

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA " GLEB WATAGHIN "

**EFEITOS DE PRESSÃO  
NO ESPECTRO RAMAN DE  
4:1 CH<sub>3</sub>OH:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH E RbLiSO<sub>4</sub>**

Aluno : Fausto Camargo Junior

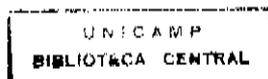
Orientadora : Vólia Lemos Crivelenti

Tese apresentada no Instituto de Física  
"Gleb Wataghin"--Unicamp para obtenção do título de  
Mestre em Ciências.  
12 de dezembro 1991

*Este exemplar corresponde a versão  
final de tese de mestrado defendida  
pelo Sr. Fausto de Camargo Junior  
e aprovada pela Comissão Examinadora.*

*Campinas, 12 de dezembro de 1991*

*Meu ltr.*



A Fausto e Lenira, meus pais.

# Agradecimentos

A Vólia Lemos Crivelenti, pelo estímulo ao meu trabalho e sua paciência e dedicação como orientadora.

Aos meus amigos Beto, João Paulo e Elis, Bajay e Regina, Boseli (Marquinhos) pelo carinho e afeto que me dedicaram nos momentos difíceis.

Aos meus companheiros de laboratório Edilson e Kazuo cuja colaboração foi imprescindível para este trabalho.

A Maria Inês e a Cidinha pelos seus trabalhos na secretaria de pós-graduação.

Ao CNPq por ter concedido minha bolsa de mestrado, sem a qual este trabalho não poderia ter sido feito.

# Abstract

Pressure Raman scattering of Lithium Rubidium Sulfate and 4:1 methanol ethanol was investigated here. The mixture being used as hydrostatic pressure fluid, is always excited together with the sample inside the pressure cell. Pressure coefficients for the methanol ethanol mixture Raman frequencies were obtained. These coefficients are useful in distinguishing between the liquid and solid lines in the Raman spectra. Results for  $\text{LiRbSO}_4$  reveal two pressure induced phase transitions. These transitions are fast when the pressure reaches some critical values,  $P_i$ . The transition pressure values, were determined here as  $P_\gamma = 25$  kbar and  $P_\delta = 55$  kbar for the transitions denoted by  $\beta \rightarrow \gamma$  and  $\gamma \rightleftharpoons \delta$  respectively. The  $\beta \rightarrow \gamma$  transition can occur also in a slowly varying process for  $P < P_\gamma$ . The dynamics of this transition is discussed. An increase in the number of peaks in the spectra when going through  $\beta \rightarrow \gamma$  transition was interpreted here in terms of an increase of the unit cell size. The overall behavior of the Raman modes is consistent with inversion symmetry being preserved through the phase transitions observed.

# Resumo

O estudo do espalhamento Raman não polarizado foi realizado em amostras de sulfato duplo de lítio e rubídio no intervalo de 1 bar a 95 kbar. Também foi estudado neste contexto o espalhamento Raman da mistura 4:1  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , usada como meio hidrostático, e como tal é sempre excitado simultaneamente com a amostra dentro da cela de pressão. Coeficientes de pressão para frequências Raman da mistura de álcoois foram obtidos. Tais coeficientes fornecem subsídios necessários para distinguir no espectro entre linhas do líquido e do sólido de interesse.

Os resultados para o  $\text{RbLiSO}_4$  revelam a ocorrência de transições de fase induzidas por pressão. Estas transições são rápidas quando a pressão atinge um valor crítico  $P_i$ . Os valores de  $P_i$  foram determinados como  $P_\gamma = 25$  kbar e  $P_\delta = 55$  kbar para transições denotadas por  $\beta \rightarrow \gamma$  e  $\gamma \rightleftharpoons \delta$  respectivamente. A transição  $\beta \rightarrow \gamma$  pode também ocorrer para valores de  $P < P_\gamma$ , mas de maneira lenta. A dinâmica deste processo é discutida. Um grande aumento do número de picos Raman na transição  $\beta \rightarrow \gamma$  foi interpretado em termos de dobramento da cela unitária. Os resultados indicam que a simetria de inversão é conservada em qualquer da duas transições.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Teoria Semi-Clássica</b>	<b>7</b>
2.1	Seção de Espalhamento . . . . .	8
2.2	Espalhamento Raman em moléculas . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Descrição Experimental</b>	<b>19</b>
3.1	Preparação das Amostras . . . . .	19
3.2	Montagem Experimental . . . . .	22
3.3	Montagem da cela de safira . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>27</b>
4.1	Anomalias Induzidas por Pressão na mistura 4:1 Metanol-Etanol	27
4.2	Transições de fase no $\text{RbLiSO}_4$ induzidas por pressão hidrostática	37
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>55</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Transições de fase induzidas por pressão tem sido um assunto de interesse recente devido a novos desenvolvimentos tecnológicos para aplicação de pressão hidrostática. O entendimento a respeito das deformações produzidas pela pressão é embrionário. Existe uma classificação empírica de transições “pure displacive ” por torções de poliedros, baseada em características observadas experimentalmente [1], [2], [3] porém o assunto não tem até o momento extensão em teorias elaboradas. Para estimular o interesse é necessário um volume bem maior de resultados experimentais e inclusive previsão de aplicações tecnológicas que em geral surgem da análise desses resultados.

O objeto desta tese é o estudo dos efeitos de pressão no composto  $\text{RbLiSO}_4$ . O material foi escolhido por pertencer a uma familia cuja estrutura cristalina é derivada da “trydimite” caracterizada por um anel de poliedros delineando uma cavidade central [4]

Membros desta família estão sujeitos a sofrer transições de fase seja por torção de poliedros ou compressibilidade diferenciada entre poliedros diferentes no anel estrutural. Várias transições estruturais induzidas por pressão foram observadas em sulfato duplo de lítio [5], sulfato duplo de lítio e amônia [6] e outros materias correlatos [7], [8], [9].

O composto deste trabalho é monoclnico do grupo espacial  $C_{2h}^6$  com

$a = 9,118 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,294 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,738 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 89^\circ 53'$  [4]. O arranjo estrutural é um anel com seis tetraedros alternados, três  $\text{SO}_4$  e três  $\text{LiO}_4$  sucessivamente. A simetria é dita pseudo-hexagonal, o eixo pseudo hexagonal tomado ao longo do eixo de rotação  $C_2$ . Este cristal, quando submetido a variação de temperatura, sofre transições estruturais. As modificações conhecidas são [10], [11] : ortorrômbica  $D_{2h}^{16}$  para  $T \geq 477K$ ; incomensurada com  $c = 5c_0$  para  $458 \leq T \leq 475K$ ; e monoclinica  $C_2^2$  com  $c = 3c_0$  para  $439 \leq T \leq 458K$  e finalmente a fase já descrita, monoclinica  $C_{2h}^5$  para  $T < 439K$ .

Entretanto não se conhece o comportamento estrutural do  $\text{RbLiSO}_4$  frente a deformações induzidas por compressão. Para investigar estes efeitos foi desenvolvido por nós um estudo criterioso do espalhamento Raman no sulfato duplo de lítio e rubídio submetido a pressão hidrostática. Para fornecer a hidrosticidade a cela de pressão é enchida com uma mistura de álcoois (4:1 metanol-etanol). Este é o meio hidrostático comumente empregado em conexão com celas que funcionam a temperatura ambiente. Embora qualquer dos álcoois cristalize a baixas pressões (abaixo de 36 kbar) quando puro, a mistura vitrifica apenas a pressões da ordem de 100 kbar ( $T = 300 \text{ K}$ ) [12]. Devido ao vasto intervalo de pressão que este meio permite alcançar e também a simplicidade de manipulação da mistura, sua utilização é ampla em vários laboratórios de altas pressões. Um empecilho surge nas medições de sólidos sob pressão. Como a amostra é imersa na mistura, ambas são excitadas simultaneamente. Como consequência o espectro contém picos Raman da amostra e dos álcoois. Para distinguir entre eles foi realizado um estudo detalhado do espalhamento Raman da mistura 4:1 metanol etanol, cuja descrição detalhada é incluída neste trabalho.

## Capítulo 2

# Teoria Semi-Clássica

O Espalhamento Raman foi observado pela primeira vez por G. S. Landsberg e L. I. Mandelstan na URSS em seus estudos de espalhamento de luz em cristais e por C. V. Raman e K. S. Krishnan em líquidos [13]. A característica principal do espalhamento Raman é a mudança de frequência na luz espalhada em relação a frequência da luz utilizada para excitação da amostra. É distinto da luminescência, pelo fato de que as excitações ocorrem em processos puramente virtuais, já no caso da fotoluminescência ocorrem processos de excitações envolvendo níveis de energia nas bandas do cristal.

Algum tempo depois Lommel, [13] desenvolveu uma teoria matemática para o espalhamento utilizando um modelo de oscilações anarmônicas. O desenvolvimento da teoria do Espalhamento Raman não pode ser construído sem a utilização de conceitos quânticos, mas alguns conceitos básicos podem ser formulados de modo clássico :

1. A luz pode ser espalhada como resultado de oscilações forçadas de momentos de dipolos induzidos no material pelo campo eletromagnético da onda de luz incidente.
2. A luz no visível e no ultra-violeta próximo é efetivamente espalhada por elétrons, o espalhamento pelo núcleo atômico é praticamente insignificante.

3. O espalhamento Raman associado a vibrações moleculares ou por fônons, é atribuído ao acoplamento entre o movimento dos elétrons de blindagem com vibrações dos núcleos em torno de suas posições de equilíbrio nas moléculas ou sólidos.

## 2.1 Seção de Espalhamento

O espalhamento pode ser interpretado classicamente supondo que o campo elétrico da luz incidente pode produzir momentos de dipólos induzidos no sistema (átomos ou moléculas). Estes dipólos por sua vez, oscilam em torno de suas posições de equilíbrio em consequência das vibrações térmicas do sistema onde a luz é espalhada, (no caso de cristais estas vibrações são relacionadas aos modos normais de vibração, fônons ). Pode-se estimar a intensidade da luz emitida por um dipólo usando a fórmula básica dada por [14]:

$$\frac{dW_s}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 c^3 \epsilon_0} | \hat{e}_s \cdot \vec{P} |^2, \quad (2.1)$$

onde  $d\Omega$  é o elemento de ângulo sólido,  $\hat{e}_s$  o versor na direção do espalhamento. O momento de dipolo  $\vec{P}$  pode ser escrito como:

$$\vec{P} = \check{\alpha} \cdot \hat{e}_L E_L, \quad (2.2)$$

onde  $\check{\alpha}$  é denominado como *tensor de polarizabilidade*. Substituindo a equação (2.2) na (2.1) temos:

$$\frac{dW_s}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} | \hat{e}_s \cdot \check{\alpha} \cdot \hat{e}_L |^2 E_L^2, \quad (2.3)$$

onde  $dW_s$  é a intensidade de energia da luz espalhada,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica do meio,  $\hat{e}_s$  o versor na direção do espalhamento e  $\hat{e}_L$  o versor na direção da luz incidente. Dividindo (2.3) pela energia total incidente  $W = \epsilon_0 c E_L^2$  temos :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\hat{e}_s \cdot \check{\alpha} \cdot \hat{e}_L|^2, \quad (2.4)$$

A equação (2.4) é denominada a seção de espalhamento diferencial.

No caso de sólidos com N partículas espalhadoras, podemos escrever o campo elétrico  $\vec{E}_s$ , que terá a forma :

$$\vec{E}_s \propto \sum_{R_i}^N \exp\{i(\vec{K}_L - \vec{K}_s) \cdot \vec{R}_i\} \check{\alpha}(\vec{R}_i), \quad (2.5)$$

pode-se introduzir agora a *susceptibilidade*  $\check{\chi}(r)$  definida por :

$$\epsilon_0 \check{\chi}(\vec{r}) = \sum_{R_i}^N \check{\alpha}(\vec{R}_i) \delta(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (2.6)$$

substituindo (2.6) na (2.5) e integrando sobre todo volume temos :

$$\vec{E}_s \propto \int_V \exp\{i(\vec{K}_L - \vec{K}_s) \cdot \vec{r}\} \check{\chi}(\vec{r}) dV = V \check{\chi}(\vec{K}_L - \vec{K}_s), \quad (2.7)$$

pode-se então escrever a seção de espalhamento para um sólido como:

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega} = \frac{\omega^4 V^2}{(4\pi)^2 c^4} |\hat{e}_s \cdot \check{\chi}(\vec{q}) \cdot \hat{e}_L|^2, \quad (2.8)$$

onde  $\vec{q} = (\vec{K}_L - \vec{K}_s)$ . Os valores possíveis de  $\vec{q}$  estão entre  $|\vec{q}| = 0$ , espalhamento frontal, e  $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}$ , retroespalhamento.

A seguir o tratamento será particularizado para o caso de um sólido cristalino. Representando por  $\xi$  o sistema de coordenadas normais dos modos de vibração do cristal, podemos expandir a susceptibilidade  $\check{\chi}$  em série de potência, em torno do ponto de equilíbrio ( $\xi = 0$ ) :

$$\check{\chi} = \check{\chi}^0 + \xi \frac{d\check{\chi}}{d\xi} + \xi^* \frac{d\check{\chi}}{d\xi^*} + \dots, \quad (2.9)$$

o termo de ordem zero em  $\xi$ , é responsável pelo espalhamento elástico, onde não há mudança na frequência da luz espalhada; já os de primeira ordem, são responsáveis pelo espalhamento inelástico, ou ainda, espalhamento Raman de primeira ordem.

A amplitude de vibração de um átomo de massa  $M_i$  da célula unitária  $R_i$ , com modo de vibração  $\nu$  pode ser escrito como:

$$u_{ii}(\vec{q}) = \frac{M^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{N}} \{ \vec{e}_i(\vec{q}) \xi_i(\vec{q}) \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{R}_i - \omega_\nu(\vec{q})t)] + \{ \vec{e}_i^*(\vec{q}) \xi_i^*(\vec{q}) \exp[-i(\vec{q} \cdot \vec{R}_i - \omega_\nu(\vec{q})t)] \}, \quad (2.10)$$

onde  $\vec{e}_i(\vec{q})$  esta sujeito a normalização:

$$\sum_i^N | \vec{e}_i(\vec{q}) |^2 = 1, \quad (2.11)$$

O campo espalhado contém o fator de fase:

$$\exp\{-i[\omega_L \pm \omega_\nu(\vec{q})]t\} \exp\{i[\vec{k}_L \pm \vec{q}] \cdot \vec{r}\}, \quad (2.12)$$

onde os sinais + e - indicam as componentes anti-Stokes e Stokes respectivamente.

A equação (2.12) engloba as leis de conservação de energia e de momento cristalino para o espalhamento em primeira ordem, isto é :

$$\omega_s = \omega_L \pm \omega_\nu, \quad (2.13)$$

$$\vec{k}_s = \vec{k}_L \pm \vec{q}, \quad (2.14)$$

Utilizando a equação (2.10) posso escrever a *susceptibilidade Raman* como :

$$\frac{d\check{\chi}}{d\xi} = \sum_i \frac{\partial \check{\chi}}{\partial u_i} \times \frac{\partial u_i}{\partial \xi_i} = \sum_i \frac{\partial \check{\chi}}{\partial u_i} \frac{M_i^{-\frac{1}{2}}}{N^{\frac{1}{2}}} \vec{e}_i, \quad (2.15)$$

como o número de células unitárias N é proporcional ao volume, redefinimos então uma susceptibilidade independente do volume:

$$\frac{d\check{\chi}'}{d\xi} = V^{\frac{1}{2}} \frac{d\check{\chi}}{d\xi}, \quad (2.16)$$

Agora é possível escrever a seção de espalhamento em função desta susceptibilidade independente como sendo :

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = \frac{\omega_S^4 V}{(4\pi)^2 c^4} \left| \hat{e}_s \cdot \xi \frac{d\check{\chi}}{d\xi} \cdot \hat{e}_L \right|^2, \quad (\text{Stokes}) \quad (2.17)$$

$$\frac{d\sigma_A}{d\Omega} = \frac{\omega_A^4 V}{(4\pi)^2 c^4} \left| \hat{e}_s \cdot \xi^* \frac{d\check{\chi}}{d\xi^*} \cdot \hat{e}_L \right|^2. \quad (\text{Anti Stokes}) \quad (2.18)$$

Faremos o tratamento apenas para a componente Stokes do espalhamento. Rescrevendo (2.17) como:

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = \frac{\omega_S^4 V}{(4\pi)^2 c^4} \left| \hat{e}_s \cdot \frac{d\check{\chi}}{d\xi} \cdot \hat{e}_L \right|^2 \langle \xi \xi^* \rangle, \quad (2.19)$$

sendo que para obter a componente Anti-Stokes basta efetuar a troca :

$$\langle \xi \xi^* \rangle \rightarrow \langle \xi^* \xi \rangle. \quad (2.20)$$

Estimando o valor de  $\langle \xi \xi^* \rangle$  utilizando o resultado da quantização de osciladores harmônicos, transformando-se então as coordenadas  $\xi, \xi^*$  em operadores de posição  $\hat{\xi}, \hat{\xi}^+$  respectivamente relacionados com os operadores de criação e aniquilação  $a^+, a$  pela relação :

$$a = \sqrt{\frac{2\omega}{\hbar}} \hat{\xi}, \quad (2.21)$$

$$a^+ = \sqrt{\frac{2\omega}{\hbar}} \hat{\xi}^+. \quad (2.22)$$

Desta maneira podemos avaliar a média  $\langle \xi \xi^* \rangle$  como :

$$\langle \xi \xi^* \rangle = \langle n | \xi | n+1 \rangle \langle n+1 | \xi^* | n \rangle = \frac{\hbar}{2\omega} (n+1), \quad (\text{Stokes}) \quad (2.23)$$

$$\langle \xi^* \xi \rangle = \langle n+1 | \xi^* | n \rangle \langle n | \xi | n+1 \rangle = \frac{\hbar}{2\omega} n, \quad (\text{Anti Stokes}) \quad (2.24)$$

sendo  $n$  o fator estatístico de Bose-Einstein :

$$n = \frac{1}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT}\right\} - 1}.$$

Escrevendo então a seção de espalhamento em função desta estimativa para o valor médio obtemos:

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = \frac{\omega_s^4 V}{(4\pi)^2 c^4} \left| \hat{e}_s \cdot \frac{d\chi'}{d\xi} \cdot \hat{e}_L \right|^2 (n+1) \frac{\hbar}{2\omega_\nu}. \quad (2.25)$$

Quando o interesse é definir as regras de seleção, a seção de choque é escrita em termos do tensor Raman  $\check{R}$ , como :

$$dS \propto | \hat{e}_s \cdot \check{R} \cdot \hat{e}_L |^2. \quad (2.26)$$

As tabelas 2.1, 2.2 e 2.3 relacionam os tensores Raman para os 32 grupos cristalográficos. Estas tabelas foram obtidas da referência [14].

