K}_{1.4}^2$	7,613(6)	10,131(2)	5,811(5)	0,4331	1,0895
$(\text{NH}_4)_{0.14}\text{K}_{1.86}$	7,517(2)	10,093(4)	5,787(2)	0,4130	1,0583
$(\text{NH}_4)_{0.1}\text{K}_{1.9}$	7,500(1)	10,075(1)	5,790(3)	0,4048	1,0480
K_2^3	7,476(3)	10,060(4)	5,764(2)	0,3889	1,0272
Rb_2^4	7,820(1)	10,441(2)	5,979(1)	0,4583	1,1701
Cs_2^4	8,239(1)	10,937(1)	6,256(1)	0,4894	1,2789
TI_2^5	7,821(5)	10,630(1)	5,934(7)	0,4416	1,1565

¹Schlemper y Hamilton(1966), ²Shiozaki y colaboradores (1977), ³McGinnety (1972), ⁴Weber y colaboradores⁵(1989), Pannetier y colaboradores (1966).

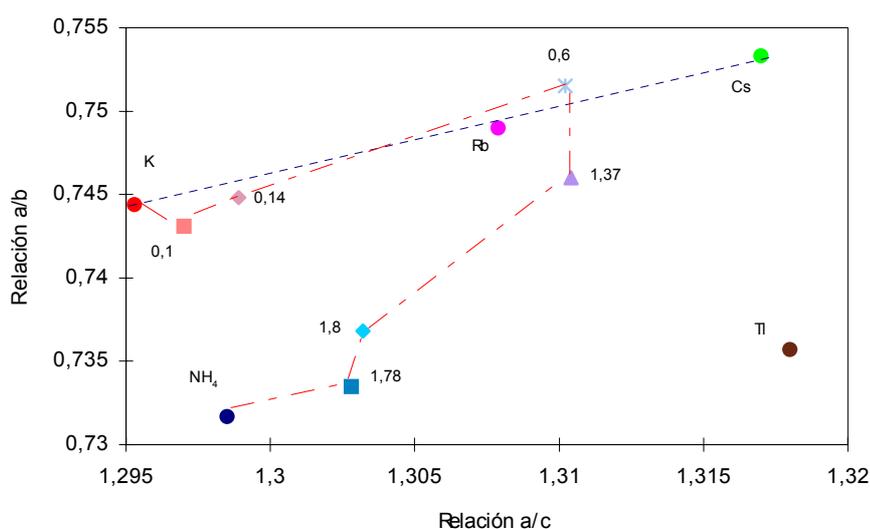


Figura 3.3 Relaciones entre los parámetros de celdilla a temperatura ambiente en la familia de compuestos $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$.

Relaciones entre los parámetros a, b, c frente a volúmenes iónicos, de celda, y radios iónicos de distintos sulfatos y soluciones sólidas:

Unimos con rectas azules los puntos correspondientes a los sulfatos alcalinos que siguen el comportamiento monótono creciente esperado, al aumentar el radio del catión (figura 3.3). Los sulfatos de amonio y de talio, con radios iónicos entre el rubidio y el cesio no responden a este comportamiento ya que el cociente a/c es menor que en los otros compuestos, pero además en el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ el cociente a/c es aproximadamente el mismo que en el K_2SO_4 , de forma que el grado de empaquetamiento es mayor que incluso el del Cs_2SO_4 . Sin embargo, en el Tl_2SO_4 , $V_{\text{ion}}/V_{\text{celda}}$ es mucho menor. Esto favorece la hipótesis de que con empaquetamientos más compactos aumenta la inestabilidad estructural. Para la solución sólida hemos dibujado un trayecto rojo a través de los puntos que corresponden a las distintas concentraciones. El empaquetamiento, la relación entre radios y el cociente a/b aumentan de forma natural con x, no obstante, entre concentraciones intermedias a/c permanece constante disminuyendo cuando el compuesto va siendo más rico en amonio. Parece fundamental para las propiedades del sulfato de amonio, anómalas en las direcciones a y c, la disposición espacial del ion $(\text{NH}_4)^{+1}$, que permite esta relación entre parámetros no habitual en el resto de los sulfatos.

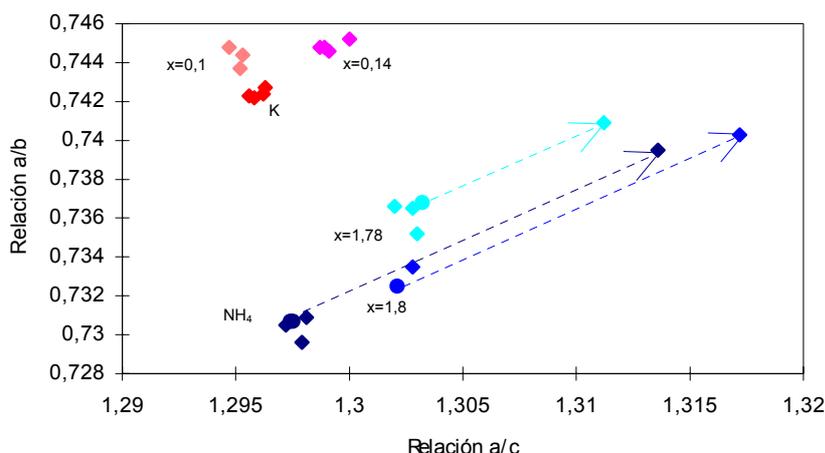


Figura 3.4 Representación de las relaciones entre parámetros de celdilla de la familia $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$ de compuestos a distintas temperaturas. Señalamos con círculos los puntos a temperaturas justo antes de la transición. Los puntos señalados con flecha se refieren a la fase ferroeléctrica.

Relación a/b frente a a/c de nuestros compuestos a distintas temperaturas:

En la figura 3.4 aparecen reagrupados los puntos que pertenecen al mismo compuesto pero con distintas temperaturas. Los puntos correspondientes a muestras ricas en potasio se concentran arriba a la izquierda, tal y como se esperaba vistos los datos a temperatura ambiente. Los compuestos ricos en amonio se disponen más abajo y a medida que disminuye la concentración se dirigen hacia la derecha.

Pero en la fase ferroeléctrica sufren un desplazamiento prácticamente paralelo en todas las muestras con una pendiente próxima a $\sqrt{3}$, de tal manera que se mantendría la condición de pseudo-hexagonalidad: $b=c\sqrt{3}+\delta_{\text{hex}}$, siendo δ_{hex} la constante que da lugar al alejamiento de la hexagonalidad. Habría que estudiar cómo la disminución de estos dos parámetros, al bajar la temperatura, obligan a que en un momento determinado deba aumentar **a**; esto debe estar relacionado con algún enlace demasiado corto, a temperatura ambiente, dirigido en el eje **a** (según Fàbry y Pérez-Mato, 1994) que provoca la inestabilidad al disminuir T. Los reajustes estructurales en el cambio de fase no afectarán a la dimensión de los otros dos parámetros tal como comprobaremos más adelante.

3.3 DISCUSIÓN DE LAS ESTRUCTURAS MONOCRISTALINAS

3.3.1 Revisión de estructuras anteriores

Shlemper y Hamilton (1966) compararon ambas fases cristalinas sin encontrar distorsiones importantes en los tetraedros sulfato pero descubrieron grandes diferencias en los iones amonio, más distorsionados en la fase paraeléctrica, y consideraron que era posible una nueva reorientación de los cationes al debilitarse los puentes de hidrógeno. Describen el movimiento térmico de los NH_4^+ y hacen una aproximación al ion rígido pero no encuentran cambios apreciables en las frecuencias de libración media antes y después de la transición.

Hasebe (1981) hizo un estudio preciso de difracción de rayos X a distintas temperaturas antes y después de la transición centrando la atención en dos puntos: 1º) en si el ion amonio es una unidad *orden-desorden* y 2º) en qué papel juega el ion sulfato en ambas fases; para ello afinó las estructuras cristalinas dejando libre el factor de ocupación de los iones amonio. Encontró que el ion sulfato se mantiene muy regular en ambas fases y en la transición se traslada en la dirección de un eje que pasa por el azufre y rota alrededor de dicho eje. Además calculó las amplitudes de libración respecto a los tres ejes de inercia observando que aumenta la amplitud de libración en cierta dirección perpendicular a c . Este desplazamiento espontáneo de ion sulfato puede corresponder a un modo de simetría B_{1u} pero se obtienen frecuencias de libración muy inferiores a los tiempos de relajación, más compatible con el hecho de que no colapse ningún modo. Puesto que cada ion amonio se distorsiona considerablemente dando lugar a un posible dipolo permanente, definió dos variables de tipo “*Ising*” para especificar su orientación y encontró una interesante correlación entre el ángulo de rotación del sulfato y la probabilidad de ocupación de uno de los iones amonio por debajo de T_c . Concluyó que este ion es un elemento estadístico y el ion sulfato no lo es y que el acoplamiento *pseudoespín-fonón* juega un papel muy importante en la transición de fase siendo la mayor parte del modo fonón debida a la coordenada de simetría libracional del SO_4^{2-} . Por último calculó la polarización con un modelo de carga puntual obteniendo un valor de P_s a -53°C de $0,4 \cdot 10^6 \text{ Cm}^{-2}$.

Martínez-Sarrión y demás coautores (1991) resolvieron la estructura del $(\text{NH}_4)_2(\text{SeO}_4)_{0,14}(\text{SO}_4)_{0,86}$ a temperatura ambiente y a -90°C . De acuerdo con la descripción de la estructura cristalina en las dos fases, el mecanismo que mejor justifica la transición paraeléctrica-ferroeléctrica es un alargamiento de los enlaces de hidrógeno que produce una rotación en el ion sulfato junto con una alteración de las longitudes de enlace intramoleculares en dichos iones. Así que se trataría de una transición de desplazamiento pero no típica pues la polarización espontánea aparece como alteración de longitudes y ángulos de enlace entre iones individuales desde la posición de equilibrio.

El sulfato de amonio antes de la transición:

Los únicos datos antes de la transición no permiten asignar una configuración a los iones amonio con lo que resulta difícil discutir su distorsión al bajar de -50°C . Por ello medimos el sulfato de amonio puro, aunque no pudimos estudiar la libración porque carecíamos de datos anisotrópicos de los átomos de hidrógeno. Aunque hay una clara correlación habría que repasar el significado que tiene dar al factor de ocupación carácter de parámetro orden ya que, en este caso, se observa muy poca diferencia (aproximadamente $0,01\text{\AA}$) entre las coordenadas de las dos posibles posiciones y el orden de la agitación térmica.

Con el fin de conocer las coordenadas de los iones NH_4^+ , justo antes de T_c , resolvimos la estructura del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a $-41,5^\circ\text{C}$. Obtuvimos como parámetros de la celdilla: $a=7,733(2)\text{\AA}$, $b=10,588(3)\text{\AA}$, $c=5,992(4)\text{\AA}$, $V=490,6(4)\text{\AA}^3$, a partir de un centrado automático de 25 reflexiones ($12^\circ < \theta < 21^\circ$) y su afinamiento por mínimos cuadrados. Se midieron 778 reflexiones independientes ($3,26^\circ < \theta < 29,92^\circ$, con valores máximos $(h\ k\ l)=(10\ 14\ 8)$) de las que se consideraron 728 observadas para las cuales $I > 2\sigma(I)$. Determinamos la estructura con el programa SHELXS86 aplicando métodos directos y encontrando todos los átomos excepto los hidrógenos. El afinamiento se realizó con el programa SHELXL93, hallamos todos los hidrógenos por síntesis de Fourier y los refinamos con factores de temperatura isotrópicos independientes. El coeficiente de extinción fue $0,130(14)$, los índices de acuerdo finales: $R1=0,031$ y $wR2=0,0813$ para 61 parámetros refinados, y los picos máximo y mínimo: $0,465$ y $-0,412\ \text{e}\text{\AA}^3$. En el APÉNDICE 3B se resumen todos los datos cristalográficos y de refinamiento.

Tabla 3.2 Coordenadas atómicas fraccionales ($\text{\AA} \times 10^4$) y desplazamientos anisotrópicos U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
S	2456(1)	4195(1)	2500	14(1)	16(1)	19(1)	0	0	0(1)
N(1)	1902(2)	981(1)	2500	20(1)	24(1)	24(1)	0	0	0(1)
N(2)	-341(2)	7035(1)	2500	25(1)	26(1)	26(1)	0	0	-3(1)
O(1)	3263(1)	3674(1)	482(2)	40(1)	31(1)	31(1)	-14(1)	8(1)	7(1)
O(2)	624(2)	3872(2)	2500	14(1)	58(1)	58(1)	0	0	-13(1)
O(3)	2684(2)	5571(2)	2500	43(1)	49(1)	49(1)	0	0	-2(1)

e isotrópicos U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
H(11)	2828(52)	1264(36)	2500	47(8)
H(12)	1226(49)	1564(36)	2500	47(8)
H(13)	1736(48)	523(34)	3528(53)	87(10)
H(21)	593(39)	6522(28)	2500	39(7)
H(22)	-210(40)	7827(35)	2500	45(7)
H(23)	-990(43)	6896(31)	3673(55)	73(8)

La tabla 3.2 muestra las coordenadas fraccionales y parámetros anisotrópicos en $T=-41,5^{\circ}\text{C}$ que se etiquetaron según el artículo de Schlemper y Hamilton (1966). Obtuvimos mejores desviaciones estándar que los autores anteriores incluso con menos reflexiones (la mitad aproximadamente). Consideramos que los átomos N(1), N(2) y H(11), H(12), H(21), y H(22) además de los propios del sulfato, tal y como ocurre con el resto de compuestos de la familia $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, ocupan las posiciones de Wyckoff de tipo 4c. La estructura la discutimos comparando con las soluciones sólidas en el siguiente apartado.

3.3.2 Difracción de monocristal: $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$ a 25°C , $-40,5^{\circ}\text{C}$ y $-89,5^{\circ}\text{C}$ para $x=1,8$ y a 25°C , $-38,7^{\circ}\text{C}$ y $-98,5^{\circ}$ para $x=0,1$

Recogida de intensidades: Se escogieron dos muestras de solución sólida con concentraciones: $x=1,8$ y $x=0,1$, y diámetros aproximados de 0,2 mm. Cuando medimos por debajo de la temperatura ambiente, la muestra era vigilada cada cuatro horas, pero no se encontraron variaciones en las temperaturas programadas. A continuación resumimos los detalles particulares de recogida de intensidades de cada cristal:

$(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$	25°C	$-40,5^{\circ}\text{C}$	$-89,5^{\circ}\text{C}$
<i>Rango de θ:</i>	3,26-29,90	3,26-29,90	3,26-29,90
<i>Rango de los índices h,k,l:</i>	$0 \leq h \leq 10$	$0 \leq k \leq 14$	$0 \leq l \leq 8$
<i>Reflexiones recogidas:</i>	776	764	763
$(\text{NH}_4)_{0,1}\text{K}_{1,9}\text{SO}_4$	25°C	$-38,7^{\circ}\text{C}$	$-98,5^{\circ}\text{C}$
<i>Rango de θ:</i>	3,39-29,97	3,39-29,98	3,39-29,98
<i>Rango de los índices h,k,l:</i>	$0 \leq h \leq 10$	$-3 \leq k \leq 14$	$-2 \leq l \leq 8$
<i>Reflexiones recogidas:</i>	706	702	778

Datos cristalográficos: Podemos destacar la correspondiente disminución de los parámetros con la temperatura salvo en el caso del parámetro a en el caso de $x=1,8$ que aumenta bruscamente tal y como esperábamos. También resulta interesante notar el comportamiento de la densidad calculada a partir de datos cristalográficos: se aprecia cómo crece normalmente al disminuir la temperatura en el compuesto rico en potasio, sin embargo, en el primer compuesto aumenta muy deprisa antes de la transición y luego vuelve a disminuir de acuerdo con la disminución de las relaciones a/b y a/c observada en las muestras policristalinas. A continuación se relacionan los datos cristalográficos de las dos muestras:

$(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$	25°C	-40,5°C	89,5°C
<i>Grupo espacial</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pna2₁</i>
a (Å)	7,747(2)	7,723(14)	7,7834(13)
b (Å)	10,561(5)	10,542(6)	10,514(5)
c (Å)	5,9463(11)	5,931(2)	5,9090(12)
Volumen(Å ³)	486,5(3)	454,7(3)	483,6(3)
Z		4	
<i>D_x</i> (g/cm ³)	1,870	1,890	1,881
<i>F</i> (000)		287	
<i>R</i> (int)	0,0122	0,0228	0,0000
$(\text{NH}_4)_{0,1}\text{K}_{1,9}\text{SO}_4$	25°C	-38,7°C	-98,5°C
<i>Grupo espacial</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pnam</i>
a (Å)	7,5000(9)	7,4835(10)	7,4691(12)
b (Å)	10,0755(14)	10,063(2)	10,028(2)
c (Å)	5,790(3)	5,778(3)	5,796(5)
Volumen(Å ³)	437,5(2)	435,1(2)	434,1(4)
Z		4	
<i>D_x</i> (g/m ³)	2,613	2,627	2,633
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	2,428	2,442	2,447
<i>F</i> (000)		341	
<i>R</i> (int)	0,0177	0,0264	0,0000

Afinamiento: Ambas estructuras fueron refinadas a partir de los datos del sulfato de amonio medido a -41,5°C con el programa SHELXL93. Después de refinar los coeficientes de agitación anisotrópica se encontraron los hidrógenos (sólo en los compuestos ricos en amonio) que se afinaron isotrópicamente. Pero el índice de acuerdo mejoró notablemente en estas últimas etapas al reemplazar los nitrógenos por potasios con las mismas coordenadas y coeficientes térmicos. Comenzamos por el factor de ocupación que indicaban los químicos según los datos de partida de la síntesis, y afinamos libremente con la única restricción de que la ocupación del potasio más la del nitrógeno, en el mismo lugar, debe ser 0,5 por encontrarse en posición especial. Se obtuvieron factores de ocupación diferentes según los átomos asociados a los lugares cristalográficamente no equivalentes (1) y (2) que discutiremos en el apartado 3.3.4. Sólo apreciábamos diferencias dentro de la desviación estándar si se medía el mismo cristal a distintas temperaturas. Tomamos los factores de ocupación promedio de aquellos que daban, no sólo mejor índice de acuerdo, sino también la menor diferencia entre los picos máximo y mínimo de la densidad electrónica calculada. Estos factores se aplicaron, por supuesto, también a los átomos de hidrógeno. A continuación presentamos los parámetros relacionados con el afinamiento:

$(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$	25°C	-40,5°C	-89,5°C
<i>Reflexiones independientes</i>	769	771	763
<i>Datos/ parámetros</i>	719/63	714/63	713/95
<i>Bondad del ajuste sobre F^2</i>	1,106	1,090	1,009
<i>R1/ wR2 (sobre F^2_{obs} con $l > 2\sigma(l)$)</i>	0,026/0,067	0,025/0,069	0,022/0,055
<i>R1/ wR2 (sobre todas las l)</i>	0,036/0,123	0,036/0,117	0,030/0,089
<i>Coefficiente de extinción</i>	0,060(7)	0,100(10)	0,069(7)
<i>Picos máximo/mínimo (eA^{-3})</i>	0,356/-0,270	0,521/-0,332	0,527/-0,210

$(\text{NH}_4)_{0,1}\text{K}_{1,9}\text{SO}_4$	25°C	-38,7°C	-98,5°C
<i>Reflexiones independientes</i>	699	695	778
<i>Datos/ parámetros</i>	678/42	672/42	586/43
<i>Bondad del ajuste sobre F^2</i>	1,129	0,953	0,521
<i>R1/ wR2 (sobre F^2_{obs} con $l > 2\sigma(l)$)</i>	0,031/0,079	0,027/0,073	0,098/0,298
<i>R1/ wR2 (sobre todas las l)</i>	0,036/0,097	0,0336/0,095	0,2026/0,524
<i>Coefficiente de extinción</i>	0,038(5)	0,047(6)	0,1(2)
<i>Picos máximo/mínimo (eA^{-3})</i>	0,7111/-0,706	0,520/-0,796	0,764/-0,817

Tabla 3.3 Coordenadas atómicas fraccionales ($\times 10^4$) de los compuestos:

$(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$									
25°C			-40,5°C			-89,5°C			
	x/a	x/b	x/c	x/a	x/b	x/c	x/a	x/b	x/c
S	2425(1)	4193(1)	2500	2422(1)	4195(1)	2500	2413(1)	4210(1)	2410(1)
O(1)	3206(1)	3640(1)	476(2)	3222(1)	3649(1)	471(2)	3313(2)	3486(1)	637(3)
O(2)	582(2)	3931(2)	2500	586(2)	3919(2)	2500	566(2)	4004(2)	2209(4)
O(3)	2741(2)	5570(1)	2500	2728(2)	5579(1)	2500	2821(2)	5585(1)	2162(3)
O(4)							3008(2)	3774(2)	4665(3)
K(1)	1875(2)	961(1)	2500	1875(1)	971(1)	2500	1819(2)	1002(1)	2392(3)
N(1)	1875(2)	961(1)	2500	1875(1)	971(1)	2500	1819(2)	1002(1)	2392(3)
K(2)	-268(1)	7071(1)	2500	-285(1)	7063(1)	2500	-218(1)	7031(1)	2432(3)
N(2)	-268(1)	7071(1)	2500	-285(1)	7063(1)	2500	-218(1)	7031(1)	2432(3)
H(1)	166(6)	41(4)	357(7)	169(4)	55(3)	353(6)	265(4)	151(4)	191(76)
H(2)	133(5)	149(4)	250	123(7)	144(5)	250	233(10)	24(10)	233(4)
H(3)	281(6)	127(4)	250	277(8)	119(5)	250	187(4)	91(3)	378(8)
H(4)							86(7)	139(4)	201(9)
H(5)	-106(4)	693(3)	151(5)	-79(5)	691(3)	150(5)	53(7)	663(4)	235(14)
H(6)	-23(5)	767(5)	250	-12(4)	766(3)	250	-102(5)	677(4)	140(7)
H(7)	77(7)	655(5)	250	733(55)	644(3)	250	-20(4)	774(3)	260(9)
H(8)							-50(7)	684(5)	381(10)

	25°C			$(\text{NH}_4)_{0,1}\text{K}_{1,9}\text{SO}_4$ -38,7°C			-98,5°C		
	x/a	x/b	x/c	x/a	x/b	x/c	x/a	x/b	x/c
S	2337(1)	4198(1)	2500	2334(1)	4198(1)	2500	2456(1)	4194(1)	2500
O(1)	3029(2)	3527(1)	417(2)	3032(2)	3527(1)	407(2)	3265(5)	3672(4)	481(7)
O(2)	390(2)	4151(2)	2500	386(2)	4152(2)	2500	638(7)	3866(7)	2500
O(3)	2953(2)	5589(2)	2500	2960(2)	5592(2)	2500	2691(9)	5563(6)	2500
K(1)	1750(1)	897(1)	2500	1742(1)	897(1)	2500	1896(7)	981(5)	2500
K(2)	119(1)	7044(1)	2500	-121(1)	7039(1)	2500	-345(7)	7025(5)	2500
N(1)	1750(1)	897(1)	2500	1742(1)	897(1)	2500	1896(7)	981(5)	2500

Sólo tuvimos problemas al afinar el segundo compuesto a -98,5°C quizás por la mala calidad del cristal, así que hubo que desechar las reflexiones fuera del intervalo de resolución entre 1,12 y 0,01 Å. El máximo cambio por desviación estándar fue 0,003 en el último ciclo del afinamiento. Las coordenadas atómicas calculadas se presentan en la tabla 3.3 y los factores térmicos anisotrópicos en el APÉNDICE 3C. El parámetro de estructura absoluta en la fase ferroeléctrica del $(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$ es $x = 0,05(12)$, garantizando la formación de monodominios.

3.3.3 Descripción de las estructuras en la fase paraeléctrica

Comparaciones a temperatura ambiente:

Las longitudes de los enlaces S-O no son equivalentes, se observa (tablas 3.4 y 3.5) que el enlace S-O(2) dirigido mayoritariamente en el eje **a**, es siempre el más corto, con valores promedio 1,460Å para $x=1,8$ y 1,456Å para $x=0,1$, entonces la deslocalización electrónica del ion sulfato no es perfecta existiendo un menor carácter de enlace simple que en el resto. De acuerdo con este resultado, la carga efectiva del O(2) más pequeña que para los restantes oxígenos, lo cual está correlacionado con el promedio de contactos N, K...O para cada átomo O (3,107Å para O(2), 3,003Å para O(1) y 2,931Å para O(3). Este comportamiento asimétrico el grupo SO_4^{2-} ya había sido mencionado por Iqbal *et al* (1976) a partir de datos de espectroscopía Raman. Así, la simetría tetraédrica se pierde por el acortamiento del ángulo O(3)-S-O(1) y alargamiento de los ángulos de enlace O(3)-S-O(2) y O(1)-S-O(1)#1 respecto del ángulo regular 109,49°. Estos hechos son perfectamente compatibles con la simetría puntual D_{2d} y también se dan lugar en otros sulfatos alcalinos permitiendo una débil polarización del ion restringida al plano *m*, algo más pronunciada en los compuestos ricos en amonio que no puede afectar a la polarización neta de la celdilla.

Tabla 3.4 Distancias y ángulos de enlace del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a -41,5°C. #1 X, Y, -Z+1/2

	Distancias (Å)		Ángulos (°)	
S-O(2)	1,4572(14)	O(2)-S-O(3)	110,48(10)	
S-O(3)	1,467(2)	O(2)-S-O(1)	108,96(6)	
S-O(1)	1,4687(12)	O(3)-S-O(1)	108,79(6)	
		O(1)-S-O(1)#1	110,86(10)	O(1)-S-O(4)

Tabla 3.5 Distancias y ángulos de enlace de soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$ del ion sulfato

Distanci (Å)	x=0,1			x=1,8			
	25°C	-38,7°C	-98,5°C	25°C	-40,5°C	-89,5°C	
S-O(2)	1,461(2)	1,459(2)	1,397(5)	1,4540(13)	1,457(2)	1,4585(13)	
S-O(3)	1,475(2)	1,478(2)	1,384(6)	1,475(2)	1,477(2)	1,487(2)	
S-O(1)	1,4771(13)	1,4801(13)	1,418(3)	1,4679(9)	1,466(2)	1,483(2)	
S-O(1)#1	1,4771(13)	1,4801(13)	1,418(3)	1,4679(9)	1,466(2)	1,472(2)	S-O(4)

Ángulos (°)	x=0,1			x=1,8			
	25°C	-38,7°C	-98,5°C	25°C	-40,5°C	-89,5°C	
O(2)-S-O(3)	110,13(11)	110,29(11)	110,9(4)	110,49(10)	110,45(13)	110,27(9)	
O(2)-S-O(1)	109,67(7)	109,73(7)	109,1(2)	109,22(6)	109,16(9)	109,54(12)	
O(3)-S-O(1)	108,93(7)	108,74(7)	108,2(2)	108,89(6)	108,90(7)	109,31(10)	
O(2)-S-O(1)#1	109,67(7)	109,73(7)	109,1(2)	109,22(6)	109,16(9)	109,60(12)	O(2)-S-O(4)
O(3)-S-O(1)#1	108,93(7)	108,74(7)	108,2(2)	108,89(6)	108,90(7)	108,77(10)	O(3)-S-O(4)
O(1)-S-O(1)#1	109,50(11)	109,59(11)	111,3(4)	110,11(8)	110,28(1)	109,33(11)	O(1)-S-O(4)

Los coeficientes térmicos de los cationes para $x=1,8$, al igual que los obtenidos por Schlemper y Hamilton (1966) cuando $x=2$ no sugieren un desorden en su localización, tal como sugiere Hasebe (1981) y que está de acuerdo con lo postulado por Hamilton (1969). Los iones amonio muestran una coordinación tetragonal distorsionada (con ángulos entre 86° y 120°), esto es debido al diferente número de enlaces que parten de cada hidrógeno para dar lugar al esquema de enlaces mostrados en las figuras 3.5 y 3.6. El enlace más corto suele estar en la dirección **b**, y siempre, el ángulo $H(i3)-N(i)-H(i3)\#1$ ($i=1,2$) es significativamente menor que los ángulos $H(i1)-N(i)-H(i3)$ y su equivalente por el plano *m* (en el sulfato de amonio a $-41,5^\circ\text{C}$ es 101° frente a 112° para $N(1)$ y 103° frente a 110° para $N(2)$, tabla 3.6). Este requisito propicia la polarización de los dos cationes en esta dirección.

Tabla 3.6 Distancias y ángulos de enlace de los iones amonio en la solución sólida $(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$

Distancias (Å)	25°C			Ángulos(°)	25°C		
	-40,5°C	-89,5°C	-40,5°C		-89,5°C		
N(1)-H(11)	0,79(5)	0,77(7)	0,98(2)	H(13)-N(1)-H(13), H(14)	93(4)	103(4)	110,2(17)
N(1)-H(12)	0,69(4)	0,69(8)	1,01(2)	H(12)-N(1)-H(13)	114(2)	104(3)	107,3(20)
N(1)-H(13)	0,87(4)	0,78(4)	1,03(2)	H(12)-N(1)-H(13), H(14)	114(2)	104(3)	105,9(16)
N(1)-H(13),H (14)	0,87(4)	0,78(4)	0,98(4)	H(11)-N(1)-H(13)	116(2)	113(3)	111,2(21)
				H(11)-N(1)-H(13), H(14)	116(2)	113(3)	111,5(18)
				H(11)-N(1)-H(12)	102(3)	115(6)	110,3(19)
N(2)-H(21)	0,98(6)	1,00(6)	1,00(2)	H(23)-N(2)-H(23), H(24)	86(3)	99(4)	110,8(20)
N(2)-H(22)	0,63(5)	0,72(8)	0,98(2)	H(22)-N(2)-H(23)	101(2)	101(3)	105,2(22)
N(2)-H(23)	0,86(3)	0,74(4)	0,99(3)	H(22)-N(2)-H(23), H(24)	101(2)	101(3)	114,0(21)
N(2)-H(23), H(24)	0,86(3)	0,74(4)	1,00(3)	H(21)-N(2)-H(23)	119(2)	113(3)	106,8(21)
				H(21)-N(2)-H(23), H(24)	119(2)	113(3)	107,4(20)
				H(21)-N(2)-H(22)	121(4)	123(5)	112,1(18)

Evolución al cambiar la temperatura:

Al disminuir la temperatura, dentro de la fase paraeléctrica, se mantienen constantes las distancias y ángulos de enlace (en $x=0,88$) y aumentan pero vuelven a disminuir al seguir bajando la temperatura en la otra solución sólida ($x=0,05$) en la que se distingue un fuerte acortamiento de las distancias S-O(2) y S-(O3) contrarrestadas por un importante crecimiento del ángulo O(1)-S-O(1)#1. En general, al descender la temperatura las distancias N-H disminuyen normalmente. Pero las principales diferencias estructurales en la fase paraeléctrica del $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$ es la rotación alrededor del eje **c** (en sentido contrario a las agujas del reloj), del tetraedro cuando $x=2$ y $x=1,8$: 1° a 231K cuando $x=2$ y $0,7^\circ$ a 232,8K cuando $x=1,8$; respecto de la posición a 298K. Este comportamiento es compatible, como veremos, con el acortamiento y alargamiento de los contactos N...O (tabla 3.7) y fundamental para explicar la transición a fase ferroeléctrica. Mientras que cuando $x=0,1$ sólo se produce un acortamiento de los enlaces K...O (tabla 3.7).

Sustitución del amonio por potasio y valencias de enlace:

El reemplazamiento del amonio por los iones potasio produce un acortamiento del promedio de contactos K,N...O. Utilizando la estructura del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como referencia a temperatura ambiente y la posición del átomo S como origen, el N(1) se desplaza $0,07\text{Å}$ a lo largo del eje **a** para $x=1,8$ y $0,1\text{Å}$ en la dirección **b** para $x=0,1$, mientras que N(2) se desplaza $0,13\text{Å}$ en la dirección **a** para $x=1,8$ y $0,35\text{Å}$ en la dirección (110) cuando $x=0,1$. Este desplazamiento de los cationes está unido a la rotación del grupo SO_4^{2-} alrededor del eje **c** ($1,6^\circ$ para $x=1,8$ y $9,8^\circ$ para $x=0,1$, en el sentido de las agujas del reloj). Este hecho explica que el catión K,N(1) esté enlazado a dos átomos O(2) si $x=1,8$ y a un sólo oxígeno si $x=0,1$ (tabla 3.7), confirmándose que el K_2SO_4 o cristales mixtos ricos en potasio y otros sulfatos alcalinos tienen el enlace S-O(2) casi paralelo al eje **a** y el sulfato de amonio o cristales mixtos ricos en amonio presenten cierta desviación, hecho que promoverá la inestabilidad estructural de estos últimos.

Teniendo en cuenta el grado de sustitución de los iones amonio por potasio resultante del afinamiento en las dos soluciones sólidas, calculamos la suma de valencias entorno a cada catión en la que contribuyen tanto los contactos K...O, resolviendo la expresión ya conocida con las distancias de enlace de la tabla 3.7, como los puentes de hidrógeno N...O. En el caso de los puentes de hidrógeno se tomaron las distancias H...O normalizadas sugeridas por Taylor y Kennard (1982). Las sumas que corresponden al compuesto con $x=0,1$ están de acuerdo con las tabuladas por Fàbry y Pérez-Mato (1994) del sulfato de potasio y se distingue en todos los sulfatos alcalinos que ésta supera la unidad de valencia alrededor de cada catión C-9; al bajar la temperatura disminuye. Sin embargo, cuando hay más cantidad de amonio que de potasio ($x=1,8$) los valores coinciden con los calculados para el sulfato de amonio puro: $0,76(2)$, $0,76(1)$ y $0,83(2)$ u.v. entorno al catión C-11 y $0,82(2)$, $8,83(1)$ y $0,87(2)$ u.v. alrededor del catión C-9 respectivamente a las temperaturas 20°C , $-41,5^\circ\text{C}$, -100°C .

Tabla 3.7 Contactos, puentes de hidrógeno: K, N...O <3.5Å en las soluciones sólidas (NH₄)_xK_{2-x}SO₄.

Distancias (Å)	x=0,1			x=1,8			
	25°C	-38,7°C	-98,5°C	25°C	-40,5°C	-89,5°C	
K(1),N(1)O1 #0	3,066(2)	3,0662(14)	3,114(6)	3,243(2)	3,245(2)	2,983(2)O1 #0
K(1),N(1)O1 #1	3,066(2)	3,0662(14)	3,114(6)	3,243(2)	3,245(2)	3,345(2)O4 #0
K(1),N(1)O2 #0	3,934(2)	3,429(2)	3,042(9)	3,293(3)	3,267(3)	3,273(2)O2 #0
K(1),N(1)O2 #3	2,730(2)	2,728(2)	2,799(8)	2,874(2)	2,869(2)	2,966(2)O2 #3
K(1),N(1)O1 #4	3,095(2)	3,0834(14)	2,974(6)	3,115(2)	3,0940(14)	2,875(2)O1 #4
K(1),N(1)O1 #5	3,095(2)	3,0834(14)	2,974(6)	3,115(2)	3,0940(14)	3,311(2)O4 #4
K(1),N(1)O1 #6	2,929(2)	2,922(2)	2,891(6)	3,024(2)	3,013(2)	2,829(2)O4 #7
K(1),N(1)O3 #7	2,920(2)	2,914(2)	2,944(3)	3,0164(6)	3,0088(8)	3,142(3)O3 #7
K(1),N(1)O1 #8	2,929(2)	2,922(2)	2,891(6)	3,024(2)	3,013(2)	3,374(2)O1 #9
K(1),N(1)O3 #9	2,920(2)	2,914(2)	2,944(3)	3,0164(6)	3,0088(8)	2,875(3)O3 #9
K(1),N(1)O3 #5	3,216(2)	3,202(2)	3,502(6)	3,588(5)	3,595(11)	3,533(2)O3 #5
Distancias Promedio	2,997(2)	3,013(2)	2,969(6)	3,096(2)	3,086(3)	3,097(2)	(Å)
Suma de Valencias	1,03(2)	1,08(2)	1,08(2)	0,73(2)	0,76(1)	0,83(2)	(u.v.)
N(2),K(2)....O3 #0	2,731(2)	2,727(2)	2,700(8)	3,381(3)	3,345(3)	3,206(2)O2 #0
N(2),K(2)....O2 #0	2,940(2)	2,930(2)	3,221(9)	2,819(2)	2,763(3)	2,813(2)O3 #0
N(2),K(2)....O1 #10	2,7461(14)	2,7403(13)	2,850(5)	2,9031(12)	2,911(13)	3,080(2)O4 #10
N(2),K(2)....O1 #11	2,7461(14)	2,7403(13)	2,850(5)	2,9031(12)	2,911(13)	2,844(2)O1 #11
N(2),K(2)....O3 #12	2,789(2)	2,784(2)	2,829(7)	2,930(2)	2,963(2)	2,982(2)O3 #12
N(2),K(2)....O1 #13	2,819(2)	2,809(2)	2,869(6)	2,9795(13)	2,9794(12)	2,827(2)O4 #14
N(2),K(2)....O2 #14	3,142(2)	3,134(2)	3,040(4)	3,1654(9)	3,1401(10)	3,403(3)O2 #14
N(2),K(2)....O1 #15	2,819(2)	2,8088(14)	2,869(6)	2,980(1)	2,9794(10)	3,181(2)O1 #15
N(2),K(2)....O2 #15	3,142(2)	3,134(2)	3,40(4)	3,165(1)	3,1401(10)	2,917(3)O2 #15
Distancias Promedio	2,875(19)	2,867(2)	2,22(6)	3,025(2)	3,014(13)	3,028(2)	(Å)
Suma de Valencias	1,30(2)	1,33(2)	1,15(2)	0,84(2)	0,86(1)	0,87(2)	(u.v.)

Relación de posiciones equivalentes:

- #0 X,Y,Z #1 X,Y,-Z+1/2 #2 +X+1/2,-Y+1/2,+Z
 #3 +X+1/2,-Y+1/2,-Z+1/2 #4 +X-1/2,-Y+1/2,+Z #5 +X-1/2,-Y+1/2,-Z+1/2
 #6 -X+1/2,+Y-1/2,-Z #7 -X+1/2,+Y-1/2,+Z-1/2 #8 -X+1/2,+Y-1/2,-Z+1
 #9 -X+1/2,+Y-1/2,+Z+1/2 #10 -X+1/2,+Y+1/2,-Z #11 -X+1/2,+Y+1/2,+Z+1/2
 #12 +X-1/2,-Y+1/2+1,+Z #13 -X,-Y+1,-Z #14 -X,-Y+1,+Z-1/2
 #15 -X,-Y+1,-Z+1 #16 -X,-Y+1,+Z+1/2

Con estos resultados y los tabulados en la tabla 3.7, podemos explicar por qué el potasio se sitúa con mayor probabilidad de ocupación en el amonio C-9 cuando x=1,8 y la sustitución del amonio es más favorable en el potasio C-11 cuando x=0,1. Como estas posiciones no son simétricamente equivalentes, ya se preveían discrepancias; Shiozaki y sus colaboradores (1977) cuantificaron el factor de ocupación partiendo de otras concentraciones (que también hemos recogido en la tabla 3.8), pero no tenemos noticias de que encontraran la causa de esta diferencia de comportamiento. En definitiva, el reemplazamiento no es aleatorio, el ion potasio prefiere ocupar la cavidad menor (con sumas de valencias mayores, catión C-9 y el amonio las más grandes (con sumas de valencias menores, catión con número de coordinación 10 o 11).

Tabla 3.8 Factores de ocupación y suma de valencias a temperatura ambiente

$(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$		x=1	x=1,8	x=1,37	x=0,60	x=0,1	x=0
Factores de ocupación	N(1)	1	0,962(3)	0,85(7)	0,53(5)	0,104(3)	0
	K(1)	0	0,038(3)	0,15(7)	0,47(5)	0,896(3)	1
	N(2)	1	0,835(3)	0,53(1)	0,08(5)	0	0
	K(2)	0	0,165(3)	0,47(1)	0,92(5)	1	1
Suma de Valencias	N(1),K(1)	0,76(2)	0,73(2)	0,82(1)	0,95(1)	1,03(2)	1,08(2)
	N(2),K(2)	0,82(2)	0,84(2)	0,86(2)	1,19(1)	1,30(2)	1,34(2)

3.3.4 Esquema de puentes de hidrógeno y la fase ferroeléctrica

Coordinación a través de los puentes de hidrógeno:

El N(1) y el K(1) se coordinan a 11 oxígenos. En la figura 3.5 se dibujan los cinco tetraedros más próximos a los que pertenecen los diez u once oxígenos con los que se coordina el catión C-11. El C-9 se enlaza a nueve oxígenos. En las dos soluciones sólidas de la figura 3.6 se representan los seis tetraedros más próximos a los cationes N(2) y K(2).

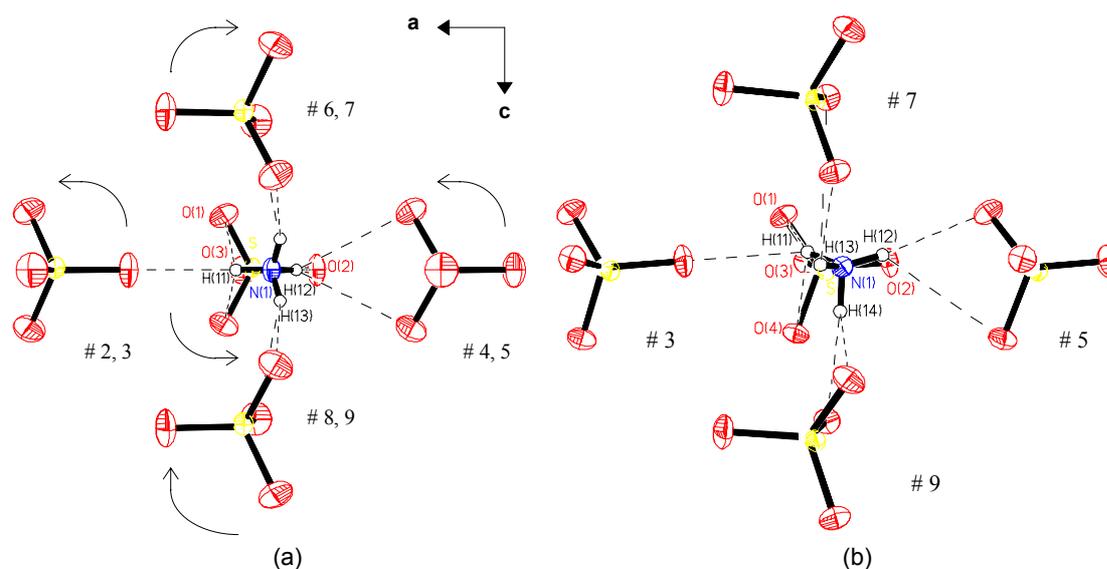


Figura 3.5 Proyección (010) del conjunto de tetraedros SO_4^{2-} equivalentes cuyos oxígenos constituyen la coordinación del amonio NH_4^{+1} (1), a) fase paraeléctrica, b) fase ferroeléctrica.

Puede advertirse entre la tabla 3.7 y las figuras 3.5a y 3.6a cómo los puentes o contactos más cortos están en las direcciones **a** y **b**, e implican al oxígeno O(2). En el cambio de fase los enlaces aumentan sólo ligeramente de acuerdo con la extensión de los puentes de hidrógeno observados por Shlemper y Hamilton (1966). Los contactos que involucran a los oxígenos equivalentes en la fase paraeléctrica O(1) y O(4) se dispersan manteniéndose el promedio de distancias, también ocurre con los oxígenos O(3) y O(2) que pertenecen a simetrías equivalentes por una traslación de un periodo **c**. El resto de los puentes aumenta principalmente en la dirección **a**.

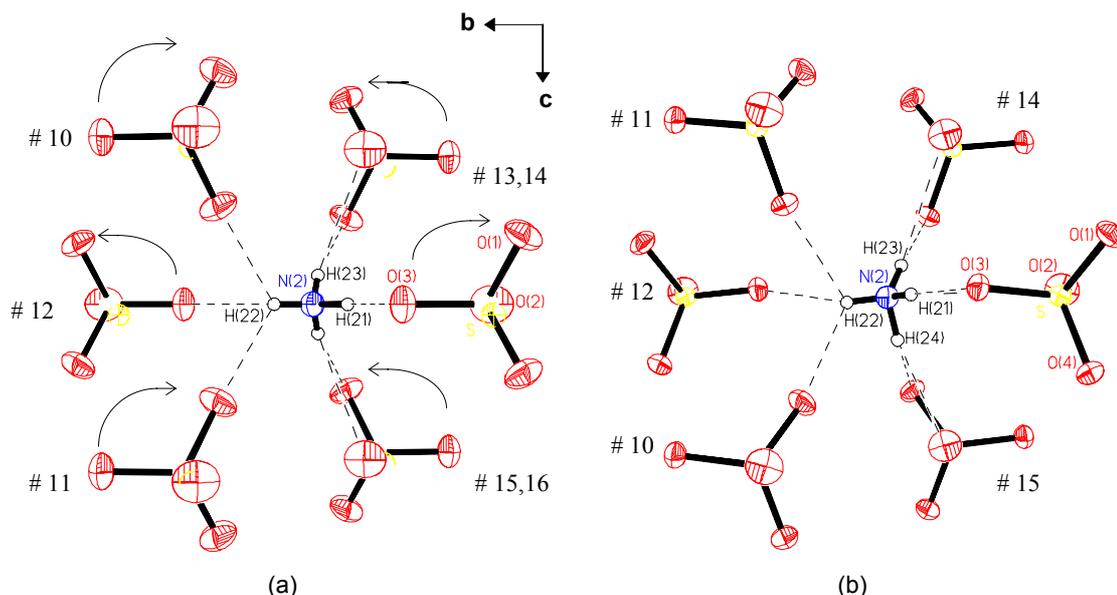


Figura 3.6 Proyección (100) del conjunto de tetraedros SO_4^{2-} equivalentes cuyos oxígenos constituyen la coordinación del amonio $\text{NH}_4^{+1}(2)$, a) fase paraeléctrica, b) fase ferroeléctrica.

Precisamente este estiramiento y contracción de enlaces es compatible con la magnitud y sentido de las rotaciones de los sulfatos entorno a los ejes **a** ($4,2^\circ$, $\text{O}(3) \rightarrow \text{O}(1) \rightarrow \text{O}(4)$) y **b** ($3,7^\circ$, $\text{O}(1) \rightarrow \text{O}(4) \rightarrow \text{O}(2)$), unido a la pérdida de orientación de los amonio, mucho más evidente en la figura 3.5b, dando lugar a la pérdida del plano *m* y a la aparición de los oxígenos O(4) e hidrógenos H(i4) no equivalentes en la unidad asimétrica.

En el cambio de fase, el promedio de distancias de enlace se mantiene y crece su dispersión, de forma que la suma de valencias de enlace alrededor de los cationes se ve incrementada (según el teorema de la distorsión). Se destaca que la discrepancia de valencia del C-11 mayor que 0,2 unidades disminuye después de la transición.

Contribuciones a la polarización espontánea:

Al calcular el desplazamiento Δz que sufren los oxígenos respecto al azufre, en el cambio de fase, comprobamos que es demasiado pequeño ($0,071\text{\AA}$) como para contribuir de una forma apreciable a la polarización de la celdilla tal y como algunos autores han sugerido (Jain y sus colaboradores en 1974). También calculamos el desplazamiento promedio $\Delta z \approx 0,295\text{\AA}$ de los hidrógenos respecto a los nitrógenos enlazados y advertimos que la polarización del cristal no puede ser únicamente debida a la deformación de estos dos iones. Queda por analizar, siempre dentro de un modelo de cargas puntuales, qué ocurre con los desplazamientos entre cationes y aniones. Se calcularon los Δz de los nitrógenos respecto al azufre y se obtuvieron distintos signos según el tipo de nitrógeno tanto para el sulfato de amonio puro como la solución sólida con $x=1,8$. Sin embargo, al promediar para toda la celdilla, este desplazamiento es más pequeño $\Delta z = 0,148\text{\AA}$ que el debido a la distorsión de los iones NH_4^+ . Cuando se sustituye potasio, estos desplazamientos disminuyen en la misma proporción.

3.3.5 Otros cálculos para entender los mecanismos de transición

Análisis del movimiento rígido:

Aunque no tenemos un anión perfectamente regular, podemos considerar que su deformación no debe ser fundamental en el cambio de fase y en la aparición de la polarización espontánea. Tampoco parece que a temperatura ambiente el cambio de entorno lo altere, sabemos que las frecuencias internas no cambian de forma apreciable en otros sulfatos alcalinos. Entonces, parece más adecuado sugerir que se vea más afectado en su movimiento como cuerpo rígido.

A partir de los coeficientes térmicos del ion sulfato se calcularon los nuevos coeficientes que mejor se ajustaban al modelo de movimiento rígido con el programa EKRT. Convergió con los siguientes índices de acuerdo para $N=5$ átomos y $M=21$, 24 variables independientes en las fases paraeléctrica y ferroeléctrica respectivamente. Se aprecian, a continuación, buenos índices de acuerdo excepto para la solución con $x=1,8$ que se encuentra a temperatura muy próxima de la transición:

	$(\text{NH}_4)_{0,1}\text{K}_{1,9}\text{SO}_4$			$(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$		
	25°C	-38,7°C	-98,5°C	25°C	-40,5°C	-89,5°C
Grados de libertad (M-N)	16	16	16	16	16	19
$wR = \sum_{i,j}^N w_N (U_{ij\text{cal}} - U_{ij\text{obs}})^2_N$	0,02	0,03	0,03	0,03	0,07	0,01
$\left\{ \left[\sum_{N,i,j} w_N (U_{ij\text{cal}} - U_{ij\text{obs}})_N \right]^2 / (M-N) \right\}^{1/2}$	1,11	1,45	0,6	3,2	4,87	1,2

En la tabla 3.9 se observa cómo el valor de los momentos de inercia permanece prácticamente constante, hecho que justifica este análisis. Además, el cambio sufrido en la dirección de los cosenos directores de la matriz de inercia en la fase ferroeléctrica respecto a las fases paraeléctricas nos sirvió para comprobar cómo rota el tetraedro considerado como un cuerpo rígido respecto a los tres ejes cristalográficos. Por debajo de T_c el tetraedro rota respecto a los ejes **a**, **b** y **c**: $-4,6^\circ$, $-3,2^\circ$ y $1,73^\circ$. También es posible detectar los giros entre los tetraedros pertenecientes a diferentes concentraciones, si bien es más difícil ver el cambio con la temperatura.

Tabla 3.9 Momentos de Inercia ($\times 10^{-40} \text{gcm}^2$) y cosenos directores respecto a los eje **a**, **b** y **c**

$x=0,1$	25°C	-38,7°C	-98,5°C
Eje 1	92,93(0,63 -0,78 0)	93,27(0,64 -0,77 0)	86,03(0,50 -0,87 0)
Eje 2	92,43(0,78 0,63 0)	92,63(0,77 0,63 0)	84,00(0,87 0,50 0)
Eje 3	92,23(0 0 1)	92,23(0 0 -1)	82,35(0 0 1)
$x=1,8$	25°C	-40,5°C	-89,5°C
Eje 1	92,72(0,85 -0,53 0)	92,85(0,85 -0,53 0)	93,50(0,92 -0,35 -0,15)
Eje 2	91,18(-0,53 -0,85 0)	91,14(-0,53 -0,85 0)	92,33(-0,37 -0,92 -0,14)
Eje 3	91,24(0 0 1)	91,32(0 0 1)	92,75(0,09 -0,19 0,98)

Se calcularon las amplitudes de traslación y libración respecto a los ejes de inercia (Tabla 3.10). Al bajar la temperatura disminuyen normalmente las componentes del tensor traslacional y libracional. Los compuestos con transición mostraban los máximos valores.

Tabla 3.10 Valores principales de los tensores traslacional (Å) y libracional (°) y cosenos directores respecto a los ejes de inercia.

a) Traslación			
x=0,1	25°C	-38,7°C	-98,5°C
Eje 1	0,14(0,82 0,57 0)	0,14(0,79 0,61 0)	0,10(0,97 0,22 0)
Eje 2	0,11(-0,57 0,82 0)	0,09(-0,61 0,79 0)	0,09(-0,22 0,97 0)
Eje 3	0,11(0 0 1)	0,10(0 0 1)	0,12(0 0 1)
x=1,8	25°C	-40,5°C	-89,5°C
Eje 1	0,14(1 0 0)	0,12(1 0 0)	0,11(0,81 -0,15 -0,56)
Eje 2	0,15(0 1 0)	0,14(0 1 0)	0,12(-0,22 0,82 -0,52)
Eje 3	0,14(0 0 1)	0,13(0 0 1)	0,13(0,54 0,55 0,63)
b) Libración			
x=0,1	25°C	-38,7°C	-98,5°C
Eje 1	6,3(0,99 0,12 0)	5,5(0,97 0,2 0)	7,8(0,72 -0,69 0)
Eje 2	4,6(-0,12 0,99 0)	4,3(-0,2 0,97 0)	6,3(0,69 0,72 0)
Eje 3	5,6(0 0 1)	5,2(0 0 1)	7,5(0 0 1)
x=1,8	25°C	-40,5°C	-89,5°C
Eje 1	7,5(1 0 0)	7,2(1 0 0)	4,3(0,88 -0,08 -0,46)
Eje 2	8,6(0 1 0)	7,5(0 1 0)	5,1(0,18 0,97 0,17)
Eje 3	6,9(0 0 1)	6,5(0 0 1)	5,6(0,43 -0,23 0,87)

Además calculamos las frecuencias de libración a distintas temperaturas, distintas concentraciones y de varios sulfatos en la dirección del eje *c* porque este es un eje de inercia en la fase paraeléctrica; usando la aproximación válida a temperaturas moderadas:

$$v^2 = \frac{kT}{4\pi^2 I_c L_c^2 c^2}$$

encontramos que las frecuencias para las soluciones sólidas con $x=2, 1,8, 1,37, 0,6$ y $0,1$ son $\nu=80,17, 92,81, 82,28, 106,23, 113,75 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente y $\nu=135,11, 138,10 177,57 \text{ cm}^{-1}$ corresponden, por orden, a los sulfatos de rubidio, cesio y potasio. La tendencia es a aumentar con la concentración en potasio y en otros tipos de sulfatos, no obstante, no se detectan cambios apreciables al bajar la temperatura. El anómalo comportamiento del sulfato rico en potasio se debe a la mala calidad de los datos. En el APÉNDICE 3D añadimos más datos del movimiento rígido en otros sulfatos y soluciones sólidas.

Parece que, efectivamente, el entorno cristalino de los compuestos ricos en amonio afecta al anión cambiando ligeramente su disposición espacial y disminuyendo la frecuencia de libración en el eje *c* respecto a otros sulfatos, sugiriendo la posibilidad de un comportamiento de tipo *pseudo modo blando* que las medidas espectroscópicas no revelan.

Mapas de valencias de enlace

Para confirmarlo se calcularon los mapas de la suma de valencias de enlace en torno a ambos cationes tal como indicamos en el capítulo 2. En la figura 3.7 se observa la anisotropía de la cavidad mucho más pronunciada en la dirección **c** y su mayor tamaño en 37b respecto del compuesto más puro en 37a. Vemos que la cavidad es mucho menor en la dirección **b**, ambas direcciones **a** (también menor) y **b** se asociarán con la dirección de la tensión estérica necesaria para producir la transición. Recordemos que en la fase paraeléctrica los dos iones amonios estaban polarizados justamente paralelamente a estos ejes (figuras 5a y 6a) y la disminución de las frecuencias de libración en la dirección **c** en los compuestos con transición se puede asociar al impedimento proporcionado por las tensiones perpendiculares a este eje.

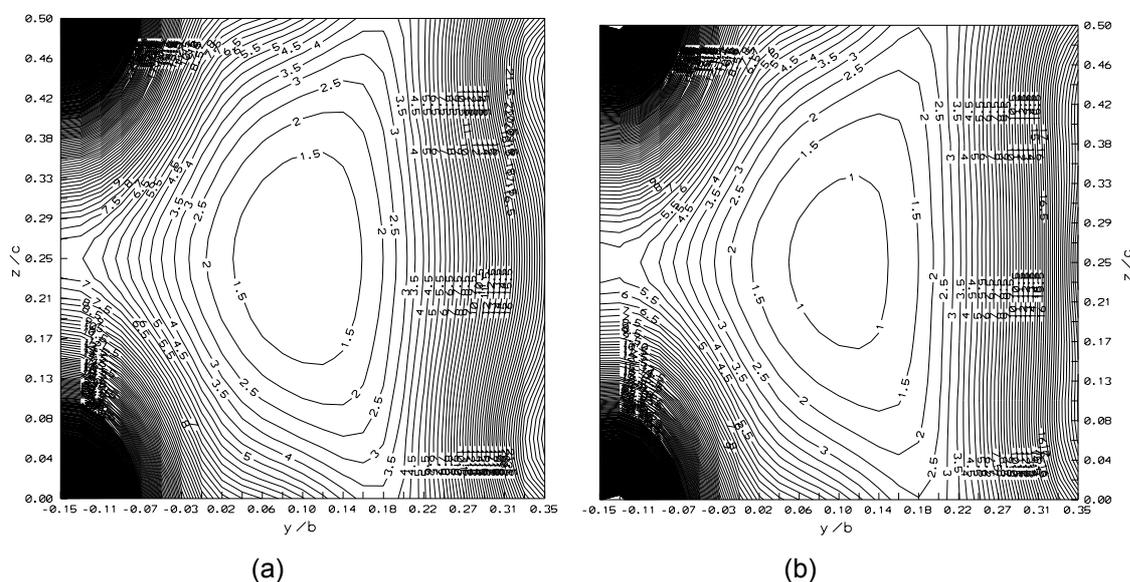


Figura 3.7 Formación de cavidades entorno a los iones amonio del tipo (1) en una proyección del plano (100): a) Plano $a=0,1742$ del compuesto $(\text{NH}_4)_{0,1}\text{K}_{1,9}\text{SO}_4$ a $-38,7^\circ\text{C}$. El átomo potasio-nitrógeno en posición C-11 tiene coordenadas $(0,0897;0,25)$ y la suma de valencias es 1,08 u.v. b) Plano $a=0,1875$ del compuesto $(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$ a $-40,5^\circ\text{C}$. El átomo de nitrógeno-potasio correspondiente tiene coordenadas $(0,0966;0,25)$ y la suma de valencias es 0,76 u.v.

Las tensiones de enlace residual aparecen con discrepancias mayores de 0,2 u.v. y los compuestos ricos en amonio superan este tope, a temperatura ambiente, favoreciendo una inestabilidad estructural. Según el teorema de la distorsión un átomo en tales cavidades se alejará de su centro alargando ciertos enlaces a costa del acortamiento de otros para incrementar la suma de valencias, aunque no debe cambiar la longitud promedio. Como el amonio es un catión complejo, la nueva disposición, además, debe ser tal que cada nitrógeno tiene que compartir su valencia lo más igualmente posible entre sus hidrógenos, de aquí que el amonio(1) sufra más transformaciones que el otro catión menos afectado por los efectos estéricos.

En la figura 3.8 se puede apreciar cómo disminuye el tamaño de la cavidad en el cambio de fase, concordando con el aumento de la suma de valencias alrededor de N(1).

Entonces, la transición a fase ferroeléctrica se produce por el desplazamiento de los N(1) a lo largo del eje **c** acoplado con los giros de los grupos tetraédricos en las direcciones perpendiculares, en orden a incrementar la suma de valencias de acuerdo con el teorema de la distorsión de Brown, rompiéndose el plano especular *m*.

