

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida pelo aluno Reinaldo Centoducatte em 25/09/87 e aprovada pela comissão Julgadora.

25/09/87
Maurício

TRANSIÇÕES DE FASE INDUZIDAS POR
PRESSÃO EM LiNH_4SO_4

Reinaldo Centoducatte

Orientadora:
Vólia Lemos Crivelenti

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas, como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas, Setembro de 1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A meus amores

Zanza

e

Luana

AGRADECIMENTOS

A professora Vólia, pela eficiente orientação a este trabalho. Quero prestar meu profundo reconhecimento pela constante disponibilidade em discutir os diversos problemas, pelo entusiasmo com que acompanhava o desenrolar dos trabalhos e análise dos dados e pela atenção a mim dedicada no laboratório.

Ao colegas Sibélius, Zig, Rogério, Rose, Paulinho, Luisinho e a todos que com a sua convivência ajudaram nestes anos de trabalho.

Aos funcionários, Wanderley, Maria do Carmo, Ana Carolina e Renato que com seus serviços técnicos muito contribuíram na realização deste trabalho.

A meus pais.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O EFEITO RAMAN EM LAS | 5 |
| II.1- INTRODUÇÃO | 5 |
| II.2- PRINCÍPIO DA TEORIA QUÂNTICA DO EFEITO RAMAN..... | 5 |
| II.3- RAMAN EM CRISTAIS | 8 |
| II.4- REGRAS DE SELEÇÃO | 13 |
| II.5- MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO LAS | 16 |
| CAPÍTULO III - DETALHES EXPERIMENTAIS | 24 |
| III.1- SELEÇÃO DO MATERIAL | 24 |
| III.2- ESPECTRO RAMAN DO LAS | 26 |
| III.3- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 28 |
| III.4- A CELA DE PRESSÃO E SEU CARREGAMENTO | 29 |
| III.5- MONTAGEM EXPERIMENTAL | 33 |
| CAPÍTULO IV - ANÁLISE DOS RESULTADOS | 37 |
| IV.1- INTRODUÇÃO | 37 |
| IV.2- RESULTADOS E DISCUSSÕES | 38 |
| CAPÍTULO V - CONCLUSÃO | 54 |
| REFERÊNCIAS | 55 |

RESUMO

O espectro Raman do LiNH_4SO_4 foi medido no intervalo de frequência de 600 a 1200cm^{-1} desde a pressão atmosférica até $P=82$ kbar. Identifica-se duas fases distintas nos intervalos abaixo de 13 kbar (fase- β) e acima de 35 kbar (fase- δ). No intervalo compreendido entre 13 e 35 kbar o espectro muda qualitativamente tanto, como uma função do tempo para uma pressão mantida fixa neste intervalo, como uma função da pressão quando esta é variada rapidamente. Os resultados sugerem uma reorientação dinâmica dos íons SO_4 neste intervalo de pressão.

ABSTRACT

Raman spectra of LiNH_4SO_4 in the frequency range from 600 to 1200 cm^{-1} were measured from atmospheric pressure up to $P=82$ kbar. Two distinct phases are identified in the ranges below 13 kbar (β -phase) and above 35 kbar (δ - phase). In the range between 13 and 35 kbar the spectrum changes qualitatively in a continuous manner both, as a function of time for fixed pressure or as a function of pressure when the latter is rapidly changed. The results suggest a dynamical reorientation of SO_4 ions taking place in this pressure interval.

I - INTRODUÇÃO

Sulfato de Lítio Amônia, LiNH_4SO_4 (LAS), cristaliza-se por evaporação em duas modificações cristalinas α e β ambas de estrutura ortorrômbica [1]. Na modificação β o cristal é pseudo-hexagonal e pertence ao grupo espacial $C_{2v}^9 - Pna2_1$ à temperatura ambiente [2]. Este material é um membro da classe de compostos de fórmula química do tipo $AA'BX_4$ com estruturas cristalográficas que estão sendo correntemente consideradas como pequenas distorções da estrutura do prototipo $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ [3]. Vários membros desta classe sofrem transições de fase ferroelétrica e ferroelática que são provocadas por rotações ou reorientações dos radicais [4-6]. Uma previsão teórica de 25 fases foi proposta, recentemente por M. Kurzynski e M. Halawa [3], para esta família de materiais, levando em consideração somente a possibilidade de orientações relativas dos grupos BX_4 . Com este modelo, transições de fase de primeira ordem foram previstas para o LAS envolvendo rotações desses grupos em torno do eixo pseudo-hexagonal. Duas dessas transições, para o LAS, foram determinadas como ocorrendo, à pressão atmosférica, em $186,5^\circ\text{C}$ e 10°C respectivamente [7]. Medidas de geração de segundo harmônico (SHG) sugerem que estas transições estão relacionadas com deformações ou reorientações do tetraedro SO_4^{2-} (NH_4^+) [8]. Por outro lado, apenas uma transição de

fase como função da pressão foi publicada [7,9] ocorrendo em 8 kbar, à temperatura ambiente, e provavelmente correspondendo a uma mudança estrutural dada por $P_{n_1} - P_{2_1}$ [9].

O espectro Raman é bastante sensível a mudanças estruturais devido a que qualquer modificação desta natureza altera as regras de seleção e isto é prontamente refletido no espectro. Portanto o estudo de espalhamento Raman com pressão é um método muito adequado para detetar transições de fase estruturais. Como para o material selecionado para este trabalho (LAS), não há um conhecimento do comportamento Raman com a pressão exceto para valores muito baixos [11] ($P < 6$ kbar), e também não há nenhum trabalho que explore o assunto de transições de fase de qualquer natureza para valores de pressão superior a $P = 10$ kbar, é altamente desejável estender as medições Raman para valores superiores de pressão aplicada. Isto é precisamente o que nos propomos a fazer neste trabalho, estudando o espectro Raman do LAS, à temperatura ambiente, como função da pressão no intervalo de $1 \text{ bar} \leq P \leq 82 \text{ kbar}$.

A evolução do espectro foi acompanhada com a pressão variando rapidamente e também como função do tempo à pressão constante. No primeiro tipo de experimento nós observamos duas mudanças descontínuas em nosso espectro, ocorrendo em 13 kbar e em 35 kbar respectivamente. Para pressões abaixo de 13 kbar ou acima de 35 kbar o espectro permanece qualitativamente o mesmo, mostrando deslocamentos lineares de frequência induzidas pela pressão. O espectro, nesses in-

tervalos de pressão, também permanece inalterado como uma função do tempo quando a pressão é mantida constante. Entretanto, no intervalo de pressão compreendido entre 13 kbar e 35 kbar o espectro Raman sofre mudanças qualitativas de uma maneira contínua quando aumentamos a pressão. Observamos também que nosso espectro evolui qualitativamente como uma função do tempo, à pressão constante, no intervalo de $13 \text{ kbar} < P < 35 \text{ kbar}$. Isto sugere que ocorre um processo dinâmico no LAS em que o tetraedro SO_4^{2-} reorienta-se com uma grande constante de tempo.

Estudos de espalhamento Raman foram realizados em um material similar, Sulfato de Lítio e Potássio, KLiSO_4 , em função da temperatura [6] e também em função da pressão [11]. Os resultados da dependência do espectro Raman com a temperatura sugerem que as reorientações do tetraedro formado pelos íons SO_4 neste material é um processo lento no tempo. Esta sugestão é baseada na observação de uma estrutura proibida por regras de seleção em quaisquer das fases, anterior ou posterior à transição, e esta estrutura persiste por períodos de tempo de vários minutos. Na dependência do espectro Raman do KLiSO_4 com a pressão não se observa qualquer modificação do espectro no decorrer do tempo. Para outros membros da classe $\text{AA}'\text{BX}_4$ em que foram realizados estudos similares [11,12] nunca foi observado um reordenamento dos íons SO_4 provocado por uma perturbação externa requerendo um intervalo de tempo para processar a transformação.

No presente trabalho, é mostrado inequivocamente que a reorientação dos átomos no SO_4^{2-} é um processo dinâmico no tempo. Isto constitui um aspecto original da questão e serve para alertar os pesquisadores na área de transições de fase em suas investigações sobre o assunto.

II - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O EFEITO RAMAN EM LAS

II.1 - INTRODUÇÃO

Nesta secção apresentaremos alguns aspectos gerais sobre a teoria do efeito Raman de primeira ordem, regras de seleção e sua aplicação ao caso do cristal em estudo neste trabalho, LiNH_4SO_4 .

II.2 - PRINCÍPIO DA TEORIA QUÂNTICA DO EFEITO RAMAN

Quando um quantum de luz, $h\nu_i$, colide com uma molécula, ele pode tanto ser espalhado elasticamente, neste caso sua energia, e portanto sua frequência, permanecem inalteradas (espalhamento Rayleigh), ou ele pode espalhar inelasticamente, em tal caso ele pode tanto fornecer parte de sua energia como pode receber energia do sistema espalhador. Consideremos o processo de espalhamento inelástico. Neste caso o quantum de luz pode dar ou tirar do sistema somente quantidades de energia que são iguais às diferenças de energia entre os estados estacionários do sistema. Considere ($\Delta E = E_n - E_m$) como sendo tal diferença. Então se o sistema está inicialmente no estado inferior E_m , ele pode alcançar o estado superior devido o espalhamento do quantum de luz, se receber uma energia ΔE do quantum de luz. Assim, após o

espalhamento, a energia do quantum de luz é $(h\nu_i - \Delta E)$. Se, por outro lado, o sistema estava inicialmente no estado E_n e é transferido para E_m pelo espalhamento, a energia do quantum de luz após o espalhamento é igual a $(h\nu_i + \Delta E)$. A frequência do quantum de luz espalhada é igual a energia dividida por h , isto é, as frequências $[\nu_i - (\Delta E/h)]$ e $[\nu_i + (\Delta E/h)]$ aparecem na luz espalhada também como a frequência não deslocada ν_i , correspondentes ao efeito Raman e ao efeito Rayleigh respectivamente. As linhas Raman deslocadas na direção de maiores comprimentos de onda são chamadas de linhas Stokes e aquelas deslocadas na direção de menores comprimentos de onda são chamadas de linhas anti-Stokes.

Na figura II.1, mostramos as relações para o espalhamento inelástico de luz num diagrama de níveis de energia. Nesta figura as linhas sólidas horizontais correspondem aos estados estacionários do sistema e a tracejada é um estado virtual intermediário do processo.

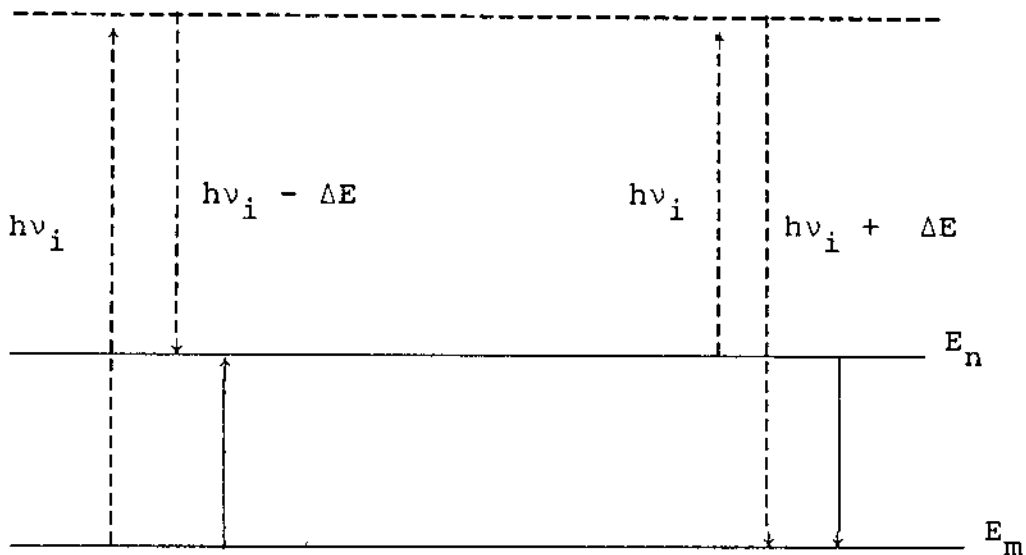


fig II.1 - Transições possíveis no efeito Raman.

As linhas cheias verticais representam as diferenças de energia nas transições consideradas.

II.3 - RAMAN EM CRISTAIS

A medida do espectro Raman em cristais é um dos métodos de obtermos informações sobre as frequências de vibração da rede. A luz incidente, de frequência angular ω , pode interagir com o cristal para criar ou destruir um ou mais quantas de vibração da rede (fonons) tal que a rede pode ganhar ou perder uma energia $\hbar\omega$, que é compensada por um decréscimo ou acréscimo na frequência da luz espalhada ($\omega_s = \omega_i \pm \omega$).