A seção de espalhamento Raman para segunda ordem pode ser obtida de maneira similar à de primeira ordem, tomando os termos de segunda ordem da série (2.9), que representam a interação com dois fônons da rede.

Tabela 2.1: Tabela de tensores Raman para os grupos cristalográficos

Biaxial crystals	
Triclinic	
	$\begin{bmatrix} a & d & f \\ e & b & h \\ g & i & c \end{bmatrix}$
$\bar{1}$	$C_i$
	$A, \Gamma_1$ $A_g, \Gamma_1^g$
Monoclinic	
	$\begin{bmatrix} a & d \\ e & b \\ & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f \\ h \\ i \end{bmatrix}$
2	$C_2$
	$A, \Gamma_1, B, \Gamma_2$
$m$	$C_s$
	$A, \Gamma_1, A', \Gamma_2$
$2/m$	$C_{2h}$
	$A_g, \Gamma_1^g, B_g, \Gamma_2^g$
Orthorhombic	
	$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d \\ e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f \\ g \\ i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ j \end{bmatrix}$
222	$D_2$
	$A, \Gamma_1, B_1, \Gamma_2, B_2, \Gamma_3, B_3, \Gamma_4$
$mm2$	$C_{2v}$
	$A_1, \Gamma_1, A_2, \Gamma_2, B_1, \Gamma_3, B_2, \Gamma_4$
$mmm$	$D_{2h}$
	$A_g, \Gamma_1^g, B_{1g}, \Gamma_2^g, B_{2g}, \Gamma_3^g, B_{3g}, \Gamma_4^g$
Cubic	
	$\begin{bmatrix} a \\ a \\ a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b \\ b \\ -2b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -3^{1/2}b \\ & 3^{1/2}b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ c \\ d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ d \\ d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ d \\ d \end{bmatrix}$
23	$T$
	$A, \Gamma_1$
$m\bar{3}$	$T_h$
	$A_g, \Gamma_1^g$
	$E, \Gamma_2 + \Gamma_3$ $E_g, \Gamma_2^g + \Gamma_3^g$
	$T, \Gamma_4$ $T_g, \Gamma_4^g$
$I_{1111} = a^2 + 4b^2; I_{1122} = \frac{1}{3}(a^2 - 2b^2 + dc); I_{2121} = c^2$ $I_{1212} = d^2$	
	$\begin{bmatrix} a \\ a \\ a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b \\ b \\ -2b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -3^{1/2}b \\ & 3^{1/2}b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ c \\ -c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ -c \\ -c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d \\ d \\ d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d \\ d \\ d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d \\ d \\ d \end{bmatrix}$
432	$O$
$43m$	$T_d$
	$A_1, \Gamma_1, E, \Gamma_2, \Gamma_{12}, T_1, \Gamma_4, \Gamma_{23}, T_2, \Gamma_4, \Gamma_{13}$
$m\bar{3}m$	$O_h$
	$A_{1g}, \Gamma_1^g, E_g, \Gamma_2^g, \Gamma_{12}^g, T_{1g}, \Gamma_4^g, \Gamma_{13}^g, T_{2g}, \Gamma_3^g, \Gamma_{23}^g$
$I_{1111} = a^2 + 4b^2; I_{1122} = \frac{1}{3}(a^2 - 2b^2 + d^2 - c^2); I_{1212} = d^2 + c^2$	

Tabela 2.2: Tabela de tensores Raman para os grupos cristalográficos

Trigonal							
		$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & c \\ -c & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d & \\ d & e \\ & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d & -e \\ & -d \\ -f & \end{bmatrix}$		
$32$	$D_3$	$A_1$	$\Gamma_1$	$A_2$	$\Gamma_2$	$E$	$\Gamma_3$
$3m$	$C_{3v}$						
$\bar{3}m$	$D_{3d}$	$A_{1g}$	$\Gamma_1^+$	$A_{2g}$	$\Gamma_2^+$	$T_2$	$\Gamma_3^+$
$I_{1111} = a^2 + d^2$ ; $I_{3333} = b^2$ ; $I_{1122} = \frac{1}{2}(a^2 - c^2)$ $I_{1133} = \frac{1}{2}(ab + ef)$ ; $I_{1212} = c^2 + d^2$ ; $I_{3232} = e^2$ ; $I_{3323} = f^2$							
Hexagonal							
		$\begin{bmatrix} a & c \\ -c & a \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & d \\ e & g \\ & & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & -f \\ & d \\ -g & e \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} i & h \\ h & -i \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} h & i \\ i & h \\ & & \end{bmatrix}$	
$6$	$C_6$	$A$	$\Gamma_1$	$E_1$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	$E_2$	$\Gamma_2 + \Gamma_3$
$\bar{6}$	$C_{3h}$						
$6/m$	$C_{6h}$	$A_g$	$\Gamma_1^+$	$E_{1g}$	$\Gamma_5^+ + \Gamma_6^+$	$E_{2g}$	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+$
$I_{1111} = a^2 + i^2 + h^2$ ; $I_{3333} = b^2$ ; $I_{1122} = \frac{1}{2}(a^2 - c^2)$ $I_{1133} = \frac{1}{2}(ab + de + fg)$ ; $I_{1212} = h^2 + i^2 + c^2$ ; $I_{3232} = d^2 + f^2$ ; $I_{2323} = e^2 + g^2$							
		$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & c \\ -c & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & d \\ & e \\ & & -e \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & -d \\ & \\ & & -e \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} f & & \\ & f & \\ & & f \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} f & & \\ & f & \\ & & f \end{bmatrix}$
$622$	$D_6$	$A_1$	$\Gamma_1$	$A_2$	$\Gamma_2$	$E_1$	$\Gamma_5$
$6mm$	$C_{6v}$						
$\bar{6}m2$	$D_{3h}$	$A_1^+$	$\Gamma_1^+$	$A_2^+$	$\Gamma_2^+$	$E_1^+$	$\Gamma_5^+$
$6/mmm$	$D_{6h}$	$A_{1g}$	$\Gamma_1^+$	$A_{2g}$	$\Gamma_2^+$	$E_{1g}$	$\Gamma_5^+$
$I_{1111} = a^2 + f^2$ ; $I_{3333} = b^2$ ; $I_{1122} = \frac{1}{2}(a^2 - c^2)$ $I_{1133} = \frac{1}{2}(ab + de)$ ; $I_{1212} = f^2 + c^2$ ; $I_{2323} = e^2$ ; $I_{3232} = d^2$							



## 2.2 Espalhamento Raman em moléculas

Para escrever a seção de espalhamento para moléculas vamos partir da relação (2.4) obtida para um dipolo em função do tensor de polarizabilidade  $\check{\alpha}$  :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\hat{e}_s \cdot \check{\alpha} \cdot \hat{e}_L|^2. \quad (2.27)$$

Assumindo o meio como sendo isotrópico o tensor de polarizabilidade pode ser escrito como  $\check{\alpha} = \check{1}\alpha$ , onde  $\check{1}$  é a matriz identidade, a seção de espalhamento pode ser escrita como :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4 \alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\hat{e}_s \cdot \hat{e}_L|^2. \quad (2.28)$$

Integrando sobre todas as direções possíveis :

$$\sigma = \frac{4\pi\omega^4 \alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \langle \hat{e}_s \cdot \hat{e}_L \rangle = \frac{\omega^4 \alpha^2}{4\pi\epsilon_0^2 c^4}. \quad (2.29)$$

Para estimar a ordem de grandeza de  $\sigma$  , podemos assumir que um elétron esta sujeito a uma força restauradora dos núcleos atômicos com constante  $k = \omega_0^2 m$ , onde  $m$  é a massa do elétron e  $\omega_0$  a frequência de vibração do oscilador harmônico. Resolvendo as equações diferenciais para  $\alpha$  podemos escrever a seção de espalhamento como :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} |\hat{e}_s \cdot \hat{e}_L|^2, \quad (2.30)$$

com

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon m c^4} \cong 2.8 \times 10^{-15} \text{ m},$$

que é o valor do raio clássico do elétron, no visível. Para muitos átomos  $\omega_0$  esta no azul ou no ultra-violeta próximo, portanto é possível considerar baixas frequências  $\omega \ll \omega_0$ , e ainda que para um oscilador quase perfeito  $\gamma \cong 0$ , vale a seguinte relação:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \frac{\omega^4}{\omega_0^4} |\hat{e}_L \cdot \hat{e}_e|^2. \quad (2.31)$$

Estima-se então que a seção de espalhamento possui uma ordem de grandeza:  $\sigma \propto r_e^2 \cong 10^{-29} \text{m}^2$ .

No caso do meio anisotrópico, será discutido aqui apenas o caso simples de uma molécula diatômica, ou seja, com simetria axial. Neste caso  $\check{\alpha}$  pode ser escrito como a soma de duas componentes  $\alpha_{\perp}$  e  $\alpha_{\parallel}$ :

$$\check{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & & \\ & \alpha_{\perp} & \\ & & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} = \langle \alpha \rangle \check{1} + \beta \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 2 \end{pmatrix}, \quad (2.32)$$

com  $\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$  e  $\beta = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ . O tensor  $\langle \alpha \rangle$  é isotrópico, enquanto  $\beta$  modifica a polarização da luz espalhada.

No caso da molécula diatômica, as regras de seleção para o espalhamento Raman com interação vibracional-rotacional envolvem quantização do rotor rígido[15].

A energia de rotação  $E_R$  para uma molécula diatômica é convenientemente expressa em termos de vetor de onda utilizando o termo rotacional  $F(J)$ , com  $J = 0, 1, 2, \dots$  e  $F(J) = \frac{E_R}{hc}$ . Na aproximação da molécula a um rotor rígido, assumindo ainda que o momento de inércia sobre o eixo de ligação seja nulo,  $F(J)$  pode ser dado por :

$$F(J) = BJ(J + 1), \quad (2.33)$$

onde

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_c}, \quad (2.34)$$

com  $I_c$  sendo o momento de inércia tomado no centro de gravidade e perpendicular ao eixo de ligação . Esta grandeza pode ser expressa por:

$$I_c = \mu r^2, \quad (2.35)$$

sendo  $\mu$  a massa reduzida:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2.36)$$

A média da componente de depolarização pode ser estimada considerando que a molécula gira rapidamente e ocupa com igual probabilidade todas as posições possíveis. O tensor  $\beta$  transforma-se por rotação, em qualquer combinação linear das seguintes componentes ortogonais:

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \beta & & \\ & -\beta & \\ & & 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -\beta & & \\ & -\beta & \\ & & -2\beta \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \beta & 0 \\ \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ & \begin{pmatrix} 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta \\ 0 & \beta & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Estes cinco tensores formam uma base ortogonal para o momento angular  $J=2$ . A seção de choque pode ser estimada através do cálculo da média das contribuições das cinco matrizes na equação (2.27). Desta forma obtém-se:

$$\hat{e}_s \parallel \hat{e}_L; \quad \frac{d\sigma_p}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left( \langle \alpha \rangle^2 + \frac{4}{15} \beta^2 \right),$$

$$\hat{e}_s \perp \hat{e}_L; \quad \frac{d\sigma_d}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{3}{15} \beta^2.$$

A razão de depolarização pode ser escrita como :

$$D = \frac{\sigma_d}{\sigma_p} = \frac{3\beta^2}{15\langle \alpha \rangle^2 + 4\beta^2} \leq \frac{3}{4}. \quad (2.38)$$

# Capítulo 3

## Descrição Experimental

### 3.1 Preparação das Amostras

As amostras de  $\text{RbLiSO}_4$  foram crescidas em solução supersaturada equimolar de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  pelo método da evaporação lenta. Para os experimentos de crescimento, os recipientes foram mantidos em uma sala especialmente preparada para crescimentos de cristais, onde as condições de temperatura são controladas e mantidas a 300 K. Com a solução equimolar foram obtidas pequenas amostras com formatos de paralelepípedos com dimensões de (8x3x1) mm aproximadamente. Estas amostras foram utilizadas como sementes para novas tentativas de crescimento, cujo objetivo era obter maiores cristais.

Em algumas experiências de crescimento o pH da solução foi alterado para verificar se isso modificaria a velocidade ou a qualidade do crescimento. Foi realizada uma experiência com pH 1 e outra com pH 6, o resultado foram amostras maiores, porém não monocristalinas, conforme observações sob microscópio entre polarizadores cruzados. Tal observação mostra existência de germinação com pelo menos quatro setores se formando.

Uma nova tentativa de obtenção de monocristais de maior volume foi feita utilizando novamente como semente as amostras obtidas da primeira leva. Desta vez foram alteradas a concentração dos reagentes. Ao invés de

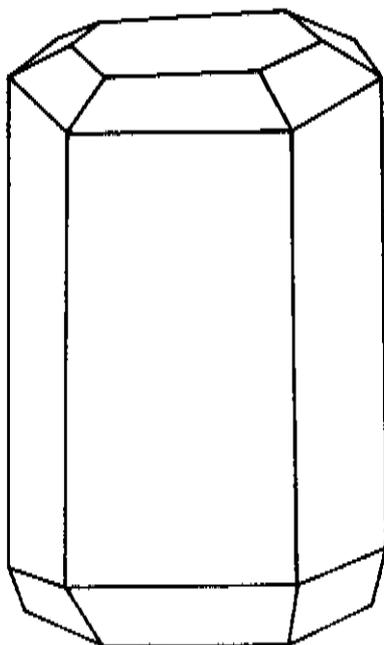


Figura 3.1: Morfologia da amostra em estudo

equimolar, a razão molar obedeceu a seguinte relação:

$$n_{LiSO_4} = 2.06 n_{RbSO_4}. \quad (3.1)$$

O resultado obtido foi novamente uma amostra maior mas não ainda em monocristal único. Finalmente, repetidas as condições iniciais de equimolaridade e usando as sementes habituais, foram crescidas amostras com um novo formato. A forma, ao invés de paralelepípedo é prismática alongada, conforme representado na figura 3.1.