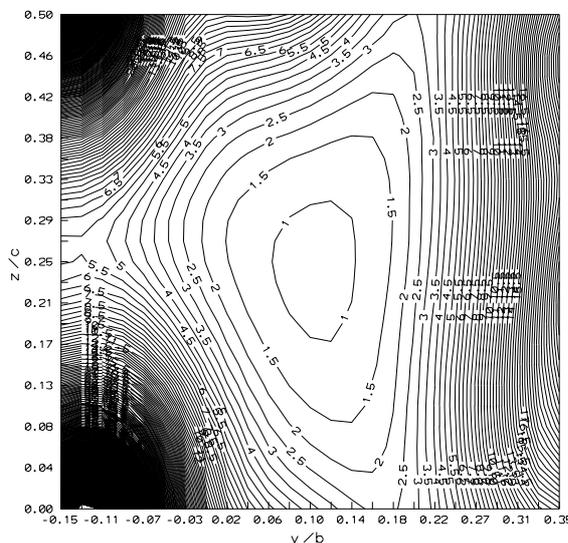


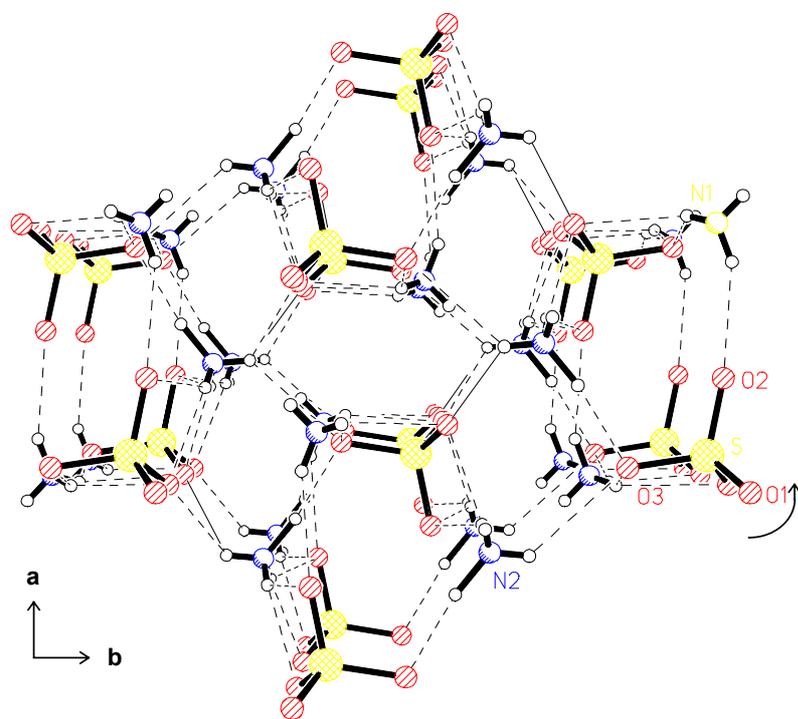
Figura 3.8 Cavity around the N(1)-K(1) with coordinates (0,1042;0,2450) of the compound $(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$ at $-89,5^\circ\text{C}$ viewed in a projection of the plane (100) with $a=0,1808$.

Conclusiones sobre la transición de fase:

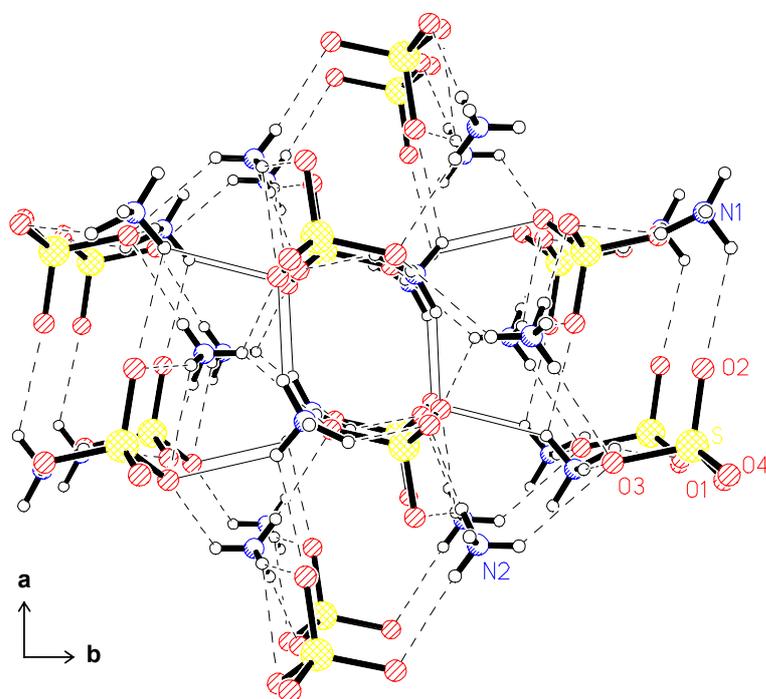
In figure 3.9a is represented a projection of the structure perpendicular to the axis **c**, in the paraelectric phase. As the temperature decreases, the tetrahedral groups rotate in the indicated direction, so that some hydrogen bridges that form with the N(1) elongate in the direction **a** (in solid line) and the S-O(2) bond becomes more parallel. The immediate consequence is that, in the ferroelectric phase, the average of bonds in this direction increases to the point that after the transition, the parameter **a** increases. In figure 3.9b it can be observed the deformation of the crystal lattice in this axis, however, some bridges are shortened in both directions **a** and **b** (in solid line), due to the loss of the plane *m* as the N(1) moves in the direction **c**, so that the relationship *b/c* existing above the Curie temperature, such as was indicated in section 3.2.3. Both aspects, loss of symmetry with the appearance of polarization and increase of the parameter **a** are perfectly coupled and are equally important.

Although we have not measured the compound in the polar phase by decreasing the temperature, the elongation and shortening of the hydrogen bridges due to: the deformation of the ammonium tetrahedra, their displacement and the rotations of the anions; allows that spontaneous polarization appears and its anomalous evolution when the temperature decreases. Then, it can be deduced that the origin is pseudoproprio (Kópsky, 1978), as explained by this change in behavior, after the transition, through ferroelectric models, following a perfect analogy with magnetic systems (Iqbal and collaborators, 1976).

En definitiva, creemos que no debe ser totalmente incompatible un modelo *pseudopropio* con uno *ferrieléctrico*, pensemos en dos tipos de parámetros de orden.



(a)



(b)

Figura 3.9 Proyección 001 de la estructura cristalina de la solución sólida $(\text{NH}_4)_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_4$ en las dos fases: a) $T=-40,5^\circ\text{C}$ y b) $T=-89,5^\circ\text{C}$.

Resulta difícil explicar la magnitud de la energía involucrada en la transición sin acudir a un modelo fenomenológico *ferrieléctrico*, cuyos parámetros de orden no respondan a una dinámica de tipo *orden-desorden*, pero no parece que la estructura paraeléctrica sea la superposición de dos posibles configuraciones que en la fase ferroeléctrica dejan de ser equiprobables, pues no se rompe el esquema de puentes de hidrógenos y las cavidades, donde se ubican los cationes en la fase paraeléctrica, no presentan una morfología de doble lóbulo. Estos hechos y el efecto cooperativo de los giros de los grupos SO_4^{2-} y traslación de los nitrógenos, nos llevan a considerar esta transición como de tipo desplazamiento. Sin embargo, no aparecen modos blandos en las espectroscopías Raman e infrarrojo, aunque se observa cómo un modo externo asociado al sulfato que cambia su perfil de repente en T_c . Esto se podría justificar como el efecto de un “pseudo-modo blando” asociado a las libraciones del sulfato con menores frecuencias de vibración que en otros compuestos alcalinos. Al bajar la temperatura, el anión gira respecto al eje c sometido a fuerzas direccionales debidas a los puentes de hidrógeno, perdiendo la armonicidad que caracteriza a un modo de vibración reticular más habitual. La energía involucrada en tal proceso habrá que evaluarla en un contexto más general, comparando diferentes compuestos de tipo A_2BX_4 .

4

CRISTALES MIXTOS: $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$. TRANSICIONES DEL TETRAFLUORBERILATO DE AMONIO

4.1 CONSIDERACIONES Y PLANTEAMIENTOS INICIALES

4.1.1 Peculiaridades del Tetrafluorberilato de Amonio

Originalmente P. L. Mukherjee en 1944 confirmó el isomorfismo entre el Tetrafluorberilato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ y el Sulfato de Amonio obteniendo sus parámetros de celda y el grupo espacial $Pnam$ al que pertenecen a temperatura ambiente. Esto permitió que R. Pepinsky y F. Jona en 1954 examinaran sus propiedades dieléctricas y descubrieran la ferroelectricidad del primer compuesto a -97°C . Una de las componentes de la constante dieléctrica exhibía un pico muy pronunciado entorno a la temperatura de Curie, mientras que las otras dos eran casi independientes de la temperatura. En un reconocido trabajo de 1958, S. Hoshino, K. Vedam Y. Okaya y R. Pepinsky investigaron las propiedades térmicas y eléctricas en ambos compuestos y las peculiaridades del tetrafluorberilato de amonio al ser el eje **b** la dirección en que aparece la polarización espontánea:

Entalpías y entropías de transición: $\Delta H = 0,31 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta S = 1,9 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$ ($T_c = 176\text{K}$)
Polarización espontánea: $P_s = 0,19 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ (163K)

Según estos mismos autores el compuesto deuterado tiene una temperatura de transición sólo 3° por encima y un cambio de entropía y de entalpía muy similares al compuesto sin deutarar; también son prácticamente iguales los valores de la polarización espontánea. Fueron los primeros en cuestionarse el isomorfismo con el sulfato de amonio y determinaron el grupo espacial $Acam$ con $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$ y $\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$ a temperatura ambiente y el grupo $Ac2_1a$ con los tres parámetros de celda doblados en la fase polar.

En 1977 A. Onodera e Y. Shiozaki reexaminaron las reglas de extinción en diagramas de Weissenberg y no encontraron reflexiones con índices k y l fraccionales en ninguna de las dos fases, aunque si observaron un interesante “scattering” difuso en los puntos de la red recíproca donde se esperaban las reflexiones de superred.

Confirmaron que el grupo espacial de la fase paraeléctrica era el $Pnam$ y el de la ferroeléctrica el $Pn2_1a$ con el parámetro a doblado (este último ya había sido determinado en 1974 por Makita y otros colaboradores). Los mismos autores en 1977 y 1979 resolvieron las estructuras del $(NH_4)_2BeF_4$ en las dos fases cristalinas y son sus resultados los que normalmente se citan:

$$\begin{aligned} a &= 7,6457(5) \text{ \AA} & b &= 10,4301(1) \text{ \AA} & c &= 5,9178(4) \text{ \AA} & (T &= 293K) \\ a &= 15,1048(11) \text{ \AA} & b &= 10,4821(6) \text{ \AA} & c &= 5,9101(3) \text{ \AA} & (T &= 130K) \end{aligned}$$

Strukov y sus colaboradores en 1973 fueron los primeros en encontrar una fase intermedia a partir de medidas del calor específico cuando consiguieron distinguir dos temperaturas de Curie $T_i=182,9$ K y $T_c=177,2$ K. M. Iizumi y K. Gesi caracterizaron esta fase en 1977, con difracción de neutrones, como incommensurable modulada ya que el vector de onda que caracterizaba las reflexiones de Bragg se desviaba $0,02a^*$ del vector de la fase commensurable $0,5a^*$ a 178K. Esta desviación decrecía al disminuir la temperatura desapareciendo en T_c .

El comportamiento dieléctrico del $(NH_4)_2BeF_4$ es muy particular, no se aprecia una anomalía dieléctrica en torno a T_i y es muy débil en torno a T_c y la constante dieléctrica muestra una escasa dependencia con la temperatura, además, el valor de la polarización espontánea también es muy reducido aunque presenta mayor relación con la temperatura que en el caso del sulfato de amonio. La constante de Curie, que tiene una estrecha conexión con la naturaleza de los mecanismos de transición, es $C=19$ K demasiado pequeña, tres órdenes de magnitud, respecto de lo que la teoría predice para las transiciones *orden-desorden* (Oshima y otros coautores en 1966).

Inicialmente, tal y como ocurría en el sulfato de amonio, se especuló con modelos tipo orden-desorden ya que la entalpía de transición es suficientemente elevada (Hoshino, 1958 y Strukov, 1973) aunque en menor cuantía que en el sulfato de amonio. W. Kydon (1969) y sus colaboradores, al medir tiempos de relajación spin-red en tetrafluorberilato y sulfato de amonio deuterado, destacaron claras diferencias en el comportamiento de dos tipos de amonio e involucraron sólo al amonio C-9 en las transiciones del $(NH_4)BeF_4$, más tarde se comprobarían en estudios estructurales. Dentro de un modelo de subred (también compatible con parámetros de tipo desplazamiento), si ambos amonios en el lugar del catión C-9 tienen momento dipolar, la ferroelectricidad puede ser principalmente debida a su disposición antiparalela y podríamos hablar de ferrielectricidad según Onodera y Shiozaki en 1978b.

La caracterización de la fase intermedia fue fundamental para describir desarrollos teóricos que expliquen la transición. El modelo más extendido, común en los ferroeléctricos denominados impropios consiste en expandir la energía libre de Landau en potencias de dos parámetros de orden, uno primario de naturaleza "*displaciva*" responsable de la transición a fase incommensurable y luego commensurable y un parámetro secundario cuya naturaleza es más discutible, causante de la aparición de la polarización espontánea. Por su parecido con el K_2SeO_4 , Iizumi y sus colaboradores en 1977 propusieron un modelo asociado al movimiento libracional de los tetraedros BeF_4^{-2} en torno al eje c y que corresponde a la amplitud de un modo de vibración con vector de onda $q=(0,5-\delta)a^*$ en la fase

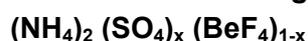
inconmensurable, pero que colapsa en la fase ferroeléctrica con la consecuente duplicación de la celdilla. Para explicar la aparición de la polarización espontánea sugieren un parámetro de orden secundario asociado a un vector de onda polarizado en la dirección **b** que colapsa en la fase polar y se transforma en la polarización macroscópica. Este modelo corregido explica el estrechamiento del intervalo de existencia de la fase inconmensurable (P. Prelovsek y colaboradores en 1983) al aplicar un campo eléctrico.

4.1.2 Otros tetrafluorberilatos y soluciones sólidas

Los restantes tetrafluorberilatos alcalinos Li_2BeF_4 y Na_2BeF_4 presentan simetría hexagonal tal como ocurría con los respectivos sulfatos, sin embargo, las estructuras del K_2BeF_4 (Mustafaev y otros coautores en 1965) y del Rb_2BeF_4 (Revisión de Onodera y sus colaboradores en 1985), se integran en el grupo espacial $Pna2_1$; el propio Mustafaev encontró unas temperaturas de transición muy altas para ambos compuestos: 986K y 805K respectivamente. Arend y sus colegas determinaron en 1980 la estructura del Cs_2BeF_4 perteneciente al grupo espacial $Pna2_1$ mientras que para el Tl_2BeF_4 , compuesto que siempre agrupamos con las equivalentes sales alcalinas, sólo consiguió determinar los parámetros de la celdilla. Podríamos establecer que los tetrafluorberilatos de potasio rubidio y cesio pertenecen a un subgrupo especial dentro de los compuestos tipo A_2BX_4 tal como apreciaron Fàbry y sus colegas en 1993. Aunque sus estructuras pertenecen a un grupo polar, la poca información que se tiene a cerca de medidas eléctricas para comprobar si son ferroeléctricos es debida a la imposibilidad de conseguir buenos cristales, por ello tampoco se han conseguido refinamientos anisotrópicos con datos obtenidos de difracción de rayos X en monocristal.

Martínez-Sarrión y sus colaboradores (1995), no consiguieron soluciones sólidas entre el tetrafluorberilato de amonio y los tetrafluorberilatos alcalinos en ningún rango de concentraciones y lo atribuyeron precisamente a la no isoestructuralidad entre estos compuestos. Algo similar ocurría en los sulfatos de tal forma que sólo se obtenían soluciones sólidas en todo el rango de concentraciones cuando eran isoestructurales a temperatura ambiente. Un año antes, estos mismos autores, tratando de esclarecer los mecanismos estructurales del tetrafluorberilato de amonio, produjeron soluciones sólidas con Tl_2BeF_4 y confirmaron la existencia de soluciones de fórmula general $\text{Tl}_x (\text{NH}_4)_{2-x}\text{BeF}_4$ para todo x ; demostraron que la sustitución de amonio por talio evita la transición de fase paraeléctrica-ferroeléctrica del $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

4.1.3 Antecedentes bibliográficos de las soluciones sólidas:



Muy pronto se empezó a trabajar en la sustitución parcial de los grupos $(\text{SO}_4)^{2-}$ en el sulfato de amonio por $(\text{BeF}_4)^{2-}$ tal y como se había hecho en el sulfato de

triglicina, pero, la sustitución provocaba un descenso en la temperatura de Curie en lugar de aumentar.

Aunque en un principio Y. Okaya, K. Vedam y R. Pepinsky (1958) llegaron a la conclusión de que no había isomorfismo en ambas fases paraeléctricas, el mismo año, junto a S. Hoshino et al, 1958, encontraron que para composiciones intermedias $0,3 < x < 0,8$, aparece una nueva fase con grupo espacial $P2_12_12_1$ diferente al de las fases existentes en los extremos que no presentaba transición.

Strukov y sus colaboradores en 1988b y más tarde Almairac y otros colegas (1985) determinaron que las fases paraeléctricas eran isomorfas. Observaron que los compuestos ricos en sulfato tienen un comportamiento similar al sulfato de amonio, mientras que los compuestos ricos en fluorberilato presentan un dominio intermedio que no está bien caracterizado. Los primeros autores suponen un estado vítreo en las soluciones en el rango $0,3 < x < 0,8$ similar a lo que ocurre en la familia $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Además aparecen anomalías en el calor específico, los excesos de energía alrededor de $x=0,4$ cambian de forma discontinua a medida que aumenta x . Los segundos autores estudiaron la fase inconmensurable para concentraciones de $x=0,08$ y $0,18$ y, mediante diagramas de fases, ambos grupos coinciden en que el intervalo de temperaturas de la fase inconmensurable se mantiene aunque aumente x .

Ono e Hikita en 1992, estudiaron monocristales de composición $x=0,15, 0,33, 0,52, 0,62, 0,71, 0,91$ y encontraron que los cristales ricos en BeF_4^{2-} ($x < 0,33$) presentan dos transiciones similares al fluorberilato de amonio ya que aparecen reflexiones satélite en puntos del espacio recíproco $(0,5 \ 0 \ 2)$ y $(0,5 \ 0 \ 6)$ cuando las composiciones son $x=0,15$ y $x=0,33$. Los cristales ricos en SO_4^{2-} ($x > 0,51$) muestran una transición de fase similar a la del sulfato de amonio. En composiciones intermedias también aparece un “gap” en el exceso de energía en torno a $x=0,4$ que se confirma al estudiar la variación de los parámetros de la celdilla con la temperatura y con la composición a temperatura ambiente. También se refleja en las medidas dieléctricas realizadas con un puente de baja capacidad a 1Khz. No obstante, estos resultados discrepan con los obtenidos por los autores citados anteriormente en que la región de temperaturas donde el cristal es inconmensurable crece con la composición.

A continuación trataremos de resolver estas discrepancias: ¿Existe o no isomorfismo entre estos cristales mixtos?. ¿Para qué rango de concentraciones son isomorfos?. ¿Crece con la concentración el intervalo de temperaturas en que la solución sólida es inconmensurable?. Una vez respondidas estas cuestiones y tras un exhaustivo análisis estructural de monocristales con composiciones intermedias, nunca realizado hasta la fecha, trataremos de confirmar nuestras hipótesis a cerca de la transición del sulfato de amonio y diferenciar el comportamiento de los iones BeF_4^{2-} de los SO_4^{2-} que aporte junto con el estudio de otros tetrafluorberilatos nuevos datos que clarifiquen el comportamiento tan peculiar del tetrafluorberilato de amonio. También pretendemos revisar las soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_x\text{Ti}_{2-x}\text{BeF}_4$ con la idea de comprobar si el comportamiento es comparable al de los cristales mixtos del capítulo 3, ya que no se consiguieron sustituciones de potasio. No obstante comparamos la estructura del K_2BeF_4 , a partir de datos de difracción de polvo (pues no se obtuvieron monocristales), con la del resto de tetrafluorberilatos.

4.2 ¿EXISTE ISOMORFISMO ENTRE EL SULFATO Y EL TETRAFLUORBERILATO DE AMONIO?

4.2.1 Análisis térmico DSC

La caracterización térmica se realizó con muestras de cristales mixtos $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$ de peso entre 17 y 27 mg. Cada una de ellas se midió con tres velocidades de calentamiento diferentes: 5, 10 y 20°C/min, y siempre se utilizó una escala total de sensibilidad de 0,4 milivatios. Los datos se recogieron durante un proceso de calentamiento, las concentraciones: $x=0$, 0,341 y 0,754 también se analizaron mientras se efectuaba el enfriamiento del equipo para determinar una posible histéresis térmica. El intervalo de temperaturas dispuesto fue de 143,0 a 293,3 K.

Se observaron dos clases de máximos dependiendo del valor de x , picos estrechos cuando $x=1$ que se van ensanchando a medida que disminuye la concentración en sulfato y picos menos intensos que se desdoblan cuando se intensifica la concentración de fluorberilato. Los resultados más importantes del análisis DSC se exponen a continuación.

Tabla 4.1. Resultados del análisis DSC obtenidos para una velocidad de calentamiento de 0,5° C/min. (* indica que el pico tiene dos máximos y se ha tomado el área de ambos).

Concentraciones x	Temperatura del máximo (K)	Amplitud del máximo ΔT (K)	Area integrada del máximo ΔH (kJ/mol)
0,000	168,0-178,0	90	0,5*
0,072	168,0-178,0	77	0,6*
0,341	161,0-167,0	70	0,6*
0,500	154,0-162,3	44	0,2*
0,614	183,0	63	1,5
0,632	185,5	43	1,5
0,755	205,5	33	2,0
0,920	211,0	15	1,8
1,000	223,2	6	1,6

La morfología de los máximos dificulta la determinación de las temperaturas que limitan su amplitud y de la temperatura “onset”, sobre todo para compuestos ricos en fluorberilato, por lo que siempre consideramos la temperatura del máximo. Las discrepancias entre nuestras temperaturas y los cambios de entalpía respecto de los valores conseguidos por Strukov y sus colaboradores en 1988b son debidos a estas dificultades. No obstante, cuando las velocidades de calentamiento son menores, los picos se ensanchan, aumenta la temperatura de sus máximos y nuestros resultados están más de acuerdo con los de los autores anteriores, quienes no indican en su artículo la velocidad de calentamiento aunque utilizan una técnica calorimétrica más precisa (calorimetría adiabática).

Los dobles picos corresponden a la doble transición paraeléctrica-inconmensurable-ferroeléctrica. La variación del perfil del máximo desde $x=1$ a $x=0$ es continua y se asigna a la pérdida de espontaneidad de la transición por la presencia de iones BeF_4^{2-} y a la doble transición para los valores más bajos de x . Se aprecia una discontinuidad en las muestras con $x=0,61$ y $x=0,5$ que podría ser debida al diferente comportamiento entre cristales más ricos en iones SO_4^{2-} respecto de aquellos en los que el BeF_4^{2-} es más abundante. De los resultados de las medidas DSC se concluye que el intervalo de temperaturas en que varía la fase inconmensurable cambia muy poco con x .

4.2.2 Difracción de rayos X en polvo cristalino

Obtención de los difractogramas: Cada muestra se estudió en el rango de temperaturas de 293K a 143K. Las temperaturas a las que se expusieron se eligieron de acuerdo con el análisis DSC. El proceso de enfriamiento se llevó a cabo con una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y dejando la muestra diez minutos en las temperaturas en las que se deseaba realizar el difractograma para estabilizar el equipo y la muestra. Todos los patrones de difracción se obtuvieron en un proceso de enfriamiento. El rango angular fue de 10° a 110° , el intervalo entre los ángulos medidos de $0,025^\circ$ y el tiempo de duración de cada toma de datos de 10 segundos.

Indexado y afinamiento de los parámetros de la celdilla: Los parámetros de celda de composiciones cercanas a las extremas se obtuvieron indexando las reflexiones, al comparar con las calculadas teóricamente por el programa POLVO los datos experimentales del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y el $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, antes y después de la transición. Para las composiciones intermedias se utilizó primero el programa TREOR y siempre se comprobó si la asignación de índices no se desviaba de la calculada para los extremos. Todos los parámetros de celda obtenidos se refinaron con el programa CELREF. El valor de R era un poco más alto que en la solución sólida $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$ (0,0011 frente a 0,0007) debido a que conseguíamos indexar casi el doble de reflexiones, pero las desviaciones estándar de los parámetros eran del mismo orden. Los detalles del indexado y afinamiento están contenidos en el APÉNDICE 4A.

Análisis de los difractogramas: El primer resultado procedente de la difracción de rayos X en polvo es que todas las muestras de soluciones sólidas de distinta concentración y medidas a distintas temperaturas mostraban diagramas consistentes con las simetrías espaciales $Pnam$, $Pna2_1$, $Pn2_1a$. No se detectó ningún desdoblamiento de picos así que todos los difractogramas pertenecían a una sola fase. Las muestras ricas en sulfato presentaban el habitual desplazamiento del pico (200) por debajo de las correspondientes temperaturas de transición. La figura 4.1 nos muestra la variación de las intensidades integradas cuando $x=0$ (relativas al área máxima calculada en todos los difractogramas en unidades arbitrarias) en las reflexiones (102), (112), (122) y (531) de la fase ferroeléctrica, "prohibidas" en la fase paraeléctrica ya que les correspondería el índice de Miller $h=0,5$.

Recordemos que en la fase polar el tetrafluorberilato de amonio doblaba el parámetro a . Si estas reflexiones llegaran a existir, desde luego, no será con el mismo espaciado d que tenían por debajo de T_c . El único indicio de la existencia de la fase inconmensurable, a partir de los datos de difracción de polvo y perfectamente detectada en el análisis DSC, se deduce también de esta gráfica. En el intervalo de 153K a 163K aparece una reducción no monótona de las intensidades con la temperatura. También se manifestaba esta disminución en muestras de concentración $x=0,07$ y $0,34$. Nótese que siempre las temperaturas de transición determinadas en la difracción descienden respecto de las originadas en los métodos térmicos.

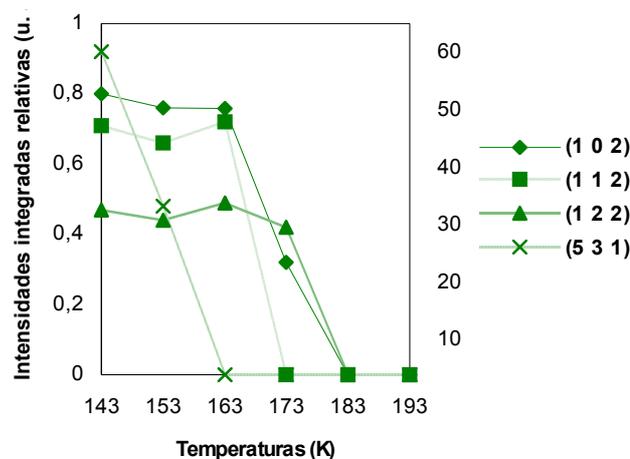
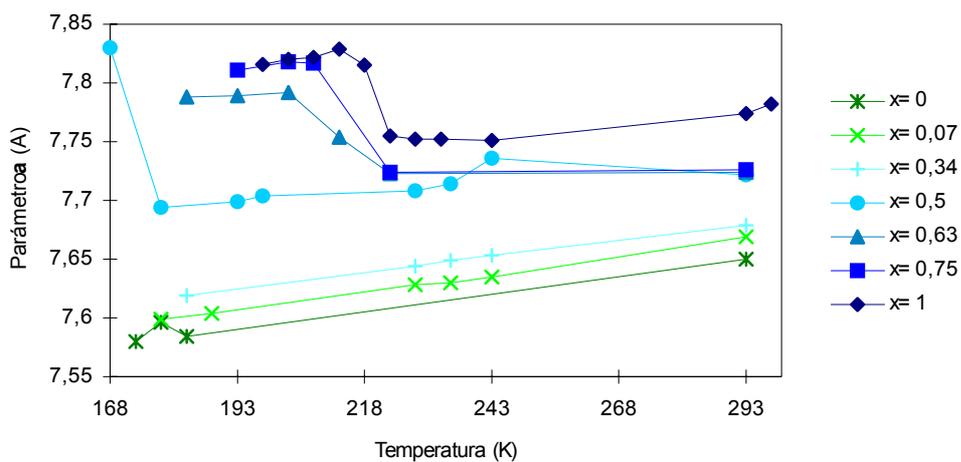
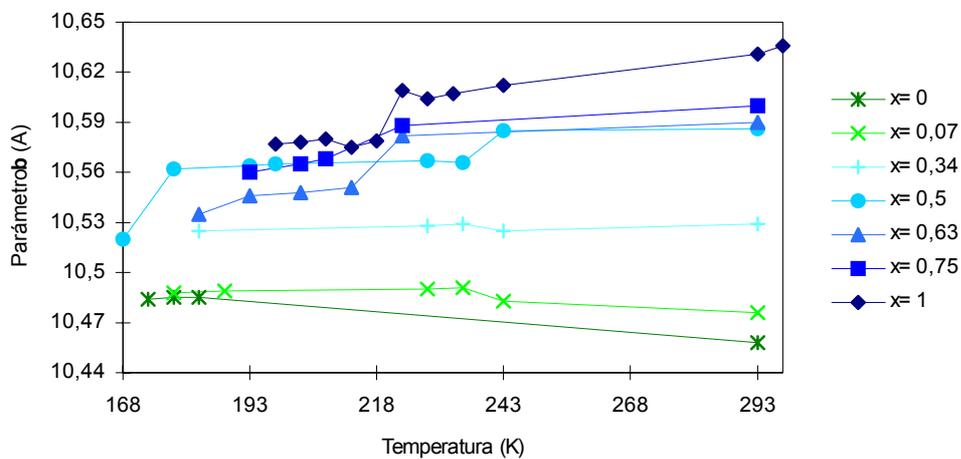


Figura 4.1. Variación de la intensidad integrada calculada en los máximos respecto a la temperatura del $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ para las reflexiones (102), (112), (122) con la escala a la izquierda y la (531) con la escala derecha.

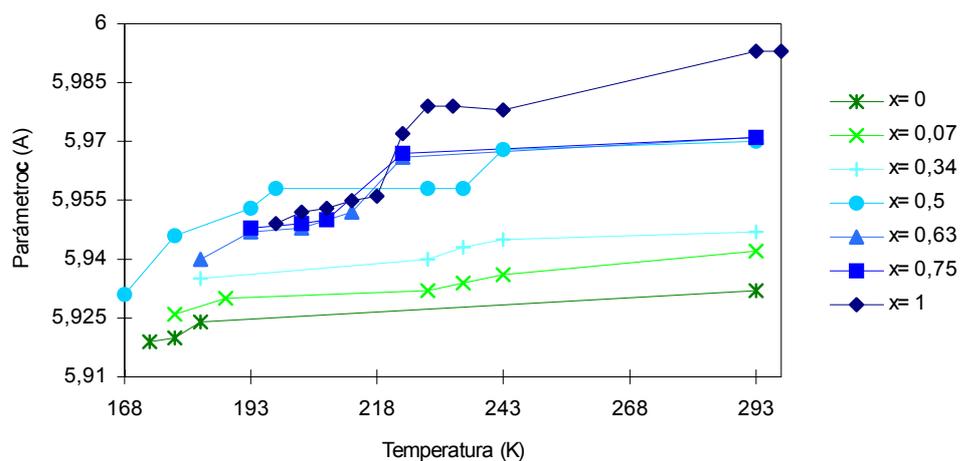
Descripción del comportamiento de la celdilla: La variación de los parámetros de la celdilla con la temperatura para diversas concentraciones se representan en la figura 4.2. Los resultados son similares a los obtenidos por Ono e Hikita en 1992 para difracción de cristal simple, aunque las posibles diferencias se pueden atribuir a que estos autores sólo midieron entre 17 y 22 reflexiones, sin embargo, nosotros medimos un intervalo angular $5^\circ < \theta < 50^\circ$ que siempre incluye a un mayor número de máximos; de este modo se pudo determinar el cambio $a_{\text{ferro}} = 2a_{\text{para}}$ en torno a T_c . Distinguimos dos tipos de comportamiento en los cristales mixtos $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$: 1º) Cuando $x > 0,5$ el parámetro a crece y b y c decrecen abruptamente cuando desciende la temperatura, entre 233K y 198K. 2º) Mientras que para $x < 0,5$ a y c decrecen y b crece suavemente en el rango de temperaturas de 193K a 163K. Por tanto, los compuestos con $x < 0,5$ tienen una conducta más similar al $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ mientras que los compuestos con $x > 0,5$ siguen el modelo del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tal como han sugerido los autores que hemos citado, aunque nosotros ampliamos el rango de concentraciones en que se cumple, quedando cierta indeterminación en composiciones muy intermedias.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2 Evolución de los parámetros de celdilla con la temperatura en la familia de compuestos $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$.

En la figura 4.3 señalamos los valores a/b frente a a/c de los compuestos en los que aparece la transición del sulfato de amonio y encontramos el mismo comportamiento que en la familia de compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$, con la salvedad de que al aumentar la concentración de fluorberilato (antes potasio), no siempre disminuye la distancia entre los puntos (a/b,a/c) antes y después de la transición. Cuando $x=0,75$ esta distancia es mayor que si el compuesto es puro, pero puede ser debido a que el intervalo de temperaturas medidas antes y después de la transición era mayor. Sin embargo, apreciamos un salto demasiado grande cuando $x=0,63$ si comparamos con la siguiente concentración al ir añadiendo iones BeF_4^{-2} . Esta conducta tan diferente entre composiciones tan parecidas (0,63 y 0,61) sólo puede explicarse al hacer un detallado estudio estructural tratando de distinguir dos dinámicas asociadas a cada uno de los dos tipos de tetraedros. Seguramente, al continuar enriqueciendo con fluorberilato continúa disminuyendo esta distancia hasta que desaparece la transición del sulfato.

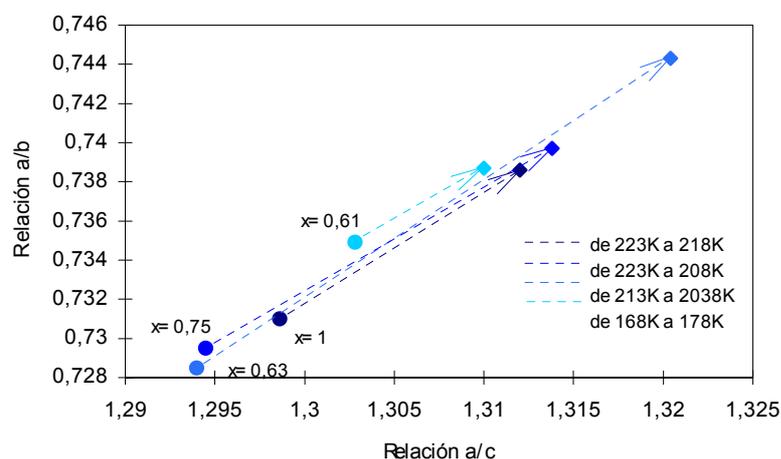


Figura 4.3 Representación de las relaciones entre parámetros de celdilla de la familia $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$ a distintas temperaturas. Señalamos con círculos los puntos a temperaturas justo antes de la transición. Los puntos señalados con flecha se refieren a la fase ferroeléctrica.

4.2.3 Homogeneidad de las muestras

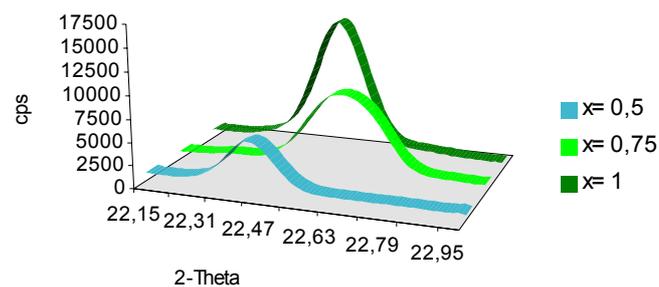
Según los datos de difracción de polvo podemos confirmar que existe isomorfismo para prácticamente todo el rango de concentraciones, además, de los resultados del análisis DSC la anchura de la fase incommensurable varía muy poco con x , algo muy difícil de distinguir analizando únicamente medidas de difracción y dieléctricas tal como hicieron Ono e Hikita en 1992. Sólo hay una cuestión que no podemos responder: ¿qué ocurre en el punto de discontinuidad cuando los comportamientos de los compuestos que integran la solución son muy similares? (lo que correspondería, como ya veremos, al momento en que las fuerzas de enlace de hidrógeno entre el amonio-fluorberilato y el amonio-sulfato son más parecidas.

La dificultad experimental está en obtener el cristal mixto con una determinada composición: Primero porque, normalmente, la relación molar mezclada en una solución acuosa no es exactamente igual a la obtenida en polvo o cristal. Segundo, como ha sido estudiado por Van der Linde en 1993 y Prieto en 1993 en otros cristales mixtos, porque los productos de solubilidad en el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y el $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ son diferentes, así que la composición del polvo obtenido a partir de la evaporación lenta no es homogénea. En esta técnica, es usual un gradiente de concentración en la solución, entonces, la composición del polvo obtenido depende de la posición dentro de la solución cuando ha sido nucleado el cristal.

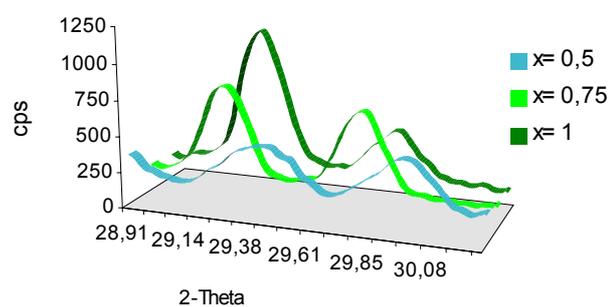
Tabla 4.3. Relación molar y valores de composición x en las soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$ obtenidos en las muestras utilizadas en nuestro estudio.

Relación molar [SO ₄]:[BeF ₄]	Valores obtenidos de x
0:1	0,000
1:4	0,072
2:3	0,341
1:1	0,500
3:2	0,614
7:3	0,632
4:1	0,754
9:1	0,920
1:0	1,000

Las diferencias de composición ya se observan entre los resultados de los análisis ICP-AES sobre polvo respecto de las relaciones molares utilizadas en el proceso de síntesis (Tabla 4.3), por ello, hemos estudiado la inhomogeneidad de las partículas por difracción de rayos X en polvo de alta resolución. Se realizaron barridos $\omega/2\theta$ con muestras de composición $x=1, 0,754, 0,500$ a temperatura ambiente y se prepararon con las mismas condiciones mecánicas para obtener el mismo tamaño de grano. Se utilizó radiación CuK_α de haz paralelo y monocromador planar secundario. Las reflexiones medidas fueron (200), (031) y (020), porque los parámetros de celda **a** y **b** son los que más varían con la composición del cristal mixto. Los resultados se presentan en la Figura 4.4, donde se puede distinguir que la anchura del máximo es siempre mayor cuanto más nos alejamos de las composiciones extremas, con máximos de difracción más estrechos. Si el perfil de los picos puede ser representado por una función de tipo Pseudo-Voigt, su anchura medida a media altura del pico, aumenta al disminuir x aunque no siempre en la misma proporción. En el pico (013) el ensanchamiento es menor que en los otros dos picos acentuándose desde $x=0,754$ a $x=0,5$. Este comportamiento se puede apreciar claramente en las figuras siguientes:



(a)



(b)

Figura 4.4. Representación de los máximos de difracción de rayos X: (200) en (a) y (031) y (020) en (b) de izquierda a derecha, en distintas composiciones x, mostrándose cómo varía la anchura, asociada a la inhomogeneidad de los granos, respecto del valor de x.

A continuación, después de describir la transición estructural del tetrafluorberilato de amonio, volveremos a examinar las soluciones sólidas que venimos describiendo pues conseguimos resolver la estructura para dos composiciones intermedias, una de ellas también a baja temperatura.

4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE MONOCRISTALES

$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$

4.3.1 Revisión de las estructuras del $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ en ambas fases conmensurables

Mejoras en la obtención de los parámetros estructurales

Aunque la estructura cristalina ha sido resuelta por diversos autores, también nosotros la hemos determinado a temperatura ambiente y a 136,5K, después del cambio de fase ferroeléctrico. Consideramos que nuestros resultados siempre mejoran los trabajos precedentes: si las estructuras datan de antes de 1975, conseguimos desviaciones estándar menores en los parámetros atómicos y térmicos y mayor acuerdo entre los factores de estructura observados y calculados. Respecto a resoluciones más modernas, aunque la longitud de enlace promedio Be-F a temperatura ambiente es 1,538 según Onodera y Shiozaki en 1979 y 1,537 en este trabajo (se diferencian sólo en la tercera cifra decimal), un análisis detenido nos permitió descubrir que la dispersión de longitudes de enlace definida por $\Delta(\text{Be-F})=d_{\text{max}}-d_{\text{min}}$ disminuía en nuestro estudio (0,011 frente a 0,0015) y lo mismo ocurría con los resultados a baja temperatura. Este hecho es debido al número de intensidades recolectadas por nosotros 778 mayor que las 446 tomadas por Onodera y Shiozaki a temperatura ambiente y 1317 frente a 788 a baja temperatura (en 1979). Otros autores que han previsto un desorden en las estructuras (Yamada y sus colaboradores en 1985), con el mismo número de reflexiones, también obtienen una gran dispersión de enlace porque disminuye la relación número de reflexiones frente a los parámetros calculados.

Los parámetros de celdilla hallados fueron a 293K: $\mathbf{a}=7,641(2)\text{Å}$, $\mathbf{b}=10,425(3)\text{Å}$, $\mathbf{c}=5,920(2)\text{Å}$ y a 136,5K: $\mathbf{a}=15,125(3)\text{Å}$, $\mathbf{b}=10,469(2)\text{Å}$, $\mathbf{c}=5,898(2)\text{Å}$, como siempre, partiendo del centrado automático de 25 máximos de Bragg encontrados aleatoriamente en el intervalo angular $12^\circ < \theta < 21^\circ$ y su afinamiento por mínimos cuadrados. Determinamos la estructura con el programa SHELXS86 aplicando síntesis de Patterson y hallando todos los átomos excepto los hidrógenos en los grupos espaciales esperados (P_{nam} y $P_{\text{na}2_1}$ respectivamente), de acuerdo con las ausencias sistemáticas inferidas del fichero de reflexiones, recogidas para ángulos entre 3 y 30° que forma el detector con el haz incidente y sabiendo que, a baja temperatura, el grupo debe ser polar. Las tres posiciones de cada átomo, sus seis parámetros térmicos y el factor de escala se refinaron con el programa SHELXL93. Después de encontrar todos los hidrógenos por síntesis de Fourier, en estos mapas, aparecía una buena relación de picos de diferencias de densidad electrónica máximo y mínimo (de 0,25 y 0,263 a -0,26 y -0,36 eÅ^{-3}). Los índices de acuerdo finales fueron: $R1=0,048$ ($wR2=0,120$) en la fase normal y $R1=0,033$ ($wR2=0,115$) a baja temperatura. El valor del parámetro que indica la configuración absoluta ($x=0,05$) nos garantizaba la existencia predominante de monodominios. En el APÉNDICE 4B precisamos todos los datos cristalográficos y del refinamiento.

Tabla 4.3 Coordenadas atómicas fraccionales ($\times 10^4$) y desplazamientos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) del $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ a 293K

	x/a	x/b	x/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Be	2480(2)	4180(2)	2500	26(1)	18(1)	26(1)	0	0	1(1)
N(1)	1806(2)	970(2)	2500	30(1)	27(1)	33(1)	0	0	1(1)
N(2)	-315(2)	6944(2)	2500	32(1)	20(1)	34(1)	0	0	-6(1)
F(1)	3284(1)	3593(1)	354(2)	26(1)	69(1)	66(1)	-14(1)	8(1)	-10(1)
F(2)	502(2)	3924(2)	2500	58(1)	18(1)	68(1)	0	0	-6(1)
F(3)	2860(2)	5625(1)	2500	49(1)	45(1)	37(1)	0	0	12(1)

a 136,5K

Be(1)	5006(2)	4966(2)	2435(4)	9(2)	17(2)	10(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
Be(2)	7483(2)	6588(3)	7559(4)	28(3)	10(2)	10(1)	-1(2)	0(1)	0(1)
N(1)	4686(2)	1805(2)	2475(3)	23(2)	11(1)	14(1)	1(1)	0(1)	1(1)
N(2)	3538(1)	7779(2)	2425(3)	25(2)	17(1)	12(1)	-4(1)	1(1)	-2(1)
N(3)	7798(1)	9780(2)	7637(3)	14(1)	16(1)	12(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
N(4)	8978(1)	3823(2)	7612(3)	15(2)	15(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
F(11)	5505(1)	4615(1)	235(2)	20(1)	30(1)	23(1)	6(1)	-1(1)	2(1)
F(12)	4037(1)	4532(1)	2175(2)	24(1)	22(1)	14(1)	-4(1)	6(1)	1(1)
F(13)	5074(1)	6438(1)	2773(2)	31(1)	13(1)	21(1)	1(1)	-4(1)	1(1)
F(14)	5419(1)	4313(1)	4532(2)	27(1)	21(1)	11(1)	-5(1)	-2(1)	-2(1)
F(21)	7009(1)	6950(1)	5342(2)	29(1)	22(1)	12(1)	5(1)	2(1)	-2(1)
F(22)	8470(1)	7007(1)	7276(2)	17(1)	31(1)	26(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
F(23)	7420(1)	5137(1)	7938(2)	22(1)	23(1)	14(1)	3(1)	-7(1)	2(1)
F(24)	7109(1)	7281(1)	9639(2)	24(1)	11(1)	14(1)	1(1)	1(1)	2(1)

e isotrópicos U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

a 293K

	x/a	x/b	x/c	U_{eq}
H(11)	2973(59)	1093(47)	2500	64(10)
H(12)	996(8)	1497(52)	2500	93(15)
H(13)	1665(39)	420(35)	1551(46)	40(14)
H(21)	651(71)	6471(42)	2500	59(10)
H(22)	-75(8)	7736(48)	2500	94(16)
H(23)	821(65)	6874(45)	996(84)	50(15)

a 136,5K

H(11)	5380(26)	2034(45)	2319(75)	26(11)
H(12)	4559(28)	2428(46)	2171(80)	82(20)
H(13)	4597(33)	1603(49)	3798(84)	37(11)
H(14)	4524(22)	1167(32)	1701(51)	29(11)
H(21)	4032(23)	7119(37)	2870(62)	40(12)
H(22)	3595(19)	8506(32)	2359(52)	50(14)
H(23)	3081(17)	7661(27)	3547(45)	72(28)
H(24)	3246(19)	7553(32)	1146(52)	66(19)
H(31)	7209(28)	9475(43)	8065(70)	39(14)
H(32)	8090(21)	9130(33)	7820(51)	25(10)
H(33)	7789(20)	10055(37)	6225(59)	39(11)
H(34)	7903(20)	10453(34)	8602(56)	49(15)
H(41)	8504(23)	4222(41)	7927(65)	24(10)
H(42)	8774(21)	2928(30)	7744(55)	28(11)
H(43)	8996(24)	3974(40)	5931(65)	24(8)
H(44)	9347(24)	3898(42)	8053(74)	10(7)

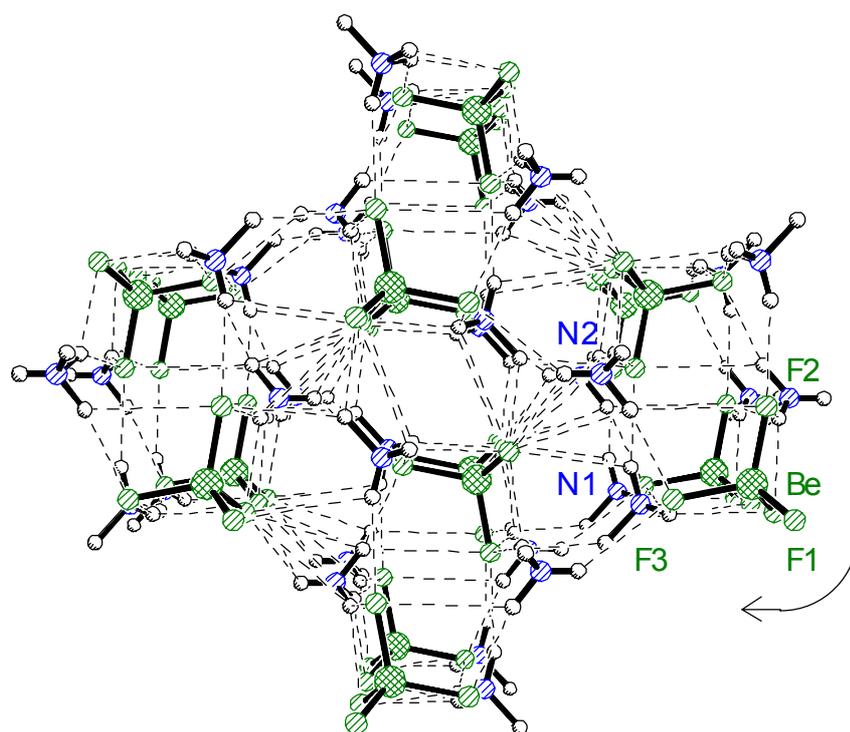
La tabla 4.3 muestra las coordenadas fraccionales y parámetros anisotrópicos del tetrafluorberilato de amonio en ambas fases cristalinas, etiquetadas según el artículo de Schlemper y Hamilton en 1966 pero cambiando el grupo tetraédrico SO_4^{-2} por el correspondiente anión BeF_4^{-2} . El doblamiento del parámetro **a**, a baja temperatura, permite la aparición de dos grupos tetraédricos fluorberilatos etiquetados (1) y (2) y cuatro iones amonio (1) y (3) que derivan del NH_4^{+1} (1) a temperatura ambiente y los cationes (2) y (4) del NH_4^{+1} (2).

Repaso de estudios estructurales previos

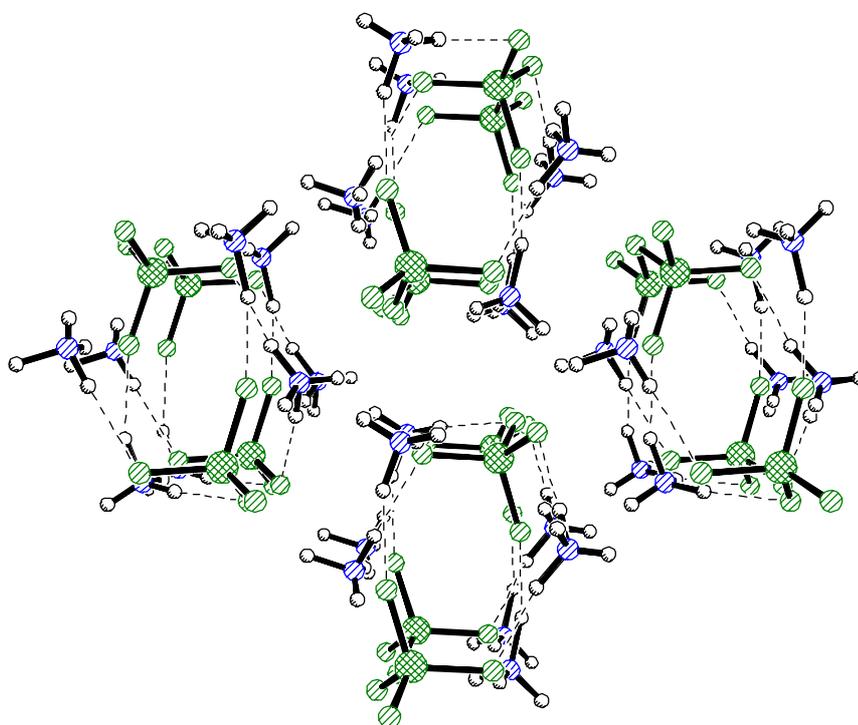
La estructura cristalina de las fases normal y polar fue investigada utilizando difracción de rayos X en 1979 por Onodera et al y refinadas a temperatura ambiente, a 189K ($T_i+10\text{K}$) y por debajo de T_c a 133K. De acuerdo con sus análisis: 1º) En la fase paraeléctrica la amplitud de libración del grupo BeF_4^{-2} en torno al eje **a** crece de $7,5^\circ$ a $7,8^\circ$, justo antes de la transición a fase inconmensurable. 2º) En la fase ferroeléctrica aparecen enlaces N-H...F más fuertes principalmente en torno a los iones amonio (2) y (4). Estos hechos sugieren que el movimiento rotacional de los iones fluorberilato induce la reorientación de los cationes NH_4^{+1} (2) y (4) bajo T_c , de tal forma que todos los iones simétricamente independientes quedan unidos por enlaces muy cortos (menores de $2,85\text{Å}$ que corresponde al contacto de Van der Waals entre los átomos de N y F) formando cadenas en torno al eje **c** (figura 4.5). Además ambos cationes se disponen antiparalelos respecto del enlace N(i)-H(i4) ($i=2,4$) en la dirección del eje polar **b**.

Yamada, Osawa e Ikeda en 1985 analizaron la dependencia de las amplitudes térmicas de los átomos realizando medidas precisas a 133 y 163K en la fase polar, 180K en la fase intermedia y en 194, 213 y 294K en la fase normal. Refinaron las estructuras obtenidas por difracción de rayos X según tres modelos: 1º) Sin considerar ningún tipo de desorden, descubren que las amplitudes térmicas U_{ii} de los átomos de Flúor y del N(2) dejan de ser lineales con la temperatura por debajo de T_i , estos resultados pueden sugerir desorden estadístico de los F en algunas direcciones. 2º) Organizan este desorden dando un factor de ocupación 0,5 a cada uno de los dos átomos de Flúor y los sitúan separados una distancia apropiada. Obtuvieron muy buenos índices de acuerdo aun teniendo en cuenta el aumento del número de parámetros y a partir de ellos dibujaron dos tipos de tetraedros correspondiendo a dos giros de 5° y -5° alrededor del eje **a** no simétricamente equivalentes en la fase ferroeléctrica. 3º) Cuando plantearon desorden en el N(2) no mejoraron las relaciones entre los índices de acuerdo y el número de parámetros, así que la no proporcionalidad del parámetro térmico del átomo de Nitrógeno U_{11} no debe tener la misma naturaleza. Concluyeron que los tetraedros fluorberilato están desordenados en la fase paraeléctrica y que las transiciones de fase se suceden por un reordenamiento de estos grupos.

Todos los autores citados coinciden en que en la fase polar los cationes del tipo (1) están enlazados a los BeF_4^{-2} por tres puentes de hidrógeno menores de $2,85\text{Å}$ en cambio los cationes (2) por dos, razón por la cual, los últimos, tienen mayor facilidad de ser los precursores de la ferroelectricidad en este compuesto.



(a)



(b)

Figura 4.5. Proyección (001) de la estructura del tetrafluorberilato de amonio: (a) fase paraeléctrica (b) fase ferroeléctrica.

Cálculo y discusión de enlaces intermoleculares y puentes de hidrógeno en ambas fases cristalinas

Confirmamos los valores del movimiento libracional en la fase paraeléctrica de tal forma que disminuye la frecuencia de libración ($71,27 \text{ cm}^{-1}$) respecto de los valores obtenidos en el sulfato de amonio por el mayor tamaño del grupo fluorberilato. No obstante, los coeficientes térmicos de los átomos F no sugieren una deslocalización de estos átomos. Aunque las distancias de enlace varían menos que en los tetraedros SO_4^{2-} , los ángulos de enlace se distorsionan más y continúa siendo el ángulo entre los átomos de Flúor, que se relacionan por simetría en la fase normal, el más amplio de tal forma que el tetraedro queda mayormente polarizado en la dirección **b**.

Comparando las estructuras en las diferentes fases, aumentan las distancias Be-F por debajo de T_c principalmente en la dirección **b** y no se detectan diferencias apreciables entre los dos tetraedros simétricamente independientes que aparecen en la fase polar; ambos poseen insignificante momento dipolar, a partir de la asignación de cargas puntuales, tal y como también observaron los autores anteriores. La pérdida de periodicidad en la dirección **a** es producida por giros $15,7^\circ$ y $13,2^\circ$ respecto de este eje, corroborando lo que Martínez-Sarrión, Rodríguez, Mestres y Solans habían previsto en 1993, a partir del mismo número de reflexiones pero afinando los parámetros con una versión más antigua del programa que normalmente utilizamos.

Tabla 4.4 Distancias y ángulos de enlace en los grupos tetraédricos del $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ en ambas fases cristalinas.

Distancias (Å)	293K		136,5K		Ángulos (°)	293K		136,5K	
	i=1		i=2			i=1		i=2	
Bei-F(i1)	1,5385(14)	1,546(3)	1,539(3)		F(i2)-Bei-F(i3)	110,90(14)	111,6(2)	110,6(2)	
Bei-F(i2)	1,536(2)	1,542(3)	1,566(3)		F(i2)-Bei-F(i1)	108,93(5)	108,1(2)	106,5(2)	
Bei-F(i3)	1,537(2)	1,561(3)	1,541(3)		F(i3)-Bei-F(i1)	108,36(5)	108,1(2)	109,9(2)	
Bei-F(i4)		1,546(3)	1,534(3)		F(i1)-Bei-F(i1)#1H(i4)	111,27(14)	111,6(2)	113,0(2)	

Distancias (Å)	293K		136,5K		Ángulos (°)	293K		136,5K	
	i=1,j=2		i=3,j=4			i=1,j=2		i=3,j=4	
N(i)-H(i1)	0,90(4)	1,08(4)	0,98(4)		H(i2)-N(i)-H(i3)	112(2)	104(4)	114(3)	
N(i)-H(i2)	0,82(6)	0,93(4)	0,82(3)		H(i2)-N(i)-H(i1)	120(4)	120(4)	100(3)	
N(i)-H(i3)	0,81(3)	0,82(5)	0,88(3)		H(i3)-N(i)-H(i1)	103(2)	107(4)	110(3)	
N(i)-H(i4)		0,86(3)	0,92(3)		H(i3)-N(i)-H(i3)#1H(i4)	99(3)	105(4)	101(2)	
N(j)-H(j1)	0,89(5)	0,99(4)	0,85(4)		H(j2)-N(ji)-H(j3)	99(3)	104(3)	104(3)	
N(j)-H(j2)	0,84(5)	0,77(3)	0,99(3)		H(j2)-N(ji)-H(j1)	111(4)	121(3)	101(3)	
N(j)-H(j3)	0,97(5)	0,96(3)	1,001(4)		H(j3)-N(i)-H(j1)	107(3)	106(3)	99(3)	
N(j)-H(j4)		0,91(3)	0,72(4)		H(j3)-N(i)-H(j3)#1H(j4)	111(3)	109(3)	111(4)	

#1, X, Y, -Z+1/2

Si bien los grupos BeF_4^{-2} son bastante regulares, también encontramos asimetría en el comportamiento de los Flúor con un promedio de enlaces N...F de 2,996, 3,022 y 3,103Å para F(1), F(3) y F(2) respectivamente, de modo que, el F(3) es más electronegativo que el F(1). Se conserva el orden de distancias en los puentes de hidrógeno establecido en los sulfatos (con grupo espacial $Pnam$) excepto un intercambio en los contactos al N(2) del F(3)#12 y del F(1)#13. A todo esto unimos que se observa una apreciable diferencia entre el ángulo que forman los átomos del amonio (2), el H(23) y el H(23)#1 mayor que el formado por el que forma con los átomos H(22) y H(23), lo que permite una polarización de estos cationes en el eje **b**, posiblemente responsable del fortuito alargamiento del puente N(2)...F(3) en esta dirección.

