

X izpien bidezko fase konmentsuraezinen azterketa.

Betaina kaltzio kloruro dihidratatuaren fase-sekuentzia

J. M. Ezpeleta

Materia Kondentsatuaren Fisika-Saila, Zientzi Fakultatea, E.H.U., 644 P.K., Bilbo

Abstract

The X-ray diffraction technique is presented as a powerful tool for the microscopical analysis, not only in the case of crystalline materials but also for aperiodic systems like incommensurate structures. Several basic concepts as the Bravais and reciprocal lattices, the unit cell, the atomic scattering factor and the structure factor are reviewed. The general features of incommensurate structures are reported, as well as the most remarkable differences between the diffraction patterns of ordinary and incommensurate crystals. Finally, one of the most interesting compounds showing incommensurate phases is presented, betaine calcium chloride dihydrate (BCCD). Different X-ray diffraction measurements, used in our study of the phase transition sequence in BCCD, are briefly explained in the text.

Materiaren ezagutza mikroskopikorako erabiltzen diren teknika desberdinen artean, garrantzitsuenetarikoa bat dugu X izpien difrakzioa; teknika honen bidez, solido kristalinoen barne-egitura atomikoa (hots, atomoak kokatuta daudeneko posizioak) lor baitezakegu.

X izpien difrakzioa, kristal-egitura arruntan kasuan aspaldidanik eta arrakasta handiz aplikaturiko teknika izateaz gain, azken hamarkadan ikergai bilakatu diren fase konmentsuraezinak aztertzeke ere metodo aproposa dela frogaturik geratu da. Jarraian, ondoko puntuak aztertuko dira laburbildurik: kristalen deskribapena, kristalek eragindako

X izpien difrakzioa, fase konmentsuraezinak eta hauen analisisa aipaturiko teknikaren bidez eta azkenik, betaina kaltzio kloruro dihidratatua deritzon konposatuari buruzko zenbait irazkin.

Kristalen deskribapena

Kristalak, espazioko hiru dimentsioetan periodikoki banatutako atomo-multzo modura kontsidera ditzakegu. Hau dela eta, kristalak deskribatzeko oinarritzkoa den kontzeptua aintzakotzat hartu behar da; translazio-sarea,

alegia. Sare hau kristalaren periodikotasun tri-dimentsionalaren adierazlea baino ez da eta, hortaz, kontzeptu geometriko hutsa dugu. Ikus dezagun orain translazio-sarearen definizio matematikoa. Beraz, $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ erako posizio-bektoreen bidez adierazitako puntu guztiez osaturiko sarea da, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 eta \mathbf{a}_3 planokide ez diren hiru edozein bektore eta n_1 , n_2 eta n_3 direlakoak, balio posible guztiak har ditzaketen zenbaki osoak direlarik. Beraz, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 eta \mathbf{a}_3 bektoreak translazio-sarearen sortzaileak direla esan daiteke eta hiru bektoreok paralelepipedo bat osatuko dute; unitate-gelaska deritzona hain zuzen. Azpimarra dezagun, kristal baten erabateko deskribapena burutu asmoz, berarekin loturiko translazio-sarea ezezik, unitate-gelaska baten barneko edukina (atomoak) ere eman beharko dugula. Gogoan izan, periodikotasuna dela eta, gelaska guztiek edukin berbera dutela. Unitate-gelaska osatzen duten atomoen posizioak adierazteko biderik egokiena, ondoko bektoreak erabiltzean datza:

$$\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a}_1 + y_i\mathbf{a}_2 + z_i\mathbf{a}_3 \quad (1)$$

non i atomo desberdinak adierazten dituen indizea den, \mathbf{a}_j ($j=1,2,3$) arestian definitutako bektore sortzaileak eta x_i , y_i eta z_i $[0,1]$ tartean kokatutako zenbaki errealak diren. Hau guztiau kontutan hartuz, kristalaren edozein gelaskatan kokaturiko edozein atomoen posizioa $\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{R}$ bektoreak emango digu, non \mathbf{r}_i ikusi berria dugun bektorea eta \mathbf{R} , translazio-sareko bektore bat direlarik.