Uma vez que o aspecto das amostras assim crescidas é similar ao obtido para cristais hexagonais, estas foram escolhidas para o estudo aqui descrito. A convenção de eixos utilizada por nós foi baseada na morfologia de crescimento. O eixo maior, perpendicular a uma face hexagonal, foi considerado

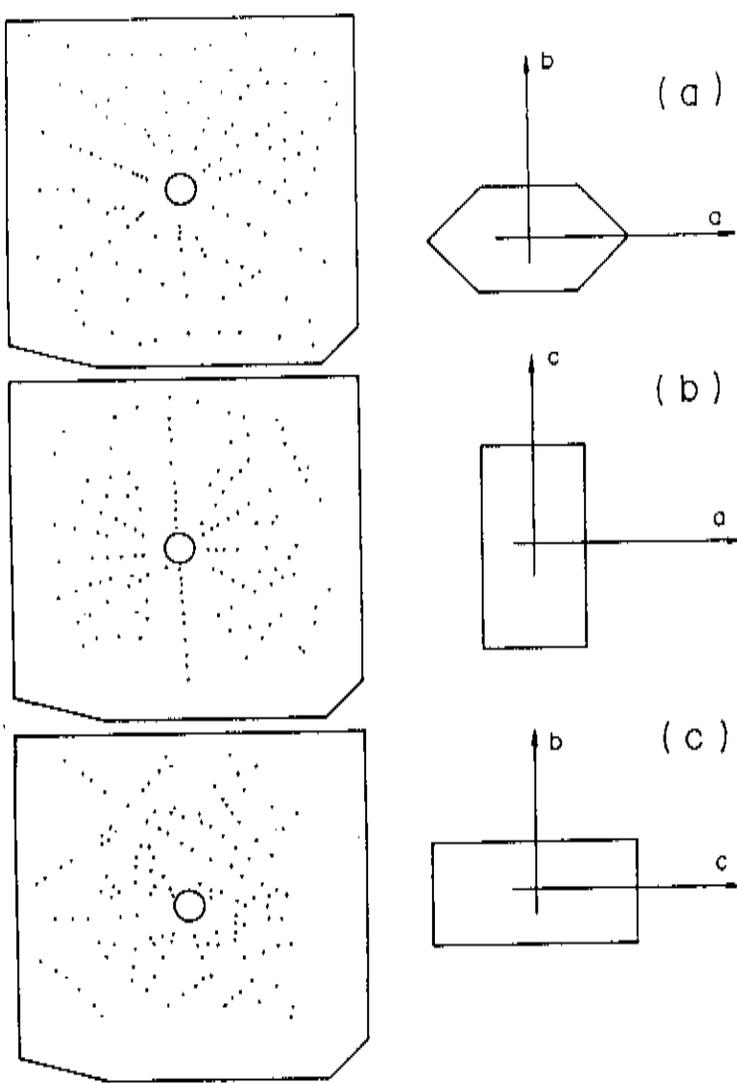


Figura 3.2: Fotografias Laue da amostra em estudo. (a) Feixe de raios X paralelo ao eixo convencional por nós como pseudo-hexagonal. (b) Eixo pseudo-hexagonal ao longo do eixo indicado pela letra c. (c) Eixo pseudo-hexagonal ao longo da horizontal

por nós como o eixo pseudo-hexagonal do cristal.

Fotografias Laue ao longo deste eixo e em duas direções perpendiculares respectivamente são mostradas na figura 3.2. A fotografia da figura 3.2 (a) indica simetria de rotação  $C_2$ , coincidindo com o eixo pseudo hexagonal. A figura 3.2 (b) é uma foto obtida por rotação de  $90^\circ$  da amostra no sentido de fazer a eixo pseudo-hexagonal coincidir com a linha vertical no plano da figura. Finalmente a figura 3.2 (c) representa o resultado de outra rotação de  $90^\circ$  da amostra com eixo pseudo-hexagonal levando a horizontal no plano da figura. Porém, nesta figura não foi possível identificar qualquer simetria

adicional. Como o processo de crescimento utilizado produz em geral amostras com germinação, acreditamos que também no caso de nossas amostras isto ocorreu. Esta hipótese é consistente com o resultado Laue observados por nós. O crescimento foi efetuado em colaboração com Antonio Carlos Hernandez no Instituto de Fisico-Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Para medidas de altas pressões, na cela de safira, as amostras foram polidas utilizando-se pasta de diamante de 9, 6, 3 e 1  $\mu m$  de granulação, a espessura final das amostras variaram entre 120 e 140  $\mu m$ .

## 3.2 Montagem Experimental

O sistema óptico está mostrado na figura 3.3. O alinhamento óptico é fundamental em uma experiência de Raman com altas pressões para evitar a luz espalhada pela janela de safira. Este bom alinhamento é obtido alinhando-se o eixo óptico com o laser de Ne, de tal forma que o feixe do laser insida no centro do espelho E que esta no interior do espectrômetro, uma vez alinhado o feixe, é colocada a lente  $L_2$  na frente da fenda a qual é também alinhada para que a imagem esteja centrada no espelho F.

O espelho  $E_2$  é então posicionado de maneira que o feixe do laser de Ne seja totalmente eclipsado por ele. O espelho  $E_1$  é posicionado para que o feixe do laser de Ar se torne coincidente com o feixe de Ne. Finalmente é posicionada a lente  $L_1$  com os feixes coincidentes passando pelo seu centro. A função da lente  $L_1$  é focalizar um ponto do feixe do laser sobre a amostra e da lente  $L_2$  é focalizar a luz espalhada pela amostra no centro da fenda do espectrômetro. O feixe de Ne é desligado e a amostra ou a montagem de altas pressões é posicionada em frente do espelho  $E_2$ . Este tipo de montagem é denominada de retro-espalhamento. A fonte de excitação utilizada foi um laser de Argônio Spectra Physics Modelo 2020 na linha de 5145 Å. O sinal é resolvido por um espectrômetro duplo Spex Modelo 1401, captado por uma fotomultiplicadora ITT FW 130, processado por um contador de fótons da Ortec Modelo 9315 e plotado por um registrador Hewlett Packard Modelo

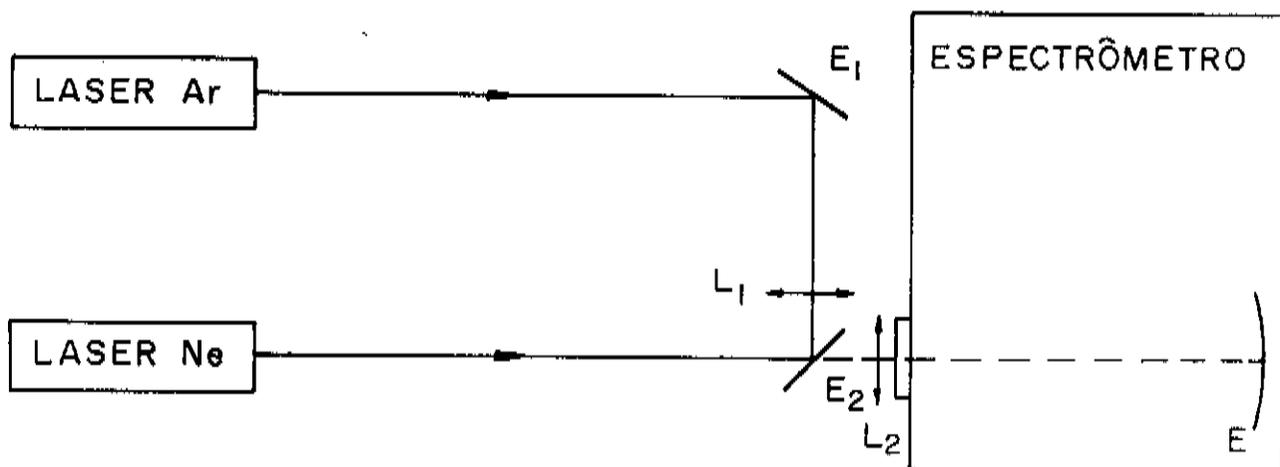


Figura 3.3: Esquema de alinhamento óptico.

### 3.3 Montagem da cela de safira

A técnica de montagem da cela de safira requer um treinamento longo por se tratar de um trabalho delicado. O esquema da cela é mostrado na figura 3.4, e seu funcionamento é resumido a seguir.

Ao girar o eixo (1), este desce e empurra a cunha (2) que ao entrar entre os cotovelos (3) os distende fazendo os mesmos empurrarem os pistões (4,5,6), que por sua vez empurram o extremo móvel contra o extremo fixo de safira. Entre estes extremos é colocada a arruela em cujo interior encontra-se a amostra.

As amostras são colocadas em pequenos orifícios da ordem de 0.3 mm de diâmetro, que são perfurados no centro de uma chapa de metal cortada na forma circular com 1cm de diâmetro. Esta arruela é colocada sobre a janela de safira e fixada utilizando-se massa de limpar tipos de máquinas de escrever. A cela de pressão é fechada e dá-se uma pequena pressão da ordem de 10 bar, apenas para marcar o sinal da cabeça de pressão. Abre-se novamente a cela e alinha-se o orifício no centro da marca deixada na arruela. Para isso utiliza-se uma agulha bem fina cuja ponta é colocada no interior do orifício para mover delicadamente a arruela, o que é feito através de um microscópio. Fecha-se novamente a cela e dá-se uma nova pressão desta vez um pouco maior, da ordem de 20 bar, para fazer uma nova marca na arruela e repete-se o procedimento acima mencionado.

Uma vez alinhada a arruela, coloca-se a amostra no interior do orifício de tal forma que a mesma seja a maior possível para que não sofra inclinação dentro do orifício, mudando a face sobre a qual irá incidir o laser. Coloca-se também no interior do orifício um pequeno rubi cuja luminescência permite medir a pressão no interior da cela [12].

Finalmente, enche-se o orifício com uma mistura de 4:1 de metanol-etanol para hidrosticidade da pressão e a cela é fechada rapidamente. Esta montagem é levada ao equipamento Raman, alinhada opticamente para per-

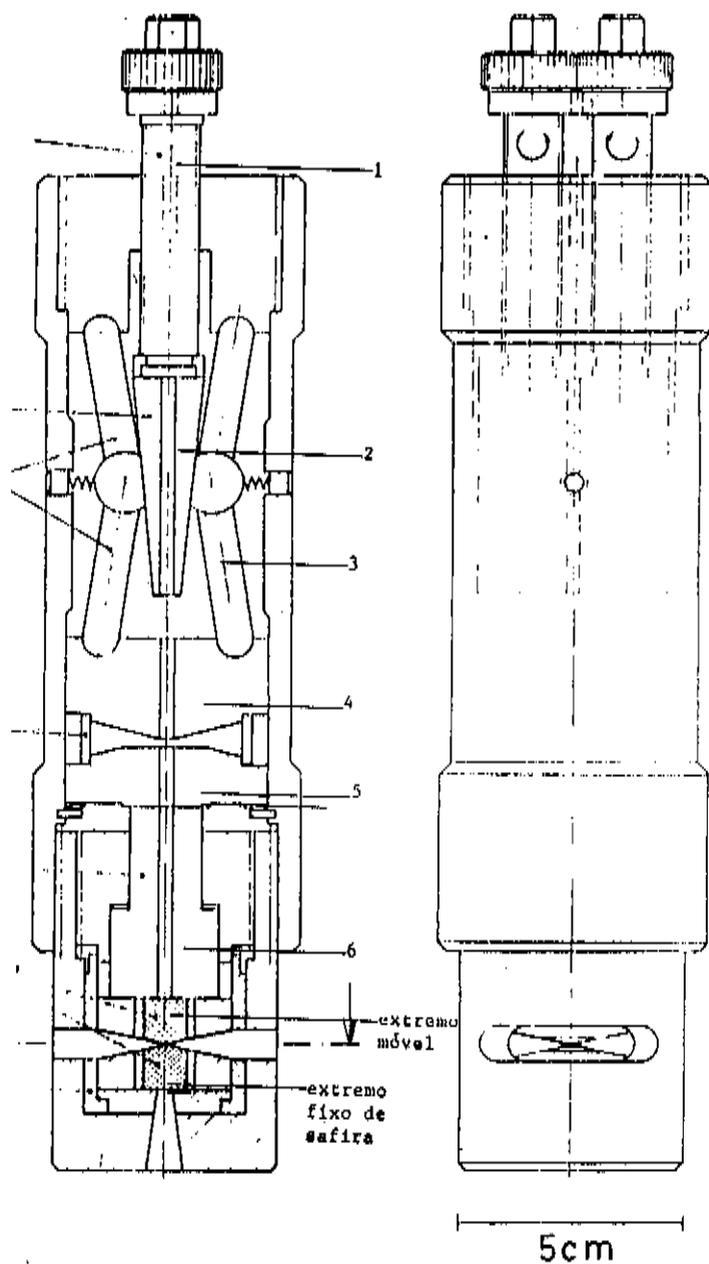


Figura 3.4: Desenho da máquina de altas pressões com janela de safira.

mitir estudos de espalhamento de luz a altas pressões.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

### 4.1 Anomalias Induzidas por Pressão na mistura 4:1 Metanol–Etanol

A mistura 4:1 metanol–etanol vem sendo universalmente utilizada por espectroscopistas que trabalham com tecnologia de altas pressões, desde a sua introdução em 1973 [12]. Esta mistura mantém condições de hidrosticidade (nenhuma resultante de forças uniaxiais) até o limite de 100 kbar. Este limite foi estabelecido através do acompanhamento da largura de linha dos picos de luminescência do rubi, usado como sensor de pressão dentro da cela [12]. Este método é qualitativamente adequado para a detecção de não hidrosticidade, mas não permite obter nenhuma informação sobre a natureza da mistura a altas pressões.

Um método mais sensível para analisar a transição líquido–sólido e inclusive permitindo obter informação sobre a natureza da mistura, é o estudo do espalhamento Raman com pressão.

O espalhamento Raman foi obtido para os dois álcoois independentemente e comparado com a mistura na pressão ambiente. A comparação sugere ser a mistura um arranjo muito similar ao metanol cuja estruturas são cadeias em zig-zag de moléculas ligadas por pontes de hidrogênio. Sob pressão todos os picos Raman permanecem largos e se deslocam continua-

mente. Isto indica que a mistura é líquida até o limite de pressão atingido  $P = 55$  kbar.

O espectro Raman da mistura 4:1 metanol-etanol foi estudado nas regiões de frequência  $[800-1100]$   $\text{cm}^{-1}$  e  $[1400-1500]$   $\text{cm}^{-1}$ . Para designar as estruturas observadas no espectro, foram medidas nas mesmas condições, o metanol puro (0,05 % máximo de água) e etanol puro (0,2 % máximo de água) ambos da Merck S. A. ( Rio de Janeiro ) e a mistura, a pressão e temperatura ambientes.

A figura 4.1 mostra o espectro do  $\text{CH}_3\text{OH}$ , curva inferior,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , curva intermediária e a mistura dos dois álcoois, curva superior.

Nesta figura, as designações C-O e C-C correspondem aos modos de estiramento ("stretching"), onde as vibrações ocorrem na direção das ligações químicas carbono-oxigênio e carbono-carbono respectivamente. As  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  designam os modos de flexão ("bending") das ligações químicas dos respectivos íons. Estas designações foram feitas comparando-se nossos resultados com os dados publicados anteriormente por Mammone e colaboradores [17] para os álcoois independentemente. A concordância entre nossos resultados e aqueles pode ser apreciado através da tabela 4.1.

Esta tabela nos dá a posição dos picos em frequência ( $\omega$ ), a meia largura tomada a meia altura ( $\Gamma$ ) e a intensidade (I) em unidades arbitrárias. Os modos de estiramentos estão representados por  $\gamma$  os modos "rocking" por  $\rho$  e os de flexão por  $\delta$ . A designação (a) é referente a publicação [18]; (b) é referente a publicação [19]; (c) é referente a publicação [20]

O espectro da mistura (curva superior da figura 4.1) é composta de três estruturas designadas C, S, e B. A primeira deve corresponder a vibração tipo estiramento para átomos de carbono da molécula do etanol, pois a posição de frequência em que aparece no espectro Raman da mistura coincide exatamente com a observada no espectro do etanol puro, e não há estrutura alguma nesta região de frequência no espectro do metanol puro. Há coincidência também na largura de linha ( $\Gamma = 12$   $\text{cm}^{-1}$ ) para ambos os picos. Além disso, a intensidade do pico C-C é exatamente o quádruplo da intensidade do pico C, como era de se esperar, por uma redução do volume de

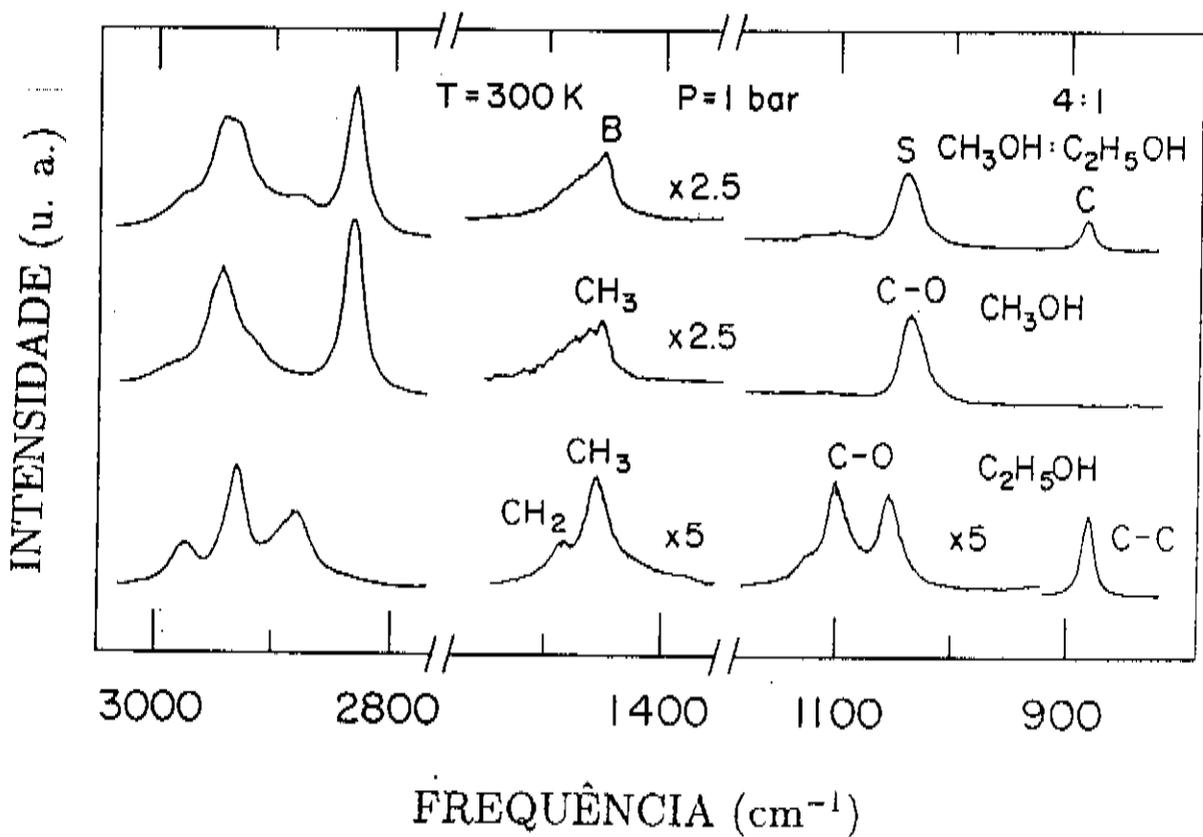


Figura 4.1: Espectros Raman do Metanol, Etanol e mistura de ambos a temperatura e pressão ambientes.