En la transición se mantiene el promedio de enlaces N-H (Tabla 4.4), crece la dispersión en los amonio (4) y (2) que tienen disposiciones bastante diferenciadas, pero la dispersión angular disminuye, principalmente en los amonio (1) y (3) que adquieren una conformación muy similar. El promedio de puentes de hidrógeno y la dispersión se mantiene aunque se observa un ligero aumento en la dirección **b** y los más cortos quedan enlazando a los ocho grupos tetraédricos pertenecientes a la unidad asimétrica tal como puntualizó Onodera en 1979 (Figura 4.5 y Tabla 4.4). Esto es compatible con el hecho de que el promedio de enlaces a los Flúor es más homogéneo al bajar la temperatura, así, aparecen puentes más cortos en la dirección **a** para compensar a los átomos F(1) y F(3) más electronegativos. También, de acuerdo con la teoría de Brown aumenta la suma de valencias en torno a los nitrógenos (Tabla 4.5). Advertimos que en la fase paraeléctrica la cavidad asociada a N(1) es menor que en el sulfato de amonio, esto le permitiría menos movilidad respecto del N(2).

Tabla 4.5. Distancias promedio y suma de valencias de enlace de coordinación de los átomos de Nitrógeno.

	N(1)	N(1)	N(3)
Distancias Promedio(Å)	3,051(2)	3,026(3)	2,963(3)
Suma de Valencias (u.v.)	0,833(2)	0,875(2)	0,937(2)
	N(2)	N(2)	N(4)
Distancias Promedio (Å)	2,953(2)	2,972(3)	2,974(3)
Suma de Valencias (u.v.)	0,878(2)	0,914(2)	0,880(2)

Revisión de los mecanismos de transición

Hemos destacado algunas diferencias bastante notables entre las fases paraeléctricas del tetrafluorberilato y el sulfato de amonio, aún siendo isoestructurales a temperatura ambiente, las cuales, probablemente, condicionen en gran medida los mecanismos de transición que producen las correspondientes fases polares en las que, no sólo cambia el grupo espacial, sino las dimensiones de la celdilla unidad ($Pna2_1$ en el que a_{ferro} aumenta significativamente y $Pn2_1a$ en el que $a_{ferro}=2a_{para}$, respectivamente) y la dirección del eje polar (**c** y **b** respectivamente, este último aumenta ligeramente en la fase ferroeléctrica).

La existencia de una fase intermedia inconmensurable, el no aparecer un claro desorden en la fase normal de este compuesto, cuando discutimos los resultados de N.Yamada y colaboradores (1985) y del análisis de las estructuras en ambas fases cristalinas, parece improcedente que se trate de una transición de tipo *orden-desorden*. Sin embargo, la ausencia de modos blandos evidentes como en el seleniato de potasio no nos permite asegurar una dinámica clara en los grupos BeF_4^{-2} , que no aparecen tan polarizados como los sulfatos, aunque la aparición de una fase inconmensurable sugiere algún tipo de comportamiento cooperativo que explicaría la duplicación de la celdilla en la fase ferroeléctrica. No obstante, parece determinante el papel de los iones amonio coordinados a nueve oxígenos respecto del otro amonio, más importante en la transición del sulfato. En el próximo apartado, al estudiar soluciones sólidas entre estos dos compuestos, procuraremos terminar de distinguir entre sus respectivos mecanismos de transición: 1º) giros en sentidos contrarios de los tetraedros al disminuir la temperatura (figuras 3.9 y 4.5) y comportamientos distintos como grupos rígidos. 2º) Diferente papel de los iones amonio y de los puentes de hidrógeno.

4.3.2 Difracción de monocristales: $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$

Recogida de intensidades y datos cristalográficos

Realizamos medidas en dos muestras de concentración $x=0,75$ y $x=0,61$ a temperatura ambiente y la última también a 227,6K escogiendo cristales cúbicos (aproximadamente de $0,15 \text{ mm}^3$). Las dimensiones de la celdilla se obtuvieron al refinar por mínimos cuadrados 25 reflexiones centradas automáticamente. Las intensidades de las tres reflexiones de control no mostraron fluctuaciones durante la recogida de datos ni tampoco se detectó una variación importante al bajar la temperatura. Seguidamente detallamos los intervalos de recogida de intensidades y los datos cristalográficos:

$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$	25°C $x=0,75$	25°C $x=0,61$	-45,4°C $x=0,61$
Rango de θ :	2-30°	2-30°	2-30°
Rango de los índices h, k, l :	$0 \leq h \leq 10$	$0 \leq k \leq 14$	$0 \leq l \leq 8$
Reflexiones recogidas:	778	778	769
Grupo espacial	<i>Pnam</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pnam</i>
a (Å)	7,719(2)	7,7186(7)	7,6694(10)
b (Å)	10,552(3)	10,5684(5)	10,5666(7)
c (Å)	5,943(2)	5,948(3)	5,932(3)
Volumen(Å ³)	484,1(4)	485,2(2)	480,7(2)
Z		4	
D_x (g/m ³)	1,774	1,761	1,777
μ (mm ⁻¹)	0,503	0,485	0,490

Afinamiento y parámetros atómicos:

Las tres estructuras fueron refinadas a partir de los datos del fluorberilato de amonio suponiendo, en los primeros ciclos, que sólo teníamos átomos de oxígeno y azufre en el tetraedro. El esquema de pesado utilizado para la función minimizada permitía que dos valores K_1 y K_2 se calcularan en cada caso particular en orden a optimizar el valor final del índice R, siempre se obtuvieron valores muy similares (valores medios: $K_1=0,138\pm 48$ y $K_2=3,448\pm 136$). Los Hidrógenos se localizaron por síntesis de diferencias y se afinaron isotrópicamente. Luego se calcularon los factores de ocupación introduciendo átomos de Berilio y Flúor afinando el Berilio en la misma posición del azufre y los flúor en posiciones independientes pero con la misma agitación térmica que los oxígenos cuando $x=0,61$ e isotrópicamente si $x=0,75$. Partíamos de las concentraciones obtenidas en los análisis ICP-AES y no se detectaron cambios en los ciclos de afinamientos mayores que la desviación estándar. Destacamos el buen afinamiento del coeficiente de extinción con valores muy parecidos cuando se trataba del mismo cristal.

$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$	25°C x=0,75	25°C x=0,61	-45,5°C x=0,61
<i>Reflexiones independientes</i>	778	778	769
<i>Datos/ parámetros</i>	543/71	720/70	761/70
<i>R1/ wR2 (sobre F_{obs} con $I > 2\sigma(I)$)</i>	0,046/0,134	0,036/0,094	0,028/0,077
<i>Coefficiente de extinción</i>	0,12(5)	0,041(11)	0,083(12)
<i>Picos máximo/mínimo ($e\text{Å}^{-3}$)</i>	0,465/-0,360	0,421/-0,250	0,287/-0,240

Tabla 4.6 Coordenadas atómicas fraccionales ($\text{Å} \times 10^4$) del $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$

	x=0,75 (25°C)			x=0,61 (25°C)			x=0,61 (-45,4°C)		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
S,Be	2457(1)	4193(1)	2500	2457(1)	4192(1)	2500	2481(1)	4195(1)	2500
O(1)	3119(6)	3662(8)	306(4)	3300(8)	3762(3)	328(5)	3329(9)	3793(4)	306(4)
O(2)	619(3)	3738(4)	2500	555(6)	3938(8)	2500	575(6)	3844(4)	2500
O(3)	2778(9)	5597(5)	2500	2639(6)	5603(3)	2500	2666(7)	5622(1)	2500
F(1)	3524(7)	3766(11)	477(16)	3399(14)	3472(9)	646(11)	3492(12)	3597(13)	586(14)
F(1A)	3340(13)	3441(9)	4332(10)	3020(13)	3453(9)	4508(17)	3189(12)	3458(6)	4451(14)
F(2)	510(6)	4117(5)	2794(9)	585(14)	3822(11)	2500	638(11)	3785(9)	2500
F(3)	2708(17)	5558(12)	2500	2996(10)	5553(8)	2500	2685(14)	5570(9)	2500
N(1)	1871(2)	972(2)	2500	1875(2)	971(1)	2500	1900(2)	988(1)	2500
N(2)	-318(2)	7007(2)	2500	-316(2)	7010(1)	2500	-386(2)	7012(1)	2500
H(11)	314(5)	136(5)	2500	292(8)	134(6)	2500	295(4)	119(3)	2500
H(12)	87(5)	147(5)	2500	73 (8)	151(5)	2500	113(4)	157(3)	2500
H(13)	173(5)	32(3)	352(6)	175(5)	32(4)	361(7)	169(3)	55(2)	370(7)
H(21)	84(5)	678(4)	2500	63(8)	665(5)	2500	59(4)	659(3)	2500
H(22)	-13(7)	784(4)	2500	3(6)	777(5)	2500	-18(4)	779(3)	2500
H(23)	-108(5)	682(3)	390(7)	-86(5)	696(4)	350(4)	-108(3)	687(2)	361(8)

Las coordenadas atómicas aparecen en la tabla 4.6 y los coeficientes térmicos en el APÉNDICE 4C. El principal resultado observado es la diferente localización de los átomos de oxígeno y de flúor junto con el desorden de estos últimos pues cuando disminuye su concentración $x=0,75$ ni siquiera pueden ser afinados isotrópicamente. El factor de ocupación de los átomos de flúor desordenados lo fijamos en 0,5 ya que comprobamos que no había diferencias notables en la magnitud de los factores térmicos en las direcciones principales.

Movimiento rígido en los sulfatos y desorden en los fluorberilatos:

Tenemos dos tipos de tetraedros (Tabla 4.7): 1º) Los correspondientes a los grupos SO_4^{2-} , cuya conformación mantiene las características de este ion en el sulfato de amonio puro, con acortamiento del enlace S-O(2) y los ángulos O(1)-S-O(1)#1 son otra vez mayores que el resto. 2º) Los tetraedros fluorberilato están mucho más distorsionados, en general, los enlaces son más cortos que en el tetrafluorberilato puro y los ángulos F(1),F(1A)-Be-F(1),F(1A)#1 son siempre menores que los ángulos F(3)-Be-F(1),F(1A), permitiendo la polarización de estos iones en el eje **b**, conforme sucedía también en el tetrafluorberilato de amonio puro.

Tabla 4.7 Distancias y ángulos de enlace interaniónicos de soluciones sólidas $(NH_4)_2(SO_4)_x(BeF_4)_{1-x}$.

Distancias (Å)	x=0,75 (25°C)	x=0,61 (25°C)	x=0,61 (-45,4°C)	Ángulos (°)	x=0,75 (25°C)	x=0,61 (25°C)	x=0,61 (-45,4°C)
S-O(1)	1,500(5)	1,516(4)	1,516(4)	O(2)-S-O(3)	118,3(3)	105,8(4)	109,6(4)
S-O(2)	1,498(2)	1,492(5)	1,508(5)	O(2)-S-O(1)	101,7(3)	111,6(3)	110,3(3)
S-O(3)	1,502(5)	1,498(3)	1,515(4)	O(3)-S-O(1)	108,2(4)	104,9(4)	103,8(2)
S-O(1)#1	1,500(5)	1,516(4)	1,516(4)	O(1)-S-O(1)#1	119,2(4)	116,9(4)	118,3(3)
Be-F(1)	1,526(8)	1,524(8)	1,513(9)	F(2)-Be-F(3)	100,6(5)	121,3(5)	113,2(6)
Be-F(1A)	1,510(6)	1,492(9)	1,497(8)	F(2)-Be-F(1)	115,4(3)	109,3(5)	111,6(5)
Be-F(2)	1,515(5)	1,497(9)	1,478(9)	F(2)-Be-F(1A)	109,7(5)	98,3(4)	101,2(4)
Be-F(3)	1,453(13)	1,497(9)	1,461(9)	F(3)-Be-F(1)	102,8(6)	110,3(5)	111,1(7)
Be-F(1)#1	1,526(6)	1,524(8)	1,513(9)	F(3)-Be-F(1A)	117,4(5)	114,9(3)	118,6(3)
Be-F(1A)#1	1,515(6)	1,492(9)	1,497(8)	F(1)-Be-F(1)#1	104,0(6)	92,7(5)	97,2(6)
				F(1A)-Be-F(1A)#1	101,0(5)	106,4(11)	101,3(9)

#1: X,Y,-Z+1/2

A partir de los coeficientes térmicos del ion sulfato, se calcularon con el programa EKRT los momentos de inercia y las matrices de traslación **T** y libración **L** (tabla 4.8) que mejor ajustan a estos coeficientes, según el modelo de movimiento rígido de Schomaker y Trueblood. La función minimizada fue $\sum_{i,j}^N w_N (U_{ijcal} - U_{ijobs})^2$ para $N=5$ átomos, convergió con índices de acuerdo bastante aceptables 0,15, 0,14 y 0,07 (para $x=0,75$, y $x=0,61$ a alta y baja temperatura respectivamente). De nuevo consideramos válido este ajuste al notar que los momentos de inercia no cambiaban de un compuesto a otro ni con la temperatura.

Tabla 4.8. Resultado del análisis del movimiento rígido de los iones sulfato en la solución sólida $(NH_4)_2(SO_4)_x(BeF_4)_{1-x}$

Momentos de Inercia ($\times 10^{-40} \text{gcm}^2$) y cosenos directores respecto a los eje **a**, **b** y **c**

	x=0,75 (25°C)	x=0,61 (25°C)	x=0,61 (-45,4°C)
Eje 1	107,18 (0,84 -0,53 0)	101,70 (-0,04 1,0 0)	104,10 (-0,49 0,87 0)
Eje 2	90,36 (0,53 0,84 0)	96,48 (1,0 0,04 0)	96,48 (0,87 0,49 0)
Eje 3	90,31 (0 0 1)	91,42 (0 0 -1)	92,18 (0 0 -1)

Valores principales de los tensores **T** (Å) y **L** (°) y cosenos directores respecto a los ejes de inercia.

a) **T**= Matriz de Traslación

	x=0,75 (25°C)	x=0,61 (25°C)	x=0,61 (-45,4°C)
Eje 1	0,15 (0,87 0,50 0)	0,13 (0,81 0,58 0)	0,12 (0,81 -0,59 0)
Eje 2	0,13 (-0,50 0,87 0)	0,16 (-0,58 0,81 0)	0,11 (0,59 0,81 0)
Eje 3	0,13 (0 0 1)	0,17 (0 0 1)	0,12 (0 0 1)

b) **L**= Matriz de Libración

	x=0,75 (25°C)	x=0,61 (25°C)	x=0,61 (-45,4°C)
Eje 1	8,0 (0,99 0,11 0)	4,3 (0,90 0,43 0)	6,9 (0,90 -0,43 0)
Eje 2	3,7 (-0,11 0,99 0)	5,9 (-0,43 0,90 0)	3,8 (0,43 0,90 0)
Eje 3	5,8 (0 0 1)	7,8 (0 0 1)	6,6 (0 0 1)

Además calculamos las frecuencias de libración en la dirección del eje **c**, tal y como se hizo en el apartado 3.3.5. Encontramos que las frecuencias para las soluciones sólidas eran $\nu=110,99$, $82,02$ y $96,54 \text{ cm}^{-1}$ para $x=0,75$, $0,61$ (a temperatura ambiente y a baja temperatura), respectivamente. Aparentemente la frecuencia de libración aumenta con la concentración en sulfato porque los grupos fluorberilato libran con menor frecuencia según calculamos en el apartado 4.3.1.

No hemos podido ajustar los parámetros térmicos de los grupos BeF_4^{-2} al movimiento rígido debido al desorden en los flúor equivalentes por simetría, tal desarreglo será esencial en la configuración de los puentes de hidrógeno de las soluciones sólidas permitiendo, como veremos, mayor dispersión de enlaces.

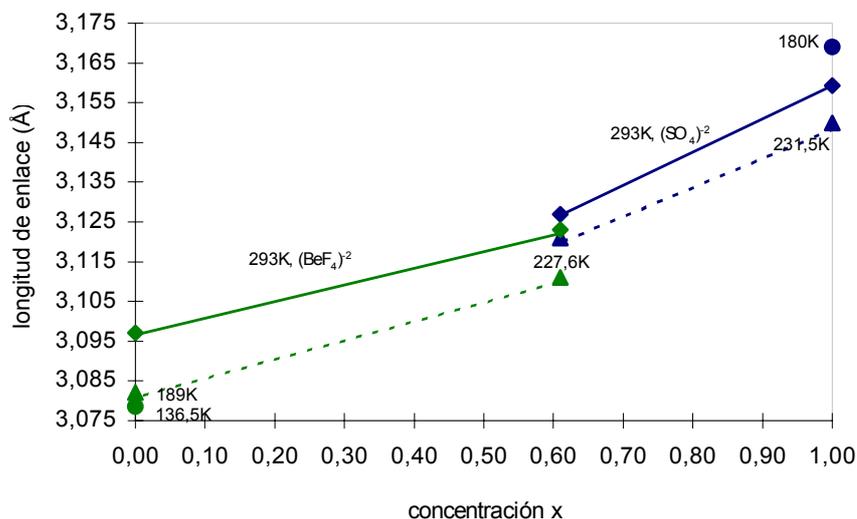
Puentes de hidrógeno y coordinación de los iones amonio

Según se concluía al analizar el isomorfismo entre el sulfato de amonio y el terafluorberilato de amonio, los cristales mixtos ricos en sulfato presentan una transición de fase más similar al $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pretendemos confirmarlo con este análisis estructural ya que precisamente el $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_{0,61}(\text{BeF}_4)_{0,39}$ con transición a $183,0\text{K}$ está medido antes de la transición a $227,6\text{K}$.

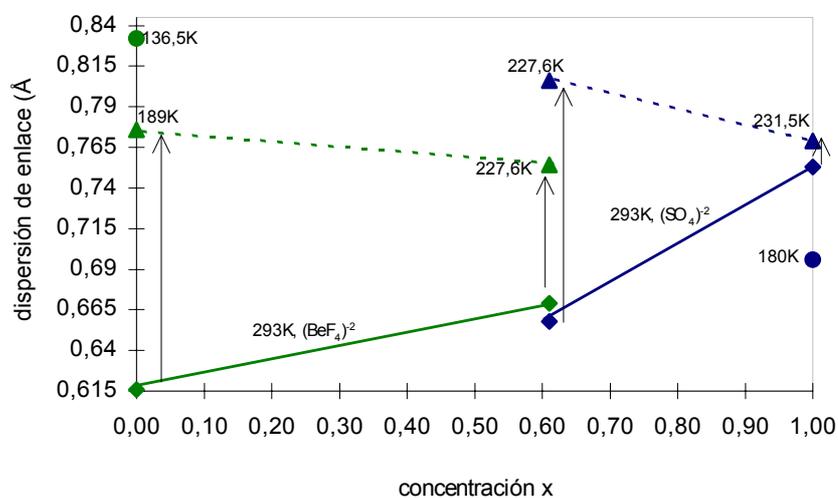
Hemos comparado estos enlaces en la figura 4.6, arriba se muestran los enlaces promedio N-H...Be-F (de color verde) y los enlaces N-H...S-O (de color azul) y debajo la dispersión de estos enlaces dada por la diferencia entre la distancia más larga y la más corta ($\Delta d=d_{\text{max}}-d_{\text{min}}$). Unimos con líneas continuas los valores calculados a 293K y con líneas discontinuas aquellos determinados antes de la transición. Los puntos señalados como círculos se refieren a medidas en la fase ferroeléctrica.

El promedio de enlaces disminuye ligeramente con la temperatura antes de la transición para todas las concentraciones, después de la transición aumentan en el sulfato de amonio de acuerdo con el aumento del volumen de la celdilla, tal y como

también ocurría en las soluciones sólidas $K_{0,22}(NH_4)_{1,78}SO_4$. El promedio de distancias a los iones sulfato disminuye en las soluciones sólidas, sin embargo, aumenta el enlace a los iones BeF_4^{2-} como consecuencia de que los puentes de hidrógeno a estos últimos son más cortos en el tetrafluorberilato de amonio puro que en el sulfato de amonio.



(a)



(b)

Figura 4.6. Representación del promedio de puentes de hidrógeno N-H...O-S y N-H...F-Be en la figura (a) y de su dispersión $\Delta d = d_{\max} - d_{\min}$ en la figura (b) en compuestos puros: sulfato y tetrafluorberilato de amonio y en soluciones sólidas de ambos compuestos donde se ha conseguido diferenciar entre los dos tipos de puentes según los datos estructurales.

Al representar la dispersión de enlaces en el diagrama anterior observamos que Δ siempre crece antes de la transición (indicados con flechas en la figura 4.6 (b)) y en la fase ferroeléctrica los enlaces están menos dispersos en el sulfato de amonio puro y continúa incrementando en el tetrafluorberilato de amonio puro. Inmediatamente comprobamos que también ocurría lo mismo en las soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_{1,78}\text{K}_{0,22}\text{SO}_4$ con los mismos órdenes de magnitud. En los cristales mixtos los puentes asociados a los iones sulfato aparecen más dispersos, antes de la transición, el motivo puede ser que están más involucrados en la transición que los iones tetrafluorberilato.

De todo esto concluimos que los tetrafluorberilatos en la solución sólida giran también con sentido contrario a los grupos SO_4^{-2} impidiendo que éstos realicen su giro, la transición se hace más lenta y menos espontánea y no aumenta el parámetro **a** después de la transición. A medida que la concentración de tetrafluorberilatos aumenta el papel de los iones sulfato disminuye, de forma que aparecen las transiciones propias del tetrafluorberilato puro. Debemos notar que la dispersión de enlaces está asociada a la orientación del enlace B-X(2) del tetraedro respecto del eje **a**:

1. Los grupos BeF_4^{-2} son “geoméricamente” mayores (mayores momentos de inercia), rotan con más dificultad y se alejan de la orientación paralela aumentando la dispersión de enlaces, al disminuir la temperatura.
2. El comportamiento de los tetraedros sulfato es exactamente el mismo que en los compuestos puros. No es significativo el aumento de la dispersión porque los tetraedros SO_4^{-2} tienden a orientarse respecto al eje **a**, al disminuir la temperatura.

Analizando otros compuestos y soluciones sólidas con transición deberemos seguir encontrando correlaciones que ayuden a distinguir el mecanismo de transición del $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ respecto del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. En el siguiente apartado recurriremos al análisis estructural de otros compuestos y soluciones sólidas con o sin transición en donde interviene el tetraedro fluorberilato, haciendo hincapié en la coordinación de los cationes.

4.4. OTROS TETRAFLUORBERILATOS

4.4.1. Relaciones entre parámetros de celda y el empaquetamiento cristalino

Volvemos a analizar las relaciones entre volúmenes, radios iónicos y parámetros de celda, pero esta vez con tetrafluorberilatos alcalinos y soluciones sólidas en donde interviene el $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ empleando nuestros resultados y recurriendo a datos bibliográficos, siempre a temperatura ambiente. En la tabla 4.9 indicamos las relaciones entre los parámetros de celda a/b y a/c , razones entre la suma de los volúmenes de los iones que componen la celdilla con el volumen de ésta y el cociente entre el radio del anión respecto del catión, teniendo en cuenta la concentración tanto de aniones como de cationes en dos familias de cristales mixtos: $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$ y $(\text{NH}_4)_x\text{TI}_{2-x}\text{BeF}_4$.

Tabla 4.9: Parámetros de red, cocientes entre ellos, relación de radios iónicos, grado de empaquetamiento de algunos tetrafluorberilatos y soluciones sólidas.

	a	b	c	$V_{\text{ion}}/V_{\text{celda}}$	$R_{\text{anión}}/R_{\text{catión}}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^1$	7,782	10,636	5,993	0,5112	1,2347
$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_{0,75}(\text{BeF}_4)_{0,25}$	7,719(2)	10,552(3)	5,943(2)	0,5289	1,2171
$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_{0,61}(\text{BeF}_4)_{0,39}$	7,7186(7)	10,5684(5)	5,948(3)	0,5305	1,2075
$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_{0,50}(\text{BeF}_4)_{0,50}$	7,722(4)	10,586(5)	5,970(3)	0,5296	1,2000
$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_{0,34}(\text{BeF}_4)_{0,66}$	7,679(3)	10,569(3)	5,971(3)	0,5355	1,1893
$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_{0,07}(\text{BeF}_4)_{0,93}$	7,669(3)	10,476(4)	5,942(2)	0,5502	1,1717
$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	7,641(2)	10,425(3)	5,920(2)	0,5585	1,1672
K_2BeF_4	7,2969(15)	9,875(3)	5,683(4)	0,4356	0,9711
$\text{Rb}_2\text{BeF}_4^2$	7,649(3)	10,184(4)	5,870(1)	0,5107	1,1061
$\text{Cs}_2\text{BeF}_4^3$	8,20(2)	10,89(2)	6,23(1)	0,5135	1,2090
TI_2BeF_4	7,670(2)	10,383(3)	5,871(2)	0,4869	1,0932
$\text{TI}_{1,84}(\text{NH}_4)_{0,16}\text{BeF}_4$	7,689(2)	10,398(3)	5,886(2)	0,4898	1,1010

Hamilton (1966),² Onodera y colaboradores (1985), Arendy (1980).

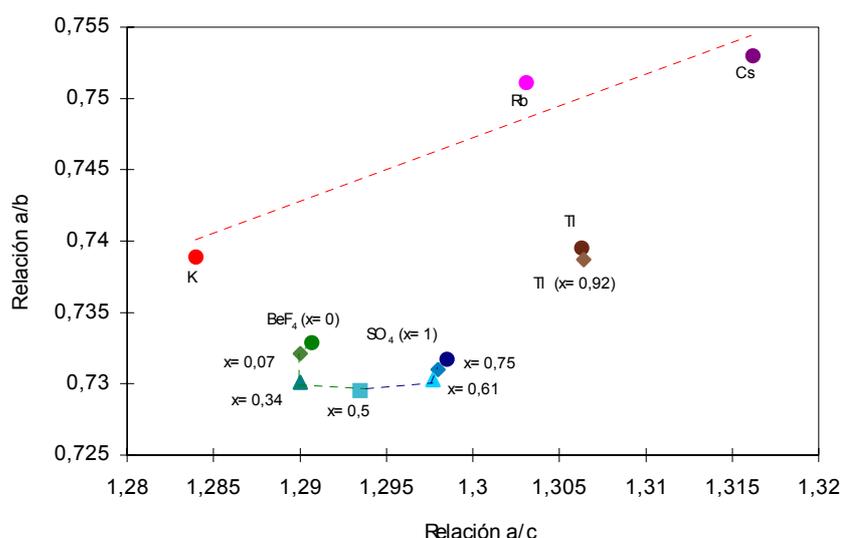


Figura 4.7. Relaciones entre parámetros de la celdilla a temperatura ambiente en distintos tetrafluorberilatos y soluciones sólidas.

Volúmenes y radios iónicos: En los fluorberilatos alcalinos aumentan los cocientes $V_{\text{ion}}/V_{\text{cel}}$ y $R_{\text{catión}}/R_{\text{anión}}$, de acuerdo con el tamaño del catión, tal como esperábamos. Respecto a los cristales compuestos $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$ la razón de radios disminuye cuando crece la concentración de aniones del tipo BeF_4^{2-} , más pequeños que los iones sulfato, sin embargo, se forman estructuras más compactas pues aumentan los cocientes $V_{\text{ion}}/V_{\text{cel}}$. También notamos cómo el aumento de la concentración de talio disminuye la relación entre volúmenes y radios del tetrafluorberilato de talio y la solución sólida.

Parámetros de celdilla: Aunque el comportamiento de las razones entre volúmenes y radios es bastante regular no siempre ocurre lo mismo con las relaciones entre los parámetros de la celda. De nuevo, comprobamos que los compuestos sin transición a baja temperatura siguen el comportamiento monótono creciente con el radio del catión (Fàbry y colaboradores en 1992), en la figura 4.7 trazamos el comportamiento de los sulfatos alcalinos. También, la intervención del talio supone un crecimiento de a/c respecto de a/b como sucedía en el Ti_2SO_4 . Parece que los compuestos con transición, y así ocurre en todos los cristales mixtos sulfato-fluorberilato de amonio, tienen relaciones entre parámetros más pequeñas, lo que supone un acortamiento del parámetro a . La relación a/c es mayor en el sulfato, con radio iónico más largo que el del fluorberilato.

4.4.2 Estructuras de los compuestos Ti_2BeF_4 y $(\text{NH}_4)_{0,16}\text{Ti}_{1,84}\text{BeF}_4$

Se determinó que ambos compuestos cristalizan con grupo espacial $Pnam$ y $Z=4$ siendo los restantes datos cristalográficos: $a=5,871(2)\text{Å}$, $b=10,383(3)\text{Å}$, $c=7,670(2)\text{Å}$ $V=467,6(2)\text{Å}^3$ y $D_x=0,7014\text{ mg/m}^3$ del compuesto puro y $a=5,8886(2)\text{Å}$, $b=10,398(3)\text{Å}$, $c=7,689(2)\text{Å}$, $V=470,6(2)\text{Å}^3$ y $D_x=6,545\text{ mg/m}^3$ de la solución sólida. Los coeficientes de absorción eran mucho mayores que en anteriores compuestos (60 mm^{-1} frente a 2 mm^{-1}) pero nunca se hizo corrección de absorción.

Los máximos de intensidad se recogieron en, aproximadamente, el mismo intervalo angular ($3,30 < \theta < 30,09$, $29,92^\circ$ respectivamente) quedando los índices de reflexión en los márgenes: $0 < h < 8$, $0 < k < 14$ y $0 < l < 10$. Aunque se obtuvieron más reflexiones en el compuesto puro en ambos casos se trabajó con alrededor de 500 reflexiones que cumplían la condición $l > 2\sigma(l)$, las intensidades muy negativas no se consideraron.

Se realizó la síntesis por diferencias a partir de los datos estructurales del fluorberilato de amonio y en una primera etapa refinamos con factores isotrópicos con el programa SHELXL93. El refinamiento anisotrópico se realizó introduciendo la misma función de pesado ya utilizada en otras ocasiones. Los resultados al finalizar ambos refinamientos fueron $R1=0,055$ y $0,021$ y $wR2=0,081$ y $0,039$ tanto del compuesto puro como de la solución. La variación entre los picos máximo y mínimo en el mapa de diferencias de densidad electrónica es muy similar en ambos compuestos, del orden de 2 eÅ^{-3} . El resto de los resultados del afinamiento, datos cristalográficos y detalles en la toma de datos se detallan en el APÉNDICE 4B. El conjunto de posiciones atómicas determinadas aparecen en la tabla 4.10 y los factores térmicos encontrados en el APÉNDICE 4C.

4.4.3. Mejoras en la estructura del K_2BeF_4 a partir de difractogramas de polvo

Los diagramas de polvo se midieron con el equipo INEL a 25°C. La muestra se colocó en un capilar de 0,3 mm de diámetro durante 11 horas. Prescindimos de los datos obtenidos para $2\theta < 21^\circ$ porque no existían picos a ángulos bajos y de los ángulos $2\theta > 100^\circ$ por problemas de calibrado, así conseguíamos una función polinomial que ajustara el fondo proporcionando mejores resultados que si tomamos puntos aleatorios e interpolamos con esplines cúbicos. Pero este equipo no nos facilita directamente los máximos de Bragg en función de los ángulos θ sino respecto de las posiciones del detector. El programa de calibrado ajustó dichas posiciones a un polinomio de donde se obtenían los ángulos o espaciados reticulares y de las verificaciones realizadas con muestras patrón se conseguían precisiones en los espaciados hasta la cuarta cifra decimal.

Los patrones de difracción fueron indexados utilizando el programa TREOR con celdilla ortorrómbica. Apreciamos que las ausencias sistemáticas eran compatibles con los grupos espaciales $Pnam$ y $Pna2_1$ al comparar con diagramas teóricos originados por el programa POLVO. Ajustamos por mínimos cuadrados estos parámetros con el programa CELREF indexando todos los picos cuya intensidad era mayor del 5% (más de 50 reflexiones).

Con el propósito de confirmar el grupo espacial exacto, extrajimos el valor de las intensidades integradas directamente del perfil obtenido y corregido de ruido de fondo con el programa EXTRA que genera un perfil teórico conocidos: los datos de la celdilla, longitud de onda $CuK\alpha$, posición del cero y el grupo espacial. Tal como hemos descrito en el capítulo 2, el programa genera un polinomio para corregir el fondo y utiliza la función de Pearson VII, como modelo de perfil, cuyos parámetros obtiene al elegir un pico estándar. No fue posible reconocer un mejor ajuste para el grupo no centrosimétrico pero se extrajeron las intensidades de 85 reflexiones independientes con un porcentaje de independencia de 0,3 y unos índices de acuerdo $R=3,28$ y $R_w=4,79$ del perfil completo. A continuación se intentó resolver la estructura con el programa SIRPOW. Se obtiene un factor de temperatura global incorrecto ya que la estadística de Wilson, claramente no centrosimétrica, proporciona dos picos al haber pocas reflexiones. Forzamos un factor global $BFAC=4$ y apareció una primera solución que se consiguió refinar y se pudieron asignar posiciones atómicas para todos los átomos salvo el berilio (más ligero).

Realizamos el afinamiento por el método de Rietveld con el programa FULLPROF, trabajando siempre con el mismo intervalo angular (de 21° a 100°). No se utilizaron los coeficientes que proporcionaba el programa EXTRA para eliminar el fondo, sino que se determinaron en los primeros ciclos del refinamiento junto al factor de escala. En total sumaron 36 parámetros refinados: 1º) Junto con la posición del cero, los parámetros de celdilla (tomando los valores finales del EXTRA), se refinaron en los primeros ciclos obteniéndose muy buenas desviaciones estándar. 2º) Las posiciones atómicas iniciales fueron las calculada por el SIRPOW, obligando al átomo de Be a colocarse en el centro geométrico del tetraedro, pues su ajuste era insensible a los índices de acuerdo.

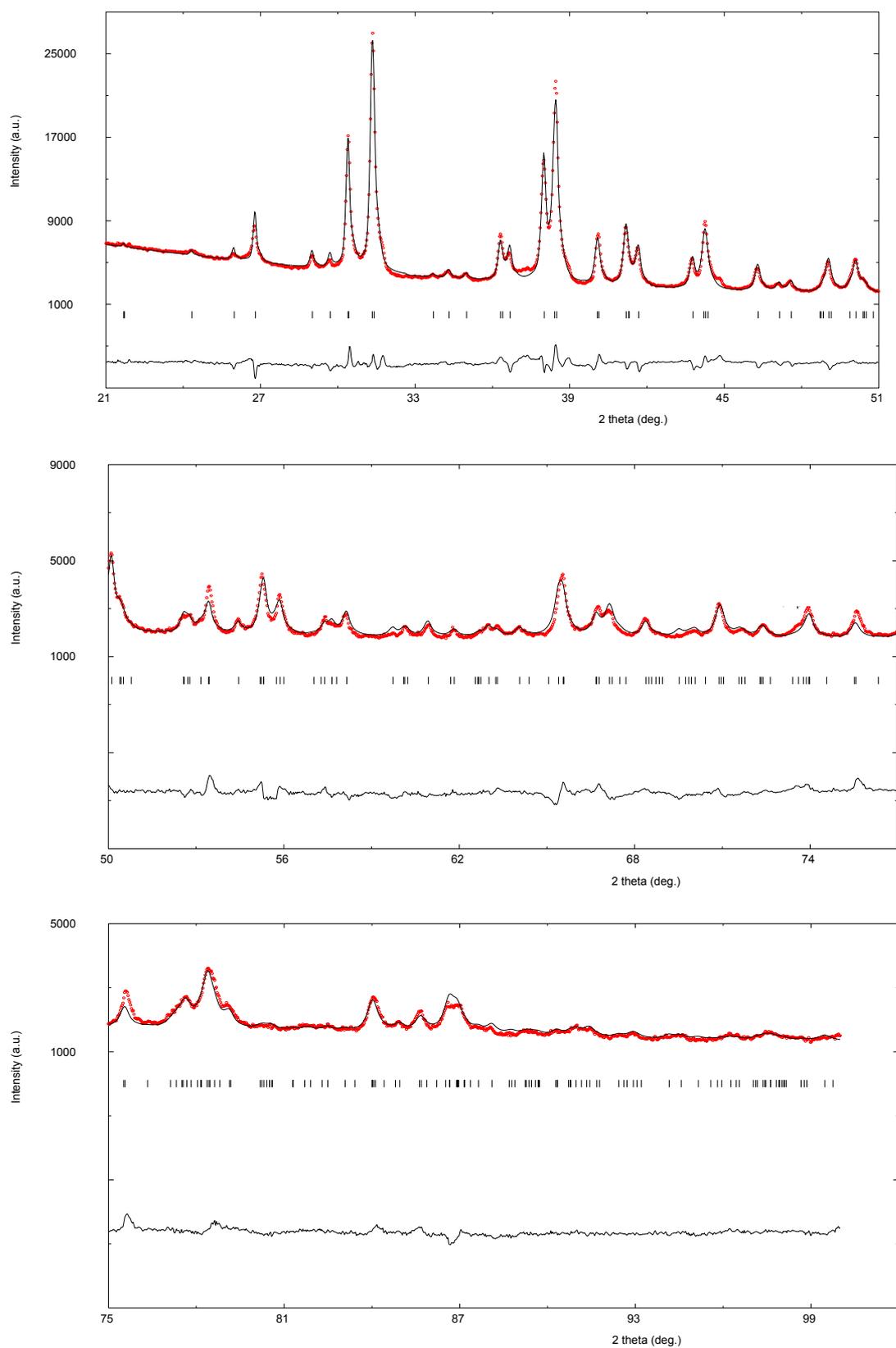


Figura 4.8. Resultados del refinamiento por el método de Rietveld del difractograma de rayos X en polvo cristalino del compuesto K_2BeF_4 a $T=0^\circ\text{C}$ y presentados en tres intervalos angulares diferentes desde 21° a 100° . Se dibuja el perfil de las intensidades observadas, las calculadas por el ajuste y su diferencia.

3°) La agitación térmica de los átomos F y el Be se consideró global mientras que la de los potasios se dejó libre. 4°) Se seleccionó la función pseudo-Voigt para ajustar el perfil, dejando los parámetros que definen la anchura a media altura, la asimetría y el factor η para los últimos ciclos del afinamiento. 5°) No se consideró orientación preferente para corregir las intensidades observadas, pues en las direcciones revisadas aparecía un porcentaje de influencia negativo o cercano a cero. No obstante, la corrección de absorción mejoraba los resultados, ya que al medirse el difractograma por transmisión tiene mucha más importancia que con la geometría de Bragg-Brentano. 6°) Se consideró un factor $\mu \cdot r \cdot c_0$, siendo μ el coeficiente de absorción másico, r el radio del capilar y con un coeficiente asociado a la compactación de la muestra calculado para un determinado factor global de temperatura en los primeros ciclos del afinamiento.

A continuación agrupamos los datos cristalográficos y de refinamiento siguiendo un esquema similar al de las estructuras monocristalinas. Los parámetros posicionales finales se listan en la tabla 4.10 junto con los del fluorberilato de talio. La figura 4.8 muestra el mejor ajuste obtenido entre los puntos calculados y observados correspondientes al modelo estructural.

Condiciones de medida:

Longitud de onda (λ) $CuK\alpha$
 Rango de 2θ 21° a 100°
 Tiempo de registro 11 horas

Datos cristalográficos:

Grupo espacial $Pna2_1$ $Z=4$
 $a(\text{Å})=7,3071(5)$ $b(\text{Å})=9,8857(8)$ $c(\text{Å})=5,6912(4)$
 $Volumen(\text{Å}^3)=409,47$ $D_x(\text{Mg/m}^3)=1,59$ $\mu(\text{mm}^{-1})=2,26$

Refinamiento:

Datos N /Parámetros P
 Grados de libertad $N-P+C=2667$
 Índices de acuerdo
 $R_p=18,1\%$ $R_{wp}=16,9\%$ $R_e=5,42\%$ $R_B=10,3\%$
 Bondad del ajuste $\chi^2=9,71\%$

Tabla 4.10 Coordenadas atómicas fraccionales ($\times 10^4$) de tres tetrafluorberilatos:

	Tl_2BeF_4			$Tl_{1,84}(NH_4)_{0,16}BeF_4$			K_2BeF_4		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Be	2357(22)	4149(15)	2500	2330(21)	4166(11)	2500	2310	4171	2487
F(1)	3902(15)	3519(12)	351(29)	3161(5)	3561(3)	389(8)	3002(29)	3558(19)	241(38)
F(2)	233(15)	4195(18)	2500	218(8)	4161(4)	2500	134(11)	4094(8)	2336(47)
F(3)	3027(22)	5578(11)	2500	2902(10)	5571(5)	2500	3047(14)	5701(11)	2695(35)
F(4)							2855(20)	3551(27)	4774(43)
Tl,N,K(1)	1684(2)	898(1)	2500	1693(1)	898(1)	2500	1611(5)	933(4)	2500
Tl,N,K(2)	-69(1)	6958(1)	2500	-87(1)	6952(1)	2500	-112(6)	6998(4)	2677(46)

Ante la gran dispersión de enlaces F-Be obtenida en las primeras etapas del refinamiento procedimos a dejar las coordenadas del Berilio fijas en el centro del tetraedro y luego afinábamos las posiciones del resto de los átomos. También inmovilizamos la coordenada z del K(1) pues, al tratarse de un grupo polar, fue necesario fijar el origen. Se observa en la tabla 4.10 que todas las coordenadas tienen mayor precisión que las obtenidas por Mustafaev en 1965 y además pudimos afinar los factores térmicos isotrópicos de los átomos de potasio, los cuales, anteriormente se habían considerado globales.

El índice que representa el acuerdo entre las intensidades integradas R_B es menor del 13% y podemos asegurar un buen modelo estructural. Podemos confirmarlo porque la curva diferencia $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ (figura 4.8) contiene oscilaciones siempre con período local más pequeño que la anchura a media altura de las reflexiones de Bragg. También, los índices que hacen referencia al ajuste del perfil R_P y R_{wp} ($w=1/\sigma^2$) están por debajo de los valores típicos 20% y 25% respectivamente, y $R_P/R_{\text{exp}}=2,97$ indica que existen pequeños errores en la función elegida para modelizar el perfil pero la bondad del ajuste es bastante buena. Sin embargo, estamos dentro de los límites que aseguran que nuestro modelo estructural es exacto y no podemos mejorar la estadística porque con este equipo no es posible conseguir mayor resolución, entonces los cambios que supone elegir una nueva función de perfil no serán significativos.

4.4.4. Resultados y discusión de las tres estructuras comparándolas con la del fluorberilato de amonio en la fase paeléctrica

Análisis de los grupos BeF_4^{-2} : Algo común a los tres fluorberilatos es el crecimiento del ángulo F(1)-Be-F(1)#1 o bien, F(1)-Be-F(4) para contrarrestar la polarización del anión debida al curioso alargamiento del enlace Be-F(2), prácticamente paralelo al eje **a**, como sucedía en otros compuestos sin transición. Este enlace anómalamente grande puede ser el responsable de que relativamente este eje sea mayor en los compuestos sin transición (tabla 4.11) y está de acuerdo con las distancias más cortas entre el F(2) y los cationes. Consideramos que hemos mejorado los parámetros atómicos del K_2BeF_4 respecto a otros autores (Mustaev 1965) ya que tenemos un promedio de enlaces de 1,57Å frente a 1,49Å, demasiado corto pues proporciona una suma de valencias en torno a 2,22 u.v. alrededor del átomo de Be y nosotros obtenemos 1,82 u.v, más cerca de la obtenida en otros fluorberilatos. Además, no aumenta la dispersión de enlaces y disminuye 5° la dispersión angular.

Con los resultados del programa EKRT calculamos el ángulo que forman los ejes de inercia perpendiculares a la dirección del parámetro **c** respecto de las otras dos direcciones. El ángulo mayor corresponde al $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (39°29'), el valor intermedio pertenece a la solución sólida (10°55') y el menor corresponde al tetrafluorberilato de talio puro (5°40'). Comprobaremos en el capítulo 7 que un mayor giro siempre permite el acortamiento del parámetro **a** y el acortamiento de ciertas

distancias entre los átomos de flúor y los cationes que argumentan la inestabilidad estructural.

Tabla 4.11 Distancias y ángulos de enlace en los grupos tetraédricos BeF_4^{-2} en tres fluorberilatos.

Distancias (Å)	Ti_2BeF_4 $(\text{NH}_4)_{0,1}\text{Ti}_{1,84}\text{BeF}_4$ K_2BeF_4			Ángulos (°)	Ti_2BeF_4 $(\text{NH}_4)_{0,1}\text{Ti}_{1,84}\text{BeF}_4$ K_2BeF_4		
	4				4		
Be-F(1)	1,527(11)	1,536(9)	1,56(2)	F(2)-Be-F(3)	106,7(8)	107,9(8)	112,5(5)
Be-F(2)	1,62(2)	1,627(11)	1,593(9)	F(2)-Be-F(1)	114,8(7)	112,4(7)	110,6(8)
Be-F(3)	1,553(13)	1,538(11)	1,610(11)	F(3)-Be-F(1)	105,4(7)	106,2(6)	107,2(8)
Be-F(4)			1,58(2)	F(2)-Be-F(4)			105,7(6)
				F(3)-Be-F(4)			109,6(7)
				F(1)-Be-F(4,1)#1	108,9(9)	111,1(2)	111,2(8)

Tabla 4.12. Distancias y ángulos de enlace en los grupos tetraédricos BeF_4^{-2} en cuatro fluorberilatos.

Distancias (Å)	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	Ti_2BeF_4	$\text{Ti}_{1,84}\text{NH}_{40,1}\text{BeF}_4$	K_2BeF_4	
Tl(1),N(1),K(1)F(1) #0	3,220(2)	3,189(14)	3,243(5)	3,104(20)F(1) #0
Tl(1),N(1),K(1)F(2) #0	3,366(2)	3,592(19)	3,577(4)	3,307(9)F(2) #0
Tl(1),N(1),K(1)F(1) #1	3,220(2)	3,189(14)	3,243(5)	2,866(16)F(4) #0
Tl(1),N(1),K(1)F(2) #2,3	2,817(3)	2,721(12)	2,711(6)	2,576(9)F(2) #2
Tl(1),N(1),K(1)F(1) #4	3,010(2)	3,093(13)	3,038(6)	2,851(19)F(1) #4
Tl(1),N(1),K(1)F(1) #5	3,010(2)	3,093(13)	3,038(6)	3,116(20)F(4) #4
Tl(1),N(1),K(1)F(3) #5	3,443(3)	3,175(17)	3,291(7)	3,067(11)F(3) #4
Tl(1),N(1),K(1)F(1) #6	3,000(2)	2,986(14)	2,963(6)	3,012(16)F(4) #7
Tl(1),N(1),K(1)F(3) #7	2,993(2)	2,967(20)	2,979(1)	2,756(31)F(3) #7
Tl(1),N(1),K(1)F(3) #8	2,993(2)	2,967(20)	2,979(1)	2,976(31)F(3) #9
Tl(1),N(1),K(1)F(1) #9	3,000(2)	2,986(14)	2,963(6)	2,939(17)F(1) #9
Distancias Promedio(Å)	3,051(2)	3,085(15)	3,091(5)	2,979(18)	
Suma de Valencias (u.v.)	0,833(2)	0,933(26)	0,951(9)	0,955(31)	
Tl(2),N(2),K(2)F(2) #0	3,210(3)	2,882(19)	2,912(4)	2,882(9)F(2) #0
Tl(2),N(2),K(2)F(3) #0	2,789(3)	2,798(17)	2,710(7)	2,640(11)F(3) #0
Tl(2),N(2),K(2)F(1) #10	2,876(2)	2,770(15)	2,811(7)	2,691(25)F(4) #10
Tl(2),N(2),K(2)F(1) #11	2,866(2)	2,770(15)	2,811(7)	2,530(25)F(1) #11
Tl(2),N(2),K(2)F(3) #12	2,892(2)	2,978(14)	3,005(6)	2,642(11)F(3) #12
Tl(2),N(2),K(2)F(1) #13	2,884(2)	2,894(14)	2,962(7)	2,620(25)F(4) #14
Tl(2),N(2),K(2)F(2) #14	3,099(2)	3,170(7)	3,164(2)	3,225(35)F(2) #14
Tl(2),N(2),K(2)F(2) #15	3,099(2)	3,170(7)	3,164(2)	2,863(35)F(2) #16
Tl(2),N(2),K(2)F(1) #16	2,884(2)	2,894(14)	2,962(7)	2,740(24)F(1) #16
Distancias Promedio (Å)	2,953(2)	2,925(13)	2,944(5)	2,759(22)	
Suma de Valencias (u.v.)	0,878(2)	1,107(25)	1,181(6)	1,278(31)	

Relación de posiciones equivalentes:

#0 X,Y,Z	#1 X,Y,-Z+1/2	#2 +X+1/2,-Y+1/2,+Z
#3 +X+1/2,-Y+1/2,-Z+1/2	#4 +X-1/2,-Y+1/2,+Z	#5 +X-1/2,-Y+1/2,-Z+1/2
#6 -X+1/2,+Y-1/2,-Z	#7 -X+1/2,+Y-1/2,+Z-1/2	#8 -X+1/2,+Y-1/2,-Z+1/2
#9 -X+1/2,+Y-1/2,+Z+1/2	#10 -X+1/2,+Y+1/2,-Z	#11 -X+1/2,+Y+1/2,+Z+1/2
#12 +X-1/2,-Y+1/2+1,+Z	#13 -X,-Y+1,-Z	#14 -X,-Y+1,+Z-1/2
#15 -X,-Y+1,-Z+1	#16 -X,-Y+1,+Z+1/2	

Coordinación del talio y del potasio: En la tabla 4.12 se aprecia cómo la distribución de enlaces del tipo F-K,TI es bastante similar al fluorberilato de amonio, pero algunas veces no se respeta el orden de tamaño de las longitudes de enlace. Entorno a los cationes TI(1), N(1), K(1), observamos cómo el giro de los tetraedros alrededor del eje **c**, proporciona una disminución de los enlaces a F(2)#0, disminuyendo los enlaces a F(3)#5. Respecto a la otra posición (2), este giro influye aumentando el enlace a F(2)#0, pero decrece el enlace a F(3)#12. Descubrimos que estos cambios son más sensibles en la dirección **b**, porque los enlaces involucrados tienen una gran componente en esta dirección. En el K_2BeF_4 se observa una gran dispersión de enlaces con mayor componente en la dirección **c**, eje polar en este compuesto. Conseguimos corregir un enlace demasiado corto (2,4Å según Mustafaev en 1965) aumentándolo 0,1Å, y consideramos que nuestras coordenadas atómicas son más exactas porque datos más antiguos proporcionaban una suma de valencias menor, cercana a la típica de los compuestos con transición. Así, la suma de valencias de enlace alrededor del talio y del potasio es significativamente mayor que en el Fluorberilato de amonio (tabla 4.12).

Sustitución y estereoactividad del TI: El factor de ocupación del amonio en las soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_{0,16}\text{TI}_{1,84}\text{BeF}_4$, muestra que el reemplazamiento del amonio es muy similar en ambos sitios (los factores de ocupación asociados a cada catión son 0,055(5) y 0,054(5) y no podemos observar cómo los iones con menor radio prefieren ocupar cavidades menores como ocurría en otros cristales mixtos ya estudiados. Otro resultado interesante se puede apreciar en la siguiente figura, en la que se observa que todos los enlaces cortos se distribuyen hacia el mismo lado (en cada catión) y los más largos hacia el lado contrario. Esta disposición responde al efecto del par solitario del TI^{+1} y que se reconoce, como veremos, también en otras estructuras del tipo A_2BX_4 . En las soluciones sólidas este efecto es más reducido.

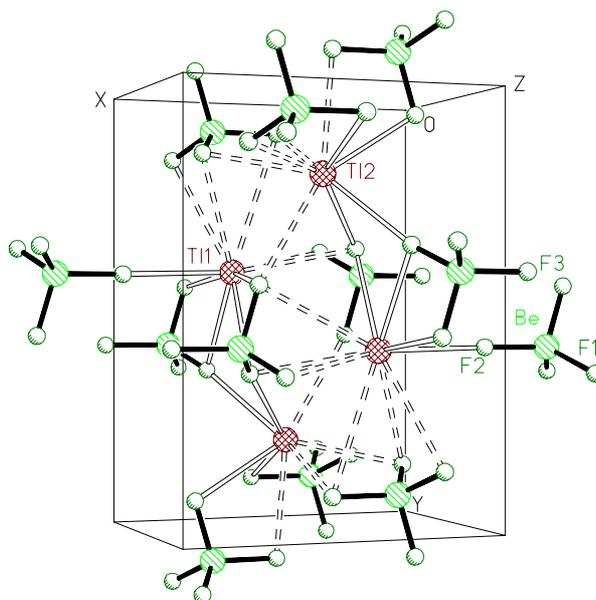


Figura 4.9. Entorno del TI_2BeF_4 , los enlaces más cortos están marcados con líneas continuas y los más largos con líneas discontinuas.

Peculiaridades de la formación de cavidades en la fase paraeléctrica: 1º) El giro de los tetraedros alrededor del eje **c** proporciona, para el fluorberilato de amonio, una gran dispersión de los enlaces con mayor componente en la dirección **b**, que sucedía en el eje **c** en el sulfato de amonio y el fluorberilato de amonio (justamente la dirección donde aparece la polarización espontánea). 2º) Así, el promedio de contactos a F(3) es mayor que a F(1) (que era mayor en los sulfatos), sin embargo, no disminuye relativamente el enlace Be-F(3), casi paralelo a esta dirección. 3º) Además, la dispersión de enlaces es más patente alrededor de N(2) respecto de los otros cationes en los sulfatos y los otros fluorberilatos. 4º) También, la suma de valencias de enlaces alrededor de este catión, es ligeramente menor en esa posición que alrededor del N(1), el cual había tenido siempre mayor protagonismo. Todos estos hechos nos llevaron a realizar el mapa de valencias en torno a la segunda posición. Encontramos una patente deformación de la cavidad en la dirección (110) del $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, que no se había observado en otros compuestos y que algunos autores habían previsto en la lectura de los mapas de densidad electrónica de los iones amonio aislados correspondientes (Onodera y colaboradores en 1985).

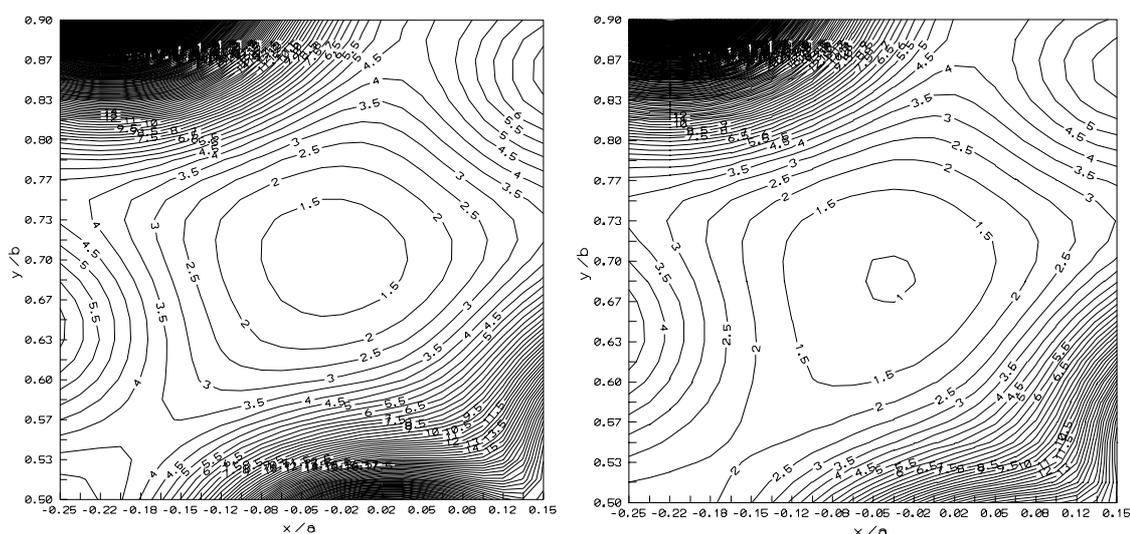


Figura 4.10. Formación de cavidades entorno a los amonio de tipo (2) en una proyección del plano (001): a la izquierda, el plano $c=0,25$ del compuesto $(\text{NH}_4)_{0,16}\text{Tl}_{1,84}\text{BeF}_4$ a 25°C y a la derecha el plano $c=0,25$ del compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ a 25°C .

Este comportamiento anómalo en el eje **b** puede justificar el hecho de que en el fluorberilato de amonio la polarización espontánea aparezca en dicha dirección, a diferencia de otros compuestos. También, se aprecia una disminución del parámetro **a** y de algunos enlaces con gran componente paralela a él, como ocurre en otros compuestos con transición, mientras que en el tetrafluorberilato de talio, el efecto del par solitario permite un parámetro **a** mayor asociado a un inusual alargamiento del enlace Be-F(2). No obstante que ocurra una fase inconmensurable intermedia y que se duplique este parámetro **a** en la fase ferroeléctrica son cuestiones que explicaremos mejor si seguimos analizando las estructuras cristalinas de nuevos compuestos con diferentes comportamientos.

5

EVOLUCIÓN DEL K_2SeO_4 Y SOLUCIONES SÓLIDAS: $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$ CON LA TEMPERATURA

5.1 REPASO Y OBSERVACIONES PRELIMINARES

5.1.1 Primeros experimentos reveladores de las anomalías en el K_2SeO_4

El seleniato de potasio es, probablemente, el miembro del grupo de ferroeléctricos tipo A_2BX_4 que ha sido estudiado con mayor profundidad. En el transcurso de un experimento ESR (Aiki et al en 1970), en el que se aplicó radiación γ a cristales de este compuesto, se encontraron dos cambios de fase estructural a las temperaturas: $T_i=129,5K$ y $T_c=93K$. En 1970 los mismos autores, junto a otros colaboradores, caracterizaron dieléctricamente la transición por debajo de T_c y térmicamente, entorno a ambas temperaturas. Las entalpías y entropías de transición estimadas eran aproximadamente del mismo orden, aunque sensiblemente mayores alrededor de T_i y la polarización espontánea aparecía en el eje c :

Entalpías y entropías de transición: $\Delta H \cong 0,5 \text{ cal/mol}$, $\Delta S \cong 0,005 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$.

Polarización espontánea: $P_s = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ (80K)

Mejoras en las medidas calorimétricas permitieron a Chaudhuri, Atake y Chihara en 1980 clasificar estas anomalías termodinámicas como cambios de fase de segundo orden. Dos resultados fueron definitivos: 1º) no había indicios de calor latente en ninguna de las dos transiciones, 2º) la forma de la curva del calor específico era más típica de transiciones de este tipo.

La estructura cristalina de la fase paraeléctrica a 298K fue determinada por Kálman Spephens y Cruickshank (1970), siendo isoestructural a la variedad β - K_2SO_4 con grupo espacial $Pnam$. Shimaoka, Tsuda, Koga y Kobayashi en 1972 observaron que por debajo de T_i la difracción de rayos X exhibía reflexiones de superred y las caracterizaron con el vector de onda $\mathbf{q}=\mathbf{a}^*/3$. Según este resultado, designaron el grupo espacial de la fase intermedia como $Pna2_1$, aún cuando se trataba de un grupo polar, no se detectaron indicios de una polarización espontánea, posiblemente por no ser reversible o anularse accidentalmente.

A la fase ferroeléctrica se le atribuyó el grupo espacial $P2_1$, tratando de interpretar el “splitting” que se detectaba en un espectro ESR (Aiki y colaboradores en 1970).

Basándose en un exhaustivo estudio del “scattering” de neutrones, al medir tanto propiedades estructurales como dinámicas, Iizumi, Axe, Shirane y Sijimaoka en 1977 mostraron una posible llave para resolver el problema que se presentaba al caracterizar las fases intermedia y ferroeléctrica en un amplio trabajo constantemente aludido. Asignaron a las reflexiones satélites que aparecían en patrones de difracción, realizados entre las dos temperaturas críticas, el vector de onda $\mathbf{q} = (1-\delta)\mathbf{a}^*/3$, en donde δ disminuía al descender la temperatura, desapareciendo a partir de T_c . Esta fase intermedia quedaba descrita como una fase inconmensurable modulada y la fase polar volvería a ser conmensurable, con un vector de onda finito $\mathbf{a}^*/3$, que indicaba que había un cambio estructural en el cual la celdilla triplicaba el parámetro \mathbf{a} , pero aún no quedaba claro el grupo espacial. De las relaciones de dispersión entre la frecuencia de vibración y el vector de onda de los fonones absorbidos en el proceso de difusión de neutrones, observaron un *modo blando* bien definido que mostraba una completa degeneración en torno a T_i modificándose lentamente en el espacio \mathbf{q} . La naturaleza de este fonón blando, de simetría B_{1u} , sugería que la conexión entre las traslaciones de los iones potasio con el movimiento rotacional de los grupos SeO_4^{2-} conduce la transición de fase normal a fase inconmensurable.

