

TRANSIÇÕES DE FASE NO β -LiNH₄SO₄

D
530
M341t

N. Cham.: D 530 M341t
Autor: Martins, Antonio Roberto Me
Título: Transições de fase no B-



608246 Ac. 15414
BCF

Antonio Roberto Mendes Martins



DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - 1988

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M341t Martins, Antonio Roberto Mendes.
Transições de fase no B-LiNH₄SO₄ / Antonio Roberto Mendes Martins. – 1988.
117 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1988.

Orientação: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.

1. Raman, Espectroscopia de. I. Título.

CDD 530

TRANSIÇÕES DE FASE NO β -LiNH₄SO₄

Antonio Roberto Mendes Martins

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

Comissão Juizadora:

JOSUE MENDES FILHO (UFC)
-Orientador-

FRANCISCO ERIVAN DE ABREU-MELO
(UFC)

ANTONIO FERNANDO DOS SANTOS PENNA
(UNICAMP)

Aprovada em 29/02/1988

S U M Á R I O

Página

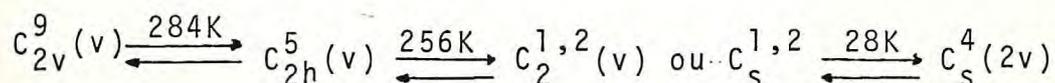
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	v
AGRADECIMENTOS.....	viii
<u>INTRODUÇÃO</u>	01
<u>CAPÍTULO I</u> - O Material LiNH_4SO_4 (LAS).....	03
<u>CAPÍTULO II</u> - Descrição Experimental.....	19
<u>CAPÍTULO III</u> - Espalhamento Raman no β -LAS, Fase de Temperatura Ambiente.....	25
<u>CAPÍTULO IV</u> - A Transição de 284K e a Fase III do β -LAS.....	44
<u>CAPÍTULO V</u> - A Transição de 256K e a Nova Fase do β -LAS.....	69
<u>CAPÍTULO VI</u> - A Transição de 28K e a Fase de Baixa Temperatura.....	96
<u>CAPÍTULO VII</u> - CONCLUSÕES.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

R E S U M O

Neste trabalho fizemos um estudo do β -LiNH₄SO₄ (β -LAS), através de medidas de constante dielétrica e espalhamento Raman polarizado em função da temperatura, dentro do intervalo de 300K a 15K.

Estudamos a dependência do espalhamento Raman polarizado com a geometria de espalhamento, para várias polarizações, com a finalidade de caracterizar a natureza polar das várias fases exibidas pelo β -LiNH₄SO₄, na faixa de temperatura citada acima.

Os nossos estudos revelaram que o β -LiNH₄SO₄ experimenta três transições de fase no intervalo de 300K a 15K, cristalizando-se em quatro fases distintas, como mostrado na sequência abaixo:



Todas as transições de fase são reversíveis e não destrutivas, sendo que a de 284K é de primeira ordem e ferroelástica, e as outras duas são de segunda ordem. A transição de 256K tem todos os requisitos de uma transição de fase do tipo ordem desordem, e a de 28K é motivada por um dobramento da célula unitária.

Determinamos pela primeira vez esta nova transição de

fase que acontece a 256K, como também, apresentamos uma evidência clara desta nova fase, existente no intervalo de temperatura de 256K e 28K, no β -LAS.

Para todas as fases, mostramos pela primeira vez uma classificação das frequências dos modos normais de vibração do β -LAS, em função da temperatura, como também a natureza polar de cada fase. Para a nova fase determinada por nós, fazemos uma proposta para o grupo espacial, baseado em nossos resultados de espalhamento Raman polarizado, em função da geometria de espalhamento. O caráter reversível destas transições é claramente evidenciado nas medidas de constante dielétrica, em função da temperatura, onde nenhuma histerese térmica foi observada. Mostramos ainda que a nova fase caracteriza-se pela ocupação dos íons em dois sítios C_1 , não equivalentes. Isto se torna por demais evidente nos espectros Raman polarizados onde podemos observar a existência de dois modos do tipo ν_1 , quatro do tipo ν_2 , seis modos do tipo ν_3 , e seis do tipo ν_4 , do íon SO_4 . Nossos espectros mostraram que existem, de forma muito clara, dois modos do tipo ν_1 , de frequência de 1006cm^{-1} e 1014cm^{-1} , correspondendo a dois sítios C_1 , distintos ocupados por dois íons SO_4 .

Associamos a frequência de 1014cm^{-1} a íons de SO_4 que experimentam uma deformação maior que os outros íons de SO_4 que formam a rede cristalina do β -LAS neste intervalo de temperatura.

Na última destas transições que acontece a 28K, a evidência do dobramento da célula unitária é manifesta pelo surgimento de um modo que emerge do espalhamento Rayleigh,

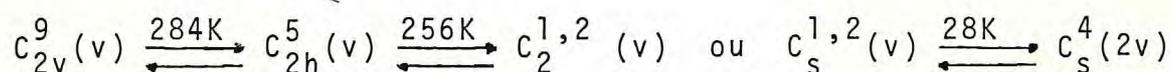
atingindo a frequência de 28cm^{-1} a 15K. Acreditamos que este modo é um modo duplamente degenerado, da borda da zona de Brillouin, que com o dobramento da célula, torna-se um modo do centro da zona de Brillouin.

A B S T R A C T

In this work we studied β -LiNH₄SO₄ (β -LAS) single crystals through Raman scattering and dielectric constant measurements as a functions of temperature in the range from 15K to 300K.

The dependence of the Raman polarized spectra with the scattering geometry was studied for various polarizations in order to characterize the polar nature of the crystal phases in the temperature range mentioned above.

These studied showed that β -LiNH₄SO₄ undergoes three phase transitions between 15K and 300K following the sequence given below:



All these phase transitions are reversible and non-destructive. The transition at 284K is first-order and ferro-elastic while the other two are second-order. The transition at 256K has the usual characteristics of an order-disorder transition and the transition at 28K is driven by a doubling of the unit cell.

The transition at 256 was detected for the first time in the present work. We give a clear evidence for

this new phase that exists from 256K to 28K in β -LAS.

For all phase we givem for the first time, an assignment of the normal vibration modes of β -LAS as a function of temperature together with the polar nature of each phase. For the new phase we propose a determination of the space group on the basis of our polarized Raman scattering results as a function of the scattering geometry.

The reversibly of the phase transitions is clearly evidenced in the dielectric constant measurements as a function of temperature where no thermal hysteresis were observed.

We also show that the new phase is characterized by the ions occupying two non-equivalent sites of C_1 symmetry. This is made evident by the Raman polarized spectra where we could observe the existence of two ν_1 -type modes, four ν_2 -type modes, six ν_3 -type modes and six ν_4 -type modes for the SO_4 ion. Our Raman spectra showed the existence of two ν_1 -type modes with frequencies 1006cm^{-1} and 1014cm^{-1} that are related to two C_1 distinct sites that ate occupied by the SO_4 ions.

We associate the 1014cm^{-1} mode with SO_4 ions that display a greater deformation as compared to the other SO_4 ions forming the LAS crystalline lattice in this range of temperature.

In the last transition, occuring at 28K, there is evidence of a doubling of the unit cell manifested by the appearing of a normal mode of low frequency that hardens to 28cm^{-1} at 15K. We believe that this mode is double

degenerated, coming from the border to the center of the Brillouin zone when the cell is doubled.

A G R A D E C I M E N T O S

. Ao Professor **Josué Mendes Filho**, pela dedicação aos trabalhos de orientação, confiança e consideração com que sempre me tratou.

. Ao Professor **Francisco Erivan de Abreu Melo**, pelos inestimáveis momentos de ajuda nas medidas e ensinamentos.

. Ao Professor **José Evangelista de Carvalho Moreira**, pelo acompanhamento nos trabalhos e valiosa ajuda nas discussões.

. Ao Professor **Francisco Alcides Germano** pela contribuição nas medidas de constante dielétrica.

. Ao Professor **Antonio José Silva Oliveira**, da Universidade Federal do Maranhão, pela ajuda nas medidas de constante dielétrica e trabalhos de Laboratório.

. À Comissão de Pós-Graduação, na pessoa do Professor **Lindberg Lima Gonçalves**.

. Aos bolsistas do CNPq **Ismael do Nascimento Lima** e **Antonio Carlos Xavier Barreto** (*in memoriam*) responsáveis pela Criogenia. **Carlos Antonio Barreto Rodrigues**, do Laboratório de Espalhamento de Luz, **Francisco Sales de Lima** da Oficina Mecânica e **Adauto Pereira Diniz** da Oficina de Carpintaria.

. Ao bolsista do CNPq **José Ramos Gonçalves** pela assistência na automação do Laboratório.

. Ao mestre **Antonio Barros** da Oficina Mecânica e a todos os **funcionários** do Departamento de Física.

. A todos os Professores do Departamento de Física e colegas da Pós-Graduação.

. A **Regina Fátima Alves** pelo trabalho de datilografia e ao **Murilo Dodt** pela confecção das figuras.

. À meus pais

Dr. Osvaldo de Souza Martins (*in memoriam*)

Zilmar Mendes Martins

. À minha mulher **Elisabete**

e as filhas **Roberta** (*in memoriam*)

e **Roberta Maria**.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho estudamos as transições de fase experimentadas pelo β -LiNH₄SO₄ em função da temperatura, usando técnicas de espalhamento Raman polarizado e medidas de constante dielétrica dependentes da temperatura.

A parte experimental deste trabalho abrange a síntese e o crescimento de monocristais de β -LiNH₄SO₄, caracterização e orientação das amostras usadas nas medidas de constante dielétrica e espalhamento Raman.

No Capítulo I fazemos uma revisão dos trabalhos realizados no β -LAS, levantando os dados de maior interesse.

No Capítulo II descrevemos a preparação das amostras usadas nas medidas de constante dielétrica e espalhamento Raman, bem como o aparato experimental usado nas técnicas de medidas.

No Capítulo III apresentamos uma classificação dos modos vibracionais do β -LAS na temperatura ambiente, e comparamos os nossos resultados com aqueles obtidos por espectroscopia Raman do pó do β -LAS por Acharya e Narayanan. Além disto, o caráter polar dos modos é evidenciado através de medidas obtidas do Raman em função da geometria de espalhamento.

No Capítulo IV estudamos a transição de fase experimentada pelo β -LAS na temperatura de 284K e constatamos que

a mesma é uma transição de fase de primeira ordem, reversível, indo da fase polar C_{2v}^9 para uma fase não polar C_{2h}^5 . A seguir, apresentamos uma classificação dos modos vibracionais do β -LAS nesta fase de simetria C_{2h}^5 . Por fim mencionamos que não observamos caráter polar nos modos vibracionais da fase supra citada através da sua investigação via espalhamento Raman, dependente da geometria.

No Capítulo V estudamos a transição de fase experimentada pelo β -LAS a uma temperatura de 256K e a caracterizamos como sendo reversível e de segunda ordem. Comprovamos pela primeira vez a existência de uma nova fase abaixo de 256K e constatamos a sua natureza polar. Apresentamos uma classificação dos modos vibracionais do β -LAS nesta nova e inédita fase, discutimos a natureza da transição e fazemos uma proposta para o grupo espacial de simetria desta nova fase.

No Capítulo VI estudamos a natureza da transição experimentada pelo β -LAS em 28K, e fazemos uma identificação dos modos normais de vibração do β -LAS à temperatura de 15K.

Finalizamos nosso trabalho no Capítulo VII, onde apresentamos uma proposta para os diversos grupos espaciais, nos quais a estrutura do β -LAS se cristaliza, em cada intervalo de temperatura. Discutimos propostas de outros autores com os quais comparamos nossas conclusões.

CAPÍTULO I

O MATERIAL LiNH_4SO_4 (LAS)

O sulfato de lítio e amônia foi descrito pela primeira vez em 1880, por Wyruboff¹, como um cristal ortorrômico. Este material cristaliza-se em duas formas distintas²: a primeira conhecida como α -LAS, cresce de soluções supersaturadas a uma temperatura menor que 20°C. A outra, conhecida como β - LiNH_4SO_4 , cresce de soluções supersaturadas na proporção de 55g de LAS em 100g de água, a temperatura maior que 20°C. A forma descrita por Wyruboff¹ como ortorrômica era a β -LAS.

Pepinsky et al.² estudando o comportamento da constante dielétrica do β -LAS, encontraram uma anomalia desta grandeza a uma temperatura de 283K (10°C) e Dollase³ mostrou por análise de raios-X, que o β -LAS à temperatura ambiente é ortorrômico cristalizando-se no grupo espacial C_{2v}^9 (P_{21cn}), com quatro moléculas por célula unitária e parâmetros de rede: $a = 5.280 \text{ \AA}$, $b = 9.140 \text{ \AA}$ e $c = 8.786 \text{ \AA}$, com os íons de Li^+ , SO_4^{--} e NH_4^+ ocupando os sítios de simetria $C_1(4)$ com quatro íons por cada sítio, e densidade $\rho = 1.889 \text{ g/cm}^3$. Segundo Dollase³ na estrutura do β -LAS a temperatura ambiente, cada íon de enxofre e lítio estão em coordenação tetraédrica. Cada tetraedro do sulfato (SO_4^{--}), partilha todos os oxigênios dos vértices, com os tetraedros de LiO_4 e vice-

versa. Tetraedros de LiO_4 e SO_4 formam uma armação hexagonal distorcida, com íons de amônia ocupando quase o centro dos hexágonos distorcidos, mostrado na figura 1.(a). Na armação hexagonal distorcida do β -LAS, os tetraedros de SO_4 e LiO_4 se alternam, sendo que dos seis membros do anel de tetraedros, três apontam para baixo e três para cima. Nas sucessivas camadas, os anéis hexagonais distorcidos, quase que são eclipsados pelos outros anéis, quando visto do eixo-c. As camadas contendo os anéis hexagonais distorcidos são paralelos ao plano **ab**. Nestas camadas a configuração é tal que, um tetraedro que aponta para cima em uma camada, está ligado com um tetraedro que aponta para baixo na camada seguinte. Uma consequência dos tetraedros vizinhos apontando na mesma direção ao longo do eixo-c, é a formação de anéis tetraédricos de quatro membros, formando uma cadeia dupla que se alinham ao longo do eixo a, como mostrados na figura 1.(b). Na figura 1.(c) mostramos a projeção no plano **ab** de duas camadas sucessivas dos anéis hexagonais distorcidos quase que eclipsados. A Tabela 1 mostra a posição dos íons na célula unitária em unidades dos parâmetros da rede, segundo Dollase.

TABELA 1

	u	y	z
NH_4	0.4912	0.2137	0.4999
Li	0.0084	0.4117	0.3234
S	0.0000	0.0836	0.2030
O(1)	0.0003	0.0961	0.0384
O(2)	0.3323	0.4631	0.2496
O(3)	0.2585	0.0537	0.2565
O(4)	0.9059	0.2191	0.2705

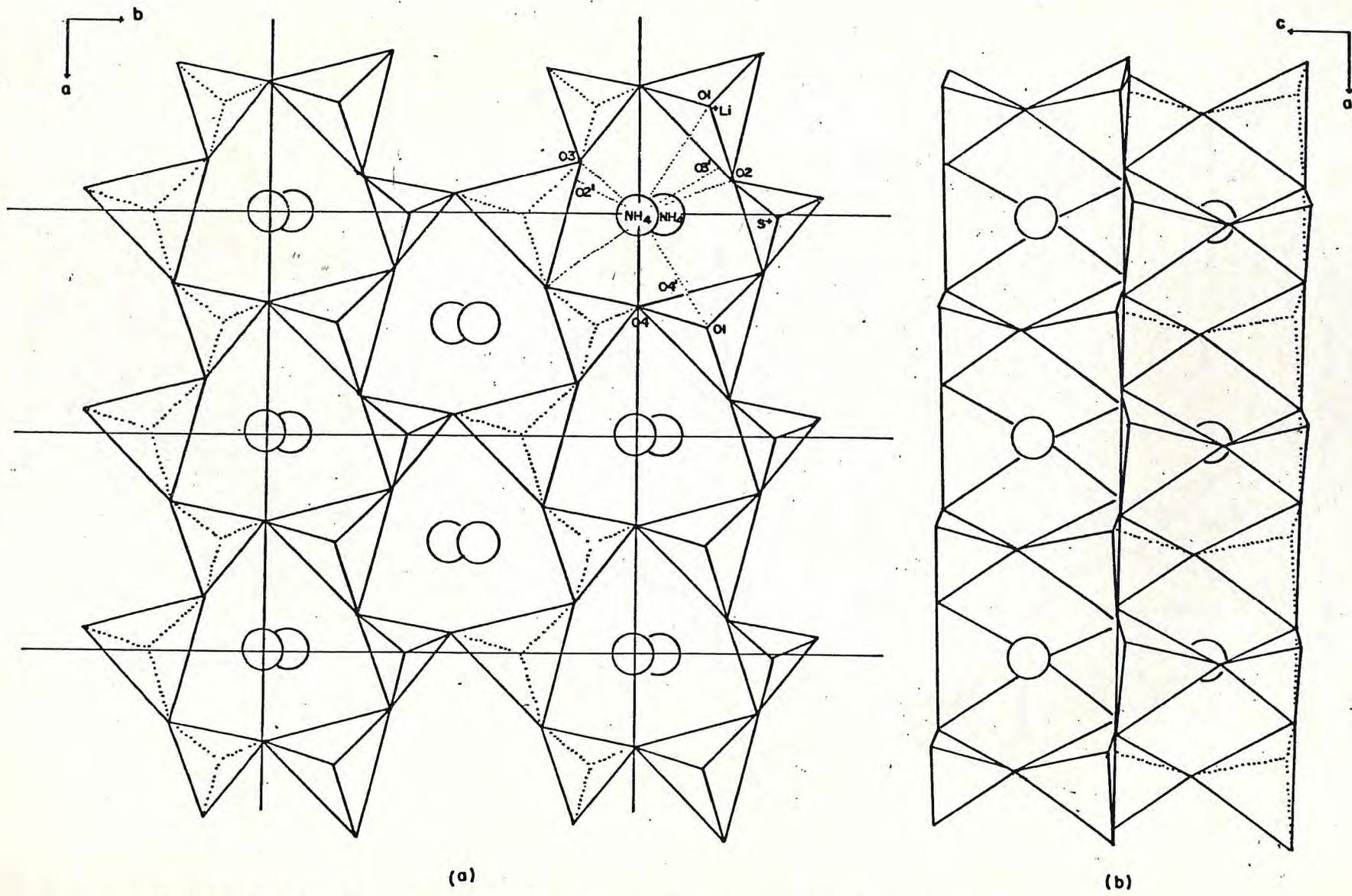


FIGURA 1 (a),(b) - Estrutura do β -LAS na temperatura ambiente.