Tabela 4.1: Tabela comparativa entre os dados da mistura dos álcoois, com os dados do Metanol e do Etanol publicados anteriormente, a temperatura e pressão ambiente.

Designação	Etanol			Metanol			Mistura		
	$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (u.a.)	$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (u.a.)	$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (u.a.)
$\nu(\text{CC})^b$	883	6	150				883	6	50
$\nu(\text{CO})^a$				1033	12	150	1033	12	135
$\nu(\text{CO})^b$	1052	11	35						
$\rho(\text{CH}_3)^b$	1096	11	41				1096		
	1129								
$\delta(\text{CH}_3)\text{sim}^a$				1452		45	1452		50
$\delta(\text{CH}_3)\text{asim}^b$	1454	12	41						
$\delta(\text{CH}_3)\text{asim}^a$				1462		36	1462		41
$\delta(\text{CH}_3)\text{asim}^a$				1473		30	1473		34
$\delta(\text{CH}_3)\text{sim}^b$	1479	14	16						
				1484			1484		
$\nu_3 + 2\nu_4$ Fermi Coupling <sup>o</sup>				2834	10	307	2834	10	295
$\nu(\text{CH}_2)\text{sim}^b$	2878	15	141				2878		
$\nu(\text{CH}_3)\text{sim}+$									
$\nu(\text{CH}_2)\text{asim}$	2929	11	233				2829		
$\nu_3 + 2\nu_4$ Fermi Coupling <sup>c</sup>				2943	16	217	2943		240
$\nu(\text{CH}_3)\text{asim}^b$	2972	14	83				2972		

espalhamento de etanol na mistura, por um fator 4. O pico designado S tem a mesma posição em frequência e largura de linha que o pico designado C-O do metanol apesar de que existe um pico do espectro do etanol em frequência ligeiramente superior ( $1052 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondente a vibração do tipo estiramento C-O, este não contribui para o aparecimento do pico S. Caso contribuisse, era de se esperar para a frequência do pico S, um valor deslocado para mais altas frequências e largura aumentada em relação aos valores tabelados. Para reforçar esta idéia, compararemos as intensidades dos pico C-O do metanol e o pico S, constantes na tabela 4.1. As intensidades dos picos C-O do metanol e do pico S são praticamente iguais. As intensidades dos picos C-O do etanol, deveriam aparecer no espectro da mistura reduzidas de um fator 4. Isto de fato ocorre para o pico C-O posicionado em  $\omega = 1096 \text{ cm}^{-1}$  como pode ser visto na curva superior da figura 4.1 e da tabela 4.1.

Porém, para o pico C-O de  $\omega = 1052 \text{ cm}^{-1}$ , não é possível distinguir qualquer contribuição. Isto é perfeitamente compreensível uma vez que a sua intensidade é cerca de 14 % do valor da intensidade do pico S, e sua posição coincide com o decaimento deste último pico. Dado a estas razões, inferimos que o pico S no espectro da mistura corresponde exatamente a vibração de estiramento C-O do metanol. O pico designado de B, na parte superior da figura 4.1, não pode ser identificado de maneira simples, com argumentos do tipo utilizado anteriormente. Ele aparece na região entre  $[1400-1500] \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a região onde se encontram vários modos de flexão  $\text{CH}_3$  do etanol e do metanol. Uma vez que vários modos contribuem para o aparecimento da estrutura B no espectro da mistura e não houve possibilidade de resolver tal estrutura, é viável abdicar de uma identificação mais detalhada neste caso.

A figura 4.2 mostra a evolução do espectro Raman da mistura 4:1 metanol-etanol com pressão. As linhas Raman C, S e B se alargam e se deslocam para altas energias com a pressão de forma contínua. Não há qualquer subdivisão nas linhas Raman no intervalo de pressão estudado (até 56 kbar). Isto indica que a mistura está no estado líquido e não ocorreu qualquer cristalização. Uma cristalização produziria subdivisões em todas as

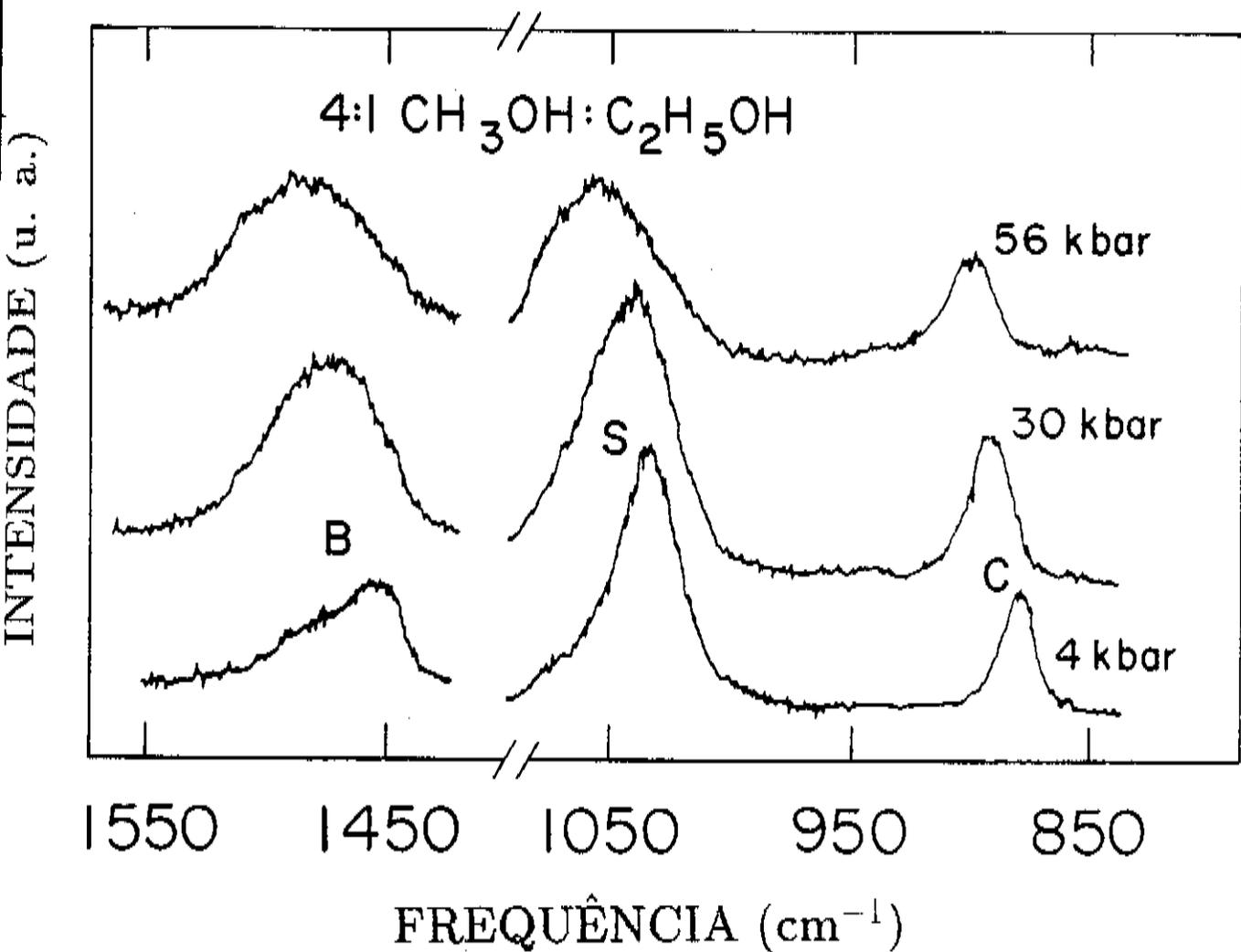


Figura 4.2: Evolução do espectro Raman da mistura 4:1 metanol-etanol com a pressão.

bandas C, S e B, como indica o comportamento observado para o metanol e etanol puros sob pressão [17]. Para o metanol, acima de 35 kbar a linha correspondente a vibração C-O se subdivide em duas, que permanecem até 100 kbar; as linhas devido aos modos de flexão CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> se subdividem sucessivamente com a pressão, indicando passagem para o estado sólido [21]

Para o etanol, a cristalização ocorre em 18 kbar pelo simples processo de aumento de pressão sobre o líquido. Neste caso, tanto o pico correspondente ao modo de vibração de estiramento C-C, quanto aqueles correspondentes aos modos de flexão CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> sofrem subdivisões. Este tipo de comportamento não foi observado para a mistura em qualquer valor de pressão, o que leva a concluir que não houve solidificação.

A estrutura designada por C permanece simétrica em todos os valores de pressão medidos, mas a estrutura S é simétrica a baixas pressões, mas adquire uma assimetria para altas energias para pressões superiores a 8 kbar. Já a estrutura B, por outro lado, é assimétrica a baixas pressões e torna-se simétrica para valores altos de pressão.

A figura 4.3 mostra as mudanças de frequência em relação a pressão. Linhas cheias indicam os ajustes feitos para os dados experimentais através do método dos mínimos quadrados e os círculos os pontos experimentais. As estruturas designadas por C e B foram ajustadas para retas, mas para a curva S foi necessário um ajuste para um polinômio de segundo grau. Os resultados obtidos para os coeficientes das curvas estão contidos na tabela 4.2.

Na ampliação incluída na figura 4.3 se observa que entre 0 e 20 kbar a frequência diminui até em torno de 6 kbar e volta a crescer daí por diante. Este é um comportamento anômalo para o estiramento C-O. Um efeito similar observado anteriormente para o metanol é discutido em termos de quebras de pontes de hidrogênio ou alternativamente a distorções angulares entre as ligações [17]. Estes argumentos não se aplicam a nossos resultados. Decréscimo da frequência pode ser causada por diminuição de distância interatômica [21], e a inversão da inclinação da curva  $\omega \times P$  pode ser devido a quebra de ligações químicas. Porém, como o efeito é observado seletivamente

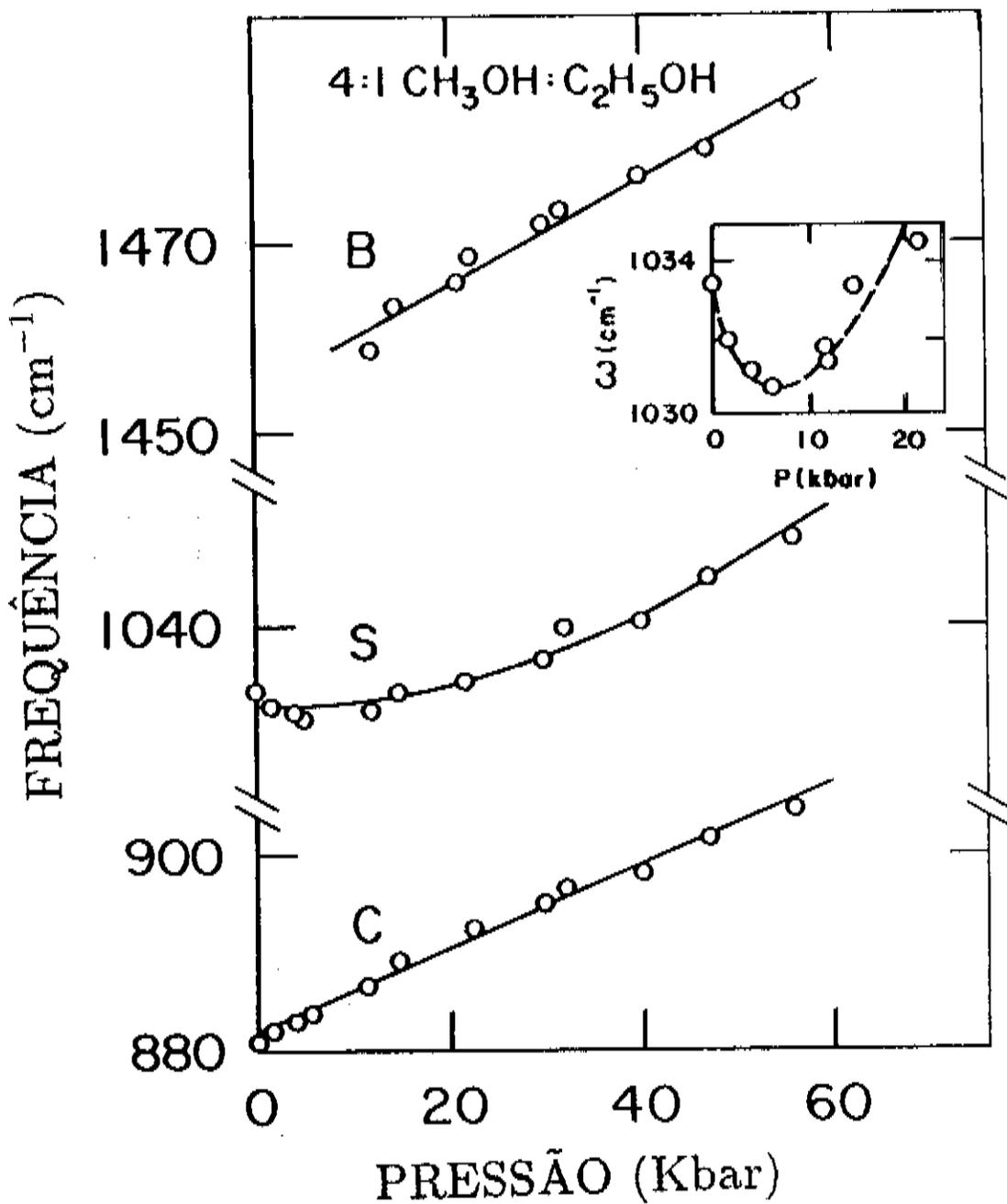


Figura 4.3: Gráfico da evolução das frequências Raman com a pressão da mistura 4:1 etanol-metanol com a pressão.

Tabela 4.2: Coeficientes obtidos para frequência e largura de linha dos picos Raman, através de ajuste de curva para os dados experimentais de acordo com as expressões:  $\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$  e  $\Gamma = \Gamma_0 + \gamma P$  respectivamente.

	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ )	$\beta$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}^2$ )	$\Gamma_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ )
C	882	0.43		7.1	0.08
S	1032	$-2.7 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^{-3}$	12.3	0.20
B	1454	0.55		16.3	0.25

para o modo de vibração de estiramento C-O, é mais provável que ocorra destruição da ligação C-O que da ponte de hidrogênio. A figura 4.4 mostra o comportamento da largura a meia altura ( $\Gamma$ ). Os triângulos representam a meia largura medida no lado de altas energias e os círculos para meia largura ao lado das baixas energias. Triângulos e círculos coincidem nas baixas pressões, porém definem duas retas distintas para  $P > 6$  kbar. As linhas sólidas representam ajustes para uma reta dos dados experimentais. A figura também mostra que a assimetria na estrutura S é um efeito discreto já que ocorre a um valor bem definido de pressão. Esta anomalia só ocorre com a estrutura S, o que reforça a ideia de quebra de ligação C-O. A destruição seletiva das ligações C-O deveria produzir radicais livres de  $\text{CH}_3$  e em consequência um aumento na intensidade de B. A ilustração inserida na figura 4.4 representa a intensidade relativa  $I(B/C)$ . O crescimento de  $I(B/C)$  em cerca de 80 % no intervalo de pressão estudado, reforça nossa interpretação a respeito da quebra das ligações C-O.