A eficiência de espalhamento Raman [13] é dada por:

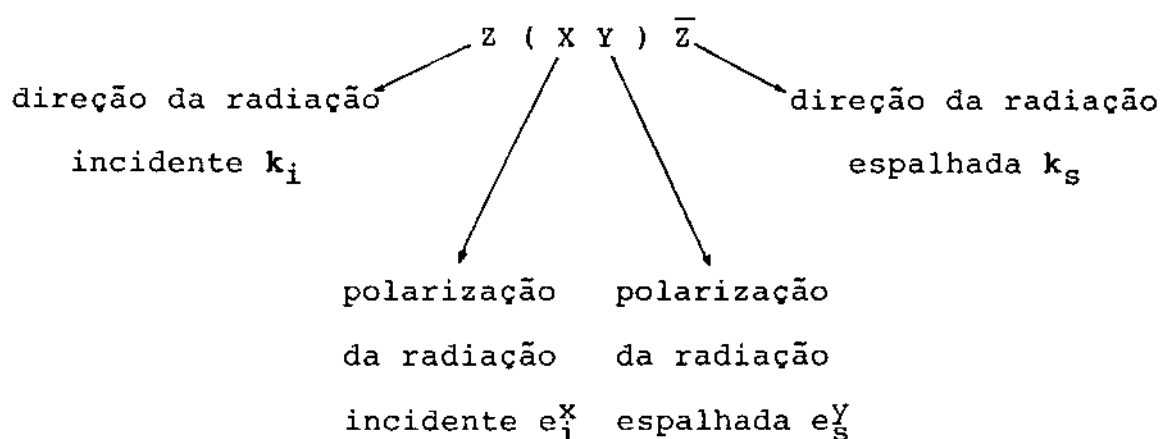
$$S = A \left[\sum_{\rho, \sigma=x,y,z} e_i^\sigma R_{\sigma\rho} e_s^\rho \right] \quad (\text{II.1}),$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e e_i^σ e e_s^ρ são as componentes dos vetores unitários de polarização ao longo dos eixos σ e ρ , e R é o tensor Raman que tem a forma geral:

$$\begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{pmatrix}$$

A forma particular do tensor Raman para cada uma das várias classes de simetria dos cristais encontra-se tabelada [13].

A notação usual para designar a geometria de espalhamento foi introduzida por Damen e Porto [14] e é dada a seguir:



As vibrações de rede da maioria dos cristais tem número de onda que varia entre 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , e o espectro Raman de primeira ordem ocupa um intervalo dessa extensão em ambos os lados da frequência de excitação. Somente vibrações da rede com certos tipos de simetria podem causar espalhamento Raman, tais vibrações são ditas Raman ativas. O vetor de onda do fonon pode ter qualquer valor dentro da zona de Brillouin, o máximo valor é da ordem de π/d , onde d é a constante da rede. Este máximo é tipicamente da ordem de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Luz incidente com número de onda de 20.000 cm^{-1} tem um vetor de onda dentro do cristal da ordem de $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (vetor de onda = $2 \pi \cdot \text{índice de refração} \cdot \text{número de onda}$).

Consideremos o estudo da criação ou destruição de um fonon de frequência angular ω e momento cristalino q . As condições de conservação do momento cristalino e da energia são:

$$\mathbf{K}_i = \mathbf{K}_s \pm q \quad + \text{criação de um fonon} \quad (\text{II.2})$$

$$\omega_i = \omega_s \pm \omega \quad - \text{destruição de um fonon}$$

onde \mathbf{K}_i e \mathbf{K}_s são os vetores de onda do fóton incidente e espalhado respectivamente.

A conservação do momento cristalino é ilustrada na figura II.2.

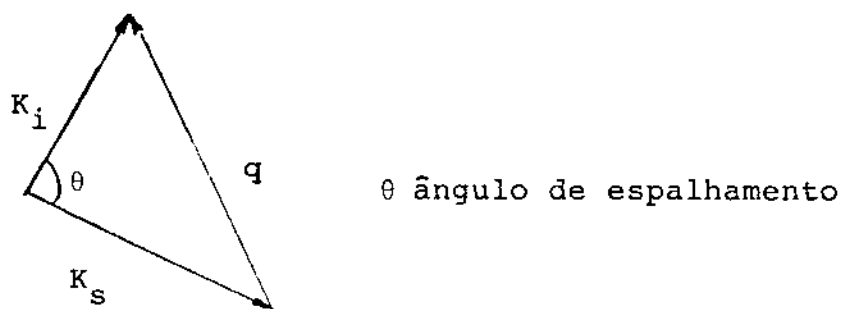


fig.II.2 - Ilustração da conservação do momento no espalhamento Raman

Os módulos destes vetores estão relacionados por:

$$K_s = \frac{\omega_s}{c} = \frac{\omega_i - \omega}{c} \approx \frac{\omega_i}{c} = K_i \quad (\text{II.3})$$

como $K_s \approx K_i$

$$q = \sqrt{2} K_i \sqrt{1 - \cos\theta} = 2k_i \sin \theta/2 \quad (\text{II.4})$$

Considerando o ângulo de espalhamento máximo, $\theta = 180^\circ$, na equação (II.4), pode-se obter a ordem de grandeza de q para excitações com luz visível.

$$q = 2k_i = 2 \times 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{II.5})$$

Como este número é pequeno comparado com π/d ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$) os fonons Raman ativos de primeira ordem têm comprimento de onda muito grande comparados com a constante de rede, ou inversamente o vetor de onda é muito pequeno e comparado com os limites da zona de Brillouin e os fonons são referidos como fonons do centro da zona de Brillouin.

A insignificância da grandeza do vetor q dos fonons ativos ao espalhamento Raman de primeira ordem simplifica a discussão de suas propriedades em sólidos em que a estrutura cristalina tem centro de inversão. Neste caso, os deslocamentos Raman medem as frequências dos fonons em $q \approx 0$, e não há então variação nestes deslocamentos produzidos pela variação do ângulo de espalhamento ou da orientação relativa do feixe de luz e dos eixos do cristal. Para cristais cuja estrutura não apresenta centro de inversão há uma distinção importante entre fonons apolares, que não produzem momento de dipolo elétrico na rede, e polares que o fazem. As frequências dos fonons apolares são determinadas principalmente por forças de curto alcance e se comportam de maneira similar à descrita para fonons em cristais com centro de inversão. Para fonons polares a presença de campo elétrico de longo alcance afeta o espectro ainda que para vetores de onda extremamente pequenos. De fato, este campo é responsável pela separação em componentes longitudinal e transversal cu-

jas frequências estão relacionadas com as constantes dielétricas através da relação de Lyddane-Sachs-Teller [15].

Embora o espalhamento Raman por fonons polares tenha sido extensamente estudado no passado para cristais uniaxiais [16] poucos trabalhos foram publicados envolvendo cristais bi-axiais [17]. Em particular, para o cristal de LiNH_4SO_4 , o assunto não foi explorado ainda, e constitui uma abertura para continuidade do trabalho.

Veremos a seguir aspectos gerais sobre regras de seleção e aplicação delas ao material deste estudo.

II.4 - REGRAS DE SELEÇÃO

Para obter as regras de seleção utilizaremos o método das correlações [18], que requer o conhecimento prévio de informações cristalográficas sobre o material. A cela cristalográfica unitária pode ser idêntica ou um múltiplo inteiro da cela de Bravais. As estruturas cristalinas designadas por P (primitivas) têm cela cristalográfica unitária idêntica a cela de Bravais. Estruturas cristalinas designadas por (B,C,I,etc) têm cela cristalográfica unitária contendo duas, três, ou quatro celas de Bravais. O número total de átomos na cela de Bravais (N), que pode ser encontrado efetuando-se o produto do número de moléculas na cela de Bravais (Z^B) pelo número de átomos por molécula, permite obter o número total de modos normais do cristal: $3N$.

Para classificar as espécies de vibração da rede é necessário efetuar a correlação entre o grupo de simetria local de cada átomo, íon ou molécula e o grupo fator do cristal. Os detalhes são encontrados na referência [18], porém algumas das definições são transcritas abaixo para comodidade na aplicação do método ao LAS.

t^γ : número de translações da espécie γ no grupo de simetria local

R^γ : número de rotações da espécie γ no grupo de simetria local

n : número de átomos, íons ou moléculas num conjunto equivalente,

f^γ : graus de liberdade vibracional presente em cada espécie γ do grupo de simetria local para um conjunto equivalente de átomos, íons, ou moléculas.

O valor de f^γ é encontrado através da relação:

$$f^\gamma = n \cdot t^\gamma \quad (\text{II.6}).$$

O número de graus de liberdade rotacional, f_R^γ , presentes em cada espécie γ do grupo de simetria local para um conjunto equivalente de átomos, íons, ou moléculas é determinado de maneira semelhante a f^γ , como:

$$f_R^Y = n \cdot R^Y \quad (\text{II.7}).$$

A título de teste é possível obter f^Y também através da relação:

$$f^Y = a_{Y\zeta} \sum C_\zeta \quad (\text{II.8}),$$

onde a_Y representa a contribuição em número de graus de liberdade da espécie Y do grupo de simetria local para uma espécie ζ do grupo fator, e C_ζ a degenerescência de cada espécie do grupo fator.

A representação irredutível de cada conjunto de átomos, íons ou moléculas equivalentes é dada por:

$$\Gamma_{\text{equiv.}}^{\text{conj.}} = \sum_{\zeta} a_{\zeta} \cdot \zeta \quad (\text{II.9}),$$

onde:

$$a_{\zeta} = \sum_Y a_Y \quad (\text{II.10}).$$

A representação irreduzível total do cristal, denotada por Γ^{cristal} contém inclusive as vibrações acústicas. Esta representação é obtida através da soma das representações irreduzíveis de cada conjunto de átomos, íons, ou moléculas equivalentes,

$$\Gamma^{\text{cristal}} = \Gamma_{\text{equiv.1}}^{\text{conj.}} + \Gamma_{\text{equiv.2}}^{\text{conj.}} + \dots \quad (\text{II.11}).$$

Uma classificação mais detalhada será apresentada para o caso específico do LAS a seguir.

II.5 - MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO LAS

O LAS, LiNH_4SO_4 , pertence ao grupo espacial $\text{Pna}2_1$ (C_{2v}^9), grupo pontual $\text{mm}2$ (C_{2v}), possuindo quatro moléculas por cela de Bravais. Todos os conjuntos de elementos equivalentes têm simetria local C_1 .

O número total de modos normais do cristal é $3N = 132$. Da referência [18] obtemos a tabela II.1

TABELA II.1
TABELA DE CARATER PARA O GRUPO C_{2v}

| C_{2v} | E | C_2 | $\gamma(ZX)$ | $\gamma(YZ)$ | | |
|----------|---|-------|--------------|--------------|-------------|---|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | T_z | $\alpha_{xx}; \alpha_{yy}; \alpha_{zz}$ |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | α_{xy} |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | $T_x ; R_y$ | α_{xz} |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | $T_y ; R_x$ | α_{yz} |

Para analisarmos as vibrações da rede envolvendo translações do íon Li devemos obter a correlação existente entre o grupo de simetria local do átomo de lítio e o grupo fator do LAS que é dado na tabela II.2

TABELA II.2

TABELA DE CORRELAÇÃO ENTRE O GRUPO DE SIMETRIA LOCAL DO
 ÁTOMO DE Li E O GRUPO FATOR DO LAS

| GRUPO DE SIMETRIA LOCAL | GRUPO FATOR | | |
|-------------------------|-------------|-----------|-----------|
| C_1 | C_{2v} | C_ζ | a_ζ |
| | A_1 | 1 | 3 |
| | A_2 | 1 | 3 |
| A | | | |
| | B_1 | 1 | 3 |
| | B_2 | 1 | 3 |

Com a equação (II.6) determinamos o número de graus de liberdade vibracional do lítio:

$$f^{Li} = 12 \quad (II.12).$$

Da equação (II.9) obtemos a representação:

$$\Gamma_{\text{vib.}}^{\text{Li}} = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 \quad (\text{II.13}).$$

Como todos os conjuntos de elementos equivalentes têm simetria local C_1 (e portanto para identificar a simetria dos 36 modos translacionais externos) podemos assumir a seguinte igualdade:

$$\Gamma_{\text{vib.}}^{\text{cristal}} = 9A_1 + 9A_2 + 9B_1 + 9B_2 \quad (\text{II.14}).$$

Para obtermos os modos rotacionais externos do cristal consideramos os modos libracionais externos associados às moléculas de NH_4 e SO_4 . Como as duas moléculas têm simetria local C_1 da equação (II.9) temos:

$$\Gamma_{\text{lib}}^{\text{NH}_4} = \Gamma_{\text{lib}}^{\text{SO}_4} = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 \quad (\text{II.15}).$$

Com a equação (II.11) obtemos os 24 modos rotacionais externos do cristal.

$$\Gamma_{\text{lib.}}^{\text{cristal}} = 6A_1 + 6A_2 + 6B_1 + 6B_2 \quad (\text{II.16}).$$