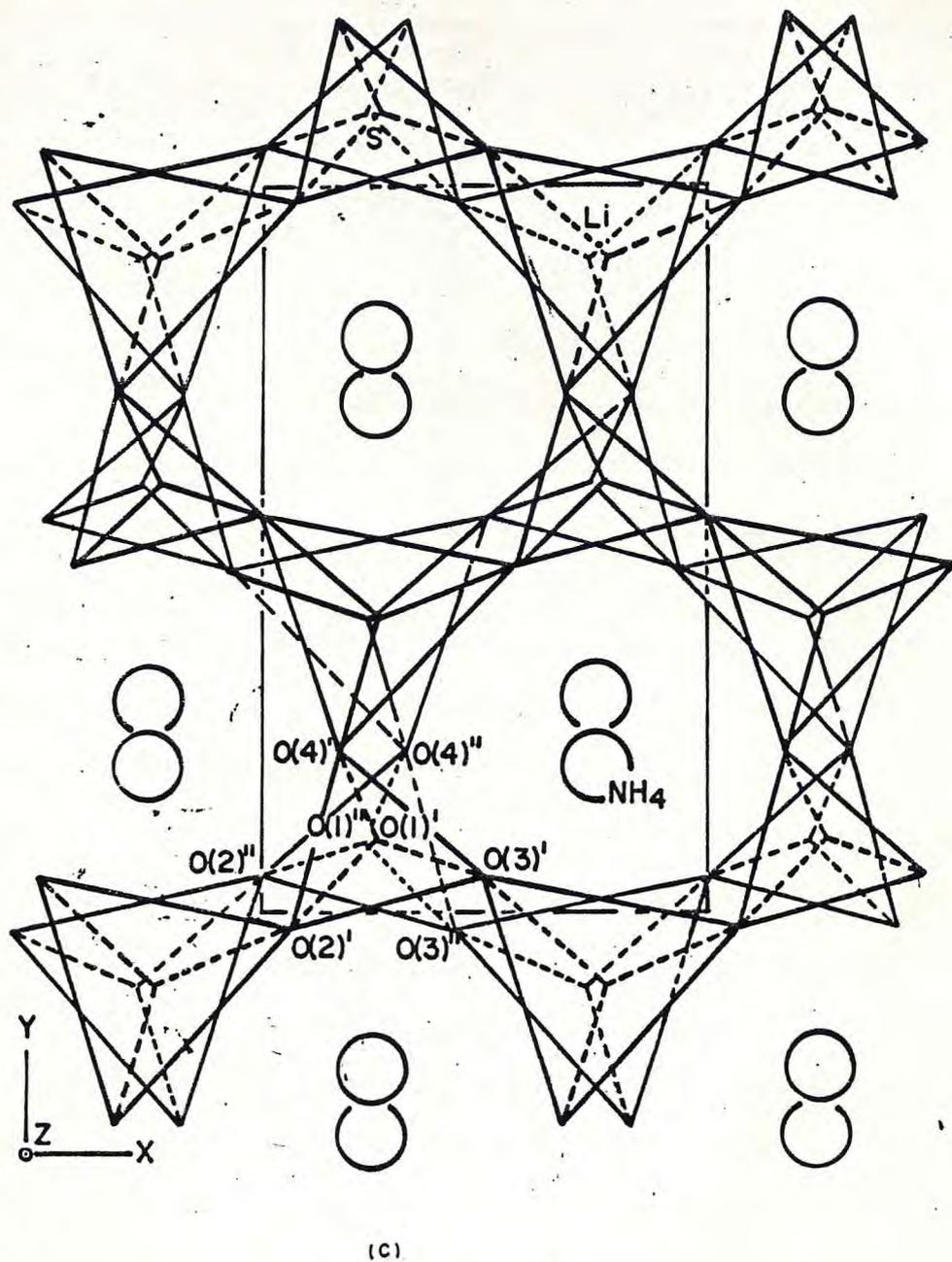


FIGURA 1(c) - Projeção no plano ab de duas camadas sucessivas dos anéis hexagonais da estrutura do β -LAS, onde na camada superior, o SO_4 apontando para cima deve ser substituído por um LiO_4 apontando para baixo e um LiO_4 apontando para cima deve ser substituído por um SO_4 apontando para baixo e vice-versa,

O caráter polar da fase ortorrômbica na temperatura ambiente, foi comprovado em 1974 por Yuzvak et al⁴, através de medidas de piroeletricidade versus temperatura, por métodos estatísticos. Yuzvak et al⁴ mostraram que tanto a fase de temperatura ambiente (C_{2v}^9) como a fase logo abaixo da temperatura de 284K, eram polares. Estes autores calcularam a polarização espontânea a partir dos resultados da piroeletricidade em função da temperatura, e encontraram acima de 284K um valor quase constante da polarização espontânea de aproximadamente $P_s \approx 0.2 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ e abaixo de 284K, este valor muda rapidamente para $P_s \approx 0.9 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ a uma temperatura de 273K. Eles concluíram que a fase do β -LAS abaixo de 283K era polar e pertencente aos grupos espaciais $C_2^1 (P_2)$ ou $C_2^2 (P_{2I})$. Em 1975 Mitsui et al⁵ através de medidas da constante dielétrica e da polarização espontânea em função da temperatura, no intervalo de $273\text{K} < T < 473\text{K}$, mostraram que o β -LAS experimenta uma transição de fase a uma temperatura de 459,5K (186,5°C) indo para uma fase não polar. Mitsui et al⁵, concluíram também, que a fase abaixo de 283K (10°C) era não polar, e que a fase no intervalo de temperatura entre 284K e 459,5K era polar. Os resultados de Mitsui et al⁵ contradizem os resultados de Yuzvak et al⁴ e foram confirmados por Loiacono et al⁶, já que os valores da polarização espontânea para temperaturas abaixo de 283K, como para temperaturas acima de 459,5K eram nulos. Ainda no mesmo intervalo de temperatura, foram medidas a geração do segundo harmônico e encontraram que abaixo de 283K e acima de 459,5K o cristal β -LAS é centro simétrico anulando portanto o sinal do segundo harmônico⁷, e estando

em completa concordância com os resultados de Mitsui et al⁵, que mostraram ainda ser a fase polar da temperatura ambiente ferroelétrica. Kruglik et al⁸, através de estudos de raio-x, e a uma temperatura de 213K, mostraram que a fase III do β -LAS é antiferroelétrica, não polar de estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial $C_{2h}^5 (P2_1/c)$, com parâmetros de rede de $a = 6.274 \text{ \AA}$ $b = 9.130 \text{ \AA}$ e $c = 17.511 \text{ \AA}$, e com volume duas vezes maior que da fase II, e oito moléculas por célula unitária. Em 1984, T. Simonson et al⁹, determinaram usando técnicas de precessão em espalhamento de raio-x, dependente da temperatura que o β -LAS experimenta uma nova transição de fase a 28K, de segunda ordem, levando a simetria desta nova fase para o grupo espacial $C_S^4 (C1c1)$, e dobrando a célula unitária com respeito a fase III determinada por Kruglik et al. Então, para T. Simonson et al⁹, teríamos 16 moléculas por célula unitária na nova fase polar abaixo de 27K e volume quatro vezes maior que o volume da célula unitária a temperatura ambiente. Esta nova fase ou fase IV é monoclinica e segundo T. Simonson et al⁹, que mediram ainda a uma temperatura de 100K, a estrutura do β -LAS e suas conclusões concordam com as de Kruglik et al, quanto a estrutura da fase III. Ou seja, para estes autores tanto a 213K como a 100K a fase III do β -LAS é monoclinica e pertencente ao grupo espacial $C_{2h}^5 (2v)$, com oito moléculas por célula unitária e não polar. Para temperaturas acima de 459,5K o β -LAS é ortorrômbico não polar e sua estrutura pertence ao grupo espacial $D_{2h}^{16} (Pnma)$, com quatro moléculas por célula unitária e parâmetros de rede $a = 5.299 \text{ \AA}$, $b = 9.199 \text{ \AA}$ e $c = 8.741 \text{ \AA}$ como foi mostrado por Itoh et al¹⁰.

em 1981.

Então, segundo os últimos resultados de raios-x, o β -LAS apresenta a seguinte seqüência de transição de fase. Os valores de temperatura abaixo de cada grupo correspondem aos valores de temperatura onde suas estruturas foram medidas.

$D_{2h}^{16}(v)$	$\frac{T_1}{460K}$	$C_{2v}^9(v)$	$\frac{T_2}{284K}$	$C_{2h}^5(2v)$	$\frac{T_3}{28K}$	$C_S^4(4v)$
(460K)		(300K)		(213K)		(10K)
Fase I		Fase II		Fase III		Fase IV

As fases I e III segundo os autores^{8,9,10}, são apolares, com quatro e oito moléculas por célula unitária, respectivamente em cada fase ou seja, $z = 4$ e $z = 8$. As fases II e IV segundo os autores^{2,3,9}, são polares sendo que o volume da célula unitária fica quadruplicada na fase IV.

Ainda com o objetivo de esclarecer a ambigüidade da fase III e estudar a natureza da transição a temperatura de 284K, Hildmann et al¹¹ mostraram que esta fase é ferroelástica e que o β -LAS é o primeiro exemplo de uma nova e restrita classe de ferroelásticos polares, que não são simultaneamente ferroelétricos, confirmando o caráter polar-polar da transição de 284K.

Em 1977, ainda não era conhecida a estrutura da fase III, e com a finalidade de estudar a natureza da transição de fase à temperatura de 284K, e a simetria da fase III, como também para determinar o parâmetro de ordem da transição, Poulet¹ e Mathieu¹², empreenderam um estudo de espalhamento Raman na

região de baixa frequência, ($\omega \leq 400\text{cm}^{-1}$) em função da temperatura no intervalo de 300K a 183K. Segundo estes autores o eixo binário c é normal ao plano do eixo ótico, e os eixos b e a coincidem respectivamente com os bissetores agudo e obtuso. Nesta região de frequência foram medidas em função da temperatura, as seguintes representações irredutíveis do grupo C_{2v} , nas seguintes geometrias de espalhamento $a(cc)b \rightarrow A_1^{ZZ}(TO)$, $a(ca)b \rightarrow B_1^{XZ}(Obq)$, $a(ba)b \rightarrow A_2^{XY}$ e $a(bc)b \rightarrow B_2^{YZ}(Obq)$. Estes autores somente observaram sete modos, dos cinquenta e sete previstos para esta região de frequência, onde se concentram os trinta e três modos translacionais externos e os vinte e quatro modos rotacionais externos. Nas representações A_1 e B_1 observaram um forte "background", e atribuíram este espalhamento de fundo, como sendo devido a desordem orientacional dos íons de amônia. Não encontraram nenhum modo com frequência menor que 50cm^{-1} , e seus resultados concorrem com resultados obtidos em pó por Acharya e Narayanan em 1973, através de espalhamento Raman e infravermelho, abaixo da temperatura de transição; estes autores também observaram que os modos da representação $A_1^{ZZ}(TO)$ são diminuem de intensidade, mantendo os mesmos valores de frequência. Aparecem novas linhas de frequência de 90cm^{-1} e 37cm^{-1} na representação $B_1^{XZ}(Obq)$ e 37cm^{-1} na representação $B_2^{YZ}(Obq)$.

A medida que a amostra era resfriada, um ombro era observado na linha Rayleigh da representação A_2^{XY} , e que a frequência deste modo aumentava com a diminuição da temperatura, atingindo uma frequência de 24cm^{-1} , para uma temperatura de 183K. Desde que todas as representações do grupo C_{2v} , são

ativas ao Raman e não degeneradas, eles concluíram que as diferenças observadas em ambos os conjuntos dos espectros acima e abaixo da temperatura de transição, eram provenientes de um dobramento da célula unitária da fase II, e que o modo de frequência de 24cm^{-1} , era modo da extremidade da zona de Brillouin na fase II, que com o dobramento da célula torna-se um modo do centro da zona na fase III, e ativo ao Raman. Eles descreveram a transição como de primeira ordem, e um comportamento ferroelástico é observado, correspondendo a uma fraca tensão elástica de cisalhamento espontânea, em um plano normal ao eixo binário c. Também observaram uma resposta piezoelétrica abaixo de 284K, que juntamente com os resultados de espalhamento Raman, concluíram que a fase III, não poderia ser centro simétrica e que na transição a simetria mudaria de $C_{2v}^9(v)$ ($P_{21}cn$) para $C_2^2(2v)(P_{21})$. A correlação entre as representações de fonons é $A_1, A_2 \rightarrow A$ e $B_1, B_2 \rightarrow B$ que são representações irredutíveis do grupo pontual C_2 . Eles concluem ainda em seu trabalho que o β -LAS é um ferroelétrico impróprio na fase II, e sugerem que a fase III pode ser uma fase modulada de longo período de modulação, ou que uma fase modulada possa aparecer abaixo da temperatura de transição de 284K, e que seus experimentos não foram capazes de decidir entre estas duas possibilidades, nas quais, tanto o parâmetro de ordem e a transição são descontínuos, segundo cálculos da energia livre em função da temperatura e do módulo de elasticidade.

Em 1982, Gerbaux et al¹⁴, usando técnicas de infravermelho polarizado, de medidas de constante dielétrica e resposta piroelétrica em função da temperatura, concluíram

que a transição de fase à temperatura de 284K, era polar-polar, e o β -LAS na temperatura ambiente é um ferroelétrico impróprio, concordando com o trabalho de Poulet e Mathieu¹².

Esta conclusão está baseada na fraca anomalia da constante dielétrica (ϵ_c) na temperatura de transição de 284K, caracterizando o β -LAS como um ferroelétrico impróprio, e nos valores não nulos da resposta piroelétrica, em ambos os lados da transição, levando a transição de 284K a ser polar-polar. As medidas de infravermelho, obtidas através de espectro de transmissão polarizada $E||c$, na região de baixa frequência, ($\omega < 150\text{cm}^{-1}$), não evidenciaram a transição e mostraram somente uma forte absorção. Ainda sem mudanças significativas no espectro de transmissão polarizada $E||a$ em função da temperatura, as medidas de constante dielétrica, $\epsilon(c)$, mostraram uma fraca anomalia na temperatura de 258K, sendo que a esta temperatura a resposta piroelétrica também tem valor não nulo. Cálculos da polarização espontânea a partir da resposta piroelétrica, avaliam que na temperatura abaixo de 258K, o valor da polarização espontânea é aproximadamente constante e igual a $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e que em 258K a polarização espontânea apresenta uma rápida mudança com a temperatura atingindo valores de $0.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$, logo acima da temperatura de 285K. Estes autores concluíram que o β -LAS experimenta uma nova transição de fase a temperatura de 258K e esta transição tem caráter polar-polar. Eles ainda concluíram da análise dos espectros de transmissão polarizados, $E||a$ no infravermelho e da resposta piroelétrica em função da temperatura que o β -LAS sofre uma transição de fase por volta do 50K e que esta transição também tem cara-

ter polar-polar.

Observaram ainda, estes autores, uma pequena anomalia da constante dielétrica $\epsilon(c)$ na temperatura de 160K e concluíram ser esta anomalia, que sô afeta a relação dielétrica, devido a impurezas, não concordando com resultados de ressonância nuclear magnética (NMR)^{15,16} e dos resultados de Análise Termo Diferencial (DTA)¹⁷, que propõem uma transição de fase à temperatura de 160K.

A nova transição de fase a uma temperatura entre 80K e 4K, proposta por Gerbaux et al, foi mais tarde confirmada por Simonson et al, por medidas de raio-x, acontecendo esta transição a uma temperatura de 28K, muito embora o caráter da transição determinada por Simonson et al, fosse não polar-polar para a transição de 28K, e polar-não-polar para a transição de 284K, discordando portanto da proposta de Gerbaux et al.

Ainda para resolver as ambigüidades existentes na estrutura do β -LAS, e entender a dinâmica das transições de fase que este material exhibe, em função da temperatura, Torgashev et al¹⁸, em 1986 realizaram estudos de espalhamento Raman polarizado em função da temperatura neste material, no intervalo de temperatura de 77K a 493K.

Neste intervalo de temperatura, Torgashev deu ênfase a duas regiões distintas do espectro de frequência; a primeira região, ou de baixa frequência, cobre o intervalo de frequências menores que 200cm^{-1} . A segunda região, ou de alta frequência, se estende no intervalo de 300cm^{-1} a 500cm^{-1} e de 1000cm^{-1} a 1020cm^{-1} .

Estes autores escolheram um sistema de eixos, tal que o eixo binário coincide com o eixo b e normal ao plano do eixo ótico, e os eixos a e c coincidem respectivamente com os bissetores agudo e obtuso. Então para comparar os resultados de Torgashev et al, com os resultados de Poulet e Mathieu é necessário fazer uma rotação cíclica que leve: $b_T \rightarrow c_P$, $a_T \rightarrow b_P$ e $c_T \rightarrow a_P$ (definidos pelos autores Torgashev e Poulet).

A partir desta rotação usada em cristais ortorrômbicos¹⁹, com a finalidade de fazer coincidir o eixo de rotação z , com o eixo c do material, o que torna as cartas de correlações e as tabelas de caracteres dos grupos pontuais compatíveis com as descrições dos espectros medidos, passaremos a nos referir aos espectros medidos por Torbaghev et al, na notação usada por Poulet e Mathieu.

O intervalo de temperatura em que Torgashev realizou suas medidas, cobre as duas temperaturas de transições de fase exibidas pelo β -LAS, em $T_1 = 459,5K$, da fase I para a fase II; em $T_2 = 284K$, da fase II para a fase III. Suas observações que passaremos a descrevê-las em seguida, para cada região de frequência citada acima, em função da temperatura. Na região de baixa frequência, estes autores estudaram a dependência da frequência com a temperatura, dos seguintes espectros, nos seguintes intervalos de temperatura. Os espectros $y(zz)x$, $y(xx)z$ e $y(zx)z$ que correspondem às representações irreduzíveis $A_1^{ZZ}(T_0)$, $A_1^{XX}(Obq)$ e $B_1^{XZ}(T_0)$ do grupo pontual do β -LAS, à temperatura ambiente, no intervalo de 288K a 473K; e os espectros $x(yx)z$, que correspondem à representação irreduzível A_2 do grupo pontual do β -LAS, à temperatura am

biente no intervalo de 124K a 290K. Nos espectros $y(zz)x$, $y(xx)z$ e $y(zx)z$ ã medida que a temperatura aumenta, os modos se alargam e diminuem as suas freqüências da ordem de 20%.

A dependência dos modos de 48cm^{-1} da representação $A_1^{ZZ}(T)$ e de 50cm^{-1} e 90cm^{-1} da representação $A_1^{XX}(0bq)$, não é linear com a temperatura; enquanto que para o modo 72cm^{-1} da representação $B_1^{XZ}(T_0)$, apresenta uma dependência linear, a não ser por uma ligeira mudança de inclinação quando a temperatura aproximou-se da temperatura de transição $T_1 = 459,5\text{K}$.

Um aumento gradual do "background" é observado em todos os espectros, especialmente nas orientações $y(zz)x$, $y(xx)z$ e $y(zx)z$.

Nos espectros da representação A_2 , ã medida que baixa a temperatura a partir da temperatura de transição da fase II para a fase III, eles observaram o aparecimento de um modo de freqüência entre 10cm^{-1} e 30cm^{-1} com comportamento característico de um "soft mode", como observado por Poulet e Mathieu. Estes autores discordam da interpretação de Poulet e Mathieu para o surgimento deste modo, na fase III, via um dobramento da célula unitária. Eles atribuem este modo a um "soft mode" duplamente degenerado do ponto X da zona de Brillouin $(K \frac{\vec{a}^*}{2})$, da fase I do grupo D_{2h}^{16} de simetria B_{2u} , já que os modos B_{2u} e A_2 pertencem ao mesmo ramo de dispersão no ponto X.

Eles concordam com Poulet e Mathieu quanto ao dobramento da célula unitária, porém discordam quanto ao grupo espacial. Para Torgashev et al, a fase III pertence ao grupo espacial $C_{2h}^5(2v)$, em concordância com Kruglik et al e Simonson et al, com oito moléculas por célula unitária, devido ao do-

bramento do volume da célula.

Eles classificam a transição como ferroelástica e de primeira ordem, devido as mudanças abruptas nos espectros das representações xz e yz nesta região de frequência. Esse dobramento da célula unitária, está baseada em observações feitas pelos autores nos espectros da região de alta frequência, em função da temperatura.

Na região de alta frequência, os espectros analisados em função da temperatura são da representação (zz), que nas três fases corresponde simultaneamente às representações totalmente simétrica, de cada um dos grupos pontuais, de cada fase. Estes espectros foram estudados no intervalo de temperatura de 124K a 473K, cobrindo as regiões de frequência de 300cm^{-1} a 500cm^{-1} e de 1000cm^{-1} a 1020cm^{-1} , onde se concentram respectivamente o "bending mode" ν_2 de frequência de 451cm^{-1} e o "stretching mode" ν_1 de frequência de 981cm^{-1} do íon SO_4^{--} livre, cuja estrutura pertence ao grupo pontual T_d , e os modos ν_1 e ν_2 pertencem respectivamente às representações A_1 e E do grupo T_d . A 124K Torgashev et al, observaram dois modos de frequência 1007cm^{-1} e 1017cm^{-1} que correspondem a modos de "stretching" ν_1 do íon SO_4^{--} , como também quatro modos de frequência de 454cm^{-1} , 458cm^{-1} , 472cm^{-1} e 482cm^{-1} que correspondem a modos de "bending" ν_2 do íon SO_4^{--} .