La transformación inconmensurable-conmensurable y la aparición de la polarización espontánea fue discutida en una singular expansión de la *energía libre de Landau*, estableciendo un papel esencial el término de acoplamiento entre dos parámetros de orden primario y secundario: la amplitud de los desplazamientos atómicos y la onda de polarización, respectivamente. Había una correspondencia perfecta entre la inestabilidad del fonón en la fase paraeléctrica y la estructura inconmensurable en la fase intermedia, sin embargo, el origen de esta inestabilidad no podía ser explicado (Iizumi et al, 1977).

Definitivamente Yamada, Ono e Ikeda en 1984a comprobaron que la estructura cristalina de la fase ferroeléctrica del seleniato de potasio pertenecía al grupo espacial $Pna2_1$. Dieron cuenta de algunos detalles del cambio estructural en la transición de fase inconmensurable a fase polar calculando: 1º) funciones de modulación a partir de los desplazamientos de los iones K^+ y rotaciones de los tetraedros seleniato respecto de sus posiciones promediadas a partir de autovectores compatibles con la simetría local. 2º) La estimación de la polarización espontánea bajo un modelo de cargas puntuales, resultando muy cercana a valores experimentales. Tampoco estos autores pudieron explicar el motivo de que aparezca un desajuste estructural en la disposición paraeléctrica que provoca las sucesivas transformaciones al disminuir la temperatura.

Los datos de la celdilla en las fases normal y ferroeléctrica que normalmente se citan se deben a Kálman y colaboradores (1970) y a Yamada y sus coautores (1984a):

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= 7,661 \pm 0,004 \text{ \AA} & \mathbf{b} &= 10,466 \pm 0,008 \text{ \AA} & \mathbf{c} &= 6,003 \pm 0,003 \text{ \AA} & (T=293\text{K}) \\ \mathbf{a} &= 22,716 \text{ \AA} & \mathbf{b} &= 10,339 \text{ \AA} & \mathbf{c} &= 5,967 \text{ \AA} & (T=80\text{K}) \end{aligned}$$

En los años siguientes los estudios se fueron centrando en las causas de estos trastornos estructurales, así que destacaron estudios soportados por las técnicas experimentales que mejor ayudaban a describirlas: “scattering” Ramman, Brillouin y espectroscopía de reflexión infrarroja. Los modelos teóricos, basados en estos resultados experimentales y en el conocimiento de la estructura a temperatura ambiente, trataron de concretar el tipo de fuerzas interatómicas responsables de la mencionada inestabilidad.

5.1.2 Recientes conjeturas sobre la inestabilidad estructural

Massa, Ullman y Hardy (1983) estudiaron el “scattering” Ramman en un rango de temperaturas de 20 a 800K. Cerca de la temperatura de transición inconmensurable aparece un sorprendente aumento unido a un estrechamiento de cierta línea que se desarrolla por debajo de 10 cm^{-1} . Por encima de 129K, en la fase paraeléctrica, la multiplicidad de los modos externos está de acuerdo con las predicciones de las reglas de selección del “scattering” Ramman. Sin embargo, el espectro de modos internos contiene más líneas que las predichas por las reglas de selección. Este hecho es explicado por los autores anteriores como debido a la distorsión de una subred del seleniato. Un año más tarde, E. Massa intenta resolver el problema de la predicción del número de modos permitidos en la fase más desordenada. Para ello estudia la dependencia con la temperatura del espectro de reflexión aplicando un campo eléctrico polarizado paralelo a los tres ejes cristalográficos.

Lu y Hardy en 1990 desarrollaron un modelo *ab initio* para los potenciales en sólidos moleculares iónicos en los que los electrones de covalencia, dentro de los iones moleculares, afectan substancialmente a las interacciones iónicas. Este modelo permite calcular un parámetro de orden para las estructuras simuladas a distintas temperaturas y predecir con bastante acuerdo las posibles temperaturas de transición de fase. Encontraron que las superficies de potencial asociadas a las rotaciones de los iones SeO_4^{2-} contienen estructuras tipo doble pozo, esenciales en el origen de la fase inconmensurable. Esto explicaría la gran elongación de los elipsoides térmicos que se aprecia en la fase normal y que en los experimentos Ramman aparezcan más modos internos de los predichos por la teoría de grupos.

Ese mismo año Etxebarria, Pérez-Mato y Criado analizaron la dinámica de red usando un modelo semiempírico de ion rígido con los grupos seleniato reducidos a cuerpos rígidos. Las fuerzas interatómicas fueron ajustadas utilizando datos de la estructura estática. Observaron que el mínimo del modo blando era especialmente sensible a alguna interacción potasio-oxígeno, en contraste con estudios anteriores en los que se interpretaba que dependía más bien de las distancias entre los oxígenos del anión. Aunque el análisis se centró en el K_2SeO_4 , el verdadero interés estaba en clarificar el origen de la inestabilidad estructural que presentan algunos compuestos de la familia A_2BX_4 para dar lugar a una fase inconmensurable, algo poco tratado en investigaciones precedentes.

5.1.3 Comportamiento en otros seleniatos alcalinos

En ese mismo trabajo Etxebarria y sus colaboradores también presentaron un análisis del Cs_2SeO_4 para comparar resultados, en este caso, el carácter inestable de la rama de dispersión en cuestión desaparece; este compuesto no exhibe transición a baja temperatura y tampoco el Rb_2SeO_4 . El seleniato de amonio, como ya hemos tratado en el capítulo 3, es monoclinico a temperatura ambiente con grupo espacial $C2/m$. El Tl_2SeO_4 pertenece al grupo espacial $Pnam$ entre 72K y 428 K, pero la transición a baja temperatura difiere considerablemente de la del seleniato de potasio, se trata de una transición de primer orden con un cambio al grupo espacial $P2_12_12_1$. Fábry y Breczewsky en 1993 compararon la estructura de este compuesto con los anteriores y otros sulfatos y cromatos alcalinos en términos de dos esferas de coordinación que se forman alrededor de los dos tipos de cationes C-9 y C-11, la suma de valencias y distancias promedio. Discutiremos estos resultados en el apartado 5.4 al compararlos con los nuestros realizados para la solución sólida $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SeO}_4$. También volveremos a revisar las relaciones entre parámetros de celda de varios seleniatos alcalinos y soluciones sólidas en orden a confirmar y completar la conclusiones de Fábry y Pérez-Mato en 1994 que ya se han citado a lo largo de este trabajo, en varias ocasiones.

5.2 ESTUDIOS SOBRE MUESTRAS POLICRISTALINAS

5.2.1 Análisis térmico DSC

Con muestras de cristales mixtos: $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$ ($x=2, 1,9, 1,75, 1,4$) de masa entre 20 y 30 mg. se realizaron diversos termogramas con una sensibilidad de 0,4mW. Fue programada una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en el intervalo de temperaturas entre -173°C hasta 28°C. En la figura 5.1 se dibujan los picos asociados a la transición de fase inconmensurable, la segunda transición no se detectaba por no encontrarse en el intervalo de temperaturas en las que se midió. Tampoco se manifestaron picos cuando $x=1,4$, precisamente a partir de esta concentración se obtenían mezclas de los compuestos de partida (M. L. Martínez-Sarrión y L. Mestres en una relación de datos no publicados). Una simple inspección de la curva nos permite observar el claro ensanchamiento de los picos y el aumento de T_i cuando la concentración de potasio disminuye.

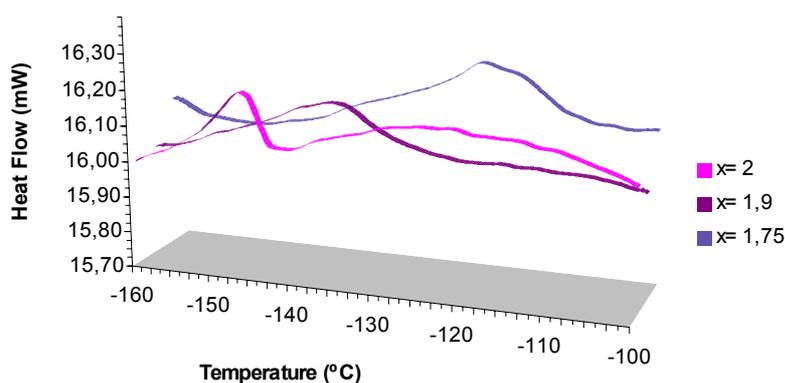


Figura 5.1. Termograma DSC de tres muestras de soluciones sólidas $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$ durante un proceso de calentamiento.

A partir de los datos tabulados (tabla 5.1), en una primera aproximación, si asumimos que la temperatura de transición aumenta linealmente con cuando $x=1,4$ debería observarse la transición, y notablemente, ya que el calor asociado también aumenta. Sin embargo, también ensanchan los picos rápidamente perdiéndose el carácter espontáneo de la transición. Si comparamos con los cristales mixtos del capítulo 3: $(NH_4)_xK_{2-x}SO_4$, observamos, en ambas familias, cómo añadir amonio conlleva un incremento considerable de la entalpía y entropía de transición, aunque en el sulfato de potasio puro no ocurra transición y en los seleniatos, cierta cantidad se produce desmezcle. Conseguir desplazar T_i unos 25°C aumentando las energías en juego, justifica buena parte del estudio en polvo y monocristal que desarrollamos en el presente capítulo, tratando de explicar el papel jugado por el ion NH_4^+ el sustituir al potasio en un compuesto tan singular como es el K_2SeO_4 .

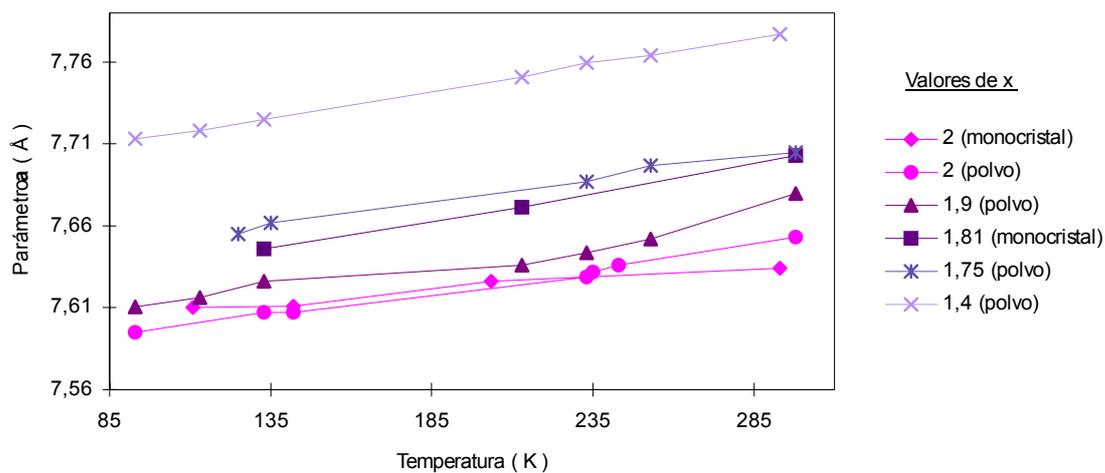
Tabla 5.1. Resultados fundamentales del análisis DSC en las soluciones sólidas $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$.

Concentraciones x	Temperatura "onset" (K)	Cambio de entropía ΔH (J/mol)	Cambio de entalpía ΔS (J/molK)
2	127	0,172	0,0013
1,9	140	0,300	0,0021
1,75	154	0,630	0,0041

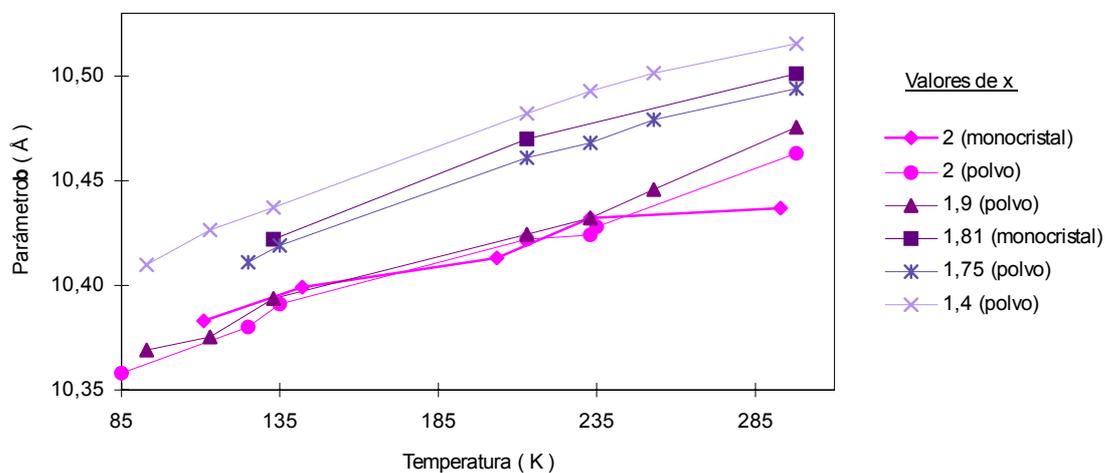
5.2.2 Difracción de Rayos X en polvo cristalino

Obtención de los difractogramas: Se escogió polvo de las mismas sustancias anteriores. Para analizar las muestras de concentración $x=2$ y $x=1,75$ trabajamos con el equipo usual. El proceso de enfriamiento entre 20°C y -180°C se desarrolló a razón de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, con diez minutos de estabilización del equipo y de la muestra cuando se alcanzaban cada una de las temperaturas escogidas, excepto en temperaturas más bajas en las que se redujo; tampoco era conveniente superar el intervalo angular 2θ (de 15° a 60°). Como aparecían problemas al bajar la temperatura, porque la capacidad del contenedor de nitrógeno es bastante limitada, se decidió utilizar otro equipo (difractómetro de rayos X de polvo INEL) para medir las muestras de $x=1,4$ y $x=1,9$, ya que permite la recogida de radiación más rápida por la incorporación de un analizador multicanal y detector sensible a la posición de 120° . Ahora podíamos duplicar el intervalo angular y disminuir a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ la velocidad de enfriamiento manteniendo el mismo periodo de estabilización. El tiempo de medida de cada uno de estos diagramas fue de dos horas al establecerse una sensibilidad de 4096 cuentas.

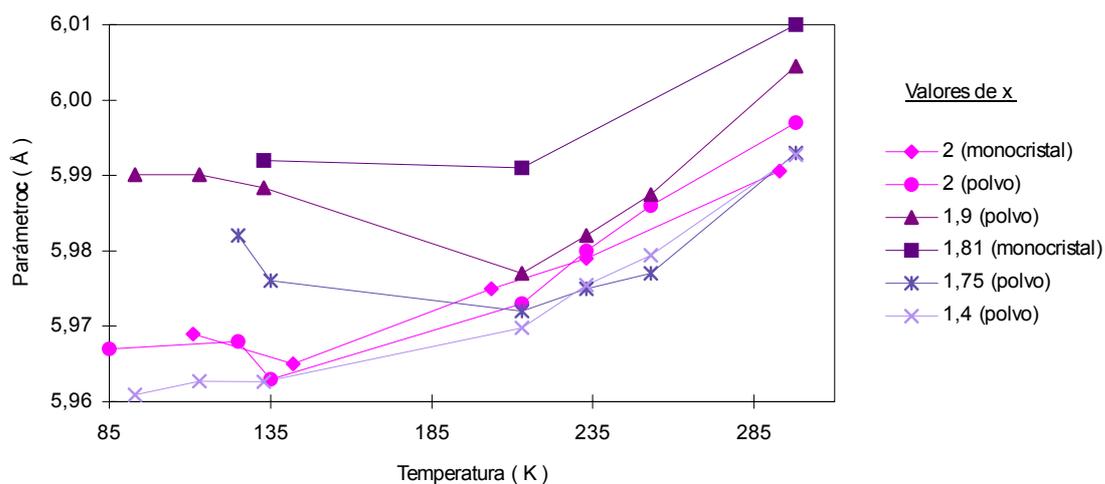
Análisis y calibrado de los difractogramas: Hay que distinguir entre diagramas obtenidos según utilizáramos cada uno de los dos equipos: 1º) el SIEMENS presenta difractogramas más convencionales que requerían el tratamiento habitual. Los picos experimentan un corrimiento hacia los ángulos menores al aumentar la concentración en amonio o la temperatura (por el lógico aumento de la celdilla). 2º) el INEL, la estadística es más elevada y da lugar a que intensidades relativas de hasta el 5% puedan confundirse con fluctuaciones del fondo. Siempre aparecen unos primeros picos, a veces los más intensos, propios del detector y se identifican por ser muy anchos. Es imprescindible el calibrado angular de los difractogramas porque no tenemos datos de intensidad frente a 2θ sino respecto a número de canal, y la relación entre canales y ángulos no es perfectamente lineal. Este calibrado se realizó midiendo policristales de cuarzo puro como muestra patrón y calculando la regresión polinómica con el *software* que proporciona el aparato. Inmediatamente se comprobó, partiendo de un diagrama teórico de compuestos A_2BX_4 si los picos eran compatibles. Confirmamos que a partir de ángulos 2θ mayores de 60° las reflexiones no se correspondían tan fielmente con las teóricas, como sugerían las instrucciones del programa de ajuste. Una vez más notamos el ensanchamiento de los picos para composiciones intermedias al perderse cierto grado de homogeneidad.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.2 Evolución de los parámetros de celdilla con la temperatura en la familia de compuestos $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$.

Indexado y afinamiento de los parámetros de la celdilla: Salvados todos estos inconvenientes, seguimos el procedimiento de costumbre para obtener los parámetros de las distintas celdillas. La mayoría de los diagramas se indexaron por comparación con los teóricos, generados con el programa POLVO, a partir de las coordenadas atómicas conocidas de los compuestos extremos: seleniato de potasio y amonio puros. No obstante, comprobamos que, con el programa habitual de indexación TREOR, se mantenían los índices de Miller para los mismos ángulos en la solución sólida más intermedia ($x=1,4$). Utilizamos el programa CELREF para afinar las celdillas con el mayor número de reflexiones posible (entre 20 y 35, como en las otras ocasiones), también logramos muy buenos índices de acuerdo ($0,0005 < R < 0,0009$) y desviaciones estándar de los parámetros. Tabulamos los resultados del afinamiento en el APÉNDICE 5A. En el seleniato de amonio, a 125K aparecen tres picos que no pueden ser indexados con índices de Miller enteros, de acuerdo con los parámetros de celda y grupo espacial dados, estos máximos se acercan a la posición de índices fraccionales a 85K. Seis máximos se observan a esta temperatura que pueden ser indexados con parámetro $a=22,770\text{Å}$, que equivale a triplicar la celda. En el resto de los espectros de difracción no se detectaron este tipo de picos, por el aumento del fondo en el INEL y en muestras de $x=1,75$ no se hicieron medidas por debajo de 125K.

Descripción del comportamiento de la celdilla: En la figura 5.2 se dibuja la evolución de los parámetros de celda con la temperatura. De nuevo, se comprobó la contracción del material al disminuir la temperatura y cómo los parámetros a y b se alargan regularmente si disminuye la composición de potasio. No se distingue ninguna anomalía alrededor de las temperaturas de transición en el comportamiento monótono de estos dos parámetros con la temperatura, recordemos que siempre indexamos en el grupo espacial $Pnam$ sin triplicar el valor de a . Las irregularidades aparecen en la conducta del parámetro c , respecto a la temperatura, la tendencia es a contraerse antes de alcanzar T_i y luego aumentar hasta llegar a T_c y continuar decreciendo más lentamente, tal y como ocurría en el $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Es en esta dirección donde se produce la polarización espontánea, y por tanto, una pérdida de simetría que podría traducirse en este alargamiento, cuya variación detallada es difícil de analizar sin más datos en torno a estas temperaturas críticas. Sólo cuando $x=1,4$ se mantiene una disminución uniforme, precisamente porque no hay transición. Además c crece al reducirse la concentración x y luego decrece; parece evidente que deban ser mayores los parámetros de celda si el compuesto es menos rico en potasio, esto debería estar relacionado con el hecho de que se produzca desmezcla, ¿quizás cuando empieza a ser importante la sustitución de amonio en el lugar del potasio $K(2)$?

5.2.3 Discusión sobre relaciones entre parámetros de celda y empaquetamiento cristalino

En la tabla 5.2 presentamos los parámetros de celda, las relaciones entre volúmenes iónicos y de celdilla, y radios iónicos, a temperatura ambiente, de la familia de compuestos $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$, calculados a partir de los datos de difracción de polvo y de monocristal sólo cuando $x=1,79$. También aparecen resultados referentes a otros seleniats recogidos de la bibliografía y soluciones sólidas con datos no publicados. Todos los cálculos se realizaron siguiendo el mismo procedimiento que en los dos capítulos anteriores. Debemos hacer constar que el seleniato de amonio tiene una celdilla monoclinica con $\beta=77,26^\circ$.

Tabla 5.2: Parámetros de red, grado de empaquetamiento y relación de radios iónicos de algunos seleniats y soluciones sólidas.

	a	b	c	V_{ion}/V_{celda}	R_{anion}/R_{catio} n
K_2SeO_4	7,648(3)	10,463(3)	5,997(2)	0,3916	0,9264
$K_{1,9}(NH_4)_{0,1}SeO_4$	7,6672(3)	10,467(4)	5,998(3)	0,3993	0,9357
$K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$	7,6664(7)	10,470(6)	6,001(7)	0,4096	0,9470
$K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SeO_4$	7,702(3)	10,494(3)	5,993(1)	0,4099	0,9498
$K_{1,4}(NH_4)_{0,6}SeO_4$	7,772(2)	10,515(2)	5,993(2)	0,4358	0,9825
$(NH_4)_2SeO_4$ ¹	7,711(4)	11,245(6)	6,418(3)	0,4904	1,1135
Cs_2SeO_4 ²	8,3777(8)	11,276(2)	6,434(2)	0,4857	1,1534
Rb_2SeO_4 ³	7,961(2)	10,794(3)	6,161(1)	0,4591	1,0552
Tl_2SeO_4 ⁴	7,927(2)	10,934(3)	6,086(2)	0,4497	1,0429
$K_2(SeO_4)_{0,5}(SO_4)_{0,5}$ ⁵	7,481(2)	10,074(2)	5,788(2)	0,4087	0,9742

¹Carter, R. L., Koertgen, C. Margulis, T. N. (1976), ²Zúñiga, F. Brezewska, T., Arnaiz, A.(1991), ³Takahashi, J., Onodera, A., Shiozaki, Y. (1987), ⁴Fábry, J., Brezewska, T. (1993), ⁵Martínez Sarrión, M.L., (1991).

Relaciones entre volúmenes iónicos y radios iónicos: El empaquetamiento y la relación entre radios aumenta con x, es decir, con el radio del catión y en el caso de los cristales mixtos sulfato-seleniato la disminución es debida a que sustituimos aniones de menor radio. En todos los seleniats, excepto el seleniato de talio, los empaquetamientos más compactos promueven la transición.

Relaciones entre parámetros de celda: En la figura 5.3 trazamos una recta roja ajustando los tres puntos que representan a los seleniats alcalinos puros reproduciéndose, una vez más, el comportamiento monótono creciente al incrementarse el radio del catión. Inmediatamente observamos cómo los puntos pertenecientes a las soluciones sólidas se distribuyen a lo largo de dicha línea recorriéndola desde el seleniato de potasio, acercándose al seleniato de rubidio, e incluso cuando $x=1,4$ sobrepasándolo, a medida que se intensifica la concentración en amonio. No parece que la disposición espacial del $(NH_4)_2^{+1}$ cambie la relación entre parámetros, no obstante, el $(NH_4)_2SeO_4$ en su estado puro tiene una relación entre parámetros que no podemos dibujar dentro de esta escala.

Más adelante intentaremos interpretar lo que supone la sustitución parcial de amonio en el seleniato de potasio porque de los diagramas DSC y de los resultados

aquí presentados notamos que, precisamente, el compuesto menos rico en potasio no presenta transición tal y como ocurre en los seleniatos de cesio y rubidio. Pero el efecto del ion amonio debe ser importante ya que es capaz de adelantar la transición, con el consecuente aumento de los cambios de entalpía y entropía, además de no permitirse cristales mixtos de concentraciones de amonio mayores de 0,6, requiere un análisis estructural más exhaustivo.

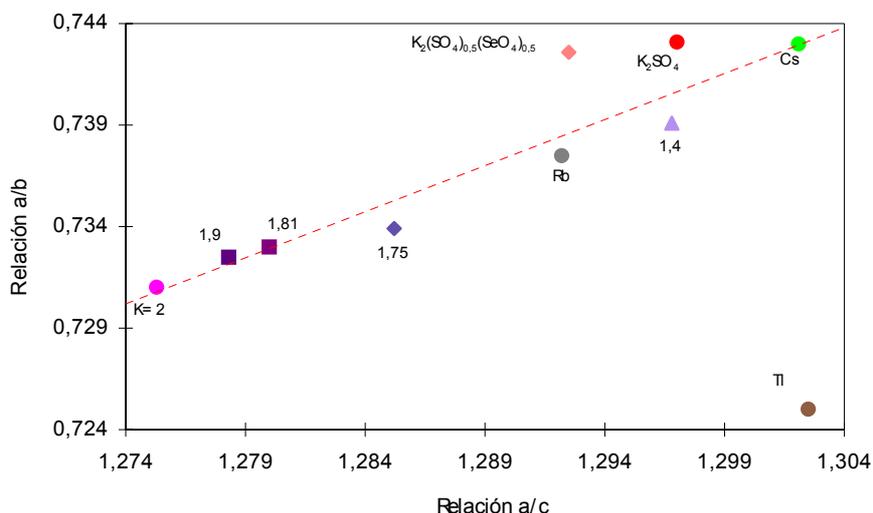


Figura 5.3 Relaciones entre los parámetros de celdilla con la temperatura en la familia de compuestos $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$.

Particularidades de los compuestos de talio: Por último queremos reseñar una singularidad en los compuestos de talio trabajados: siempre aparecen a la izquierda de las gráficas con una relación a/b demasiado pequeña. La esteoquímica del talio está alterada por el efecto del *par inerte*: resistencia de un par de electrones s a perderse o a formar enlaces covalentes, esto se manifiesta principalmente en compuestos de bajo número de coordinación ($n < 5$) por la formación de enlaces cortos a bases con fuerzas de enlace $> 0,22$ unidades de valencia (Brown y Faggiani 1980). Fábry y Brezewsky en 1993, distinguen esta deformación en los cinco átomos más cercanos al catión $Tl(1)$ del Tl_2SeO_4 , encontrando un enlace demasiado corto que excede las 0,22 u.v en la dirección **a**. Los otros cuatro átomos forman enlaces con componentes en esa misma dirección y sentido (todos los oxígenos en el mismo lado) y mayoritariamente en la dirección **c**. Esto supone que el eje **b** sea anormalmente mayor que en otros compuestos isoestructurales y, por tanto, a/b menor. Precisamente, al revisar los enlaces del Tl_2BeF_4 y la solución sólida $(NH_4)_{0,16}Tl_{1,84}$ en el capítulo anterior, también apreciábamos claramente esta distribución de cinco oxígenos más próximos, con un enlace en la dirección **a** de fuerza 0,23 u.v. Sin embargo, no aparece un enlace tan corto en el Tl_2SO_4 , contando con que la estructura es la peor resuelta ($R=0,117$, Pannetier y Gaultier en 1966)

5.3 ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL SELENIATO DE POTASIO A DISTINTAS TEMPERATURAS

5.3.1 Obtención de las estructuras cristalinas

Se practicó la recogida de intensidades a cuatro temperaturas: 293K, 223K, 203,5K y 111K, en el difractómetro usual, del mismo monocristal, efectuando las tradicionales correcciones, y controles ya explicados. Los parámetros de la celda unidad se obtuvieron ajustando por mínimos cuadrados de 20 a 25 reflexiones, automáticamente centradas, ya que despreciábamos alguna reflexión en el refinamiento, así, las desviaciones estándar de estos valores no fueron siempre buenas. Resolvimos las estructuras a las temperaturas extremas por síntesis de Patterson, con el programa SHELXS86 y refinamos por mínimos cuadrados con el SHELXL93 los datos pertenecientes a las cuatro temperaturas, partiendo de las coordenadas de salida del primer programa, o bien, de estructuras ya afinadas. El comportamiento de los parámetros ajustables de la función de pesado fue muy similar al de otros compuestos en capítulos anteriores. Las coordenadas atómicas finales se listan en la tabla 5.3 y los factores térmicos en el APÉNDICE 5B.

Las fotografías de Laue del K_2SeO_4 a 111K muestran las reflexiones principales con un contorno regularmente distribuido, menos luminoso, correspondiente a las reflexiones satélite de la fase inconmensurable. Precisamente, el peor ajuste fue el de la estructura a esta temperatura, con el R más alto y algunos átomos con coeficientes térmicos no definidos positivamente. Esto se explica por la pérdida de periodicidad en la fase inconmensurable.

5.3.2 Otros estudios estructurales de la fase paraeléctrica del K_2SeO_4

A. Kálmán, J.S. Stephens y W.J. Cruickshank realizaron el primer estudio estructural a temperatura ambiente del seleniato de potasio. Aunque no especifican el número reflexiones empleado para afinar la celdilla, tienen desviaciones estándar un poco mejores que nosotros. Sólo midieron 362 reflexiones, además, por un error sistemático en el difractómetro de cuatro círculos, desecharon todas las del tipo $hk1$ con $h < 5$ y $k < 4$ y afinaron isotrópicamente con dos factores de escala: uno asociado a las reflexiones $hk0$ y el otro a las restantes. Esto no afectó a los valores promedio de los contactos $K...O$ ni a su dispersión, que prácticamente son similares a los nuestros. Sin embargo, la principal diferencia está en los tetraedros SeO_4^{2-} , para nosotros menos regular y con el enlace paralelo al eje **b** el más largo (más adelante lo justificaremos), justo al contrario que para los autores nombrados. Cabe notar que puede ser significativo eliminar ciertos picos, entre ellos, el más intenso asociado a los índices 031.

	293K	233K	203,5KC	111K
Recogida de Intensidades:				
<i>Rango de θ:</i>	3,31-29,96°	3,31-29,96°	3,31-29,96°	3,31-29,96°
	$0 \leq h \leq 10$			
<i>Rango de los índices</i>	$0 \leq k \leq 14$			
<i>h,k,l:</i>	$0 \leq l \leq 8$			
<i>Reflexiones</i>	758	748	751	744
<i>recogidas:</i>				

Datos cristalográficos:

<i>Grupo espacial</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pnam*</i>
a(A)	7,619(9)	7,624(10)	7,621(9)	7,605(10)
b(A)	10,413(5)	10,432(7)	10,437(7)	10,383(3)
c(A)	5,9706(7))	5,959(2)	5,955(2)	5,949(6)
<i>Volumen(Å³)</i>	473,7(6)	473,9(7)	473,7(7)	469,7(8)
Z	4	4	4	4
<i>D_x(g/m³)</i>	3,101	3,100	3,101	3,127
<i>μ(mm⁻¹)</i>	9,576	9,571	9,576	9,656
<i>F(000)</i>	416			
<i>R(int)</i>	0,005	0,005	0,005	0,005

Resultados del Afinamiento:

<i>Reflexiones independientes</i>	748	748	751	744
<i>Datos/ parámetros</i>	698/41	698/41	701/41	694/41
<i>Bondad del ajuste (sobre F²)</i>	0,79	0,91	0,92	0,82
<i>R1/ wR2 (sobre F_{obs} con I>2σ(I))</i>	0,036/0,109	0,044/0,105	0,037/0,087	0,051/0,117
<i>R1/ wR2 (sobre todas las I)</i>	0,045/0,121	0,056/0,145	0,048/0,126	0,064/0,170
<i>Coefficiente de extinción</i>	0,50(2)	0,193(11)	0,186(11)	0,127(10)
<i>Picos máximo/mínimo (eÅ⁻³)</i>	1,04/-1,20	1,82/-2,69	1,63/-1,71	3,14/-2,36

(*) Estructura en la fase incommensurable pero afinada en el grupo espacial *Pnam*.

Nunca se han hecho estudios bajando la temperatura en la fase paraeléctrica y justo antes de la transición, que además nos permitan realizar un análisis del movimiento rígido tal y como hemos hecho en otros capítulos. En esto trabajaremos en los siguientes apartados, también, añadimos datos no publicados de F. Zúñiga (1995) a 142K con parámetros de celda: $a=7,606(6)$, $b=10,399(6)$, $c=5,965(4)$, $0 < 2\theta < 80$, $R=0,027$, G.O.F.=1,54, para completar nuestra serie. Los parámetros atómicos, enlaces más significativos y estudio del movimiento térmico a esta temperatura se incluyen en nuestras tablas.

Tabla 5.3 Coordenadas atómicas fraccionales ($\text{\AA} \times 10^4$) del K_2SeO_4 a distintas temperaturas:

	293K			233K			203,5K		
	x/a	x/b	x/c	x/a	x/b	x/c	x/a	x/b	x/c
Se	2242(1)	4201(1)	2500	2237(1)	4199(1)	2500	2233(1)	4198(1)	2500
O(1)	2939(5)	3464(4)	272(5)	2933(5)	3455(3)	284(5)	2922(3)	3453(2)	275(4)
O(2)	126(7)	4245(5)	2500	107(7)	4261(5)	2500	116(5)	4270(3)	2500
O(3)	3024(7)	5662(4)	2500	3052(7)	5650(4)	2500	3061(5)	5647(3)	2500
K(1)	1702(2)	841(1)	2500	1689(2)	833(1)	2500	1681(1)	832(1)	2500
K(2)	-54(1)	7092(1)	2500	-46(1)	7085(1)	2500	-42(1)	7081(1)	2500

	142K			111K		
	x/a	x/b	x/c	x/a	x/b	x/c
Se	2227,6	4195,4	2500	2225(1)	4193(1)	2500
O(1)	2917,6	3439,3	271,1	2906(4)	3437(3)	268(5)
O(2)	99,7	4275,1	2500	92(7)	4280(4)	2500
O(3)	3083,4	5639,4	2500	3091(6)	5642(5)	2500
K(1)	1669,8	823,1	2500	1667(2)	818(1)	2500
K(2)	-34,4	7075,7	2500	-30(1)	7076(1)	2500

5.3.3 Variación de longitudes de enlace con la temperatura.

Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados para las distintas temperaturas se listan en las tablas 5.4. y 5.5. Las distancias Se-O no son equivalentes (tabla 5.4), la longitud Se-O(2) siempre es la más corta, con promedio 1,620Å, mientras que la correspondiente Se-O(3) es la más larga 1,637Å. Este hecho está relacionado porque los contactos O...K más cortos son: O(2)-K(1) 2,611Å, O(1)-K(2) 2,714 Å, y O(3)-K(2) 2,769Å (valores medios); entonces la deslocalización electrónica en el SeO_4^{2-} no es perfecta y hay un mayor carácter de enlace simple en el enlace Se-O(3) que en el resto. De acuerdo con este resultado la carga negativa efectiva es mayor que en O(1) y esta mayor que en O(2), y esto está correlacionado porque el promedio de contactos K-O respecto a cada átomo de oxígeno es: 2,943Å para el O(3), 2,988Å para el O(1) y 3,042Å para el O(2). En el sulfato de amonio teníamos la misma distribución de cargas efectivas negativas, sin embargo, los tetraedros fluorberilato eran más regulares a temperatura ambiente.

Tabla 5.4 Distancias y ángulos de enlace de soluciones del ion seleniato a distintas temperaturas:

(Å)	293K	233K	203,5K	142K	111K
Se-O(1)	1,625(3)	1,621(3)	1,624(2)	1,631	1,627(3)
Se-O(2)	1,613(5)	1,625(6)	1,615(5)	1,621	1,625(6)
Se-O(3)	1,633(4)	1,636(4)	1,638(3)	1,637	1,642(5)
Se-O(1)#1	1,625(3)	1,621(3)	1,624(2)	1,631	1,627(3)

(°)	293K	233K	203,5K	142K	111K
O(1)-Se-O(2)	109,9(2)	110,3(2)	110,21(11)	110,2(2)	110,17(14)
O(1)-Se-O(3)	108,7(2)	108,6(2)	108,51(13)	108,3(2)	108,3(2)
O(2)-Se-O(3)	109,7(3)	110,1(3)	110,0(2)	110,5(2)	110,5(2)
O(1)-Se-O(1)#1	109,9(3)	109,1(2)	109,4(2)	109,2(2)	109,4(2)

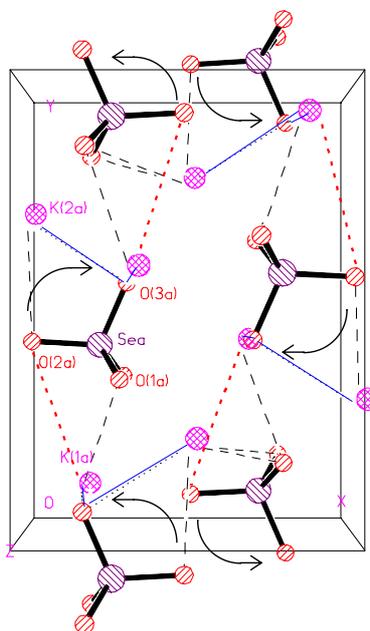


Figura 5.4. Contenido de la celda unidad de K_2SeO_4 a 293K vista en la dirección **c**. Las líneas discontinuas azules y rojas indican contactos que aumentan su longitud y las negras los que disminuyen al bajar la temperatura. También se indica el sentido de la rotación alrededor del eje **c**.

A partir de la inspección directa en las tablas encontramos que las diferencias estructurales en el K_2SeO_4 a las temperaturas medidas son: 1º) La rotación en sentido contrario a las agujas de reloj del SeO_4^{2-} alrededor del eje **c** ($0,3^\circ$ a 233K; $0,7^\circ$ a 203,5K y $1,6^\circ$ a 111K con respecto a la posición a 293K), esta rotación produce un alejamiento del átomo O(3) con respecto a K(2) y una aproximación de los Oxígenos O(1) a K(1) y K(2), O(3) a K(1) y de los átomos O(2) más separados de K(2) en la dirección **b**, tal como representamos en la figura 5.4. 2º) El anómalo alargamiento de todos los enlaces del tetraedro, como también sucedía en el sulfato de amonio, pero ahora, los ángulos de enlace no cambian significativamente.

Estos hechos juegan un papel esencial en la distribución de cargas negativas alrededor de los átomos de potasio que seguiremos analizando al sustituirlos

parcialmente por iones amonio. Podemos comprobar cómo encajan perfectamente los valores de los enlaces a 142K, estructura obtenida en otras condiciones experimentales, especialmente porque no se realizaron en el mismo difractómetro.

Tabla 5.5 Contactos K...O y suma de valencias en torno a los iones K del K_2SeO_4 a distintas temperaturas

Distancias (Å)	293K	233K	203,5K	142K	111K
K(1) ...O1 #0	3,181(5)	3,182(4)	3,183(3)	3,173	3,169(4)
K(1) ...O1 #1	3,181(5)	3,182(4)	3,183(3)	3,173	3,169(4)
K(1) ...O2 #0	3,758(4)	3,774(4)	3,781(3)	3,783	3,789(4)
K(1) ...O2 #3	2,611(6)	2,608(6)	2,620(5)	2,611	2,606(7)
K(1) ...O1 #4	2,990(4)	2,998(4)	2,998(3)	2,996	2,989(3)
K(1) ...O1 #5	2,990(4)	2,998(4)	2,998(3)	2,996	2,989(3)
K(1) ...O1 #6	3,242(5)	3,240(5)	3,243(4)	3,241	3,247(5)
K(1) ...O3 #7	2,9984(15)	2,9922(11)	2,9903(10)	2,995	2,986(3)
K(1) ...O1 #8	3,242(5)	3,240(5)	3,243(4)	3,241	3,247(5)
K(1) ...O3 #9	2,9984(15)	2,9922(11)	2,9903(10)	2,995	2,986(3)
K(1) ...O3 #5	3,210(7)	3,175(6)	3,161(5)	3,123	3,114(6)
Distancias Promedio(Å)	3,064(4)	3,061(4)	3,061(3)	3,054	3,050(4)
Suma de Valencias (u.v.)	0,93(2)	0,94(2)	0,934(14)	0,945	0,96(2)
K(2) ...O3 #0	2,778(6)	2,796(6)	2,799(5)	2,802	2,801(6)
K(2) ...O2 #0	2,968(6)	2,948(6)	2,937(4)	2,914	2,904(5)
K(2) ...O1 #10	2,716(3)	2,718(3)	2,718(3)	2,708	2,705(3)
K(2) ...O1 #11	2,716(3)	2,718(3)	2,718(3)	2,708	2,705(3)
K(2) ...O3 #12	2,759(4)	2,773(4)	2,777(3)	2,774	2,768(5)
K(2) ...O1 #13	2,812(4)	2,814(4)	2,803(3)	2,798	2,789(4)
K(2) ...O2 #14	3,295(2)	3,294(2)	3,295(2)	3,297	3,291(3)
K(2) ...O1 #15	2,812(4)	2,814(4)	2,803(3)	2,798	2,78(4)
K(2) ...O2 #15	3,295(2)	3,294(2)	3,295(2)	3,297	3,291(3)
Distancias Promedio (Å)	2,906(4)	2,908(4)	2,905(3)	2,900	2,914(4)
Suma de Valencias (u.v.)	1,27(2)	1,26(2)	1,271(15)	1,292	1,31(2)

Relación de posiciones equivalentes:

#0 X,Y,Z	#1 X,Y,-Z+1/2	#2 +X+1/2,-Y+1/2,+Z
#3 +X+1/2,-Y+1/2,-Z+1/2	#4 +X-1/2,-Y+1/2,+Z	#5 +X-1/2,-Y+1/2,-Z+1/2
#6 -X+1/2,+Y-1/2,-Z	#7 -X+1/2,+Y-1/2,+Z-1/2	#8 -X+1/2,+Y-1/2,-Z+1
#9 -X+1/2,+Y-1/2,+Z+1/2	#10 -X+1/2,+Y+1/2,-Z	#11 -X+1/2,+Y+1/2,+Z+1/2
#12 +X-1/2,-Y+1/2+1,+Z	#13 -X,-Y+1,-Z	#14 -X,-Y+1,+Z-1/2
#15 -X,-Y+1,-Z+1	#16 -X,-Y+1,+Z+1/2	

Aunque, normalmente los compuestos A_2BX_4 de simetría $Pnam$ los hemos descrito considerando un catión C-11 y otro C-9, preferimos describir el potasio K(1) del K_2SeO_4 como decacoordinado porque el undécimo enlace posible tiene una longitud media entre las diferentes temperaturas de 3,765Å (línea punteada en rojo), mientras que el promedio del contacto K(1)...Se tiene una longitud de 3,398Å y en otros compuestos es comparativamente mayor: 3,649Å para el K_2SO_4 y 3,471Å para el $(NH_4)_2SO_4$. Además la contribución del undécimo enlace es sólo de un 1% a la valencia del potasio K(1) en nuestra estructura. Por eso hemos realizado los cálculos típicos referentes a la coordinación sin contar con él (Tabla 5.5). Comprobamos que las longitudes promedio respecto de los diez o nueve oxígenos vecinos se mantienen, pero su dispersión aumenta de repente antes de la transición, comparable a lo observado en el sulfato y fluorberilato de amonio y sus soluciones sólidas.

Hemos calculado, de acuerdo con la teoría de Brown, la suma de valencias alrededor de los iones K (Tabla 5.5), y la discrepancia de valencia de enlace alrededor de un ciclo cerrado de átomos (K(2), O(2), K(1)#1, O(1)#11, K(2)#6, O(1)#12, K(1)#6, O(3)) cuya evaluación, en orden de temperaturas decreciente, resultó ser: 0,132, 0,143, 0,136, 0,148, 0,150 unidades de valencia a 293K, 233K, 203,5K, 142K, 111K respectivamente. Se compararon con los obtenidos en la estructura del seleniato de potasio a temperatura ambiente por Kálmán y sus colaboradores en 1970 (0,135 u.v.) y del sulfato de potasio (0,024 u.v.) por McGinnety (1972), ambas a temperatura ambiente. El último compuesto no muestra transición de fase paraeléctrica a fase ferroeléctrica. Advertimos que la suma de valencias entorno al K(1) es siempre menor que a K(2). Habitualmente estas sumas sobrepasan la unidad y lo entendemos porque la teoría de Brown (1993) asume que todos los átomos tienen la misma valencia. Como K(1) tiene asociada una suma inferior a la unidad en el K_2SeO_4 y la discrepancia en la suma de valencias alrededor del lazo cerrado estudiado, es superior en el K_2SeO_4 que en el K_2SO_4 , tenemos los ingredientes adecuados para que exista transición y todos los indicios de que el átomo protagonista será, de nuevo, K(1).

5.3.4. Análisis del Movimiento Térmico

Realizamos un estudio de los momentos de inercia y del tensor libracional del ion SeO_4^{2-} empleando el programa EKRT, donde tomamos este grupo tetraédrico como un ion rígido. El tensor libracional no fue estudiado a 111K por la baja calidad de los parámetros térmicos. Los resultados se muestran en la tabla 5.6, donde se observa que claramente el incremento a lo largo del eje 2 (casi paralelo al eje **b**) crece anormalmente cuando desciende la temperatura mientras, la componente libracional mayor se da también en esa misma dirección; precisamente, los contactos a K(1) más cortos tienen mayor proyección en los ejes **a** y **c**.

El crecimiento del momento de inercia puede ser debido que los ángulos O(1),O(1)#1-Se-O(3), los más reducidos, prácticamente se mantienen con el cambio de temperatura, entonces, el alargamiento de los enlaces Se-O(1), Se-O(1)#1 y Se-O(2), es principalmente en las dos direcciones perpendiculares. Ambos aspectos nos permiten considerar que el movimiento libracional alrededor del eje **b** debe estar conectado con la transición de fase, tal como varios autores también han previsto a partir de medidas más directas (scattering de neutrones y espectroscopía Raman e infrarroja). Además, las frecuencias de libración en esa dirección, calculadas de la misma forma que en los capítulos precedentes son del orden de 60 cm^{-1} , mientras respecto al eje **a** aproximadamente de 110 cm^{-1} y 80 cm^{-1} respecto al eje **c**, esta última del mismo orden que en el sulfato de amonio y soluciones sólidas ricas en amonio. No es evidente detectar modos blandos a partir del análisis del movimiento rígido, pero si podemos confirmar en qué ejes de simetría tienen mayor probabilidad de producirse.

Tabla 5.6. Momentos de Inercia ($\times 10^{-40}\text{ gcm}^2$), cosenos directores respecto a los eje **a**, **b** y **c** y valores principales del tensor de Libración ($^\circ$).

T	wR	Eje	Momento de Inercia	Cosenos Directores	Valores principales del tensor de Libración
293K	0,081	1	111,36	(0,89, 0,46, 0)	4,3
		2	113,01	(0,46, 0,89, 0)	8,3
		3	112,16	(0, 0, 1)	6,9
233K	0,005	1	111,75	(0,99, 0,12, 0)	4,7
		2	113,18	(0,12, 0,99, 0)	7,7
		3	113,36	(0, 0, 1)	5,7
203,5K	0,018	1	112,15	(0,96, 0,27, 0)	4,3
		2	113,10	(-0,27, 0,96, 0)	7,2
		3	112,85	(0, 0, 1)	6,0
142K	0,028	1	112,49	(0,98, -0,17, 0)	4,9
		2	114,10	(-0,17, 0,98, 0)	6,2
		3	113,46	(0, 0, 1)	4,9
111K	-	1	112,34	(0,96, 0,27, 0)	-
		2	114,18	(-0,27, 0,96, 0)	-
		3	113,70	(0, 0, 1)	-

De acuerdo con la variación de los enlaces K-O, la suma de valencias en torno al catión K(1) y el análisis del movimiento térmico, la transición a fase inconmensurable está conectada con libración a más baja frecuencia en torno a **b**, por culpa de tres enlaces en las direcciones **a** y **c** demasiado fuertes. Al disminuir la temperatura, los grupos rotan respecto del eje **c** y cambia la distribución de electrones principalmente en torno al potasio K(1) y la celdilla se contrae normalmente sin tener que disminuir los contactos más cortos. Mientras, el tetraedro aumenta de tamaño para compensar el cambio en el reparto de oxígenos alrededor del catión situado en la 'cavidad' más grande. Seguiremos insistiendo en el estudio del entorno del ion potasio al sustituir parcialmente por iones amonio a distintas temperaturas, tratando de deducir los mecanismos de transición y revisaremos las estructuras de otros seleniatos para confirmar el origen de la inestabilidad en estos tipos de compuestos.

5.3.5 Revisión de la fase ferroeléctrica y argumentos para entender los mecanismos de transición

Los únicos estudios conocidos de difracción de rayos X a bajas temperaturas pertenecen a N. Yamada, Y. Ono y T. Ikeda en 1984 (a y b), quienes determinaron las posiciones atómicas sobre 75 cuasiceldas en la fase inconmensurable a 113K y la constitución de la celda con el parámetro **a** triplicado y grupo espacial $Pna2_1$ en la fase ferroeléctrica a 80K. Nosotros sólo medimos estructuras promedio en la fase inconmensurable y parámetros de celda en la fase ferroeléctrica, pero intentamos conectar su evolución, al bajar la temperatura, con los mecanismos de transición propuestos. Partimos de la ya habitual consideración en la cual los grupos SeO_4^{2-} actúan como iones rígidos, perfectamente justificada en nuestro estudio, por la pequeña modificación de sus momentos de inercia. La transición a fase inconmensurable está coligada a los modos libracionales encontrados en la dirección **b**, de más baja frecuencia. Al enfriar el cristal, no es posible que los tetraedros sigan girando en torno a **c** para desviar los enlaces Se-O(2) de la dirección **a** sin que se contraigan los contactos K(1)...O(2)#3, ya demasiado cortos. Esta situación puede obligar a que colapse algún modo de baja frecuencia (probablemente los detectados en la dirección **b**), de forma que se produzca un reajuste de enlaces con giros de distinta magnitud en los tetraedros, en torno a los eje **b** y **c** y traslaciones de los cationes en los planos (001); así, la simetría respecto al eje **a** se rompe.

En cuanto a la fase ferroeléctrica Yamada *et al* (1984b) no obtuvieron resultados muy rigurosos, pero trataron de elucidar los cambios estructurales acaecidos entre las distintas fases. Para ello calcularon las componentes de las coordenadas del modo blando de simetría Σ_2 introduciendo funciones de modulación de desplazamiento y rotacionales para cada átomo, al comparar las coordenadas actuales con las de las posiciones promedio. Concluyeron que el desplazamiento observado en los iones potasio K(1) a lo largo de la dirección **z**, está conectado con la rotación de los iones seleniato, en sentido contrario alrededor de los ejes **x** e **y** y respectivamente, a través de los contactos K(1)...O(3) que propician interacciones de corto alcance en la dirección **z**. Nosotros, además destacamos que precisamente la triplicación de la celda en el grupo espacial $Pna2_1$ admite la generación de tres tipos de tetraedros, el primero sin rotación alrededor de **b** y los otros dos girados en sentidos contrarios. Necesariamente este hecho introduce mejoras en los contactos a lo largo de los tres ejes de simetría: 1º) Al aparecer en el eje **a** tres tetraedros contiguos de distinta simetría. 2º) Por la distribución, en los otros dos ejes, de tetraedros del primer tipo junto a tetraedros del segundo o tercer tipo alternándose, unido a distintos desplazamientos de los Potasios respecto de $z/c=0,25$. Aunque se pueden justificar los mecanismos de transición a partir de la evolución de los parámetros desde la fase paraeléctrica, buscaremos argumentos cristalquímicos y termodinámicos que expliquen la inestabilidad estructural y la aparición de la fase inconmensurable. Trabajaremos con soluciones sólidas y las compararemos con las estructuras de otros seleniatos, siguiendo la misma línea desarrollada en los capítulos anteriores.

5.4 LA SOLUCIÓN SÓLIDA: $K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$ a 293K, 204K y 125K.

5.4.1 Obtención de las estructuras cristalinas

Recogida de intensidades y datos cristalográficos: Realizamos las medidas a 293K, 204K y 125K de un pequeño cristal (aproximadamente 0,10 x 0,15 x 0,30 mm) de $K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$ con el equipo habitual. Las dimensiones de las tres celdillas se determinaron al refinar por mínimos cuadrados 25 reflexiones centradas automáticamente. Durante la toma de datos, las intensidades de las tres reflexiones de control no manifestaron modificaciones, ni tampoco se observó una oscilación importante al bajar la temperatura. A continuación relacionamos el alcance angular de recogida de intensidades y todos los datos cristalográficos:

$K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$	293K	204K	125K*
Rango de θ :	3,28-29,94°	3,29-29,91°	3,31-29,92°
Rango de los índices h, k, l :	$0 \leq h \leq 10$	$0 \leq k \leq 14$	$0 \leq l \leq 8$
Reflexiones recogidas:	773	764	756
Grupo espacial	<i>Pnam</i>	<i>Pnam</i>	<i>Pnam</i> *
a(Å)	7,6980(10)	7,6664(7)	7,6419(7)
b(Å)	10,501(5)	10,470(6)	10,422(6)
c(Å)	6,011(8)	6,001(9)	5,999(7)
Volumen(Å ³)	485,9(7)	485,2(2)	477,8(6)
Z		4	
D_x (Mg/m ³)	2,963	2,989	3,014
μ (mm ⁻¹)	9,159	9,240	9,315

(*) Estructura en fase incommensurable.

Afinamiento y parámetros atómicos: Las tres estructuras fueron refinadas con el programa SHELXL93 a partir de los datos del seleniato de potasio. En los primeros ciclos del afinamiento no considerábamos la sustitución parcial del nitrógeno. En el segundo ciclo anisotrópico se introdujeron los átomos de nitrógeno, asociándoles el factor de ocupación que completaría la posición de los átomos de potasio con la misma agitación térmica, según las concentraciones previstas por los químicos. En tres ciclos más de afinamientos no se observaron variaciones mayores de la propia desviación estándar, y lo mismo ocurría con las estructuras a las tres temperaturas, así que nos quedamos definitivamente con un promedio de concentración $x=1,81$. De nuevo, con el esquema de pesado utilizado para la función minimizada, definido en el programa, se determinaron los dos factores de ocupación, siendo los coeficientes del peso que a las tres temperaturas optimizaban el índice R ($P_1=0,186(2)$ y $P_2=0,153(7)$).

$K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$	293K	204K	125K*
Reflexiones independientes	773	764	756
Datos/ parámetros	505/43	731/43	510/43
Bondad del ajuste	1,051	1,043	0,975
R1/ wR2 (sobre F_{obs} con $I > 2\sigma(I)$)	0,065/0,176	0,068/0,162	0,071/0,183
R1/ wR2 (sobre todos los datos)	0,109/0,330	0,082/0,195	0,103/0,263
Coefficiente de extinción	0,022(6)	0,054(9)	0,11(14)
Picos máximo/mínimo (eA^{-3})	3,118/-2,251	3,520/-3,450	2,901/-1,613

(*) Estructura en fase inconmensurable.

Las coordenadas atómicas se especifican en la tabla 5.7 y los coeficientes térmicos en el APÉNDICE 5B. Como resultados importantes destacamos: 1º) que el ion amonio sólo se sustituyó en el lugar de K(1) con un factor de ocupación 0,809(7), de modo que se sigue cumpliendo la tendencia de los átomos de potasio a sustituirse en las cavidades más pequeñas y los iones amonio en las mayores, conforme apreciamos también en los cristales mixtos $K_x(NH_4)_{2-x}SO_4$. 2º) De acuerdo con los resultados del análisis térmico DSC, el cristal a 125K debe pertenecer a una fase intermedia, ya que si el comportamiento de las temperaturas “onset” respecto a las concentraciones es lineal, cuando $x=1,81$ le correspondería una temperatura de 150K aproximadamente. No obstante, el afinamiento fue más preciso que en el seleniato de potasio a 111K; esto nos permite concluir que la pérdida de cristalinidad afecta uniformemente a los átomos e influye de forma más importante en los coeficientes térmicos, enmascarando la pérdida de periodicidad típica de una fase inconmensurable.

Tabla 5.7 Coordenadas atómicas fraccionales ($\text{\AA} \times 10^4$) del $K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$ a distintas temperaturas:

	293K			204K			125K*		
	x/a	x/b	x/c	x/a	x/b	x/c	x/a	x/b	x/c
Se	2271(1)	4213(1)	2500	2267(1)	4211(1)	2500	2256(1)	4202(1)	2500
O(1)	3028(7)	3511(7)	250(12)	3000(5)	3501(4)	257(7)	2975(8)	3472(6)	278(11)
O(2)	178(15)	4183(11)	2500	162(9)	4208(7)	2500	122(12)	4267(8)	2500
O(3)	2922(14)	5701(8)	2500	2983(9)	5670(5)	2500	3032(11)	5667(7)	2500
K(1)	1737(4)	867(3)	2500	1715(2)	864(2)	2500	1697(3)	840(2)	2500
N(1)	1737(4)	867(3)	2500	1715(2)	864(2)	2500	1697(3)	840(2)	2500
K(2)	-103(3)	7097(2)	2500	-100(2)	7090(1)	2500	-71(2)	7077(1)	2500

5.4.2 Reorganización de la celdilla en el Seleniato de Amonio

R.L. Carter, C. Koerntegen y T. N. Margulis (1976) resolvieron la estructura del Seleniato de Amonio a temperatura ambiente en el sistema monoclinico, grupo espacial $C2/m$ y con parámetros de celda, $a=12,152(6)$, $b=6,418(3)$, $c=7,711(4)\text{\AA}$, $\beta=115,50(12)^\circ$, $Z=4$, $D_x=2,190\text{cm}^{-1}$. Este compuesto es isomorfo al $(NH_4)_2CrO_4$ y precisamente el K_2CrO_4 es isoestructural al seleniato de potasio.

Con el propósito de comparar el $(NH_4)_2SeO_4$ con otros seleniatos y cristales mixtos, en donde intervienen estos aniones, hemos transformado la celdilla de modo que se cumpliera: $b < a < c$, de acuerdo con la forma habitual de describir los compuestos de la familia A_2BX_4 . La nueva celda obtenida, tras una transformación aplicando las correspondientes operaciones de simetría que nos proporcionó el programa TRACER, fue $a=7,711(4)$, $b=11,245(6)$ $c=6,418(3)\text{Å}$, $\gamma=102,74(12)^\circ$. Calculando las matrices inversa y traspuesta de la matriz de transformación, obtuvimos el actual conjunto de simetrías pertenecientes al grupo espacial $I112/m$ y las nuevas coordenadas atómicas en la unidad asimétrica. Por supuesto, hubo que etiquetar de nuevo los átomos de O, N y H según lo establecido a lo largo de todo este trabajo.

En la figura 5.5 dibujamos el conjunto de transformaciones que requieren las moléculas que componen la celda monoclinica para convertirse en una celda rómbica: giros en torno al eje c de $102,74^\circ$ y desplazamientos en las dos diagonales del plano (001), así, aparecen los ejes de simetría paralelos a ambas direcciones característicos del nuevo grupo espacial. Todas estas operaciones, a partir del grupo $I112/m$ son perfectamente compatibles con la aparición de los contactos $K(1)...O(1), O(1)\#1$, $K(1)...O(3)$ y $K(2)...O(2)$ en el grupo $Pnam$ permitiendo que los dos Potasios antes octacoordinados aumenten su coordinación a once y nueve Oxígenos respectivamente. Este cambio en el entorno de los cationes se refleja en que también el volumen del ion seleniato es menor y menos regular porque el número de coordinación es distinto para ion K y mayor que antes. Podremos observar que la conformación de los iones amonio se mantiene, en la solución sólida.