O total de modos externos do LAS é obtido somando os modos translacionais externos com os modos rotacionais

externos , o que dá um total de 60 modos externos. A totalidade dos modos Raman ativos externos é obtido subtraindo do total de modos externos os três modos acústicos, que estão associados às translações do grupo fator e, que podemos identificar como:

$$\Gamma_{\text{acústico}} = A_1 + B_1 + B_2 \quad (\text{II.17}).$$

Os modos Raman ativos externos do LAS perfazendo um total de 57 modos, obtidos desta subtração, são:

$$14A_1 + 15A_2 + 14B_1 + 14B_2 \quad (\text{II.18}).$$

Na determinação dos modos internos do SO_4 e NH_4 devemos levar em conta que as duas moléculas são tetraédricas e, como já dissemos, têm a mesma simetria local C_1 o que nos permite obter o diagrama de correlação para o LAS como mostrado na tabela II.3:

TABELA II.3

DIAGRAMA DE CORRELAÇÃO PARA O LAS

| f γ | Simetria do íon SO ₄ ou NH ₄ (Td) | simetria local do íon SO ₄ ou NH ₄ C ₁ | Grupo Fator C _{2v} |
|------------|---|---|--|
| 4 | ν_1 | A ₁ | A ₁ ν_1 2 ν_2 3 ν_3 3 ν_4 |
| 8 | 2 ν_2 | E | A ₂ ν_1 2 ν_2 3 ν_3 3 ν_4 |
| 12 | 3 ν_3 | A | B ₁ ν_1 2 ν_2 3 ν_3 3 ν_4 |
| 12 | 3 ν_4 | F ₂ | B ₂ ν_1 2 ν_2 3 ν_3 3 ν_4 |
| 36 | | | |

O que nos dá 36 modos internos para cada uma das moléculas de SO_4^{2-} e NH_4^+ . Os 129 modos Raman ativos do LAS são dados pela soma dos modos ativos externos e internos como segue:

$$\Gamma_{\text{LAS}}^{\text{molec.}} = 32A_1 + 33A_2 + 32B_1 + 32B_2 \quad (\text{II.19}).$$

Da totalidade dos modos Raman ativos temos 57 externos e 72 internos, sendo que 96 são polares de simetria A_1 , B_1 e B_2 com 14 externos e 18 internos de cada simetria.

Os tensores Raman do LAS podem ser obtidos do trabalho de Loudon [13] como sendo:

$$\begin{array}{cccc} \left(\begin{array}{ccc} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{array} \right) \\ A_1(Z) & A_2 & B_1(X) & B_2(Y) \end{array}$$

Para configurações em retro-espalhamento, que serão utilizadas em nosso experimento, podemos obter os seguintes modos de simetria: $A_1(\text{LO})$ obtido através das configurações $Z(\text{XX})\bar{Z}$ e $Z(\text{YY})\bar{Z}$; $A_1(\text{TO})$ com $X(\text{YY})\bar{X}$, $X(\text{ZZ})\bar{X}$, $Y(\text{XX})\bar{Y}$

e $Y(ZZ)\bar{Y}$; A_2 com $Z(XY)\bar{Z}$; $B_1(TO)$ com $Y(XZ)\bar{Y}$ e finalmente $B_2(TO)$ com a configuração $X(YZ)\bar{X}$.

III - DETALHES EXPERIMENTAIS

III.1 - SELEÇÃO DO MATERIAL

LiNH_4SO_4 pertence a uma família de materiais de fórmula geral LiMSO_4 ($M=\text{K,Na,Rd,NH}_4$), obtidos no laboratório pelo método de evaporação lenta de solução saturada. Um dos estudos pioneiros na obtenção de LAS deve-se a Wyrouboff [1], tendo observado que este material cresce em duas modificações morfológicas, dependendo da temperatura de crescimento. Para temperaturas superiores a 24°C o cristal obtido é geomêtricamente similar ao LiKSO_4 (hexagonal), porém sob o ponto de vista óptico, ele é bi-axial. Esta modificação, conhecida na literatura por fase- β , embora ortorrômbica é muitas vezes referida como pseudo-hexagonal devido a tal similaridade. A segunda forma morfológica do LAS, a fase- α é obtida para evaporações a temperaturas inferiores a 24°C . Na fase- α o cristal é indubitavelmente ortorrômbico, como indicam sua forma geométrica e observações ópticas. Uma comparação das propriedades físicas dos dois cristais mostra grandes diferenças em densidade, dispersão, birrefringência, etc. De maior interesse é o fato de que o material na fase- α é uma estrutura estável frente a modificações de temperatura, porém se decompõe em fragmentos de policristal da fase- β com umidade. Já o material da

fase- β (à temperatura ambiente) sofre diversas transições de fase estruturais com a variação da temperatura.

LiNH_4SO_4 tem propriedades ferroelétricas e ferroelásticas incomuns o que o torna de interesse especial [19,20]. O LAS- β sofre duas transições de fase estruturais próximas a 283 K e 459 K respectivamente [19,21]. A simetria da fase de alta temperatura, acima de 459 K, foi identificada como ortorrômbica D_{2h}^{16} - Pmcn [19]. A fase de baixa temperatura que ocorre abaixo de 283 K, tem sido identificada como monoclínica, entretanto, a caracterização do grupo espacial é ambígua. Yuzvak et al [22] identifica um aumento da polarização espontânea na transição de fase a baixa temperatura e propõe que esta fase pertence ao grupo espacial P_{2_1} . O estudo de Poulet e Mathieu [23] confirma o caráter polar através de medidas de resposta piezoelétrica induzida por "stress" ao longo do eixo 2 abaixo de 283 K. Ainda o trabalho de Loicono et al [24] com base em medidas de geração de segundo harmônico (SHG) e coeficiente piezoelétrico conclui pelo caráter polar da fase de baixa temperatura. Gerbaux et al [25] confirma o caráter polar-polar da transição a 283 K e observa mais duas novas transições de fase, uma em 258 K e outra em 50 K. Entretanto Mitsui et al [17] e Aleksandrova et al [26] concluíram com base em medidas de geração de segundo harmônico (SHG) que a fase para temperaturas abaixo de 283 K é centro-simétrica. Isto foi confirmado por análise de raios-X feitas por Kruglik et al [27], pois determinaram que esta fase pertence ao grupo espacial $P_{2_1/a}$.

Como a fase- β do LAS apresenta uma rica variedade de transições de fase estruturais com variação da temperatura, ela é o candidato natural a ser estudado com variação de outros parâmetros termodinâmicos, por exemplo a pressão. Em vista disto se justifica a escolha do LAS- β para nosso estudo.

III.2 - ESPECTRO RAMAN DO LAS

O espectro Raman do LAS foi estudado por Acharya e Narayanan [28]. Seus resultados estão reproduzidos na tabela III.1, a título de comparação. Na reprodução as designações foram alteradas para acrescentar maiores informações a respeito dos modos vibracionais na própria tabela.

TABELA III.1
ESPECTRO RAMAN DO LAS A 300 K

| ω (cm ⁻¹) | DESIGNAÇÕES |
|------------------------------|--|
| 50 | vibrações externas da rede |
| 128 | |
| 183 | |
| 204 | ν_6 (NH ₄ ⁺) |
| 262 | |
| 369 | |
| 397 | Estiramento Li - O |
| 472 | ν_2 (SO ₄ ²⁻) |
| 630 | ν_4 (SO ₄ ²⁻) |
| 642 | |
| 1012 | ν_1 (SO ₄ ²⁻) |
| 1082 | ν_3 (SO ₄ ²⁻) |
| 1095 | |
| 1104 | |
| 1141 | |
| 1162 | |
| 1186 | |
| 1406 | |
| 1429 | ν_4 (NH ₄ ⁺) |
| 1670 | ν_2 (NH ₄ ⁺) |
| 2840 | Estiramento N - H |
| 2860 | |
| 3020 | |
| 3190 | |
| | |

Para as designações contidas na tabela III.1 os autores da referência [28] consideram as vibrações da rede baseadas nos modos livres dos íons NH_4 e SO_4 . No estado livre os dois íons têm simetria tetraédrica com dois modos triplamente degenerados $\nu_3(\text{T})$ e $\nu_4(\text{T})$, um modo duplamente degenerado $\nu_2(\text{T})$ e um modo totalmente simétrico não degenerado $\nu_1(\text{A})$. De acordo com a classificação detalhada na tabela III.1, a região de baixas frequências ($\omega < 420 \text{ cm}^{-1}$) corresponde a oscilações da rede, modos rotacionais do NH_4^+ e modos de estiramento Li-O. Os modos internos do SO_4^{2-} observados por espalhamento Raman foram: um ν_2 - flexão ("bending") em 472 cm^{-1} , dois modos ν_4 - flexão em 630 cm^{-1} e 642 cm^{-1} , um modo ν_1 - estiramento ("stretching") em 1012 cm^{-1} , e seis modos ν_3 - estiramento na região entre 1080 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . A região de frequências mais altas entre 1200 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} corresponde a modos internos de NH_4^+ , e modos de estiramento de N - H. Uma identificação completa dos 129 modos óticos previstos pela teoria de grupo ainda não foi publicada.

III.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os cristais de LiNH_4SO_4 , utilizados por nós, foram obtidos da evaporação em torno de 30°C de uma solução aquosa preparada de quantidades equimolares de reagentes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em água destilada *. Os

cristais assim preparados pertencem à modificação β e geralmente formam placas pseudo-hexagonais geminadas. Com a ajuda de um microscópio polarizador selecionamos regiões não geminadas dos cristais crescidos. Os cristais foram orientados usando raios-X (método Laue de retro-reflexão). A convenção $a \times b \times c$ foi usada para designar os eixos cristalográficos onde a , b , e c são os parâmetros de rede do cristal. Desta forma o eixo "a" corresponde ao eixo pseudo-hexagonal e o eixo "c" ao eixo de simetria 2. O plano (a,b) é o plano óptico, sendo "b" a bissetriz do ângulo agudo entre os eixos ópticos e "a", a bissetriz do ângulo suplementar.

Fatias finas de LiNH_4SO_4 com face (001) foram cortadas, com serra de fio de diamante, de forma a obtermos fatias contendo ambos os eixos ópticos do cristal. Após o corte os cristais foram debastados com lixa e polidos, com pastas de diamante da Buehler Polishin, com granulação de 9, 6, 3 e 1 μm respectivamente, pelo sistema de disco girante. Obtivemos, após o polimento, placas com 150 μm de espessura e dimensões lineares de 2 a 3 mm das quais conseguimos as amostras para os experimentos, por clivagem sob microscópio.

III.4 - A CELA DE PRESSÃO E SEU CARREGAMENTO

Para conseguirmos pressão hidrostática em nossos experimentos usamos uma máquina de pressão com uma janela óptica de safira [29].

A figura III.1 mostra o esquema usado para gerar a força sobre os extremos. Ao girarmos o parafuso (1), ele dirige uma cunha (2) que ao entrar entre os dois cotovelos (3) distende-os fazendo com que empurrem os pistões (4,5 e 6), que por sua vez empurram o extremo móvel, de carboneto de tungstênio, contra o extremo fixo de safira. Entre estes extremos é colocada uma arruela em cujo interior se encontra a amostra.

A figura III.2 mostra um corte do compartimento da amostra da cela de alta pressão. Ela consiste de dois extremos, um de carboneto de tungstênio e outro de safira (Al_2O_3). O extremo de safira é um cilindro de 10 mm de diâmetro e 10 mm de espessura, polido em ambos os lados, o que permite a passagem de luz, e alinhado com seu eixo ao longo dos extremos com um desvio máximo de 5° .