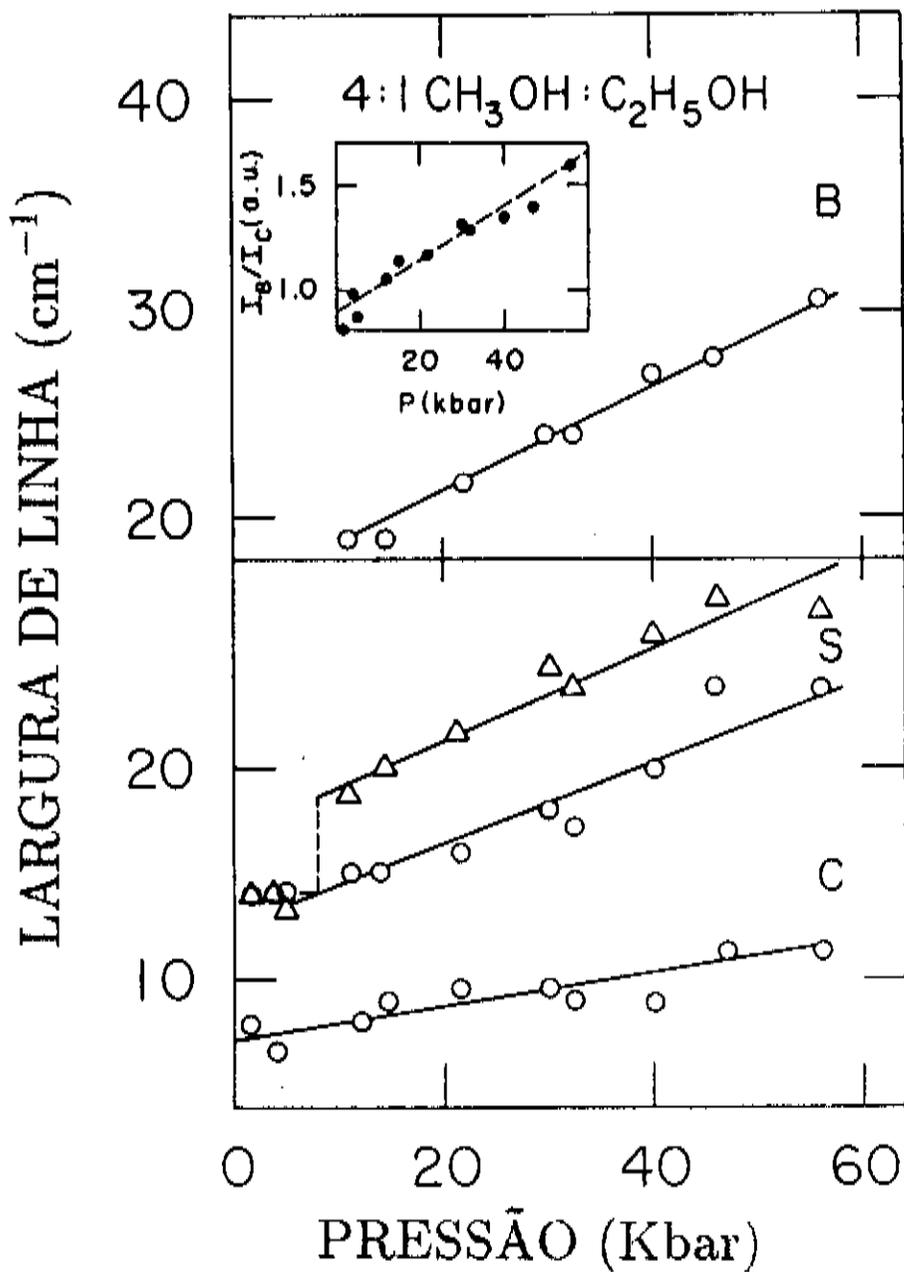


Figura 4.4: Largura a meia altura ( $\Gamma$ ) em função do aumento de pressão

## 4.2 Transições de fase no $\text{RbLiSO}_4$ induzidas por pressão hidrostática

Neste estudo o espectro Raman do sulfato duplo de lítio e rubídio foi obtido para pressões variando entre  $P = 1$  bar e  $P = 95$  kbar. Antes de descrever os resultados, se faz necessário introduzir brevemente o que se conhece neste a respeito do material. O  $\text{RbLiSO}_4$  pertence a classe de cristais ditos moleculares para os quais o espectro Raman consta de modos externos e internos bem separados em frequência. Os modos externos aparecem para baixas frequências,  $\omega < 200\text{cm}^{-1}$ . Os modos internos são modos de flexão tipo  $\nu_2$  e  $\nu_4$  e modos de estiramento tipo  $\nu_3$  e  $\nu_1$ . As notações  $\nu_i$  adotadas aqui se referem aos modos normais de vibrações de uma molécula tetraédrica conforme Herzberg [22]. Um estudo de espalhamento Raman a pressão atmosférica e temperatura ambiente, identifica os modos internos por regiões de frequência, de acordo com o escalonamento observado para a molécula livre. Picos observados em  $\omega \sim 470\text{cm}^{-1}$  correspondem a modos de flexão tipo  $\nu_2$ ; na região  $[625,645]\text{cm}^{-1}$  aparecem os modos tipo  $\nu_4$ . Os modos de estiramento derivados do modo molecular totalmente simétrico tipo  $\nu_1$  são vistos em  $\omega \sim 1012\text{cm}^{-1}$ ; e finalmente, modos  $\nu_3$  de estiramento são observados para  $1108 < \omega < 1158\text{cm}^{-1}$ .

No nosso estudo, não houve qualquer tentativa de observação dos modos externos que correspondem a picos fracos e próximos a linha Rayleigh. Entre os modos internos, os modos de flexão tipo  $\nu_2$  também não foram estudados. Neste caso, picos muito intensos provenientes da safira, janela óptica da cela de pressão, dominam o espectro na região de frequência em torno de  $470\text{cm}^{-1}$ . Os outros modos internos foram criteriosamente estudados e serão descritos a seguir.

Em primeiro lugar, será feita a descrição dos modos de estiramento tipo  $\nu_1$  que correspondem aos picos mais intensos no espectro Raman do sulfato duplo de lítio rubídio. Para este tipo de vibração, regras de seleção previnem o aparecimento de dois picos correspondentes aos modos de simetria  $A_g$  e  $B_g$  respectivamente [23]. Em concordância com estas regras de seleção, resulta-

dos de Chary e colaboradores [24], identificam ambos os modos  $A_g$  e  $B_g$  em  $\omega \sim 1012 \text{ cm}^{-1}$ . Porém recentemente foi publicado um cálculo de intensidades relativas para materiais pertencentes ao grupo  $D_{2h}^{16}$ , no qual a intensidade do modo  $B_{1g}(\nu_1)$  é nula [25]. O material do presente estudo em altas temperaturas,  $T > 530 \text{ K}$ , pertence também ao grupo  $D_{2h}^{16}$ , na modificação estrutural conhecida por fase I [10]. Nesta fase, nenhum modo  $B_{1g}(\nu_3)$  deveria dar origem a picos no espectro Raman. Como modos  $B_g$  na fase de temperatura ambiente devem ser derivados de  $B_{1g}$  da fase de maior simetria, pode-se inserir que os modos  $B_g$  também tenham intensidade nula. Assim, o espectro Raman do  $\text{RbLiSO}_4$  em  $T = 300 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ atm}$ , deve conter um único pico em  $\omega \sim 1012 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao modo  $A_g(\nu_1)$ . Isto é consistente com a observação de um único pico em torno deste valor de frequência para diversos sulfatos duplos pertencentes ao grupo  $D_{2h}^{16}$  e similares [5], [6], [7].

A pressão atmosférica nossos espectros mostram apenas um pico em  $\omega = 1012 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao modo  $A_g(\nu_1)$ . A figura 4.5 mostra a região de frequência  $900 \text{ cm}^{-1} < \omega < 1200 \text{ cm}^{-1}$  para três valores de pressão. Para  $P = 1.5 \text{ kbar}$  o espectro é composto de três picos, denotados por  $A_g$ , X e P respectivamente na figura 4.5. O pico  $A_g$  corresponde ao modo  $A_g(\nu_1)$ , enquanto que aquele denotado por P é proveniente de uma linha de emissão espontânea do argônio do tubo de laser. Quanto ao pico marcado X na figura, esta localizado em  $\omega = 1031 \text{ cm}^{-1}$  a 1,5 kbar. Esta posição corresponde exatamente aquela observada para o pico (C-O) da mistura de álcoois, como pode ser verificado na ampliação contida na figura 4.3 deste trabalho. Então é coerente interpretar este pico como um dos modos de vibração da mistura de álcoois a qual está sempre presente dentro da cela de pressão e é portanto excitada simultaneamente com a amostra de interesse.

Na figura 4.5 as curvas contínuas são ajustes dos dados a uma forma de linha tipo Lorentziana. Para  $P = 1,5 \text{ kbar}$ , apenas uma linha fornece um ajuste adequado à indentificação do modo  $A_g(\nu_1)$ . A figura inclui também espectros obtidos a  $P = 19,2 \text{ kbar}$  e  $P = 55,9 \text{ kbar}$  respectivamente, mostrando novos picos no espectro, induzidos por aplicação de pressão. Para  $P = 19,2 \text{ kbar}$  quatro linhas foram necessárias para um bom ajuste dos dados

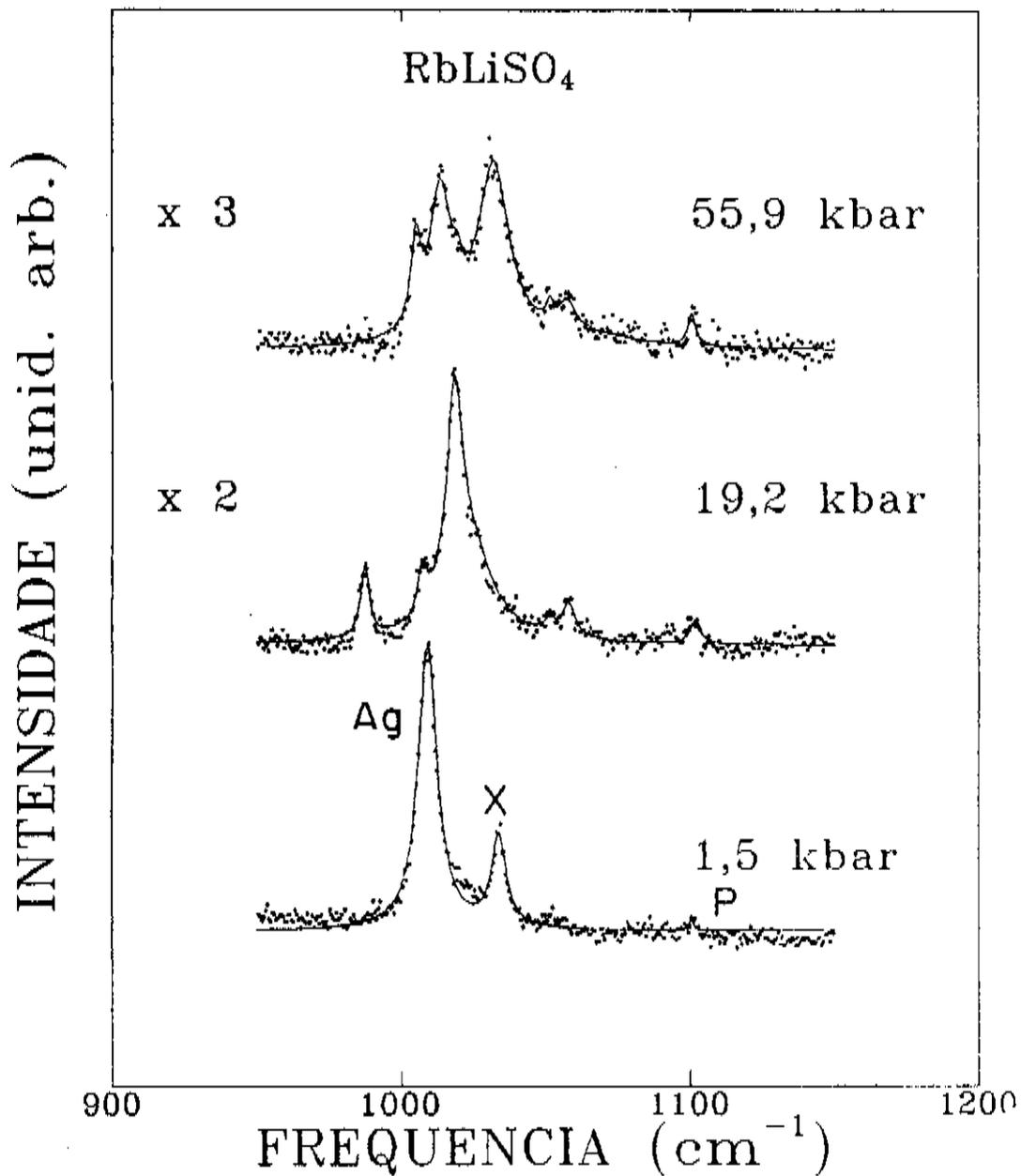


Figura 4.5: Espectro do  $\text{RbLiSO}_4$  para diferentes valores de pressão.

ao redor de  $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Estas linhas estão indicadas por retas na figura. Finalmente para  $P = 55,9 \text{ kbar}$ , são necessárias quatro linhas para obter um bom ajuste aos dados, conforme indicado por retas na figura. A dependência das frequências dos modos Raman na região  $[900-1200] \text{ cm}^{-1}$  é mostrada na figura 4.6 (a). Nesta figura são reunidos resultados de diversas experiências, cada experiência é representada por um símbolo diferente. As linhas sólidas são ajustes aos pontos utilizando o método dos mínimos quadrados. É útil chamar a atenção para algumas características especiais nesta figura:

1. A reta representativa do modo  $A_g(\nu_1)$  é descontinuada em  $P = 25 \text{ kbar}$ .
2. Retas  $\omega \times P$  representativas dos novos picos no espectro são contínuas no intervalo  $[25-55] \text{ kbar}$ .
3. Para  $P > 55 \text{ kbar}$  os dados definem novas retas  $\omega \times P$ , que diferem das anteriores seja pela inclinação ou pelo valor de frequência  $\omega_0$ , extrapolado em  $P = 0 \text{ kbar}$ .

Na figura 4.6 (b) são repetidos os resultados dos ajustes (linhas sólidas), junto com resultados obtidos através de experiências nas quais a pressão é diminuída, após atingir um valor de  $P = 56 \text{ kbar}$  (círculos cheios). é possível ver nesta figura que para  $P \sim 38 \text{ kbar}$  (decréscimo de pressão) os três círculos de mais baixas frequências caem nas curvas  $\omega \times P$  definidas para pressão ascendente no intervalo  $[25-55] \text{ kbar}$ . Por outro lado, o círculo cheio de mais alta frequência em  $P \sim 38 \text{ kbar}$  cai no prolongamento da curva  $\omega \times P$  definida para pressão ascendente no intervalo  $[55-95] \text{ kbar}$ . Decrescendo a pressão abaixo de  $38 \text{ kbar}$  todos os pontos coincidem com as curvas de pressão ascendentes até o limite  $P = 25 \text{ kbar}$ . Abaixo deste valor de pressão, são observados sempre três picos no espectro, conforme a figura 4.6 (b) até o valor de  $P=1 \text{ atm}$ .