5.4.3 Discusión de las estructuras comparando con el compuesto puro y a distintas temperaturas

Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para las distintas temperaturas se listan en las tablas 5.8 y 5.9, también se han añadido las distancias equivalentes en el $(NH_4)_2SeO_4$. A temperatura ambiente el enlace Se-O(1) de la solución sólida es más largo que el enlace Se-O(2), mayor en el seleniato de potasio, porque los enlaces a los Oxígenos O(1) de las simetrías #4, #5, #6 y #9 son más cortos que en el compuesto puro. La distribución de cargas negativas entorno al tetraedro parece verse afectada por la introducción del $(NH_4)^{+1}$; tres detalles nos hacen sospechar que la disposición de este catión debe ser similar a la que tiene en el sulfato de amonio (ya que los átomos de hidrógeno eran imposibles de calcular): 1º) Que el enlace K(1)-O(2) es $0,1\text{Å}$ más corto que en el compuesto puro. 2º) La distancia K(1)-O(3)#5, se alarga $0,15\text{Å}$. 3º) El resto de contactos a K(1), N(1) y a K(2) son ligeramente mayores en la solución sólida. Esto permitiría que los grupos SeO_4^{2-} , en el $K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$, presenten un giro de $2,7^\circ$ alrededor del eje c relativo a su colocación en el K_2SeO_4 , de modo similar al giro de estos aniones en el $K_{1,9}(NH_4)_{0,1}SO_4$ referidos al K_2SO_4 .

Tabla 5.8 Distancias y ángulos de enlace de soluciones del ion seleniato a distintas temperaturas:

(Å)	293K	204K	125K	(NH ₄) ₂ SeO ₄
Se-O(1)	1,647(7)	1,637(4)	1,630(6)	1,643(5) ⁴
Se-O(2)	1,612(11)	1,614(7)	1,632(9)	1,644(8)
Se-O(3)	1,641(8)	1,623(5)	1,638(6)	1,645(8)
Se-O(1)#1	1,647(7)	1,637(4)	1,630(6)	1,643(5)

(°)	293K	204K	125K	(NH ₄) ₂ SeO ₄
O(1)-Se-O(2)	110,2(3)	110,0(2)	110,9(3)	109,8(10)
O(1)-Se-O(3)	108,5(3)	108,1(2)	108,2(3)	108,2(10)
O(2)-Se-O(3)	108,9(6)	109,9(3)	108,8(4)	110,3(10)
O(1)-Se-O(1)#1	110,4(5)	110,6(3)	109,7(4)	110,7(10)

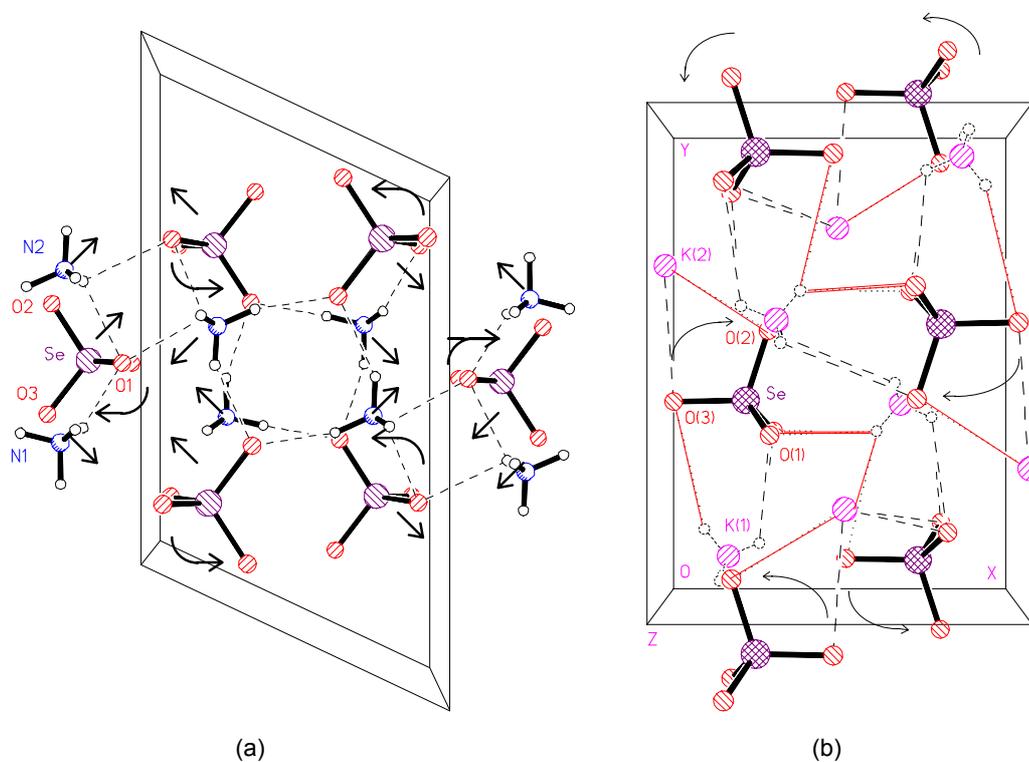


Figura 5.5. Contenido de la celda unidad: (a) del (NH₄)₂SeO₄ y (b) del K_{1,81}(NH₄)_{0,21}SeO₄ a 293K vistas en la dirección *c*. En la primera figura (a) distinguimos con flechas los giros y traslaciones que deben realizar las moléculas en la celda monoclinica para configurar la celda ortorrómbica (b). En la segunda figura, las líneas rojas indican contactos que aumentan su longitud y las negras los que disminuyen al bajar la temperatura. Las rotaciones son siempre alrededor del eje *c*.

Los enlaces al catión K(2) no se ven tan afectados pues ahí no se sustituye amonio, no obstante, comparando con el sulfato de amonio, el promedio de estas distancias es menor y en cambio, el entorno respecto a K(1) es más parecido. Si la orientación de los iones amonios es similar a la del (NH₄)₂SO₄, añadir amonio permitiría acortar los enlaces K(1)...O(1)#9,#6.

Incluso, si empieza a ocuparse sitio en el segundo catión la distancia $K(2)..O(2)\#14,\#15$ (con gran componente en la dirección **c**) también debería disminuir, tal y como ocurre en este otro compuesto. Así, podríamos entender el acortamiento del parámetro **c**, que advertimos a partir de los datos de polvo cuando $x=1,75$ y $x=1,4$.

Tabla 5.9 Contactos K,N...O y suma de valencias en torno a los iones K^+ y $(NH_4)^+$ del $K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$.

Distancias (Å)	293K	204K	125K	$(NH_4)_2SeO_4$
K(1),N(1) ...O1 #0	3,245(9)	3,226(5)	3,203(7)	4,34(1)
K(1),N(1) ...O1 #1	3,245(9)	3,226(5)	3,203(7)	4,34(1)
K(1),N(1) ...O2 #0,#1	3,683(10)	3,699(9)	3,769(10)	2,86(1)
K(1),N(1) ...O2 #2,#3	2,649(12)	2,644(9)	2,620(9)	2,79(1)
K(1),N(1) ...O1 #4	2,981(8)	2,984(7)	2,988(7)	2,88(1)
K(1),N(1) ...O1 #5	2,981(8)	2,984(7)	2,988(7)	2,88(1)
K(1),N(1) ...O1 #6	3,245(8)	3,219(5)	3,203(7)	3,05(1)
K(1),N(1) ...O3 #6,#7	3,022(4)	3,016(5)	3,012(4)	3,33(1)
K(1),N(1) ...O1 #9	3,245(8)	3,219(5)	3,203(7)	3,05(1)
K(1),N(1) ...O3 #8,#9	3,022(4)	3,016(5)	3,012(4)	3,33(1)
K(1),N(1) ...O3 #5	3,367(11)	3,281(7)	3,211(9)	4,41(1)
Distancias Promedio(Å)	3,100(7)	3,081(6)	3,064(7)	3,33(1)
Suma de Valencias (u.v.)	0,863(4)	0,884(3)	0,916(3)	0,87(1)
K(2) ...O3 #0,#1	2,752(11)	2,792(7)	2,790(9)	2,84(1)
K(2) ...O2 #0,#1	3,068(12)	3,023(8)	2,932(9)	4,18(1)
K(2) ...O1 #10	2,736(7)	2,741(9)	2,731(6)	3,03(1)
K(2) ...O1 #11	2,736(7)	2,741(4)	2,731(6)	3,03(1)
K(2) ...O3 #12	2,752(9)	2,768(5)	2,763(6)	2,81(1)
K(2) ...O1 #13	2,866(8)	2,840(5)	2,833(7)	3,08(1)
K(2) ...O2 #13,#14	3,293(6)	3,294(5)	3,311(5)	3,35(1)
K(2) ...O1 #16	2,866(8)	2,840(5)	2,833(7)	3,08(1)
K(2) ...O2 #15,#16	3,293(6)	3,294(5)	3,311(5)	3,35(1)
Distancias Promedio (Å)	2,929(8)	2,926(6)	2,915(7)	3,17(1)
Suma de Valencias (u.v.)	1,193(4)	1,198(3)	1,239(3)	0,98(1)

Relación de posiciones equivalentes:

#0 X,Y,Z	#1 $X,Y,-Z+1/2$	#2 $+X+1/2,-Y+1/2,+Z$
#3 $+X+1/2,-Y+1/2,-Z+1/2$	#4 $+X-1/2,-Y+1/2,+Z$	#5 $+X-1/2,-Y+1/2,-Z+1/2$
#6 $-X+1/2,+Y-1/2,-Z$	#7 $-X+1/2,+Y-1/2,+Z-1/2$	#8 $-X+1/2,+Y-1/2,-Z+1$
#9 $-X+1/2,+Y-1/2,+Z+1/2$	#10 $-X+1/2,+Y+1/2,-Z$	#11 $-X+1/2,+Y+1/2,+Z+1/2$
#12 $+X-1/2,-Y+1/2+1,+Z$	#13 $-X,-Y+1,-Z$	#14 $-X,-Y+1,+Z-1/2$
#15 $-X,-Y+1,-Z+1$	#16 $-X,-Y+1,+Z+1/2$	

Hemos calculado, de acuerdo con la teoría de Brown, la suma de valencias alrededor de los iones K (Tabla 5.9) considerando para el primer potasio la coordinación diez y no teniendo en cuenta el defecto que introduce el ion amonio. Comprobamos que la suma de valencias entorno a ambos cationes llega a ser hasta 0,1 u.v. menor que en el K_2SeO_4 . Aunque en K(2) no hay sustitución, tal disminución es posible por el crecimiento del grupo aniónico. Además, volvemos a concluir que: cavidades mayores promueven el adelantamiento de la transición ya que, al enfriarse el cristal, se reduce el movimiento térmico que mantenía en equilibrio a los cationes en el interior de éstas.

Las diferencias estructurales en los cristales mixtos $K_{1,81}(NH_4)_{0,21}SeO_4$, a diferentes temperaturas, son muy similares a las del cristal puro. Los enlaces al K(2) se comportan prácticamente igual: aproximación de los oxígenos O(1)#13, O(1)#16, O(2) y el alejamiento del O(3). El reemplazamiento parcial del ion amonio en la posición del K(1) introduce algunos cambios: dos contactos que antes se mantenían con la misma longitud, ahora se alargan (K(1)-O(1)#4,#5) y acortan (K(1)-O(3)#5), que junto con la evolución del resto de oxígenos promueven la rotación de los grupos SeO_4^{2-} respecto de su orientación a 293K (1° a 204K y 3° a 125K, en el sentido de las agujas del reloj), según se puede apreciar en la figura 5.5, donde hemos dibujado los nuevos contactos que intervienen y la configuración esperada del ion amonio(1). Las longitudes medias y su dispersión respecto a los diez y nueve oxígenos vecinos disminuyen al descender la temperatura; notamos que no se hicieron medidas justo antes de la transición por lo que no se detecta el típico aumento de la dispersión de enlaces.

5.4.4 Análisis del movimiento térmico

Ejecutando el programa EKRT, a partir de las coordenadas atómicas y coeficientes térmicos del ion SeO_4^{2-} , determinamos los momentos de inercia y los valores principales del tensor de libración referido a los ejes principales (tabla 5.10). La rotación del tetraedro en el sentido de las agujas del reloj de la solución sólida, a temperatura ambiente, respecto de su orientación en el compuesto puro puede deducirse también de los cosenos directores respecto a los ejes que definen la celda. Obsérvese cómo a temperatura ambiente los ejes de inercia del tetraedro aparecen rotados 43° respecto de los ejes **a** y **b**.

Al descender la temperatura, tenemos exactamente el mismo comportamiento que en el compuesto puro, las frecuencias de libración asociadas a esa dirección son las más pequeñas, aunque, en general, las frecuencias en las tres direcciones aumentan respecto del seleniato de potasio, siendo los valores mayores los que corresponden al seleniato de amonio puro 150, 113 y 211 cm^{-1} relativas a los ejes **a**, **b** y **c** respectivamente. Veremos que este último compuesto presenta un empaquetamiento más compacto que el resto de los seleniatos según la relación a/c. Además se observa la tendencia del tetraedro a colocarse con los ejes 1 y 2 paralelos a los ejes **a** y **b** respectivamente.

Tabla 5.10 Momentos de Inercia ($\times 10^{-40} \text{gcm}^2$), cosenos directores respecto a los eje **a**, **b** y **c** y valores principales del tensor de Libración ($^\circ$).

T	wR	Eje	Momento de Inercia	Cosenos Directores	Valores principales del tensor de Libración
293K	0,010	1	115,39	(0,73, 0,68, 0)	4,3
		2	114,56	(-0,68, 0,73, 0)	6,7
		3	112,88	(0, 0, 1)	7,9
204K	0,025	1	112,98	(0,99, 0,01, 0)	4,0
		2	114,58	(-0,01, 0,99, 0)	7,7
		3	111,60	(0, 0, 1)	6,7
125K	0,002	1	112,54	(0,95, 0,29, 0)	3,9
		2	114,90	(-0,29, 0,95, 0)	5,8
		3	114,56	(0, 0, 1)	6,4
$(NH_4)_2SeO_4$ 293K	0,042	1	115,04	(0,98, 0,11, 0)	4,9
		2	116,84	(-0,11, 0,98, 0)	6,2
		3	114,95	(0, 0, 1)	4,9

5.4.5 Inestabilidad estructural: comparación con otros seleniatos

Todos los seleniatos alcalinos, poseen el enlace Se-O más largo en la dirección **b** y en la dirección **a** el más corto, también ocurren en esta dirección los enlaces más cortos al catión (1). No se cumple en los seleniatos de amonio, con todas las distancias prácticamente iguales y de talio con el más pequeño paralelo al eje **b**. En general, las frecuencias menores de libración se refieren a esta dirección y se ordenan según el tamaño del catión: 91,60, 77,71, 71,53 y 69,33 cm^{-1} para el Cs, Rb, Tl y K respectivamente (en el APÉNDICE 5C, se muestran los resultados del análisis del movimiento rígido para otros seleniatos). En el $(NH_4)_2SeO_4$, estas frecuencias aumentan considerablemente 113,19 cm^{-1} y ligeramente 81,94 cm^{-1} en la solución sólida. Seguimos interpretando que los contactos a los diferentes cationes en las otras dos direcciones perpendiculares son más fuertes de acuerdo con su longitud más pequeña, impidiendo la movilidad del tetraedro. Además, dentro del mismo grupo espacial, a medida que disminuye el radio del catión se observan contactos muy cortos en la dirección **a**.

Tres hechos justifican que se adelante la transición a fase inconmensurable en la solución sólida $K_{1,81}(NH_4)_{0,19}SeO_4$, respecto del compuesto más puro y comparando con otros seleniatos: 1º) Las frecuencias de libración más bajas. 2º) el mayor giro en torno al eje **c** del tetraedro SeO_4^{2-} a temperatura ambiente y la rotación al descender la temperatura para colocarse con dos ejes de inercia prácticamente paralelos a los ejes **a** y **b**. 3º) La disminución de la suma de valencias. Precisamente se detecta que el contacto K(1)...O(2)#3, tan corto en el seleniato de potasio y las soluciones sólidas, está compensado de forma que la suma de valencias no sobrepase la unidad, con el alargamiento del enlace K(1)...O(2), incluso más largo que algunos contactos K-Se. Esto permite este giro del tetraedro respecto al eje **c** que no aparece tan manifiesto en los otros seleniatos.

Contemplando los mapas de valencia de la figura 5.6 (a), puede apreciarse cómo aparecen deformaciones de la cavidad, bastante mayor para el seleniato de potasio, principalmente en las direcciones perpendiculares al eje **b**. Podemos prever que los tetraedros seleniato libren con menores frecuencias respecto a dicho eje, sin embargo, ¿qué impide la formación de una configuración más parecida al Cs_2SeO_4 o al Rb_2SeO_4 , sin duda más estables?

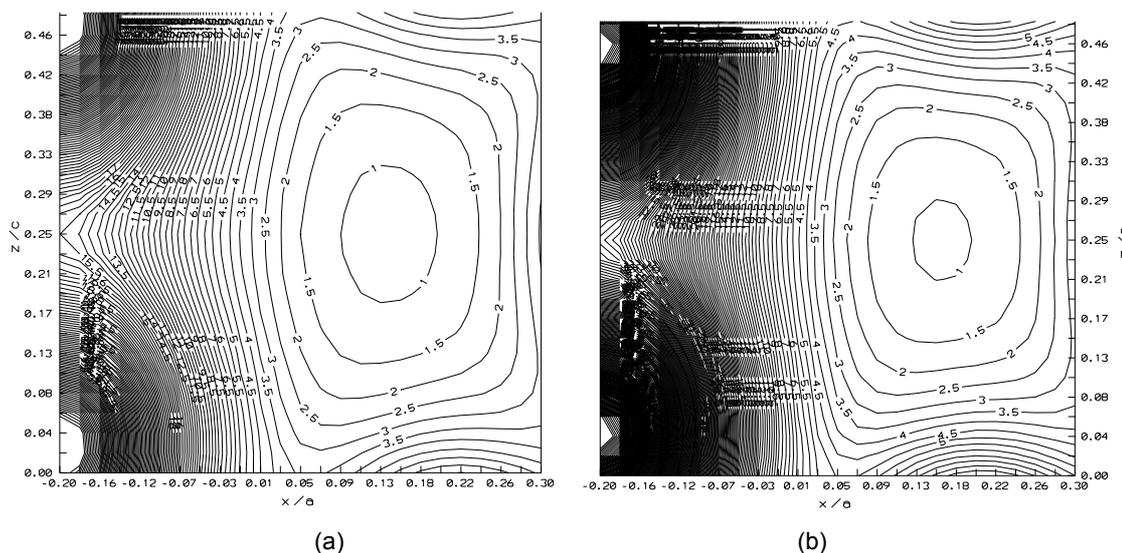


Figura 5.6. Mapas de sumas de valencia en torno a (a) el catión K(1) en el K_2SeO_4 y (b) en torno al Cs(1) del Cs_2SeO_4 , generados en los planos $b=0,0823$ y $b=0,0901$ respectivamente a temperatura ambiente.

6

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LA SAL DE ROCHELLE EN LAS TRES FASES CRISTALINAS: NUEVAS ESPECULACIONES SOBRE LOS MECANISMOS DE TRANSICIÓN

6.1 OBSERVACIONES PRELIMINARES

6.1.1 Repaso histórico

La Sal de Rochelle es el cristal ferroeléctrico más antiguo, e incluso durante un período amplio de tiempo fue el único cristal ferroeléctrico que se conocía. Según el trabajo de Busch sobre la historia más antigua de la ferroelectricidad en 1880, los hermanos Curie observaron un efecto anómalo en la conducta piezoeléctrica de este cristal. Medidas cuantitativas del efecto piezoeléctrico y del efecto electro-óptico sobre este cristal se efectuaron en 1894 por Pockels. Finalmente la anomalía en sus propiedades dieléctricas fueron descubiertas por J. Valasek en 1920, surgiendo por primera vez el concepto de *Ferroelectricidad*.

La propiedad más sobresaliente de la Sal de Rochelle, que la diferencia de los compuestos estudiados en los capítulos precedentes, es que exhibe dos temperaturas de Curie y el estado ferroeléctrico se consigue en el intervalo entre ellas de 249K a 291K. Los valores de la polarización espontánea, en la dirección **a** y las entropías y entalpías de transición son:

Entalpías y entropías de transición: $\Delta H = 7,21 \text{ J/mol}$, $\Delta S = 0,029 \text{ J/Kmol}$. ($T_c = 255 \text{ K}$)

Entalpías y entropías de transición: $\Delta H = 9,86 \text{ J/mol}$, $\Delta S = 0,034 \text{ J/Kmol}$. ($T_c = 297 \text{ K}$)

Polarización espontánea: $P_s = 0,45 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ (273K)

La simetría de la estructura cristalina en las dos fases paraeléctricas es ortorrómbica con grupo espacial $P2_12_12$ y en la polar es monoclinica con grupo espacial $P2_1$ y los parámetros de celda que normalmente se citan, calculados por Bronowska en 1981:

$a=11,860\pm 0,001\text{Å}$ $b=14,244\pm 0,001\text{Å}$ $c=6,215\pm 0,001\text{Å}$ (T=243K)
 $a=11,882\pm 0,001\text{Å}$ $b=10,616\pm 0,001\text{Å}$ $c=6,222\pm 0,001\text{Å}$, $\beta=90^\circ 3'$ (T=273K)
 $a=11,927\pm 0,001\text{Å}$ $b=14,268\pm 0,001\text{Å}$ $c=6,225\pm 0,001\text{Å}$ (T=308K)

6.1.2 Determinaciones estructurales previas

La primera estructura cristalina resuelta de la Sal de Rochelle fue efectuada a temperatura ambiente en 1941 por Beevers y Hughes. En 1954 Frazer, Mc Keown y Pepinsky intentaron determinar las posiciones de los átomos de hidrógeno por difracción de neutrones. En 1957 Mazzi, Jona y Pepinsky a partir de fotografías de Weisseberg de las reflexiones (hk0), intentaron obtener la estructura cristalina a 209 y 308K, obteniendo las estructuras a valores del factor R de Karle de 0,105 y 0,116, respectivamente. Como la estructura a temperatura ambiente no se obtenía bien afinada, se pensó que ello era debido a los dominios de ferroelectricidad, por ello en 1974 Mitani, Fukui, Shibuya, Shiozaki, Toyoda y Pepinsky efectuaron difracción de neutrones a 273K sobre un monocristal sometido a un campo eléctrico de 90 V cm^{-1} a lo largo del eje cristalográfico **a**. Afinando la estructura a un valor de R de 0,102. El primer afinamiento anisotrópico de la estructura no fue realizado hasta 1989, utilizando difracción de neutrones sobre una muestra parcialmente deuterada y a la temperatura de 78K. El factor de acuerdo final fue de 0,073. Iwata, Koyano y Shibuya efectuaron con difracción de rayos X lo mismo a la temperatura de 297K en el mismo año. Un nuevo ensayo de afinar mejor la estructura a 273K fue realizado por Suzuki, Amano, Nozaki y Shiozaki en el año 1994, midiendo las intensidades sobre un cristal que estaba sometido a un campo eléctrico de 200 V cm^{-1} . Compararemos los resultados de estos autores, también en las fases paraeléctricas a 308K y 243K, con los obtenidos por nosotros para tratar de demostrar, tal y como ellos también sugieren, que el desplazamiento cooperativo de los átomos es el responsable de la aparición de la polarización espontánea. Precisamente en contradicción con todos los argumentos que se venían desarrollando.

6.1.3 Argumentos tradicionales sobre los mecanismos de transición

Los mecanismos por los que se produce la ferroelectricidad en la Sal de Rochelle han sido explicados según la teoría de Mitsui et al en 1958 ampliada por Zeks, Shukla y Blinc en 1971 e Ishibashi y Takagi en 1972. Todas ellas utilizan un modelo de subred, clasificando ambas transiciones de fase del tipo *orden-desorden*. Consideran dos tipos de dipolos reversibles: 1º) A baja temperatura, la energía potencial asociada a la orientación de los dipolos es dominante y ambos permanecen antiparalelos desapareciendo la polarización espontánea. 2º) A altas temperaturas tampoco ocurre este efecto, porque las fluctuaciones térmicas aumentan la entropía del sistema. 3º) A temperaturas intermedias, la contribución dipolar es la más importante y permite la polarización espontánea.

Sin embargo, ninguna de estas teorías está bien respaldada por una determinación exhaustiva de la red cristalina en todas las fases y no se ha conseguido conectar un modelo microscópico con los parámetros cristalográficos. Desde el punto de vista estructural, la fase ferroeléctrica ha sido explicada por las teorías de Frazer, Mc Keown y Pepinsky en 1954 y concretada por Pepinsky en 1972, los cuales consideran que la estructura de la Sal de Rochelle está formada por dos tipos diferentes de cadenas, que denominan P y R. Cada una de estas cadenas presenta una polarización cuyo valor también lo denominan con las letras P y R. Ellos proponen que las dos fases paraeléctricas son soluciones sólidas de las dos cadenas, dando para cada cadena una polarización resultante $R' = 1/2 [P + R]$. Las cadenas que se observan por difracción de rayos X, son un promedio de estas dos cadenas, que por culpa de la simetría del cristal darán una polarización resultante del cristal igual a cero. Mientras que en la fase ferroeléctrica no existe tal solución, presentándose dentro de la celda las dos cadenas y la polarización del cristal es $P - R$.

6.1.4 Soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_x\text{NaK}_{1-x}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Contemporáneamente a nuestros trabajos en soluciones sólidas del tipo A_2BX_4 , Suzuki et al, junto con otros autores han publicado en 1996a las estructuras a diversas temperaturas de cristales mixtos $(\text{NH}_4)_x\text{NaK}_{1-x}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para diferentes concentraciones x. Las primeras investigaciones realizadas por Makita y Takagi, en este conocido sistema, datan de 1958, quienes realizaron un diagrama de fases basado en el estudio de las propiedades dieléctricas a distintas temperaturas de estos compuestos, pero no se conocía la estructura cristalina asociada a dos de las cuatro fases encontradas. Nosotros nos limitaremos a contrastar nuestros datos para la Sal de Rochelle pura con los parámetros estructurales de dichas soluciones sólidas para determinar comportamientos similares en la sustitución de los cationes y si es posible interpretar los mecanismos de transición también en función de dicha sustitución, tal como hemos propuesto para los compuestos estudiados en los capítulos precedentes.

6.2 ESTUDIO SOBRE MUESTRAS POLICRISTALINAS

6.2.1 Determinación y análisis de los parámetros de celda

Dos estudios similares se han efectuado por difracción de rayos X con temperatura variable. La diferencia entre ellos está en el intervalo de temperaturas de trabajo. Los dos consistieron en un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente, seguido de un enfriamiento hasta una temperatura mínima, un nuevo proceso de calentamiento hasta la temperatura máxima y seguido, finalmente, por un enfriamiento hasta temperatura ambiente. El intervalo de temperatura estudiado fue desde 228K a 318K para el primer proceso y de 233K a 333K para el segundo. Las temperaturas de medida del difractograma fueron cada 10K en el primer ciclo, mientras que en el segundo se añadió la temperatura de 333K. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 10K/min y se mantuvo durante diez minutos en cada temperatura elegida para estabilizar el equipo y la muestra. Se tomaron medidas cada $0,025^\circ$ durante 10 segundos en un intervalo angular 2θ de 16° a 120° .

En la Figura 6.1 se muestran los parámetros de celda obtenidos en el primer proceso. El número de reflexiones utilizados por difractograma para afinar los parámetros de celda fueron entre 50 a 59. Los resultados resumidos del afinamiento con el programa CELREF se tabulan en el APÉNDICE 6A. El desdoblamiento de los máximos producido cuando el cristal pasa a la fase ferroeléctrica sólo se observan en tres picos, por ello el ángulo no fue afinado. Los parámetros de celda son similares a aquellos obtenidos por técnicas de monocristal a partir de 25 reflexiones, pero difieren sistemáticamente en 0.010\AA de los obtenidos por Bronowska (1981) a partir de 4 reflexiones y utilizando el método de Bond para monocristal. Una comparación entre los parámetros de celda obtenidos durante el proceso de calentamiento y el de enfriamiento no muestra ninguna diferencia, por ello concluimos que la Sal de Rochelle no presenta una histéresis térmica, luego las transiciones de fases son de segundo orden.

En la Figura 6.2 se representan los valores experimentales obtenidos para el volumen de celda, haciendo un promedio entre todo el ciclo correspondiente al primer proceso. También se ha calculado una regresión del volumen de la celda en función de la temperatura que varía como $1007,28+0,0157T$ y $994,44+0,202T$ para las fases paraeléctricas de baja (en azul) y alta temperatura (en rojo), respectivamente. Sin embargo, el volumen en la fase ferroeléctrica (en rosado) varía según la ecuación $1086,82-0,432T+0,00109T^2$. Este comportamiento intermedio nos llevó a la primera sospecha de que el volumen de celda entre las dos temperaturas de transición podría construirse como:

$$V_{\text{ferro}} = x(V_{\text{para-alta}} - V_{\text{para-baja}}) + V_{\text{para-baja}}, \text{ siendo } x(T) \text{ una función lineal respecto de } T.$$

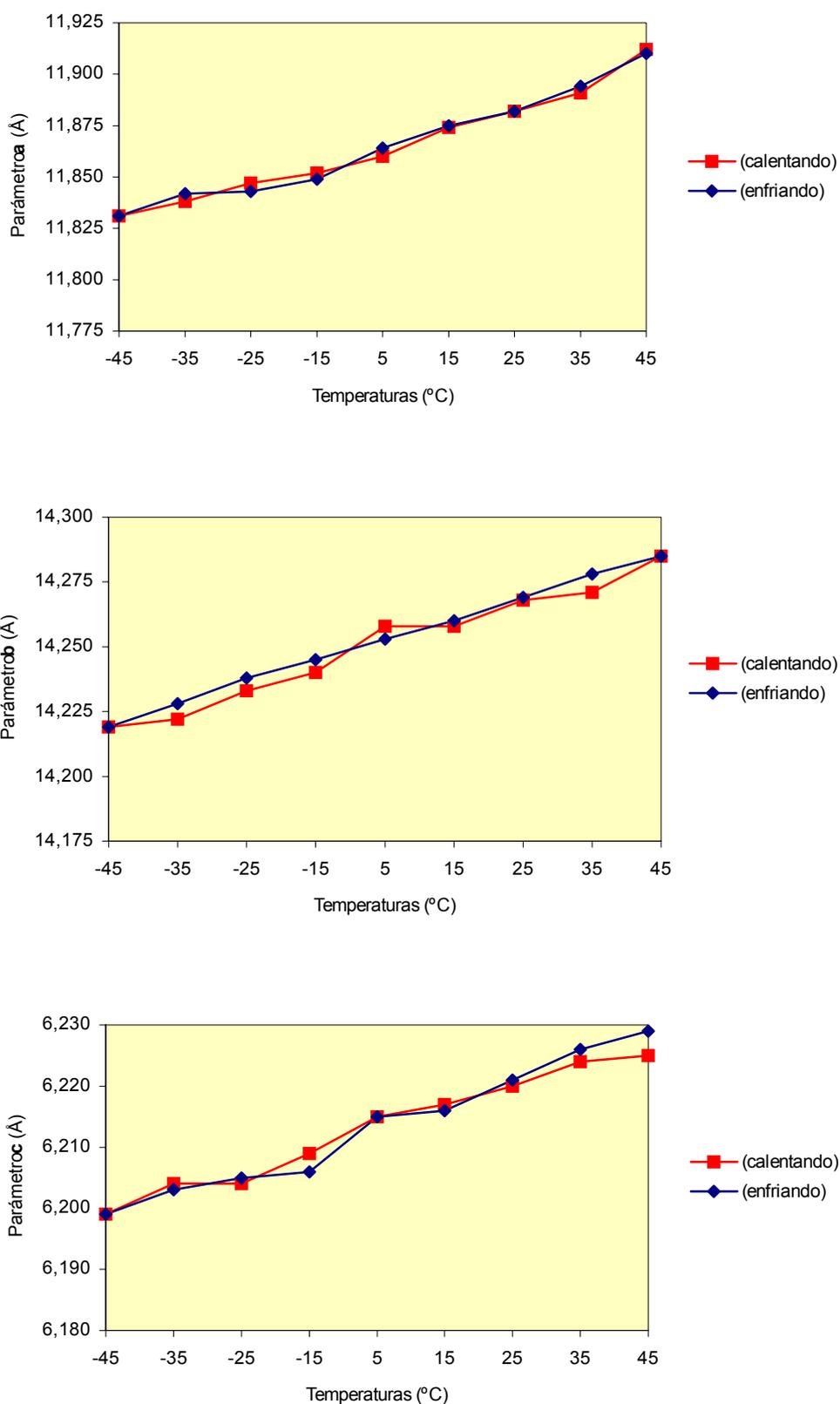


Figura 6.1. Parámetros de celda de la Sal de Rochelle durante un ciclo de enfriamiento y calentamiento.

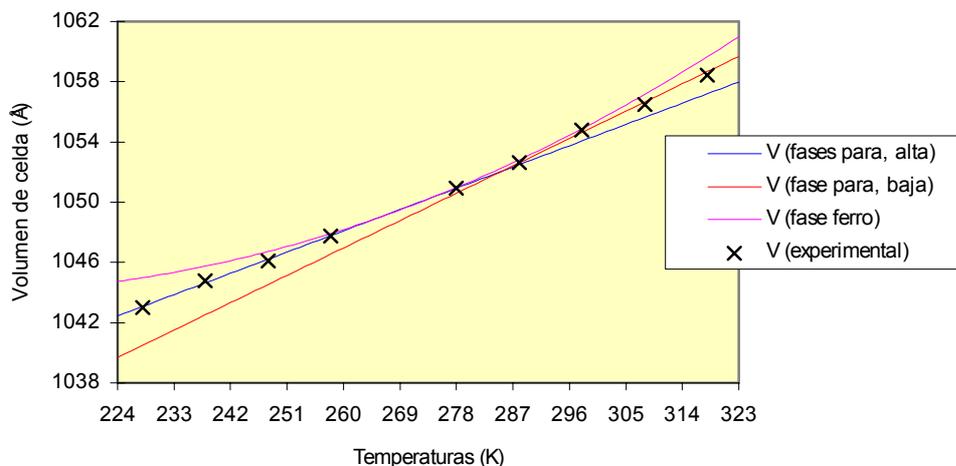


Figura 6.2 . Volumen de celda experimental y curvas de regresión independiente, para cada fase cristalina de la Sal de Rochelle.

6.2.2 Descomposición de la Sal de Rochelle

En el segundo proceso experimental se observa la descomposición de la Sal de Rochelle en los tartratos de potasio y de sodio independientes $K_2[C_4H_4O_6] \cdot 0,5H_2O$ y $Na_2[C_4H_4O_6] \cdot 2 H_2O$ a 333 K. Después del enfriamiento a 233 K se obtiene otra vez la Sal de Rochelle (tiempo transcurrido 260 min.). Este resultado está en contradicción con Cady (1946) quien aseguró que el proceso de descomposición de la Sal de Rochelle era irreversible. El método que nosotros proponemos para recuperar la Sal de Rochelle es el del enfriamiento a temperaturas más bajas.

La identificación de las fases se efectuó consultando las fichas ASTM del JCPDS (Join Comision of Powder Difrraction Standars), utilizando el programa MAINT del software del equipo SIEMENS y el banco de datos en CD-ROM que contiene tales fichas.

6.3 ESTUDIO SOBRE MUESTRAS MONOCRISTALINAS

6.3.1 Obtención de los monocristales

Los cristales fueron crecidos por Manuel E. Torres Betancor del Departamento de Física Fundamental y Experimental de la Universidad de La Laguna. Se practicó un proceso de enfriamiento lento desde 296,3K hasta 293,3 K, con una velocidad de enfriamiento de 0,3 K/día. El sistema utilizado estaba formado por un depósito de vidrio, de forma cilíndrica, de 1 litro de capacidad, cerrado y sellado con dos oberturas, una de ellas para la introducción y sujeción de la varilla que soportaba las semillas y la otra para el acceso del termopar. Cuatro semillas de morfología cúbica, hábito equidimensional, de buena calidad y que fueron seleccionadas con un microscopio óptico fueron sujetadas con sílice y suspendidas en una solución acuosa. Se sometió a la varilla que sujetaba las semillas a un movimiento rotatorio, alternativamente acelerado y desacelerado. La velocidad angular oscilaba entre 0 y 5 r.p.m.. Se dejaba un intervalo de 2 segundos en cada instante en que la varilla llegaba al reposo, a fin de que la solución consiguiera alcanzar el reposo también. No se observaron turbulencias en la disolución a lo largo de todo el proceso. El control térmico del aparato se realizó mediante un depósito más grande de 5 litros que contenía aceite y en donde se sumergió el cilindro que contenía las semillas, junto a un agitador. La temperatura del baño de aceite fue controlado por un regulador electrónico Eurotherm 818P el cual iba provisto de un termopar tipo J que poseía una sensibilidad de 0,01 K y un regulador tristor de 240V/15A.

6.3.2 Resolución de las estructuras cristalinas

Cuando se inició el estudio estructural de la Sal de Rochelle se consideró la siguiente estrategia. Para las fases paraeléctricas se eligieron dos temperaturas en que la estructura no hubiera sido resuelta para tener más datos sobre la evolución de la localización de los átomos con la temperatura. Pero con la fase ferroeléctrica el problema no era tan fácil de resolver. Si trabajábamos a temperaturas más cercanas a las dos temperaturas de Curie nos exponíamos al problema de encontrar unos resultados con menor afinamiento por que la transición en el monocristal no fuera homogénea, mientras que los resultados de la bibliografía demostraban que la resolución de la estructura entorno a los 273 K nunca se había conseguido con excesiva precisión. Por ello se optó a refinarla para dicha temperatura. Si analizamos las resoluciones estructurales de la bibliografía se observa que las más antiguas están efectuadas con equipos de menor precisión, mientras que las más recientes el problema que más les preocupaba era la generación de dominios ferroeléctricos en el cristal. Por ello se habían medido los difractogramas bajo un campo eléctrico, sin conseguir resolver el problema del afinamiento. Afinar la estructura bajo un campo eléctrico conlleva una serie de problemas experimentales que son:

- El cristal debe de ser de un tamaño superior, con lo que se aumenta el número de defectos y la absorción, lo cual dificulta encontrar una afinamiento correcto.
- La aplicación del campo eléctrico provoca incrementar las zonas oscuras de difracción y la dificultad de medir una misma reflexión en diferentes regiones.
- Los problemas anteriores conducen a una dificultad de encontrar una matriz de orientación afinada.

Por ello, se optó por seguir una política contraria. La polarización que presenta la Sal de Rochelle es baja, por ello no tendrá excesiva facilidad a formar dominios. Si el cristal era pequeño y disminuimos muy lentamente la temperatura hasta el valor escogido para realizar las medidas, facilitábamos la no formación de estos dominios. Por ello se decidió medir el difractograma en un cristal pequeño y seguir la metodología utilizada para la determinación de densidades electrónicas precisas. Ello consiste en medir varias zonas de la esfera de Ewald, midiendo una misma reflexión varias veces. Las reflexiones fueron promediadas siguiendo los criterios:

- Si las dos o cuatro reflexiones equivalentes por simetría tenían el “background” simétrico (los valores del “background” izquierdo similar al derecho) se consideraba como intensidad el promedio de ellas, utilizando como factor de peso la inversa de la desviación standard con que se había medido la intensidad.
- Si alguna de las reflexiones equivalentes por simetría tenía el “background” asimétrico, se promediaba la intensidad medida utilizando exclusivamente las reflexiones con background simétrico.

Así, de las 6120 reflexiones no se consideraron 1841 en el proceso de promedio de las intensidades.

Otro problema que presentaron los cristales mientras se medían las intensidades fue su inestabilidad. La inestabilidad de la Sal de Rochelle a causa de la humedad ya fue discutida por Mason (1950). Se observó experimentalmente que esta inestabilidad crecía cuando disminuía el tamaño del cristal. La pérdida de intensidad en el cristal medido fue del 43%. Advertimos que esta inestabilidad se producía rápidamente al final del proceso de medida por evaporación del cristal, produciéndose una pérdida de su tamaño. Se efectuó la corrección de las intensidades medidas por esta inestabilidad a partir de las intensidades medidas cada dos horas como control.

Las estructuras fueron resueltas por síntesis de Patterson utilizando el programa SHELXS86 y afinadas por mínimos cuadrados con el programa SHELXL93, empleando la matriz completa. En la fase ferroeléctrica se determinó la quiralidad de la estructura a partir del coeficiente de Flack. El valor del coeficiente de Flack encontrado para la estructura ferroeléctrica es lo suficiente bajo para indicar que en la resolución estructural no hemos tenido problemas de dominios. A continuación detallamos los datos cristalográficos y los detalles del afinamiento.

NaKC₄H₄O₆·4H₂O	213K	274K	323K
Rango de θ :	2,23-30,06°	1,42-30,16°	2,22-29,98°
Rango de los índices h,k,l :	$-16 \leq h \leq 16, -19 \leq k \leq 20, 8 \leq l \leq 8$	$-16 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 20, -8 \leq l \leq 8$	$-16 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 20, 0 \leq l \leq 8$
Reflexiones recogidas:	6120	6120	3078
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_12_12$	$P2_111$	$P2_12_12$
a(Å)	11,880(3)	11,869(3)	11,924(83)
b(Å)	14,298(3)	14,316(8)	14,298(3)
c(Å)	6,216(2)	6,223(3)	6,230(2)
Volumen(Å ³)	1055,9(5)	1057,3(8)	1062,1(5)
Z	4	4	4
D_x (mg/m ³)	1,775	1,773	1,765
μ (mm ⁻¹)	0,585	0,584	0,582
$F(000)$	584	584	584
Reflexiones independientes	3078	4151	3078
Datos/ parámetros	3028/184	4101/335	1402/171
Bondad del ajuste	0,889	1,011	1,074
R1 (sobre F_{obs} con $I > 2\sigma(I)$)	0,040	0,072	0,073
wR2 (sobre todos los datos)	0,096	0,196	0,203
Estructura Absoluta	0,03(4)	0,00(7)	-0,09(13)
Coefficiente de extinción	0,107(7)	0,006(6)	0,001(9)
Picos máximo/mínimo (eÅ ⁻³)	0,42/-0,62	0,82/-0,95	0,85/-0,71

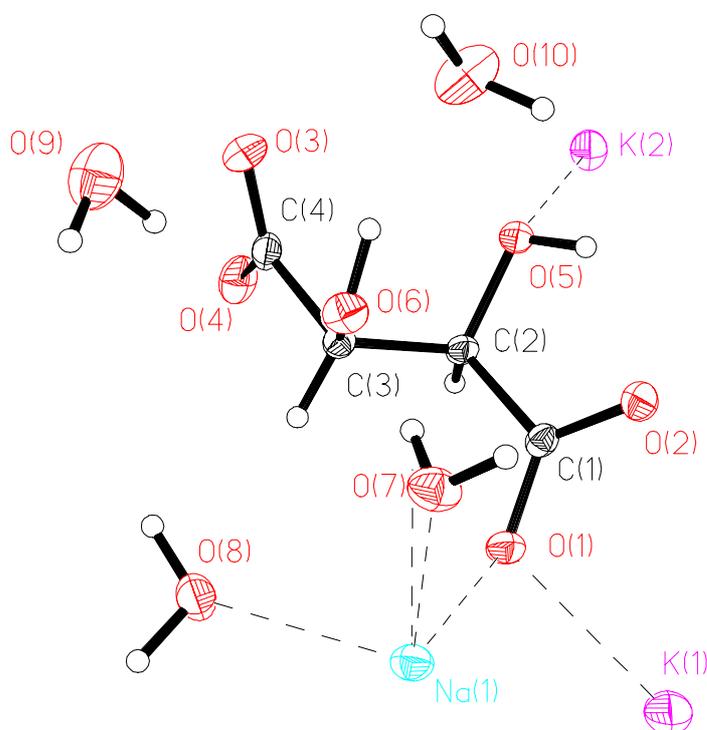


Figura 6.3. Unidad asimétrica de la Sal de Rochelle en la fase paraeléctrica a baja temperatura (213K), en una proyección con mínima superposición entre los átomos.

Las coordenadas atómicas se tabulan en la tabla 6.1, las coordenadas de los átomos de hidrógeno se encuentran en el APÉNDICE 6B y los parámetros térmicos en el APÉNDICE 6C.

Tabla 6.1 Coordenadas atómicas fraccionales ($\text{Å} \times 10^4$) y Ueq ($\text{Å} \times 10^3$) del $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en las tres fases cristalinas. (* Los átomos de potasio pertenecen a ambas moléculas A y B).

	T=213K				T=323K			
	x/a	y/b	z/c	Ueq	x/a	y/b	z/c	Ueq
K(1)	0	0	441(1)	39(1)	0	0	470(3)	63(1)
K(2)	0	5000	1600(1)	24(1)	0	5000	1586(2)	34(1)
Na	2312(1)	-68(1)	5185(1)	19(1)	2312(2)	9932(1)	5234(3)	28(1)
O(1)	1201(1)	1088(1)	3488(2)	19(1)	1205(3)	1094(2)	3500(6)	29(1)
O(2)	2115(1)	2036(1)	1178(2)	22(1)	2102(4)	2028(2)	1189(5)	35(1)
O(3)	2305(1)	4068(1)	8171(2)	28(1)	2322(4)	4062(2)	8119(6)	39(1)
O(4)	502(1)	3602(1)	8463(2)	26(1)	540(4)	3629(3)	8428(6)	39(1)
O(5)	1646(1)	3578(1)	3241(2)	19(1)	1636(3)	3567(2)	3221(5)	27(1)
O(6)	2961(1)	2487(1)	6313(2)	21(1)	2954(3)	2484(2)	6274(6)	30(1)
O(7)	3961(1)	833(1)	4846(2)	25(1)	3964(3)	825(2)	4842(7)	37(1)
O(8)	2399(2)	414(1)	8821(2)	36(1)	2429(6)	413(2)	8872(6)	51(1)
O(9)	4402(1)	3059(2)	10331(3)	37(1)	4378(5)	3004(5)	366(9)	62(1)
O(10)	4227(1)	3941(1)	4275(3)	35(1)	4242(4)	3967(4)	4227(11)	57(1)
C(1)	1549(1)	1880(1)	2837(2)	15(1)	1545(3)	1879(2)	2849(6)	20(1)
C(2)	1250(1)	2736(1)	4230(2)	14(1)	1249(3)	2732(2)	4235(6)	32(1)
C(3)	1779(1)	2636(1)	6467(2)	16(1)	1791(3)	2644(2)	6451(6)	21(1)
C(4)	1503(2)	3508(1)	7828(2)	19(1)	1535(5)	3516(3)	7790(6)	27(1)

	T=274K, molécula A				T=274K, molécula B			
	x/a	y/b	z/c	Ueq	x/a	y/b	z/c	Ueq
K(1)*	-5(2)	2500(1)	448(3)	63(1)	-5(2)	2500(1)	448(3)	63(1)
K(2)*	3(1)	7500(1)	1595(2)	38(1)	3(1)	7500(1)	1595(2)	38(1)
Na	2316(1)	2434(2)	5219(3)	19(1)	-2315(1)	2570(2)	5213(4)	33(1)
O(1)	1199(2)	3600(3)	3523(6)	19(1)	-1193(2)	1413(3)	3501(6)	32(1)
O(2)	2104(2)	4536(3)	1183(6)	22(1)	-2106(3)	472(3)	1183(6)	38(1)
O(3)	2325(4)	6564(3)	8155(8)	28(1)	-2329(4)	-1564(3)	8125(7)	43(1)
O(4)	532(3)	6124(4)	8454(8)	26(1)	-528(3)	-1113(3)	8438(6)	41(1)
O(5)	1642(3)	6081(3)	3235(6)	19(1)	-1630(3)	-1066(3)	3245(6)	32(1)
O(6)	2958(2)	4984(3)	6282(7)	21(1)	-2953(3)	17(3)	6283(7)	36(1)
O(7)	3955(3)	3317(3)	4825(7)	25(1)	-3964(3)	1673(3)	4841(7)	37(1)
O(8)	2439(5)	2925(4)	8878(8)	36(1)	-2429(5)	2088(4)	8838(8)	57(1)
O(9)	4388(3)	5522(4)	10346(8)	37(1)	-4378(4)	-520(5)	10358(9)	62(2)
O(10)	4231(3)	6425(4)	4242(11)	35(2)	-4242(3)	-1471(4)	4210(10)	60(2)
C(1)	1555(3)	4386(4)	2850(7)	15(1)	-1545(3)	624(4)	2859(7)	27(1)
C(2)	1247(3)	5227(4)	4213(8)	14(1)	-1249(3)	-238(4)	4228(8)	29(1)
C(3)	1784(3)	5148(4)	6474(8)	16(1)	-1791(3)	-141(4)	6452(7)	27(1)
C(4)	1518(4)	6013(4)	7808(8)	19(1)	-1535(4)	-1002(4)	7821(7)	30(1)

6.3.3 Cálculo de los momentos de inercia y de los tensores traslacional y vibracional a diferentes temperaturas

El movimiento térmico de las moléculas de tartrato, en la fase ferroeléctrica ha sido revisado por Iwata y Shibuya en 1989, quienes confirmaron que era posible encontrar una estructura desordenada de la Sal de Rochelle, de tal forma que se encuentran dos posiciones atómicas igualmente probables, pudiendo conectarse para formar dos moléculas de tartrato independientes en la fase paraeléctrica. Nosotros no hemos obtenido unos parámetros térmicos anisotrópicos que nos lleven a tal conclusión (incluso a más altas temperaturas) pero sí quisimos estudiar el movimiento rígido de estas moléculas, para conocer el papel que juegan en los mecanismos de transición.

Se utilizó el programa de ordenador EKRT, en donde los coeficientes térmicos del ion tartrato se igualaron a la expresión $\mathbf{U}_c = \mathbf{GL} + \mathbf{HS} + \mathbf{T}$, en donde \mathbf{T} , \mathbf{L} y \mathbf{S} son los tensores traslacional, libracional y traslacional-libracional; y \mathbf{G} y \mathbf{H} son los ejes geométricos que relacionan las posiciones atómicas con el centro de masas. La función que se ha minimizado ha sido $S = w(\mathbf{U}_c - \mathbf{U}_o)$ en donde \mathbf{U}_c y \mathbf{U}_o son las matrices de los parámetros térmicos calculados y observados. Los resultados aparecen en la tabla 6.2 en donde se observa que los momentos de inercia son prácticamente iguales, lo justifica el considerar al ion tartrato como un cuerpo rígido.

Tabla 6.2 Momentos de Inercia ($\times 10^{-40} \text{gcm}^2$), cosenos directores respecto a los ejes **a**, **b** y **c**.

T	wR	Eje	Momento de Inercia	Cosenos Directores
213K	0,05	1	589,67	(0,83, -0,43, 0,37)
		2	575,71	(0,56, 0,66, -0,50)
		3	185,94	(-0,03, 0,62, 0,79)
274K Ion A	0,075	1	591,95	(0,84, -0,41, 0,36)
		2	579,73	(0,55, 0,66, -0,51)
		3	183,01	(-0,02, 0,62, 0,78)
274K Ion B	0,11	1	580,66	(0,86, -0,40, 0,33)
		2	566,77	(0,51, 0,68, 0,52)
		3	185,12	(0,02, -0,61, 0,79)
323K	0,12	1	584,52	(0,85, -0,40, 0,34)
		2	572,97	(0,52, 0,67, -0,52)
		3	182,94	(-0,02, 0,62, 0,78)

En el APÉNDICE 6D tabulamos los resultados del programa EKRT para los valores principales de los tensores \mathbf{T} , y \mathbf{L} y los cosenos directores relativos a los ejes de inercia. Los valores promediados para todos los ejes y temperaturas que se obtienen: $0,27\text{Å}$ y $10,6^\circ$ respectivamente, no sugieren un desplazamiento de $0,2$ a $0,3\text{Å}$, en la dirección **a** entre dos moléculas igualmente probables, tal como indican los autores japoneses.

6.3.4. Descripción de las estructuras

En las tablas 6.3 y 6.4 se lista una selección de las distancias de enlace, y se observa que la dispersión con la temperatura de los enlaces C-O y C-C en los tartratos es mucho menor que la variación en los puentes de hidrógenos y, sobre todo, en algunos contactos K...O y Na...O. Esto nos indica que la aproximación a movimiento rígido de los grupos aniones no es desacertada.

Siguiendo el modelo estructural de Pepinsky (1972), la Sal de Rochelle (obsérvese la figura 6.4) se puede describir como una fila de iones tartrato paralela al eje [100], enlazados a lo largo del eje [010] por filas de iones Na y K ubicados alternativamente. Estas capas (001) están enlazadas entre ellas por el ion K(2), de modo que cada ion tartrato está rodeado de seis iones del mismo tipo. Los átomos K(1) y Na(1) actúan de puente entre dos iones tartrato, mientras que el K(2) actúa de puente entre cuatro iones tartratos.

Los iones K presentan un prisma trigonal bipiramidado como figura de coordinación y está enlazado con la distancia más corta a dos oxígenos de diferentes grupos carboxilato y a seis oxígenos pertenecientes a las moléculas de solvatación. El ion K(2) está enlazado a dos oxígenos de los grupos carboxilato, dos oxígenos de los grupos hidroxilo y a cuatro oxígenos pertenecientes a las moléculas de agua; la distancia K(2)-O más corta corresponde a una distancia con una agua de hidratación. El ion Na presenta una coordinación octaédrica distorsionada, estando enlazado a dos oxígenos carboxilato, un átomo O de un grupo hidroxilo y tres moléculas de agua.

El ion que ocupa la cavidad más grande y asimétrica es el K(1). Ello se deduce si calculamos la distancia media para cada ion y la dispersión de las distancias de enlace al valor medio. Estos valores son: 3,066(22) a 213K; 309(21) a 274 K y 3,06(21) a 323 K para el ion K(1); 2,95(14), 2,94(13) y 2,95(10) para el ion K(2) y 2,40(6), 2,40(6), 2,41(6) para el ion Na. Este resultado nos induce a sugerir que el ion K(1) es el principal causante de las transiciones de acuerdo al teorema de la distorsión de Brown (1992), estando de acuerdo con aquel obtenido por Melmed, Jona, y Pepinsky (1954) que estudiaron el diagrama de fases del $\text{Na}[(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}]\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en donde la fase ferroeléctrica desaparece para $x = 0,025$. Ello es debido a que el ion amonio es más grande que el potasio, por tanto, el ion amonio debe de ocupar la posición de K(1) obstruyendo la transición al estilo que la tiene la Sal de Rochelle. Además Suzuki y sus colaboradores en 1996c, obtuvieron la estructura del $(\text{NH}_4)_{0,28}\text{NaK}_{0,72} (+)\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ donde la sustitución de ambos potasios es claramente diferente (mayor en la posición de K(1)), en las tres temperaturas medidas.

Otro método para observar que el ion está localizado en la cavidad más grande es mediante el cálculo de la valencia de enlace según la teoría de Brown. La suma entorno al átomo K(1) es igual a 0,76; 0,71 y 0,69 u.v para 213, 274 y 323 K, respectivamente, mientras que se mantiene constante a 0,93 para la posición K(2).

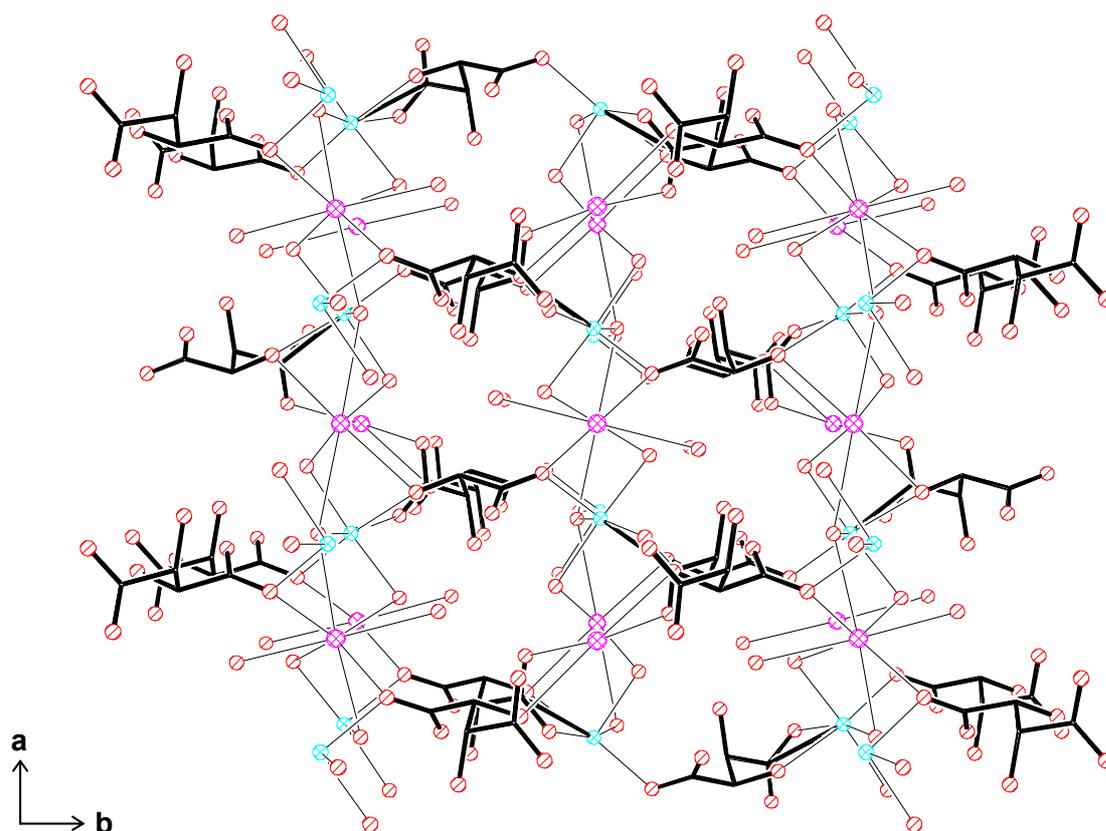


Figura 6.4. Proyección del plano (001) de la Sal de Rochelle en la fase paraeléctrica a 213K

Respecto a los puentes de hidrógeno (detallados en la Figura 6.5) se observa que cada molécula de agua juega un papel diferente en la estructura cristalina, así, O(7) y O(9) presentan una coordinación tetraédrica, estando O(7) enlazado a dos iones metálicos, mientras que O(9) sólo a uno. Un protón del O(7) no interviene en ningún puente de hidrógeno, mientras que O(9) da sus protones a un oxígeno de un grupo carboxilato y a un O de un grupo hidroxilo. O(8) presenta una coordinación en forma de bipirámide trigonal distorsionada, estando enlazado a tres iones metálicos y dando sus protones a dos O de grupos carboxilato. O(10) presenta una pirámide de base cuadrada distorsionada, estando enlazado a dos iones metálicos y al H(6), mientras da sus protones a un O de un grupo carboxilato y a la molécula de agua O(9). Todos los puentes de hidrógeno, a excepción de aquellos en que interviene O(8) son entre moléculas de agua o entre moléculas y grupos tartratos que pertenecen a una misma cadena [100] tal como hemos descrito en la estructura inicialmente.

Los dos átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo efectúan un papel diferente en la estructura, así, O(5) forma un puente de hidrógeno intramolecular con O(2) y está coordinado a dos iones metálicos, mientras que O(6) da su protón a una molécula de agua y no está coordinado a ningún ion metálico. Los átomos O(1); O(3) y O(4) de los grupos acetatos están coordinados a un ion metálico, mientras que O(2) está enlazado a una molécula de agua.