Kristalek eragindako difrakzioaren interpretaziorako lagungarria gertatzen den beste kontzeptu bat ikusiko dugu orain: sare erreziprokoa. \mathbf{a}_i ($i = 1,2,3$) bektoreek sortutako translazio-sareari beste sare bat egokitu dakioke, azken honi jatorrizkoaren sare erreziprokoa deritzolarik. Sare berri hau ere hiru bektorek sortaraziko dute; \mathbf{a}_i^* ($i = 1,2,3$) direlakoak hain zuzen. Bektoreek sare erreziprokoaren sortzaile izan daitezen bete behar duten baldintza $\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij}$ ($i,j = 1,2,3$) dugu. Beraz, sare erreziprokoko bektoreak, bektore sortzaileen menpean adieraz ditzakegu, hots,

$\mathbf{K} = k_1\mathbf{a}_1^* + k_2\mathbf{a}_2^* + k_3\mathbf{a}_3^*$, k_i ($i=1,2,3$) zenbaki osoak izanik.

Kristalek eragindako X izpien difrakzioa

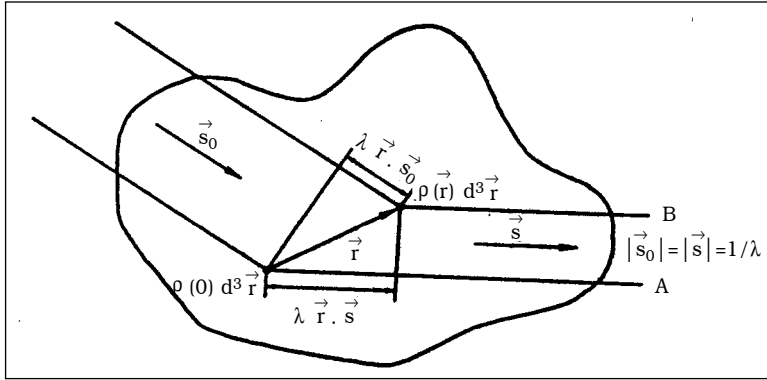
Kristaletan aurkitzen ditugun atomoen arteko distantzia tipikoak 1 \AA -ekoak (10^{-10} m) izaten dira. Beraz, kristalaren egitura mikroskopikoa uhin elektromagnetiko baten bidez arakatu nahi badugu, erabili beharreko uhin-luzerak aipatutako balioaren ordenakoa izan behar du, Å -etako uhin-luzerak X izpiei dagozkielarik. Honetan datza, hain zuzen, kristalaren egituraren analisisian X izpien erabilpena.

Kristalek eragindako difrakzioa ulertu asmoz, prozesu osoa hiru urratsetan bana dezakegu. Lehenengoan, uhin elektromagnetiko eta elektroien arteko elkarrekintza aztertu beharko dugu. Horretarako Thomson-en teoria klasikora jo dezakegu. Eredu honen arabera, elektroik baten gainean uhin batek intziditzen duenean, elektroiak espazio osora hedatutako erradiazio elektromagnetikoa igorriko du, uhin intzidentearen maiztasun berbera duelarik. Aipaturiko teoriak, igorritako uhinaren intentsitatea emango digu espazioko edozein puntutan.

Ondoren, bigarren urratsean, atomoek sortarazitako dispertsioa ikusiko dugu.

Puntu hau garatzeko atomoaren elektroibanaketa $\rho(\mathbf{r})$ funtzio baten bitartez adieraziko dugu. Ondorioz, dV bolumen-elementu diferentzial batean dugun elektroikopurua $\rho(\mathbf{r}) dV$ biderkadurak emango digu. Albo irudian ikus daitekeenez, atomoa adierazten duen $\rho(\mathbf{r})$ karga-banaketa baten gainean, λ uhin-luzerako uhin-fronte laun batek intziditu du.

Gure helburua, karga-banaketa horrek difraktaturiko erradiazioaren intentsitatea espazioko puntu desberdinetan lortzean datza. Irudiko A eta B uhinak, koordinatuen jatorriari kokaturiko bolumen-elementu batek eta \mathbf{r} puntuan kokaturiko beste batek dispertsaturikoak dira, hurrenez hurren. Uhin horiei dagozkien bide optikoen kendura



$$\Delta = \lambda \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \lambda \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}$$

Difraktaturiko intentsitatea

izango da, $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ magnitudeari difrakzio-bektorea deritzolarik. Hortaz, B uhinaren anplitudearen adierazpena

$$I(\mathbf{S}) = k |G(\mathbf{S})|^2$$

izango da eta honela eman daiteke:

$$\zeta = \int \rho(\mathbf{r}) \exp [2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}] d^3\mathbf{r}$$

$$I(\mathbf{S}) = k |F(\mathbf{S})|^2 A_1 A_2 A_3$$

izango da eta difraktaturiko uhin osoa, puntu guztien ekarpenak batuz erdietsiko dugu, hots:

non

$$f(\mathbf{S}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp [2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}] d^3\mathbf{r} \quad (2)$$

$$A_i = \sin^2 \pi N_i \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S} / \sin^2 \pi \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S} \quad (4)$$

(i = 1,2,3) diren.

magnitude honi difusio-faktore atomikoa deritzo eta $\rho(\mathbf{r})$ funtzioaren Fourier-en transformatua baino ez da. Uhinaren anplitudea eza gutuz, difraktaturiko intentsitatea anplitude horren modularen karratuarekiko proportzionala dela jakinik kalkula dezakegu.