As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostra uma sequência de espectros para o relaxamento da pressão desde o valor  $55,9 \text{ kbar}$  até a pressão atmosférica. Os dois espectros inferiores da figura 4.7 são qualitativamente similares enquanto o superior difere dos supra citados. Os espectros da figura 4.8, são todos

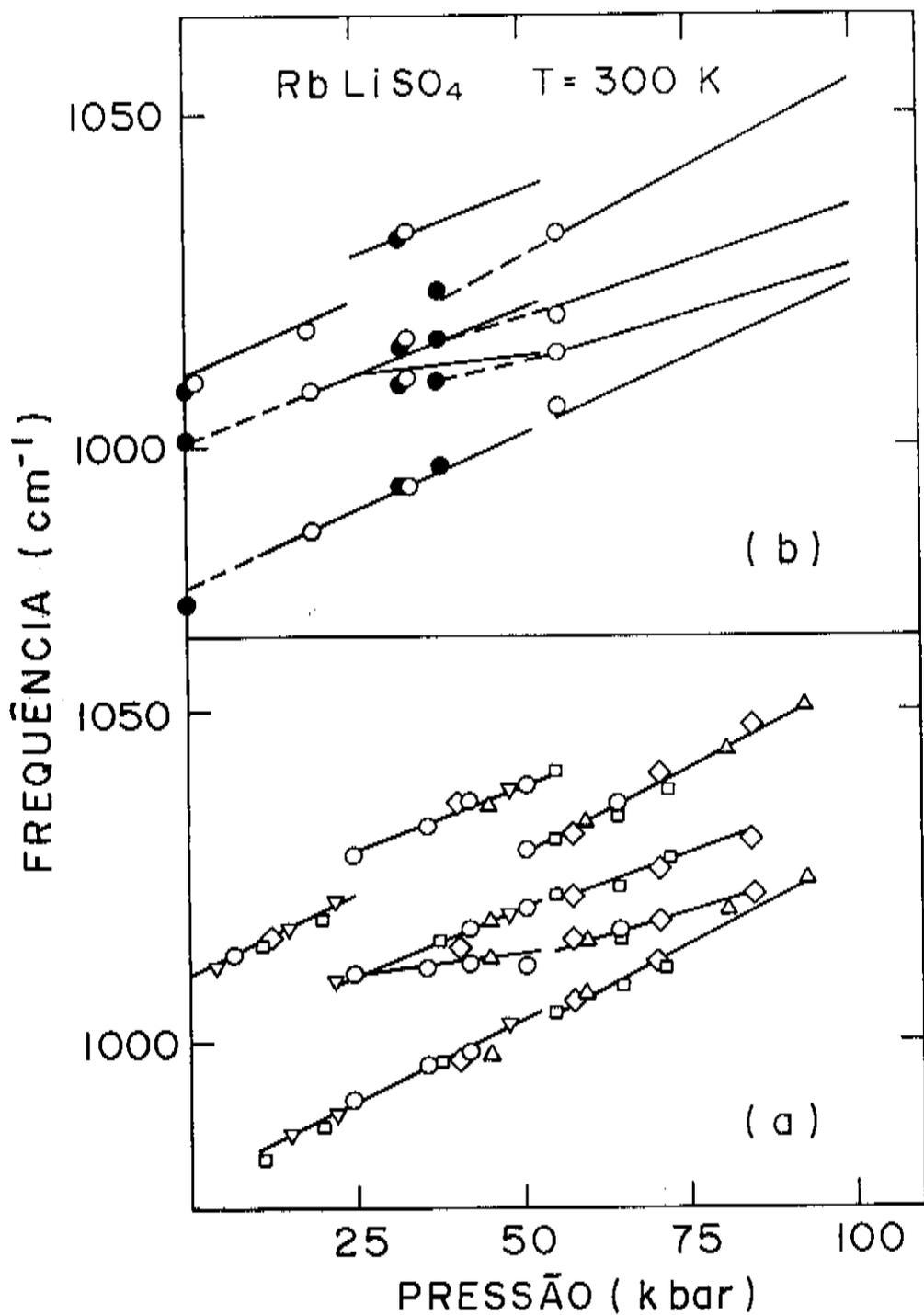


Figura 4.6: Evolução das frequências Raman do RbLiSO<sub>4</sub> com pressão.

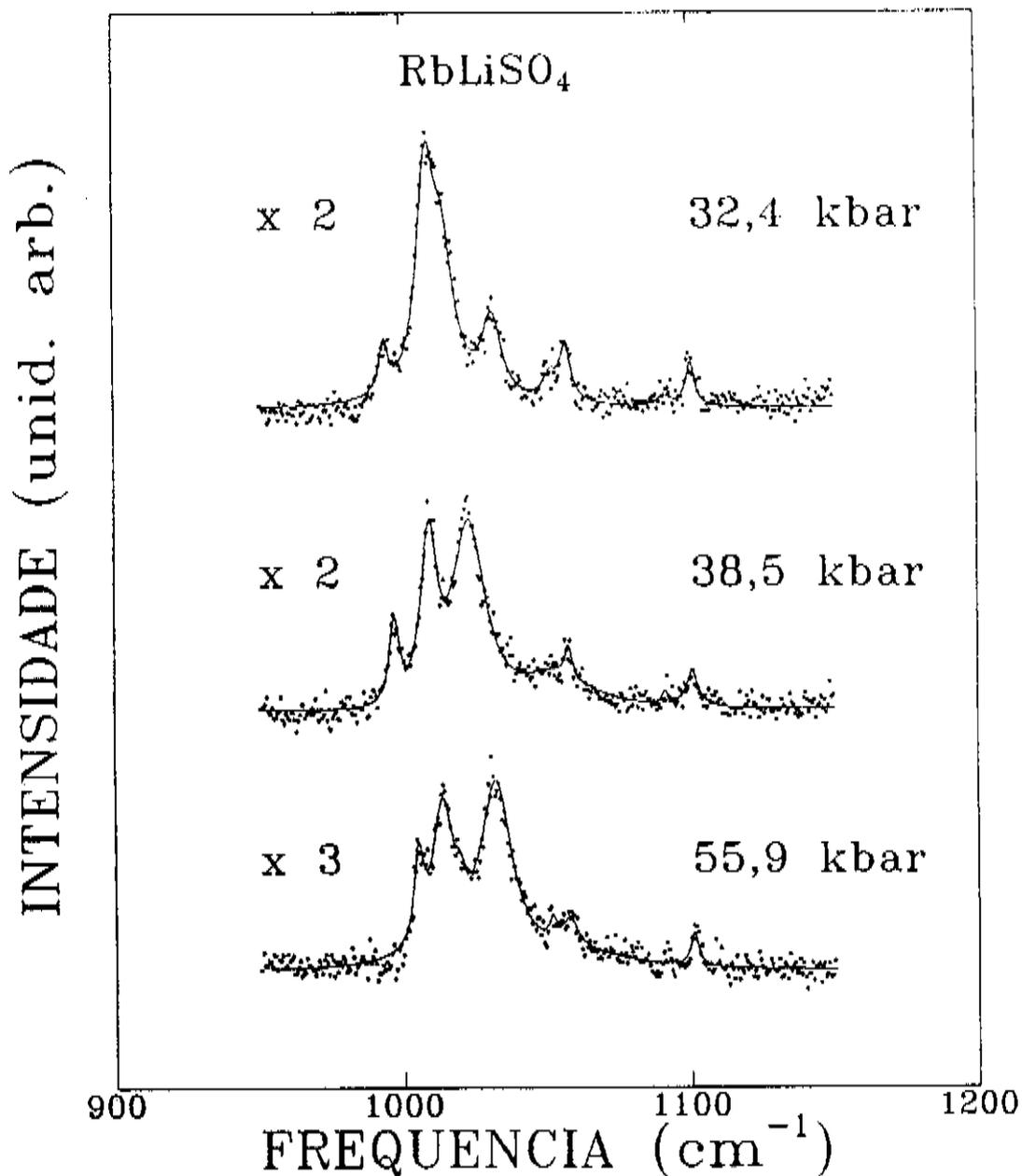


Figura 4.7: Espectros com relaxamento da pressão do composto  $\text{RbLiSO}_4$ .

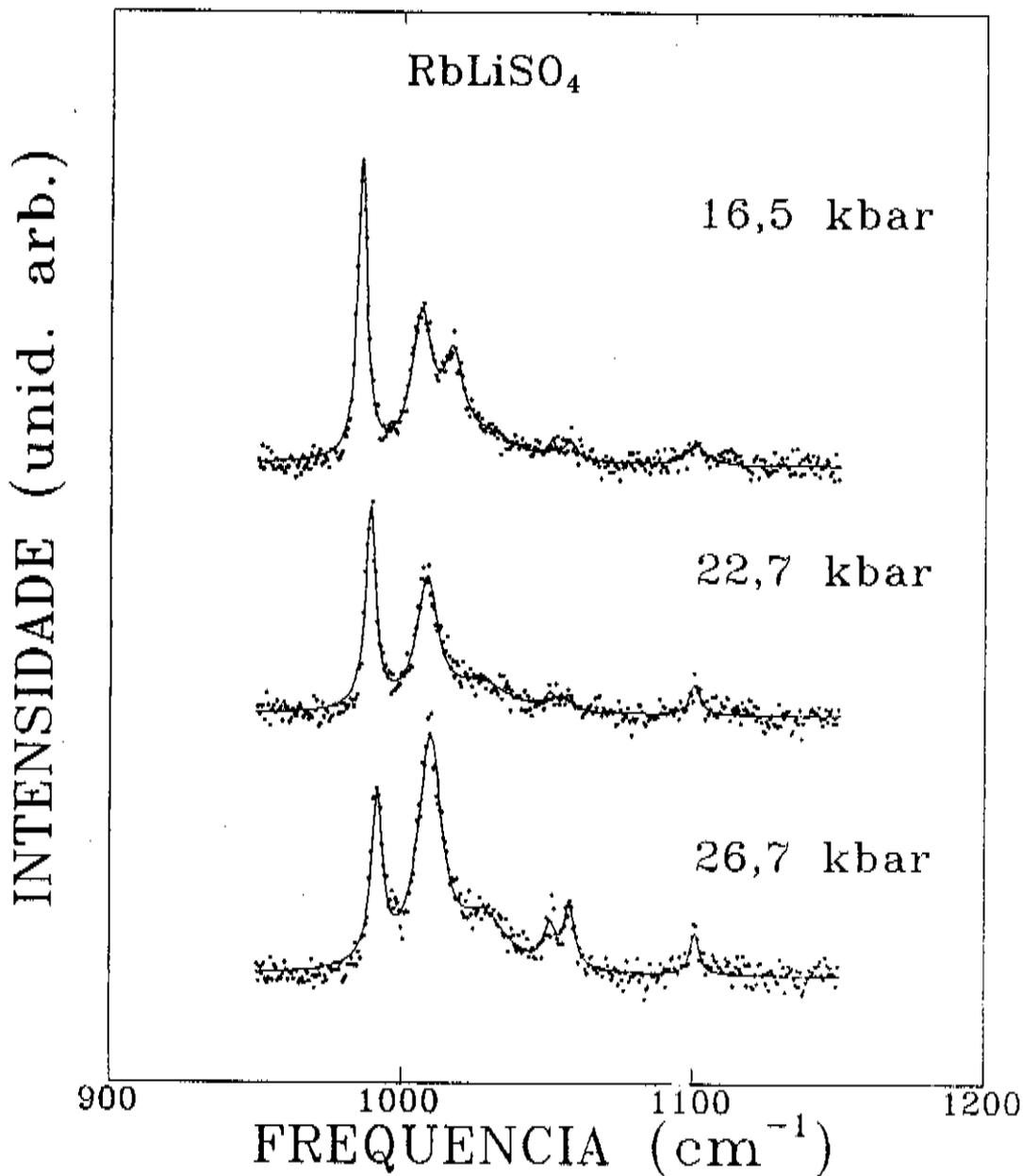


Figura 4.8: Espectros com relaxamento de pressão do composto  $\text{RbLiSO}_4$ .

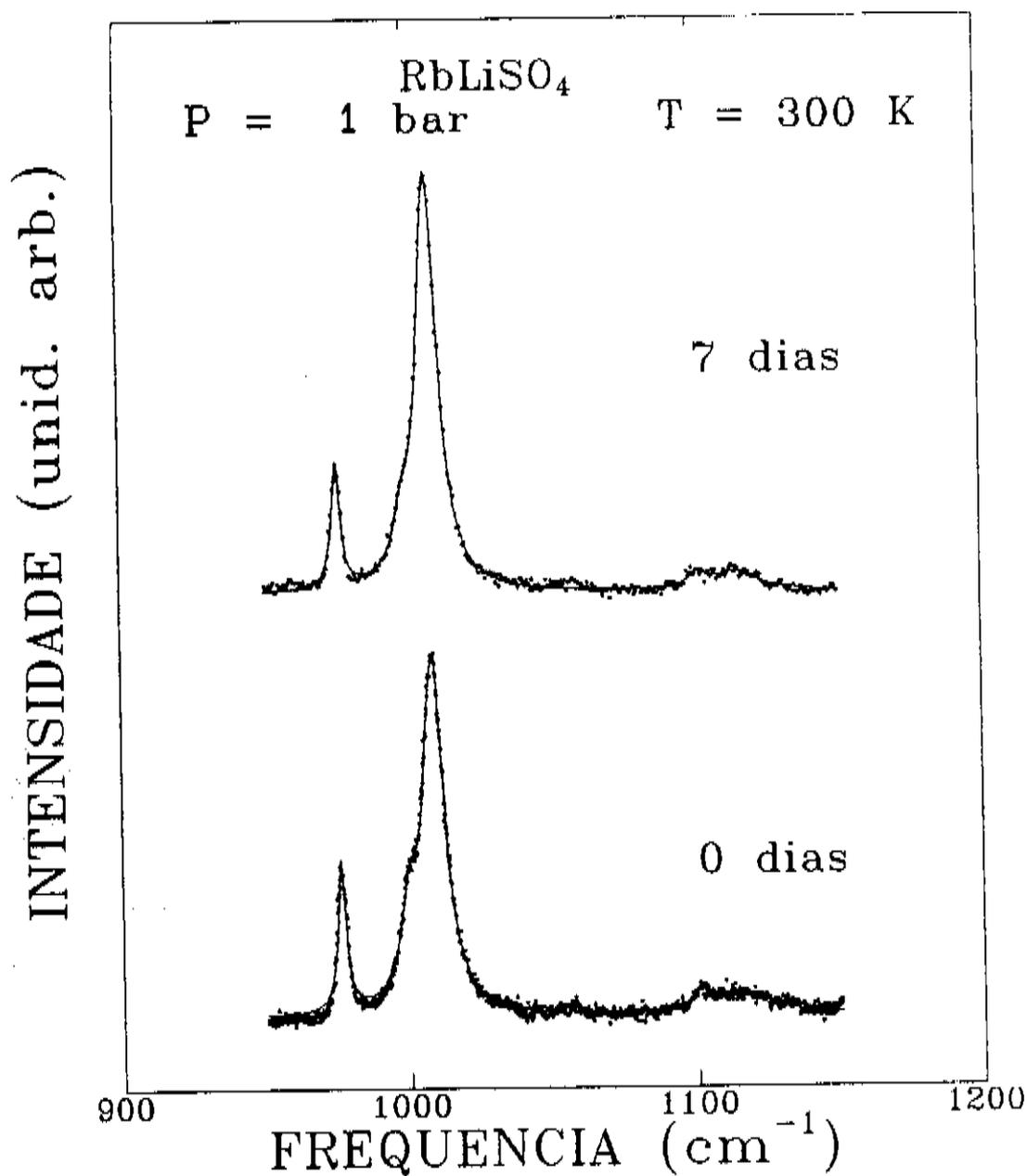


Figura 4.9: Espectros com relaxamento à pressão ambiente do composto  $\text{RbLiSO}_4$  no decorrer de uma semana.

similares exceto pelo superior (16,5 kbar) no qual é visto um pico adicional cuja posição corresponde à frequência do modo  $A_g(\nu_1)$ . A figura 4.9 mostra espectros tomados a pressão ambiente tão logo foi relaxada e sete dias após. Ambos os espectros contém um pico em  $\omega = 976,1 \text{ cm}^{-1}$  e pico correspondente ao modo  $A_g(\nu_1)$ , um ombro adicional no lado de baixas energias. Estes picos adicionais mostram que o espectro Raman não é reversível por relaxamento da pressão após o material ter sido submetido a pressões da ordem de 56 kbar.

Para auxiliar a análise dos resultados o comportamento dos modos derivados da vibração molecular  $\nu_3$  foi comparado ao descrito para os modos tipo  $\nu_1$ . A figura 4.10 mostra os espectros Raman nas regiões dos modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  para vários valores de pressão, em experiências nas quais a pressão era aumentada sucessivamente a passos com cerca de 8 kbar aproximadamente. Foi utilizada uma linha de emissão do neônio para servir de referência no posicionamento dos picos. Esta linha é denotada por Ne nas figuras. Para  $P = 6,4$  kbar, os picos foram indexados com a letra  $\beta$  e subíndice numérico crescente para frequências crescentes. Aqui, a notação  $\beta$  foi adotada porque os espectros não são polarizados e consequentemente não é possível classificar os modos de acordo com as simetrias  $A_g$  e  $B_g$  do grupo  $C_{2h}^6$  da fase do cristal a pressão atmosférica. A única identificação precisa neste caso é a do modo  $A_g(\nu_1)$  que corresponde a um único pico no espectro em torno de  $\omega \sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ . Na nova notação este modo é referido como  $\beta_4$ . Para  $P = 24,5$  kbar (4.10), novos picos aparecem no espectro os quais não correspondem a qualquer dos picos  $\beta_i$ . Tais picos foram indexados por  $\gamma_i$ ,  $i$  aumentando com o valor de frequência. Neste espectro são vistos diversos picos correspondentes aos modos  $\beta_i$ . Para valores de pressão  $25 < P < 50$  kbar, apenas picos indexados  $\gamma_i$  aparecem no espectro. Na figura 4.10 o espectro  $P = 50,4$  kbar mostra o aparecimento de um novo pico denotado de  $\delta_g$ . O espectro superior nesta figura,  $P = 64,5$  kbar, ilustra uma nova mudança qualitativa observada no espectro. Os picos observados neste espectro foram denotados por  $\delta_i$ . A notação é melhor entendida analisando o comportamento em frequência dos modos com a pressão conforme ilustrado na figura 4.11.