Como para estes autores o grupo de simetria do β -LAS na fase III é C_{2h}^5 , e todos os íons estão em sítios de simetria $C_1(4)$, com $z = 4$, implicando somente um modo do tipo ν_1 e dois do tipo ν_2 , para cada representação irreduzível do grupo C_{2h}^5 , eles concluíram que deveria existir dois tipos de

íons SO_4^{2-} (I,II) NH_4^+ (I,II) e Li^+ (I,II), sendo que quatro de cada um destes íons ocupariam sítios $C_1(4)$ não equivalentes, justificando assim o aparecimento de dois modos ν_1 e quatro modos ν_2 na temperatura de 124K. Eles também identificaram as linhas de 399cm^{-1} e 421cm^{-1} , como translações e 380cm^{-1} como librações dos íons $\text{NH}_4^+(I)$ e $\text{NH}_4^+(II)$.

Estas linhas se fundem aos pares em uma só linha de cada tipo, à medida que a temperatura aumenta na direção da temperatura de transição, da fase III para a fase II, que acontece a 284K. Eles também atribuíram ao movimento de libração-translação, dos íons de SO_4^{2-} (I,II), a linha de 20cm^{-1} na temperatura de 124K, da representação xy, que tem característica de um modo "softing", com o aumento da temperatura na direção da transição de fase, $T_2 = 284\text{K}$, o que caracterizaria a transição da fase III, para a fase II, como antiferrodistorativa. A formação dos dubletes das linhas espectrais, confirmam a estrutura proposta do β -LAS abaixo de 284K, e a formação de sub-redes não equivalentes, para cada tipo de íon na fase C_{2h}^5 , que fazem com que as translações do tipo Li-O sejam fundamentais para o estudo das deformações da rede do β -LAS.

Então, para Torgashev a fase III é não polar, com estrutura monoclínica pertencente ao grupo C_{2h}^5 (2v), com o volume da célula unitária dobrada com relação ao volume da célula unitária da fase II, polar de estrutura ortorrômbica, pertencente ao grupo C_{2v}^9 (v).

Assim temos para a fase III, ainda uma ambigüidade a ser resolvida quanto a sua estrutura, visto que o modo de frequência de 24cm^{-1} à temperatura de 183K, segundo Torgashev

et al¹⁸ comporta-se como um "modo softing", à medida que aumentamos a temperatura, na direção da temperatura de transição de 284K.

Como foi proposto por Poulet e Mathieu¹², a estrutura não poderia ter centro de inversão na fase III, já que os modos polares seriam somente infravermelho ativos e portanto um "modo softing" não poderia ser observado por espectroscopia Raman, o que levou os autores da referência (12), a propor que a fase III, fosse polar, com estrutura pertencendo a grupo espacial não centro simétrico, e provavelmente $C_2^2(2v)$, já que para eles o modo de 24cm^{-1} é um modo duplamente degenerado da fase II, que com o dobramento do volume da célula unitária na fase III, cai no centro da zona de Brillouin.

CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste Capítulo, descrevemos o equipamento usado nas nossas experiências e suas respectivas medidas. Espalhamento Raman e medidas de constante dielétrica foram as nossas técnicas experimentais.

A preparação das amostras usadas nas diversas medidas e a evolução das experiências com a temperatura, são também objeto do capítulo.

. MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA

O equipamento utilizado para a obtenção das medidas de constante dielétrica foi fabricado pela General Radio Co, sendo constituído de uma ponte de capacitância tipo 1615-A com faixa de 0,0001 pf a 1000 pf, um oscilador de audio do tipo 1311-A, com frequência de 50 Hz a 10 KHz, e um detetor de nulo do tipo 1232-A. Além desses, usamos um oscilador externo da Hewlett-Packard modelo 209-A, para frequência acima de 10 KHz. As medidas foram feitas no modo de 3 terminais, dois dos quais possibilitando a medida, enquanto o terceiro, proporcionava uma blindagem na capacitância a ser medida.

Medidas de constante dielétrica, também foram feitas com a aplicação de campo externo. Para isto foi usada uma fonte controlada da Hickok Teaching Systems Inc., com operação entre 0 e 500 volts DC, ligada em paralelo com o detetor

de nulo.

A refrigeração das amostras, nas séries de medidas efetuadas de constante dielétrica, foi feita com um criostato "Supervaritemp", para hélio líquido, modelo 8 DT, da Janis Research Company operando com nitrogênio líquido. Durante as medidas a temperatura era mantida constante, dentro de $\pm 0,1\text{K}$, por meio de um controlador digital da Lake Shore Cryostronics, modelo DRC-80.

As experiências para medir a evolução da constante dielétrica com a temperatura, foram realizadas no sentido decrescente e no sentido crescente da temperatura, indo da temperatura ambiente até 4K.

. ESPECTROS RAMAN

Para obtermos espectros Raman usamos uma aparelhagem ' cujos componentes básicos eram: um laser, um monocromador ligado a uma fotomultiplicadora, um sistema de detecção eletrônica, constando de um eletrômetro ou um sistema de fotocontagem com ou sem memória multicanal, e saídas analógica ou digital. Todo este conjunto era acrescido de um microcomputador CP-500 que permitia a automação do sistema, gravando em discos os espectros, para posterior análise.

Como periféricos tínhamos, dentre outros: espelhos, lentes focalizadoras, rodadores de polarização, polarizadores, prismas, etc.

O laser de argônio, da Spectra Physics modelo 170, operando de preferência na linha 4880\AA , com potência entre 600 mW a 1 W. O monocromador duplo Spex, modelo 1402 acoplado a uma

fotomultiplicadora da Products Research Inc., modelo C31034 - RF, com refrigeração a -25°C e um registrador da Hawlett - Packard, 7100B.

Com um software apropriado este sistema foi comandado por um micro CP-500, com placa de alta resolução, que permitia a automação do espectrômetro, do registrador e de uma impressora AMÉLIA PC.

Uma vez analisados nos espectros de frequência, largura de linha e intensidade, os dados dos espectros eram fornecidos em forma de tabela na impressora ou plotados no registrador. Uma esquematização do equipamento é mostrado na figura 1.

O sistema de refrigeração das amostras analisadas, consistiu de um refrigerador duplex de ciclo fechado de hélio, modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals, do tipo GGI, possibilitando medir até 10K.

Um termopar de cromel-ouro-0,07 ferro permitia, através da leitura de um multímetro digital da Hewlett-Packard, modelo 3465A, o controle da temperatura, o qual era feito com um controlador da Research Inc., modelo 625-60A. O sistema permite uma aproximação de $\pm 0,5\text{K}$ na constância da temperatura.

Para as medidas Raman, variamos a temperatura de 10 K a 300K, tanto diminuindo como aumentando a temperatura.

Um esquema básico da montagem do equipamento para a espectroscopia Raman está na figura 1.

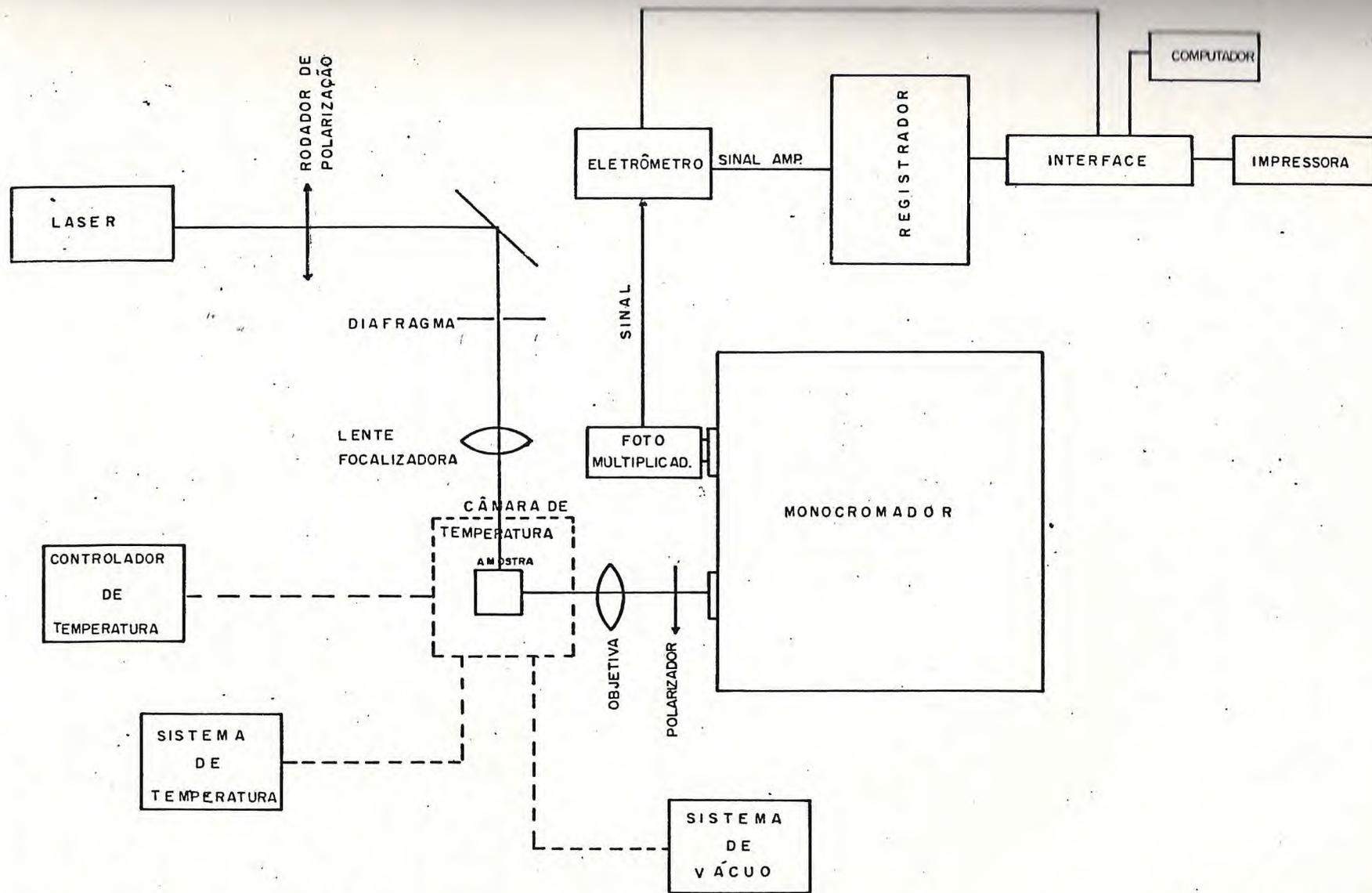


FIGURA 1 - Esquematização da montagem do equipamento para Espectroscopia Raman no β -LAS.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O cristal de sulfato de Lítio e Amônia, foi obtido numa mistura envolvendo $\text{LiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mais $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, segundo cálculo estequiométrico normal. A solução foi feita numa razão de 55g de pó em mistura para 100ml de água tri-destilada, a seguir, foi mantida a uma temperatura de 40°C .

Os cristais crescem em "twinning", ou seja, gemelas na forma pseudo-hexagonal, conforme a figura 2.

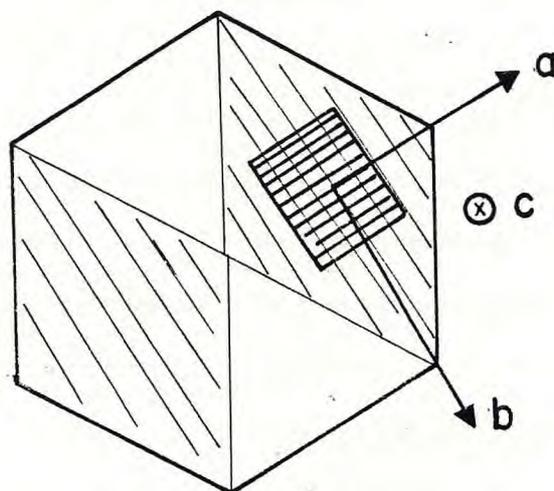


FIGURA 2 - Forma pseudo hexagonal do β -LAS com detalhe do corte da amostra. As linhas em negrito correspondem aos domínios na direção do eixo-a, observados por técnicas de prova piroelétrica a 300K .

Quando observado com microscópio polarizador o cristal apresentava a estrutura de domínios da figura 2, conforme a referência-14. Os polarizadores eram cruzados em 90°C . O cristal assim visto, apresenta duas regiões distintas, uma clara e outra escura, figura 2. Quando girado de 90°C , o cristal inverte o quadro, ou seja, a parte cla-

ra fica escura e vice-versa. Cada uma destas regiões distintas corresponde a um monocristal. Ainda na figura 2, mostramos como cortamos nossas amostras. De acordo com a referência-12, o eixo-c do cristal é perpendicular ao plano da figura e os eixos **b** e **a** são os bissetores dos ângulos agudo e obtuso, respectivamente.

Cristais de 5cm x 5cm x 5cm após cortados, e separados os monocristais, eram preparados de duas maneiras: cristais para espectroscopia RAMAN e placas para medidas de constante dielétrica.

Amostras para RAMAN, eram retiradas de monocristais conforme o desenho na figura 2 com dimensões em média de 3mm x 5mm x 3mm. As placas para medidas de constante dielétrica eram monocristais polidos no plano **ab** até ficarem com a dimensão **c** em torno de 0,4mm.

O polimento das amostras para RAMAN foi feito com pasta de diamante, com "mesh" diminuindo em dimensão progressivamente até 1 μ . Para as placas o polimento era até 600 μ ; grosseiro, para facilitar o contacto com os eletrodos. Neste contacto, foi usado uma cola condutora de prata (Silver Pen).

CAPÍTULO III

ESPALHAMENTO RAMAN NO β -LAS. FASE DE TEMPERATURA AMBIENTE

À temperatura ambiente, o β -LiNH₄SO₄ tem estrutura ortorrômbica³, pertencente ao grupo espacial C_{2v}^9 (P2₁cn), com quatro moléculas por célula unitária ($z = 4$), e todos os íons ocupam sítios de simetria $C_1(4)$ com quatro íons da mesma classe, em cada um dos sítios C_1 , densidade de $\rho = 1.889$ g/cm³, e parâmetros de rede $a = 5.280$ Å, $b = 9.140$ Å e $c = 8.786$ Å. A posição de cada íon em cada sítio de simetria C_1 , que contém quatro íons da mesma classe, é descrito pelas seguintes coordenadas:

$$(x_i, y_i, z_i); (\bar{x}_i, \bar{y}_i, \frac{1}{2} + z_i); (\frac{1}{2} - x_i, \frac{1}{2} + y_i, \frac{1}{2} + z_i);$$
$$(\frac{1}{2} + x_i, \frac{1}{2} - y_i, z_i)$$

tomando-se como origem o ponto onde se encontra o eixo C_2 , segundo a tabela Internacional de Raio-X²⁰, onde os valores de x_i , y_i e z_i foram medidos por Dollase³ e dados na Tabela I, Capítulo I.

Com a finalidade de descrever a distribuição dos 132 modos normais do β -LAS nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} , faremos em seguida uma análise da simetria do grupo C_{2v} .

A tábua de caracteres²¹ do grupo pontual C_{2v} e a análise vibracional do β -LAS, são mostradas na tabela I, onde

TABELA I

Tabela de caracteres do grupo C_{2v} e a análise vibracional do β -LAS.

C_{2v}	E	C_2	$\tau_V(xz)$	$\tau_V(yz)$	ni	T	T'	R'	ni'	Raman	Infravermelho.
A_1	1	1	1	1	33	1	8	6	18	x^2, y^2, z^2	Tz
A_2	1	1	-1	-1	33	0	9	6	18	xy	
B_1	1	-1	1	-1	33	1	8	6	18	xz	Tx
B_2	1	-1	-1	1	33	1	8	6	18	yz	Ty
ϕ_G	0	180	0	0							
ω_G	44	0	0	0							
$\omega_G(s)$	12	0	0	0							
$\omega_G(s-p)$	8	0	0	0							
$\chi(T)$	3	-1	1	1							
$\chi(ni)$	132	0	0	0							
$\chi(T')$	33	1	-1	-1							
$\chi(R)$	24	0	0	0							

ni é o número total de modos de cada representação, T os modos acústicos de cada representação, T' o número total de modos externos translacionais, R' o número total de modos libacionais de cada representação e ni' o número total de modos internos de cada representação. ω_G é o número de átomos que permanecem invariantes para cada operação do

grupo, $\omega_G(s)$ o número de grupos estruturais que permanecem invariantes para cada operação do grupo, e $\omega_G(s-p)$ o número de grupos poliatômicos que permanecem invariantes para cada operação do grupo. Os caracteres $\chi(ni)$, $\chi(T')$ e $\chi(R')$ são dados por:

$$\chi(T) = \pm 1 + 2 \cos \phi_G; \chi(ni) = \chi(T) \cdot \omega_G$$

para cada operação do grupo.

$\chi(T') = \chi(T) | \omega_G(s) - 1 |$ para cada operação do grupo.

$\chi(R') = \pm | \omega_G(s-p) | (1 \pm 2 \cos \phi_G)$, onde o (+) é usado nas rotações próprias e o (-) nas rotações impróprias.

Para obtermos o número de vezes que cada representação irreduzível (T_k), está contida numa redutível, usamos a seguinte expressão:

$$n(T_k) = \frac{1}{h_G} \sum h_k \chi_k(G) \chi^k(G)$$

onde h é o número de operações de simetria do grupo pontual, $\chi_k(G)$ é o caracter da representação irreduzível para um número h_k de operações G e $\chi^k(G)$ é o caracter da representação redutível para a operação G . Feito isto, teremos que os 132 modos normais de vibração do β -LAS estão distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo pontual C_{2v} , da seguinte maneira:

$$\tau_{LAS} = 33 (A_1 + A_2 + B_1 + B_2) \quad \text{e} \quad \tau_{AC} = A_1 + B_1 + B_2$$

e que os modos acústicos estão distribuídos um para cada representação A_1 , B_1 e B_2 . Então os modos ativos no Raman es-

tão distribuídos da seguinte maneira, $\tau_{R\text{ LAS}} = 32(A_1 + B_1 + B_2) + 33A_2$ num total de 129 modos, e os ativos no infravermelho estão distribuídos conforme descrito abaixo, num total de 96 modos, já que os modos A_2 não são ativos no infravermelho.

Dos 33 modos de cada representação A_1 , B_1 e B_2 , um é acústico, oito são translacionais externos, seis são libacionais externos e dezoito são modos internos dos íons SO_4^{--} e NH_4^+ .

Na representação A_2 temos nove modos translacionais externos e os outros seguem a mesma distribuição das representações A_1 , B_1 e B_2 .

Para melhor entender a natureza dos modos de cada representação irredutível do grupo pontual C_{2v} , para o β -LAS, faremos em seguida uma análise de correlação.

Sabemos que os íons livres de SO_4^{--} e NH_4^+ tem estrutura tetraédrica²² de simetria T_d , e que seus modos de vibração estão distribuídos da seguinte maneira²².

$$\tau_{\text{SO}_4} = \tau_{\text{NH}_4} = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + F_1(R) + F_2(\nu_3, \nu_4, T)$$

onde ν_1 e ν_3 são as frequências ν_1 e ν_3 do tipo "stretching" ν_2 e ν_4 do tipo "bending", R as três rotações e T as três translações.

Para o íon SO_4^{--} os valores de ν_1, ν_3, ν_2 e ν_4 são²²: $\nu_1 = 981\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1104\text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 451\text{cm}^{-1}$ e $\nu_4 = 613\text{cm}^{-1}$.

Para o íon NH_4^+ os valores são $\nu_1 = 3033\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3134\text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1685\text{cm}^{-1}$ e $\nu_4 = 1397\text{cm}^{-1}$ e mostrados na figura 1.