O compartimento de amostras é um pequeno orifício da ordem de 300 μm de diâmetro, perfurado no centro de uma arruela de cobre-berílio (Cu-Be) cortadas de forma circular com 1 cm de diâmetro. Esta arruela é colocada sobre a janela de safira. Colocando a arruela fecha-se a cela de pressão e dá-se uma pequena pressão, da ordem de 10 bares, para marcar o sinal da cabeça de pressão na arruela, abre-se novamente a cela e alinha-se o orifício no centro da marca deixada na arruela, para isto utiliza-se uma agulha bem fina cuja ponta é colocada no interior do orifício para mover, delicadamente, a arruela. Fecha-se novamente a cela e dá-se uma nova pressão desta vez um pouco maior, da ordem de 20 bares, para

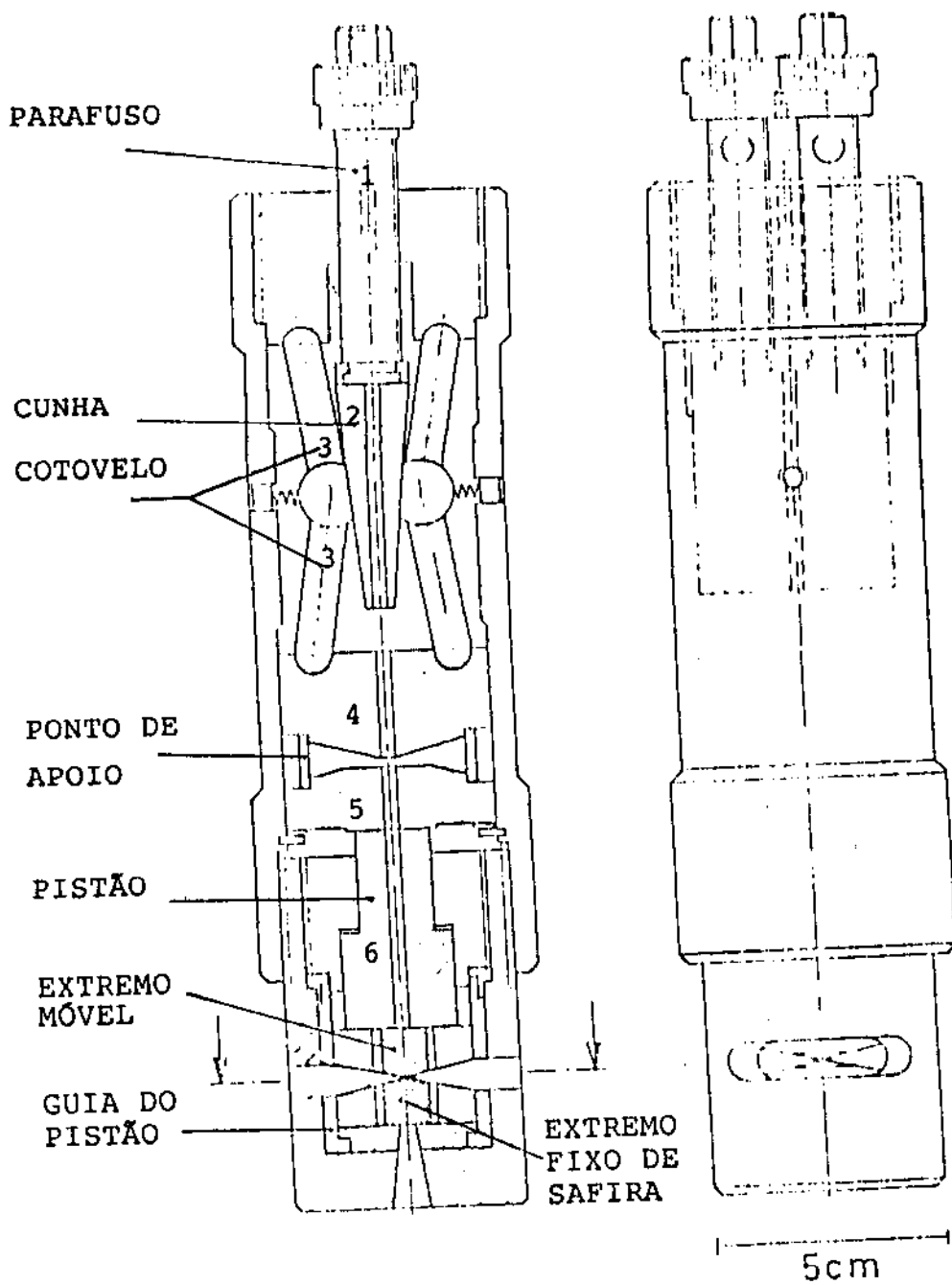


fig.III.1 - MÁQUINA DE ALTA PRESSÃO

Solução 4:1 Metanol Etanol

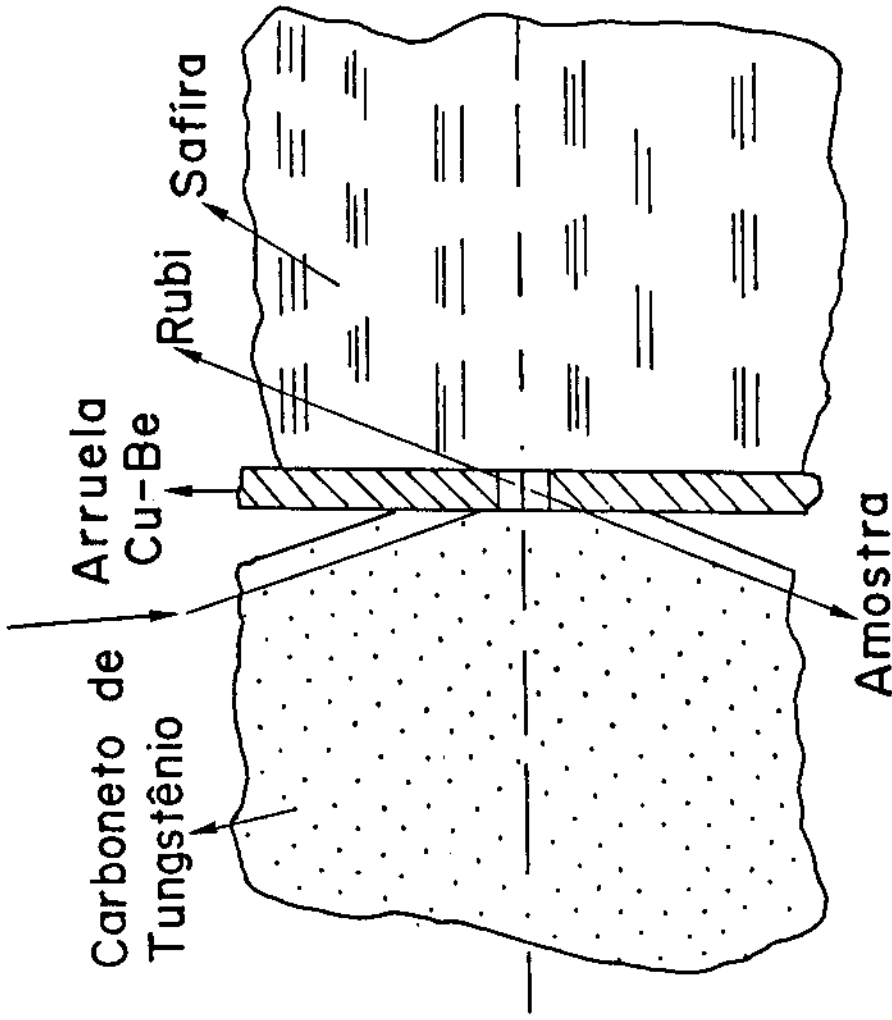


fig.III.2 - Detalhe da montagem do compartimento de amostra da cela de altas pressões.

fazer uma nova marca na arruela e saber se o orifício está alinhado com a cabeça de pressão, se não estiver alinha-se o orifício com a nova marca e repete-se o procedimento anterior. Uma vez alinhada a arruela coloca-se a amostra no orifício com o auxílio de um microscópio pois a dimensão máxima é cerca de 200 μm . Para experiências com amostras sólidas, que é o nosso caso, a cela é carregada com a amostra, um pequeno pedaço de rubi e uma mistura 4:1 de metanol-etanol, que serve como meio transmissor de pressão. Um anel de cêra entre a arruela e o extremo de safira permite reter o fluido até que a força seja aplicada e o fluido fique selado, na arruela, pelos extremos. Uma pressão inicial de 1-3 kbar é usada para a selagem. A pressão pode ser variada vagarosamente e leva de 1-2 minutos para entrar em equilíbrio.

A medida da pressão é feita através do deslocamento ($0.7535 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$) das linhas de fluorescência 14432 e 14404 cm^{-1} do cristal de rubi [30,31].

III.5 - MONTAGEM EXPERIMENTAL

Os espectros Raman do LiNH_4SO_4 , à temperatura ambiente, foram obtidos com a configuração de retro-espalhamento para as séries de pressão hidrostática. Esta configuração permite a obtenção de fonons $A_1\text{LO} - Z(\text{XX})\bar{Z}$ e $Z(\text{YY})\bar{Z}$ - e $A_2 - Z(\text{XY})\bar{Z}$. Na obtenção do espectro Raman foi usado o esquema mostrado na figura III.3.

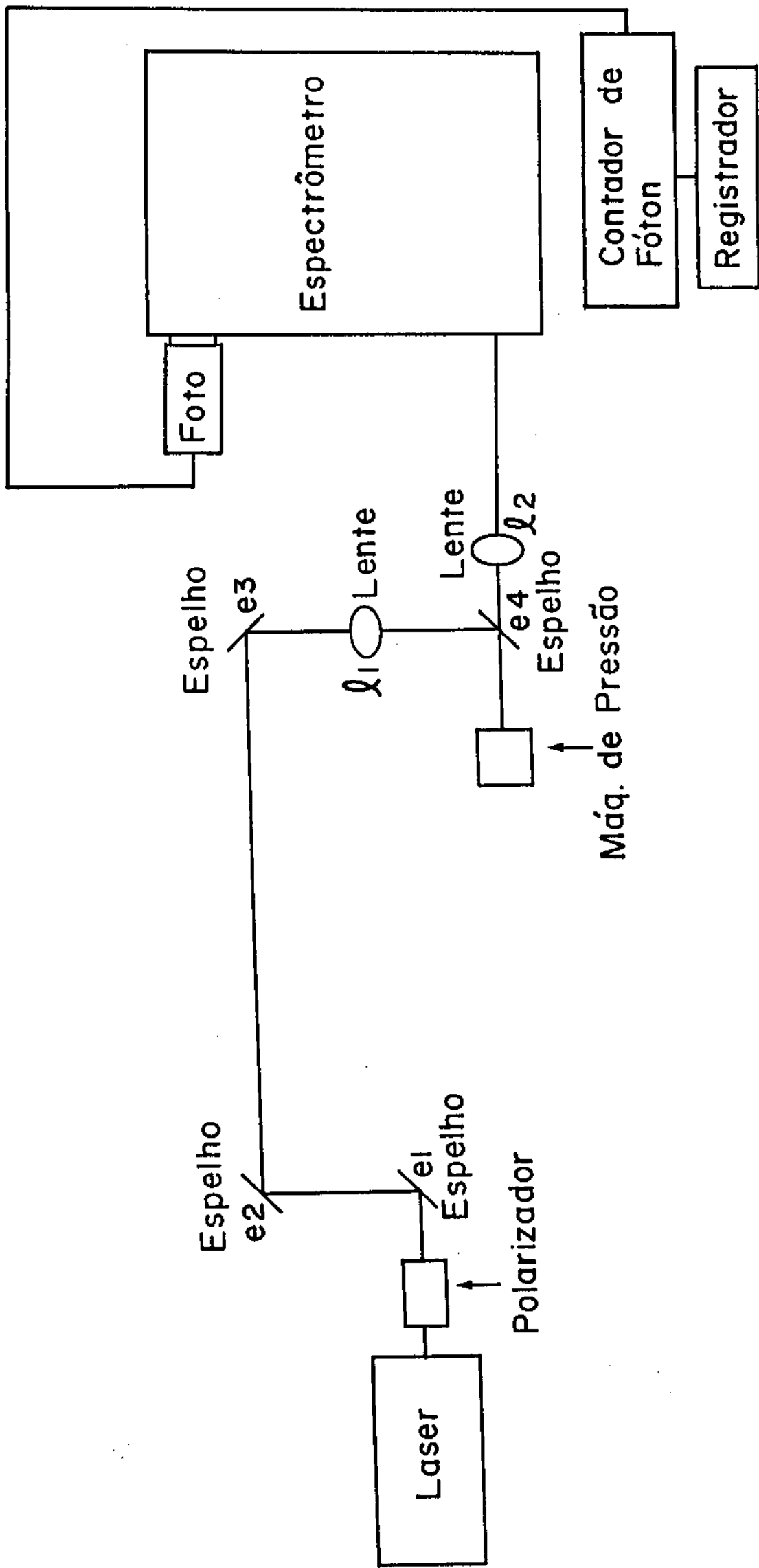


fig.III.3 - Montagem experimental para medidas de espalhamento Raman.

A fonte excitante é um laser de argônio CR-8 emitindo -500 mW na linha 5145 Å. A lente focalizadora, ℓ_1 , permite obter um cilindro focal de diâmetro de alguns microns, permitindo incidência independente na amostra ou no rubi, de acordo com a necessidade. O espelho, e_4 , dirige o feixe laser sobre a amostra e evita que o feixe refletido pela safira e pela superfície da amostra entre na lente coletora, ℓ_2 , e no espectrômetro. Para visualizar o posicionamento do feixe laser, sobre o rubi ou sobre a amostra durante o experimento Raman, é utilizado um periscópio acoplado ao espectrômetro. O posicionamento é feito deslocando-se a cela para os lados ou na vertical, para cima ou para baixo, com o auxílio de parafusos micrométricos acoplados ao suporte da cela de pressão, e observação simultânea através do periscópio. Após localizarmos o feixe sobre o espécime desejado a lente coletora é posicionada para focalização na fenda de entrada do espectrômetro, selecionando um máximo de intensidade no sinal detectado. Utilizamos um espectrômetro duplo, Spex 1401, para medir o deslocamento da fluorescência do rubi, assim como, o espectro Raman da amostra. O espectrômetro está acoplado a uma fotomultiplicadora, FW-130, a 1700 volts, resfriada a -25°C , um contador de fótons, Ortec 9315, um registrador de sinais, HP 7100 BM. Utilizamos ainda os espelhos, e_1 , e_2 e e_3 para direcionamento do feixe laser e um rodador de polarização para a escolha de nossa configuração. É importante ressaltar que toda vez que não conseguíamos a configuração desejada, pois

a amostra poderia estar inclinada dentro da cela de pressão, desmontávamos o experimento e procedíamos tantas montagens quantas necessárias para obter a amostra com o plano (001) paralelo a janela de safira. Além disso, antes de iniciar cada série de medidas, era feita uma tentativa de reproduzir a mesma orientação relativa entre a polarização incidente e os eixos cristalinos por comparação das intensidades relativas dos picos no espectro.