Tabla 6.3 Distancias de enlace más relevantes de la Sal de Rochelle en las tres fases cristalinas

Distancias (Å)	213K	274K, Ion A	274K, Ion B	323K
K(1) ...O(1)#0	2,8356(13)	2,818(3)	2,874(5)	2,845(3)
K(1) ...O(9)#2	2,905(2)	2,958(7)	2,978(8)	2,995(7)
K(1) ...O(8)#3	3,080(2)	3,118(6)	3,091(6)	3,119(7)
K(1) ...O(10)#4	3,425(2)	3,405(6)	3,391(8)	3,400(8)
K(2) ...O(7)#1	2,797(2)	2,795(4)	2,813(5)	2,805(4)
K(2) ...O(4)#3	2,8552(14)	2,862(6)	2,846(3)	2,851(3)
K(2) ...O(5)#0	3,0002(14)	2,984(4)	3,014(4)	3,007(3)
K(2) ...O(8)#1	3,157(2)	3,118(6)	3,131(6)	3,135(7)
Na...O(7)#0	2,344(2)	2,331(4)	2,346(4)	2,361(4)
Na...O(10)#1	2,347(2)			2,334(4)
Na...O(10*)#1		2,334(4)	2,359(5)	
Na...O(1)#0	2,3697(14)	2,370(3)	2,387(5)	2,381(4)
Na...O(8)#0	2,365(2)	2,396(6)	2,353(5)	2,373(4)
Na...O(3)#1	2,465(2)			2,470(4)
Na...O(3*)#1		2,475(6)	2,459(5)	
Na...O(5)#1	2,492(2)			2,512(4)
Na...O(5*)#1		2,503(4)	2,499(5)	
O(1)-C(1)#0	1,272(2)	1,267(5)	1,272(7)	1,260(4)
O(2)-C(1)#0	1,251(2)	1,242(5)	1,262(6)	1,247(5)
O(3)-C(4)#0	1,262(2)	1,260(7)	1,266(6)	1,235(6)
O(4)-C(4)#0	1,260(2)	1,248(6)	1,248(5)	1,263(7)
O(5)-C(2)#0	1,431(2)	1,437(5)	1,415(7)	1,427(4)
O(6)-C(3)#0	1,423(2)	1,417(5)	1,416(5)	1,410(5)
C(1)-C(2)#0	1,541(2)	1,527(8)	1,530(5)	1,536(5)
C(2)-C(3)#0	1,533(2)	1,547(6)	1,528(6)	1,530(5)
C(3)-C(4)#0	1,541(2)	1,534(9)	1,541(5)	1,531(5)

Tabla 6.4 Puentes de hidrógeno (Å) de la Sal de Rochelle en las tres fases cristalinas

	213K	274K, Ion A	274K, Ion B	33K
O(1)...H(10A)-O(19)#2	2,726(2)	2,719(6)	2,717(6)	2,738(6)
O(2)...H(5)-O(5)	2,610(2)	2,603(6)	2,574(6)	2,599(4)
O(2)...H(8)-O(8)#3	2,764(2)	2,737(7)	2,721(7)	2,751(5)
O(3)...H(6)-O(6)	2,654(2)	2,642(6)	2,631(6)	2,642(5)
O(3)...H(8)-O(8*)	2,706(2)	2,723(6)	2,694(6)	2,709(5)
O(4)...H(7)-O(7)#2	2,870(2)	2,872(6)	2,885(6)	2,880(6)
O(6)...H(7)-O(7)	2,800(2)	2,799(6)	2,791(6)	2,806(5)
O(9)...H(10)-O(10)#2	2,765(2)	2,761(9)	2,739(9)	2,777(9)
O(4)...H(9)-O(9*)	2,813(2)	2,812(8)	2,813(8)	2,817(6)
O(10)...H(6)-O(6)	2,862(2)	2,825(7)	2,917(7)	2,912(6)
O(6)...H(9)-O(9)	3,136(2)	3,148(6)	3,137(7)	3,151(7)

(*) Estos átomos pertenecen al ion opuesto al que se indica en la columna (A ó B)

Relación de posiciones equivalentes:

#0 X,Y,Z #1 -X+1/2, Y-1/2, 1-Z #2 X-1/2, 1-Y, 1-Z #3 +X, Y, Z-1 #4 X-1/2, -Y+1/2, -Z

6.3.5. Comparación entre las diferentes estructuras de la Sal de Rochelle

Comparación entre la estructura a 274K sin campo eléctrico y la estructura a 273 K con campo eléctrico

Se ha comentado, en la resolución estructural, que según el coeficiente de Flack la posible formación de dominios en el cristal no había afectado en el afinamiento de la estructura, ello se corrobora si comparamos estas dos resoluciones estructurales de la fase ferroeléctrica: se comprueba que la agitación térmica de la estructura medida a 273K con campo eléctrico (Suzuki y Shiozaki en 1996b) es mayor que aquella determinada en la estructura de 274K. Otro factor que lleva a la misma conclusión es el cálculo de los tensores traslacionales y vibracionales que no muestran un desorden en nuestra estructura que pudiera ser debido a errores en las intensidades medidas por problemas del cristal.

Al desaparecer el eje binario 2 paralelo al parámetro **c** (o el eje 2_1 paralelo a **b**), la unidad asimétrica en la fase ferroeléctrica consiste en dos grupos de átomos (exceptuando los átomos de potasio que ocupaban posiciones especiales), los cuales etiquetamos con las letras A o B que estarían relacionados por este eje en la fase paraeléctrica (Figura 6.5)

Suzuki y Shiozaki explican que la aparición de la polarización se debe a los importantes desplazamientos descubiertos entre los átomos O(8A) y O(8B); y de los grupos carboxilato C(4A), O(3A) y O(4A), respecto de los correspondientes C(4B), O(3B) y O(4B), en la dirección del parámetro **a**. Sin embargo, no consiguen relacionar los desplazamientos paralelos al eje **b** encontrados entre los oxígenos de las aguas O(9) y aquéllos en la dirección [120] entre los oxígenos O(10).

Si comparamos las coordenadas atómicas medidas por los autores japoneses con nuestros resultados a 274K, sin campo eléctrico, encontramos: 1º) Que la diferencia mayor entre las dos estructuras está en la diferente localización de los átomos O(8) y O(10), los cuales están desplazados 0,07Å respecto de O(8A); 0,05Å de O(8B), 0,10Å respecto de O(10A) y 0,08Å de O(10B). Así se interpreta la mayor dispersión de longitudes de los contactos K(1,2)...O(8) y K(1)...O(10), cuando existe campo eléctrico. 2º) También se distingue una gran dispersión entre ciertos contactos con los oxígenos pertenecientes a los tartratos, K(1)...O(1) y K(2)...O(4). Junto con el acercamiento del oxígeno O(3), en la dirección **a**, a los poliedros de coordinación de ambos átomos de potasio, disminuyendo hasta 0,2Å por la presencia del campo.

Concluimos que la acción del campo proporciona movimientos en el eje polar de los oxígenos O(8), junto con el O(3) y O(4) del grupo carboxilato. Además, los átomos O(1) y O(10), conectados por un corto puente de hidrógeno en esta dirección, intervienen sin modificar esta distancia, trasladándose en la dirección del contacto K(1)...O(10), precisamente con una gran componente en la dirección [120]. El movimiento de las aguas con oxígeno O(9) debe ser más caótico al estar menos enlazada, algunos autores sugieren que debe ser el primer agua que se pierde en un proceso de calentamiento del compuesto.

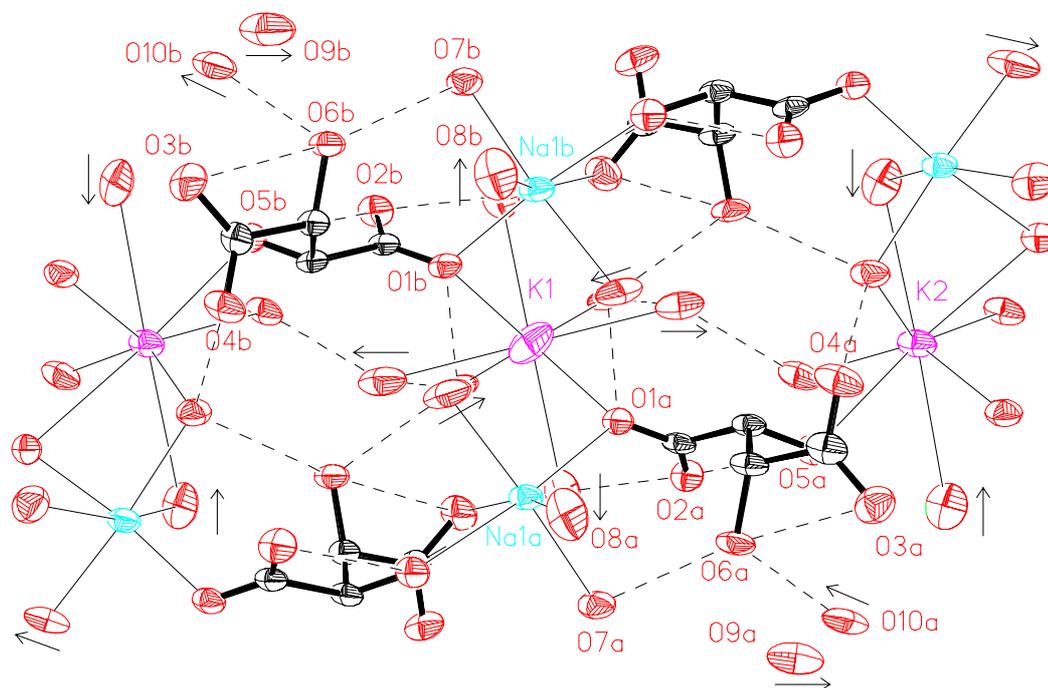


Figura 6.5. Detalle de la estructura en la fase ferroeléctrica de la Sal de Rochelle en una proyección del plano (001). Se distinguen los puentes de hidrógenos menores de 3Å.

Comparación entre las dos fases paraeléctricas a 213 y 323K

Las principales diferencias entre las dos estructuras está en el desplazamiento a lo largo del eje cristalográfico *a* del ion Na y de la diferente orientación que toma el ion tartrato, esto último puede observarse: 1º) Con los cosenos directores del momento de inercia (tabla 6.2). 2º) Calculando el desplazamiento de las coordenadas relativas respecto al enlace C(2)-C(3). Así, el ion tartrato a alta temperatura está girado cerca de 3º, con eje de giro en el plano (001), respecto al mismo ion a baja temperatura. Este movimiento de los tartratos no nos permite distinguir variaciones entre los contactos o puentes de hidrógeno entre sus oxígenos y los cationes u oxígenos pertenecientes a las moléculas de hidratación respectivamente, que en su mayoría tienen una gran componente en este plano.

Estos movimientos se pueden conectar con una serie de desplazamientos de las moléculas de agua que se traducen en la variación de algunas distancias de enlace, principalmente alrededor de K(1), como consecuencia de ello el ion K(1) ocupa una cavidad más regular a alta temperatura que a baja temperatura. Los desplazamientos más largos son en las moléculas de agua O(10) (0,083Å); O(9) (0,091Å) y O(8) (0,079Å); con las siguientes consecuencias para la red de enlaces, producidos cuando la temperatura aumenta:

- El alargamiento del enlace K(1)...O(8) y la pequeña disminución del contacto K(2)...O(8). Como la interacción Na...O(8) es más fuerte, los desplazamientos de los átomos de sodio pueden obligar a los oxígenos a moverse en la misma dirección, proporcionando la variación de enlaces descrita.
- La disminución del enlace K(1)...O(10) e incremento de la distancia K(1)...O(9). Justamente, la molécula de agua con oxígeno O(10) forma dos puentes de hidrógeno con los oxígenos O(1) y O(6) que no se modifican cuando el grupo aniónico rota, pero permite el acercamiento de este agua al potasio (en la dirección [120]), con mayor facilidad que al sodio más fuertemente coordinado. El alejamiento del agua O(9) en la dirección **b** podría producirse para contrarrestar el incremento de valencias de enlace paralelamente a ese eje, manteniéndose la distancia del puente de hidrógeno entre O(9) y O(10) constante. Además, O(10) se mueve perpendicularmente al enlace K(2)...O(10) y no lo modifica.
- El oxígeno O(7), también perteneciente a un agua de hidratación, no sufre desplazamientos importantes por estar fuertemente enlazado a los cationes K(2) y Na y por los puentes de hidrógeno a dos oxígenos pertenecientes al ion tartrato.

A partir de ello, se concluye que existen pequeñas pero significantes diferencias entre las estructuras de las dos fases paraeléctricas, las cuales fueron consideradas como idénticas por Pepinsky para definir su modelo. Además las direcciones de los desplazamientos de las moléculas de agua coinciden con las que proponen Suzuki y Shiozaki (1996b) y con los ejes mayores de los elipsoides térmicos (Figura 6.5). Asimismo, nosotros hemos conseguido conectar este movimiento con esa cierta rotación de los iones tartrato y con los desplazamientos de los iones de sodio que diferencian a ambas fases paraeléctricas.

Comparación entre la estructura ferroeléctrica y las paraeléctricas

La principal diferencia entre la estructura ferroeléctrica y las paraeléctricas está en la orientación que toma el ion tartrato dentro de la estructura. El ion tartrato A de la fase ferroeléctrica tiene prácticamente la misma orientación que en la fase paraeléctrica de la baja temperatura, mientras que el ion B tiene idóneamente la posición de este ion en la fase de mayor temperatura (atención con los cosenos directores del ion B, hay que tener en cuenta que están calculados para unas posiciones atómicas pseudoequivalentes con las A por el eje de giro 2 paralelo a **c**, por ello, hay un cambio de signo en los cosenos directores con subíndices $i=3$ y $j\neq 3$, y en los $i\neq 3$ y $j=3$). Como consecuencia de la diferente orientación se producen una serie de modificaciones en torno a los iones metálicos que se observan perfectamente en la Figura 6.6, en donde la variación de la longitud de enlace de los tartratos de tipo B en la fase ferroeléctrica se distingue con líneas discontinuas (atención al hecho de que los iones de sodio A o B pueden coordinarse con átomos también de ambos tipos).

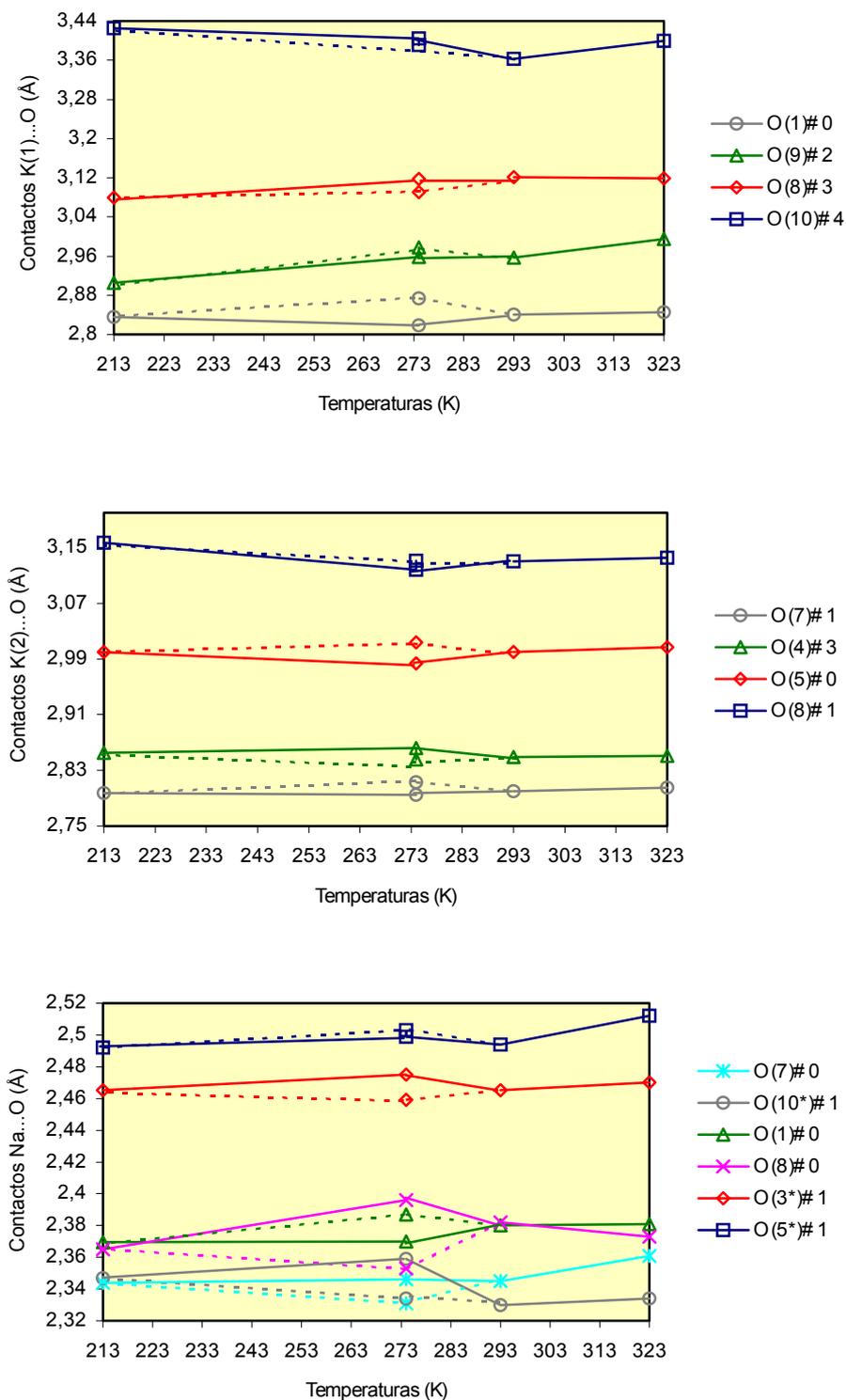


Figura 6.6. Distancias de los enlaces de coordinación de los enlaces metálicos de la Sal de Rochelle en las tres fases. Con líneas discontinuas distinguimos los contactos a átomos de tipo B. Marcamos con un asterisco (*) aquellos átomos que pertenecen al tipo contrario respecto del indicado.

- Se distinguen dos tipos de distancias entre los cationes y los oxígenos pertenecientes a los tartratos A o B, de forma que se identifican con tales contactos en las fases paraeléctricas a baja y alta temperatura respectivamente. También ocurre con los contactos a las aguas de tipo A parecidos a los respectivos de la fase con menor temperatura, y los de tipo B que se asemejan a la de mayor temperatura (para el oxígeno O(8) el comportamiento es justamente al contrario).
- Con respecto a los puentes de hidrógeno hay menos diferencias pero en algunos casos se pueden distinguir los dos tipos de contactos (de nuevo el comportamiento del oxígeno O(8) es opuesto). En la fase ferroeléctrica medida con campo eléctrico también se reconocen estos dos tipos de conducta.
- Aunque no se detectaron claros desplazamientos de los iones Na, comprobamos que los contactos K(1)...Na cambiaban ligeramente en las tres fases, de modo que también se distinguieron en la fase ferroeléctrica contactos K(1)...Na(A) más cortos como en la fase a más baja temperatura, mientras que los de tipo K(1)...Na(B) eran más largos.

Teniendo en cuenta estas diferencias, en el próximo apartado describimos los mecanismos de transición inferidos, que clasificamos potencialmente de desplazamiento, sin ningún resquicio estructural que permita sospechar la intervención de otro tipo de dinámica.

6.4 MODELO ESTRUCTURAL Y TERMODINÁMICO PARA LA DOBLE TRANSICIÓN PARAELECTRICA-FERROELÉCTRICA

6.4.1 Contradicciones para argumentar transiciones de tipo orden-desorden

La presencia de puentes de hidrógeno, particularmente aquéllos con una gran componente paralela al parámetro **a** (O(10)...O(1), O(7)...O(4), O(9)...O(6)), siempre se habían considerado el principal agente causante de la aparición de la polarización espontánea en la Sal de Rochelle (Beevers y Hugues en 1941; Frazer, Mc Keown y Pepinsky en 1954; Mazzi, Jona y Pepinsky en 1957). Pero no podían indicar un movimiento reorientacional o anisotrópico de dipolos (OH)⁻¹ soportada por los típicos modelos orden-desorden.

En 1960 Frazer descubrió, tras un estudio de difracción de neutrones, que una de las posibles orientaciones del grupo hidroxilo O(5)-H está dirigida hacia un oxígeno O(4), de una celdilla próxima formando un puente débil, y en la otra orientación, hacia una región muy electronegativa (aunque sin ningún oxígeno en particular). El resultado de este cambio orientacional es el desplazamiento de un protón a lo largo del eje **a**, que explicaría la formación de un dipolo reversible girando en torno al enlace C(2)-O(5). Era el primer argumento estructural que fundamentó las hipótesis de Mitsui et al, 1976 (1958) sobre un modelo de subred y que se desarrolló en las dos siguientes décadas, completamente aceptado a partir de los nuevos resultados que aportaban los mapas de densidad electrónica calculados por Shiozaki y Mitsui en 1972.

No obstante, interesa puntualizar que el efecto isotópico en la Sal de Rochelle es mucho menos espectacular que en otros ferroeléctricos como el KHPO₄ o el Sulfato de Triglicina, donde cambian considerablemente la temperatura de Curie y el valor de la polarización espontánea. Recientemente Iwata, Mitani y Shibuya (1989b), en sus estudios sobre este compuesto deuterado, no encuentran indicios de un destacado desorden local de los puentes O(5)-D en ambas fases paraeléctricas. Si bien consideran la posibilidad de un desorden producido por un desplazamiento entre los iones tartrato, los potasios y de las moléculas de agua con oxígeno O(8); dirigido sobre el eje **a** durante las fases más simétricas (más acusado a temperaturas más altas), que les permitiría dos disposiciones diferentes en la fase ferroeléctrica. Pero no concretan sus hipótesis que confirmaría el modelo de Pepinsky (1972) porque no tienen resultados estructurales de la fase ferroeléctrica.

Se han desarrollado otros experimentos acudiendo a las técnicas habituales (NMR, EPR) para detectar cambios que sigan un modelo de orden-desorden, sin distinguirse un comportamiento particular de las moléculas de agua o de los protones H⁺ durante la transición. Sin embargo, es más atípico encontrar trabajos que busquen otras conductas dinámicas. Recientemente se ha publicado un estudio sobre espectroscopía Raman y de transmisión en el infrarrojo lejano que aporta nuevos datos, sugiriendo una transición con mezcla de ambos tipos (Kamba *et al*, 1995).

6.4.2 Nuevas hipótesis sobre los mecanismos de transición

Nosotros, como ya hemos mencionado, tampoco encontramos indicios de un movimiento térmico anisotrópico acentuado en el eje polar. Además, no parece aceptable un nuevo estado desordenado correspondiente a la fase simétrica a baja temperatura. Desde nuestro exhaustivo análisis de la fase ferroeléctrica, comparada con ambas fases paraeléctricas (incluso cuando se considera el efecto del campo eléctrico) demostramos que se trata de transiciones de desplazamiento guiadas por un efecto cooperativo entre los iones metálicos, tartratos y moléculas de agua. Así, entenderíamos la fase ferroeléctrica como una fase intermedia entre las dos fases paraeléctricas en la que, al aumentar la temperatura, los átomos irían dejando paulatinamente, con movimientos correlacionados, la disposición que presentan en la correspondiente fase paraeléctrica para terminar con la configuración más típica de altas temperaturas. En la fase ferroeléctrica bajo la acción de un campo eléctrico también se detectó esta tendencia.

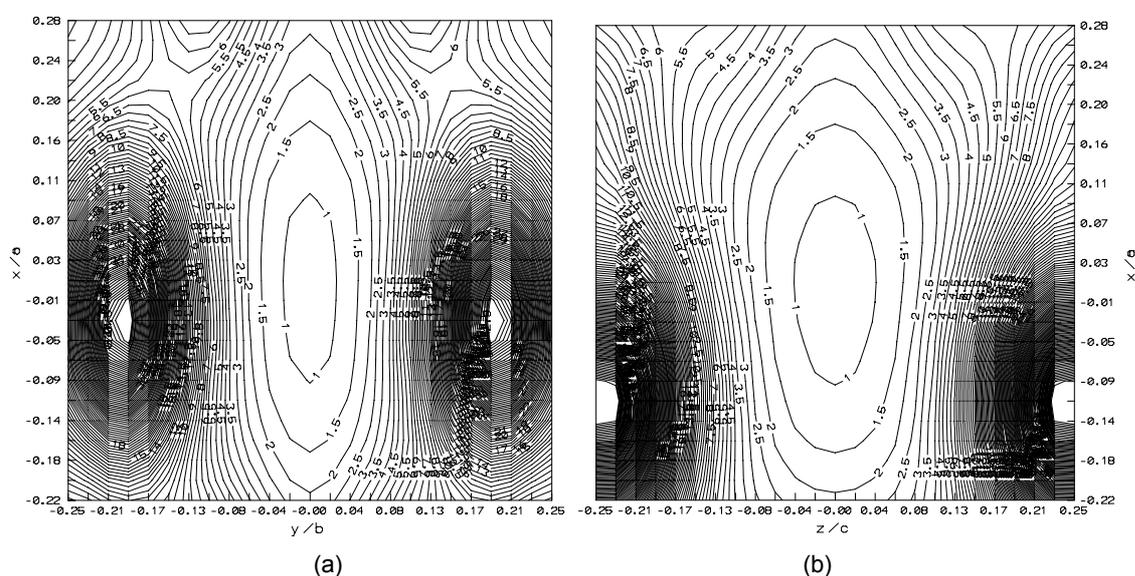


Figura 6.7. Proyecciones en las direcciones **c** (a) y **b** (b) de la cavidad asociada al átomo de potasio K(1)

Entonces, siguiendo el procedimiento de los capítulos anteriores, investigamos los agentes desestabilizadores capaces de desencadenar estos fenómenos; partiendo del análisis de la variación de la valencia de enlace para la cavidad ocupada por los iones K(1), K(2) y Na. Nos hemos centrado en la cavidad asociada al átomo K(1), realizando el correspondiente mapa de valencias de enlace (Figura 6.7), porque presentaba la menor suma de valencias y la mayor variación con la temperatura. Destacamos la anisotropía en las direcciones **a** y **b** frente a la ocurrida en el eje **c** (más intermedia) y respecto a lo acontecido en los otros dos cationes. Los cambios de fase, al disminuir la temperatura permiten que aumente la suma de valencias alrededor de K(1), conservándose la red de puentes de hidrógeno, e interviniendo en el proceso:

- 1°) Las moléculas de agua O(8) que se acercan ayudando a disminuir la cavidad paralelamente al eje polar.

2°) Las aguas con oxígenos O(10) se alejan del catión con desplazamientos paralelos al eje **b**.

3°) Tales desplazamientos involucran, como ya explicamos, a los iones Na, tartratos y moléculas de agua O(9) que actúan con efecto “comodín”, al tener mayor libertad de movimiento.

Por ello nosotros proponemos que la fase ferroeléctrica consiste en dos cadenas no equivalentes por simetría a lo largo del eje **a**, cada una con un vector de polarización diferente; obsérvese que hasta este punto no hemos cambiado la hipótesis de Pepinsky. La diferencia está en que la cadena A es más similar a la cadena que forma la fase paraeléctrica de baja temperatura y la B es más similar a la de alta temperatura (ya hemos indicado que consideramos las dos fases paraeléctricas diferentes, según los resultados estructurales). Por ello, la fase ferroeléctrica es una solución sólida de cadenas de la fase paraeléctrica de baja temperatura con una polarización \mathbf{P}_{LT} y de cadenas de la fase paraeléctrica de alta temperatura con polarización \mathbf{P}_{HT} .

6.4.3 Modelo Termodinámico

Confirmamos esta hipótesis, construyendo una ecuación para la energía de Gibbs de la solución sólida ferroeléctrica, suponiendo el modelo regular:

$$G = G_{LT} + x \Delta H + \gamma x (1-x) + R T x \ln x + R T (1-x) \ln(1-x) - R T x \Delta S,$$

en donde x es la fracción molar de cadenas HT (alta temperatura) y $1-x$ de cadenas LT (baja temperatura). Los valores de x correspondientes a la fase estable ferroeléctrica se definen por la condición $(\partial G/\partial x)_{T,P} = 0$, que conduce a la ecuación que presentamos en el capítulo primero:

$$\ln [(1-x)/x] = [\Delta H + \gamma (1-2x)]/(RT) - \Delta S/R.$$

A partir de los datos de la dependencia con la temperatura de la polarización espontánea, medidos por Hablützel (1939), y considerando que la polarización de un conjunto de x cadenas con una polarización \mathbf{P}_{HT} y otras $(1-x)$ cadenas con polarización \mathbf{P}_{LT} , se puede determinar $|\mathbf{P}_{HT} - \mathbf{P}_{LT}| = 5 \cdot 10^{-7}$ coulomb/cm² (cuando $x=0,5$ es máxima la polarización y ocurre a 277K). Entonces, es posible encontrar las concentraciones correspondientes a otras temperaturas, en definitiva $x(T)$. Inmediatamente se determinan, de la condición de equilibrio para la energía libre:

- $\Delta H = 485$ cal/mol y $\Delta S = 1,76$ cal/(mol K), valores dentro de los ordenes de magnitud de las energías y entropías involucradas en las dos transiciones.
- $\gamma = 152$ cal/mol, valor bastante menor que la cantidad $2RT_0$ ($T_0=277K$), indicando que se trata de una solución sólida muy cerca de la idealidad, tal como se sugería al aproximar con un comportamiento parabólico la dependencia del volumen $V(T)$ con la temperatura, en la fase ferroeléctrica, frente a las típicas dilataciones lineales de las otras dos fases.

Para corroborar los anteriores resultados hemos calculado la polarización que posee la estructura resuelta a 274K utilizando un modelo iónico de carga puntual, asignando a la carga de las moléculas de agua que actúan de puente entre las dos cadenas A y B, la mitad para cada cadena, obteniéndose que:

$$|P_{HT} - P_{LT}| = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ coulomb/cm}^2.$$

7

INESTABILIDAD ESTRUCTURAL Y MECANISMOS DE TRANSICIÓN

7.1 DIAGRAMAS DE FASE

En los capítulos 3, 4 y 5 hemos trabajado con cristales mixtos de compuestos del tipo A_2BX_4 a fin de esclarecer los mecanismos de transición, particularmente de los ferroeléctricos: $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2BeF_4$ y K_2SeO_4 , pero no hemos realizado un estudio comparativo. En este apartado discutiremos los diagramas de fase realizados a partir de las temperaturas de transición de cada composición obtenidas del análisis DSC y cuya identificación se realizó a partir de los difractogramas de polvo. Distinguiremos entre dos formas de realizar tales soluciones, por sustitución del anión o por sustitución del catión.

7.1.1 Soluciones sólidas por sustitución del anión

En la figura 7.1a se presenta el diagrama experimental (con puntos azules). Como el comportamiento térmico, la estructura y el método de efectuar el paso de fase paraeléctrica a fase ferroeléctrica es diferente, hemos denominado a la fase ferroeléctrica rica en sulfato fase I y la otra fase II, aunque estequiométricamente tengan la misma fórmula.

A pesar de las dificultades comentadas en el capítulo 4:

- Falta de homogeneidad de las fases polvorientas.
- El estrechamiento del pico del termograma DSC, cuando aumenta la proporción de amonio, no permite diferenciar las dos temperaturas correspondientes a las transiciones paraeléctrica-incomensurable e incomensurable-ferroeléctrica.
- Al descender la temperatura, el comportamiento de los iones BeF_4^{-2} y SO_4^{-2} es diferente (giran en diferente sentido y el fluorberilato es menos rígido) y nos permite concluir que esta solución dista de tener un comportamiento ideal.

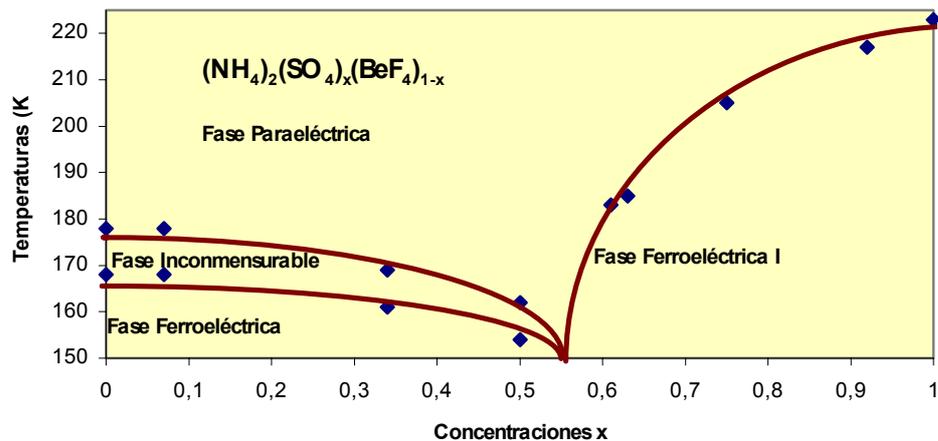
Podemos definir un diagrama hipotético conforme a la teoría termodinámica de los diagramas de fases que se muestra con trazo continuo rojo. Basta recorrer aproximadamente los puntos experimentales con curvas $T \propto x(1-x)$, relación que proviene de buscar los puntos de inflexión de la energía libre asociada a una solución sólida ideal. Trabajar con estas curvas figuradas, que no se alejan del comportamiento real, nos permitirá encontrar, para determinados valores de temperatura y concentración, parámetros de celda hipotéticos (cuyo comportamiento sería lineal con la temperatura y la concentración) que ayuden a delimitar un posible mapa mostrando las zonas de estabilidad de las estructuras A_2BX_4 .

7.1.2 Soluciones sólidas por sustitución del catión

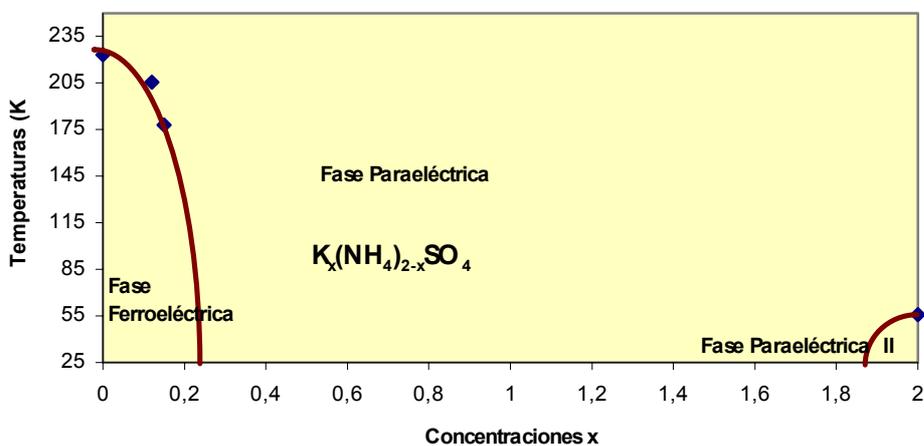
Respecto a la sustitución del catión, los sistemas que se han trabajado se prepararon reemplazando en el sulfato de amonio y en el seleniato de amonio el NH_4 por potasio y en el tetrafluorberilato de amonio el NH_4^+ por talio (cuyos resultados termodinámicos no se incluyen en este trabajo, aunque se citan en el capítulo 4, pues sólo nos limitamos a completar los resultados estructurales que ya se habían comenzado). Recordemos también que no se ha efectuado en el tetrafluorberilato la sustitución del catión por potasio, al no ser isoestructurales a temperatura ambiente y por la dificultad de cristalización del tetrafluorberilato de potasio. El diagrama de fases de estas soluciones sólidas se muestra en las figuras 7.1b y 7.1c. En la solución sólida $(NH_4)_x K_{2-x}SO_4$, distinguimos dos fases paraeléctricas, pues a 56K el K_2SO_4 , presenta una fase paraeléctrica monoclinica (mencionada en el capítulo 3). Respecto a los cristales mixtos de la familia $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$, diferenciamos las dos fases paraeléctricas asociadas a los compuestos puros estructuralmente diferentes (tal como señalamos en el capítulo 5).

Así como en el sulfato de amonio y el fluorberilato de amonio, la sustitución de NH_4^+ por K forma una solución sólida en todo el intervalo de composiciones, en el K_2SeO_4 , la sustitución se mantiene sólo en un intervalo de composiciones presentando desmezcle. Este hecho, junto con la no homogeneidad en la sustitución (el amonio tiene preferencia por ocupar la posición C-11, mientras el K la C-9), refleja que el comportamiento de estas soluciones tampoco es ideal, por tanto, en alguna temperatura inferior a las trabajadas podría presentarse el desmezcle en el sistema $K_x(NH_4)_{2-x}SO_4$. Sin embargo, también dedujimos unas curvas hipotéticas para, de nuevo, encontrar los puntos (x,T) del diagrama que nos ayudaran a fundamentar nuestras conclusiones sobre las regiones de estabilidad estructural en este tipo de compuestos.

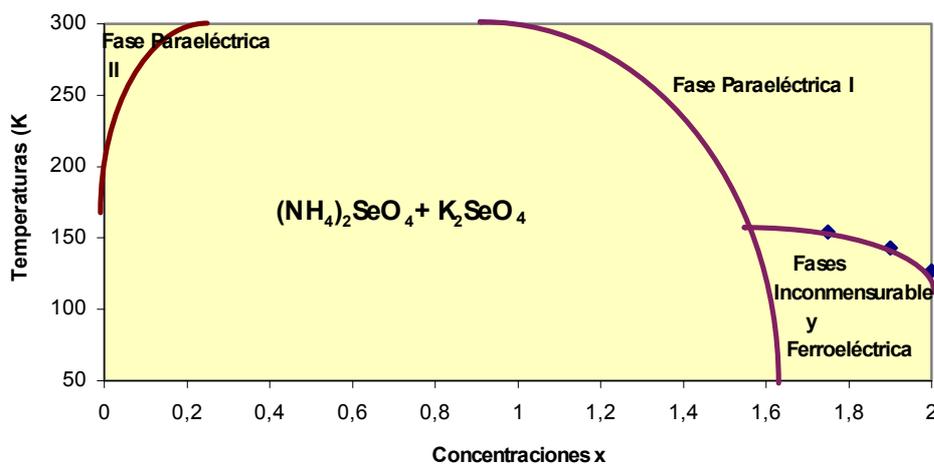
Desde los resultados termodinámicos puede detectarse cómo en el primer sistema $K_x(NH_4)_{2-x}SO_4$, el papel del K es de imposibilitar la transición (se efectúa a temperaturas más bajas cuando aumenta el porcentaje de sustitución). No obstante, el papel se invierte en el sistema $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$ y fueron los resultados estructurales los que mejor nos permitieron explicarlo.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.1 Diagramas de Fases de las soluciones sólidas trabajadas en los capítulos 4, 3 y 5 respectivamente. Los puntos azules indican medidas experimentales y los trazos rojos el comportamiento hipotético.

7.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES Y CLASIFICACIÓN DE LAS TRANSICIONES

Todas las transiciones de fase estudiadas en los capítulos precedentes tienen unas características comunes que nos posibilitan su clasificación y que citaremos a continuación:

7.2.1 Características termodinámicas y cinéticas

- Ninguna de ellas presenta *histéresis térmica*, corroborado con los termogramas DSC y, en el caso más conflictivo, correspondiente al sulfato de amonio, por difracción de rayos X en polvo (capítulo 3).
- En ninguna de ellas y a la velocidad en que se ha efectuado la experimentación, se observa un intervalo de temperaturas en donde coexista de forma metaestable la fase previa. No se encuentran desdoblamientos de los picos de difracción al disminuir la temperatura en los diagramas de polvo.
- En ninguno de los experimentos de difracción se ha observado la destrucción del monocristal y la posterior nucleación de la nueva fase, al descender la temperatura.

Podemos concluir que *“todas las transiciones estudiadas son de **segundo orden**”*, sin embargo, existen diferencias que se deben resaltar:

- 1º La transición del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y de los sulfatos ricos en amonio es muy energética.
- 2º Algunas transiciones presentan fase intermedia entre los estados paraeléctrico y el ferroeléctrico.

Para explicar los diferentes comportamientos durante la transición consideramos la hipótesis desarrollada en el capítulo 1, en donde indicábamos que durante la transición existe una sola fase, que es una solución sólida de la fase paraeléctrica y la ferroeléctrica. La zona de existencia de esta fase intermedia dependerá del valor de γ (modelo regular) y de n (modelo de dominios).

No obstante, conviene destacar que tanto el modelo de dominios como el modelo regular (insistiremos en este último porque se puede calcular el valor de γ) se utilizan para explicar fenomenológicamente el comportamiento de mezclas y soluciones. Así, para una determinada solución se puede definir una temperatura crítica T_0 , tal que, para temperaturas superiores a ella existe solución, mientras que para temperaturas inferiores se produce el desmezcle y llamaremos $\gamma_0=2RT_0$. En la discusión que sigue consideraremos γ constante o independiente de la temperatura ya que el intervalo de temperaturas de existencia de las soluciones es muy pequeño.

Según el valor de γ podemos distinguir dos comportamientos:

- Cuando $\gamma=2RT_0$ no son posibles fases intermedias y la transición es más energética (pues ΔH y ΔS son relativamente mayores). El $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, respondería a este tipo de acuerdo con la morfología del pico DSC. Justo en la temperatura de transición y sólo aquí, coexistirían dos grandes dominios (valores de n muy grandes), asociados a cada una de las fases paraeléctrica y ferroeléctrica respectivamente.

- Cuando $\gamma < 2RT_0$ aparecerá una fase intermedia con mayor intervalo de existencia a medida que γ o n (si siguiéramos el modelo de los dominios) disminuyen. El $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ y el K_2SeO_4 responden a este tipo, siendo el último el que posee menores valores de γ y n por el mayor intervalo de existencia de su fase intermedia. Además, comprobamos que la fase intermedia contiene los elementos estructurales promedio entre las dos fases extremas, y muy cerca de la idealidad porque podemos considerar que los parámetros de celda (valores promedio), prácticamente son continuamente dependientes de la temperatura y no existen desdoblamientos en los picos de difracción durante esta fase, manteniéndose sus intensidades y distribución, lo que nos confirma la existencia de una sola fase.

Si consideramos que existe fase intermedia, su intervalo de existencia vendrá definido por dos temperaturas: $T_A(x_{\text{para}}=1, x_{\text{ferro}}=0)$ y $T_B(x_{\text{para}}=0, x_{\text{ferro}}=1)$, entonces $T_0=(T_A+T_B)/2$ e inmediatamente se calcula γ_0 .

Lo interesante de este modelo es que se puede justificar con nuestros compuestos porque se presentan los dos comportamientos típicos. Dos son los hechos que verifican cualitativamente este modelo:

- Si calculamos los tres posibles valores de $\gamma=885,06$; $708,84$ y $429,56$ cal/mol para el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ y el K_2SeO_4 , respectivamente; coincide prácticamente en el primer compuesto con la entalpía de transición (930 cal/mol) mientras que cuando existe fase intermedia es siempre bastante mayor que la suma de las dos entalpías de transición involucradas. Ello nos indicaría que en el $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ y el K_2SeO_4 $\gamma < \gamma_0$.
- El intervalo de temperaturas en donde existe la fase incommensurable se puede determinar desde el modelo regular como:

$$T_A - T_B = 2T_0 \Delta G / \gamma$$

Por ello para valores inferiores de γ se incrementa el intervalo de fase incommensurable.

Entonces, estamos asegurando que estos compuestos de estructura A_2BX_4 experimentan mecanismos de transición semejantes y debemos buscar parámetros estructurales que expliquen los diversos valores que γ y n presentan en este tipo de compuestos. Ya lo podíamos sospechar al observar cómo los valores de la polarización espontánea también estaban correlacionados con las energías de transición, es decir, polarizaciones mayores corresponden a transiciones más energéticas.

7.2.2 Características estructurales y mecanismos de transición

Diferencias estructurales generales al variar la temperatura en la fase paraeléctrica:

Si intentamos efectuar una comparación de las estructuras cristalinas en todas las fases paraeléctricas estudiadas, al descender la temperatura, se observan toda una serie de comportamientos:

- Cuando las cavidades que ocupan los cationes son, en general, más isotropas (normalmente en aquellos cristales que no presentan transición), los tetraedros se disponen con un enlace perfectamente paralelo al eje **a** y hay prácticamente una contracción de las distancias de enlace al descender la temperatura.
- En todas las estructuras que presentan transición aparece un catión que ocupa una cavidad anormalmente grande y anisótropa en ciertas direcciones, que disminuye en la fase ferroeléctrica. Esto implica que las sumas de valencia de enlace alrededor de los cationes son siempre menores que la unidad y existe una mayor dispersión de enlaces que en compuestos estables. Pero la novedad fue dibujar los mapas de valencia de enlace en compuestos A_2BX_4 y el éxito estuvo en la perfecta visualización de diferencias muy significativas, fácilmente comparables, en los entornos de los cationes de compuestos que son isoestructurales a temperatura ambiente.
- En todas las estructuras con transición se observa un giro, que nunca se había descrito, de los diferentes grupos tetraédricos y un desplazamiento de los cationes en el plano (001) con la variación de la temperatura, a veces, en sentidos contrarios dependiendo de la naturaleza del propio grupo molecular. Estos giros con eje **c** se han calculado y comprobado a partir de los cosenos directores de los ejes de inercia y por el acortamiento o alargamiento de los enlaces, atípico, cuando debieran solamente contraerse.

Conectando estos comportamientos podemos explicar que tanto el giro como el desplazamiento vienen limitados por el plano *m* perpendicular a **c**, ya que si el eje de giro fuera otro, o el desplazamiento de los cationes provocara que salieran del plano (001), automáticamente se perdería el plano *m* de simetría y tendríamos la fase ferroeléctrica. Entonces, justificamos que aparezcan unas cavidades características en los compuestos más inestables con mayor anchura en la dirección **c**, ya que en dicha dirección no se puede ajustar el movimiento de estos grupos atómicos y que, en la transición, aparezca la polarización espontánea precisamente en el eje **c**. Hay que tener en cuenta que el tetrafluoreberilato de amonio también presenta cavidades que se alargan en el eje **b** compitiendo, como veremos, ambas direcciones en la aparición de la polarización espontánea.

Comportamiento de los diferentes cationes en la fase paraeléctrica:

El papel jugado por los iones NH_4^+ y K^+ en la estructura, puede distinguirse, y ello es debido al tipo de enlace, así, el potasio efectúa con el resto de la estructura una interacción electrostática de simetría esférica, mientras que el ion amonio interviene a través de los puentes de hidrógeno en forma tetraédrica. Este enlace por su carácter direccional no se presenta en cualquier posición del espacio, sino que deben seguir al tetraedro y esto afecta al resto de la estructura, detectándose las siguientes variaciones en los enlaces de coordinación:

- Los compuestos ricos en amonio tienen la distancia A(1)...X(2)#0 más corta que los otros compuestos y es similar a la longitud de los contactos A(1)...X(1)#4 y A(1)-X(1)#5, mientras que en los compuestos con más potasio es muy superior (hasta 3,7 Å). El resto de enlaces también sufre una apreciable variación compatible con el giro que experimentan los tetraedros respecto del eje *c*, dejando de ser el enlace B-X(2) del tetraedro paralelo al eje *a*, como ocurría en compuestos más estables. También se detectó, a temperatura ambiente, un cambio gradual en el giro dependiendo de la concentración de los cristales mixtos.
- Entonces, ¿qué ocurre cuando variamos la temperatura?, teniendo siempre presente que la distancia más corta corresponde al contacto A(1)...X(2)#3 (paralela a la dirección *a*), la rotación del tetraedro, en los compuestos ricos en amonio, empuja al catión A(1) hacia el átomo X(2)#0 y en la dirección [101] (en el sulfato de amonio esta es la distancia que más disminuye al descender la temperatura), mientras que en los compuestos con más cantidad de potasio lo empuja hacia el vértice del tetraedro X(3)#5, en la dirección [011] (en el seleniato de potasio se produce una mayor dispersión de distancias). En el tetrafluorberilato de amonio volvemos a advertir una significativa diferencia respecto al sulfato de amonio: el sentido de giro del tetraedro es justamente contrario, resultando, en general, una disminución de todas las distancias que ya eran más cortas a costa del incremento de las más largas, produciéndose una mayor dispersión de enlaces como en el seleniato de potasio. Recordemos cómo esta dispersión era muy patente incluso en las soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$, en donde se distinguía el comportamiento entre ambos tipos de tetraedros.

Peculiaridades en los cambios de fase:

Las transiciones se efectúan siempre por la recolocación de grupos moleculares o iónicos, empezando con el desplazamiento de los cationes en la dirección donde aparece la polarización unido a los giros de los tetraedros en las direcciones perpendiculares y consiguiendo romper el plano especular *m*. No obstante, distinguiremos entre los cambios sufridos por los diferentes compuestos en cuanto a la aparición de fases intermedias y de la polarización espontánea:

- La dispersión de enlaces en torno a los distintos cationes antes de la transición es: $d_{\text{max}}-d_{\text{min}}=1,172, 0,797$ y $0,769$ Å en el K_2SeO_4 , el $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ y en el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ respectivamente. Entonces, ocurre que una mayor dispersión de enlaces favorece que las transiciones sean menos energéticas con la posibilidad de formarse fases intermedias mientras que los enlaces menos dispersos condicionan a una transición más abrupta. También se comprueba en las soluciones sólidas. Veremos que la mayor dispersión de enlaces compensará la falta de compactación de las estructuras y que el grado de empaquetamiento influye definitivamente en el tipo de transición (con o sin fase intermedia).
- Si analizamos el tamaño absoluto de la cavidad asociada a cada catión, a temperatura ambiente, en función de la suma de valencias de enlace, observaremos

un comportamiento contrario: $\sum_i s_i = 0,93, 0,83$ y $0,73$ u.v. en el K_2SeO_4 , el $(NH_4)_2BeF_4$ y en el $(NH_4)_2SO_4$, respectivamente. Podemos hacer un cálculo cualitativo para intuir cuál debe ser el desplazamiento absoluto del catión para que esta suma sea justamente la unidad:

$$\Delta = 0,37(\ln(\sum_i s_i) - R_1) = 0,027, 0,069 \text{ y } 0,11 \text{ \AA, respectivamente.}$$

Estos valores están perfectamente correlacionados con la polarización espontánea mayor en el sulfato de amonio, intermedia en el fluorberilato de amonio y menor en el seleniato de potasio. Entonces, podríamos pronosticar el valor de la polarización espontánea, desde la fase paraeléctrica, en compuestos denominados tridimensionales, conociendo la suma de valencias de la cavidad. Quizás este nuevo planteamiento podría sustituir a la ecuación que propone Abrahams en 1994a para calcular la polarización espontánea en función de los desplazamientos cuando estos se producen en una determinada dirección del espacio (compuestos unidimensionales). Hemos comprobado que la Sal de Rochelle encaja perfectamente en este grupo, pero no hemos seguido avanzando en este camino.

- Además hay otra cuestión en cuanto a la dirección de la polarización espontánea, cuya aparición, como hemos mencionado, está condicionada por los movimientos en la fase paraeléctrica al disminuir la temperatura:

a) En el $(NH_4)_2SO_4$ y el K_2SeO_4 la dirección de la polarización es paralela al eje **c**, pues el acortamiento y alargamiento de enlaces en el plano (001) produce el mismo sentido de giro, aunque el tetraedro parta de orientaciones diferentes en cada caso. Así, en el primero la tendencia es que el tetraedro tienda a reorientarse con el enlace B-X(2) paralelo al eje **a** y la ruptura de la simetría se produce en la dirección perpendicular, donde la cavidad entorno a los cationes (principalmente del C-11) se ensancha respecto a las otras dos direcciones. La diferencia entre ambos compuestos es que el primero triplica el parámetro **a**, que ya es muy corto respecto a otros seleniatos, mientras en el segundo compuesto, dicho parámetro, incrementa su longitud porque no es posible mantener la relación de distancias en esa dirección.

b) En el $(NH_4)_2BeF_4$ los tetraedros giran en sentido contrario respecto de los otros dos compuestos proporcionando un nuevo ensanchamiento en la dirección **b** de las cavidades que rodean ambos cationes (principalmente al C-9), detectado en los mapas de valencia, precisamente, en este compuesto la polarización aparece en esta otra dirección.

- Para explicar el proceso de formación de fases inconmensurables nos referiremos a la Figura 7.2. Allí se señalan los sentidos contrarios de giro, en la fase paraeléctrica, de los tetraedros en los dos compuestos que la presentan: de color fucsia el seleniato de potasio y verde el tetrafluorberilato de amonio:

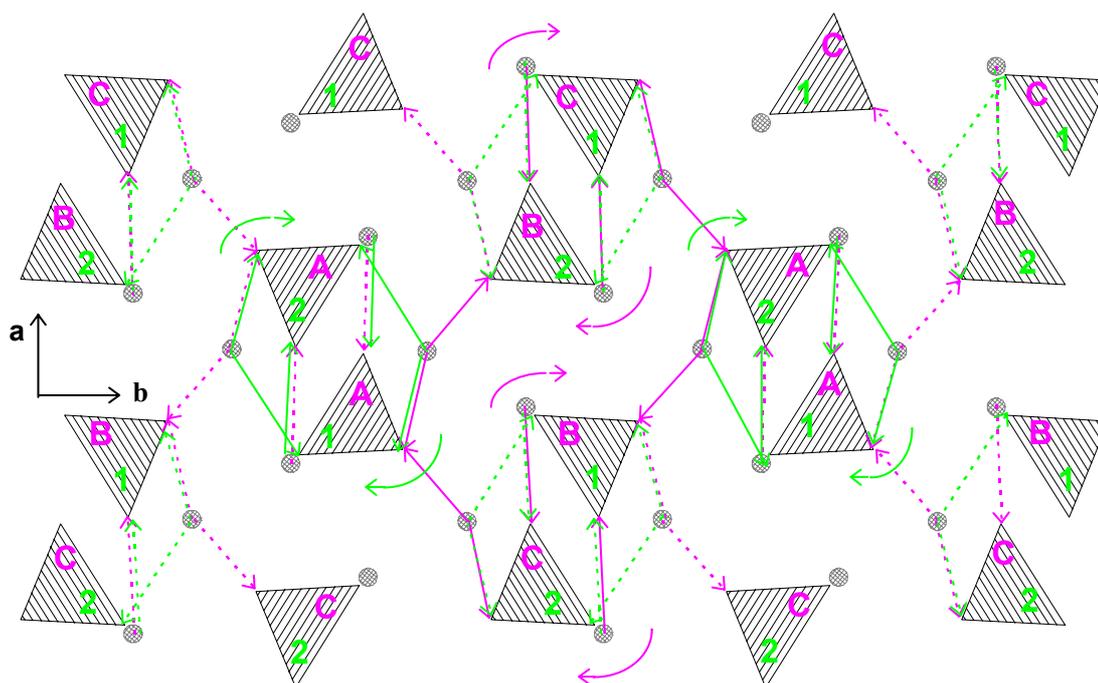


Figura 7.2. Proyección del plano (001) de estructuras del tipo A_2BX_4 . Se muestran diferentes sentidos de giro según el tipo de compuesto al disminuir la temperatura en la fase paraeléctrica y el tipo de tetraedro simétricamente no equivalente generado en la fase ferroeléctrica. El color fucsia corresponde al seleniato de potasio y el verde al tetrafluorberilato de amonio. Con trazos continuos se identifican los tipos de “clusters” formados por culpa de la dispersión de distancias al rotar los tetraedros.

a) Se observa que en el K_2SeO_4 se generan unos “clusters” al disminuir o mantenerse los contactos más cortos, que están señalados en el color correspondiente y que involucran a 6 tetraedros que en la fase ferroeléctrica darán lugar a tres tipos de tetraedro A, B y C, simétricamente no equivalentes (los que están unidos con línea continua) y en el eje c sólo quedan unidos a través de átomos del tipo X(1). Por ello, una nueva posición con mínima energía de cohesión podría obtenerse por una pérdida de periodicidad al multiplicarse el parámetro a por 3 (un posible divisor de 6).

b) El $(NH_4)_2BeF_4$ genera “clusters” en el plano (001) (dos de ellos están señalados con línea continua) que involucran a dos tetraedros que en la fase ferroeléctrica serán de diferente clase denominados 1 y 2 permitiendo la duplicación del parámetro a , pero perfectamente conectados a lo largo del eje c a través de los átomos del tipo X(1) y X(3). También se producen por una disminución de los enlaces que ya eran más cortos y un alargamiento notable de los más largos, esto supone una mayor libertad de movimiento en la dirección b respecto de la dirección c que podría explicar la aparición de la polarización espontánea en el eje b .

c) Al existir menor dispersión de enlaces es más difícil distinguir en el sulfato de amonio la formación de “clusters” coincidiendo con que no se produce una multiplicación de la celdilla.

7.2.3. Clasificación estructural de los mecanismos de transición

Estas características fundamentadas en movimientos correlacionados entre los iones o grupos moleculares, organizándose en auténticas subredes que se deforman y se desplazan entre sí, han motivado que clasifiquemos todas las transiciones como *transiciones “displacivas” de efecto cooperativo*. El uso de la terminología “*displaciva*” se efectúa en el sentido más clásico de la clasificación estructural de Buerger sobre las transiciones (Verma, A.R., and Krishna, P., 1966). Esta clasificación que se ha efectuado de las transiciones discrepa con algunas referencias de la bibliografía sobre dichos compuestos:

- Ciertos autores, especialmente los que estudian las transiciones a partir de medidas espectroscópicas imponen como condición necesaria y suficiente para que una transición sea “displaciva” la existencia de modos blandos de vibración. Pero si tenemos en cuenta las leyes de la Dinámica, para que se produzca un modo blando es preciso que se produzca una anisotropía en el campo de fuerzas a que está sometido el ion, y que exista una dirección por lo menos en que el módulo de la intensidad del campo de fuerzas sea débil. Esto es más fácil que se produzca en un campo de naturaleza radial como son las fuerzas iónicas (en el caso del K_2SeO_4 , donde aparecen claros modos blandos) pero es más difícil cuando existen enlaces direccionales como el puente de hidrógeno ($(NH_4)_2BeF_4$ y $(NH_4)_2SO_4$), a no ser que éste se rompiera durante la transición, pero sabemos que no sucede, así que no ocurre un modo blando de vibración ni se detecta. Además, el estudio del movimiento rígido de los tetraedros pertenecientes a cada compuesto complementa esta información ya que:
 - 1°) Para el seleniato de potasio se observa un decrecimiento de las frecuencias de libración en la dirección **b**, compatible con la simetría del modo blando detectado en estudios espectroscópicos.
 - 2°) En el sulfato de amonio se observa que la frecuencia de libración en el eje **c** es claramente menor que en otros sulfatos alcalinos, esto es indicativo de la anisotropía existente en tal dirección, detectada perfectamente en los mapas de valencia de enlace.
 - 3°) No se hizo un estudio a distintas temperaturas del movimiento rígido del fluorberilato de amonio, pero otros autores encontraron que disminuía la frecuencia en el eje donde aparece la polarización espontánea, como ocurre en el sulfato de amonio.
- También hay algunos autores que clasifican algunas de las transiciones aquí estudiadas como de *orden-desorden*, Los resultados estructurales, como ya se ha comentado en los capítulos precedentes no justifican esta catalogación:

- 4°) No aparecen elipsoides térmicos de magnitud apreciable en la fase paraeléctrica que permitan dos posiciones estables para los átomos.
- 5°) No se observan cavidades con morfología de doble lóbulo más características de este tipo de transición.
- 6°) No existe una nueva redistribución de puentes de hidrógeno en la fase ferroeléctrica, tan característica de estas transiciones.
- 7°) La estructura de la fase ferroeléctrica no responde a alguna posible estructura desordenada en la fase paraeléctrica. Por otra parte, en algunos casos y de acuerdo con los resultados obtenidos por el análisis térmico, que aparezcan fases más desordenadas (caso de las fases incommensurables) a baja temperatura es termodinámicamente inaceptable.

7.3 PREDICCIÓN DE LA INESTABILIDAD ESTRUCTURAL EN ALGUNOS COMPUESTOS A_2BX_4

7.3.1 Estudio cristalográfico: Diagrama de zonas de estabilidad

Hemos indicado en el apartado anterior la necesidad de que un catión ocupe una cavidad anormalmente grande y anisótropa para que se produzca la transición de fase. También que la dispersión de los enlaces, originada por el giro de los grupos BX_4^{-2} , conduce a una estructura más inestable y promueve la existencia de fases inconmensurables.