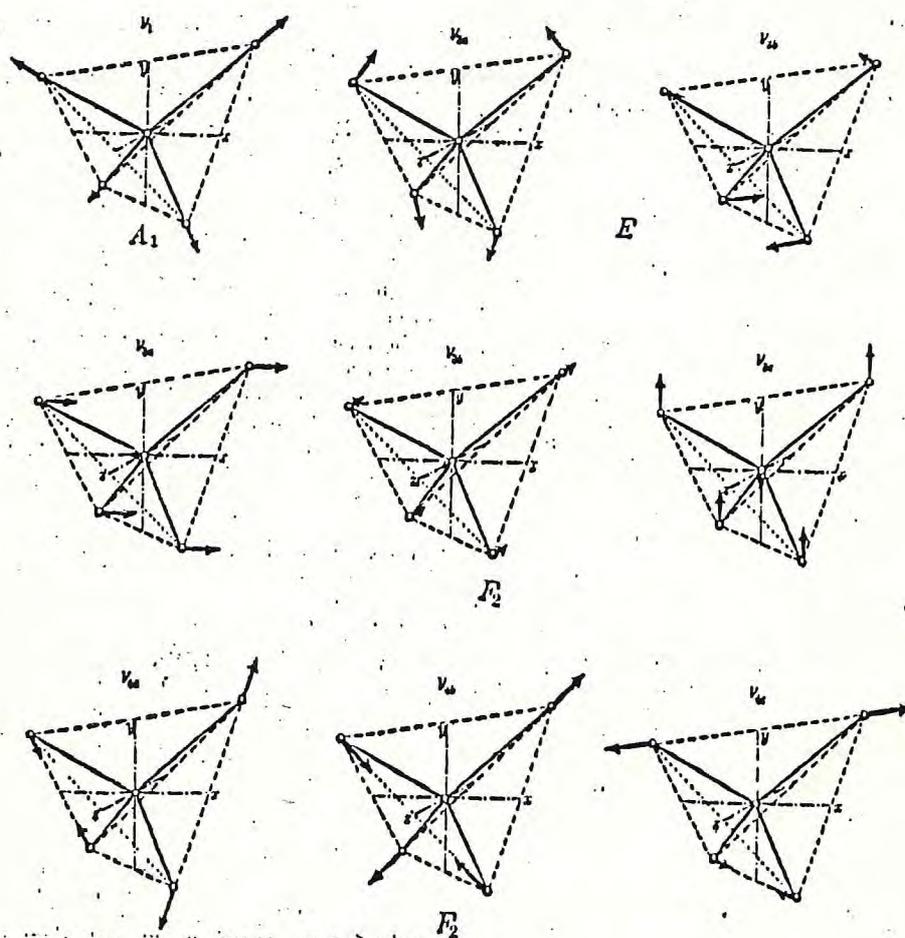


FIGURA 1 - Modos normais de vibração da molécula xy_4 . Coordenadas de simetria para as representações irreduzíveis A_1 , E e T_2 .

Sabendo-se que cada quatro íons ocupam sítios C_1 na estrutura do β -LAS, e usando a tabela de correlação mostrada na Tabela II, temos que dos dezoito modos internos de cada representação irredutível do grupo C_{2v} , nove modos são do SO_4 e nove são do NH_4 . Dos seis modos libracionais, três são do SO_4 e três são do NH_4 e que dos nove modos translacionais, três são do SO_4 , três são do NH_4 e três são do Li, para cada representação irredutível do grupo pontual C_{2v} . Os nove modos internos do SO_4^{--} e do NH_4^+ em cada representação irredutível do grupo pontual C_{2v} são os seguintes: $1\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + 3\nu_4$, e os quinze modos de cada íon SO_4^{--} e NH_4^+ por representação irredutível do grupo C_{2v} , para o β -LAS, tem a seguinte natureza,

$$15(A_{1,2}, B_{1,2}) = (1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 3T, 3R).$$

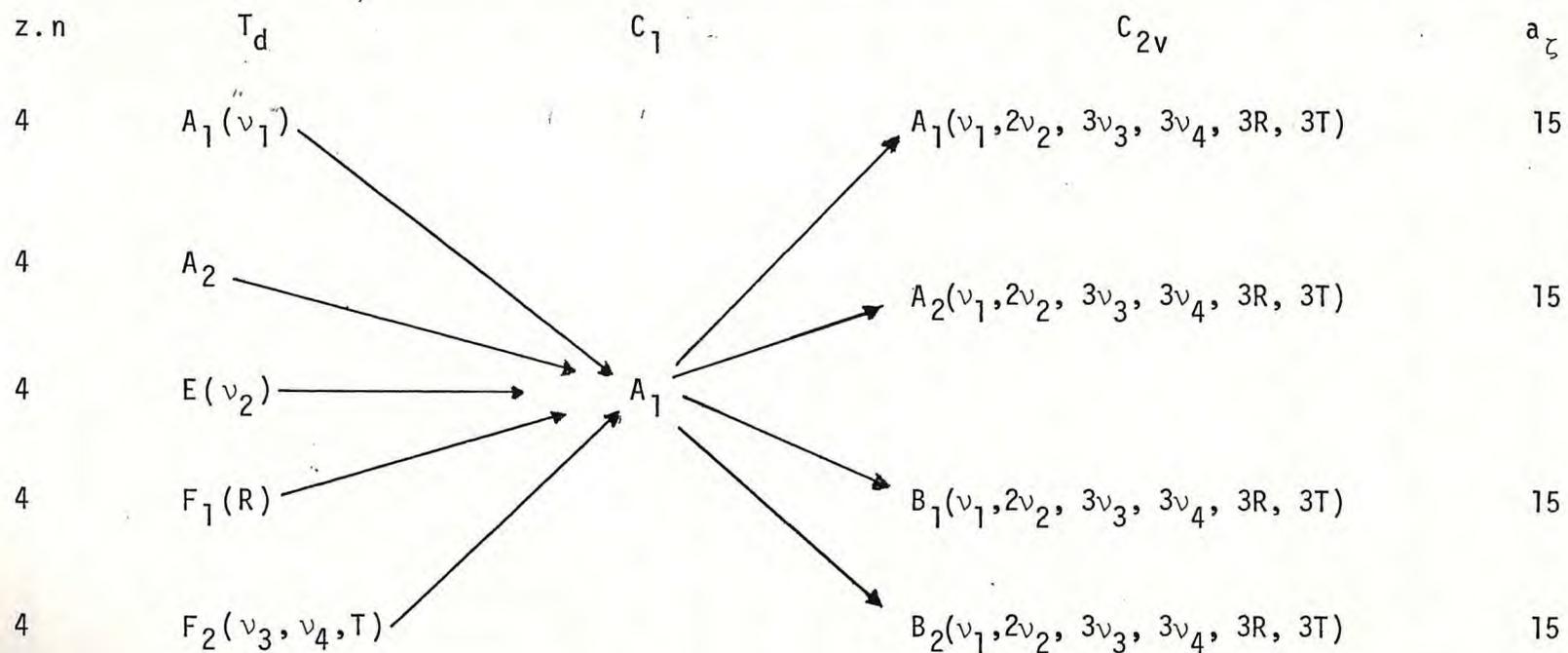
Cada átomo de Li^+ contribui apenas para as translações e como ocupam sítios C_1 suas doze translações contribuem com $3(A_{1,2}, B_{1,2})$.

TABELA II

Carta de Correlação para o β -LAS.

Aqui z é o número de íons de SO_4^{--} ou NH_4^+ por célula unitária, n é o número de modos dos íons de SO_4^{--} ou NH_4^+ isolados e a_ζ é o número de espécie ζ do grupo fator.

Simetria do íon SO_4^{--} ou NH_4^+ isolado	Sítios de simetria dos íons SO_4^{--} , NH_4^+ e Li^+	Simetria do grupo fator do β -LAS	nº de modos da espécie no grupo fator.
---	--	---	--



Então os trinta e três modos normais de vibração por cada representação irredutível do grupo pontual C_{2v} , para o β -LAS, têm a seguinte natureza para cada íon do cristal.

$$33(A_{1,2}, B_{1,2}) = 15(A_{1,2}, B_{1,2})(SO_4^{--})(\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + 3\nu_4 + 3R + 3T) +$$

$$15(A_{1,2}, B_{1,2})(NH_4^+)(\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + 3\nu_4 + 3R + 3T) +$$

$$3(A_{1,2}, B_{1,2})(Li^+)(3T).$$

Como vimos na tabela de caracteres os modos das representações A_1 , B_1 e B_2 são polares, com polarização respectivamente nas direções z , x e y . Então, para fazermos uma classificação dos modos normais de vibração via espalhamento Raman, é necessário medidas com várias geometrias de espalhamento, capazes de separar os modos longitudinais óticos, dos modos transversais óticos. Além disto, como os tensores Raman²³ para as representações irredutíveis do grupo C_{2v} são,

$$A_1^Z = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} ; \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ;$$

$$B_1^X = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad e \quad B_2^Y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

então, é necessário medirmos os componentes xx , yy e zz , do tensor A_1^Z , em geometrias de espalhamento capazes de separar os modos longitudinais e transversais de cada componente do

tensor A_1^Z .

As medidas foram realizadas em monocristais de β -LAS em forma de paralelepipedo de 5mm x 5mm x 5mm.

Estes monocristais estavam orientados segundo os eixos cristalinos, a, b e c descritos por Poulet e Mathieu¹² paralelos as orientações espaciais x, y e z.

Cada geometria de espalhamento é descrita através da notação de Porto²⁴.

Realizamos medidas nas geometrias de espalhamento em 90° e espalhamento para trás (back scattering), correspondendo às diversas componentes dos tensores Raman, tais como:

$$y(zz)x \rightarrow A_1^Z(TO) = c^2;$$

$$x(yy)\bar{x} \rightarrow A_1^Z(TO) = b^2;$$

$$z(yy)\bar{z} \rightarrow A_1^Z(LO) = b^2;$$

$$y(xx)\bar{y} \rightarrow A_1^Z(TO) = a^2;$$

$$z(xx)\bar{z} \rightarrow A_1^Z(LO) = a^2;$$

$$x(yy)z \rightarrow A_1^Z(Obq) = b^2;$$

$$y(xx)z \rightarrow A_1^Z(Obq) = a^2;$$

$$y(zz)\bar{y} \rightarrow A_1^Z(TO) = c^2;$$

$$x(zz)\bar{x} \rightarrow A_1^Z(TO) = c^2;$$

$$y(xy)x, y(xy)z, x(yx)z, z(xy)\bar{x} \rightarrow A_2 = d^2$$

$$y(zx)z, y(xz)\bar{y} \rightarrow B_1^X(TO) = e^2;$$

$$x(zx)z, x(zx)y \rightarrow B_1^X(Obq) = e^2;$$

$$x(zy)z, x(zy)\bar{x} \rightarrow B_2^Y(TO) = f^2; x(yz)y,$$

$$y(zy)z \rightarrow B_2^Y(Obq) = f^2$$

Apresentamos nas figuras 2(a) e 2(b), os espectros Raman na temperatura ambiente do β -LAS, medidas em várias geometrias de espalhamentos, correspondendo ao quadrado dos componentes dos tensores Raman do grupo C_{2v} na região de fre-

2-608246

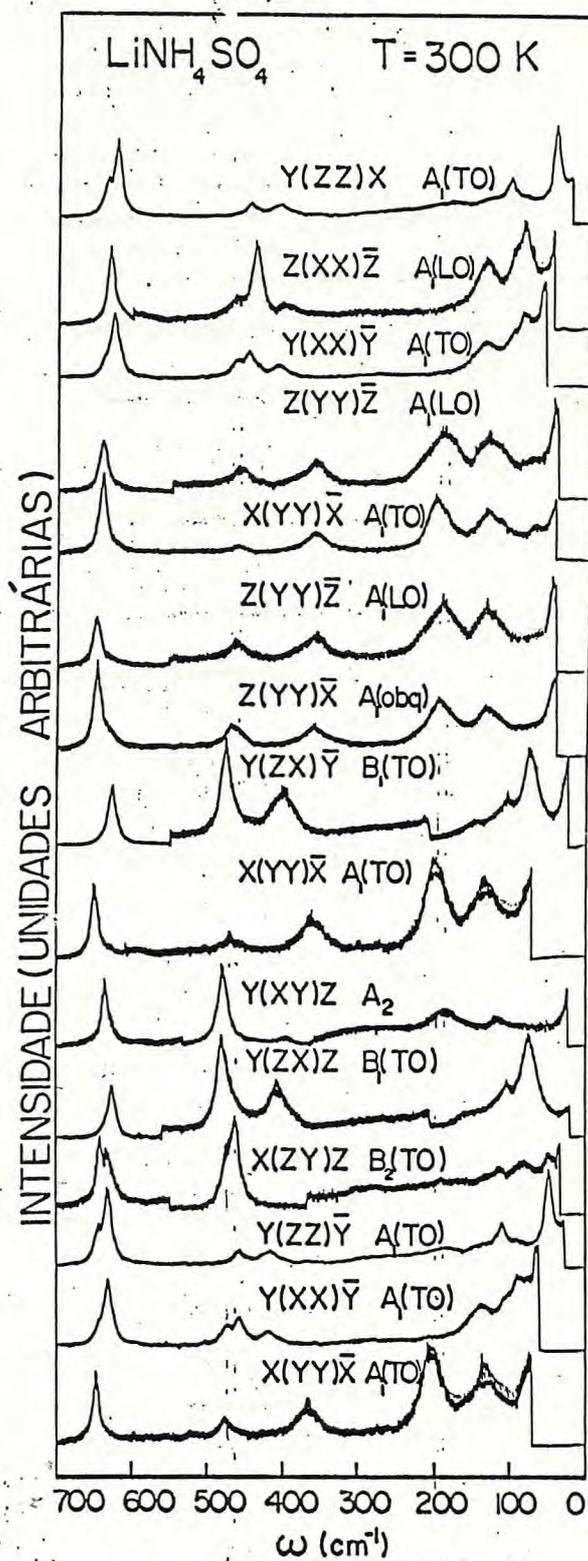


FIGURA 2(a) - Espectros Raman do β -LAS, na temperatura ambiente, em várias geometrias de espalhamento, com todas as polarizações do grupo C_{2v} , para $\omega < 700 \text{ cm}^{-1}$.

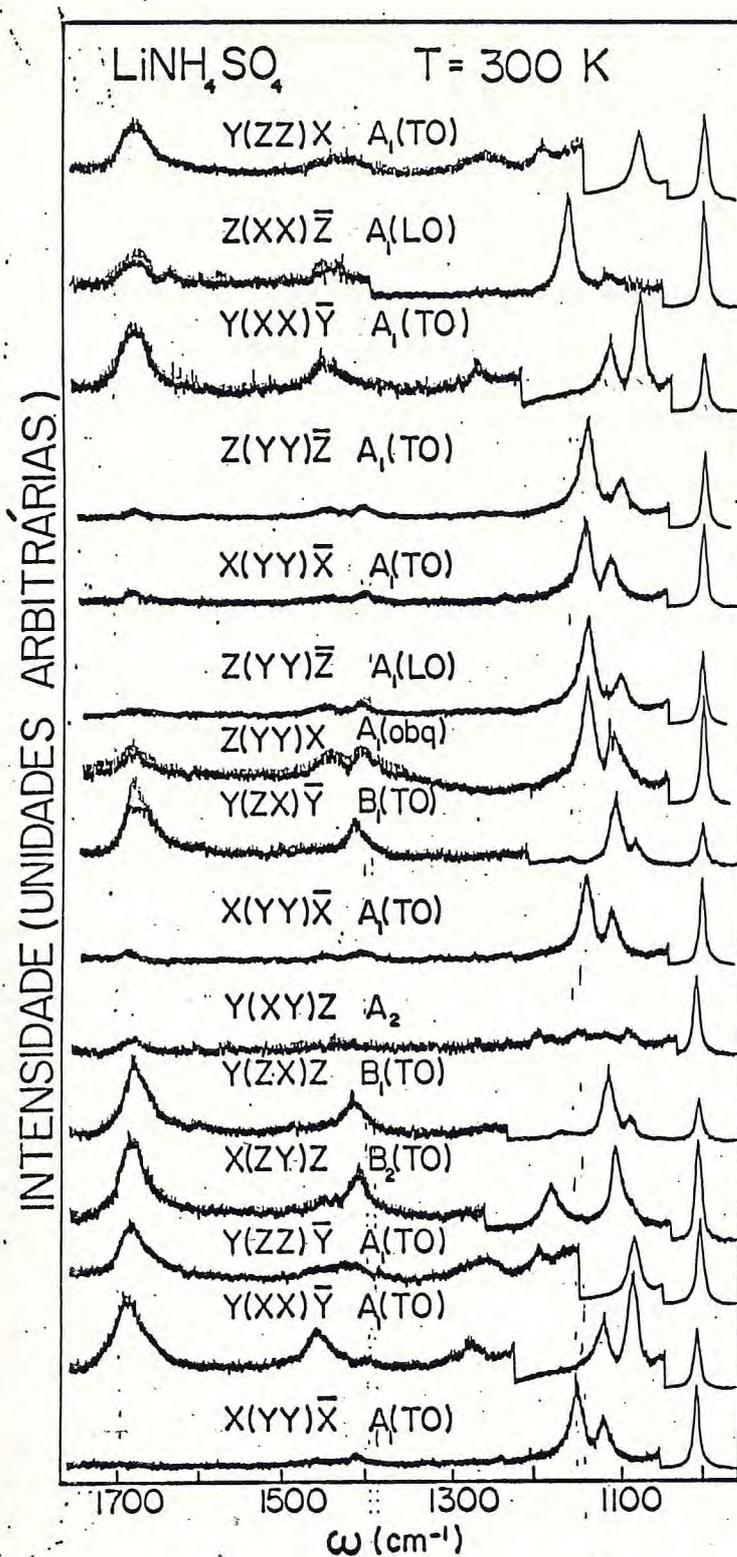


FIGURA 2(b) - Espectros Raman do β -LAS, na temperatura ambiente, em várias geometrias de espalhamento, com todas as polarizações do grupo C_{2v} , para $\omega < 700\text{cm}^{-1}$.

qüências menores que 700cm^{-1} e no intervalo de 950cm^{-1} a 1750cm^{-1} .

Os espectros na região de 3000cm^{-1} a 3500cm^{-1} são apresentados na figura 3, onde se encontram os modos "stretching" ν_1 e ν_3 do íon NH_4^+ .

Observando a figura 2(a) na região de frequência menor que 250cm^{-1} , encontramos nas polarizações totalmente simétrica, xx, yy, zz e nas polarizações cruzadas xz e yz, um forte espalhamento de fundo correspondendo a desordem orientacional dos íons de NH_4^+ , descrito por Poulet e Mathieu¹² e também observado por Torgashev et al¹⁸.

Dos quatorze modos translacionais e rotacionais externos da representação A_1 previstos, observamos treze modos de frequências menores que 420cm^{-1} , que classificamos usando critérios dados por Acharya e Narayanan¹³, e dados na tabela III. Assim os modos de frequências 45cm^{-1} , 74cm^{-1} , 86cm^{-1} , 90cm^{-1} , 100cm^{-1} , 107cm^{-1} , 130cm^{-1} , 139cm^{-1} e 186cm^{-1} , correspondem a modos translacionais externos dos íons SO_4^{--} e NH_4^+ e librações do SO_4^{--} .

Os modos de frequências 195cm^{-1} , 225cm^{-1} e 365cm^{-1} correspondem a modos libracionais dos íons de NH_4^+ e o modo de 416cm^{-1} à translação do tipo Li-0.

Seguindo ainda a classificação da referência (13) e na mesma região de frequência, dos quinze modos previstos para a representação A_2 , observamos somente cinco modos de frequências 114cm^{-1} e 186cm^{-1} , que correspondem aos modos translacionais dos íons SO_4^{--} , ou dos íons NH_4^+ ou as librações dos íons SO_4^{--} .