.....

* Nossas amostras de LAS foram crescidas pelo grupo do professor F.E.A. Mello do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

IV - ANÁLISE DOS RESULTADOS

IV.1 - INTRODUÇÃO

O nosso trabalho tem o objetivo de analisar as transições de fases estruturais no LAS induzidas por pressão. Um conjunto de restrições experimentais como a dificuldade de realizar medidas na região de baixa frequência devido a luz espalhada próxima a linha do laser e os picos Raman da safira, ordens de grandeza mais intensos que o sinal de interesse, na região de $(400 - 600) \text{ cm}^{-1}$ limitou este estudo ao comportamento dos modos do SO_4^{2-} na região de $(620 - 650) \text{ cm}^{-1}$ e os picos próximos a 1012 cm^{-1} .

No decorrer da descrição adotamos a seguinte designação para os modos internos do SO_4^{2-} : a região de frequência entre 620 cm^{-1} e 650 cm^{-1} contém modos "bending", que passaremos a chamar de modos de flexão, enquanto que a região em torno de 1012 cm^{-1} corresponde aos modos "stretching", que passaremos a chamar de modos de estiramento. Estas duas regiões serão denominadas de região de flexão e região de estiramento respectivamente. Estas regiões do espectro Raman do LAS foram estudadas como função da pressão, à temperatura ambiente, de duas maneiras diferentes: (i) aumentando a pressão rapidamente e (ii) à pressão constante tomando o espectro em diversos períodos de tempo até o máximo de 24 horas.

IV.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Mostraremos os resultados dos experimentos quando aumentamos a pressão rapidamente nas figuras IV.1 a IV.7, enquanto a evolução com o tempo do espectro Raman, à pressão constante, é mostrada na figura IV.8.

A figura IV.1 mostra a evolução do espectro Raman com a pressão. A curva inferior, correspondente a 2,5 kbar é qualitativamente idêntica ao espectro, à pressão ambiente, que caracteriza a fase- β do LAS. Ele permanece invariante quando a pressão é aumentada até P - 12 kbar. Em torno de 13 kbar modificações qualitativas começam a ocorrer no espectro. Elas são observadas imediatamente na região de flexão do espectro, compare as curvas correspondentes a 11,6 kbar e 14,4 kbar mostradas na figura IV.1, e verifique que a cascata está invertida e os picos são outros. A região de flexão permanece essencialmente a mesma até em torno de 30 kbar, quando uma mudança contínua começa a ocorrer finalizando num padrão estável em 35 kbar. Por outro lado a região de estiramento sofre modificações drásticas neste intervalo de pressão. O pico posicionado em 1004 cm^{-1} , à pressão ambiente, o mais forte do espectro, desaparece e novos picos aparecem posicionados em frequências ligeiramente inferiores. A pressão em que o pico de 1004 cm^{-1} desaparece não foi reproduzida em quaisquer das várias séries de me-

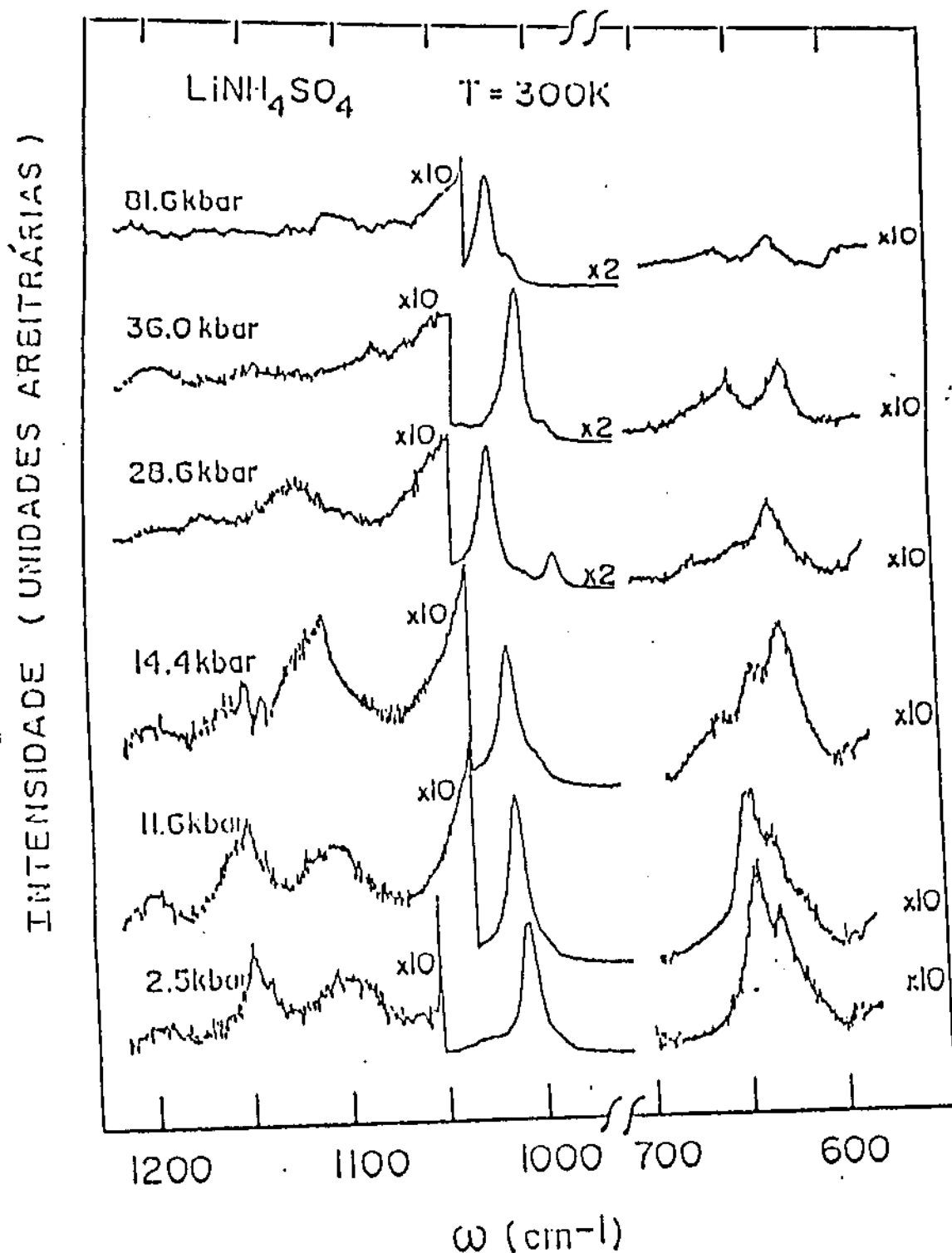


fig.IV.1 - Espectro Raman do LiNH_4SO_4 para diferentes valores de pressão aumentados sequencialmente. São mostrados dois espectros para cada uma das tres fases (β, γ, δ) definindo o intervalo em que cada fase existe

didadas tomadas mas, sempre desapareceu no intervalo (13 - 35) kbar. Também, o número de novos picos observados nesta região de estiramento não é reprodutível se dados de diferentes configurações de partida forem comparados. As diferentes configurações são devidas ao fato de os eixos do cristal estarem orientados ao acaso dentro da cela. Para reproduzirmos uma determinada configuração procurávamos manter a mesma relação entre as intensidades dos picos da região de flexão num determinado valor de pressão da fase- β . Isto era conseguido girando a polarização do feixe incidente até conseguirmos a relação de intensidade desejada, não conseguindo devíamos proceder uma nova montagem que permitisse obter a configuração desejada. Desta forma certificamos que a configuração obtida era aproximadamente a mesma nas diversas séries de medida. Apenas ligeiras diferenças eram observadas entre espectros de séries diferentes (para valores de pressão aproximadamente iguais numa série e outra), desde que $P < 13$ kbar ou $P > 35$ kbar. A figura IV.2 mostra a ligeira falta de reprodutibilidade dos picos na região de estiramento, para $P > 35$ kbar. Para duas configurações diferentes, observa-se que as duas curvas inferiores, (a) e (b) da figura IV.2 apresentam dois picos na região de estiramento (δ_3 e δ_4), enquanto os dois espectros superiores, curvas (c) e (d) na figura IV.2, apresentam três picos (δ_3 , δ_4 e δ_5) nesta região. Mesmo sem total reprodutibilidade do número de picos na região de estiramento notamos que para cada série de medidas o espectro é qualitativamente o

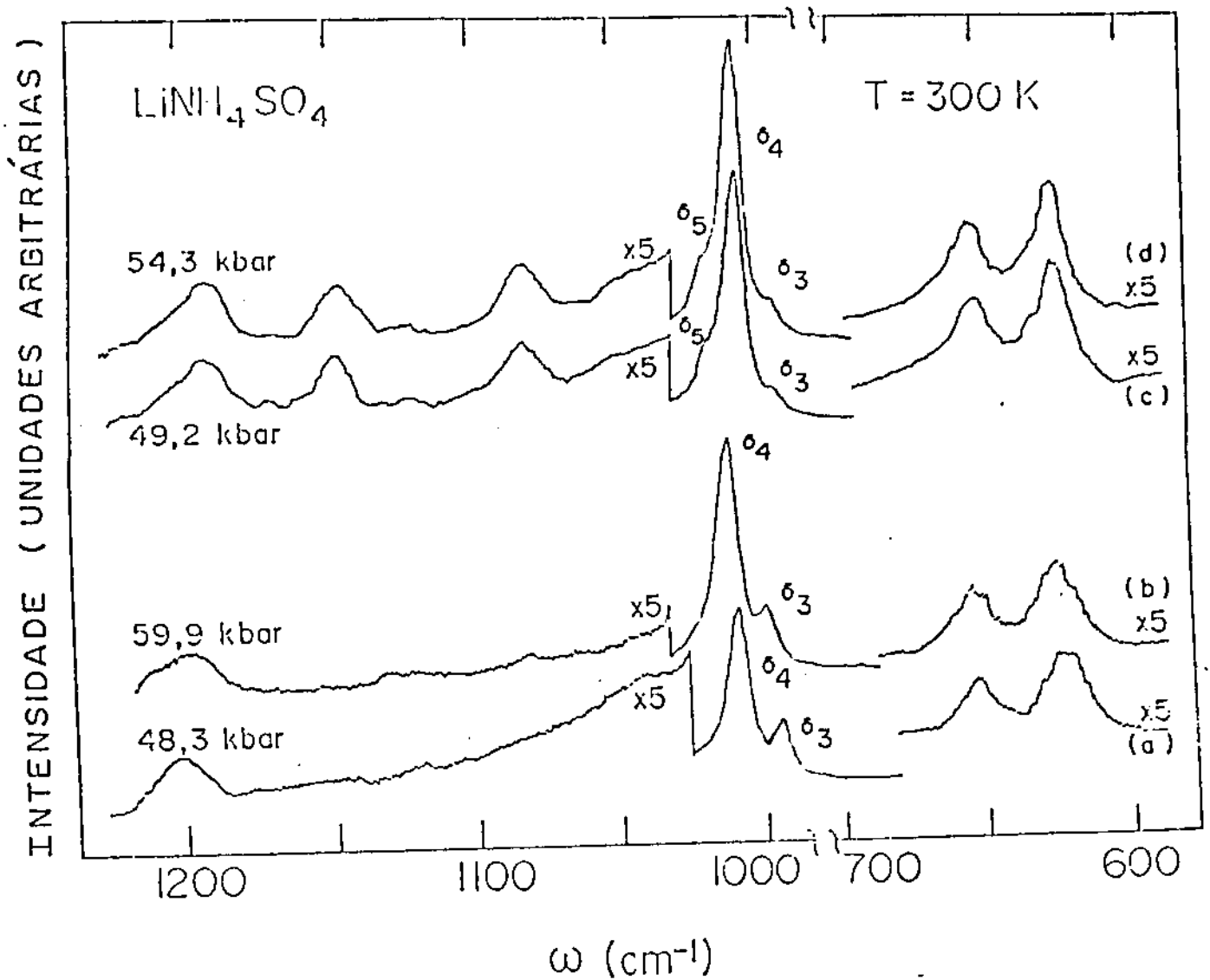


fig.IV.2 - Espectro Raman do LiNH₄SO₄ para diferentes configurações. As curvas designadas por a e c, (b e d) são para valores de pressão bem próximos e apresentam estruturas diferentes no espectro na região de estiramento

mesmo para qualquer valor de pressão acima de 35 kbar. Por outro lado, no intervalo compreendido entre 13 kbar e 35 kbar, não há termos de comparação entre espectros de séries diferentes. A falta de reprodutibilidade do espectro Raman no intervalo de $13 \text{ kbar} < P < 35 \text{ kbar}$ afeta também a intensidade relativa dos picos que aparecem na região de estiramento. Alguns picos aumentam e diminuem de intensidade de modo alternado quando a pressão é aumentada sequencialmente. Este comportamento pode ser observado nas figuras IV.3 e IV.4. A figura IV.3 mostra os espectros Raman compreendidos entre 19,7 kbar e 54,3 kbar. Observa-se que o pico, δ_4 , que nasce entre $P = 19,7 \text{ kbar}$ e $P = 21,3 \text{ kbar}$, em 1000 cm^{-1} , tem um comportamento muito peculiar, pois sua intensidade aumenta e diminui repetidas vezes quando aumentamos a pressão. Este pico deve corresponder a uma vibração interna do íon SO_4 , totalmente simétrica, devido a proximidade, em frequência, ao pico 1004 cm^{-1} da fase- β . A variação da intensidade do pico δ_4 pode ser melhor apreciada através da figura IV.4. Nesta figura plotamos a intensidade do pico δ_4 relativa à intensidade do pico δ_3 (em 983 cm^{-1} em 19,7 kbar). Notamos que a intensidade relativa aumenta e diminui sucessivas vezes no intervalo compreendido entre 19,7 kbar e 35 kbar. Porém, para $P > 35 \text{ kbar}$ a intensidade relativa de δ_4 permanece constante até o máximo valor de pressão atingido 54,3 kbar.