Los métodos que hemos utilizado para detectar estos efectos estructurales que distinguen las fases estables respecto de las más inestables son:

- Determinación de la suma de valencia de enlace alrededor de cada catión y su visualización a través de los mapas correspondientes.
- Determinación de la varianza de la distancia media de la primera coordinación del catión ($d_{\min}-d_{\max}$), perfectamente correlacionada con el alejamiento de la segunda regla de Brown (regla de valencia igual).
- Determinación de frecuencias de libración anómala en alguna de las direcciones de los ejes cristalográficos.
- Representación de la relación a/b respecto a a/c de los compuestos estudiados junto con otros seleniatos, sulfatos y tetrafluorberilatos encontrados en la bibliografía.

Los tres primeros métodos nos permitieron distinguir entre las posibles tensiones que posee la estructura y describir con detalle los movimientos de los grupos moleculares que conducen al cambio de fase. No obstante, el último método es el que nos permite hacer la discusión más general con capacidad de predecir, ya que se trabaja con mayor número de compuestos y no es necesaria la determinación estructural de cada uno de ellos. En realidad nos ayudamos de la estructura prototipo descrita en el segundo capítulo, de la que se pueden deducir los parámetros de celda en función de ciertas longitudes de enlace que dependen del tipo de átomo o grupo molecular.

En la siguiente figura se muestra una gráfica a temperatura ambiente en donde se representa la relación a/b respecto a a/c , recopilando todos los compuestos estudiados y aquellos utilizados en la discusión de los capítulos precedentes. Se observan tres zonas en los intervalos: $1,275 < a/c < 1,320$ y $0,720 < a/b < 0,755$, dentro de los límites impuestos por la estructura hexagonal prototipo en la que: $0,667 < a/b < 0,943$ y $0,866 < a/c < 1,633$. Así, encontraremos estructuras más "compactas" (empaquetamiento hexagonal compacto) en la parte superior de la gráfica y hacia la derecha, y estructuras más "simétricas" (cavidad bipiramidal más simétrica), hacia la parte inferior e izquierda.

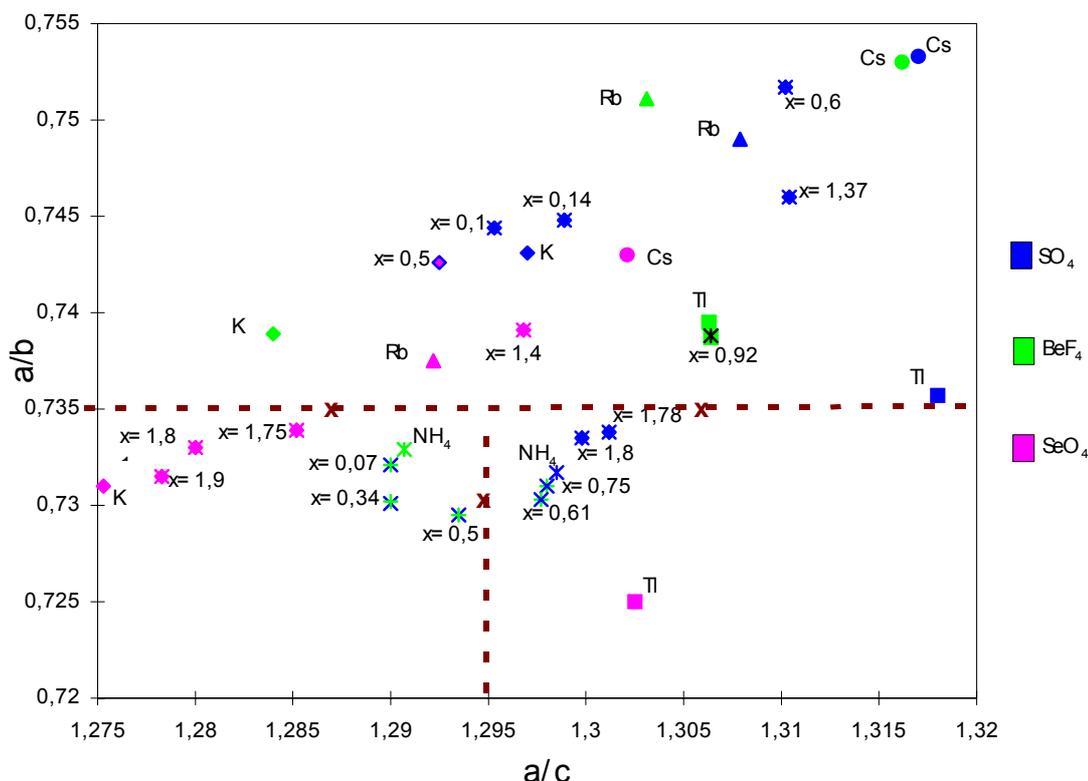


Figura 7.3. Diagrama de zonas de estabilidad en compuestos con estructura A_2BX_4 . Indicamos con el mismo color aquellos con idéntico grupo aniónico y distinguimos con la forma del punto o los colores según se sustituya el catión o el anión respectivamente.

Distintas zonas de estabilidad estructural:

- **Zona I:** $a/b > 0,735$; ocupada por compuestos que no efectúan transición a temperaturas más bajas que la ambiental, normalmente pertenecen al grupo espacial $Pnam$ o bien al grupo polar $Pna2_1$, caso atípico de los tetrafluorberilatos alcalinos, pero la imposibilidad de obtener monocristales impide estudios más exhaustivos.
- **Zona II:** $a/b < 0,735$ y $a/c < 1,295$; compuestos que experimentan transición con estado intermedio. Aquí se encuentran las soluciones sólidas $(NH_4)_2(SO_4)_x(BeF_4)_{1-x}$ con mayor concentración de tetrafluorberilato y el K_2SeO_4 junto a otros cristales mixtos en los que se sustituye el potasio por pequeñas concentraciones de amonio. Si consideramos que se trata de soluciones sólidas muy cerca de la idealidad podemos calcular un límite superior cuando $x=1,625$ (en cristales mixtos $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$), realizando una regresión lineal entre las concentraciones $x=1,9$; $1,81$; $1,75$ y $1,4$. Este valor no parece desacertado ya que concuerda con el esperado en el diagrama hipotético de fases (Figura 7.1c).

- **Zona III:** $a/b < 0,735$ y $1,295 < a/c < 1,320$; incluye compuestos con transición sin estado intermedio. Aquí aparece el sulfato de amonio y sus soluciones sólidas con pequeñas concentraciones de potasio y de fluorberilato. También podemos imponer una cota superior cuando $x=0,33$ (en cristales mixtos $K_x(NH_4)_{2-x}SO_4$), si realizamos una regresión a partir de las concentraciones $x=0$; $0,2$; $0,22$ y $0,63$. No obstante, debemos notar que a medida que aumenta la concentración en potasio el comportamiento deja de ser lineal y es más difícil incluirlo en su correspondiente fase hipotética (Figura 7.1b).

Por último, observamos que los cristales mixtos $(NH_4)_2(SO_4)_x(BeF_4)_{1-x}$ están a ambos lados de la barrera con $a/c=1,295$. Teóricamente debe existir una composición que proporcione parámetros de celda cuyo cociente sea idéntico a esa relación. Haciendo un ajuste lineal entre concentraciones próximas ($x=0,5$; $0,6$ y $0,75$), se calcula esta cota para la concentración $x=0,55$. Ello, justifica el diagrama de fases hipotético que hemos propuesto (Figura 7.1a), es decir, que el intervalo de temperaturas de la fase inconmensurable, para alguna composición, ha de empezar a hacerse más corto y llegar a una composición en que desaparezca.

Interpretación del diagrama de zonas de estabilidad:

Dos condiciones se deben cumplir para que exista transición con o sin fase intermedia:

- Sistemáticamente en las estructuras paraeléctricas resueltas la distancia más corta de enlace está en la dirección del eje cristalográfico **a**. Hemos dicho que consideramos las transiciones de tipo desplazamiento, entonces, es factible que se efectúen determinados movimientos para contrarrestar aquellas distancias de enlace excesivamente cortas, en consecuencia, parámetros **a** relativamente cortos facilitan la transición. Además, salvo en el seleniato de talio (en cuyo catión se pueden detectar efectos estéricos singulares y que no efectúa transición a una fase polar), en todos los compuestos que experimentan un cambio de fase hemos percibido un giro en los tetraedros respecto del eje **c** y que permite precisamente la disminución de dicho parámetro **a**.
- La segunda condición que permitiría un cambio de fase es que aparezcan agujeros suficientemente grandes para producirse los desplazamientos atómicos que romperán las simetrías impuestas por el grupo espacial *Pnam*. Estos se darán lugar en las direcciones **b** o **c**, en el plano cristalográfico (100), como hemos comprobado en los mapas de valencia realizados para el tetrafluorberilato de amonio y el sulfato de amonio. En consecuencia, la transición será más fácil cuando **b** y **c** sean relativamente largos, ello indica nuevamente que a/b y a/c son pequeños.

Una justificación de que este razonamiento es correcto son las gráficas que se muestran en los capítulos precedentes sobre la variación de a/b respecto a a/c con la temperatura, donde se observa que ambas relaciones crecen conjuntamente después de la transición.

También parece característico de estos compuestos, como ya hemos mencionado, que la relación c/b no debe variar aunque cambie el catión y sólo se observan diferencias cuando los cationes son el ion amonio y el talio, porque su interacción con el resto de átomos no tiene simetría esférica.

Respecto al motivo de porqué se producen fases inconmensurables revisaremos las condiciones termodinámicas, el grado de empaquetamiento y la dispersión de enlaces en los compuestos con transición para encontrar correlaciones que ayuden a explicarlo:

- Habíamos determinado que cuanto más parecidas sean energéticamente las dos fases conmensurables existiría fase intermedia con mayor intervalo de existencia y ello se traduciría a un valor menor del coeficiente γ .
- Los compuestos con transición son, en general, menos compactos (valores a/b menores) que los estables, por la necesidad de que para producirse la transición existan espacios libres donde se realicen los desplazamientos. También, dentro de los compuestos más inestables podemos distinguir entre los que poseen empaquetamientos más compactos (valores de a/c mayores). Observamos que los compuestos que presentan fase inconmensurable presentan un empaquetamiento menos compacto que el resto.
- A la vez, asegurábamos que si las distancias de enlace entorno a los cationes están más dispersas se promueve la formación de fases inconmensurables. El hecho de que algún enlace sea demasiado largo en torno a los cationes del tipo C-11, produce una disminución en el número de coordinación. Por tanto, en la cavidad del tipo bipirámide triangular disminuye la distancia ecuatorial, ahora más similar a la apical, construyéndose más “simétrica”, lo cual corresponde a valores de a/b y a/c menores.

Todas estas características se resumen conjuntamente:

Se produce un mayor impedimento para realizar los desplazamientos que suceden durante el cambio de fase en aquellas estructuras más cercanas a un empaquetamiento hexagonal compacto, lo que indica parámetros a/c mayores, proporcionando una transición más abrupta. Cuando el grado de empaquetamiento disminuye la dispersión de longitudes de enlace incrementa y las cavidades con forma de bipirámide son más simétricas, lo que implica relaciones a/c menores, la transición es más suave y posiblemente aparecen estados intermedios.

Así, explicamos los diferentes comportamientos al disminuir la temperatura acontecidos en las distintas soluciones sólidas estudiadas en función de la sustitución parcial de cationes o aniones, a partir de la inspección visual del diagrama de zonas de estabilidad realizado a temperatura ambiente:

- En las soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$, añadir iones sulfato supone un aumento de la temperatura de Curie y una disminución del intervalo de existencia de la fase inconmensurable, esto sucede porque el radio iónico del grupo SO_4^{-2} es algo mayor que el del grupo BeF_4^{-2} , tal como asegurábamos en el capítulo 4 y

consecuentemente la relación a/c disminuye (proporcional a la relación de radios iónicos).

- Además, se puede explicar la misma conducta observada en los cristales mixtos $(\text{NH}_4)_2(\text{SeO}_4)_x(\text{SO}_4)_{1-x}$ (Martínez-Sarrión y colaboradores en 1991), que adelantan la transición al reemplazar los grupos sulfato por aniones mayores.
- También se consigue adelantar la transición en las soluciones sólidas $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SeO}_4$ al sustituir el potasio por amonio. Aquí el radio del catión aumenta y consecuentemente la relación a/c , además, el giro de los tetraedros puede proporcionar un aumento del parámetro a . Aunque al aumentar la temperatura de Curie las transiciones son más energéticas, nada podemos asegurar sobre el intervalo de existencia de la fase inconmensurable porque nunca se consiguió medir el cambio a fase ferroeléctrica en ninguno de estos compuestos.
- Hemos indicado que los cristales mixtos del tipo $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SO}_4$, tienen un comportamiento lejos de la idealidad porque la sustitución del amonio por potasio (o al contrario) no proporciona una relación lineal entre los cocientes a/b y a/c . La disminución del radio iónico supone una disminución de la temperatura de Curie y de la energía involucrada en la transición, sin embargo el parámetro a/c aumenta. Podemos interpretarlo perfectamente si recordamos que los tetraedros en esta ocasión giran posibilitando el aumento del parámetro a , por tanto, nos acercamos a un empaquetamiento hexagonal compacto, hacia arriba y a la derecha en el diagrama de zonas de estabilidad.
- Este mismo comportamiento lo confirman las soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_x\text{Ti}_{2-x}\text{BeF}_4$ para las que también desciende la temperatura de Curie cuando se empieza a sustituir el amonio por talio (Martínez-Sarrión y colaboradores en 1994) pues, nuestro estudio estructural prevé un giro del tetraedro en compuestos ricos en talio conforme con el aumento del parámetro a .

7.3.2 Predicción de celdillas teóricas

De acuerdo con las relaciones propuestas para los parámetros de celda en el capítulo 2, hemos realizado la tabla 7.1 en donde se comparan los valores teóricos y los experimentales de los parámetros a y c de diferentes sustancias con estructura A_2BX_4 . Además se comprueba la consumación del desplazamiento teórico Δ que implica un cambio de coordinación cuando pertenecen al grupo espacial $Pnam$.

Inmediatamente reconocemos la siguiente peculiaridades al inspeccionar la tabla:

- Los sulfatos y seleniatos de rubidio y cesio (con estructuras más estables), presentan el mejor acuerdo entre los valores teóricos y experimentales.
- Los tetrafluorberilatos alcalinos detentan un buen acuerdo de los parámetros a y b , sin embargo discrepan respecto del parámetro c , dirección del eje polar al desaparecer el plano especular m , por algún tipo de reajuste de los átomos.

- En las sales de talio se observan apreciables diferencias que deben ser compatibles con la manifestación del efecto estérico de dicho catión, dependiendo de en qué dirección aparezca esta singular actividad.
- Los compuestos que presentan transición a fase ferroeléctrica siempre poseen parámetros **a** con longitudes menores, aproximadamente 0,1 Å que las predichas teóricamente, esto equivale a un desplazamiento (aquel giro del tetraedro) que implica una disminución del número de coordinación. Si alguno de los cambios $\delta\mathbf{b}$ y $\delta\mathbf{c}$ supera 0,1 Å, el otro es muy pequeño.
- En el seleniato de amonio todos los cambios son demasiado grandes para que prevalezca el grupo espacial *Pnam* ya que deben producirse desplazamientos atómicos importantes que conducen a una disminución del número de coordinación que ya no es compatible.

Tabla 7.1. Cambios δ de los parámetros de celda experimentales respecto de los que predice el modelo de valencias de enlace a partir de una estructura hexagonal arquetipo.

(Å)	$\delta\mathbf{a}=\mathbf{a}_{\text{exp}}-\mathbf{a}_{\text{teoric}}$	$\delta\mathbf{b}=\mathbf{b}_{\text{exp}}-\mathbf{c}_{\text{exp}}\sqrt{3}+\Delta$	$\delta\mathbf{c}=\mathbf{c}_{\text{exp}}-\mathbf{c}_{\text{teoric}}$
K₂SO₄	-0,092(15)	-0,029(3)	-0,014(15)
Rb₂SO₄	-0,008(15)	-0,020(1)	0,071(15)
Cs₂SO₄	-0,041(15)	-0,004(1)	0,091(15)
Tl₂SO₄	0,093(15)	0,146(5)	0,106(15)
(NH₄)₂SO₄	0,126(55)	0,095(5)	0,030(55)
K₂BeF₄	-0,081(15)	-0,074(3)	-0,143(15)
Rb₂BeF₄	-0,069(15)	-0,089(4)	-0,126(15)
Cs₂BeF₄	0,092(15)	-0,006(2)	0,065(15)
Tl₂BeF₄	-0,028(15)	0,108(3)	-0,115(15)
(NH₄)₂BeF₄	-0,127(55)	0,066(3)	-0,071(55)
K₂SeO₄	-0,101(15)	-0,030(3)	-0,119(15)
Rb₂SeO₄	-0,037(15)	0,017(3)	-0,085(15)
Cs₂SeO₄	0,059(15)	0,026(2)	0,028(15)
Tl₂SeO₄	0,109(15)	0,287(3)	-0,050(15)
(NH₄)₂SeO₄	-0,197(55)	0,023(6)	0,227(55)

De todas estas peculiaridades deseamos resaltar una, que el parámetro \mathbf{a}_{real} sea menor que el $\mathbf{a}_{\text{teórico}}$ calculado según el Modelo de Valencia de Enlace. Hemos indicado en el apartado 7.3.1 que dicho parámetro es paralelo al enlace más corto de la cavidad C-11, y es el que siempre crece o se multiplica en el cambio de fase. Por ello, lo consideramos fundamental en el mecanismo de transición. Este resultado observado es lógico, ya que las reglas de dicho modelo obliga a los átomos a establecer enlaces de la forma más simétrica y dentro de un empaquetamiento lo más compacto posible.

Por ello, este resultado debe preocupar a aquellos investigadores que trabajan en la predicción de estructuras basadas en este modelo, ya que presentará más posibilidades de fracaso en compuestos con polimorfismo estructural. Pero el propio I.D.

Brown (tal como hemos indicado en el capítulo 1) propone, para estos casos, determinar las restricciones estéricas que impiden que se cumplan estas reglas. Nosotros hemos encontrado en los compuestos A_2BX_4 que dichas restricciones se centran en la incompatibilidad de formarse estructuras compactas y simétricas, reflejándose en las relaciones a/c y a/b , con las que hemos parametrizado las “cavidades” encontradas.

CONCLUSIONES

Respecto a la **INESTABILIDAD ESTRUCTURAL**:

Según el estudio estructural realizado a temperatura ambiente, la inestabilidad se produce en aquellos compuestos con empaquetamientos menos compactos, donde se forman “cavidades” demasiado grandes y con morfología anisótropa alrededor de los cationes C-11, visualizados a través de los **Mapas de Suma de Valencia de Enlace**. Comprobamos que la presencia de inestabilidad está estrechamente correlacionada con ciertos parámetros estructurales.

Se observa que sistemáticamente el enlace más corto de la cavidad C-11 es el A-X(2), casi paralelo al eje cristalográfico **a**, consecuentemente más corto, porque los tetraedros aparecen girados en el plano (001), respecto a otros compuestos más estables, sin perder las simetrías del grupo espacial *Pnam*. Así, puede explicarse la dispersión de enlaces que también se detecta alrededor de dicho catión y que da cuenta de la anisotropía de la cavidad. Con el estudio sobre soluciones sólidas descubrimos cómo la rotación del anión depende del tipo de catión.

Sin embargo, al construir una estructura prototipo, encontramos que la anisotropía de las cavidades y el empaquetamiento cristalino se reflejan perfectamente en los cocientes a/b y a/c , más fáciles de cuantificar que los parámetros anteriores, aunque estrechamente correlacionados. Entonces, construimos un **Diagrama de Zonas de Estabilidad**, bien delimitado gracias a las soluciones sólidas, con el que distinguimos que cocientes a/b menores indicaban estructuras más inestables y nos indujo a pronosticar cómo sería la transición según la relación a/c .

Respecto a los **MECANISMOS DE TRANSICIÓN**:

Basados en este origen común, hemos propuesto mecanismos de la misma naturaleza termodinámica y estructural para todos los compuestos, a partir del análisis térmico DSC y del estudio estructural comparativo a distintas temperaturas.

• **Aspectos Termodinámicos:**

Sustituimos los desarrollos en potencias del parámetro de orden por una expresión de la energía libre de Gibbs, basada en el **modelo regular o el de dominios**. Este modelo supone la fase intermedia como una solución sólida entre ambas fases extremas, compatible con el segundo orden que suponemos para la transición. De tal forma, que el “coeficiente de acoplamiento” γ , en el desarrollo, además de indicar cuán parecidas serán ambas fases, hemos comprobado, que está relacionado con el empaquetamiento cristalino (dado por a/c); el carácter más o menos energético de la transición y el intervalo de existencia de la fase intermedia. Así, valores grandes de γ indican mayor empaquetamiento en la fase más simétrica (sulfato de amonio) y a las estructuras menos compactas les correspondería un valor más pequeño de γ (fluorberilato de amonio).

• **Aspectos Estructurales:**

Describimos mecanismos de transición similares en todos los compuestos y los clasificamos de desplazamiento con carácter cooperativo por los siguientes motivos:

1. Se detectó una secuencia de giros de los tetraedros con la temperatura, al tratarlos como cuerpos rígidos, unido a pequeños desplazamientos de los cationes. Al trabajar con soluciones sólidas, pudimos diferenciar entre el sentido de giro, no sólo dependiendo del catión, sino también del tipo de anión. Encontramos que no sólo era importante el tamaño (radio iónico) sino también el valor de sus momentos de inercia.
2. Siempre se observó un incremento de la dispersión de enlaces, mayor en los compuestos con fase inconmensurable. Encontramos que la pérdida de un enlace de coordinación del catión C-11 le proporciona un entorno más simétrico pero la estructura es menos compacta (valores de a/c menores).
3. Después de la transición, las cavidades disminuyen su tamaño y el promedio de enlaces se mantiene, tal como se enuncia en el **Teorema de la Distorsión**.

-
4. Además, el **Mapa de Valencia de Enlace** nos sugirió cuáles debían ser los caminos más cómodos para el desplazamiento de los cationes, que son los principales responsables de la transición, aunque la distribución de los protones incrementa la polarización, y en general, hay movimientos en todas las direcciones.
 5. Se puede explicar la generación de fases inconmensurables con pérdida de periodicidad en el eje **a** y diferente multiplicidad, según se trate del fluorberilato de amonio o del seleniato de potasio, por un reagrupamiento de los tetraedros que sería perfectamente compatible con el **modelo de dominios**.
 6. Aunque no hemos definido ningún tipo de parámetro de orden, que por otra parte, no son necesarios en el modelo termodinámico, sí confirmamos la existencia de “modos blandos”, compatibles con la morfología anisótropa de las cavidades, pero distinguiendo aquéllos compuestos en donde su dinámica se frustra por la existencia de puentes de hidrógeno.

Respecto al comportamiento de la **SAL DE ROCHELLE**:

La determinación de la fase ferroeléctrica de la Sal de Rochelle sin la acción de ningún campo eléctrico, nos ha permitido describir ambas **transiciones** de fase como **de desplazamiento**, en contra de la mayoría de teorías anteriores. También acudimos al análisis del movimiento térmico y a la generación de los **mapas de valencia de enlace**, con lo que constatamos la generalidad de estos procedimientos de cálculo en diferentes tipos estructurales. Pudimos confirmar, incluso cuantificando el valor de la polarización espontánea, el modelo termodinámico propuesto para los compuestos A_2BX_4 , esta vez la fase ferroeléctrica es una fase intermedia solución sólida entre las dos fases paraeléctricas extremas.

APÉNDICES

APÉNDICE 1A

Función de Patterson

La función de Patterson $P(\mathbf{u})$ se define a partir de la integral de convolución de la densidad electrónica, siendo \mathbf{u} un vector de desplazamiento cualquiera:

$$P(\mathbf{u}) = \int_V \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}-\mathbf{u})d\mathbf{r}.$$

No es difícil comprobar que precisamente coincide con la transformada inversa de los factores de estructura al cuadrado $F^2(\mathbf{H})$ que se definen para la densidad electrónica.

$$P(\mathbf{u}) = \text{TF}^{-1}[F^2(\mathbf{H})] = (1/V) \sum_{\mathbf{H}} F^2(\mathbf{H}) \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{u}$$

Como $P(\mathbf{u}) \neq 0$ si \mathbf{u} es un vector interatómico, esta función representará todos los vectores diferencia de una estructura con una amplitud P proporcional a las veces que ocurre y a los pesos atómicos de los átomos involucrados. Además esta función es centrosimétrica y conserva la simetría de la red original (grupo puntual). De su grupo puntual se obtiene el verdadero grupo espacial, reemplazando todos sus elementos de simetría traslacional por los no traslacionales y añadiendo un centro de simetría si no está presente. Cuando hay átomos pesados se pueden distinguir sus vectores interatómicos a los que les corresponden amplitudes P muy intensas. Al localizarlos se puede generar una estructura parcial, de modo que se tendrá un modelo de fases que sirva para encontrar al resto de átomos.

Métodos Directos

Consisten en asignar una fase muy probable $\phi(\mathbf{H})$ a un cierto conjunto de amplitudes de difracción $F(\mathbf{H})$ observadas a través de ecuaciones matemáticas asociadas a métodos probabilísticos. La amplitud y la fase de una onda son cantidades independientes pero ambas están relacionadas con dos propiedades de la función de densidad electrónica:

- Su positividad ($\rho(\mathbf{r}) \geq 0$), históricamente esta condición proporcionó las primeras desigualdades matemáticas entre factores de estructura que informaban sobre las fases, hoy en día tales relaciones no se utilizan pero se comprueban con los métodos probabilísticos.

- Su atomicidad, que permite la utilización de factores de estructura normalizados. Sayre demostró que cuando una estructura está formada por átomos muy parecidos las funciones $\rho(\mathbf{r})$ y $\rho^2(\mathbf{r})$ muestran sus máximos en los mismos puntos.

De la relación que existe entre las amplitudes asociadas a dichas funciones (al desarrollar sus respectivas series de Fourier) se obtiene la famosa ecuación de Sayre, que para amplitudes normalizadas se puede escribir:

$$\mathbf{E}(\mathbf{H}) = \sum_{\mathbf{H}'} \mathbf{E}(\mathbf{H}') \mathbf{E}(\mathbf{H} - \mathbf{H}')$$

En la práctica se obtiene (escribiendo las ecuaciones correspondientes a la parte real e imaginaria) la fórmula de la tangente, la cual se utiliza en los métodos directos para generar fases:

$$\text{tg } \phi(\mathbf{H}) = \frac{\sum_{\mathbf{H}'} \mathbf{E}(\mathbf{H}') \mathbf{E}(\mathbf{H} - \mathbf{H}') \text{sen}(\phi(\mathbf{H}') + \phi(\mathbf{H} - \mathbf{H}'))}{\sum_{\mathbf{H}'} \mathbf{E}(\mathbf{H}') \mathbf{E}(\mathbf{H} - \mathbf{H}') \text{cos}(\phi(\mathbf{H}') + \phi(\mathbf{H} - \mathbf{H}'))}$$

Dicha fórmula no se puede aplicar a priori, ya que en ella intervienen un número infinito de factores de estructura para los que habría que conocer las fases. Por ello, los métodos de resolución utilizan un conjunto de partida de fases, en donde unas definen con un valor concreto el origen de coordenadas y a las restantes se les dan valores arbitrarios. Si definimos como $K_{\mathbf{H}\mathbf{H}'} = E_{\mathbf{H}} E_{\mathbf{H}'} E_{\mathbf{H} - \mathbf{H}'}$, la varianza para que se cumpla la fórmula de la tangente, para cada fase se predetermina su fiabilidad como:

$$\alpha(\mathbf{H})^2 = \left\{ \sum_{\mathbf{H}'} K_{\mathbf{H}\mathbf{H}'} \text{cos}[\phi(\mathbf{H}') + \phi(\mathbf{H} - \mathbf{H}')] \right\}^2 + \left\{ \sum_{\mathbf{H}'} K_{\mathbf{H}\mathbf{H}'} \text{sen}[\phi(\mathbf{H}') + \phi(\mathbf{H} - \mathbf{H}')] \right\}^2,$$

Así, cuanto mayor sea el valor de $E_{\mathbf{H}}$, tendremos fases más probables. Obsérvese que hemos escogido un conjunto de tres fases con índices \mathbf{H} , \mathbf{H}' y $\mathbf{H} - \mathbf{H}'$ tal que: $\mathbf{H} = \mathbf{H}' + (\mathbf{H} - \mathbf{H}')$, partiendo de una función de densidad electrónica cuadrada, si hubiéramos elegido otra de orden n llegaríamos a relaciones similares en donde intervendrían más fases. Aunque los factores de estructura son independientes del sistema de referencia elegido, las fases no lo son, entonces se demuestra que para cualquier n las fases asociadas a:

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}_1) \mathbf{F}(\mathbf{H}_2) \dots \mathbf{F}(\mathbf{H}_n) = \mathbf{F}(\mathbf{H}_1) \mathbf{F}(\mathbf{H}_2) \dots \mathbf{F}(\mathbf{H}_n) \exp[i(\phi_1 + \phi_2 + \dots + \phi_n)],$$

donde $\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \dots + \mathbf{H}_n = 0$, no cambian aunque exista una traslación del origen. Cuando $n=1,2$, estos productos no contienen información sobre las fases, pero a partir de $n \geq 3$ las fases de estos invariantes estructurales, se denominan tripletes, cuartetos, etc. Otro concepto utilizado para la generación de las fases es el del semiinvariante; así como el invariante de estructura es una expresión que relaciona a los factores de estructura y es independiente de cualquier origen de coordenadas, se llaman semiinvariantes a los invariantes para un tipo concreto de origen de coordenadas (por ejemplo, sobre un centro de simetría), entonces, se podría elegir el origen en otro punto. De aquí la necesidad de conocer el grupo espacial, algo, no tan imprescindible en el método de Patterson, no obstante, sus ventajas aparecen cuando no existen átomos pesados (Giacovazzo et al, 1992).

APÉNDICE 1B

El Potencial de Landau y la Energía de Gibbs

La teoría fenomenológica de las transformaciones de fase estructurales de segundo orden, basada en las ideas de Landau y aplicada por primera vez a los cristales ferroeléctricos por Strukov y Levanyuk, 1988a, proporciona la mejor descripción cualitativa y en algunos casos cuantitativa de las anomalías dieléctricas que se observan cerca de la transición de fase. Consiste en la construcción de un *potencial termodinámico* en el que se puede introducir un número de nuevas variables termodinámicas suplementarias, los *parámetro de orden* η .

Su hipótesis fundamental es que los coeficientes del desarrollo son funciones no singulares de la temperatura, esto implica que la transición no afecta a otros grados de libertad que no sean η . Para un sólo parámetro de orden se expresaría como:

$$f(p_0, T, \eta, E=0) = f_0(p_0, T) + A(p_0, T)\eta^2 + B(p_0, T)\eta^4 + \dots,$$

$A(p_0, T)$ y $B(p_0, T)$ son diferentes desarrollos de potencias de $(T-T_0)$. La transición se puede describir de manera que la función f tiene un mínimo para $\eta=0$ en la fase simétrica y para $\eta \neq 0$ en la no simétrica y debe ser invariante con respecto a cualquier transformación del parámetro de orden de la fase simétrica (Landau y Lifshits, 1969).

Su principal defecto es que cuando $T=T_0$ la variación de $f(\eta)$ se hace muy pequeña, de modo que cambios grandes en el parámetro de orden no producen cambios perceptibles en f . En algunos ferroeléctricos, tales fluctuaciones sólo son observables en experimentos de precisión y requieren otro tipo de tratamiento (Toledano y Toledano, 1987).

En particular, si el parámetro de orden se transforma como las componentes de un vector, la transición de fase puede ir acompañada de la polarización espontánea de modo que el desarrollo de la energía libre de Gibbs en potencias de P , no es más que un caso particular de este nuevo desarrollo. Habitualmente, en las *transiciones paraeléctricas-ferroeléctricas*, podemos realizar una expansión de la energía de Gibbs en serie de Taylor de pocos términos en torno a T_0 , justificable porque estamos suponiendo que la fase polar se origina a partir de distorsiones muy pequeñas de la fase no polar:

$$G = G_0 + (\alpha/2)P^2 + (\beta/4)P^4 + (\gamma/6)P^6 + \dots,$$

siendo G_0 una función sólo de la temperatura y sus derivadas. Para ello hemos supuesto: 1º) que los desplazamientos por acción de un campo eléctrico son pequeños y están dirigidos a lo largo de algún eje cristalográfico. 2º) Todas las fuerzas elásticas son nulas y sólo aparecen como una consecuencia de la acción del campo. 3º) Además, asumimos, como resultado experimental, que cuando $G=G_A$ la fase correspondiente no es polar y α depende de la temperatura de la forma: $\alpha=(T-T_0)/C$.

Inmediatamente se deducen las *Ecuaciones de Estado*: para la *entropía*: $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{x,T}$ y el *campo eléctrico* $E = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{x,T}$.

Orden de las transiciones de fase

- Transiciones de fase de segundo orden y anomalías termodinámicas asociadas: Consideremos que $\gamma=0$, entonces, la primera y la segunda derivada de la energía libre de Gibbs respecto a la polarización son: $\alpha P + \beta P^3$ y $\alpha + 3\beta P^2$ respectivamente. La energía de Gibbs es mínima para $P=0$ o $P^2 = -\alpha/\beta$ (dos estados de polarización con signos distintos), cuyas segundas derivadas son α ó -2α , respectivamente. En el primer caso, para que el cristal sea estable, la energía de Gibbs debe tener un mínimo, luego $\alpha > 0$, condición de la fase paraeléctrica en la que $P=0$ para $E=0$. En el segundo caso $\alpha < 0$ proporciona el mínimo y para que exista solución debe ser $\beta > 0$, condiciones de la fase ferroeléctrica en las que $P \neq 0$ cuando $E=0$.

Respecto a las primeras derivadas, si analizamos la dependencia de P respecto de la temperatura, teniendo en cuenta la forma de α anteriormente descrita, su comportamiento es continuo en T_0 , pues $P=0$ si $T > T_0$ y $P^2 = k(T_0 - T)$. Este caso correspondería a lo que denominamos una *transición de segundo orden*. En general, las *transiciones de segundo orden* no van acompañadas en saltos en el volumen, energía o en la entropía, es decir, en las funciones termodinámicas que caracterizan el estado del cuerpo; más bien se mantienen continuas al pasar por el punto de transición.

Las segundas derivadas informan sobre propiedades físicas macroscópicas tales como la susceptibilidad eléctrica $\chi_{x,T}$ o el calor específico $c_{x,P}$:

$$\chi_{x,T}^{-1} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{x,T} \begin{cases} -C \cdot (T - T_0), (T > T_0) \\ 2C \cdot (T - T_0), (T < T_0) \end{cases} \quad c_{x,P} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{x,P} \begin{cases} \text{cte} \cdot (T > T_0) \\ \text{cte} + (C^2 T) / 2\beta \cdot (T < T_0) \end{cases}$$

Observamos cómo las segundas derivadas experimentan cambios discontinuos y se puede advertir la *Ley de Curie-Weiss*, $\epsilon = C_{cw}/(T - T_0)$ y la forma típica de la curva del calor específico en las transiciones de segundo orden también llamada *transición λ* .

- Transiciones de fase de primer orden e histéresis térmica: Si G es mínima para $P=0$ (lo que obliga a que $\alpha > 0$), pero deseamos otro mínimo de la energía de Gibbs en un punto en que $P \neq 0$, debemos considerar el término en γ y que $\beta < 0$. Para que además, el mínimo sea inferior al mínimo en $P=0$, se debe cumplir que $\gamma < (3/16)\beta^2$, es decir, $\gamma > 0$. En ese caso se puede demostrar que $\partial G / \partial P$ posee hasta cinco raíces según la temperatura con las siguientes implicaciones: 1º) la dependencia de la Polarización en $T=T_0$ es de forma discontinua pues a esa temperatura el estado con $P=0$ se hace inestable y pasa a tener un valor finito, 2º) la transición de fase presenta *histéresis térmica* con valor $\Delta T = T_0 - T_0^*$ pues para $T > T_0$ hasta cierta temperatura T_0^* , aparecen nuevos mínimos porque pueden subsistir estados

metaestables con polarización no nula. Tal transición presenta las características fundamentales de un *cambio de fase de primer orden*.

APÉNDICE 1C

Métodos tradicionales de identificación de los modos blandos

Existen siempre efectos inerciales y pérdidas asociadas con los entes polarizables del dieléctrico, pues su desplazamiento no puede seguir instantáneamente a las variaciones del campo eléctrico. Dichas pérdidas se pueden clasificar en dos categorías: 1º) *procesos resonantes* tales como los debidos a desplazamientos elásticos de electrones o iones. 2º) *pérdidas de Debye*, debidas al desplazamiento de los iones de una posición de equilibrio a otra, o a la orientación de un momento dipolar en el campo aplicado. Esto implica que el comportamiento anómalo de la constante dieléctrica con la temperatura, típico en las transiciones paraeléctricas-ferroeléctricas puede ser explicado por las contribuciones de modos de vibración fuertemente dependientes de la temperatura (Blinc y Zecks, 1964). Del análisis de la variación de la constante dieléctrica con la frecuencia puede formalmente determinarse qué tipo de proceso es predominante en un cristal. Sin embargo, las distintas técnicas espectroscópicas serán más o menos favorables en los dos casos. Así, de acuerdo con la forma que tiene el potencial respecto al desplazamiento de las partículas se puede diferenciar entre:

- **Potencial cuasiarmónico:** En el que la amplitud de algún modo de vibración ‘resuena’ al aplicar un campo eléctrico variable. Esta dinámica respondería más bien a *transiciones de desplazamiento* causadas por la ‘congelación’ de dicho fonón (Cochran, 1973). Las técnicas complementarias de *espectroscopía Raman e infrarroja* a temperatura variable son especialmente adecuadas para detectar estos modos, que pueden ser activos, teniendo en cuenta que son *polares* en los *ferroeléctricos propios* pero pueden ser *no polares* en los *ferroeléctricos impropios*. También resultan útiles las técnicas de *propagación ultrasónica y espectroscopía de “scattering” Brillouin*, principalmente para ferroeléctricos en que la transición produce una deformación de la celda y la velocidad de un modo acústico se hace cero en la temperatura de transición.
- **Potencial anarmónico:** Caracterizado por dos mínimos e inestable en el medio, típicamente describe la interacción de los dipolos eléctricos permanentes responsables de las *transiciones orden-desorden* (Willis y Pryor, 1990). También se puede hablar de modos blandos pero ahora las excitaciones colectivas serían *ondas pseudoespín* que aparecen cuando es apreciable el ‘efecto túnel mecanocuántico’ que permite estados accesibles en la barrera de potencial. Las técnicas de *RMN (resonancia magnética nuclear)*, *RQN (resonancia cuadrupolar nuclear)* y *EPR o ESR (resonancia de espín electrónico)* son especialmente válidas en compuestos con puentes de hidrógeno, normalmente deuterados, porque se detecta más claramente la interacción del momento cuadrupolar eléctrico de los núcleos deuterio con el campo electromagnético. Para observar la resonancia del electrón paramagnético habrá que dopar los materiales con iones magnéticos o

bien se obtienen centros paramagnéticos sometiendo a los ferroeléctricos a radiación gamma o X.

APÉNDICE 1D

Demostración del Teorema de la distorsión.

En particular, es muy común examinar los poliedros de coordinación $[AX_n]$ (A=cationes, X=aniones) que se configuran en compuestos en los que se prevé cierta inestabilidad estructural. Consideremos que R es el enlace promedio y s la valencia de enlace promedio, R_{\min} y R_{\max} las distancias máxima y mínima s_{\min} y s_{\max} las correspondientes valencias de enlace. Del primer enunciado, para que R permanezca constante suponemos:

$\Delta R_{\min} = -\Delta R_{\max} = \Delta R > 0$, proporcionando una dispersión de enlaces $2\Delta R = R_{\min} - R_{\max}$, entonces: $R_{\min} = R - \Delta R$ y $R_{\max} = R + \Delta R$. Además las valencias asociadas a estos enlaces serán: $s_{\min} = s + \Delta s_{\min}$, $s_{\max} = s + \Delta s_{\max}$, por tanto, $\Delta s_{\min} > 0$ y $\Delta s_{\max} < 0$. Aplicando diferencias finitas a la ecuación que proporciona el cociente ds_{ij}/dR_{ij} , resulta:

$$\Delta R = [(R + \Delta R)/(s + \Delta s_{\max})] \Delta s_{\max} (1-n) \quad \text{y} \quad -\Delta R = [(R - \Delta R)/(s + \Delta s_{\min})] \Delta s_{\min} (1-n)$$

Sumando ambas ecuaciones:

$$(R + \Delta R) [(\Delta s_{\max}/s)(1 + \Delta s_{\max}/s)] + (R - \Delta R) [(\Delta s_{\min}/s)(1 + \Delta s_{\min}/s)] = 0$$

Si los cuadrados de las relaciones $\Delta s_{\min}/s$ y $\Delta s_{\max}/s$ se desprecian, lo que significa sustituir la curva $R(s)$ por una línea poligonal se obtiene:

$$\Delta s_{\max} + \Delta s_{\min} = -(\Delta R/R) (\Delta s_{\max} - \Delta s_{\min}).$$

Como $\Delta R/R > 0$ y $\Delta s_{\max} - \Delta s_{\min} < 0$, concluimos que debe ser $\Delta s_{\max} + \Delta s_{\min} > 0$. Para generalizar la demostración debemos considerar la variación de cualquier enlace R_j respecto del promedio R , entonces: $R_{\max} - R > R_j - R > R_{\min} - R$ y por la concavidad de la curva $R(s)$: $s_{\min} - s > s_j - s > s_{\max} - s$. Entonces $\sum_j \Delta s_j > \Delta s_{\max} + \Delta s_{\min} > 0$, con lo que queda demostrado el primer enunciado pues: *cualquier dispersión de enlaces en el poliedro de coordinación, $\Delta R = R_{\min} - R_{\max}$ siempre implica una aumento de la suma $\sum_j s_j > vs$ ($v = \text{número de coordinación}$).*

APÉNDICE 2A

Funciones analíticas normalmente empleadas para describir el perfil de un patrón de difracción.

Siendo $x=(2\theta-2\theta_0)$, I_0 =máxima intensidad de la línea corregida del fondo y $2w$ =FWHM la anchura a media altura. Cuando las anchuras de las líneas cambian suavemente con d^* (normalmente ocurre en las geometrías de ángulos dispersivos:

$$(FWHM)^2=U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg} \theta + W$$

U, V y W son parámetros ajustables en cualquier programa que describa el perfil.

$$L(x)=I_0 \frac{W^2}{W^2 + x^2}$$

Función Lorentziana: Normalmente modeliza la dispersión de la longitud de onda de la radiación incidente que es mayor a ángulos grandes. También el efecto del tamaño de los dominios y las distorsiones microestructurales muy asimétricas, responden a un comportamiento más bien Lorentziano.

$$G(x)=I_0 \exp\left(\frac{-x^2}{\pi W^2}\right)$$

Función Gaussiana: Típica para modelizar la dispersión de la radiación por culpa del efecto de las rendijas. También puede modelizar distorsiones microestructurales más simétricas.

Es común combinar ambas funciones para describir la forma de las líneas aisladas o el perfil completo:

$$P^{VII}(x)=I_0 \frac{1}{\left[1 + x^2 \left(2^{1/m} - 1\right) / W^2\right]^m}$$

Función de Pearson VII: Cuando $m=1$ se reduce a una Lorentziana y cuando $m=\infty$ a una Gaussiana. Es fácil de calcular y se utiliza para descomposición del difractograma.

$$V(x)=L(x)*G(x)$$

Función de Voigt: Es la función de convolución entre una Gaussiana y una Lorentziana, difícil de computar, se utiliza para modelizar picos individuales.

$$pV(x)=I_0[\eta L(x)-(1-\eta)G(x)]$$

Función de pseudoVoigt: Es una combinación lineal entre una función Gaussiana y una Lorentziana, muy simple de calcular para modelizar patrones completos de difracción. Normalmente se considera una única anchura w ($w_G=w_L$)

APÉNDICE 2B

**Factores que afectan a la exactitud del modelo estructural:
errores estadísticos y errores sistemáticos.**

- Relación señal ruido.
- Número de líneas independientes N_{eff} , siempre $N_{\text{eff}} < N_{\text{Tot}}$ (número total de reflexiones).
- Número de parámetros independientes que afectan a las intensidades N_i , cuando no se conoce información estructural suele ser $N_i = N_{\text{atmos}}$ (número de átomos).
- Grado de solapamiento, que indica la resolución de la separación entre dos líneas consecutivas. Muchas veces es indicativo conocer el porcentaje de reflexiones independientes.

Se definen los siguientes índices para evaluar los errores estadísticos y sistemáticos:

- Índice de resolución: $r = N_{\text{eff}}/N_i$, $r > 5-8$ para difracción de polvo, donde, para una sola fase: $N_{\text{eff}} = \sum_k^{N_{\text{Tot}}} \frac{1}{1 + N_k}$, siendo N_k el número de reflexiones k' en la vecindad de la reflexión k , que verifican la fórmula: $2\theta_k - p \cdot \text{FWHM} \leq 2\theta_{k'} \leq 2\theta_k + \text{FWHM}$, siendo $p=1$ (bajo el punto de vista pesimista), $p=0,5$ (punto de vista ecléctico) y $p=0,25$ (punto de vista optimista).

- Desviación: $D = 2 \sum_i \{y_i(\text{obs}) \ln [(y_i(\text{obs})/y_i(\text{calc})) - [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]]\}$

- Estadística Durbin-Watson: $d_{\text{DW}} = \frac{\sum_{n=2}^N (w_i \Delta y_i - w_{i-1} \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{n=2}^N (w_i \Delta y_i)^2}$,

$y_i = y_{\text{obs}}(X_i) - y_{\text{calc}}(X_i)$ y w_i es el peso asignado a cada intensidad. Sirve para comprobar serias correlaciones entre pasos adyacentes, Hill y Flack (1987) propusieron como valor ideal 2,0.

Cuando no hay errores sistemáticos y los errores estadísticos no dominan sobre los residuos, los mínimos cuadrados ajustan bien los parámetros estructurales y las desviaciones estándar son una medida de la precisión y de la exactitud del modelo. La descripción del perfil no afecta a las posiciones atómicas.

En el caso de fuerte solapamiento y complejidad estructural, los errores sistemáticos son grandes en la descripción del perfil, los errores estadísticos dominan sobre los residuos y la desviación estándar no es una medida de la exactitud del modelo estructural. Habrá que aumentar los tiempos de contaje, entonces, será importante la elección de la forma del perfil.

APÉNDICE 2C

**Rutina para el calculo de los mapas de valencia de enlace: VALMAP
(González-Platas y González-Silgo, 1997)**

- Definición de variables:

- enteros: $is(m) = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix}_m$, $natom=n$, $nsym=m$.

- reales: $ts(m,3)=[t_1 t_2 t_3]_m$, $cell(3)=[abc]$, $ratm(n,3)=[xyz]_n$, $ratmt(nxm,3)=[xyz]_{nxm}$, $rpunt(3)=[xyz]$,
 $rfin(3)=[xyz]$

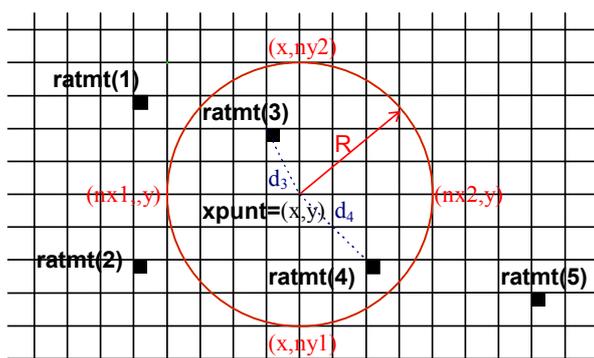


Figura A2. Esquema en dos dimensiones de la rejilla y de las variables empleadas en la rutina.

- Lectura de fichero de entrada:

Celdilla: $cell()$
 Número de simetrías: $nsym$
 Simetrías: is , ts
 Radio de acción: R
 Rejilla: $rmax$, $rmin$, $rdiv$, $r=x,y,z$
 Número de átomos: $natom$
 Coordenadas atómicas: $ratom()$, $r=x,y,z$
 Tipo de estudio tipo: 1 (cationes monoatómicos) o 2 (iones amonio)

- Comprobación de dimensiones: ¿ $n > nsym$, $natom$, $n \times m > natom \times nsym$?

• Definición del incremento de la malla: $rinc = \frac{rmax - rmin}{idiv}$, $r=x,y,z$

- Generación de todas las coordenadas atómicas por simetrías:

```
Para m=1,nsym
  para n=1,natom
    ratomt(n x m)=is(m).ratm(n)+ts(n)
  fin
Fin
```

- Apertura del fichero de salida: $rpunt(x,y,z)$, suma

- Extensión en el espacio:

```
Para r=rmin hasta rmax
  rpunt=r+rinc
  nr1=rpunto-R/cell, nr2=rpunto+R/cell
  para Δr=nr1 hasta nr2
    rfin=ratomt(n)+ Δr
    d=dist(rpunt,rfin)
    si tipo=0 (Puentes de Hidrógeno) => suma=suma+función1()
    si no (Se recoge el valor de Ri) => suma=suma+función2()
  fin
Fin
```

APÉNDICE 3A

Resultados del refinamiento de las celdillas del sulfato de amonio y potasio y soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$ a distintas temperaturas.

(Resumen de las salidas del programa CELREF)

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DE SULFATO DE AMONIO A TEMPERATURAS DISTINTAS					
FICH=A2SO43	FICH=A2SO44	FICH=A2SO45	FICH=A2SO46	FICH=A2SO47	FICH=A2SO48
T=20C(293K)	T=-30C(243K)	T=-40C(233K)	T=-45C(228K)	T=-50C(223K)	T=-55C(218K)
N.O.=17	N.O.=20	N.O.=21	N.O.=20	N.O.=21	N.O.=20
a=7.798(5)	a=7.786(2)	a=7.764(3)	a=7.764(3)	a=7.761(2)	a=7.838(4)
b=10.688(7)	b=10.652(4)	b=10.629(4)	b=10.626(5)	b=10.622(3)	b=10.599(6)
c=6.008(4)	c=5.998(2)	c=5.985(2)	c=5.984(2)	c=5.982(2)	c=5.967(3)
V= 500.7	V=497.5	V=493.9	V=493.8	V=493.1	V=495.7
CHI=0.1442	CHI=0.1872	CHI=2015	CHI=0.2009	CHI=0.1530	CHI=0.2767
R=0.0005	R=0.0006	R=0.0007	R=0.0007	R=0.0005	R=0.0009

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DE SULFATO DE POTASIO Y AMONIO (X=1,78) A TEMPERATURAS DISTINTAS

FICH=AK2SO41	FICH=AK2SO43	FICH=AK2SO45	FICH=AK2SO47	FICH=AK2SO48
T=20C(293K)	T=-30C(243K)	T=-50C(223K)	T=-65C(208K)	T=-80C(193K)
N.O.=23	N.O.=23	N.O.=21	N.O.=27	N.O.=24
a=7.775(2)	a=7.761(2)	a=7.756(3)	a=7.750(3)	a=7.787(5)
b=10.558(6)	b=10.539(4)	b=10.538(7)	b=10.548(5)	b=10.519(8)
c=5.966(3)	c=5.957(3)	c=5.957(3)	c=5.948(3)	c=5.939(3)
V=489.6	V=487.1	V=486.6	V=485.9	V=486.1
CHI=0.2805	CHI=0.2790	CHI=0.3249	CHI=0.3880	CHI=0.4909
R= 0.0008	R=0.0008	R=0.0009	R=0.0010	R=0.0013

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DE SULFATO DE POTASIO Y AMONIO (X=0.14) A TEMPERATURAS DISTINTAS

FICH=AK3SO41	FICH=AK3SO43	FICH=AK3SO45	FICH=AK3SO47
T=20C(293K)	T=-30C(243K)	T=-60C(233K)	T=-80C(228K)
N.O.=28	N.O.=28	N.O.=25	N.O.=31
a=7.517(2)	a=7.506(3)	a=7.496(3)	a=7.487(3)
b=10.093(4)	b=10.073(4)	b=10.065(4)	b=10.055(5)
c=5.789(2)	c=5.781(3)	c=5.779(3)	c=5.777(3)
V=439.0	V=436.5	V=435.5	V=433.9
CHI=0.3399	CHI=0.3353	CHI=0.3101	CHI=0.3844
R=0.0009	R=0.0009	R=0.0009	R=0.0010

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DEL SULFATO DE POTASIO A TEMPERATURAS DISTINTAS

FICH=K2SO41	FICH=K2SO42	FICH=K2SO43	FICH=K2SO44
T=20C(293K)	T=-40C(233K)	T=-58C(215K)	T=-118C(155K)
N.O.=25	N.O.=25	N.O.=25	N.O.=26
a=7.468(3)	a=7.452(3)	a=7.447(3)	a=7.431(3)
b=10.060(3)	b=10.041(3)	b=10.027(4)	b=10.009(3)
c=5.764(3)	c=5.751(3)	c=5.745(3)	c=5.733(2)
V=433.0	V=430.3	V=429.0	V=426.4
CHI=0.2773	CHI=0.3440	CHI=0.2676	CHI=0.2639
R=0.0008	R=0.0010	R=0.0008	R=0.0008

APÉNDICE 3B

Datos cristalográficos y de refinamiento del sulfato de amonio a -41,5°C

(salida del programa SHELXL93)

Identification code	cris21
Empirical formula	H8 N2 O4 S
Formula weight	132.14
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71069 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnam
Unit cell dimensions	a = 7.733(2) Å b = 10.588(3) Å c = 5.992(4) Å
Volume	490.6(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.789 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.576 mm ⁻¹
F(000)	280
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.2 mm
Theta range for data collection	3.26 to 29.92 deg.
Index ranges	0<=h<=10, 0<=k<=14, 0<=l<=8
Reflections collected	778
Independent reflections	778 [R(int) = 0.0000]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	728 / 0 / 61
Goodness-of-fit on F ²	0.820
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0813
R indices (all data)	R1 = 0.0480, wR2 = 0.1499
Extinction coefficient	0.130(14)
Largest diff. peak and hole	0.465 and -0.412 e.Å ⁻³

APÉNDICE 3C

Factores térmicos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e isotrópicos U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de las soluciones sólidas $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4$.

(salidas del programa SHELXL93)

$x=1.8$

	25°C						-40.5°C						-89.5°C					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	19(1)	21(1)	22(1)	0	0	-1(1)	11(1)	19(1)	29(1)	0	0	0(1)	12(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
O(1)	51(1)	50(1)	33(1)	-12(1)	9(1)	10(1)	34(1)	46(1)	30(1)	-15(1)	8(1)	7(1)	30(1)	24(1)	22(1)	-7(1)	-2(1)	2(1)
O(2)	22(1)	78(1)	62(1)	0	0	-15(1)	13(1)	65(1)	52(1)	0	0	-12(1)	13(1)	40(1)	36(1)	-2(1)	0(1)	-7(1)
O(3)	54(1)	22(1)	52(1)	0	0	-5(1)	33(1)	21(1)	45(1)	0	0	-3(1)	24(3)	15(1)	23(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
O(4)													29(1)	24(1)	17(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
K(1)	24(1)	26(1)	27(1)	0	0	1(1)	14(1)	24(1)	21(1)	0	0	0(1)	16(3)	18(2)	16(3)	1(1)	0(1)	-1(1)
N(1)	24(1)	26(1)	27(1)	0	0	1(1)	14(1)	24(1)	21(1)	0	0	0(1)	16(3)	18(2)	16(3)	1(1)	0(1)	-1(1)
K(2)	26(1)	29(1)	30(1)	0	0	-1(1)	16(1)	25(1)	23(1)	0	0	-1(1)	15(2)	19(2)	18(2)	0	0	1(1)
N(2)	26(1)	29(1)	30(1)	0	0	-1(1)	16(1)	25(1)	23(1)	0	0	-1(1)	15(3)	19(2)	18(3)	0	0	1(1)

U_{eq}	25°C	-41.5°C	-100°C
H(1)	135(14)	74(11)	28(8)
H(2)	61(9)	67(14)	168(37)
H(3)	81(13)	75(15)	28(8)
H(4)			54(11)
H(5)	76(8)	60(9)	608(13)
H(6)	52(10)	29(9)	30(9)
H(7)	98(15)	47(10)	25(7)
H(8)			50(13)

$x=0.1$

	25°C						-38.7°C						-98.5°C					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	12(1)	20(1)	13(1)	0	0	-1(1)	9(1)	18(1)	10(1)	0	0	0(1)	9(1)	10(1)	14(1)	0	0	0(1)
O(1)	33(1)	33(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	7(1)	26(1)	29(1)	15(1)	-5(1)	4(1)	5(1)	32(2)	36(2)	22(2)	-14(1)	7(1)	7(1)
O(2)	12(1)	45(1)	39(1)	0	0	-5(1)	9(1)	39(1)	32(1)	0	0	-4(1)	11(2)	48(3)	47(3)	0	0	-13(2)
O(3)	24(1)	21(1)	30(1)	0	0	-5(1)	21(1)	20(1)	23(1)	0	0	-4(1)	36(3)	9(2)	40(3)	0	0	0(2)
K(1)	19(1)	31(1)	20(1)	0	0	1(1)	16(1)	27(1)	15(1)	0	0	1(1)	69(3)	68(2)	70(3)	0	0	-1(2)
K(2)	15(1)	26(1)	21(1)	0	0	0(1)	12(1)	23(1)	16(1)	0	0	0(1)	73(2)	70(2)	78(2)	0	0	-1(2)
N(1)	19(1)	31(1)	20(1)	0	0	1(1)	16(1)	27(1)	15(1)	0	0	1(1)	69(3)	68(2)	70(3)	0	0	-1(2)

APÉNDICE 3D

Movimiento rígido en otros sulfatos

(salida del programa EKRT)

- Momentos de Inercia ($\times 10^{-40} \text{gcm}^2$) y cosenos directores del sulfato de amonio y otros sulfatos $T=25^\circ\text{C}$.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25°C^1	-41.5°C	-100°C^1
Eje 1	92.97(0.73,-0.68,0.0)	92.99(0.80,-0.59,0.0)	94.19(0.75,0.27,-0.59)
Eje 2	91.05(0.68,0.73,0.0)	91.25(0.59,0.80,0.0)	92.43(-0.53,0.77,-0.33)
Eje 3	90.97(0,0,1)	90.64(0,0,1)	91.69(0.36,0.57,0.73)
Otros sulfatos	K_2SO_4^2	Rb_2SO_4^3	Cs_2SO_4^3
Eje 1	92.48(0.75,-0.65,0.0)	93.26(-0.57,0.81,0.0)	93.13(-0.38,0.92,0.0)
Eje 2	91.98(0.65,0.75,0.0)	92.71(0,0,1)	92.75(0,0,1)
Eje 3	91.80(0,0,1)	92.53(0.81,0.57,0.0)	92.35(0.92,0.38,0.0)

- Tensor de libración (Å) y cosenos directores del sulfato de amonio y otros sulfatos $T=25^\circ\text{C}$.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25°C^1	-41.5°C	-100°C^1
	7.3(0.99,0.01,0)	7.7(0.96,0.26,0.0)	6.8(0.93,0.25,-0.23)
	6.9(-0.01,0.99,0)	6.5(-0.26,0.96,0.0)	4.4(-0.31,0.91,-23.8)
	5.6(0,0,1)	7.5(0,0,1)	3.4(0.15,0.29,0.94)
Otros sulfatos	K_2SO_4^2	Rb_2SO_4^3	Cs_2SO_4^3
	5.4(0.92,0.38,0.0)	5.9(1,0,0)	5.9(1,0,0)
	4.2(-0.38,0.92,0.0)	4.6(0,1,0)	5.2(0,1,0)
	3.6(0,0,1)	4.7(0,0,1)	4.6(0,0,1)

¹ Schlemper y Hamilton (1966) ²McGinnety (1972) ³Weber (1986).