Os outros três modos de frequência 262cm^{-1} , 306cm^{-1} e 395cm^{-1} , correspondem às librações dos íons de NH_4^+ e a translação do tipo Li-O respectivamente.

Dos quatorze modos previstos para a representação B_1 , somente os modos de frequências 73cm^{-1} , 102cm^{-1} e 405cm^{-1} foram observados, e correspondem a translações dos íons de SO_4^{--} ou NH_4^+ ou librações do SO_4^{--} , e translações do tipo Li-O respectivamente.

Dos quatorze modos B_2 previstos, somente três destes com frequências 53cm^{-1} , 90cm^{-1} e 122cm^{-1} foram observados, correspondendo as translações dos íons de SO_4^{--} ou NH_4^+ ou a librações dos íons de SO_4^{--} .

Dos dois "bendings" do tipo ν_2 do SO_4^{--} previstos para cada representação, observamos na representação A_1 dois com frequências de 457cm^{-1} e 468cm^{-1} . Na representação A_2 somente um de frequência de 474cm^{-1} foi observado.

Na representação B_1 encontramos somente um de frequência de 478cm^{-1} e na representação B_2 , encontramos dois de frequências de 462cm^{-1} e 473cm^{-1} .

Dos três "bendings" do tipo ν_4 do SO_4^{--} , previstos para cada representação, observamos na representação A_1 os modos de frequências 632cm^{-1} , 634cm^{-1} e 646cm^{-1} , na representação A_2 , somente um de frequência de 631cm^{-1} , o mesmo acontecendo com a representação B_1 de frequência de 626cm^{-1} , enquanto que na representação B_2 , encontramos dois de frequências 637cm^{-1} e 643cm^{-1} . Na figura 2(b), encontramos em todas as representações irredutíveis do grupo C_{2v} , um modo bastante in-

tenso e fino, de frequência de 1008cm^{-1} e largura de 10cm^{-1} , que corresponde ao "stretching" ν_1 dos íons SO_4^- previsto para cada representação. Dos três "stretchings" do tipo ν_3 previstos para cada representação encontramos para a representação A_1 os modos de frequências de 1085cm^{-1} , 1115cm^{-1} e 1147cm^{-1} . Além deste encontramos um modo de frequência de 1189cm^{-1} , muito fraco, que deve ser sombra do modo de frequência de 1180cm^{-1} , deslocado por questão de obliquidade.

Na representação A_2 encontramos os três modos ν_3 dos íons SO_4^- previstos com frequências em 1090cm^{-1} , 1145cm^{-1} e 1195cm^{-1} , e na representação B_1 dos três ν_3 previstos, encontramos três modos de frequências de 1088cm^{-1} , 1115cm^{-1} e 1166cm^{-1} e na representação B_2 encontramos somente dois dos três ν_3 previstos de frequências de 1105cm^{-1} e 1180cm^{-1} .

Dos três ν_4 previstos para cada representação irreduzível do grupo C_{2v} , dos íons de NH_4^+ , foram observados três modos com frequências de 1408cm^{-1} , 1440cm^{-1} e 1453cm^{-1} para a representação A_1 , para A_2 somente um muito fraco de frequência em 1440cm^{-1} , um de frequência em 1418cm^{-1} para a representação B_1 e para B_2 somente um de frequência em 1413cm^{-1} .

Dos dois modos ν_2 dos íons NH_4^+ previstos para cada representação encontramos dois de frequências em 1680cm^{-1} e 1685cm^{-1} para a representação A_1 e somente um para cada representação A_2 , B_1 e B_2 com frequências em 1680cm^{-1} , 1678cm^{-1} e 1680cm^{-1} respectivamente.

Como mostrado na figura 3, os "stretchings" ν_1 e ν_3 dos íons de NH_4^+ , são muito largos e na maioria fracos, mis-

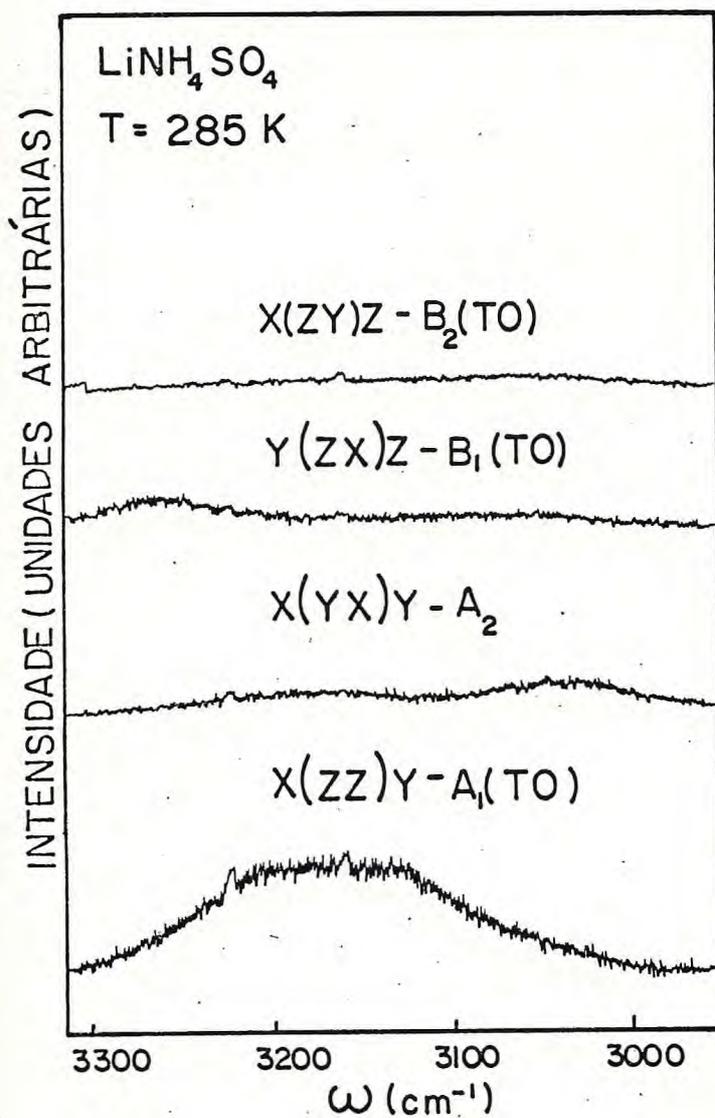


FIGURA 3 - Espectros Raman do β -LAS na temperatura ambiente, na região de frequência dos "stretchings" simétrico e antisimétrico do NH₄.

TABELA III

Os Valores das Freqüências dos Modos Ativos ao Raman das Quatro Representações do Grupo C_{2v} para o β -LAS, e os Valores encontrados por Acharya e Narayanan, no $\bar{p}\bar{0}$ e a classificação dos modos.

$x(zz)y$ $A_1(TO)=c^2$	$x(yy)\bar{x}$ $A_1(TO)=b^2$	$z(vv)\bar{z}$ $A_1(LO)=b^2$	$y(xx)\bar{y}$ $A_1(TO)=a^2$	$z(xx)\bar{z}$ $A_1(LO)=a^2$	$x(yx)y$ $y(xy)z$ $A_2=d^2$	$y(zx)\bar{y}$ $y(zx)z$ $B_1(TO)=e^2$	$x(zy)z$ $B_2(TO)=f^2$	ACHARYA	
								$\bar{p}\bar{0}$	β -LAS
45							53	50	Trans SO_4^{--}
86	74	85	90	90		73			NH_4^+
107			100	100	114	102	90		Rot SO_4^{--}
130	130	135	139	139			122	128	SO_4^{--}
186	195	196			186			183	
225					262			204	Rot
								262	NH_4^+
365	365	365			306			369	
416		416	407	395	405			397	Li-0
								414	
457			457	447			462		$\nu_2 SO_4^{--}$
	468	468	472	472	474	478	473	472	
632			634	640	631	626	637	630	$\nu_4 SO_4^{--}$
646	646	646					643	642	
1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1012	$\nu_1 SO_4^{--}$
1085			1085		1090	1088		1082	
	1115	1115	1115	1120	1145	1105	1105	1104	
								1141	$\nu_3 SO_4^{--}$
1189	1147	1147		1174	1195	1166	1186	1162	
							1413	1186	
	1408	1408						1406	$\nu_4 NH_4^+$
1440	1440	1440	1453	1453	1440	1418		1429	
1680	1685	1685	1685	1685	1680	1678	1680	1670	$\nu_2 NH_4^+$
3127					3040	3084	3087	3020	$\nu_1 NH_4^+$
3184						3215		3190	$\nu_3 NH_4^+$
3220					3220	3264			

turando-se em frequência, tornando-se de difícil resolução.

Dos três modos ν_3 e um modo ν_1 , dos íons de NH_4^+ previstos para cada representação irredutível do β -LAS, podemos ressaltar os modos de 3127cm^{-1} , 3184cm^{-1} e 3220cm^{-1} que correspondem às frequências do modo ν_3 para a representação A_1 , os modos de frequências 3040cm^{-1} e 3220cm^{-1} para representação A_2 correspondendo aos modos ν_1 e ν_3 dos íons de NH_4^+ . Para a representação B_1 , encontramos os modos de 3084cm^{-1} , correspondente ao modo ν_3 da amônia. Na representação B_2 encontramos somente um modo de frequência de 3087cm^{-1} que classificamos como modo ν_1 da amônia.

Na Tabela III, apresentamos os valores das frequências dos modos observados por nós para várias geometrias de espalhamentos, para todas as componentes do tensor Raman, do β -LAS à temperatura ambiente.

Nossos espectros são semelhantes aos observados por Poulet e Mathieu, na região de baixa frequência, e concordam com as medidas por Torgashev et al.,^{18,25} que realizaram estudos de espalhamento Raman no $\beta\text{-LiN}(\text{H}_x\text{D}_{1-x})_4\text{SO}_4$ no intervalo de temperatura 288K a 439K.

Na Tabela IV comparamos nossos resultados no β -LAS, com os resultados medidos por Torgashev et al.²⁵ no $\beta\text{-LiN}(\text{H}_x\text{D}_{1-x})_4\text{SO}_4$.

TABELA IV

Os Valores das Frequências dos Modos do β -LAS e do β -LDAS* a temperatura ambiente, para cada polarização medida na referência (25).

$x(zz)y$	$x(zz)y^*$	$y(xy)z$	$y(xy)z^*$	$y(zx)z$	$y(zx)z^*$	$x(zy)z$	$x(zy)z^*$
45	48					53	
86	96			73	72	-	82
107	108	114	113	102	100	90	
130	124					122	
186	182	186	177	-	142	-	171
225	-	262					
365		306					
416	419	395	395	405	404	462	461
457	456	474	474	478	479	473	471
632	633	631	633	626	627	637	630
646	645					643	640
1008	1007	1008	1007	1008	1008	1008	1008
1085	-	1090	1089	1088			
1189	-	1145	1144	1105	1110	1105	1102
1440	-	1195	1195	1166	1166	1186	1169
1680	1681	1440	1440	1418	1416	1413	-
3127	3133	1680	1680	1678	1682	1680	-
3184	3187	3040	3049	3084	3074	3087	-
3220	-	-	3160	3215	-		
		3220	3243	3264	3251		

Nossos resultados estão em perfeito acordo aos resultados de Torgashev et al, principalmente na região dos modos internos do SO_4^{2-} e na região das translações Li-O.

As discrepâncias que acontecem estão na região de baixa frequência onde existem modos libracionais e translacionais externos da amônia, que nas medidas de Torgashev et al²⁵, estes valores mudam em virtude da presença do deutério no β -LDAS.

Nossos resultados, mostram pela primeira vez a classificação dos modos vibracionais de β -LAS nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} , e os valores das frequências destes modos para cada representação. São dados ainda os valores das frequências dos modos transversos e longitudinais óticos, onde podemos observar que na maioria dos modos, as frequências dos modos longitudinais são praticamente iguais a dos modos transversais, a não ser pelo modo de frequência de 1174 cm^{-1} da representação A_1 (LO) visto no espectro $z(xx)\bar{z}$, figura 2(b).

CAPÍTULO IV

A TRANSIÇÃO DE 284K E A FASE III DO β -LAS

Neste capítulo apresentamos e discutimos parte dos resultados de nossas medidas no β -LAS, de constante dielétrica e espalhamento Raman polarizado em função da temperatura, no intervalo de 300K a 15K tanto no resfriamento como no aquecimento.

A parte apresentada e discutida neste capítulo limita-se ao intervalo de temperatura de 330K a 220K nas medidas de constante dielétrica, e para o espalhamento Raman polarizado, limitamo-nos a um estreito intervalo de temperatura de 300K a 270K, intervalo este, em que se encontra a temperatura de transição da fase II, para a fase III, o que acontece a 284K.

Nossa finalidade é resolver as ambigüidades existentes quanto ao caráter polar - não - polar da fase III, e classificar pela primeira vez, as frequências dos modos ativos ao Raman, segundo as representações irredutíveis do grupo pontual, pertencente ao grupo espacial no qual o β -LAS cristaliza-se abaixo de 284K.

Apresentamos primeiro os resultados de constante dielétrica em função da temperatura, e em seguida, os resultados dos espectros Raman polarizados, em função da temperatura, juntamente com uma análise de simetria, e nossas conclusões a respeito do grupo espacial e volume da célula unitária -

ria.

As medidas da constante dielétrica $\epsilon(c)$, foram feitas em função da temperatura, tanto no sentido decrescente como no sentido crescente da temperatura, para vários valores da frequência desde 500 Hz até 100KHz.

Na figura 1, mostramos os valores da constante dielétrica $\epsilon(c)$, para o β -LAS em função da temperatura, no intervalo de 300K a 230K, resfriando-se ou aquecendo-se a amostra para uma frequência de $\nu = 1\text{KHz}$.

Nesta figura, observamos uma descontinuidade abrupta na constante dielétrica $\epsilon(c)$, a uma temperatura de 284K no resfriamento e 287K no aquecimento. Esta pequena variação na temperatura em que acontece a mudança na constante dielétrica é devido ao aprisionamento de domínios ferroelásticos na transição de fase, provocados pelos contatos ôhmicos dos eletrodos com a amostra, feitos de tintura de prata, conforme descrito anteriormente.

Esta mudança abrupta no valor da constante dielétrica $\epsilon(c)$, que acontece a 284K, mostra que esta transição de fase é de primeira ordem, e reversível, e nossas medidas estão em perfeito acordo com as medidas de referências (4), (5) e (14).

Descontinuidades semelhantes são observadas nos valores da constante dielétrica $\epsilon'(c)$, e na perda dielétrica $\epsilon''(c)$, a uma temperatura de 284K para os valores da frequência de 5KHz e 10KHz, conforme figuras 2 e 3. Resultados na medida da perda dielétrica $\epsilon''(c)$, descritos por Gerbaux et al¹⁴, e os nossos estão em perfeita concordância para esta re

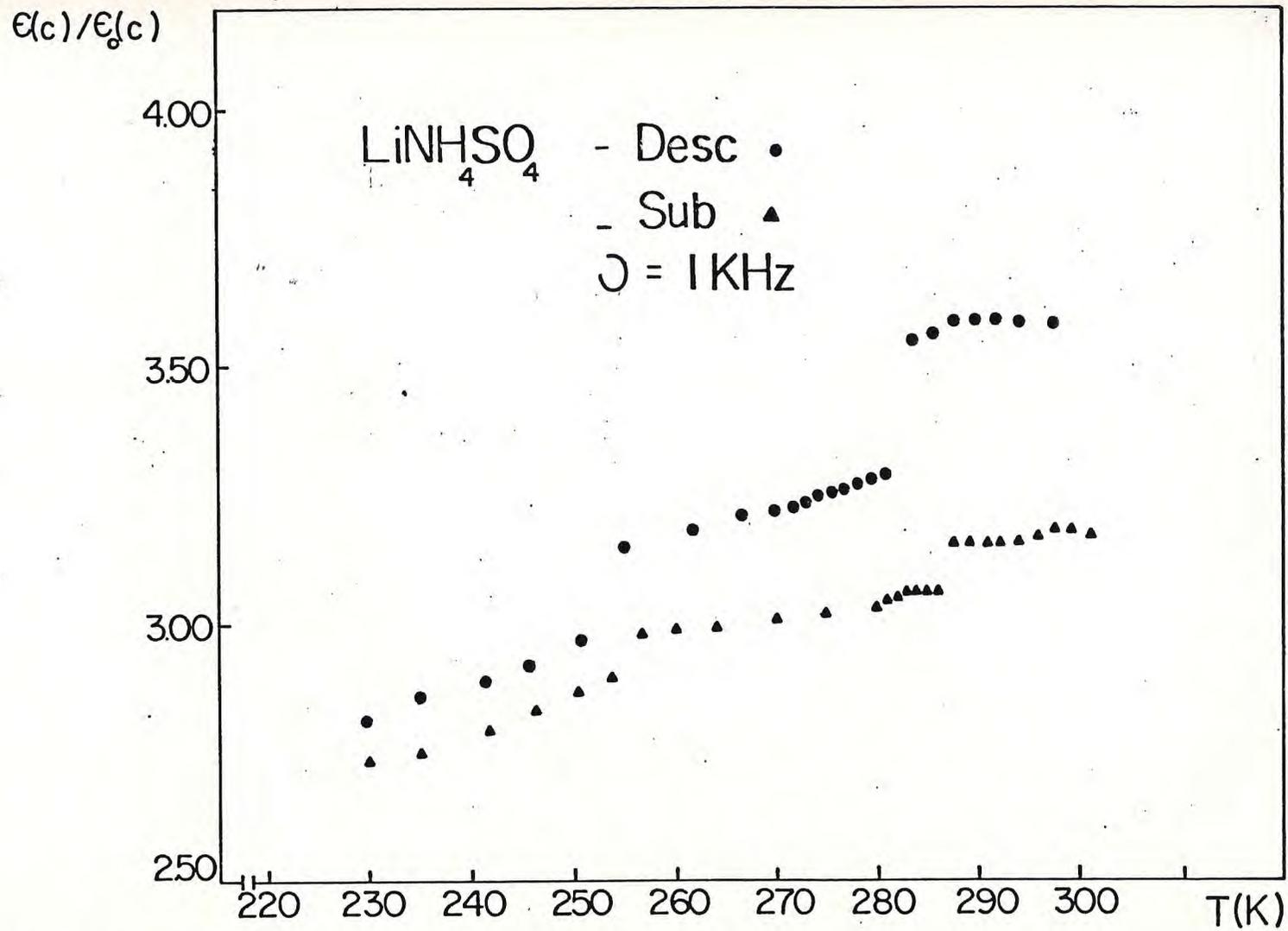


FIGURA 1 - Valores da constante dielétrica para o β -LAS, resfriando-se e aquecendo a amostra.