Para $P > 35 \text{ kbar}$ o espectro Raman permanece qualitativamente invariante até o valor máximo de pressão obtido

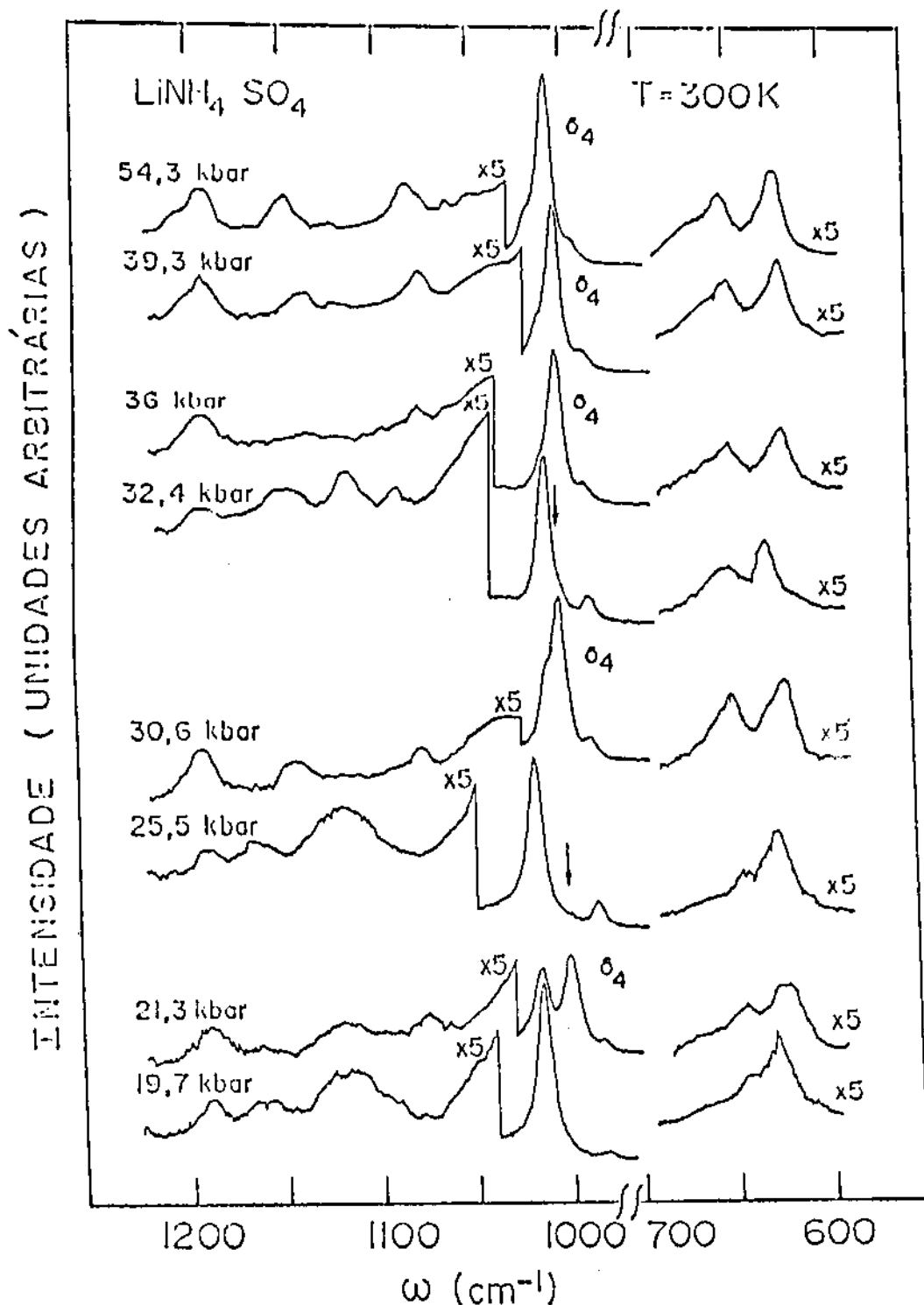
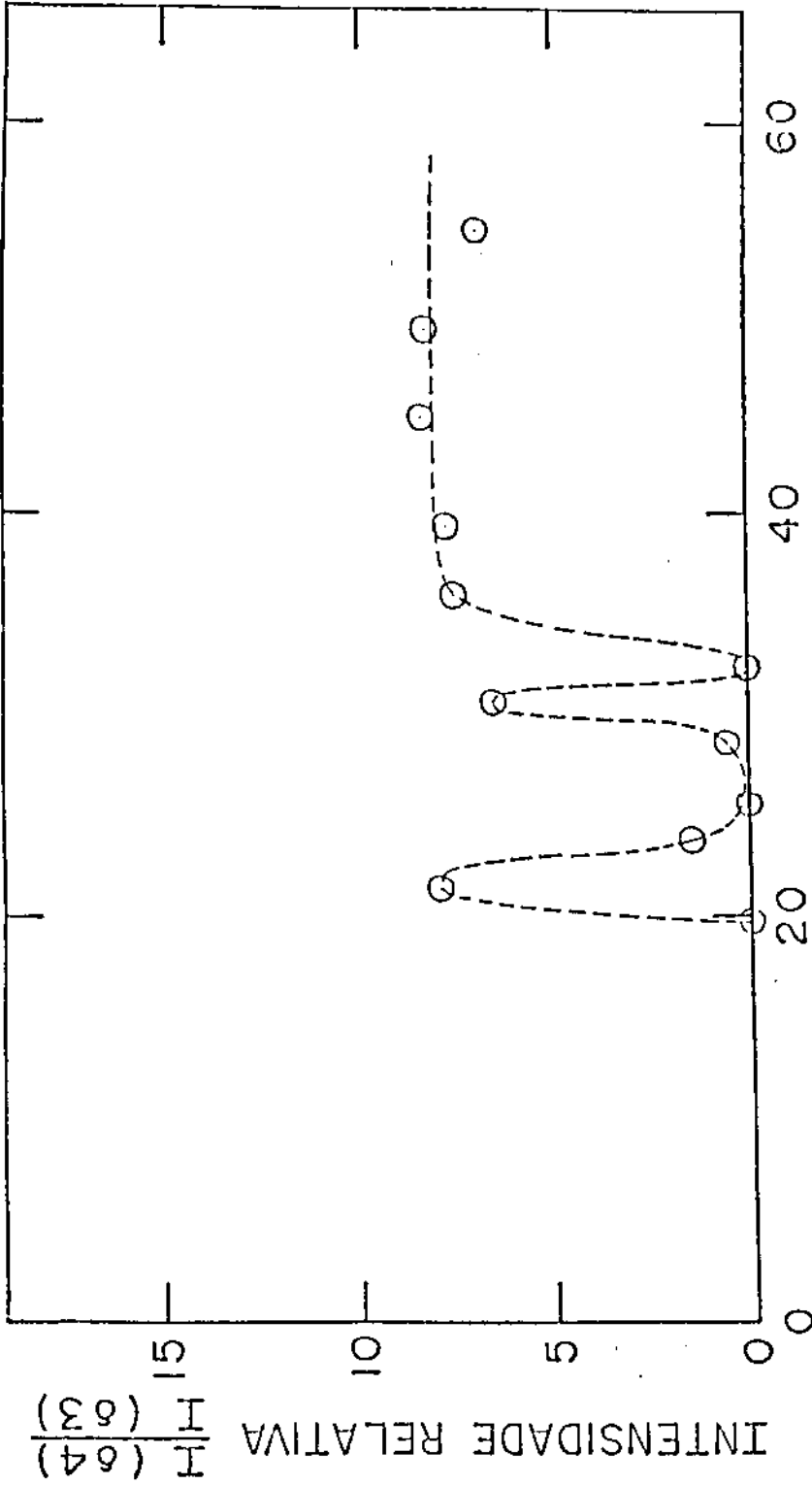


fig.IV.3 - Espectro Raman do LiNH₄SO₄ para diferentes valores de pressão aumentados sequencialmente. No intervalo de pressão entre 19,7 e 36 kbar o espectro muda qualitativamente a cada ponto de pressão. Para $P \geq 36$ kbar o espectro permanece o mesmo até o limite de pressão alcançado: 54,3kbar.



P (kbar)

fig.IV.4 - Intensidade de δ_4 em relação a intensidade de δ_3 . Observe as variações na região de pressão de 19,7 kbar < P < 36 kbar e o valor constante para $P \geq 36$ kbar. Nesta figura a linha pontilhada é apenas um auxílio para acompanhar os pontos experimentais e não representa qualquer tipo de ajuste teórico.

em nosso experimento, $P \sim 82$ kbar, o que pode ser visto quando comparamos os dois espectros superiores mostrados na figura IV.1. Com o intuito de reforçar as conclusões expostas acima, incluímos os resultados de duas séries de medidas realizadas em datas distintas, como mostram as figuras IV.5 e IV.6. Examinando-se a figura IV.5, sérias modificações qualitativas no espectro, especialmente na região em torno de 1004 cm^{-1} , são percebidas por comparação das curvas indexadas 14,7 kbar, 23,2 kbar e 32,8 kbar respectivamente. Por outro lado, as duas curvas superiores, nesta figura, representam espectros qualitativamente idênticos. Uma análise similar pode ser feita em relação aos resultados apresentados na figura IV.6. Além disso, pode ser visto através da comparação destas duas figuras, que os espectros de séries distintas são muito similares para valores de pressão inferiores a 13 kbar ou superiores a 35 kbar. Porém, não há qualquer semelhança qualitativa entre espectros de séries diferentes, quando a pressão aplicada tem um valor qualquer no intervalo $[13 - 35]$ kbar. Em particular, a curva indexada 23,2 kbar na figura IV.5 mostra três picos completamente resolvidos em 983 cm^{-1} , 1001 cm^{-1} e 1015 cm^{-1} , enquanto que a curva indexada 24,3 kbar (praticamente o mesmo valor de pressão) mostra apenas dois picos nesta região, um alargado posicionado em $\sim 1004 \text{ cm}^{-1}$ correspondendo provavelmente a dois modos degenerados em energia e um isolado em 984 cm^{-1} . Isto exemplifica a completa falta de reprodutibilidade dos espectros para $13 \text{ kbar} \leq P \leq 35 \text{ kbar}$.