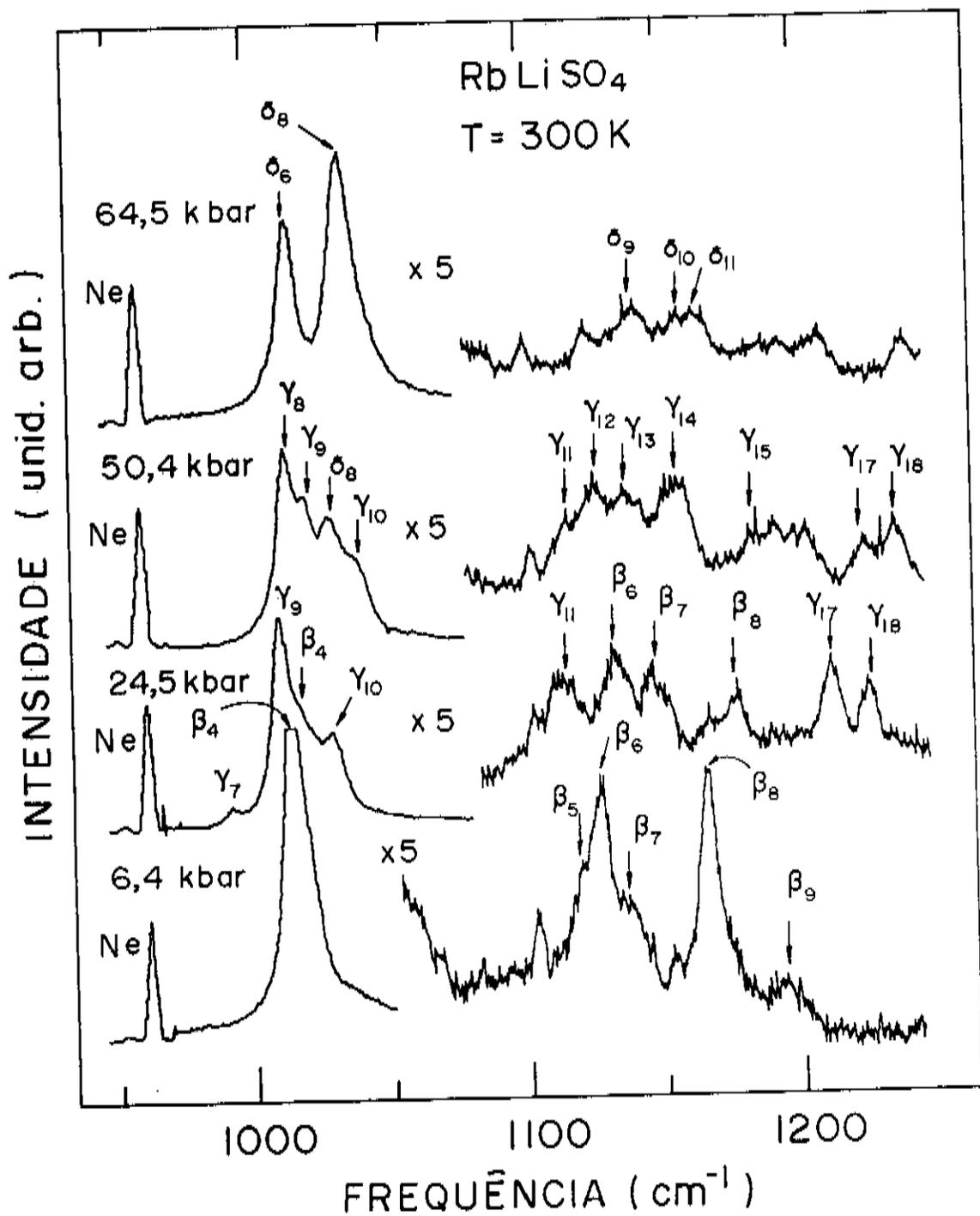


Figura 4.10: Espectros Raman com pressão para região [900-1200] cm<sup>-1</sup>.

Nesta figura são incluídas também curvas  $\omega \times P$  correspondentes aos modos derivados de vibração tipo  $\nu_4$  da molécula livre. Para clareza da figura, alguns pontos foram omitidos, sem contudo comprometer a análise. Esta figura mostra que existem dois valores característicos da pressão para os quais várias das curvas  $\omega \times P$  sofrem descontinuidade. Estes valores são  $P = 25$  kbar e  $P = 55$  kbar. Existem mais curvas na região  $25 < P < 55$  kbar do que modos possíveis para um cristal monoclinico do grupo  $C_{2h}^5$ . Isto é marcante especialmente para os modos  $\nu_1$  para os quais são observadas quatro curvas,  $\gamma_7$ – $\gamma_{10}$ , no intervalo [25–55] kbar, enquanto que existe apenas um modo de vibração  $\nu_1$  possível de observação,  $\beta_4$ , conforme já foi previamente discutido para um cristal do grupo  $C_{2h}^5$ . Este fato indica que houve provavelmente uma mudança de estrutura cristalina do  $\text{RbLiSO}_4$  ocorrendo em  $P = 25$  kbar, definindo uma nova fase estrutural denominada de fase  $\gamma$  neste trabalho. Na descrição a seguir o valor da pressão para a qual ocorre esta transição será referenciada pela notação  $P_\gamma$ . O fato do espectro conter maior número de picos correspondentes a mais modos de vibração na fase  $\gamma$  que na fase  $\beta$ , indica provavelmente ocorrência de dobramento de cela unitária. Este dobramento de cela ocorre em geral para recuperar a simetria translacional destruída por modificações estruturais induzidas por deformações externas [26]. Para  $P > 55$  kbar as curvas  $\omega \times P$  não coincidem com aquelas observadas para a fase  $\gamma$  ou fase  $\beta$ . Este fato foi interpretado como consequência de outra transição estrutural ocorrendo em  $\text{RbLiSO}_4$  para  $P = 55$  kbar. A modificação estrutural resultante foi convencionada chamar fase  $\delta$ , e a pressão característica,  $P_\delta$ .

Vale a pena salientar um outro aspecto da figura 4.11. Independentemente de qual seja a fase considerada, os pontos correspondentes a experiências diferentes, com amostras das mais variadas orientações, caem sobre a mesma curva. Isto significa que os modos vibracionais são puros e não correspondem a fônons oblíquos, para os quais a frequência depende da orientação relativa dos eixos cristalinos e eixos definindo a geometria de espalhamento. Se não há qualquer evidência de fônons oblíquos é possível que ambas as fases de altas pressões,  $\gamma$  e  $\delta$ , preservem a simetria de inversão na

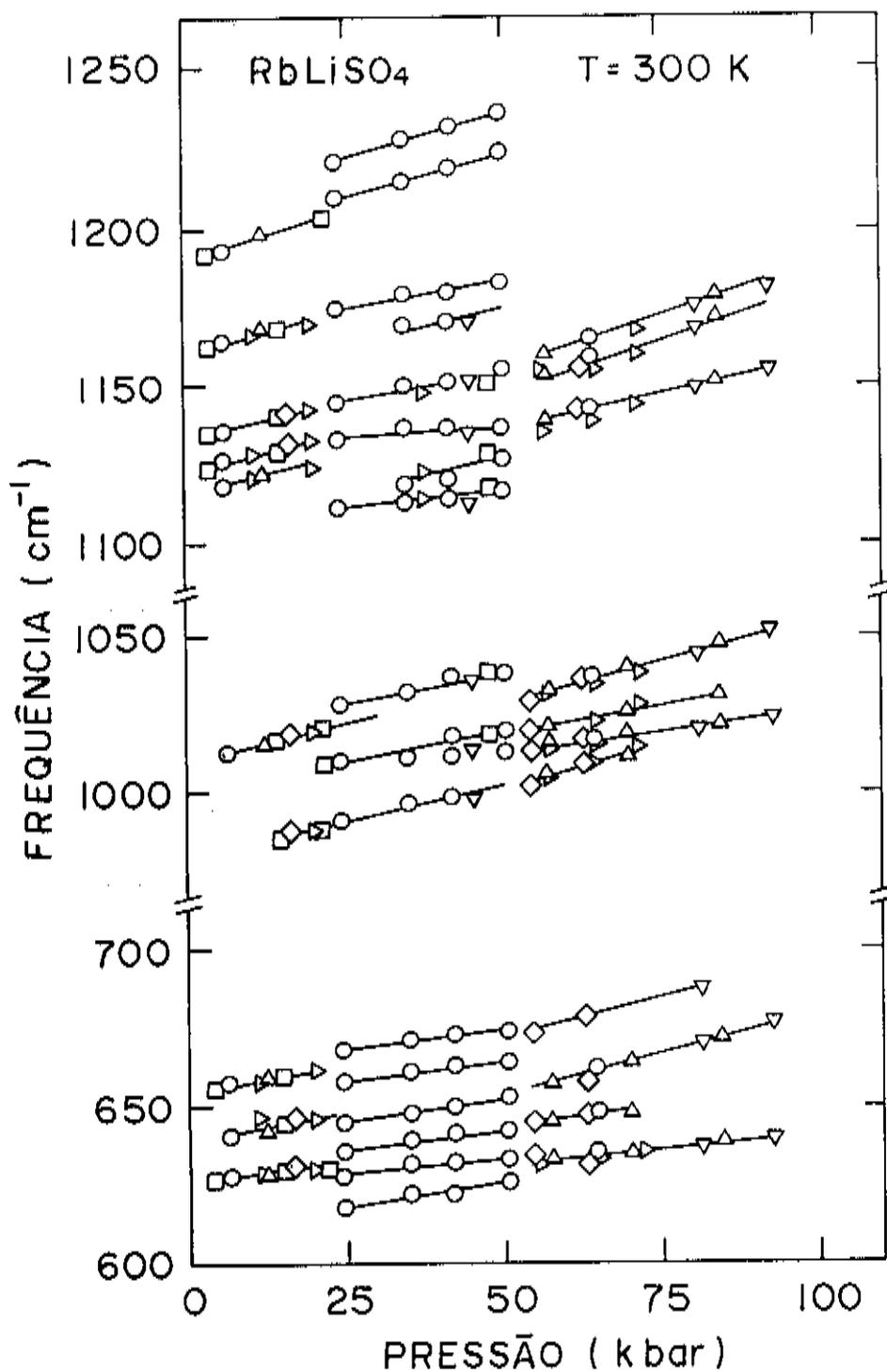


Figura 4.11: Evolução das frequências Raman com a pressão para os intervalos de  $[600-700] \text{ cm}^{-1}$  e  $[900-1200] \text{ cm}^{-1}$ .

estrutura.

As linhas sólidas da figura 4.11 correspondem a ajuste aos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados. Os resultados deste ajuste estão listados na tabela 4.3. A inspeção desta tabela vem corroborar a interpretação dos resultados apresentados, no sentido de que não há coincidência entre coeficientes lineares e angulares para as funções  $\omega(P)$  de fases diferentes. Esta tabela permite também comparar os resultados obtidos por nós para  $\omega_0$  e aqueles publicados anteriormente por Chary e colaboradores [24], provenientes de experiências de espalhamento Raman a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Embora haja uma certa concordância entre as frequências observadas naquele estudo e nossos valores obtidos por extrapolação das curvas  $\omega \times P$ , para vários modos, a concordância não é completa. A maior discrepância está no fato de que os valores  $\omega_0$  para os modos  $\beta_7$  e  $\beta_9$  listados na tabela 4.3 deste trabalho não coincidem com nenhum dos valores de frequência citados na publicação da referência [24]. Então nosso trabalho contribui com a revelação do valor da frequência para dois modos internos do  $\text{RbLiSO}_4$  derivados do modo molecular de vibração tipo  $\nu_3$ .

Um outro aspecto deste trabalho é esclarecer se as mudanças no espectro são súbitas como em transições de primeira ordem, ou se elas se processam com alguma constante de tempo característica. Para atingir este objetivo foram realizadas experiências nas quais a pressão era mantida constante e registrados espectros no decorrer do tempo. Em particular foi escolhido um valor de pressão ligeiramente inferior ao valor característico de transição  $P_\gamma$ . A figura 4.12 mostra o resultado da referida observação.

A curva inferior da figura contém o pico  $\beta_4$  e um outro bem mais fraco cuja posição corresponde aquela para o modo indexado  $\gamma_7$  neste trabalho. A curva superior da figura mostra um aumento da intensidade do pico  $\gamma_7$  em relação ao pico  $\beta_4$  decorridos um período de tempo de 50 horas após a aplicação da pressão. Neste intervalo de tempo houve relaxamento espontâneo da pressão para valor de 15 kbar. A curva mostra também o aparecimento adicional de um pico de frequência intermediária entre  $\omega(\beta_4)$  e  $\omega(\gamma_7)$ , o qual foi identificado por nós como o modo  $\gamma_9$ . Porém, é necessário ressaltar

Tabela 4.3: Tabela dos coeficientes para as retas obtidas de ajustes aos dados experimentais.

$\beta_n$	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_n \times 10$ ( $\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ )	$\gamma_n$	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_n \times 10$ ( $\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ )	$\delta_n$	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_n \times 10$ ( $\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ )			
1	626,5	2,294	1	610,6	3,017	1	620,7	2,020			
			2	624,4	1,708				2	630,8	2,575
			3	630,2	2,431				3	628,0	5,184
2	638,9	3,707	4	636,1	3,320	4	647,5	4,945			
			5	651,5	2,285						
3	654,6	3,326	6	662,1	2,460	5	973,3	5,582			
			7	978,2	4,916						
4	1010	4,722	8	1007	1,213	6	997,0	3,043			
			9	1000	3,922				7	1002	3,425
			10	1019	3,853				8	1002	5,309
			11	1106	1,962				9	1113	4,489
12	1105	4,282									
5	1115	4,955	13	1132	7,687	10	1112	6,928			
			14	1137	3,269						
6	1122	5,134	15	1149	4,967	11	1120	6,934			
			16	1165	3,627						
7	1133	4,428	17	1196	5,408	18	1208	5,547			
			18	1208	5,547						
8	1159	5,894									
9	1190	6,136									

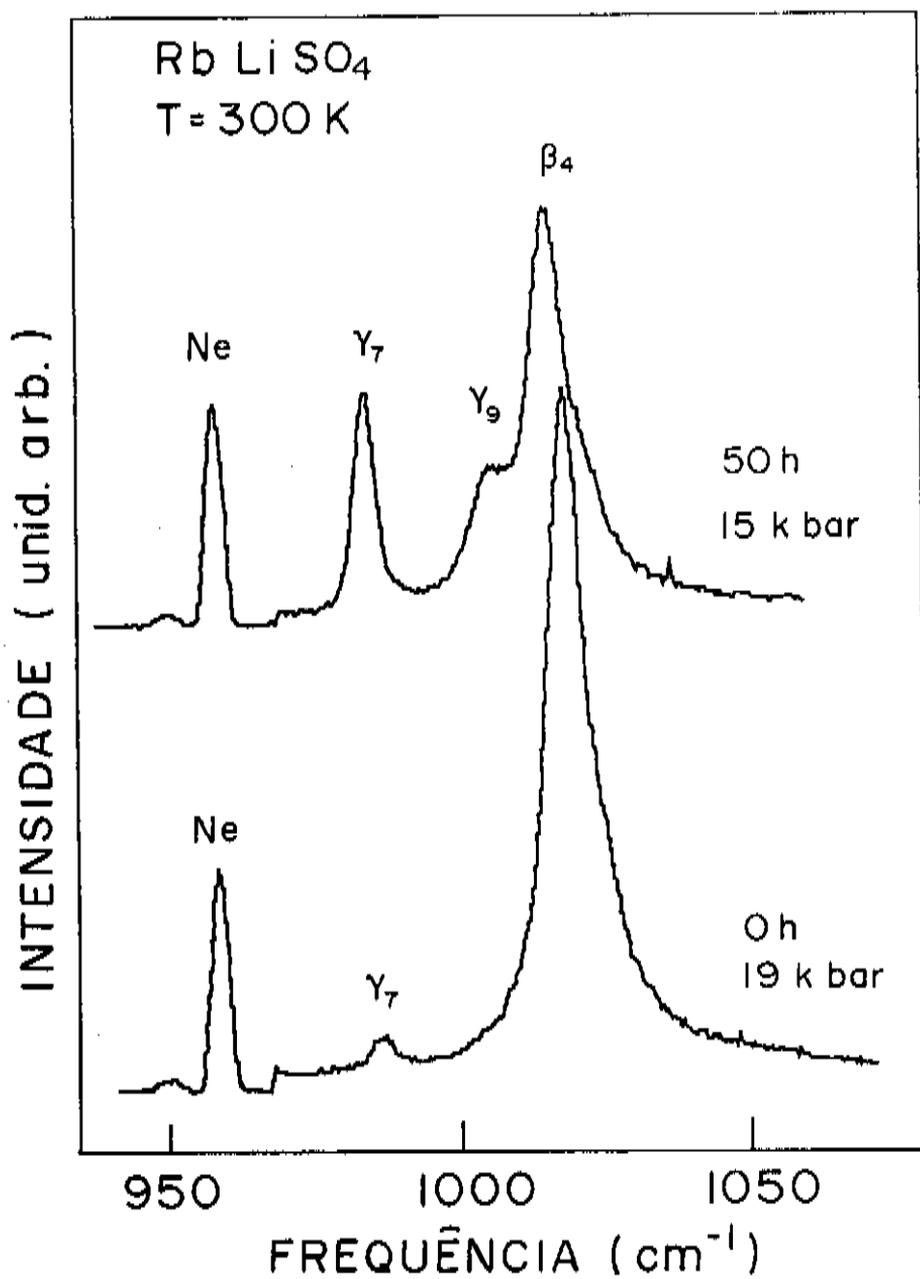


Figura 4.12: Transição de fase do RbLiSO<sub>4</sub>.