Adierazpen horretan bi motako gaiak ditugu; $|F(\mathbf{S})|^2$ alde batetik eta A_i direlakoak bestetik. Has gaitezen azken hauek jorratzen. Kristal arruntetan N_1 , N_2 eta N_3 oso handiak direnez, difraktaturiko intentsitateak arbuia-garri ez diren balioak azal ditzan $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{S} = k_i$ (i=1,2,3) hiru ekuazioak bete beharko dira al-diberean, ekuazioetako k_i direlakoak zenbaki osoak izanik. Hauexek ditugu Laue-ren ekuazioak; difraktaturiko izpien norabide posibleak emango dizkigutenak. Aipaturiko ekuazioak eta sare erreziprokoaren definizioa gogoan izanik, ondokoa esan dezakegu: \mathbf{S} difrakzio-bektorea sare erreziproko bektore bat deneko norabideetan soilik agertuko dira difraktaturiko sortak. Azter dezagun orain $F(\mathbf{S})$ gaia. Arestian aipatu dugunez, magnitude horrek unitate-gelaska barnean kokaturiko atomoek dispersatutako anplitudea emango

Atomoek eragindako difrakzioa ikusi ondoren, azter dezagun azkenik kristal osoak sortarazitako difrakzioa. Kristalak difraktaturiko uhinaren anplitudea lortu asmoz, bere periodikotasuna kontuan izango dugu. Beraz, kristala, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 eta \mathbf{a}_3 bektoreek sortarazitako sarearen puntu-multzo gisa kontsideratuko dugu, puntu bakoitzak (unitate-gelaskak) $F(\mathbf{S})$ anplitudea dispersatuko duelarik. Hortaz, kristalak \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 eta \mathbf{a}_3 norabideetan zehar N_1 , N_2 eta N_3 gelaska baditu, hurrenez hurren, difraktaturiko anplitude osoa ondokoa izango da:

$$G(\mathbf{S}) = F(\mathbf{S}) \sum_{\mathbf{R}} e^{2\pi i \mathbf{R} \cdot \mathbf{S}} = F(\mathbf{S}) \sum_{n_1} \exp(2\pi i n_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{S}) \sum_{n_2} \exp(2\pi i n_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{S}) \sum_{n_3} \exp(2\pi i n_3 \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{S}) \quad (3)$$

digu. Beraz, $\rho(\mathbf{r})$ funtzioak gelaska barneko karga-banaketa adierazten badu, $F(\mathbf{S})$ delakoa honako era honetan idatz daiteke:

$$F(\mathbf{S}) = \int_{\text{gelaska}} \rho(\mathbf{r}) \exp[2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}] d^3\mathbf{r}$$

edo

$$F(\mathbf{S}) = \sum_i f_i \exp(2\pi i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{S}) \quad (5)$$

Azken adierazpena, $\rho(\mathbf{r})$ magnitudeak \mathbf{r}_i bektoreek emandako posizioetan (ikus (1) ekuazioa) kokaturiko atomo-talde diskretu bat adierazten dueneko kasuari dagokio, f_i delakoa i atomoari dagokion difusio-faktore atomikoa delarik. $F(\mathbf{S})$ magnitudeari egitura-faktorea deritzo eta gelaska bateko elektroi-banaketaren Fourier-en transformatua da. Emandako azken adierazpenean ikus daitekeenez, egitura-faktoreak bere baitan gorde-rik du posizio atomikoekin loturiko informazioa. Guzti honen ondorio gisa hauxe esan genezake: Difrakzio-saiakuntza bat burutzean bi motako informazioa jasoko dugu: alde batetik, difraktaturiko uhinen norabideak eta bestetik uhin horien intentsitatea. Lehenak, kristalaren translazio-sarea emango digu eta bigarrenak gelaska barneko atomoen kokapena. Beraz, X izpien difrakzioak kristalaren egitura atomiko osoa ezagutzeko bidea eskaintzen digu.