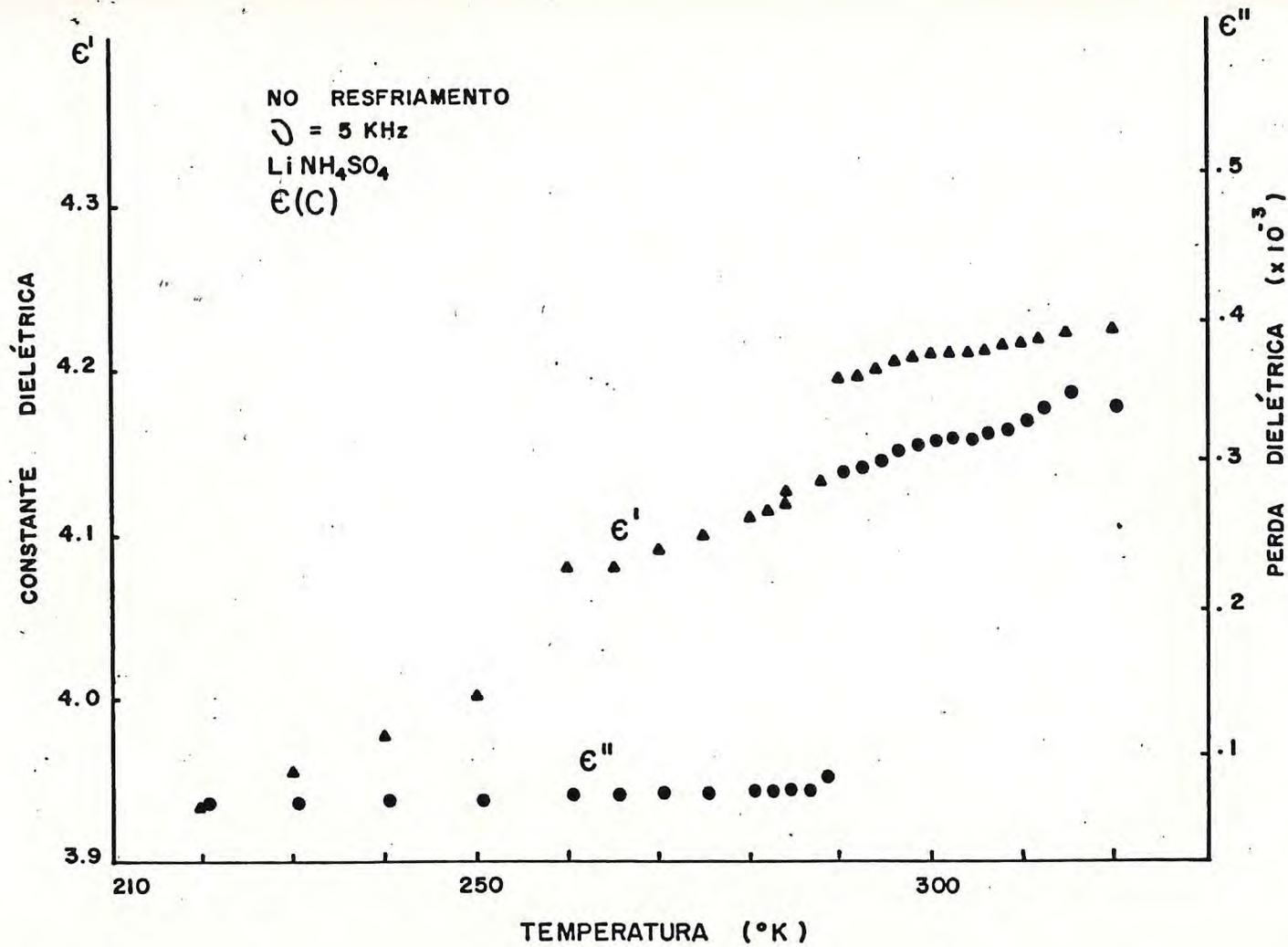


FIGURA 2 - Valores da constante dielétrica e perda dielétrica para o β -LAS, uma frequência de 5 KHz.

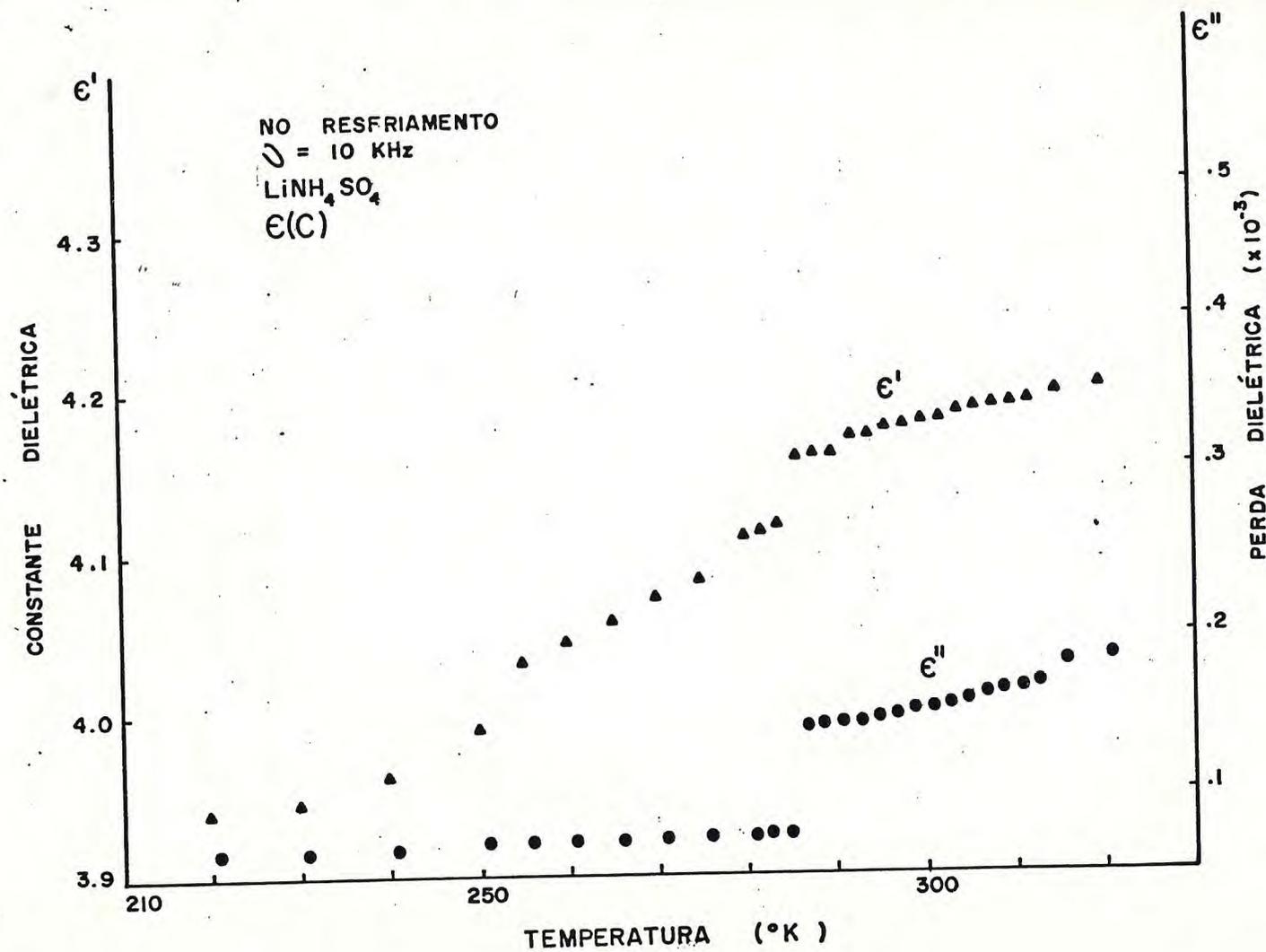


FIGURA 3 - Valores da constante dielétrica e perda dielétrica para o β -LAS, numa frequência de 10KHz.

gião de temperatura.

Com a finalidade de estudar a natureza da transição de fase em 284K experimentada pelo β -LAS, medimos os espectros Raman polarizados em várias geometrias de espalhamento, em função da temperatura no intervalo descrito acima. As medidas foram realizadas tanto resfriando quanto aquecendo as amostras.

Nenhuma histerese foi observada e encontramos sempre a temperatura de 284K como sendo a temperatura de transição de fase, quer no resfriamento quanto no aquecimento. Apresentamos nas figuras 4, 5 e 6 os resultados da dependência dos espectros Raman polarizados em função da temperatura, para região de baixa frequência ($\omega < 200\text{cm}^{-1}$), para os modos $y(zz)x \rightarrow A_1(T)$, $y(zx)z \rightarrow B_1(T_0)$ e $x(zy)z \rightarrow B_2(T_0)$ respectivamente, na fase II ou seja $T > 284\text{K}$.

Como podemos observar na figura 4, abaixo de 284 nenhuma linha nova aparece no espectro da polarização zz existindo somente uma diminuição da intensidade dos modos nesta região de frequência.

Na figura 5, abaixo de 284K surgem dois modos novos de frequências 34cm^{-1} e 87cm^{-1} bastante intensos e finos, e na figura 6, além do aparecimento de um modo intenso e fino de frequência de 33cm^{-1} surgem modos fracos e largos de frequências 72cm^{-1} , 111cm^{-1} e 152cm^{-1} , montados em um forte "background". Como podemos observar nas figuras 5 e 6, o surgimento abrupto de novas linhas, nos espectros das polarizações xz e yz , caracterizam a transição como de primeira ordem, e o fato da transição acontecer sempre para o mesmo valor de temperatura reproduzindo os mesmos espectros,

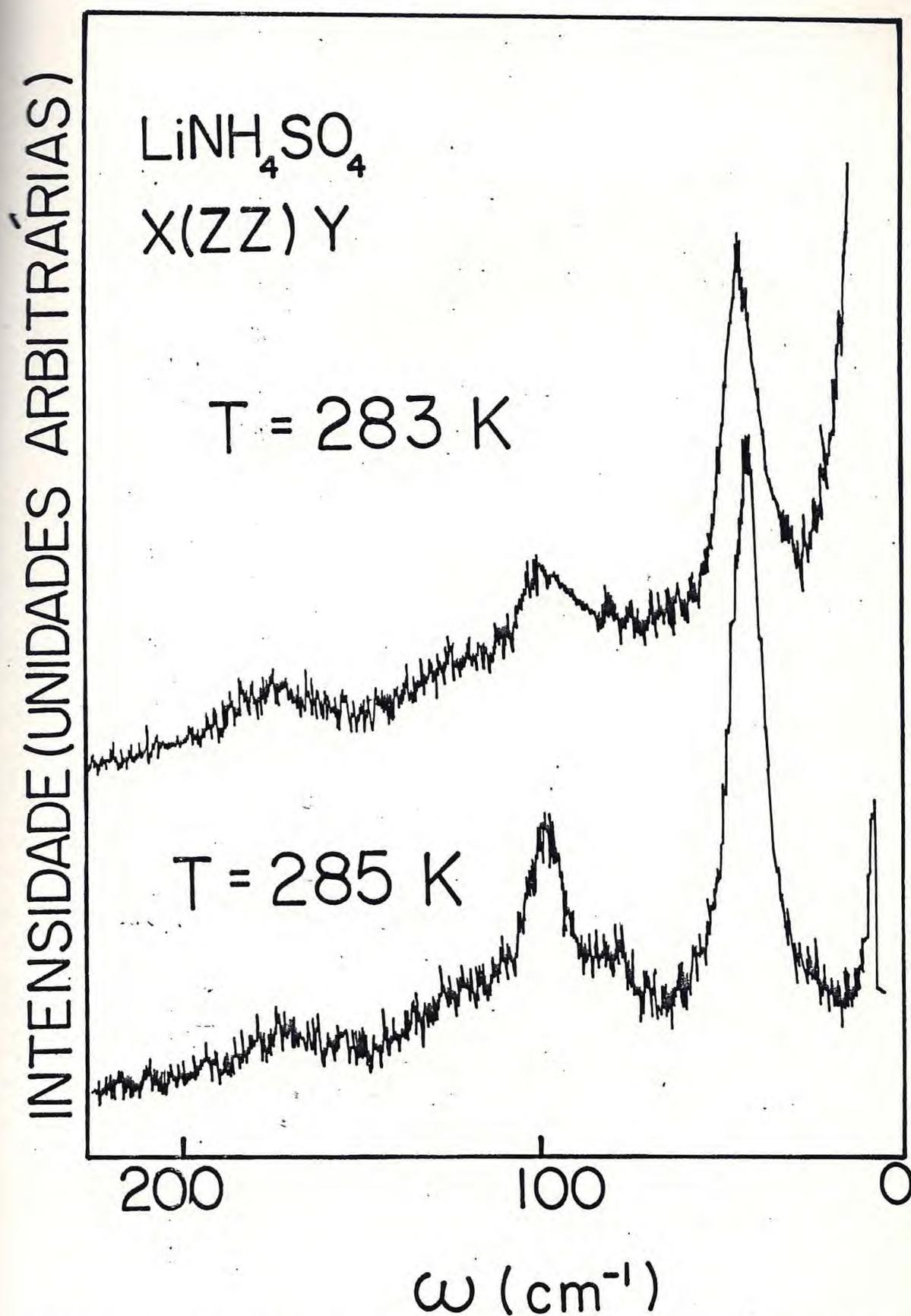


FIGURA 4 - Espectros Raman do β -LAS na polarização zz , antes e depois da transição de 284K, na região de frequência $\omega < 200\text{cm}^{-1}$.

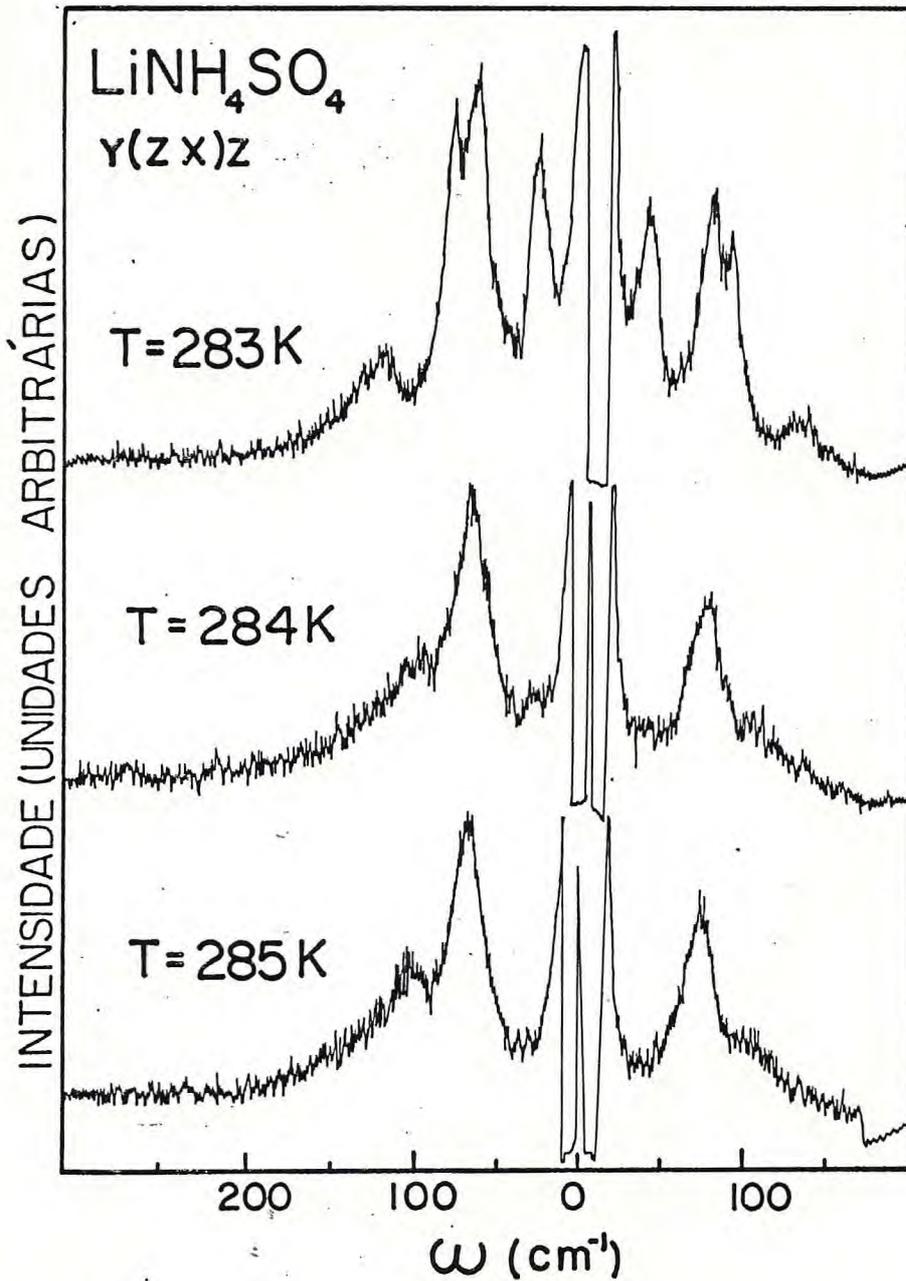


FIGURA 5 - Espectros Raman do β -LAS na polarização zx , antes e depois da transição de 284K , na região de frequência $\omega < 200\text{cm}^{-1}$.

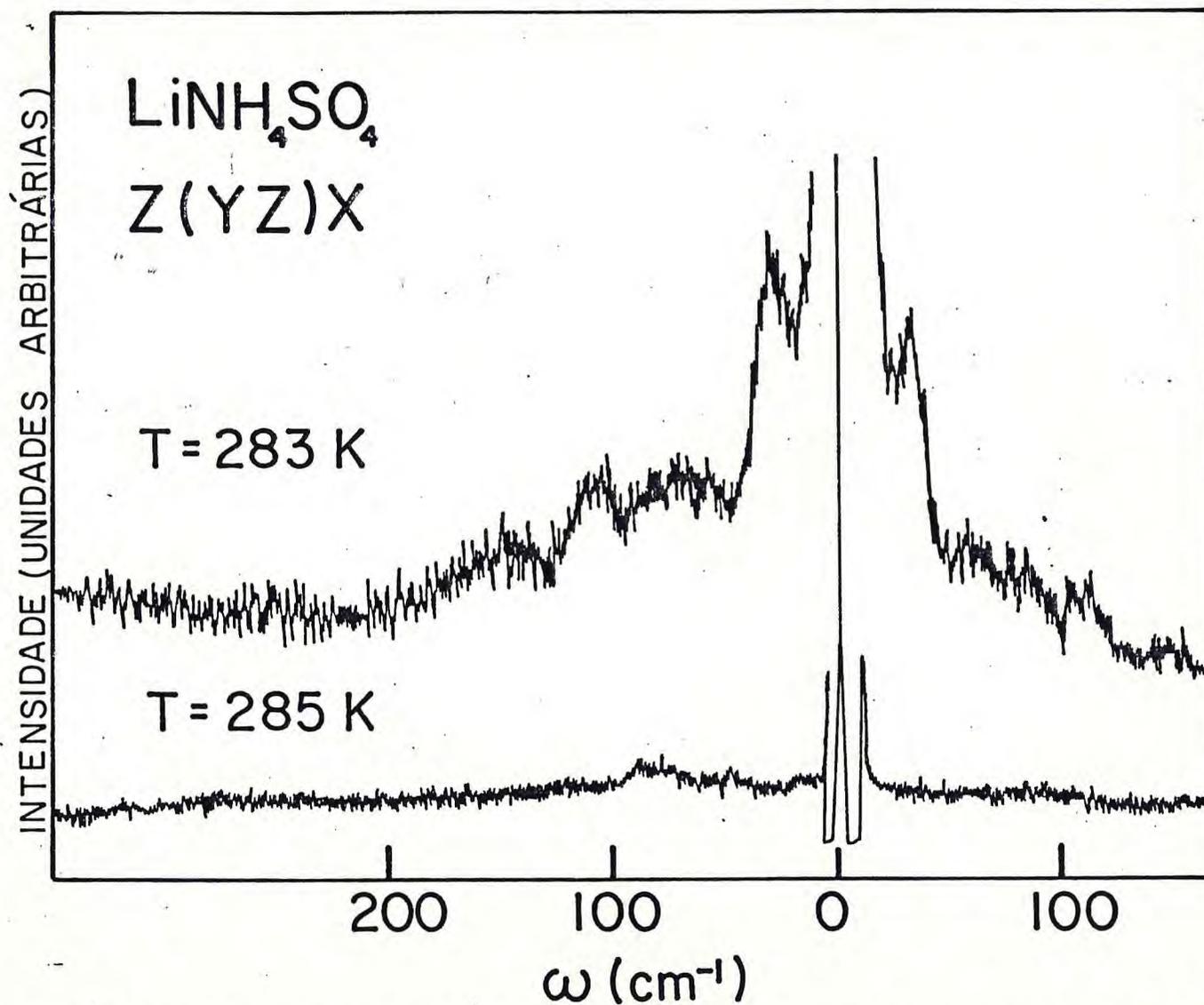


FIGURA 6 - Espectros Raman do β -LAS na polarização yz, antes e depois da transição de 284K, na região de frequência $\omega < 200\text{cm}^{-1}$.

em qualquer que seja o sentido da variação da temperatura, nós podemos concluir que não existe histerese e que a transição é reversível.