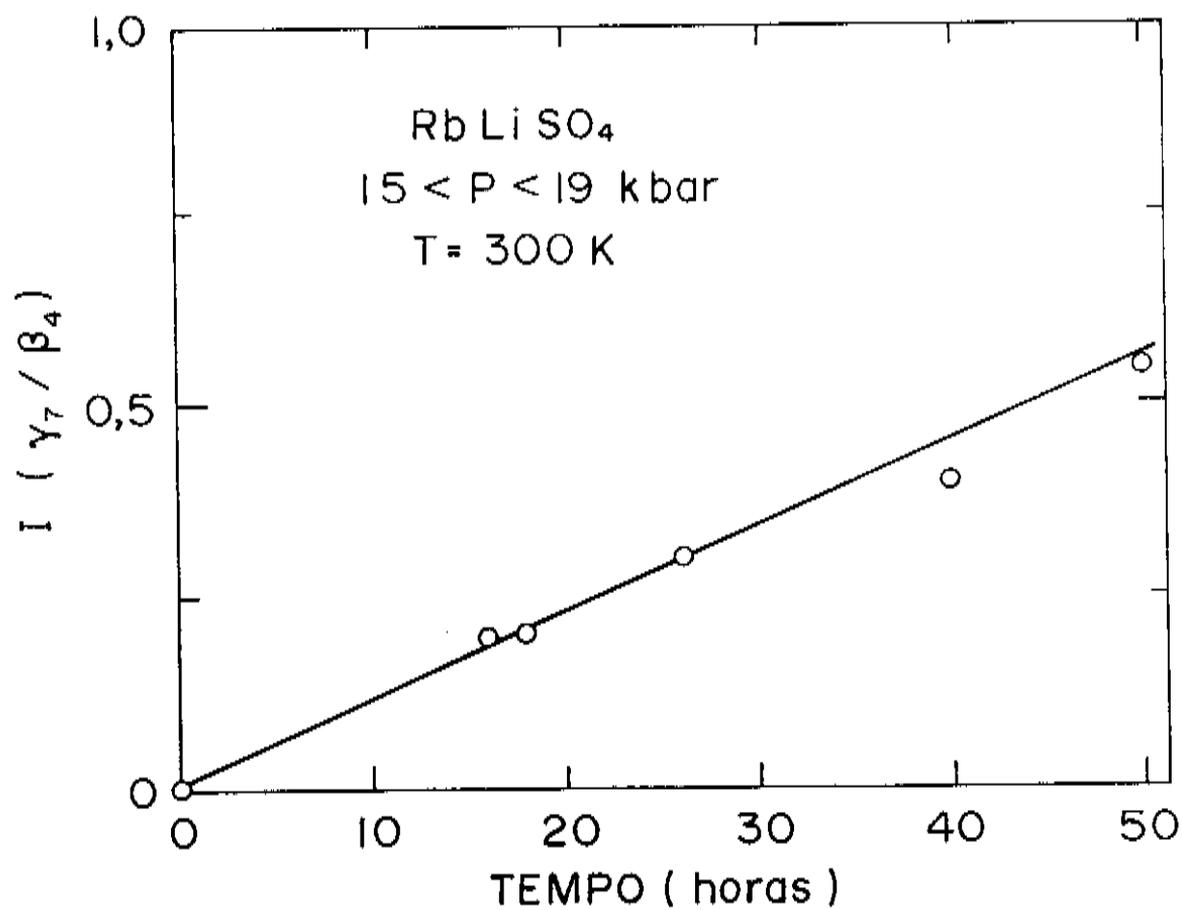


Figura 4.13: Variação da intensidade relativa  $I(\gamma_7/\beta_4)$  no decorrer do tempo.

que o pico dominante do espectro, mesmo após 50 horas da aplicação da pressão é correspondente ao modo  $\beta_4$  característico da estrutura cristalina original do cristal não deformado. A figura 4.13 mostra que a intensidade do modo  $\gamma_7$  em relação a do modo  $\beta_4$ ,  $I(\gamma_7/\beta_4)$ , aumenta linearmente com o tempo, a razão de 0.0112/h. Isto significa que para observar o modo  $\gamma_7$  com o dobro da intensidade do modo  $\beta_4$ , seria necessário decorrer uma semana. Este tipo de experiência não é possível realizar com a cela de pressão utilizada, pois a janela de safira quebra por fadiga. Por outro lado, para qualquer valor de pressão, acima de  $P_\gamma$ , o desaparecimento do pico correspondente ao modo  $\beta_4$  é imediato. É necessário salientar também que este pico volta a aparecer no espectro caso haja relaxamento da pressão para um valor qualquer  $P < P_\gamma$ . Estas mudanças podem ser constatadas por observação da figura 4.14. Nesta figura, o espectro tomado a 26 kbar, um valor de pressão justo acima de  $P_\gamma$ , contém apenas picos correspondentes a modos  $\gamma_i$ . Porém, por um relaxamento de pressão a  $P=24$  kbar, justo abaixo de  $P_\gamma$ , o modo  $\beta_4$  volta a ser visto no espectro ( veja o espectro superior da figura 4.14 ). A figura 4.14 permite também observar que os picos correspondentes aos modos  $\beta_4$  e  $\gamma_{10}$  não aparecem simultaneamente no mesmo espectro.

As mudanças gerais observadas são consistentes com a seguinte interpretação:

A transição  $\beta \rightarrow \gamma$  ocorre como um processo de primeira ordem apenas para pressões superiores a  $P = 25$  kbar. Para pressões inferiores a  $P_\gamma$ , é possível que a transição  $\beta \rightarrow \gamma$  possa ocorrer, porém com uma constante de tempo muito grande (superior a uma semana para  $P = 19$  kbar). Tal transição não é reversível, mesmo após vários dias decorridos após o relaxamento da pressão ao valor ambiente. A transição  $\gamma \rightarrow \delta$ , ocorre em  $P = 55$ kbar ao aumentar a pressão. Esta transição é reversível, porém apresenta uma certa histerese no retorno a fase  $\gamma$ .

A transição  $\beta \rightarrow \gamma$  provavelmente ocorre com dobramento de parâmetro de rede em alguma direção cristalina.

As estruturas cristalinas das modificações  $\gamma$  e  $\delta$  conservam a simetria de inversão.

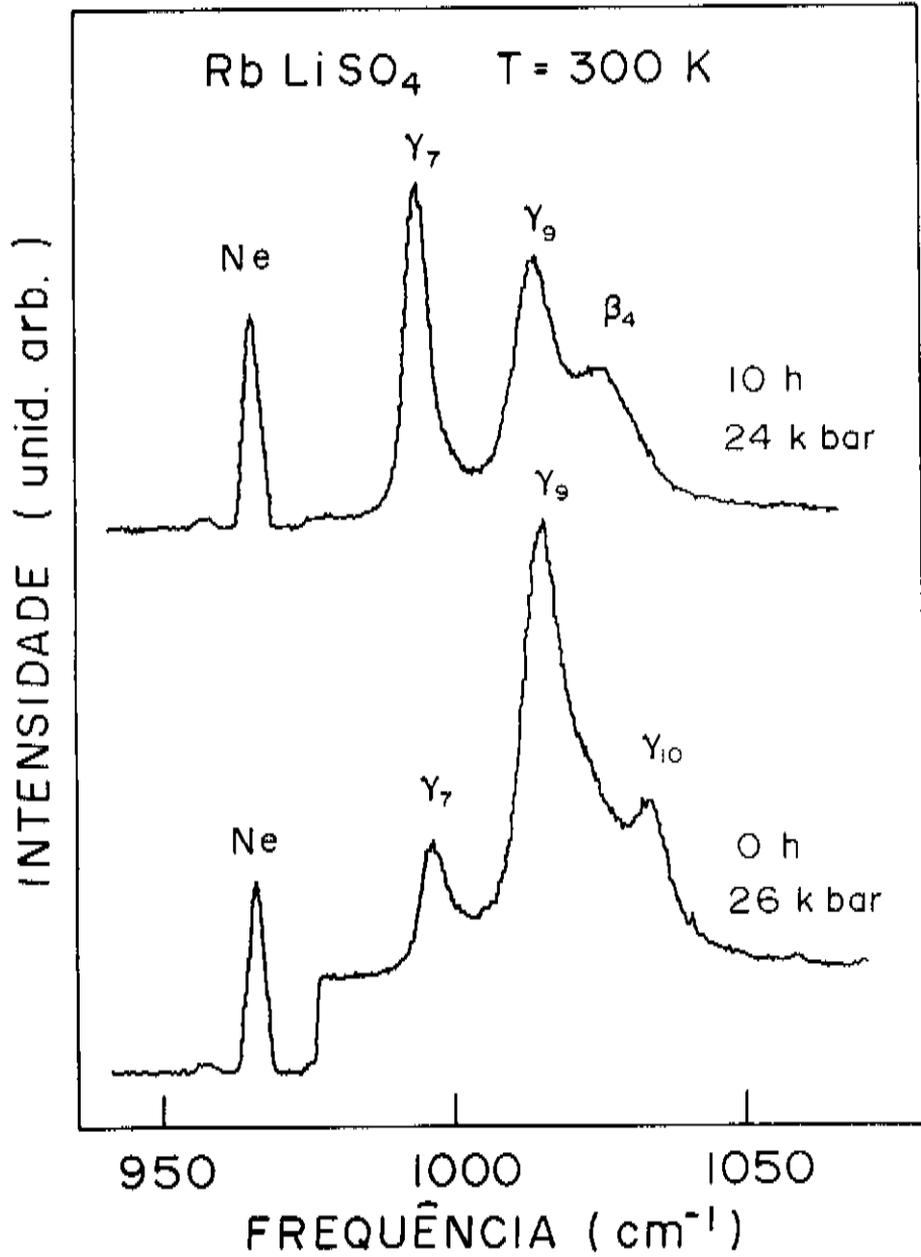


Figura 4.14: Monitoração da transição da fase  $\beta \rightarrow \gamma$  em torno de P, no decorrer do tempo

# Capítulo 5

## Conclusões

O estudo do espalhamento Raman não polarizado foi realizado em amostras de sulfato duplo de lítio e rubídio no intervalo de 1 bar a 95 kbar. Também foi estudado sob pressão o espalhamento Raman da mistura metanol-etanol. A mistura foi estudada neste contexto como um artifício de auxílio a interpretação de resultados. A interpretação de resultados de espalhamento Raman de sólidos sob pressão apresenta dificuldades devido a que, dentro da cela de pressão a amostra e o meio hidrostático são simultaneamente excitados pela radiação incidente. Conseqüentemente o espectro resultante contém informações tanto do material de interesse quanto da mistura de álcoois no qual ele é imerso. Para distinguir no espectro entre linhas do sólido e do líquido, é necessário uma identificação prévia do espectro dos álcoois e determinação do comportamento dos modos Raman da mistura sob pressão. Neste trabalho é fornecida informação sobre o espectro da mistura comparada com cada álcool independentemente. Além disso, são fornecidos os coeficientes de pressão para os modos Raman da mistura dominantes no espectro na região de frequência de interesse. Foi observado neste estudo uma anomalia nas funções  $\omega(P)$  e  $\Gamma(P)$  para o modo interno de estiramento C-O o qual sugere que ligações entre átomos de carbono e oxigênio são mais afetados pela pressão que outras ligações na cadeia do álcool. Este efeito abre possibilidade para investigações futuras, pois seu entendimento completo depende

de outras evidências experimentais bem como da evolução do conhecimento teórico a respeito das ligações químicas sob pressão. O estudo do espalhamento Raman da mistura de álcoois foi particularmente útil neste trabalho, pois auxiliou a identificação do espectro do  $\text{RbLiSO}_4$  na região de frequência dos modos de estiramento  $\nu_1$ . Uma vez que os modos da mistura puderam ser localizados em qualquer valor de pressão, picos adicionais foram atribuídos a vibrações do cristal  $\text{RbLiSO}_4$  exclusivamente.

O estudo do sulfato duplo de lítio e rubídio revelou a ocorrência de duas transições de fase induzidas por aplicação de pressão. A primeira transição, denotada aqui  $\beta \rightarrow \gamma$ , ocorre em  $P = 25$  kbar quando a pressão é aumentada. A fase  $\gamma$  é caracterizada por um número muito maior de modos Raman que a fase  $\beta$ . Isto pode estar relacionado com o dobramento da cela unitária para recuperar a periodicidade translacional perdida por alguma deformação de estrutura. A deformação pode advir de uma compressibilidade maior dos tetraedros  $\text{LiO}_4$  que dos tetraedros  $\text{SO}_4$  na estrutura do material conforme cálculos baseados em relações empíricas envolvendo o módulo volumétrico e a separação média entre os íons formando a unidade [1],[2], [3]. Porém, para determinar exatamente o tipo de deformação ocorrida são necessárias medições de difração de raios-x sob pressão. Isto é uma abertura adicional deste trabalho para investigação futura. A segunda transição, representada como  $\beta \rightleftharpoons \delta$  neste contexto, ocorre em  $P = 55$  kbar. É uma transição rápida e reversível, porém com uma histerese bastante pronunciada.

Ambas as fases de altas pressões devem conservar a simetria de inversão, uma vez que nenhum fônon oblíquo foi observado nos espectros Raman.

Resultados relacionados com esta tese foram publicados nas revistas de circulação internacional citadas nas referências [27], [28].

# Bibliografia

- [1] R. M. Hazen and I. W. Finger. *American Sci.*, **72**, 143 (1984).
- [2] R. M. Hazen and I. W. Finger. *Sci. American*, **252**, 84 (1985).
- [3] R. M. Hazen and I. W. Finger. *J. Geophys. Res.*, **84**, 6723 (1979).
- [4] A. I. Kruglik, S. V. Misyul and M. A. Siminov. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **24**(3), 333 (1979).
- [5] V. Lemos, C. S. Sérgio, E. Cazzanelli and A. Fontana *Physical Review B*, **41**, 11593 (1990).
- [6] V. Lemos, R. Centoducatte, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, J. E. Moreira and A. R. M. Martins. *Phys. Rev.*, **B37**, 2262 (1988).
- [7] F. E. A. Melo, V. Lemos, F. Cerdeira and J. Mendes Filho. *Phys. Rev.*, **B35**, 3633 (1987).
- [8] V. Lemos, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, R. S. Katiyar and F. Cerdeira. *Phys. Rev.*, **B28**, 2985 (1983).
- [9] F. Cerdeira, F. E. A. Melo and V. Lemos. *Phys. Rev.*, **B27**, 7716 (1983).
- [10] H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi and S. Sawada. *J. Phys. Soc. of Japan*, **47**(4), 1198 (1979).
- [11] W. Steurer, H. Wittmann, H. Jagodzinski, and A. Pietraszko. *Acta Cryst.*, **B42**, 11 (1986)

- [12] J. Piermanini, S. Block G. and J. D. Barnett. *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).
- [13] M. M. Sushchinkii. in *Raman Spectra of Molecules and Crystals*. (IPST, New York 1972).
- [14] M. Cardona in *Light Scattering in Solids II*. Vol. 50 of *Topics in Applied Physics* edited by M. Cardona and G. Güntherodt (Springer-Verlag, New York, 1982).
- [15] D. A. Long. in *Raman Spectroscopy*. (McGraw-Hill, 1977).
- [16] R. Loudon. *Proc. Roy. Soc. A*, **275**, 218 (1963).
- [17] J. F. Mammone, S. K. Sharma and M. Nicol. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3130 (1980).
- [18] A. Senalack, R. Meyer and H. H. Günthard. *J. Molecular Spectroscopy*, **52**, 94 (1974).
- [19] Y. Mikawa, J. W. Brasch and R. J. Jakobsen. *Spectrochim. Acta*, **27A**, 529 (1971).
- [20] T. W. Zerda, M. Bradley and J. Jonas. *Chem. Phys. Letters*, **117**, 566 (1985).
- [21] R. J. Jakobsen, J. W. Brash and Y. Mikawa. *J. Mol. Structure*, **1**, 309 (1967).
- [22] Gerhard Herzberg. in *Molecular Spectra and Molecular Structure*. (Van Nostrand).
- [23] R. Farhi and F. Coudin. *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 6951 (1989).
- [24] B. Raghunatha Chary, H. L. Bhat, P. Chandrasekhar and P. S. Narayanan. *J. Raman Spectroscopy*, **17**, 59 (1986).

- [25] V. Lemos, E. S. Silveira, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho and J. R. Pereira. *Physica Status Solidi (b)*, **164**, 577 (1991).
- [26] M. Hidaka, I. G. Wood and B. J. Garrard. *Phys. Stat. Sol.*, **56**, 349 (1979).
- [27] V. Lemos and F. Camargo. *J. of Raman Spectroscopy*, **21**, 123 (1990).
- [28] F. Camargo, V. Lemos and A. C. Hernandez, Proc. XIII AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, October 1991. Bangalore, India. Aceito.