APÉNDICE 4A

**Resultados del refinamiento de las celdillas de las soluciones sólidas
(NH₄)₂(SO₄)_x(BeF₄)_{1-x}**

(Resumen de las salidas del programa CELREF)

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DEL TETRAFLUORBERILATO DE AMONIO (FASES PARAELECTRICA E INCONMENSURABLE)

T=20C(293K)	T=-90C(183K)	T=-95C(178K)	T=-100C(173K)	T=-110C(163K)
N.O.=29	N.O.=22	N.O.=24	N.O.=25	N.O.=26
a=7.650(4)	a=7.586(5)	a=7.582(4)	a=7.583(4)	a=7.576(4)
b=10.457(5)	b=10.495(6)	b=10.498(5)	b=10.497(5)	b=10.503(4)
c=5.932(4)	c=5.925(4)	c=5.921(4)	c=5.922(4)	c=5.919(4)
V= 474.5	V=471.7	V=471.3	V=471.4	V=471.0
CHI=0.3992	CHI=0.4162	CHI=0.3780	CHI=0.4174	CHI=0.3802
R=0.0011	R=0.0012	R=0.0010	R=0.0012	R=0.0011

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DEL TETRAFLUORBERILATO Y SULFATO DE AMONIO (X=0.07) A TEMPERATURAS DISTINTAS

T=20C(293K)	T=-30C(243K)	T=-38C(235K)	T=-45C(228K)	T=-85C(188K)	T=-95C(178K)
N.O.=29	N.O.=24	N.O.=26	N.O.=26	N.O.=27	N.O.=27
a= 7.668(3)	a= 7.635(3)	a= 7.630(3)	a= 7.628(3)	a= 7.603(4)	a= 7.599(4)
b=10.476(4)	b=10.483(5)	b=10.490(4)	b=10.490(5)	b=10.489(5)	b=10.488(6)
c= 5.941(2)	c= 5.936(3)	c= 5.933(3)	c= 5.932(3)	c=5.930(4)	c= 5.926(4)
V= 478.4	V= 475.1	V= 475.0	V= 474.7	V= 472.9	V= 472.3
CHI=0.2974	CHI=0.3157	CHI=0.3069	CHI=0.3687	CHI=0.3966	CHI=0.4315
R=0.0008	R=0.0009	R=0.0009	R=0.0010	R=0.0010	R=0.0012

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DEL TETRAFLUORBERILATO Y SULFATO DE AMONIO (X=0.34) A TEMPERATURAS DISTINTAS

T=20C(293K)	T=-30C(243K)	T=-38C(235K)	T=-45C(228K)	T=-110C(163K)
N.O.=24	N.O.=25	N.O.=24	N.O.=24	N.O.=24
a= 7.679(4)	a= 7.652(4)	a= 7.648(4)	a= 7.643(4)	a= 7.613(6)
b=10.529(5)	b=10.525(5)	b=10.529(5)	b=10.527(6)	b=10.527(7)
c= 5.946(4)	c= 5.945(4)	c= 5.943(3)	c= 5.94(4)	c= 5.932(5)
V= 480.8	V= 478.8	V= 478.6	V= 478.0	V= 475.4
CHI=0.3843	CHI=0.3885	CHI=0.3541	CHI=0.4188	CHI=0.5215
R=0.0011	R=0.0011	R=0.0010	R=0.0012	R=0.0015

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DEL TETRAFLUORBERILATO Y SULFATO DE AMONIO (X=0.5) A TEMPERATURAS DISTINTAS

T=20C(293K)	T=-30C(243K)	T=-45C(228K)	T=-75C(198K)	T=-85C(188K)	T=-95C(178K)
N.O.=33	N.O.=30	N.O.=30	N.O.=32	N.O.=32	N.O.=34
a= 7.722(3)	a= 7.735(3)	a= 7.708(3)	a= 7.704(3)	a= 7.698(3)	a= 7.693(4)
b=10.586(4)	b=10.584(4)	b=10.566(4)	b=10.564(3)	b=10.563(3)	b=10.562(4)
c= 5.970(2)	c= 5.967(3)	c= 5.957(2)	c= 5.957(2)	c= 5.952(2)	c= 5.946(3)
V= 488.1	V= 488.6	V=485.2	V=484.9	V= 484.1	V=483.1
CHI=0.3909	CHI=0.3923	CHI=0.3011	CHI=0.3396	CHI=0.3376	CHI=0.4591
R=0.0010	R=0.0010	R=0.0008	R=0.0009	R=0.0009	R=0.0012

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DEL TETRAFLUORBERILATO Y SULFATO DE AMONIO (X=0.63) A TEMPERATURAS DISTINTAS

T=20C(293K)	T=-50C(223K)	T=-60C(213K)	T=-70C(203K)	T=-80C(193K)	T=-90C(183K)
N.O.=31	N.O.=28	N.O.=25	N.O.=29	N.O.=31	N.O.=24
a= 7.724(4)	a= 7.723(6)	a= 7.7541(6)	a= 7.791(5)	a= 7.789(5)	a= 7.778(7)
b=10.589(4)	b=10.581(5)	b=10.551(6)	b=10.548(5)	b=10.545(5)	b=10.535(6)
c=5.970(2)	c= 5.966(3)	c= 5.951(3)	c= 5.948(3)	c= 5.947(3)	c= 5.948(4)
V=488.3	V= 487.6	V=486.9	V=488.8	V=488.5	V=487.4
CHI=0.4008	CHI=0.5089	CHI=0.5338	CHI=0.4736	CHI=0.5342	CHI=0.5472
R=0.0010	R=0.0013	R=0.0014	R=0.0012	R=0.0014	R=0.0015

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DEL TETRAFLUORBERILATO Y SULFATO DE AMONIO (X=0,75) A TEMPERATURAS DISTINTAS

T=20C(293K)	T=-50C(223K)	T=-65C(208K)	T=-70C(203K)	T=-80C(193K)
N.O.=36	N.O.=34	N.O.=37	N.O.=36	N.O.=37
a= 7.726(3)	a= 7.724(3)	a= 7.816(4)	a= 7.817(4)	a= 7.811(4)
b=10.599(3)	b=10.588(4)	b=10.567(4)	b=10.564(5)	b=10.559(4)
c= 5.970(2)	c= 5.966(3)	c= 5.949(3)	c= 5.949(3)	c= 5.948(3)
V=488.9	V=488.0	V=491.4	V=491.3	V=490.6
CHI=0.3490	CHI=0.4133	CHI=0.4747	CHI=0.4683	CHI=0.4332
R=0.0009	R=0.0010	R=0.0012	R=0.0012	R=0.0011

APÉNDICE 4B

**Datos cristalográficos y de refinamiento del tetrafluorberilato de amonio
en las fases paraeléctrica y ferroeléctrica**

(salida del programa SHELXL93)

Identification code	ML26	ML49
Temperature	293(2) K	136.5(2) K
Wavelength	0.71069 Å	0.71069 Å
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	Pnam	Pna2 ₁
Unit cell dimensions	a = 7.641(2) Å b = 10.425(3) Å c = 5.920(2) Å	a = 15.125(3) Å b = 10.469(3) Å c = 5.898(2) Å
Volume	471.6(4) Å ³	933.9(7) Å ³
Z	4	8
Density (calculated)	1.706 Mg/m ³	1.772 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.215 mm ⁻¹	0.218 mm ⁻¹
F(000)	280	280
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.2 mm	0.1 x 0.1 x 0.2 mm
Theta range for data collection	2 to 30°	2 to 30°
Reflexiones:		
Index ranges	0 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 8	0 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 8
Reflections collected	601	1317
Independent reflections	601 [R(int) = 0.0000]	1317 [R(int) = 0.0000]
Refinement method:		
Data / restraints / parameters	551 / 0 / 63	1267 / 0 / 191
Goodness-of-fit on F ²	0.820	0.920
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.120	R1 = 0.0330, wR2 = 0.115
Extinction coefficient	0.032(10)	0.031(5)
Largest diff. peak and hole	0.250 and -0.260 e.Å ⁻³	0.263 and -0.360 e.Å ⁻³

APÉNDICE 4C

Factores térmicos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e isotrópicos U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de los cristales mixtos $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_x(\text{BeF}_4)_{1-x}$

(salidas del programa SHELXL93)

x=0.75; T=293K

x=0.61; T=293K

x=0.61 T=173K

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	21(1)	17(1)	16(1)	0	0	2(1)	18(1)	19(1)	19(1)	0	0	-2(1)	12(1)	10(1)	10(1)	0	0	-0(1)
O(1)	8(1)	88(2)	67(2)	0	0	-2(1)	47(1)	56(1)	29(1)	13(1)	-6(1)	10(1)	09(1)	84(2)	47(2)	0	0	-1(1)
O(2)	39(1)	18(1)	50(1)	0	0	-1(1)	15(1)	93(2)	64(2)	0	0	-9(1)	63(1)	17(2)	45(2)	0	0	-6(1)
O(3)	38(1)	52(1)	27(1)	1(1)	-6(1)	16(1)	61(2)	24(1)	54(1)	0	0	-8(1)	49(2)	57(1)	24(1)	11	-8	8(1)
Be	14(1)	3(1)	21(1)	0	0	6(1)	41(3)	41(3)	5(2)	0	0	21(3)	32(5)	61(3)	13(3)	0	0	4
F(1)	68(2)	89(2)	50(2)	0	0	-6(2)	57(2)	60(1)	32(1)	14(1)	-6(1)	10(1)	28(2)	27(2)	40(2)	0	0	-9(1)
F(2)	6(2)	34(1)	62(2)	0	0	-7(2)	45(2)	84(3)	55(2)	0	0	-25(2)	14(2)	15(2)	43(2)	0	0	4(1)
F(3)	75(1)	70(1)	38(1)	31(1)	0	-8(1)	56(2)	28(2)	57(2)	0	0	0(1)	18(1)	39(1)	15(1)	11	1	10(1)
N(1)	34(1)	36(1)	26(1)	0	0	-1(1)	30(1)	35(1)	25(1)	0	0	0(1)	19(1)	22(1)	16(1)	0	0	-0(1)
N(2)	36(1)	31(1)	28(1)	0	0	-3(1)	32(1)	30(1)	29(1)	0	0	2(1)	32(1)	30(1)	29(1)	0	0	2(1)

U_{eq}	x=0,75; T=293K	x=0,61; T=293K	x=0,61 T=173K
H(1)	100(5)	88(6)	77(8)
H(2)	100(5)	88(6)	77(8)
H(3)	100(5)	88(6)	77(8)
H(5)	126(6)	113(6)	77(8)
H(6)	126(6)	113(6)	77(8)
H(7)	126(6)	113(6)	77(8)

Factores térmicos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e isotrópicos U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de los cristales mixtos $(\text{NH}_4)_x\text{Ti}_{2-x}\text{BeF}_4$

(salidas del programa SHELXL93)

x=2; T=293K

x=1.84; T=293K

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Be	25(13)	6(9)	10(23)	0	0	-10(14)	13(7)	23(4)	15(12)	0	0	17(5)
F(1)	27(9)	52(7)	23(14)	-17(9)	-20(8)	8(6)	36(3)	27(2)	36(7)	-7(3)	9(4)	4(2)
F(2)	23(11)	29(10)	46(24)	0	0	-8(9)	19(3)	10(2)	22(8)	0	0	2(2)
F(3)	32(9)	10(7)	41(14)	0	0	5(8)	32(4)	24(2)	28(7)	0	0	12(2)
Tl(1)	7(1)	21(1)	26(1)	0	0	2(1)	15(1)	15(1)	29(1)	0	0	2(1)
Tl(2)	2(1)	14(1)	23(1)	0	0	1(1)	11(1)	5(1)	32(1)	0	0	1(1)
N(1)							15(1)	15(1)	29(1)	0	0	2(1)
N(2)							11(1)	5(1)	32(1)	0	0	1(1)

APÉNDICE 5A

**Resultados del refinamiento de las celdillas del seleniato de potasio
y de soluciones sólidas $K_x(NH_4)_{2-x}SeO_4$ a distintas temperaturas.**

(Resumen de las salidas del programa CELREF)

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DE SELENIATO DE POTASIO A TEMPERATURAS DISTINTAS

FICH=KSE1	FICH=KSE2	FICH=KSE3	FICH=KSE4	FICH=KSE5	FICH=KSE6	FICH=KSE7
T=20C(293K)	T=-20C(253K)	T=-40C(233K)	T=-60C(213K)	T=-138C(135K)	T=-148C(125K)	T=-188C(95K)
N.O.=28	N.O.=29	N.O.=25	N.O.=26	N.O.=25	N.O.=26	N.O.=25
a=7.648(3)	a=7.631(3)	a=7.727(3)	a=7.624(3)	a=7.602(2)	a=7.602(2)	a=7.588(2)
b=10.463(3)	b=10.441(4)	b=10.424(4)	b=10.422(4)	b=10.391(4)	b=10.380(4)	b=10.376(3)
c=5.997(2)	c=5.993(4)	c=5.983(3)	c=5.984(3)	c=5.964(3)	c=5.968(3)	c=5.973(3)
V= 479.9	V=477.4	V=475.7	V=476.6	V=471.1	V=470.9	V=470.3
CHI=0.2161	CHI=0.3159	CHI=0.2742	CHI=0.2881	CHI=0.2737	CHI=0.2836	CHI=0.2328
R=0.0006	R=0.0009	R=0.0008	R=0.0008	R=0.0008	R=0.0008	R=0.0007

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DE $K_{1.9}(NH_4)_{0.1}SeO_4$ A TEMPERATURAS DISTINTAS

FICH=AKSE191	FICH=AKSE192	FICH=AKSE193	FICH=AKSE194	FICH=AKSE195	FICH=AKSE196
T=20C(293K)	T=-30C(243K)	T=-60C(213K)	T=-140C(133K)	T=-160C(113K)	T=-180C(935K)
N.O.=22	N.O.=22	N.O.=22	N.O.=22	N.O.=24	N.O.=22
a=7.647(3)	a=7.638(3)	a=7.631(3)	a=7.621(3)	a=7.615(2)	a=7.610(2)
b=10.446(3)	b=10.432(4)	b=10.424(4)	b=10.394(4)	b=10.375(4)	b=10.369(4)
c=5.985(2)	c=5.980(3)	c=5.974(2)	c=5.988(3)	c=5.991(3)	c=5.991(3)
V= 478.1	V=476.5	V=475.3	V=474.3	V=473.3	V=472.7
CHI=0.1574	CHI=0.2056	CHI=0.1871	CHI=0.3062	CHI=0.3235	CHI=0.2928
R=0.0004	R=0.0005	R=0.0005	R=0.0008	R=0.0008	R=0.0007

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DE $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SeO_4$ A TEMPERATURAS DISTINTAS

FICH=AKSE1	FICH=AKSE2	FICH=AKSE3	FICH=AKSE4	FICH=AKSE5
T=20C(293K)	T=-20C(253K)	T=-40C(233K)	T=-60C(213K)	T=-148C(125K)
N.O.=30	N.O.=30	N.O.=30	N.O.=32	N.O.=27
a=7.704(3)	a=7.692(3)	a=7.693(3)	a=7.682(4)	a=7.651(3)
b=10.497(4)	b=10.479(2)	b=10.480(3)	b=10.4601(4)	b=10.4100(4)
c=5.991(3)	c=5.977(2)	c=5.975(2)	c=5.972(3)	c=5.981(3)
V= 484.5	V=481.8	V=481.7	V=479.8	V=476.4
CHI=0.3652	CHI=0.2150	CHI=0.25382	CHI=0.3629	CHI=0.2786
R=0.0008	R=0.0006	R=0.0007	R=0.0008	R=0.0010

DIFRACTOGRAMAS DE POLVO DE $K_{1.4}(NH_4)_{0.6}SeO_4$ A TEMPERATURAS DISTINTAS

FICH=AKSE141	FICH=AKSE142	FICH=AKSE143	FICH=AKSE144	FICH=AKSE145	FICH=AKSE146	FICH=AKSE147
T=20C(293K)	T=-20C(253K)	T=-40C(233K)	T=-60C(213K)	T=-140C(133K)	T=-160C(113K)	T=-180C(93K)
N.O.=39	N.O.=39	N.O.=39	N.O.=22	N.O.=22	N.O.=24	N.O.=22
a=7.741(3)	a=7.729(3)	a=7.724(3)	a=7.631(3)	a=7.621(2)	a=7.615(2)	a=7.610(2)
b=10.495(4)	b=10.482(4)	b=10.471(4)	b=10.424(4)	b=10.394(4)	b=10.3750(4)	b=10.369(4)
c=5.973(2)	c=5.959(3)	c=5.954(3)	c=5.975(2)	c=5.988(3)	c=5.990(3)	c=5.991(3)
V= 485.3	V=482.8	V=481.6	V=475.3	V=474.3	V=473.3	V=472.7
CHI=0.3785	CHI=0.4058	CHI=0.4086	CHI=0.1871	CHI=0.3062	CHI=0.326	CHI=0.2928
R=0.0007	R=0.0008	R=0.0008	R=0.0005	R=0.0008	R=0.0008	R=0.0007

APÉNDICE 5B

Factores térmicos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e isotrópicos U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de las soluciones sólidas $K_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SeO}_4$.

(salidas del programa SHELXL93)

x=2

	293K						233K						203.5K					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se	10(1)	9(1)	8(1)	-0(1)	0	0	6(1)	3(1)	6(1)	-0(1)	0	0	9(1)	2(1)	5(1)	0(1)	0	0
O(1)	44(2)	42(2)	15(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	34(1)	25(1)	14(1)	13(1)	-9(1)	-0(1)	35(1)	24(1)	12(1)	0(1)	-10(1)	11(1)
O(2)	9(2)	51(3)	59(3)	-5(1)	0	0	5(2)	39(3)	45(3)	-5(2)	0	0	6(1)	31(2)	41(2)	-2(1)	0	0
O(3)	32(2)	15(2)	42(3)	-14(1)	0	0	23(2)	8(2)	31(2)	-11(1)	0	0	23(1)	5(1)	32(2)	-9(1)	0	0
K(1)	16(1)	25(1)	20(1)	1(1)	0	0	10(1)	16(1)	16(1)	1(1)	0	0	15(1)	14(1)	14(1)	1(1)	0	0
K(2)	16(1)	15(1)	20(1)	0(1)	0	0	10(1)	7(1)	15(1)	0(1)	0	0	13(1)	6(1)	14(1)	0(1)	0	0

	142K ¹						111K					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se	5(1)	5(1)	7(1)	-0(1)	0	0	5(1)	0(1)	0(1)	0(1)	0	0
O(1)	25(1)	22(1)	11(1)	8(1)	1(1)	-6(1)	26(1)	10(1)	3(1)	9(1)	-1(1)	-5(1)
O(2)	17(1)	8(1)	28(1)	-5(1)	0	0	8(2)	8(2)	31(3)	-1(1)	0	0
O(3)	4(1)	25(1)	39(2)	-1(1)	0	0	12(2)	0(2)	23(2)	-2(1)	0	0
K(1)	9(1)	14(1)	14(1)	0(1)	0	0	8(1)	2(1)	6(1)	1(1)	0	0
K(2)	9(1)	9(1)	14(1)	0(1)	0	0	7(1)	0(1)	6(1)	0(1)	0	0

x=1.8

	293K						204K						125K					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se	5(1)	15(1)	14(1)	0	0	-1(1)	9(1)	5(1)	8(1)	0	0	-1(1)	4(1)	7(1)	26(1)	0	0	-1(1)
O(1)	51(4)	43(4)	25(3)	-6(3)	5(3)	19(3)	42(2)	28(2)	18(2)	-9(2)	0(1)	14(2)	32(2)	31(2)	36(3)	3(2)	0(2)	12(2)
O(2)	35(6)	23(5)	37(6)	0	0	-14(3)	28(3)	10(2)	46(4)	0	0	-9(2)	18(3)	9(2)	67(6)	0	0	-10(2)
O(3)	8(4)	66(8)	54(6)	0	0	-10(4)	10(2)	52(5)	50(4)	0	0	-7(2)	3(2)	33(4)	100(9)	0	0	-3(2)
K(1)	12(2)	29(2)	23(2)	0	0	2(1)	14(1)	16(1)	17(1)	0	0	1(1)	7(1)	13(1)	31(1)	0	0	1(1)
N(1)	12(2)	29(2)	23(2)	0	0	2(1)	14(1)	16(1)	17(1)	0	0	1(1)	7(1)	13(1)	31(1)	0	0	1(1)
K(2)	10(1)	22(1)	28(1)	0	0	0(1)	13(1)	9(1)	17(1)	0	0	0(1)	7(1)	9(1)	36(1)	0	0	0(1)

¹ Valores cedidos por F. Zúñiga (1995)

APÉNDICE 5C

Movimiento rígido en otros seleniatos

(salida del programa EKRT)

- Momentos de Inercia ($\times 10^{-40} \text{gcm}^2$) y cosenos directores de varios seleniatos a $T=25^\circ\text{C}$.

	$\text{Tl}_2\text{SeO}_4^2$	$\text{Rb}_2\text{SeO}_4^3$	$\text{Cs}_2\text{SeO}_4^3$
Eje 1	111.48(0.99, -0.15, 0.0)	113.06(0.91, -0.27, 0.0)	113.97(0.99, 0., -0.12, 0.0)
Eje 2	107.45(0.15, 0.99, 0.0)	111.17(0.27, 0., 0.91, 0.0)	112.77(0.32, 0.99, 0.0)
Eje 3	108.43(0, 0, 1)	115.03(0, 0, 1)	116.04(0, 0, 1)

- Tensor de libración ($^\circ$) y cosenos directores, referidos a los ejes de inercia, de varios seleniatos a $T=25^\circ\text{C}$.

	$\text{Tl}_2\text{SeO}_4^2$	$\text{Rb}_2\text{SeO}_4^3$	$\text{Cs}_2\text{SeO}_4^3$
	8.1 $^\circ$ (1 0 0)	8.0 $^\circ$ (1 0 0)	5.7 $^\circ$ (1 0 0)
	9.9 $^\circ$ (0 1 0)	9.4 $^\circ$ (0 1 0)	6.2 $^\circ$ (0 1 0)
	8.9 $^\circ$ (0 0 1)	7.9 $^\circ$ (0 0 1)	5.0 $^\circ$ (0 0 1)

² J. Fábry, T. Brezewsky (1993)

³ J. Tkahasi, A. Onodera, Y. Shiozaki (1987)

⁴ F. Zúñiga, T. Brezewsky, A. Arnaiz (1991)

APÉNDICE 6A

**Resultados del afinamiento de las celdillas de la Sal de Rochelle
en varios ciclos de calentamiento y enfriamiento.**

(Resumen de las salidas del programa CELREF)

T	N.O.	a	b	c	V	CHI	R
25C(298K)	53	11.894(4)	14.260(4)	6.220(2)	1055.6	0.3366	0.0009
35C(308K)	51	11.897(4)	14.278(5)	6.222(2)	1056.8	0.3747	0.0010
45C(318K)	54	11.912(5)	14.285(4)	6.225(2)	1059.2	0.3573	0.0010
35C(308K)	54	11.891(4)	14.271(5)	6.224(2)	1056.3	0.3678	0.0010
25C(298K)	59	11.882(4)	14.268(4)	6.220(2)	1054.6	0.3576	0.0010
15C(288K)	50	11.874(4)	14.258(4)	6.217(2)	1052.5	0.3154	0.0009
5C(278K)	54	11.860(4)	14.258(5)	6.215(2)	1051.0	0.3535	0.0010
-15C(258K)	54	11.852(4)	14.240(5)	6.209(2)	1047.9	0.3718	0.0010
-25C(248K)	51	11.847(4)	14.233(5)	6.204(2)	1046.0	0.3755	0.0010
-35C(238K)	52	11.838(5)	14.222(5)	6.204(2)	1044.6	0.3699	0.0010
-45C(228K)	52	11.831(5)	14.219(5)	6.199(2)	1043.0	0.3559	0.0010
-35C(238K)	54	11.842(5)	14.228(5)	6.203(2)	1045.0	0.3736	0.0010
-25C(248K)	57	11.843(4)	14.238(5)	6.205(2)	1046.2	0.3756	0.0010
-15C(258K)	50	11.849(4)	14.245(5)	6.206(2)	1047.6	0.3521	0.0010
5C(278K)	55	11.864(5)	14.253(5)	6.215(2)	1050.9	0.3803	0.0010
15C(288K)	52	11.875(5)	14.260(5)	6.216(2)	1052.7	0.3697	0.0010
25C(298K)	52	11.882(4)	14.259(4)	6.221(2)	1054.1	0.3342	0.0009
35C(308K)	52	11.894(4)	14.266(5)	6.226(2)	1056.5	0.3539	0.0010
45C(318K)	52	11.900(4)	14.268(5)	6.229(2)	1057.7	0.3577	0.0010
25C(298K)	55	11.886(5)	14.261(5)	6.223(2)	1054.8	0.3743	0.0010

APÉNDICE 6B

Coordenadas de los átomos de hidrógeno ($\text{Å} \times 10^4$) en la Sal de Rochelle
y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

(salida del programa SHELXL93)

- Fases Paraeléctricas: 25°C -64°C

	a/x	b/y	c/z	U_{iso}	a/x	b/y	c/z	U_{iso}
H(2)	36(3)	272(3)	433(5)	42(2)	63(6)	247(8)	500(17)	7(36)
H(3)	146(3)	230(3)	722(6)	42(2)	154(4)	211(2)	723(6)	3(9)
H(50)	202(3)	336(2)	203(4)	42(2)	154(4)	346(3)	174(2)	4(9)
H(60)	331(3)	304(2)	591(5)	42(2)				
H(70)	359(3)	137(2)	519(6)	42(2)				
H(70A)	448(2)	93(2)	375(4)	42(2)	437(6)	92(5)	356(7)	41(19)
H(80)	250(3)	-9(2)	974(5)	42(2)	233(10)	26(8)	1034(5)	74(34)
H(80A)	236(3)	97(2)	960(5)	42(2)	233(10)	26(8)	1034(5)	74(34)
H(90)	467(3)	246(2)	106(5)	42(2)				
H(90A)	379(2)	293(3)	948(5)	42(2)				
H(100)	435(3)	361(3)	304(4)	42(2)				
H(10A)	493(2)	403(3)	486(4)	42(2)	452(6)	442(4)	326(9)	33(17)

- Fase Ferroeléctrica: Fragmento A Fragmento B

	a/x	b/y	c/z	U_{iso}	a/x	b/y	c/z	U_{iso}
H(2)	43(3)	5237(4)	436(8)	23(6)	-43(3)	-273(4)	439(8)	23(6)
H(3)	145(3)	460(4)	7218(8)	23(6)	-1438(3)	402(4)	7145(7)	23(6)
H(50)	205(8)	591(7)	202(11)	7(3)	-178(6)	-859(5)	186(5)	36(18)
H(60)	341(6)	551(4)	619(16)	55(2)	-334(6)	-43(4)	551(11)	38(19)
H(70)	413(5)	354(4)	346(4)	20(13)				
H(70A)	363(7)	383(4)	548(13)	54(22)				
H(80)	243(4)	250(3)	1001(7)	13(11)	-247(13)	197(12)	1031(5)	122(53)
H(80A)								
H(90)					-386(7)	-217(7)	948(2)	69(28)
H(90A)								
H(100)	446(6)	674(5)	301(7)	33(16)	-495(5)	-119(8)	402(2)	98(38)
H(10A)								

APÉNDICE 6C

Factores térmicos anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) e isotrópicos U_{eq} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de la Sal de Rochelle en fases ambas paraeléctricas y en la fase ferroeléctrica

(salidas del programa SHELXL93)

- Fases Paraeléctricas:

	25°C						-64°C					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$\kappa(1)$	52(1)	34(1)	32(1)	0	0	-21(1)	88(2)	57(1)	44(1)	0	0	-38(1)
$\kappa(2)$	26(1)	24(1)	21(1)	0	0	3(1)	39(1)	31(1)	30(1)	0	0	4(1)
Na(1)	21(1)	15(1)	22(1)	1(1)	-1(1)	0(1)	31(1)	19(1)	33(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
o(1)	22(1)	13(1)	21(1)	0(1)	-1(1)	0(1)	43(2)	10(1)	32(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
o(2)	30(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	6(1)	0(1)	59(2)	21(1)	25(1)	-3(1)	12(2)	0(1)
o(3)	38(1)	21(1)	25(1)	-7(1)	-1(1)	-6(1)	57(2)	26(1)	33(2)	-8(1)	-5(2)	-7(1)
o(4)	28(1)	29(1)	21(1)	-6(1)	1(1)	9(1)	47(2)	38(2)	31(1)	-12(1)	2(2)	11(2)
o(5)	29(1)	12(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)	46(2)	14(1)	22(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
o(6)	19(1)	18(1)	25(1)	0(1)	-3(1)	4(1)	30(1)	22(1)	39(2)	-2(1)	-4(1)	9(1)
o(7)	22(1)	21(1)	31(1)	2(1)	5(1)	-1(1)	38(2)	27(1)	45(2)	3(2)	5(2)	-1(1)
o(8)	73(1)	18(1)	18(1)	0(1)	5(1)	9(1)	06(4)	22(1)	24(2)	0(1)	5(2)	13(2)
o(9)	25(1)	51(1)	34(1)	-4(1)	-6(1)	3(1)	52(2)	80(4)	52(3)	-6(3)	-7(2)	8(3)
o(10)	23(1)	36(1)	46(1)	-14(1)	-8(1)	9(1)	33(2)	56(2)	82(3)	-29(3)	-12(2)	15(2)
c(1)	16(1)	13(1)	14(1)	-2(1)	-2(1)	2(1)	26(1)	15(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
c(2)	18(1)	11(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)	39(2)	25(1)	32(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
c(3)	19(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)	30(2)	15(1)	18(1)	-2(1)	-5(1)	1(1)
c(4)	28(1)	16(1)	12(1)	-1(1)	-2(1)	3(1)	44(2)	20(1)	18(1)	-4(1)	-1(2)	4(2)

- Fase Ferroeléctrica:

	Fragmento A						Fragmento B					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$\kappa(1)$	65(1)	74(1)	48(1)	19(1)	-1(1)	-32(1)						
$\kappa(2)$	28(1)	51(1)	34(1)	17(1)	0(1)	4(1)						
Na(1)	21(1)	38(1)	34(1)	15(1)	-3(1)	-1(1)	20(1)	43(1)	37(1)	16(1)	1(1)	-2(1)
o(1)	24(1)	33(2)	31(2)	13(2)	1(1)	-1(1)	21(1)	40(2)	34(2)	19(2)	0(1)	-3(1)
o(2)	36(2)	38(2)	27(2)	11(2)	4(1)	-2(1)	35(2)	49(2)	28(2)	20(2)	-7(1)	3(1)
o(3)	43(2)	46(3)	46(2)	9(2)	-1(2)	-7(2)	44(2)	48(2)	38(2)	23(2)	5(2)	-6(2)
o(4)	33(2)	67(3)	42(2)	17(2)	1(2)	16(2)	31(2)	58(3)	33(2)	24(2)	1(1)	13(2)
o(5)	32(1)	38(2)	27(2)	19(2)	-1(1)	0(1)	30(1)	39(2)	28(2)	16(2)	1(1)	-1(1)
o(6)	18(1)	48(2)	43(2)	18(2)	-6(1)	5(1)	20(1)	46(2)	41(2)	19(2)	3(1)	2(1)
o(7)	24(1)	47(2)	46(2)	19(2)	5(1)	-3(1)	24(1)	43(2)	43(2)	8(2)	-6(1)	0(1)
o(8)	81(3)	50(3)	34(2)	24(2)	3(2)	9(2)	79(3)	56(3)	36(2)	27(2)	-9(2)	8(2)
o(9)	30(2)	89(4)	47(3)	5(3)	-6(2)	9(2)	32(2)	95(4)	59(3)	32(3)	7(2)	7(2)
o(10)	24(2)	72(3)	80(4)	4(3)	-12(2)	14(2)	28(2)	77(3)	75(4)	42(3)	15(2)	18(2)
c(1)	16(1)	39(3)	27(2)	16(2)	-2(1)	5(1)	17(1)	38(3)	26(2)	19(2)	1(1)	0(1)
c(2)	17(1)	37(2)	30(2)	17(2)	0(1)	1(1)	17(1)	40(3)	29(2)	23(2)	-1(1)	-2(1)
c(3)	18(1)	44(3)	25(2)	20(2)	0(1)	4(2)	22(2)	37(3)	21(2)	15(2)	2(1)	1(1)
c(4)	32(2)	48(3)	25(2)	18(2)	-1(2)	6(2)	33(2)	36(3)	22(2)	17(2)	2(2)	4(2)

APÉNDICE 6D

Movimiento rígido en la Sal de Rochelle

(Salida del programa EKRT)

- Tensor de traslación (Å) y cosenos directores referidos a los ejes inerciales.

213K	274K Fragmento A	274K Fragmento B	323K
(0.70, -.50, -.51)	0.011(0.97, -.23, 0.13)	0.016(0.86, 0.52, -.02)	0.029(0.72, 0.69, -.04)
0.017(0.56, 0.83, -.04)	0.017(0.25, 0.94, -.23)	0.051(-.52, 0.86, -.04)	0.014(-.53, 0.58, 0.62)
0.015(0.45, -.25, 0.86)	0.051(-.07, 0.26, 0.96)	0.013(-.00, 0.04, 1.00)	0.022(0.45, -.42, 0.79)

- Tensor de libración (°) y cosenos directores referidos a los ejes inerciales.

213K	274K Fragmento A	274K Fragmento B	323K
3.8(0.91, 0.25, -.32)	4.4(0.93, 0.30, -.19)	4.4(0.64, 0.77, 0.07)	4.5(0.89, 0.41, -.20)
6.2(-.19, 0.96, 0.20)	9.7(-.25, 0.93, 0.28)	8.6(0.74, -.64, 0.23)	10.6(-.43, 0.90, -.05)
10.7(0.36, -.12, 0.93)	14.2(0.26, -.21, 0.94)	14.0(-.22, 0.10, 0.97)	19.0(0.16, 0.13, 0.98)

BIBLIOGRAFÍA

(Se incluyen los trabajos que proceden de esta Tesis Doctoral)

- Abrahams, S. C. (1994a). Structure relationship to dielectric, elastic and chiral properties. *Acta Cryst.*, **A50**, 658-685.
- Abrahams, S. C. (1994b). Experimental (155K) and predicted (151K) Curie temperature (T_c) of K_2ZnBr_4 ; structural confirmation of ferroelectric state below T_c . *Acta Cryst.*, **B50**, 257-258.
- Abrahams, S. C., Kurtz, S. K., Jamieson, P.B. (1968). Atomic displacement relationship to Curie temperature and spontaneous polarization in displacive ferroelectrics. *Phys. Rev.*, **172**, 551-554.
- Aiki, K., Hukuda, K., Koga, H., Kobayashi, T. (1970). Dielectric and thermal study of K_2SeO_4 transitions. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, 389-394.
- Almairac, R., Siali, M., Vilminot, S., Saint grégoire, P., Delplanque, G., Barre, G. (1985). Phase incommensurable dans le composé mixte $(NH_4)_2(BeF_4)_{0,82}(SO_4)_{0,18}$. *J. Physique Lett.*, **46**, L1123 - L1131.
- Altomare, A., Burla, M. C., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliari, A., Moliterni, G. G. (1995). EXTRA: a program for extracting structure-factor amplitudes from powder diffraction data. *J. Appl. Cryst.*, **28**, 842-846.
- Anistratov, A. T., Martynov, V. G. (1970). Curie-Weiss constant in $(NH_4)_2SO_4$. *Sov. Phys Crystallogr.*, **15**, 256-261.
- Arend, H., Mural, P., Plesko, S., Altermatt, D. (1980). Halide ferroelectrics. *Ferroelectrics*, **24**, 297-303.
- Arnold, H., Kurtz, W., Richter-Zinnius, A., Bethke, J. (1981). The phase transition of K_2SO_4 at about 850K. *Acta Cryst.*, **B37**, 1643-1651.
- Beevers, A. C., Hughes, W. (1941). The crystal structure of the Rochelle salt (sodium potassium tartrate tetrahydrate $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). *Proc. Roy. Soc.*, **A177**, 251- 259.
- Bhakay-Tamhane, S., Sequeira, A., Chidambaram, R. (1984). Structure of lithium potassium sulphate, $LiKSO_4$. A neutron diffraction study. *Acta Cryst.*, **C40**, 1648-1651.
- Blinc, R., Zeks B. (1964). "Soft modes in ferro and antiferroelectrics". North Holland Publishing Company, Oxford.
- Brese, N. E., O'Keeffe, M. (1991). Bond valence parameters for solids. *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197.
- Bronowska, W. (1981). Thermal expansion and phase transition of sodium potassium tartrate tetra-hydrate. *J. Appl. Cryst.*, **14**, 203-207.
- Brown, I. D. (1996). A priori prediction of crystal structure. *Acta Cryst.*, **A52**, Supplement International, 312.
- Brown, I. D., Altermatt, D. (1985). Bond-Valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal database. *Acta Cryst.*, **B41**, 244-247.
- Brown, I. D., Faggiani, R. (1980). The structure of thallium (I) tetraacetatohallate (III): when is

- the lone pair of electrons on Tl^1 stereo active?. *Acta Cryst.*, **B36**, 1802-1806.
- Brown, I. D. (1992). Chemical and steric constraints in Inorganic Solids. *Acta Cryst.*, **B48**, 553-572.
- Busch, G. (1991). Early history of Ferroelectricity. *Condensed Matter News*, **1**, 20-29.
- Cady, W. G. (1946). Piezoelectricity, Mc Graw-Hill. New York.
- Carter, R. L., Koerntgen, C., Margulis, T. N. (1976). Ammonium Selenate. *Acta Cryst.*, **C**, 592.
- Cochran W. (1973). "The dynamics of atoms in crystals". Edward Arnold.
- Craven, B. M., He, X., and Weber, H. P. (1992). EKRT, program for analysis of anisotropic m. s. atomic displacement. Univ. of Pittsburg, USA.
- Cruckshank, D. W. J. (1956). The variation of vibration amplitudes with temperature in some molecular crystals. *Acta Cryst.*, **9**, 1005-1009.
- Cummins, H. Z. (1990). "Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases". *Physics Reports*, **185**, 211-411.
- Chaudhuri, B. K., Atake, T., Chihara, H. (1980). Heat capacity anomalies at successive phase transitions of K_2SeO_4 . *Solid State Commun.*, **38**, 927-930.
- Etxebarria, I., Pérez-Mato, J. M., Criado, A. (1990). Incommensurate instability and lattice dynamics of potassium selenate within a semiempirical rigid-ion model. *Phys. Rev.*, **B46**, 2764-2774.
- Fàbry, J. & Pérez-Mato, J. M. (1994). Structural stability of A_2BX_4 compounds. *Phase Transitions*, **49**, 193-229.
- Fàbry, J. Breczewsky, T. (1993). The structure determination of Tl_2SeO_4 . *Acta Cryst.*, **C49**, 1724-1727.
- Fischer, R. X. (1980). STRUPLO: Program for plotting crystal structures in polyhedral representation. Mineralogisches Institut der Universitaet Am Hubland, D-8700 Wuerzburg, Deutschland.
- Frazer, B. C. (1960). Neutron diffraction study of the Rochelle Salt. *Private communication*.
- Frazer, B. C., Mc Keown, M., Pepinsky, R. (1954). Neutron study of the hydrogen bond system in the Rochelle salt. *Phys. Rev.*, **94**, 1435-1439.
- Gesi, K., Tominaga, Y., Urabe, H. (1982). Phase transition in K_2SO_4 at 56K. *Ferroelectrics Lett.*, **44**, 71-75.
- Giacovazzo C., Monac, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti M. (1992). "Fundamentals of Crystallography". Oxford Science Publications.
- González-Platas, J., González-Silgo, C. (1997). VALMAP 1.0: A Programm for calculation and visualization of contour maps of Bond-Valence. *En preparación*.
- González-Silgo, C., Solans, X., Ruiz-Pérez, C., Martínez-Sarrión, M. L., Mestres L. & Bocanegra, E. (1997a). Study on the mixed crystals $(NH_4)_{2-x}K_xSO_4$. *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, 2657-2669.
- González-Silgo, C., Ruiz-Pérez, C., Solans, X., Martínez-Sarrión, M. L., Mestres, L., Rodríguez, A. y Bocanegra, E. (1996a). Study on the mixed crystals $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$. *Ferroelectrics*, **175**, 207-218.
- González-Silgo, C., Ruiz-Pérez, C., Solans, X., Martínez-Sarrión, M. L., Mestres, L. y Bocanegra, E. (1997b). Study on the mixed crystals $(NH_4)_{2-x}K_xSeO_4$. *En preparación*.
- González-Silgo, C., Solans, X., Ruiz-Pérez, C. Martínez-Sarrión, M. L. Mestres. L. (1996b). Study on K_2SeO_4 at different temperatures. *Ferroelectrics*, **177**, 191-199.
- Hablützel, J. (1939). Deuterated Rochelle Salt. *Helv. Phys. Acta*, **12**, 489-497.
- Hasebe, K. (1981). Studies of crystal structure of ammonium sulfate in connection with its ferroelectric phase transition. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, 1266-1274.
- Hoshino, S., Vedam, K., Okaya, Y., Pepinsky, R. (1958). The phase diagram of the $(NH_4)_2BeF_4$ - $(NH_4)_2SO_4$ system. *Phys Rev.*, **112**, 405-411.
- Phys. Rev.*, **B15**, 4392-4411.

- Iizumi, M., Gesi, K. (1977). Incommensurate phase in $(\text{ND}_4)_2\text{BeF}_4$. *Solid State Commun.*, **22**, 37-39.
- Iqbal, Z., Christoe, C. W. (1976). Raman scattering study of ferroelectric phase transition in ammonium sulphate. *Solid State Commun.*, **18**, 269-275.
- Ishibashi, Y., Takagi, Y. (1975). New interpretation of phase transition in ammonium Rochelle salt by order-disorder mechanism. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **38**, 1715-1719.
- Iwata, Y., Koyano, N., & Shibuya, I. (1989a). An x-ray diffraction study of paraelectric Rochelle salt structure. *Annu. Rep. Res. Reactor. Inst. Kyoto Univ.*, **22**, 87-91.
- Iwata, Y., Mitani, S., Fukui, S., Shibuya, I. (1989b). A neutron diffraction study on deuterated Rochelle salt structure at -195°C paraelectric phase. *Annu. Rep. Res. Reactor. Inst. Kyoto Univ.*, **22**, 14-26.
- Jain, Y. S., Bist, H. D. (1974). Comments on the paper 'the origin of ferroelectric phase transition in ammonium sulphate. *Solid State Commun.*, **15**, 1229-1230.
- Johnson, C. K. (1976). ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Jona, F., Shirane, G. (1992). "Ferroelectric Crystals". Dover Publications, Inc. New York.
- Kahn, O. (1993). "Molecular Magnetism". VHS Publishers. UK
- Kálman, A. K., Stephens J. S., Cruickshank D. W. J. (1970). The crystal structure of K_2SeO_4 . *Acta Cryst.*, **B26**, 1451-1454.
- Kamba, S., Schaack, P., Petzelt, T. (1995). Vibrational spectroscopy and soft-mode behaviour in Rochelle Salt. *Phys. Rev.*, **B51**, 14998-15007.
- Kasahara, M., Ssakawa, K., Ttsuzaki, I. (1975). NMR study of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **39**, 1022-1027.
- Kittel, C. (1951). Antiferroelectricity. *Phys. Rev.*, **82**, 729.
- Kópsky, V. (1976). Thermodynamic model for ferroelectric behaviour of spontaneous polarization in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. *Solid State Commun.*, **19**, 417-419.
- Kyndon, D. W., Petch, H. E., Pintar, M. (1969). Spin-lattice relaxation times in deuterated ferroelectric ammonium sulfate and fluoroberyllate. *J. Chem. Phys.*, **51**, 487-491.
- Landau L. D., Lifshits E. M. (1969). "Física estadística". Edit. Reverté.
- Langford, J. I., Louër, D. (1996). Powder Diffraction. *Rep. Prog Phys.*, **59**, 131-234.
- Laugier, J., Filhol, A. (1978). Programme CELREF: Affinement les parametres de maille du decalage de zero, de la longueur d'onde a partir des angles Theta ou 2-theta de Btagg Observes.
- Lawton, S. L. (1984). Programme TRACER (update for VAX): Lattice transformation and cell reduction program.
- Lines, M. E., Glass A. M. (1976). "Principles and Applications of ferroelectrics and related Materials". Clarendon Press. Oxford.
- Liu, D., Lu, H. M., Ullman, F. G., Hardy, J. R. (1989). First-principles study of the lattice dynamics of K_2SO_4 . *Phys. Rev.*, **43**, 6202-6205.
- Liu, D., Lu, H. M., Hardy, J. R., Ullman, F. G. (1991). Raman scattering and lattice-dynamical calculations of alkali-metal sulfates. *Phys. Rev.*, **B44**, 7387-7393.
- Lu, H. M., Hardy, J. R. (1990). Ab initio studies of the phase transition in K_2SeO_4 . *Phys. Rev.*, **42**, 8339-8350.
- Makita, Y., Takagi, Y. (1958). Dielectric study on the Rochelle Salt. *J. Phys Soc. Jpn.*, **13**, 367-378.
- Makita, Y., Yamauchi, Y. (1974). Room temperature structure of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **37**, 1470-1477.
- Martínez-Sarrión, M. L., Mestres, L. Rodríguez-Clemente, A. (1994). Soluciones sólidas $\text{K}_2(\text{SO}_4)_x(\text{SeO}_4)_{1-x}$. *Comunicación privada*.

- Martínez-Sarrión, M. L., Rodríguez, A., Mestres, L., Solans, X. (1993). Proposal of mechanism for the paraelectric-ferroelectric phase transition in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ via the formation of solid solutions with Ti_2BeF_4 . *Ferroelectrics*, **141**, 37-42.
- Martínez-Sarrión, M. L., Rodríguez, A., Mestres, L., Ventura, D., Bocanegra, E. (1995). The effect of substitution on the ferroelectric phase transition in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *Ferroelectrics*, **166**, 177-191.
- Martínez-Sarrión, M. L., Rodríguez-Clemente, A., Mestres, L., Lozano Merida, A. and Solans X. (1991). Ferroelectric phase transition and crystal structure of the mixed crystals $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$. *Ferroelectrics*, **120**, 271-280.
- Mason, W. P. (1950). Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics. Van Nostrand, Co. New York.
- Massa, N. E., Ullman F. G., Hardy, J. R. (1983). Interpretation of anomalies in the Raman spectrum of K_2SeO_4 in terms of oxygen sublattice disorder. *Phys. Rev.*, **27**, 1525-1539.
- Matties, B. T., Remeika, J. P. (1956). Ferroelectricity in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. *Phys. Rev.*, **103**, 262-269.
- Mazzi, F., Jona, F., Pepinsky, R. (1957). X-ray diffraction on the Rochelle Salt. *Zeift. für Kristall.*, **108**, 359-374.
- McGinnety, J. A. (1972). Redetermination of the structures of potassium sulphate and potassium chromate. The effect of electrostatic crystal forces upon observed bond lengths. *Acta Cryst.*, **B28**, 2845-2852.
- Melmed, A., Jona, F., Pepinsky, R. (1954). Tech. Rep. N 20, Wright Air Development Center, Contrac AF33(616)-2133. *Unpublished*.
- Miller R. S., Blinc, R., Brenman, M., Waugh, J. S. (1962). Spin-lattice relaxation studies of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. *Phys.Rev.*, **126**, 558-565.
- Mitani, S., Fukui, S., Shibuya, I., Shiozaki, Y., Toyoda, K., & Pepinsky, R. (1974). Crystal structure refinement of ferroelectric Rochelle Salt. *Ferroelectrics*, **8**, 477-478.
- Mitsui T., Tatsuzaki I., Nakamura E. (1976). "Ferroelectricity and related phenomena", Gordon and Breach Science publishers. London.
- Motherwell, W. D. S., Clegg, W. (1978). PLUTO: Program for plotting molecular an crystal structures. Crystallographic Data Centre. University Chemical Laboratories. Cambridge. England.
- Mukherjee, P. L. (1944). Lattice parameters of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *Indian J. Phys. Soc Japan*, **37**, 1470-.
- Mustafaev, N. M., Ilyukhin, V., Belov, N. V. (1965). Kristallicheskiye struktury K-floroberillata K_2BeF_4 . *Kristallografiya*, **10**, 805-814.
- Nardelli, M. (1995). PARST95 (An update to PARST) a system of Fortran routines for calculating molecular structure paramenters from the results of crystal structure analyses. *J. Appl. Cryst.*, **28**, 659-659.
- Norland T. J., O'Really, D. E., Peterson, E. M. (1977). Ferroelectric mode in ammonium sulphate. *J. Chem. Phys.*, 1838-1841.
- O'Keeffe, M. (1989). The prediction and interpretation of bond lengths in crystals. *Structure and bonding*, **71**, 162-189.
- O'Keeffe, M., Brese, N. E. (1992). Bond-Valence parameters for anion-anion bonds in solids. *Acta Cryst.*, **B48**, 152-154.
- O'Really, P. E., Tsang, T. (1967). Deuteron magnetic resonance and proton relaxation times in ferroelectric ammonium sulfate. *J. Chem. Phys.*, **46**, 1291-1300.
- Okaya, Y., Vedam, K., Pepinsky, R. (1958). $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *Acta Cryst.*, **11**, 307.
- Ono, Y., Hikita, T. (1992). Phase transition in mixed crystal system $(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 2141-2146.
- Onodera A., Shiozaki, Y. (1977). Reexamination of super lattice structure and diffuse

- scatterings in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **42**, 1425-1426.
- Onodera, A., Shiozaki, Y. (1979). X-Ray study of crystal structures and phase transitions in ferroelectric ammonium fluoberyllate $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 157-166.
- Onodera, A., Fujishita, H., Shiozaki, Y. (1978a). X-Ray diffraction study of sub-lattice order parameters in ferroelectric ammonium sulphate. *Solid State Commun.*, **27**, 463-465.
- Onodera, A., Shiozaki, Y. (1977). Reexamination of super-lattice structure and diffuse scatterings in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **42**, 1425-1426.
- Onodera, A., Sugata, Y., Shiozaki, Y. (1978b). Ferroelectric dielectric behaviour and the nature of phase transition of ammonium sulphate. *Solid State Commun.*, **27**, 243-245.
- Onodera, A., Takahashi, I., Ishii, S., Shiozaki, Y. (1985). Crystal structures of Rb_2SeO_4 and Rb_2BeF_4 . *Jpn. Jour. Appl. Phys.*, **24**, Suppl. 24-2, 591-593.
- Oshima, H., Nakamura, E. (1966). Dielectric studies on $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 481-490.
- Pannetier, G., Gaultier, M. (1966). Structure cristalline de la forme "base temperature" du sulfate de thallium (i). $\text{Tl}_2\text{SO}_4(1)-\beta$. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3336-3341.
- Pannetier, J., Bassas-Alsina, J., Rodríguez-Carvajal, J., Caignaert, V. (1990). Prediction of crystal structures from crystal chemistry rules by simulated annealing. *Nature*, **346**, 343-346.
- Pauling, L. (1986). The nature of the Chemical Bond. Cornell University press, Ithaca, N. Y.
- Pepinsky, R. (1972). Physics of electronic ceramics (chapter 7). Ed. L. Hench, D. Dove, Marcel Dekker, N. Y.
- Pepinsky, R., Jona, F. (1954). Ferroelectricity in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. *Phys. Rev.*, **112**, 405-411.
- Phillips, J. C. (1974). Chemical bonds in solids. *Traite on solid state chemistry*, Vol 1. Plenum, New York, 17-22.
- Pockels, F. (1894). *Abh. der Königl. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen*, **39**, 1-204.
- Prelovsek, P., Levstik, A., Filipic, C. (1983). Incommensurate phase of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ in an applied electric field. *Phys. Rev.*, **B28**, 6610-6612.
- Prieto, M. (1993). No homogeneidad en sistemas de piroxenos. Preparación de materiales, Ed. X. Solans, Universidad de Barcelona, Barcelona, 35.
- Rasmussen, S. E., Jorgesen, J., Lundtoft, B. (1996). Structures and phase transition of Na_2SO_4 . *J. Appl. Cryst.*, **29**, 42-47.
- Rodríguez-Carvajal (1996). Program BOND (Revised version Sept-95 LLB-JRC). Distance, Angle, and Bond-Strength Calculations.
- Rodríguez-Carvajal (1996). Program FULLPROF (version 3.1d-Jul96, LLB-JRC). Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and/or neutron data (PC-version).
- Ruiz-Pérez, C., González-Silgo, C., Solans, X., Martínez-Sarrión, M. L., Mestres L. (1997c). Crystal structure of Tl_2BeF_4 and the solid solution $(\text{NH}_4)_{0,2}\text{T}_{1,8}\text{BeF}_4$. *J. Chem. Cryst. En prensa*.
- Sawada, A., Takagi, Y., Ishibashi, Y. (1973). The origin of the ferroelectric phase transition in ammonium sulfate. *J. Phys. Soc. Japan*, **34**, 748-754.
- Sawada, A., Ohya, S., Ishibashi, Y., Takagi, Y. (1975). Ferroelectric phase transition in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ mixed crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **38**, 1408-1414.
- Schlemper, E. O., Hamilton, W. C. (1966). Neutron-diffraction of the structures of ferroelectric and paraelectric Ammonium Sulfate. *J Chem. Phys.*, **44**, 4498-4509.
- Schomaker, V., Trueblood, K. N. (1968). On the Rigid model motion of molecules in crystals. *Acta Cryst.*, **B24**, 63-76.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic

- distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Sheldrick, G. M. (1990). SHELXS86. Program for crystal structure solution. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1993). SHELXL93. Program for the refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany
- Sheldrick, G. M. (1976). XANADU. Program for the calculating the structure parameters and thermal analyses. University of Göttingen, Germany.
- Shimaoka, K., Tsuda, N., Koga, H., Kobayashi, J. (1972). Superlattice reflections in K_2SeO_4 . *Acta Cryst.*, **A**, suppl. 28, 187.
- Shiozaki, Y., Koh, S., Sawaguchi, E. (1977). Crystal structure of $(NH_4)_2SO_4$ - K_2SO_4 mixed crystal. *J. Phys. Soc. Japan*, **43**, 721-722.
- Shiozaki, Y., Mitsui, T. (1972). X-Ray structure of the Rochelle Salt. *Acta Cryst.*, **A28**, S185.
- Shultz, H., Zucker, U., Fresch, R. (1985). Crystal structure of $LiKSO_4$ as a function of temperature. *Acta Cryst.*, **B41**, 21-26.
- Smith, G. S., Snyder, R. L. (1983). F_N : A criterion of rating Powder Diffraction Patterns and evaluating the reability of powder-pattern indexing. *J. Appl. Cryst.*, **12**, 60-65.
- Solans, X. (1980). On the number of E reflections to be used in the phase determining procedure by MULTAN system. *Anales de Química*, **80**, 18-22.
- Solans, X. (1994). "Introduccion a los diagramas de fases". Publicacions Universitat de Barcelona.
- Solans, X., González-Silgo, C., Ruiz-Pérez, C. (1996). A Structural study on the Rochelle Salt. *J. Solid State Chem. Aceptada*.
- Strukov, B. A., Levanyuck, A. P. (traducción Fernando Agulló Rueda). (1988a). "Principios de ferroelectricidad". Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid.
- Strukov, B. A. (1988b). Phase transitions, incommensurability and glass like state in $(NH_4)_2(BeF_4)_{1-x}(SO_4)_x$ System. *Ferroelectrics*, **78**, 241-247.
- Strukov, B. A., Skomorokhova, T. L., Koptsik, V. A. (1973). Second phase transition in $(NH_4)_2BeF_4$. *Phys Cryst.*, **18**, 86-90.
- Suzuki, E., Amano, A., Nozaki, R., Shiozaki, Y. (1994). A structural study of the ferroelectric phase of the Rochelle Salt. *Ferroelectrics*, **152**, 385-390.
- Suzuki, E., Kabasawa, H., Honma, T., Nozaki, R., Shiozaki, Y. (1996c). Temperature dependence of crystal structure of $NaK_{0.72}(NH_4)_{0.28}(+)-C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ in the paraelectric phase. *Acta Cryst.*, **B52**, 976-981.
- Suzuki, E., Muta, T., Nozaki, R., Shiozaki, Y. (1996a). Modification of crystal structure of ammonium Rochelle Salt $[NaNH_4(+)-C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O]$ owing the replacement of NH_4 ions with K ions. *Acta Cryst.*, **B52**, 296-302.
- Suzuki, E., Shiozaki, Y. (1996b). Ferroelectric displacement of atoms in Rochelle Salt. *Phys. Rev.*, **B53**, 5217- 5221.
- Takahashi, J., Onodera, A., Shiozaki, Y. (1987). Structure of rubidium selenate at room temperature. *Acta Cryst.*, **C43**, 179-182.
- Taylor, R., Kennard, O. (1982). Crystallographic evidence for the existence of C-H...O, C-H...N, and C-H...Cl hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5063-5070.
- Toledano, J. C., Toledano, P. (1987). "The Landau theory of phase transitions". World Scientifics Publishing Co. Pte Ltd,
- Torrie, B. H., Lin, C. C., Binbrek, O. S., Anderson, A. (1972). Infrared spectra of $(NH_4)_2SO_4$. *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 697-703.
- Unruh, H. G. (1970). The spotaneous polarization of $(NH_4)_2SO_4$. *Solid State Commun.* 1951-1954.
- Urusov, V. S. (1995). Semi-empirical groundwork of the Bond-Valence model. *Acta Cryst.*, **B51**,

- 641-640.
- Vainshtein, B. K. (1994). "Fundamentals of crystals: symmetry, and methods of structural crystallography". Springer Verlag, Berlin.
- Valasek, J. (1920). Piezo-Electric and allied phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.*, **22**, 475-481.
- Valin, M. L., Solans, J. (1983). Programa POLVO. Cálculo del difractograma teórica de difracción de polvo cristalino (segunda versión). Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Oviedo.
- Van der Linde, P. R., Oonk, H. A. J., Konijnenberg, J. C., Van Miltenburg, J. C., Cuevas-Diarte, M. A., Haget, Y. (1993). "Molecular alloys and their troublesome degree of homogeneity. Preparación de materiales. Ed. X. Solans, Universidad de Barcelona, Barcelona, 55-66.
- Verma, A. R., Krishna, P. (1966). "Polymorphism and polytypism in crystals". John Wiley and Sons. Inc., New York, 53-54.
- Waltersson, K. (1978). Method, Based upon 'Bond-strength' calculations, for finding probable lithium sites in crystal structures. *Acta Cryst.*, **A34**, 901-905.
- Weber, H., J., Schultz, M., Schmitz, S., Grazmin, J., Siegert, H. (1989). Determination and structural application of anisotropic bond polarizabilities in complex crystals. *J. Phys. Cond. Matter.*, **1**, 8543-8557.
- Werner, P. E., Erikson, L., Westdahl, M. (1985). TREOR, a semi-exhaustive trial and error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. Cryst.*, **18**, 367-370.
- Willis, B. T. M., Pryor, A. W. (1990). "Thermal vibrations in crystallography". Cambridge University Press.
- Wolff, P. M. (1968). A simplified for the reliability of a powder pattern indexing. *J. Appl. Cryst.*, **1**, 108-113.
- Xu, Y. (1991). "Ferroelectric materials and their applications". North-Holland.
- Yamada, N., Ozawa, T., Ikeda, T. (1985). Disorder of BeF₄ in the normal phase of (NH₄)₂BeF₄. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 1394-1402.
- Yamada, N., Ono, Y. and Ikeda, T. (1984a). A structural study of the incommensurate-to-ferroelectric phase transition in K₂SeO₄. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 2565-2574.
- Yamada, N., Ikeda, T. (1984b). A structural study of the paraelectric-to-incommensurate phase transition in K₂SeO₄. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 2555-2564.
- Zeks, B., Shukla, G. C. & Blinc, R. (1971). Dynamics of ferroelectric Rochelle Salt. *Phys. Rev.*, **B3**, 2306-2309.
- Zúñiga, F., Breczewsky, T., Arnaiz, A. (1991). Structure of caesium selenate. *Acta Cryst.*, **C47**, 638-640.