Não observamos nenhuma linha nova nos espectros da polarização xy com frequência menor que 50cm^{-1} e um aumento do espalhamento Rayleigh até temperatura de 270K , e nenhuma mudança apreciável nesta região de frequência. Nos espectros concordam muito bem com os espectros medidos por Torgashev et al^{18,25} e por Poulet e Mathieu¹².

Na figura 7(a) e 7(b), mostramos os espectros Raman polarizados para cada componente do tensor Raman do grupo C_{2v} , $y(zz)x$, $x(yy)z$, $y(xx)z$, $y(xy)z$, $x(zy)z$ e $y(zx)z$, às temperaturas de 285K e 283K ou seja, os espectros Raman polarizados na fase II e na fase III. Nenhuma mudança apreciável a não ser as descritas acima, na região de baixa frequência, e o surgimento de um modo de frequência de 1194cm^{-1} na geometria de espalhamento $y(xx)z$, que antes da transição era um modo longitudinal da representação $z(xx)\bar{z}$. Para todas as polarizações medidas tanto antes como depois da transição, o modo de frequência 1008cm^{-1} , correspondendo ao "stretching" simétrico ν_1 do íon SO_4 tem largura de 10cm^{-1} é muito intenso e totalmente simétrico em sua forma excluindo qualquer possibilidade da existência de duas linhas para valores muito próximo de 1008cm^{-1} para a temperatura entre 283K e 260K . Para esclarecer o caráter polar ou não polar da fase III, realizamos um estudo de modos polares, através de espalhamento Raman polarizado a uma temperatura de 280K nas diversas geometrias de espalhamento.

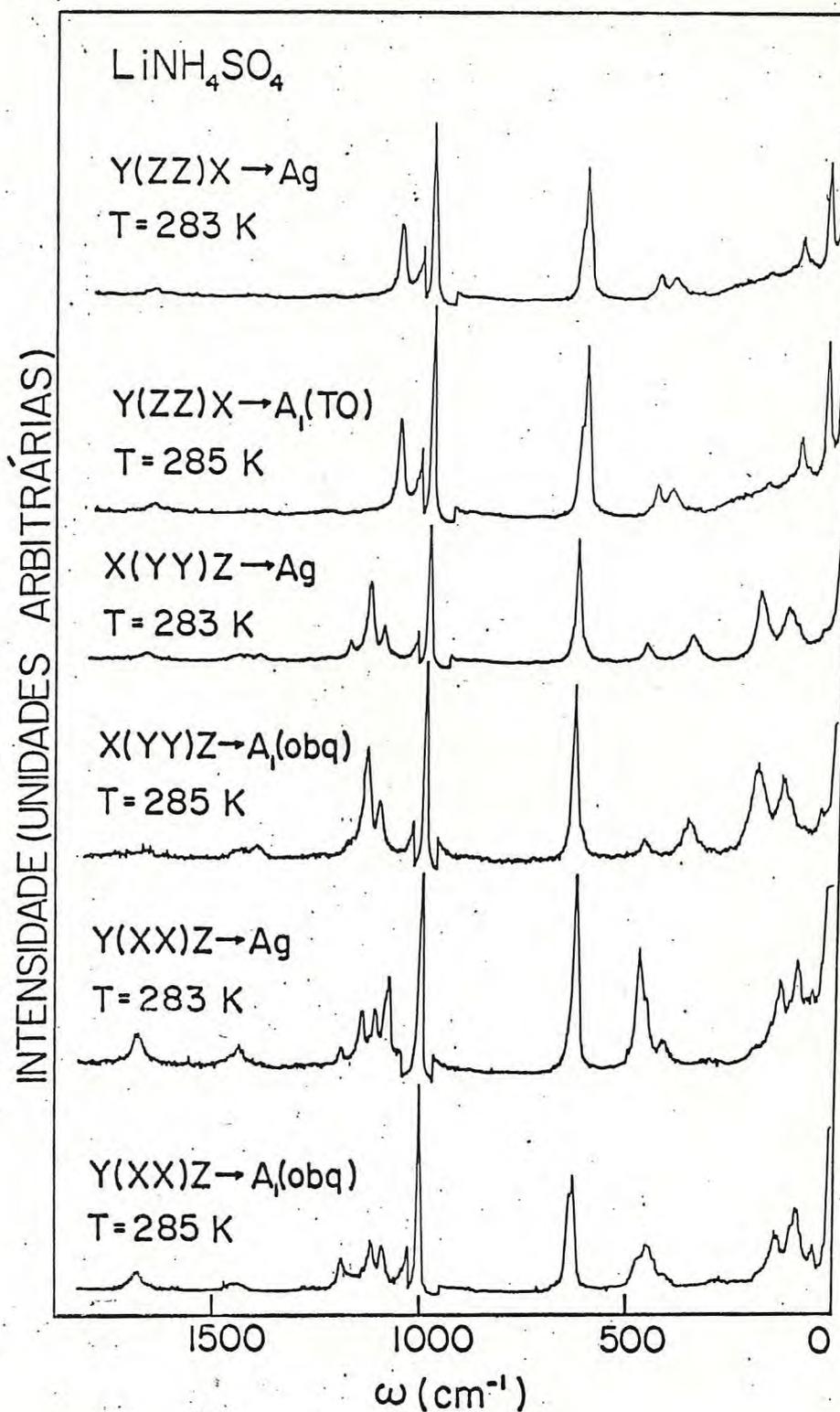


FIGURA 7(a) - Espectros Raman do β -LAS na polarizações zz, yy e xx, antes e depois da transição de 284K.

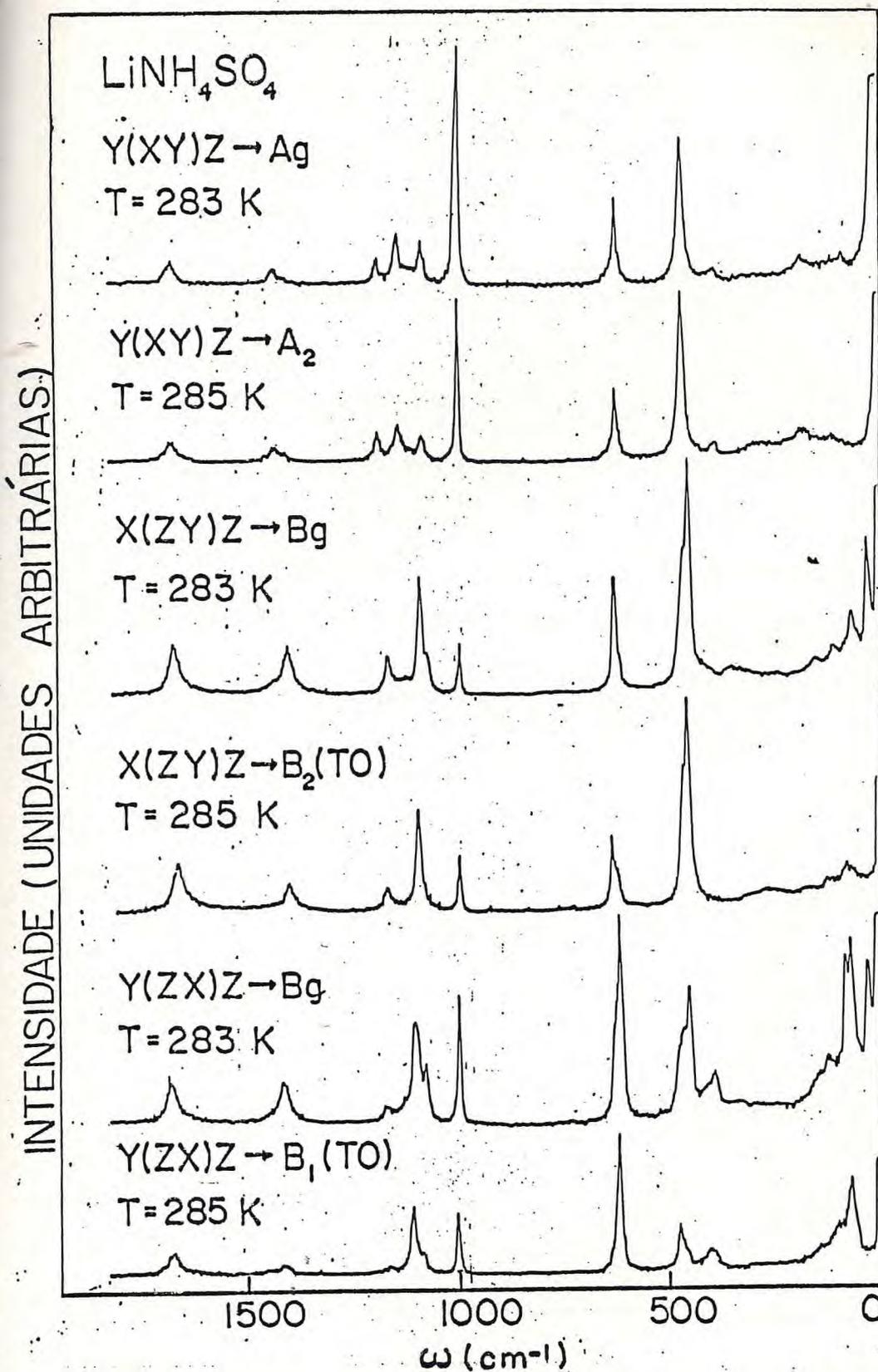


FIGURA 7(b) - Espectros Raman do β -LAS nas polarizações xy, zy e zx antes e depois da transição de 284K.

Em outro espalhamento foram medidas as seguintes polarizações para as geometrias: $x(zz)y$, $x(yy)z$, $y(xx)z$, $x(yx)y$, $x(yx)z$, $y(xy)z$, $x(zx)z$, $y(xz)x$, $y(zx)z$, $x(zy)z$, $x(yz)y$ e $y(zy)z$; em espalhamento para trás (back scattering) foram medidas: $x(zz)\bar{x}$, $x(yy)\bar{x}$, $x(yz)\bar{x}$, $y(zz)\bar{y}$, $y(xx)\bar{y}$, $y(xz)\bar{y}$, $z(xx)\bar{z}$, $z(yy)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$.

O estudo das freqüências para cada polarização em várias geometrias de espalhamento é capaz de mostrar se a fase III é centro simétrica ou não. Para tanto basta que as freqüências dos modos para geometrias distintas de espalhamento, para uma mesma polarização sejam iguais ou não, dentro da resolução com que realizamos a experiência. Nossa resolução em todas as experiências realizadas neste estudo foi menor que 2.0cm^{-1} . Mostramos na tabela I(a) e I(b), os valores medidos das freqüências dos modos para cada polarização, para todas as geometrias de espalhamento permitidas à temperatura de 280K.

Encontramos ainda nestas tabelas as classificações dos modos dados por Acharya e Narayanan¹³.

Analisando os valores das freqüências medidas para modos de cada polarização, nas diversas geometrias permitidas, observamos que a variação na freqüência é no máximo de 3cm^{-1} , e que na maioria dos valores são iguais ou variam de 1cm^{-1} para as várias geometrias de cada polarização. Nas polarizações totalmente simétricas encontramos oito modos na região de translação do SO_4 e do NH_4 e rotação do SO_4 , três na região de rotação do NH_4 , um na região de translação do tipo Li-0, dois "bending" do tipo ν_2 do SO_4 , dois "bending" do tipo ν_4

do SO_4 , um stretching do tipo ν_1 do SO_4 e quatro stretching do tipo ν_3 do SO_4 e três bending do tipo ν_4 do NH_4 e um bending do tipo ν_2 do NH_4 , totalizando nesta região espectral, doze modos translacionais e libracionais externos, nove modos internos do SO_4 e quatro modos internos do NH_4 . Para a polarização xy, encontramos dois modos na região de translação do SO_4 e do NH_4 e rotação do SO_4 , um na região de rotação do NH_4 um do tipo Li-0, um do tipo ν_2 do SO_4 , dois do tipo ν_1 do SO_4 , quatro do tipo ν_3 do SO_4 , um do tipo ν_4 do NH_4 e um do tipo ν_2 do NH_4 totalizando, quatro modos translacionais e libracionais externos, oito modos internos do SO_4 e dois modos internos do NH_4 . Na polarização zy encontramos quatro modos na região de translação do SO_4 e do NH_4 e rotação do SO_4 , um na região da rotação do NH_4 , um do tipo Li-0, e dois do tipo ν_2 do SO_4 , três do tipo ν_4 do SO_4 , um do tipo ν_1 do SO_4 , três do tipo ν_3 do SO_4 , um do tipo ν_4 do NH_4 e um do tipo ν_3 do NH_4 , totalizando cinco modos translacionais e libracionais externos, oito internos do SO_4 e dois internos do NH_4 . Na polarização xz, encontramos quatro modos na região de translação do SO_4 e do NH_4 e rotação do SO_4 , um do tipo Li-0, dois do tipo ν_2 do SO_4 , dois do tipo ν_4 do SO_4 , um tipo ν_1 do SO_4 , três do tipo ν_3 do SO_4 , um do tipo ν_4 do NH_4 e um do tipo ν_2 do NH_4 , totalizando cinco modos translacionais e libracionais externos, oito internos do SO_4 e dois internos do NH_4 . Assim temos na polarização, totalmente simétrica, vinte e cinco modos, e nas polarizações cruzadas temos quatorze e quinze modos.

TABELA I(a) - Os Valores medidos das freqüências dos modos para a temperatura de 280K, para cada polarização, para cada geometria de espalhamento permitida.

$y(xx)z$	$z(xx)\bar{z}$	$y(xx)\bar{y}$	$x(yy)z$	$z(yy)\bar{z}$	$x(yy)\bar{x}$	$x(zz)y$	$y(zz)\bar{y}$	$x(zz)\bar{x}$	$x(yx)z$	$y(xy)z$	$x(yx)y$	$z(yx)\bar{z}$	ACHARYA
59	-	-	47	-	-	44	-	-	-	-	-	-	T(SO ₄)
95	95	96	-	-	-	107	-	-	-	92	92	-	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	119	118	120	119	R(SO ₄)
132	131	132	132	131	131	135	-	-	-	-	-	-	
-	-	-	-	-	-	186	185	186	-	-	-	-	T(NH ₄)
199	-	-	202	202	202	-	-	-	200	199	199	199	R(NH ₄)
-	-	-	367	367	368	-	-	-	-	-	-	-	R(NH ₄)
418	418	418	-	-	-	417	418	419	396	397	396	397	Li-0
462	462	462	-	-	-	461	460	460	-	-	-	-	ν_2 (SO ₄)
477	476	476	477	477	477	-	-	-	476	476	476	477	ν_2 (SO ₄)
633	632	633	-	-	-	632	632	632	631	631	631	631	ν_4 (SO ₄)
-	-	-	647	646	646	646	645	645	646	646	646	647	ν_4 (SO ₄)
1008	1008	1007	1008	1007	1007	1008	1008	1008	1007	1008	1008	1008	ν_1 (SO ₄)
1084	1084	1084	-	-	-	1084	1084	1083	1083	1083	1084	1084	ν_3 (SO ₄)
1116	1115	1115	1115	1116	1116	-	-	-	1115	-	-	-	ν_3 (SO ₄)
1149	1148	1149	1150	1149	1150	-	-	-	1149	1149	1150	1149	ν_3 (SO ₄)
1194	-	-	1194	-	-	-	-	-	1194	1194	1194	1195	ν_3 (SO ₄)
-	-	-	1415	1416	1416	-	-	-	-	-	-	-	ν_4 (SO ₄)
1442	1442	1442	-	-	-	-	-	-	1442	1442	1442	1442	ν_4 (SO ₄)
-	-	-	1470	1470	1470	-	-	-	-	-	-	-	ν_4 (SO ₄)
1690	1690	1690	1689	1688	1690	1690	1689	1689	1679	1680	1680	1680	ν_2 (SO ₄)

TABELA I(b) - Os Valores Medidos das Frequências dos modos para a temperatura de 280K, para cada polarização, para cada geometria de espalhamento permitida.

$x(zy)z$	$y(zy)z$	$x(zy)\bar{x}$	$x(yz)y$	$x(zx)z$	$y(zx)z$	$x(zx)z$	$y(xz)\bar{y}$	ACHARYA
33	33	-	33	34	34	33	-	T(SO ₄)
72	72	72	72	72	72	73	72	
-	-	-	-	87	86	86	86	R(SO ₄)
111	110	111	110	-	-	-	-	
-	-	-	-	128	129	128	128	T(NH ₄)
152	152	-	151	-	-	-	-	
354	353	-	-	-	-	-	-	R(NH ₄)
-	-	-	-	400	401	401	401	Li-0
461	461	-	460	460	461	461	-	ν_2 (SO ₄)
474	474	475	474	475	475	475	475	ν_2 (SO ₄)
624	625	624	625	624	624	625	624	ν_4 (SO ₄)
-	-	-	-	630	631	-	631	ν_4 (SO ₄)
639	639	-	640	-	-	-	-	ν_4 (SO ₄)
1008	1008	1008	1007	1008	1008	1008	1008	ν_1 (SO ₄)
1088	1088	1087	1089	1088	1087	1087	1086	ν_3 (SO ₄)
1110	1111	1110	1110	1111	1110	1111	1111	ν_3 (SO ₄)
1179	1179	-	1178	-	1180	1180	1180	ν_3 (SO ₄)
1416	1416	1416	1416	-	-	-	-	ν_4 (NH ₄)
-	-	-	-	1424	1424	1424	1423	ν_4 (NH ₄)
1687	1686	1686	1687	1687	1687	1686	1686	ν_2 (NH ₄)

Observando os modos internos do SO_4 , verificamos que os valores das frequências destes modos para cada tipo de vibração do SO_4 , são os mesmos ou se completam nas polarizações simétricas e xy, o mesmo acontecendo com xz e yz.

Mostramos nas figuras 8 e 9, duas polarizações medidas em diversas geometrias para o β -LAS à temperatura de 280K, onde podemos observar mudanças nas intensidades dos modos com a geometria para um mesmo valor da frequência.

Como não há dúvida com respeito ao sítio de simetria $C_1(4)$ ocupado por cada íon, sabemos que cada íon do SO_4 ou do NH_4 contribuem com $1\nu_1$, $2\nu_2$, $3\nu_3$ e $3\nu_4$, para cada representação irredutível unidimensional de qualquer grupo pontual. Por outro lado os mesmos valores das frequências de cada modo de uma dada polarização, para as diversas geometrias permitidas, nos leva a um grupo centro simétrico para a estrutura monoclinica do β -LAS, a temperatura abaixo de 284K e portanto, a fase III é não polar.

Os trabalhos de espalhamento de raio-x das referências (8) e (9), afirmam que o grupo espacial desta fase do β -LAS é C_{2h}^5 o que achamos ser bastante provável. Para tanto faremos uma análise de simetria como descrita no capítulo III para o grupo C_{2h} e uma análise de correlação para o mesmo grupo. Estas análises são apresentadas nas tabelas II e III respectivamente.