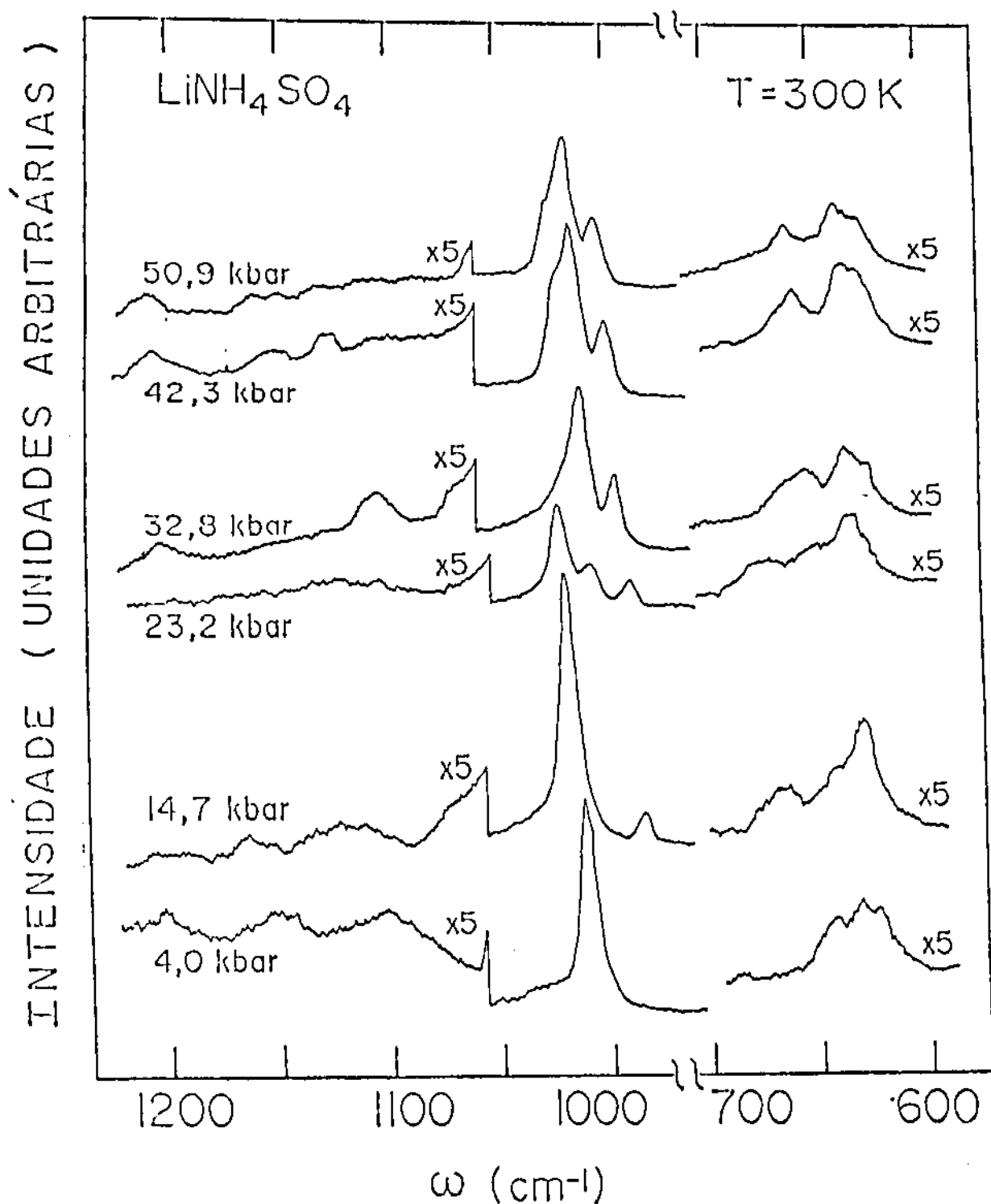


fig.IV.5 - Espectro Raman do LiNH_4SO_4 para uma mesma configuração de partida e diversos valores de pressão. O espectro muda qualitativamente a partir de $P = 14,7$ kbar, e permanece invariante a partir de $P = 42,3$ kbar até $50,9$ kbar.

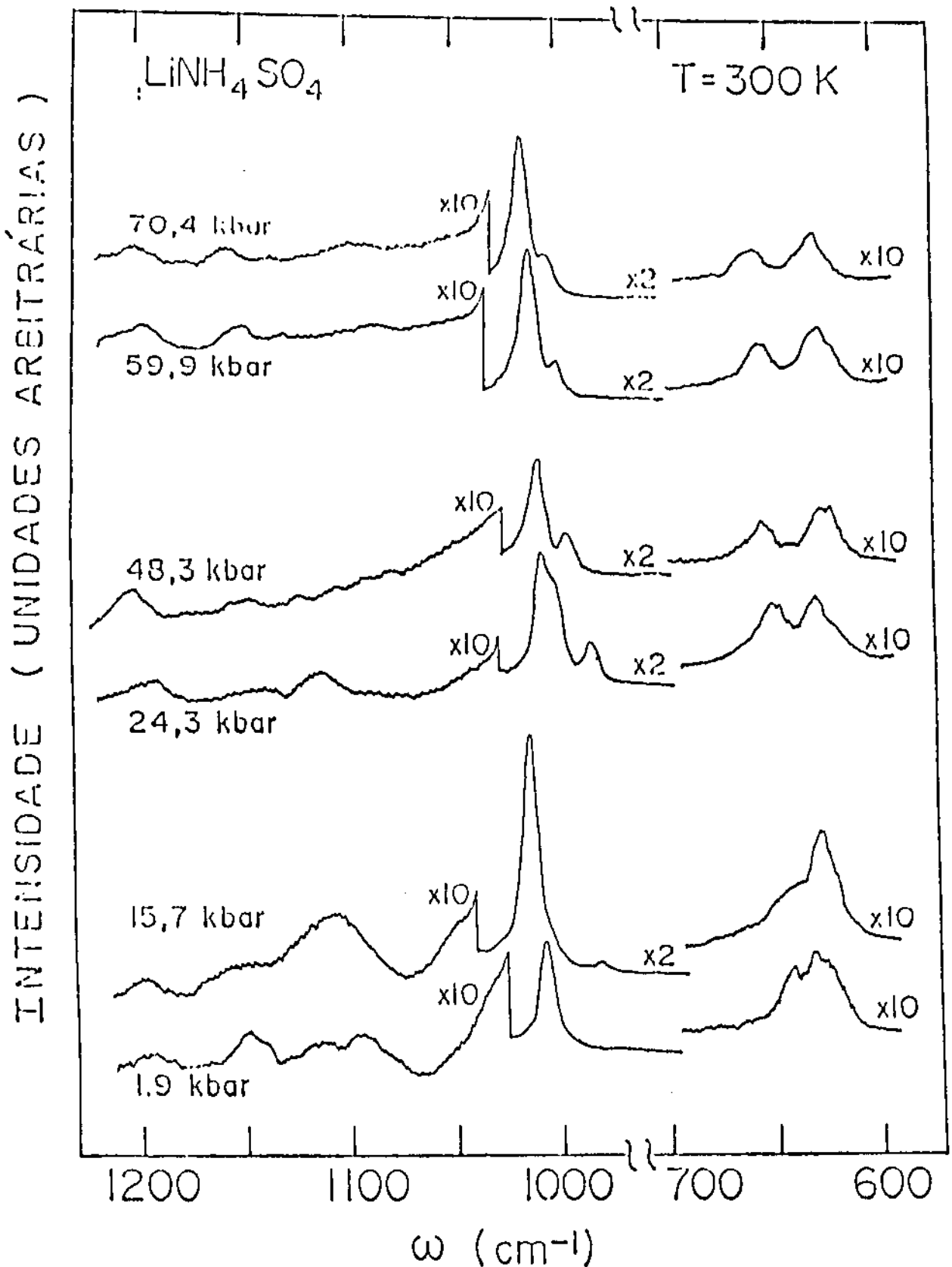


fig.IV.6 - Espectro Raman do LiNH_4SO_4 para diferentes valores de pressão e mesma configuração de partida. O espectro muda qualitativamente a partir de 15,7 kbar, e permanece invariante de $P = 48,3$ até 70,4 kbar.

Nossos resultados são globalmente descritos na figura IV.7, onde as frequências Raman são plotadas como função da pressão. Nesta figura, símbolos diferentes foram usados para cada série de medidas e, os símbolos cheios representam os dados com a pressão diminuindo. As linhas sólidas são ajustes dos pontos experimentais a expressões de retas através do método dos mínimos quadrados. É importante dizer que não foram incluídos todos os pontos experimentais para maior clareza desta. Inclusive, foi omitido o comportamento do pico denotado δ_g anteriormente, por não trazer qualquer informação adicional ao nosso estudo, e também porque aparecendo como um pico resolvido apenas em algumas das séries de medidas, foi possível acompanhar sua evolução ($\omega \times P$) até o limite $P = 55$ kbar. Sua inclusão na figura IV.7 poderia gerar confusões na interpretação dos dados, e portanto optamos pela omissão deste. Observamos um aumento monotônico na frequência para todos os modos quando a pressão é aumentada de 1 bar até 13 kbar. Entre 13 kbar e 35 kbar, várias descontinuidades ocorrem na região de estiramento do espectro, a curva superior é interrompida e outras, novas, são definidas em frequências inferiores. Nenhuma descontinuidade é observada fora deste intervalo. O comportamento dos modos de estiramento pode ser interpretado como uma transição estrutural da fase a pressão ambiente, fase- β , para a fase de alta pressão, fase- δ , que ocorre na região de pressão compreendida entre 13 kbar e 35 kbar, onde ambas as fases poderiam coexistir. Entretanto,

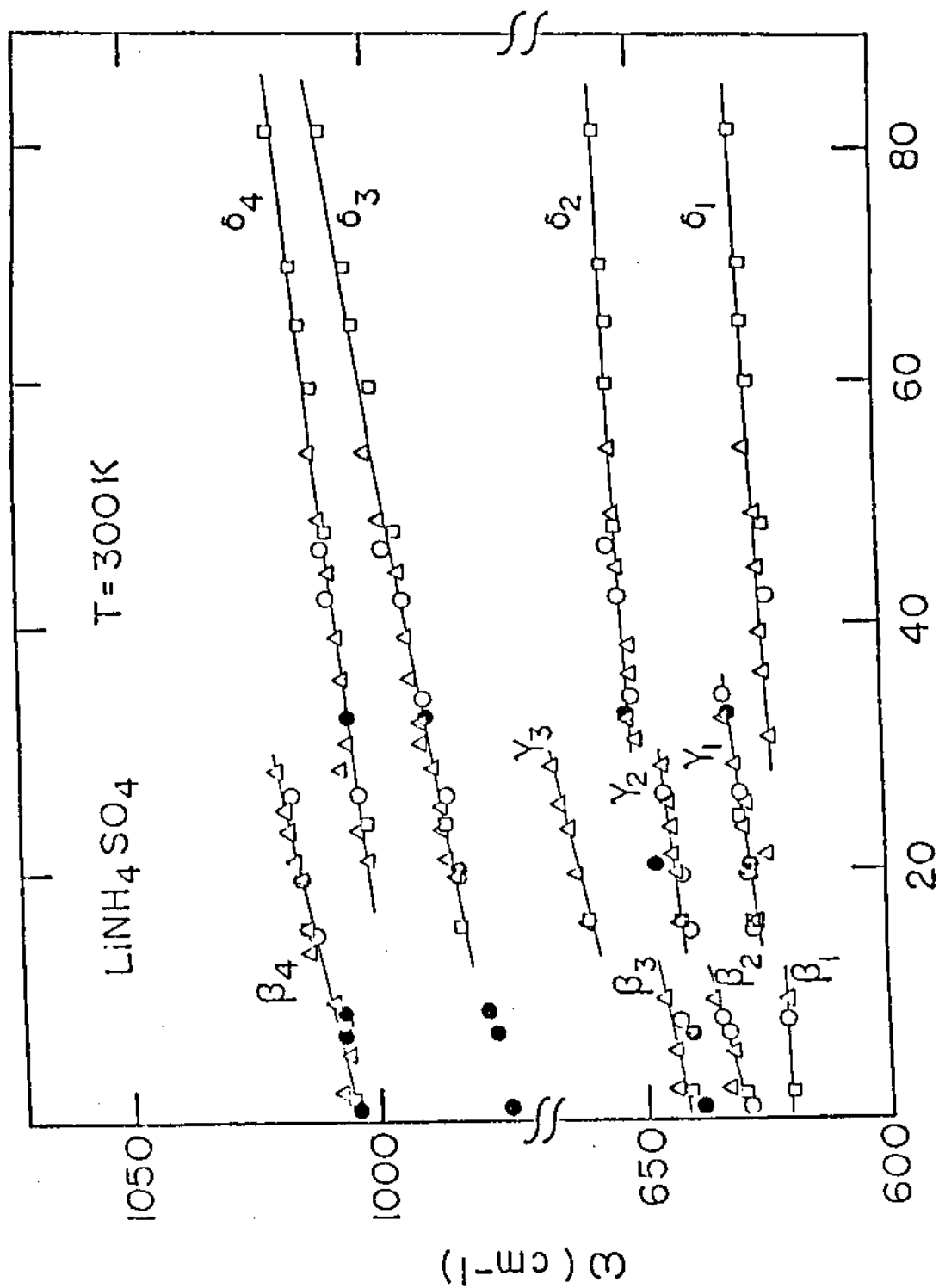


fig.IV.7 - Frequências Raman versus pressão para modos internos dos íons SO₄. Os símbolos diferentes são usados para cada amostra examinada. Os símbolos cheios indicam pressões decrescentes.