Fase konmentsuraezinak eta X izpien difrakzioa

Atal honetan fase konmentsuraezinen azalpen laburra egingo dugu. Oro har, solidoen sailkapena kristaletan eta amorfoetan burutu izan da. Kristalena ezaugarri nagusia, lehen atalean ikusi den periodikotasun tridimentsionala da. Ondorioz, propietate lokal guztiek, elektroi-dentsitateak eta momentu magnetikoak besteak beste, balio berberak hartzen dituzte gelaska guztietan. Bestalde, material amorfoen kasuan, ez da horrelako erregulartasunik agertzen, atomoek ia zorizko kokapena dutelarik.

Baina aipaturiko sailkapena hautsi duten salbuespenak ere agertu dira. Zenbait sistematan, propietate lokal batek azaltzen duen periodikotasuna ez da kristal-sareari dagokion berbera. Aspaldidanik ezaguna dugun adibidea antiferromagnetismoa da. Material hauetan, alboko atomoen momentu magnetikoez aurkako norantza dute, hori dela eta magnitude horren periodoa kristal-sareari dagokionaren bikoitza delarik. Honelako adibideak, zeintzuetan bi periodoen arteko zatidura zenbaki osoa (edo, jeneralean, zenbaki razionala) den, egitura konmentsuragarriak direla esango dugu. Azpimarra dezagun, egitura hauek translazio-simetria tridimentsionala mantendu egiten dutela. Bestalde, aurkitu izan dira kristal-egitura duten zenbait material ere, zeintzuetan propietate lokal baten periodoa kristal-sarearenarekiko konmentsuraezina den, hau da, periodo bien zatidura zenbaki irrazionala da. Horren ondorioz, translazio-simetria galdu egiten da espazioko norabide batean behintzat. Konposatu hauen kasuan, ez dago propietate fisikoak errepikatzen direneko kristal-sareko punturik. Hauexek dira, egitura konmentsuraezin deritzogun konposatuak. Azken urteotan, aipaturiko egitura konmentsuraezinak hainbat motatako material solidoetan aurkitu izan dira.

Fase konmentsuraezinen kontzeptua, egiturarekin zuzenki erlazionaturik dago, eta beren deskribapena egiturazko fase-trantsizioen ideiarekin lotuta agertzen da. Trantsizio horiek eragiten duten fase berrien egiturak deskribatu asmoz, jatorrizko faseari dagokion parametro desberdinen gainean eragina duen modulazio txiki bat erabil dezakegu. Modulazioan zerikusia duten parametro atomikoaren edo atomikoen arabera, fase konmentsuraezinak, desplazakor, okupazional, karga-dentsitate, spin eta tartekapen erakoak izan daitezke. Desplazakor erakoak dira gehien aztertutakoak eta kasu horretan, desplazamendu atomikoak dira modulaturiko magnitudeak. Halaber, fase konmentsuraezina agertzeak, parametro mikroskopiko nahiz makroskopikoen gainean anomaliak sor-

tarazten baditu ere, azterketa mikroskopikoek soilik egiazta dezakete segurtasun osoz aipaturiko faseak daudela. X izpien difrakzioa da, bereziki, helburu horretarako teknika egokienetarikoa bat.

X izpien difrakzioaren ikuspuntutik, modulazio konmentsuraezin baten presentzia, isladapen arruntez gain, indize raziionalez deskribatu ezin diren difrakzio-diagramako zenbait isladapen agertuta aditzera ematen da, isladapen horiei satellite deritzelarik. Esperimentalki, zenbaki razional bat eta berarekiko nahi bezain hurbil dagoen beste zenbaki irrazional bat bereiztea ezinezkoa denez, fase konmentsuraezinei dagokien beste ezaugarri fisiko bat adieraztea komeni daiteke, hau da, modulazioaren uhin-luzeraren aldagai termodinamikoekiko aldakuntza adieraztea.