esta interpretação não é consistente com o comportamento dos modos de flexão. Os detalhes podem ser observados com a ajuda da figura IV.7. As curvas indicadas por β_i ($i=1,2,3$), nesta figura, mostram um crescimento monotônico da frequência até $P = 13$ kbar. Neste valor de pressão as três curvas são interrompidas e outras três iniciam conforme indicado por γ_i ($i=1,2,3$), na figura IV.7. As curvas são contínuas até $P = 30$ kbar onde γ_3 e γ_2 são interrompidas. A interrupção de γ_1 ocorre em $P = 35$ kbar. Este é o valor mais alto de pressão em que se observa descontinuidade como mostra a figura IV.7. A partir desta pressão os dados definem novas curvas, δ_1 e δ_2 , que são contínuas até o nosso ponto mais alto de pressão, $P = 82$ kbar. A tentativa de aplicar à região de flexão o argumento da mistura de fases, como elaborado para o comportamento dos modos de estiramento, falha, pois mesmo que possamos propor uma combinação conveniente de as curvas β_i e δ_i resultando nas linhas γ_1 e γ_2 , nenhuma combinação reproduz a curva γ_3 . É mais apropriado interpretar as curvas como correspondentes a modos de flexão do íon SO_4 de um arranjo estrutural que é diferente daqueles das fases β ou δ . Então, o comportamento dos modos de flexão é consistente com a existência de uma fase intermediária, a fase- γ , em que as orientações dos íons SO_4 evoluem continuamente durante períodos de tempo da ordem de várias horas. Esta interpretação é reforçada pelos experimentos em que observamos a evolução do espectro Raman como uma função do tempo para uma

determinada pressão. O espectro permanece inalterado para períodos de até 24 horas para pressões acima de 35 kbar ou abaixo de 13 kbar. Para pressões contidas entre 13 kbar e 35 kbar, entretanto, o espectro sofre mudanças qualitativas, como função do tempo, com a pressão mantida fixa em qualquer valor deste intervalo. Nossas observações estão ilustradas na figura IV.8. Nesta figura foram incluídas as curvas IV.8 (a) e IV.8 (f), que representam o espectro tomado a 12,5 kbar e 35 kbar respectivamente a título de comparação. As curvas de IV.8 (b) a IV.8 (e) foram obtidas, em instantes de tempos diferentes, para uma mesma pressão constante de 13,5 kbar. Da comparação das curvas IV.8 (b) com IV.8 (a) nota-se que o espectro da fase- β é completamente diferente do espectro da fase- γ , para um valor da pressão quase igual ($P = 12$ kbar e $P = 13,5$ kbar para as curvas (a) e (b) respectivamente). Na região de flexão o espectro continua a evoluir com o passar do tempo de tal modo que após aproximadamente 3 horas o espectro é qualitativamente idêntico ao da fase- δ , compare as curvas IV.8 (c) a IV.8(f). Na região de estiramento as modificações não são tão rápidas como na região de flexão, porém mais pronunciadas. Observamos o pico de 1004 cm^{-1} (à pressão ambiente), diminuindo em intensidade e dois novos picos, em frequências inferiores, aparecendo no espectro mostrado nas figuras IV.8 (c) e IV.8 (d) para 3,5 e 6 horas respectivamente, mantendo-se a pressão constante como antes em $P = 13,5$ kbar. Para um período de aproximadamente 8 horas a transição se completa e o

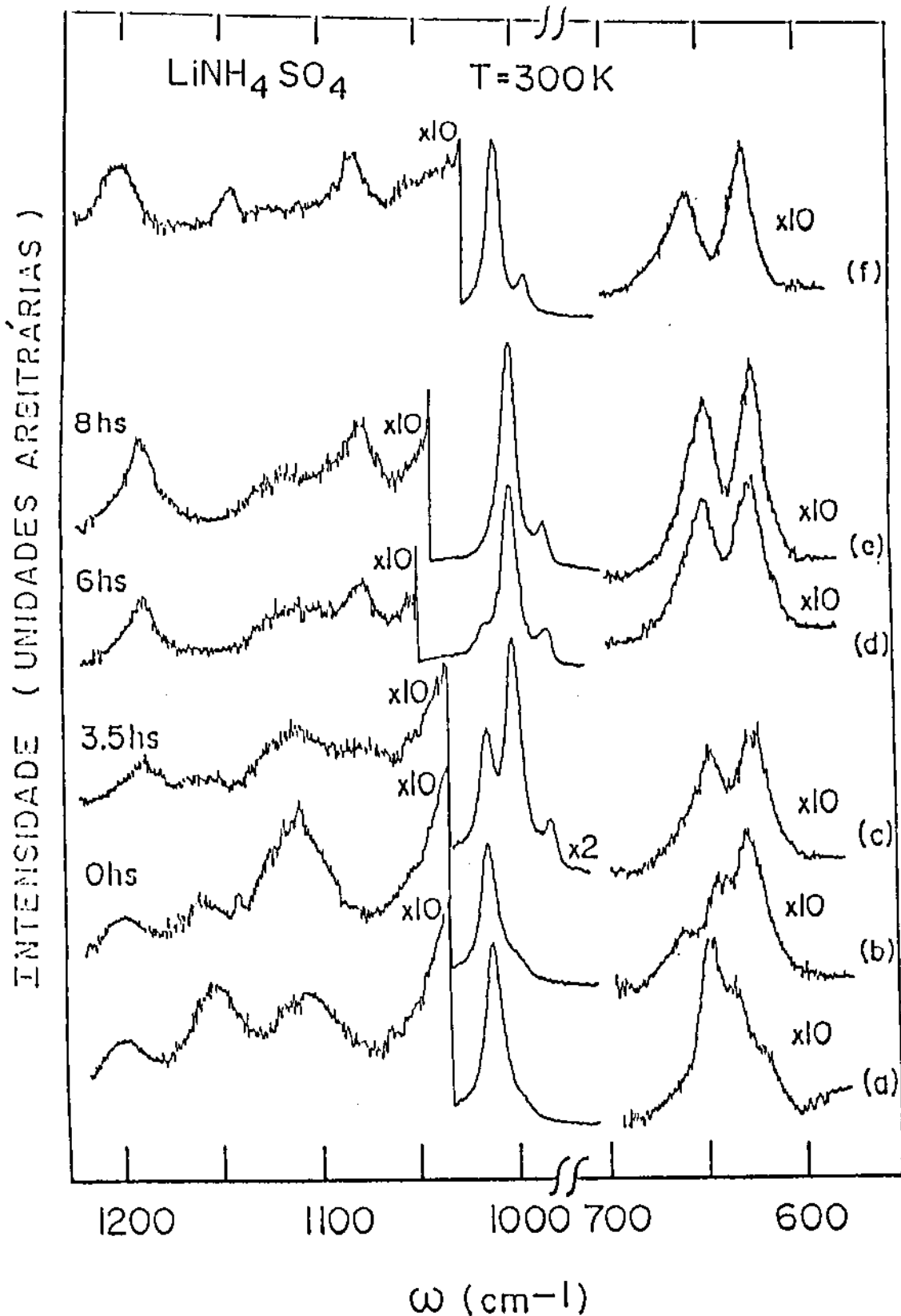


fig.IV.8 - (a) Espectro Raman da fase- β do LAS para valor de pressão $P = 12\text{ kbar}$ (pouco abaixo de P_c). (b), (c), (d) e (e) Transformações do espectro Raman com o tempo, com a pressão fixada em $P = 13,5\text{ kbar}$ (pouco acima de P_c). (f) Espectro Raman da fase- δ em $P = 35\text{ kbar}$.

espectro resultante é estável e similar ao da fase- δ , compare as figura IV.8 (e) e IV.8 (f). Isto pode indicar que a fase intermediária, fase- γ , está relacionada a efeitos dinâmicos, envolvendo, provavelmente, deformações ou reorientações dos íons SO_4 induzida inicialmente por pressão, e evoluindo no tempo até que outro arranjo estático seja atingido. Como a forma do espectro da fase- γ muda tanto com o tempo como com a pressão podemos agora explicar a falta de reprodutibilidade nos experimentos em que aumentamos sequencialmente a pressão. Este comportamento peculiar assemelha-se com a observação anterior [6] da transição estrutural no KLiSO_4 devido a efeitos reorientacionais dos íons sulfatos em $T_c = 201$ K. Em ambos os casos ocorrem instabilidades do espectro Raman para valores críticos dos parâmetros que induzem a transição.

V - CONCLUSÃO

Resumindo, nós estudamos a dependência do espectro Raman do LAS com a pressão na região de frequência de 600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} dos modos vibracionais dos íons SO_4 . Identificamos duas fases distintas, uma para pressões inferiores a 13 kbar, fase- β , e outra para pressões acima de 35 kbar, fase- δ . Encontramos ainda a evidência de uma fase transiente que atua como uma fase intermediária na transição da fase original, fase- β , para a fase de alta pressão, fase- δ , no LAS. Esta fase, a fase- γ , existe no intervalo de pressão compreendido entre 13 kbar e 35 kbar. A determinação do arranjo estrutural nesta fase, que evolui continuamente por um longo período de tempo, depende de dados de difração de raios-X com pressão.

Não observamos qualquer mudança em nossos espectros que pudesse indicar uma transição de fase ocorrendo para $P = 8$ kbar, conforme publicado anteriormente [7]. A possibilidade de existir tal transição não é eliminada em bases aos nossos resultados, que são restritos ao estudo dos modos internos do íon SO_4 . Porém, pode-se concluir que tal transição não ocorre por rearranjos relativos dos íons SO_4 na rede cristalina.

REFERÊNCIAS

- [1] - M.G. Wyruboff, Bull. Soc. Franc. Minér. 13 ,
216 (1890).
- [2] - W.A. Dollase, Acta Cryst. B25, 2298 (1969).
- [3] - M. Kurznski and M. Halawa, Phys. Rev. B34 ,
4846 (1986).
- [4] - A.J. Van den Berg and F. Tuinstra, Acta Cryst. B34,
3177 (1978).
- [5] - H.G. Unruh, Ferroelectrics 36, 359 (1981).
- [6] - M.L.Bansal and A.P. Roy, Phys. Rev. B30, 7307 (1984).
- [7] - T.I. Chekmasova, I.S. Kabanov and V.I. Yuzvak, Phys.
Stat. Sol. (a)44, K155 (1977) e referências citadas
nesta obra.
- [8] - T. Mitsui, K. Ito, S. Hirotsu, K. Hamano and S. Sava
da, Izv. Akad. Nauk. SSSK, Ser. Fizicheskaya 41,
555 (1977).
- [9] - T.I. Chekmasova, I.P. Aleksandrova, Phys. Stat. Sol.
(a)49, K185 (1978).
- [10] - M. Polomska, Ferroelectrics Letters 44, 11 (1982).
- [11] - F.E.A. Melo, V. Lemos, F. Cerdeira and J. Mendes
Filho, Phys. Rev. B35, 3633 (1987).
- [12] - N.E. Massa and V. Lemos, Phys. Rev B33, 3379 (1986).
- [13] - R. Loudon, Adv. Phys. 13, 423 (1964).
- [14] - T.C. Damen, S.P.S. Porto and B. Tell, Phys. Rev.
142, 570 (1966).

- [15] - W. Cochran and R.A. Cowley, J. Phys. Chem Solids, 23, 447 (1962).
- [16] - S. M. Shapiro and J.D. Axe, Phys. Rev B6, 2420 (1972)
e referências citadas nesta.
- [17] - M. Quilichini and H. Poulet, Phys. Stat. Sol. (b)62,
501 (1974).
- [18] - W. G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevitt and F.F.
Bentley, Infrared and Raman Selection Rules for
Molecular and Lattice Vibrations: The Correlacion
Method, Wiley-Interscience.
- [19] - T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroichi, M. Takashige, K. Ito
and S. Sawada, J. Phys. Soc. Japan 39, 845 (1975).
- [20] - B.O. Hildmann, Th. Hahn, L.E. Cross and R.E. Newnham,
Appl. Phys. Lett. 27, 103 (1975).
- [21] - R. Pepinsky, K. Vedam and S. Hoshino, Phys. Rev. 111,
1456 (1958).
- [22] - V.I. Yuzvak, L.I. Zherebtsova, V.B. Shkuryaeva, and
I.P. Aleksandrova, Sov. Phys. Cryst. 19,480 (1975).
- [23] - H. Poulet and J.P. Mathieu, Solid State Comm. 21,
421 (1977).
- [24] - G.M. Loicono, M. Delfino, W.A. Smmith, M.I. Bell,
A. Schaulov and Y.H. Tsuo, Ferroelectrics, 23 ,
89 (1980).
- [25] - X. Gerbaux, J. Mangin, A. Hadni, D. Perrin and C.D.
Tran, Ferroelectrics, 40, 53 (1982).
- [26] - I.P. Aleksandrova, I.S. Kabanov, S.V. Melnikova, T.I.
Chekmasova and V.I Yuzvak, Sov. Phys. Cryst. 22,
182 (1977).

- [27] - A.I. Kruglik, M.A. Simonov, and K.S. Aleksandrov, Sov. Phys. Cryst. 23, 274 (1978).
- [28] - P.K. Acharya and P.S. Narayanan, Indian J. Pure & Appl. Phys. 11, 514 (1973).
- [29] - R.S. Hawke, K. Syassen and W.B. Holzappel, Rev. Sci. Instrum. 45, 1598 (1974).
- [30] - J.D. Barnett, S. Block and G.I. Piermarini, Rev. Sci. Instrum. 44, 1 (1973).
- [31] - G.J. Piermarini, S. Block and J.D. Barnett, J. Appl. Phys. 44, 5377 (1973).