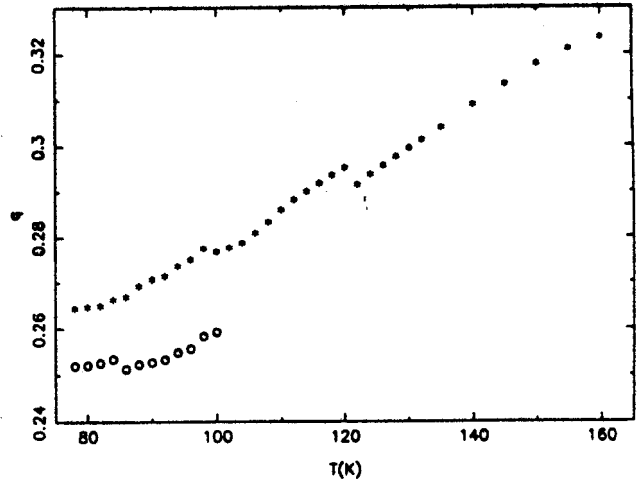
Egituraren ikuspuntutik planteiaturiko lehen arazoa, simetri kontzeptuen birdefinizioa izan zen (gogora dezagun, translazio-simetria tridimentsionala galdu egiten dela) eta 1977. urtean, simetri teoria berri baten garapen osoa burutu zen, talde superespazialen kontzeptua sartu zelarik. Teoria honi esker, posible da kristal konmentsuraezinari egitura-faktore bat egokitzea, kristal arrunten kasuan egiten denaren antzera (ikus (5) ekuazioak), egitura-faktorean modulazioa deskribatzen duten parametroak agertzen direlarik. Hortaz, difrakzio-saiakuntza baten bidez, isladapen arrunten zein satelliteen intentsitateak jasoz, aipaturiko faktoreak kalkula daitezke eta, azken finean, egitura konmentsuraezina adierazten duten magnitudeak ere bai.

Betaina kaltzio kloruro dihidratua

Konposatu hau, $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fase konmentsuraezinak azaltzen dituzten materialen arteko


adibide bikaina dugu. Orain arte burututako ikerketa esperimental desberdinek erakutsi dutenez, konposatu honek hainbat fase konmentsuragarri zein konmentsuraezinez osaturiko fase-sekuentzia luze bat azaltzen du 164 K eta 47 K temperaturen artean. Sekuentzia konplexu hori dela eta, material hau fase konmentsuraezinak sakon ezagutzeko biziki lagungarria gerta daitekeela uste da.

Gure laborategian, konposatu honen gaineko zenbait neurketa esperimental burutu dugu X izpien difrakzioa erabiliz. Horretarako, lau zirkuludun difraktometro automatikoez baliatu gara eta temperatura kontrolatu eta neurtzeko, N_2 -ko fluxu irekiko krios-tatoa erabili dugu. Egindako saiakuntzak bitaldetan sailka ditzakegu: a) Modulazioaren uhin-bektorearen temperaturarekiko aldakuntza ezagutzeko lanak. Hau lortu asmoz, isladapen satelliteen profilak egin ditugu temperatura aldatuz doan heinean. Isladapen horiei zegozkien profilak, funtzio gausstarretara doitu ditugu, doiketa-parametroek, isladapenaren zabalera eta uhin-bektorearen modulua eman dizkigutelarik. Alboko irudian, mota honetako neurketen bidez erdietsitako zenbait emaitza ikus daiteke. Bertan, modulazioaren uhin-bektorearen modulua temperaturaren menpe adierazita dago. Behe-temperaturako tarteari so eginez, fase-koexistenzia agertzen dela ohar gaitzke. Hau da, tenpe-



raturaren balio bakoitzerako, uhin-bektore desberdinekin loturiko bi fase egonkor azaltzen zaizkigu.

b) Konposatuak azaltzen dituen bi fase desberdinen egiturazko analisia. Prozesu hau burutzeko, aukeraturiko faseak egonkorak direneko tenperaturak finkatu ondoren, intentsitate-bilketa egin behar da difrakto-metroaren bitartez. Difraktaturiko uhinen in-

tentsitateak jaso ondoren, fase horiei dagoz-kien egitura atomikoak lor ditzakegu. Modulaturiko egitura hauek ezagutuz, elkarrekiko konpara daiteke eta ondorioz, konposatuak azaltzen duen modulazioaren temperaturare-kiko menpekotasunari buruzko zenbait xehe-tasun aurki dezakegu. Azkenik, datu hauek orain arte proposaturiko eredu teorikoekin bat datozen ala ez azter daiteke. 

BIBLIOGRAFIA

- (1) AZAROFF, L. V. Elements of X-ray Crystallography. (McGraw-Hill, New York 1968).
- (2) BLINC, R. and LEVANYUK, A. P. (Eds.), Incommensurate Phases in Dielectrics, Part I, Fundamentals. (North-Holland, Amsterdam 1986).
- (3) ZUÑIGA, F. J., EZPELETA, J. M., PÉREZ-MATO, J. M., PACIOREK, W. A. and MADARIAGA, G. . Phase Transitions **31**, 29-43. (1991).