Da análise de simetria do grupo pontual C_{2h} , com quatro íons por sítio $C_1(4)$, concluímos que 132 modos normais de vibração do β -LAS estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2h} da seguinte forma:

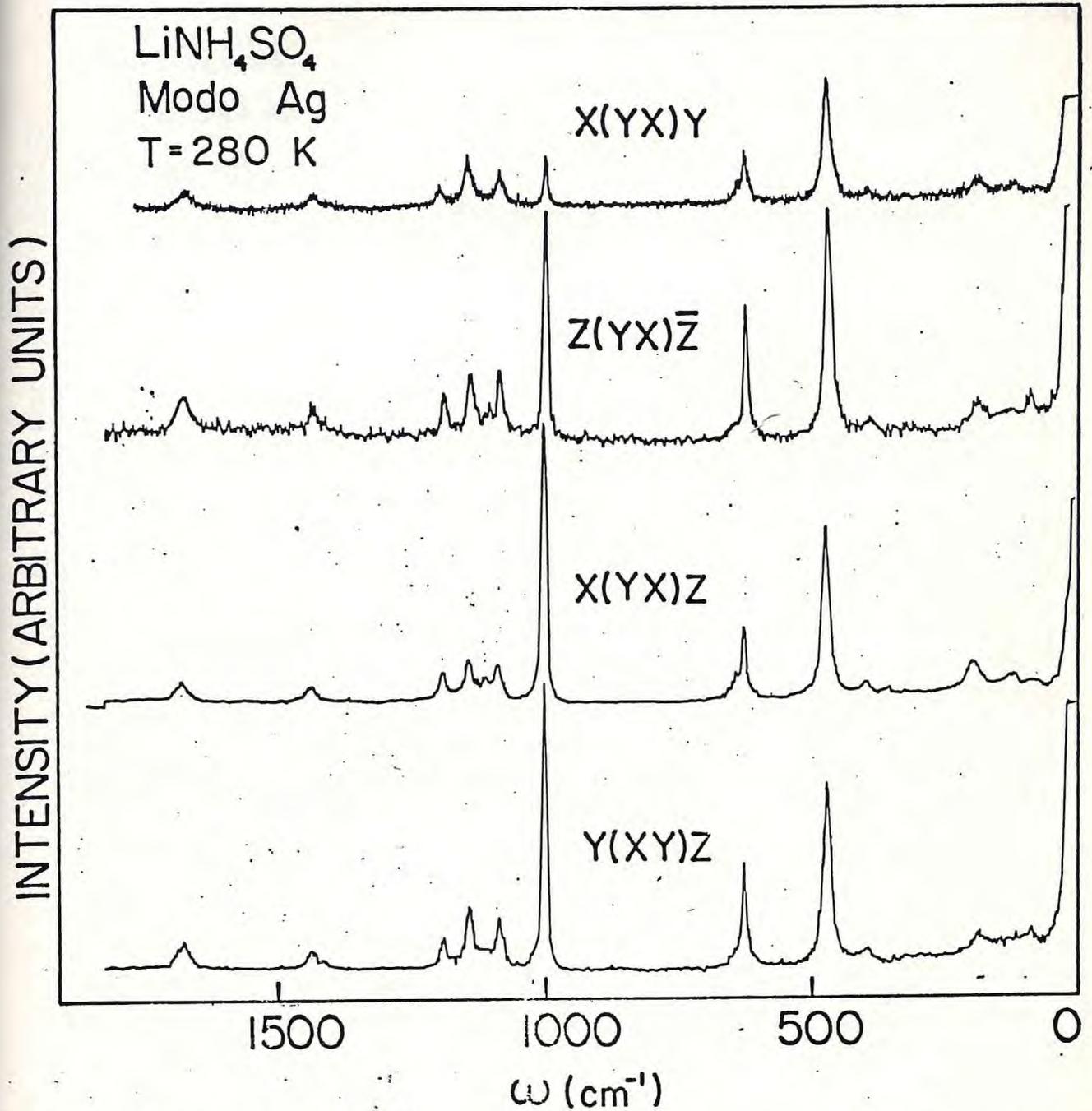


FIGURA 8 - Espectros Raman do β -LAS na polarização Ag, em diversas geometrias de espalhamento, na temperatura $T=280\text{K}$.

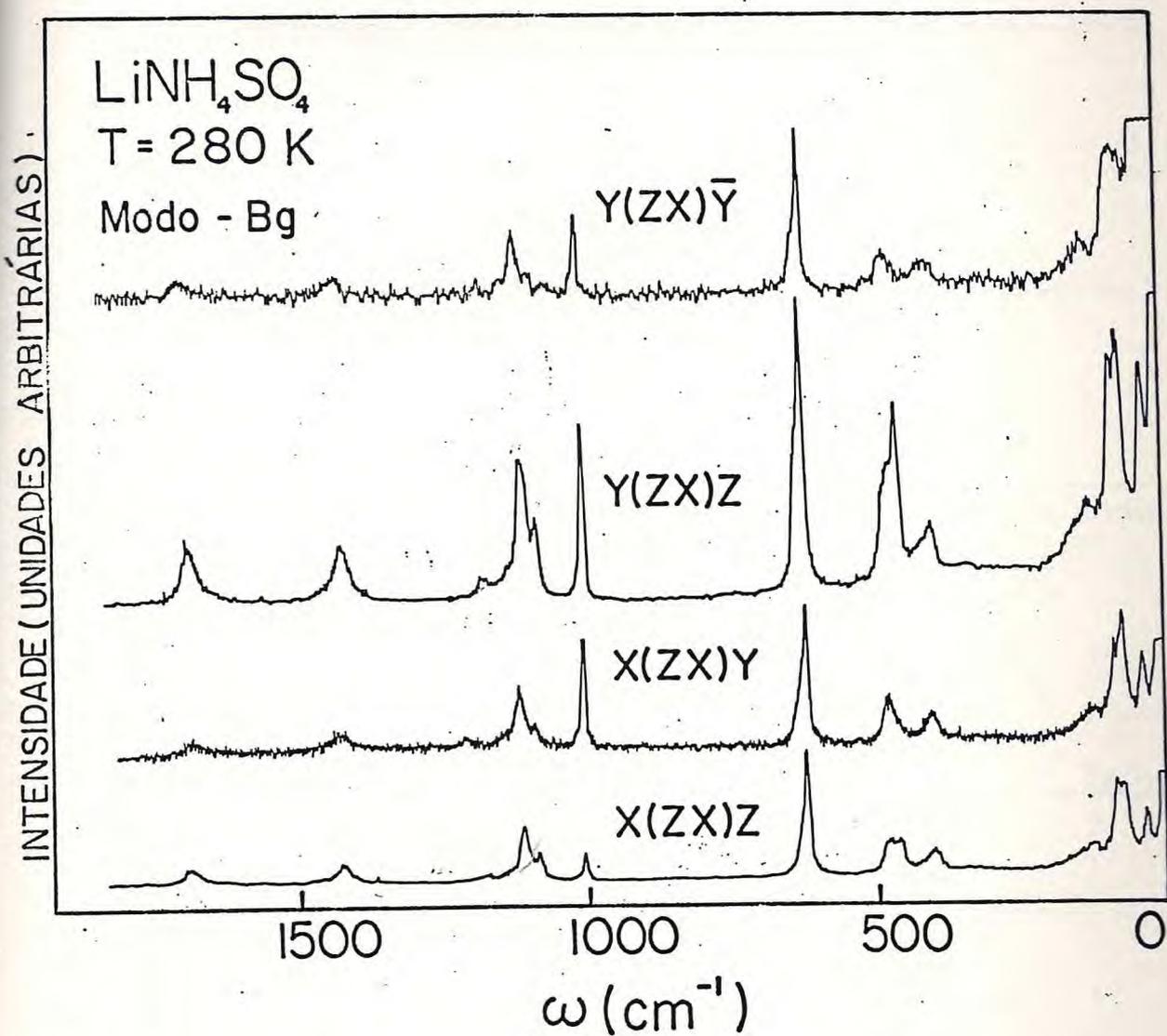


FIGURA 9 - Espectros Raman do β -LAS na polarização B_g , em diversas geometrias de espalhamento, na temperatura de 280K.

$$\tau_{LAS} = 33(Ag + Bg) + 32 Au + 31 Bu$$

$$\tau_{AC} = 1Au + 2Bu$$

TABELA II

Tabela de Caracteres do grupo C_{2h} e a análise vibracional do β -LAS e o tensor Raman para o grupo C_{2h} .

C_{2h}	E	C_2^2	i	τ_h	ni	T	T'	R'	n'i	Raman	Infraverme lho.
Ag	1	1	1	1	33	0	9	6	18	xy, x^2, y^2, z^2	-
Au	1	1	-1	-1	33	1	8	6	18	-	Tz
Bg	1	-1	1	-1	33	0	9	6	18	xz, yz	-
Bu	1	-1	-1	1	33	2	7	6	18	-	Tx, Ty

ϕ_G	0	180	180	0							
$\overline{\omega}_G$	44	0	0	0							
$\omega(S)$	12	0	0	0							
$\omega_G(S-P)$	8	0	0	0							
$\chi(T)$	3	-1	-3	1							
$\chi(ni)$	132	0	0	0							
$\chi(T')$	33	1	3	-1							
$\chi(R')$	24	0	0	0							

Ag =	$\begin{pmatrix} a & d & o \\ d & b & o \\ o & o & c \end{pmatrix}$
Bg =	$\begin{pmatrix} o & o & e \\ o & o & f \\ e & f & o \end{pmatrix}$

TABELA III

Carta de Correlação do β -LAS para o Grupo C_{2h}

Simetria dos íons SO_4 e NH_4^+ isolados	Sítio de Simetria dos íons SO_4^{--} , NH_4^+ e Li^+	Simetria do grupo fator do β -LAS	nº de modos da espécie no grupo fator.	
Z.n	Td	C_1	C_{2h}	a_ζ
4	$A(\nu_1)$	A	$Ag(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 3R, 3T)$	15
4	A_2		$Au(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 3R, 3T)$	15
4	$E(\nu_2)$		$Bg(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 3R, 3T)$	15
4	$F_1(R)$		$Bu(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 3R, 3T)$	15
4	$F_2(\nu_3, \nu_4, T)$			

Mostramos na figura 10 os espectros das representações A_g e B_g , para cada componente do tensor Raman do Grupo C_{2h} .

Dos 33 modos ativos ao Raman de cada representação irredutível no grupo C_{2h} , A_g e B_g temos que, dezoito são modos internos do SO_4 e NH_4 , seis são rotação do SO_4 e NH_4 , e nove são translacionais externos. Dos nove modos internos de cada íon SO_4 ou NH_4 um é do tipo ν_1 , dois são do tipo ν_2 , três são do tipo ν_3 e três do tipo ν_4 .

Então temos quinze modos translacionais e libracionais' externos ativos ao Raman para a representação A_g e B_g respectivamente.

Então podemos concluir que o grupo espacial do β -LAS na fase III é C_{2h}^5 (v), com quatro moléculas por célula unitária.

Não acreditamos na proposta de Kruglik et al⁸ e T. Simonson et al⁹ e Torgashev et al^{18,25} para o dobramento do volume da célula unitária, pois as medidas foram realizadas a uma temperatura de 213K e 100K respectivamente. Além disto o dobramento da célula unitária acarretaria em trinta modos translacionais e libracionais externos, dois do tipo ν_1 , quatro do tipo ν_2 , seis do tipo ν_3 e seis do tipo ν_4 para os modos internos do SO_4 e NH_4 . Nossa proposta para o grupo da fase III do β -LAS é C_{2h}^5 (v) em concordância com as referências (8), (9), (18) e (25) porém os autores das referências (8) e (9), propõem dobramento de volume que não concordamos.

Dos quinze modos externos da representação A_g , nós identificamos quatorze deles e dos dezoito modos internos nós identificamos nove do íon SO_4 e nove do íon NH_4 .

Dos quinze modos externos da representação B_g , nós iden-

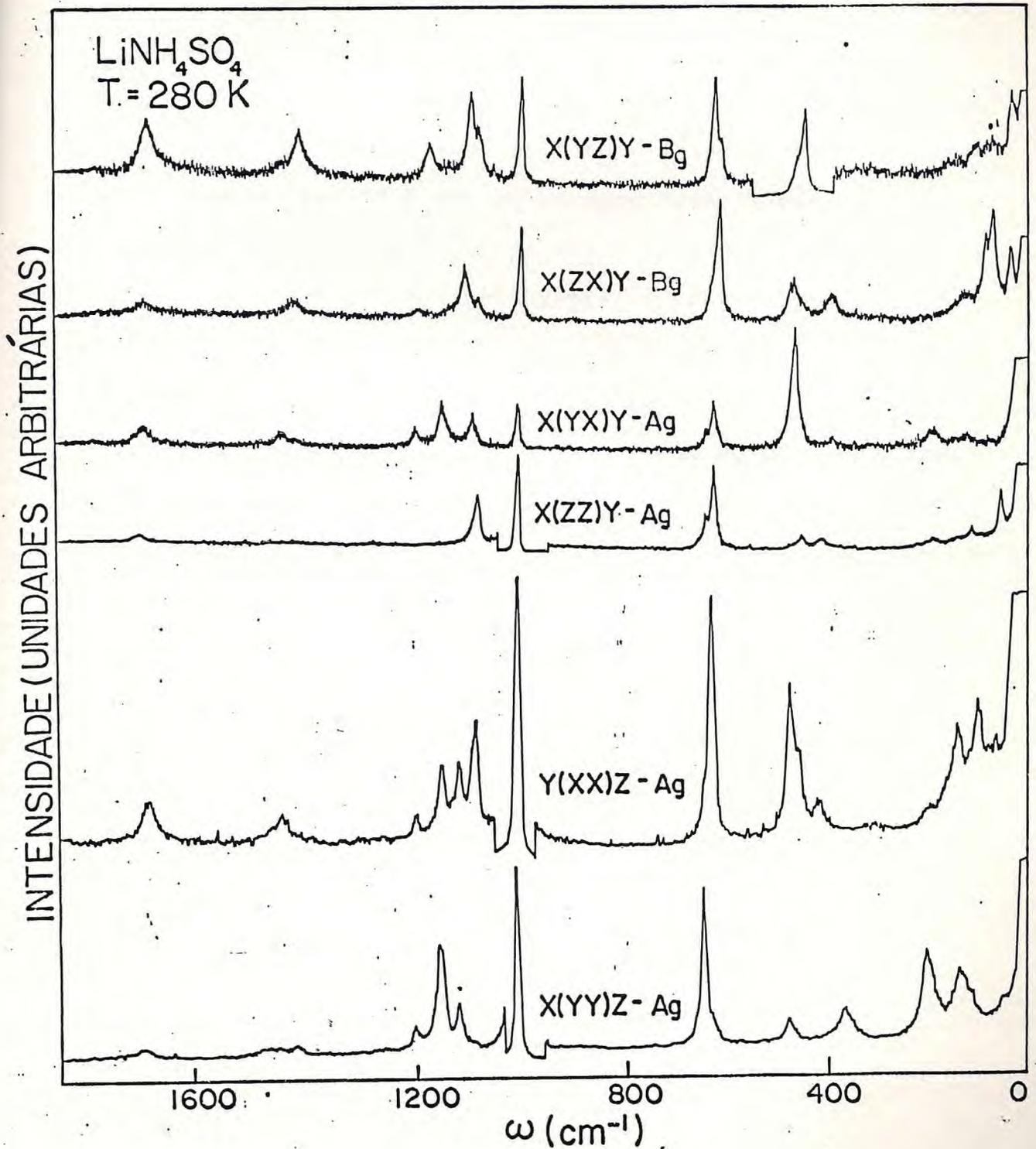


FIGURA 10 - Espectros Raman do β -LAS nas representações Ag e Bg para cada componente do tensor Raman do grupo C_{2h} , numa temperatura T = 280K.

tificamos oito e dos dezoito modos internos nós identificamos nove do íon SO_4 e sete do íon NH_4 , dados na tabela IV.

Infelizmente não existe dados na literatura que possamos comparar com os nossos, nesta região de temperatura.

Os espectros Raman polarizados na região dos modos internos do NH_4 do tipo ν_1 e ν_3 na fase III tem a mesma característica dos da fase II e nós só podemos identificar os modos de frequências 3035cm^{-1} (ν_1 do NH_4), e 3110cm^{-1} , 3130cm^{-1} e 3180cm^{-1} (ν_3 do NH_4) como pertencentes à representação Ag e os modos de frequências 3060cm^{-1} (ν_1 do NH_4), 3095cm^{-1} , 3195cm^{-1} e 3260cm^{-1} como da representação Bg.

Não sabemos explicar o aparecimento do modo de 1194cm^{-1} (ν_3 do SO_4) na representação Ag.

TABELA IV - Os Valores das Frequências dos modos normais de vibração para o β -LAS a temperatura de 280K, por componente do tensor Raman do grupo C_{2h} .

Modos Ag				Modos Bg		CLASSIFICAÇÃO
y(xx)z	x(yy)z	x(zz)y	x(yx)y	x(zy)z	x(zx)z	
59	47	44	-	33	33	T(SO ₄)
-	-	-	-	72	72	
95	-	107	92	-	86	T(NH ₄)
131	131	135	119	110	128	
-	-	186	-	152	-	R(SO ₄)
199	202	-	199	-	-	R(NH ₄)
-	367	-	-	354	-	
418	-	418	396	-	401	Li-O
461	-	461	-	461	461	ν_2 (SO ₄)
477	477	-	477	475	475	
-	-	-	-	624	624	ν_4 (SO ₄)
632	-	632	632	-	631	
-	646	646	646	639	-	
1008	1008	1008	1008	1008	1008	ν_1 (SO ₄)
1084	-	1084	1084	1088	1088	
1115	1115	-	1115	1111	1111	ν_3 (SO ₄)
1149	1149	-	1149	1180	1180	
1194	1194	-	1194	-	-	
-	1416	-	-	1416	-	ν_4 (SO ₄)
1442	1470	-	1442	-	1442	
1690	1690	1690	1680	1686	1686	ν_2 (NH ₄)
3035	3035	-	3035	3060	3060	ν_1 (NH ₄)
3110	3110	3130	-	3095	-	
-	3180	3180	3180	3195	3260	ν_3 (NH ₄)
PREVISTOS: 33 IDENTIFICADOS: 30				PREV: 33 IDENT: 24		

CAPÍTULO V

A TRANSIÇÃO DE 256K E A NOVA FASE DO β -LAS

Neste capítulo, mostramos que o β -LAS experimenta uma nova transição de fase à temperatura de 256K, conforme proposto por Gerboux et al¹⁴, em seus estudos de absorção no infravermelho e medidas da constante dielétrica em função da temperatura.

A transição leva o β -LAS a uma nova fase polar, com simetria pontual pertencente ao grupo C_2 ou C_s com dois sítios C_1 não equivalentes. Para esta fase apresentamos uma classificação dos modos vibracionais do β -LAS nas representações do grupo pontual C_2 e C_s e fazemos uma proposta para o grupo espacial que pertence a estrutura do β -LAS nesta nova fase.

Nossos resultados estão baseados em observações feitas nas medidas de constante dielétrica $\epsilon(c)$, em função da temperatura e nos estudos de Raman polarizado em função da geometria de espalhamento e da temperatura.

Este conjunto de medidas foi realizado tanto no sentido decrescente quanto no sentido crescente da temperatura, cobrindo um intervalo de temperatura desde 280K até 80K para medidas da constante dielétrica e até 15K para o espalhamento Raman.

Seguindo procedimento do capítulo anterior apresen

tamos primeiro os resultados de medidas de constante dielétrica em função da temperatura.

Os valores das medidas da constante dielétrica em função da temperatura, resfriando-se ou aquecendo-se o monocrystal do β -LAS para uma frequência de 5KHz, são mostrados na figura 1.

Nesta figura podemos observar que resfriando-se a amostra, logo após a transição da fase II para a fase III, que se dá a uma temperatura de 284K, os valores da constante dielétrica permanecem quase constante, experimentando uma queda rápida do valor aproximadamente 4.1 para 3.9.

Esta mudança forte na inclinação de $\epsilon(c)$ versus a temperatura, acontece a uma temperatura de 256K.

A partir desta temperatura os valores da constante dielétrica vão diminuindo gradualmente sem apresentar nenhuma anomalia.

Comportamento semelhante se observa quando se aquece a amostra.

Esta anomalia no comportamento da constante dielétrica foi observado por Gerbaux et al¹⁴ e eles sugeriram que o β -LAS sofre uma transição de fase a temperatura de 256K, apoiado em mudanças no valor da polarização espontânea, em função da temperatura calculada a partir da resposta piroelétrica dependente da temperatura.

Seus estudos de infravermelho não puderam dar nenhuma informação adicional, em virtude da forte absorção do β -LAS nesta região de temperatura.

Nossos resultados dos valores da constante dielétrica estão em perfeita sintonia com os resultados de Gerbaux

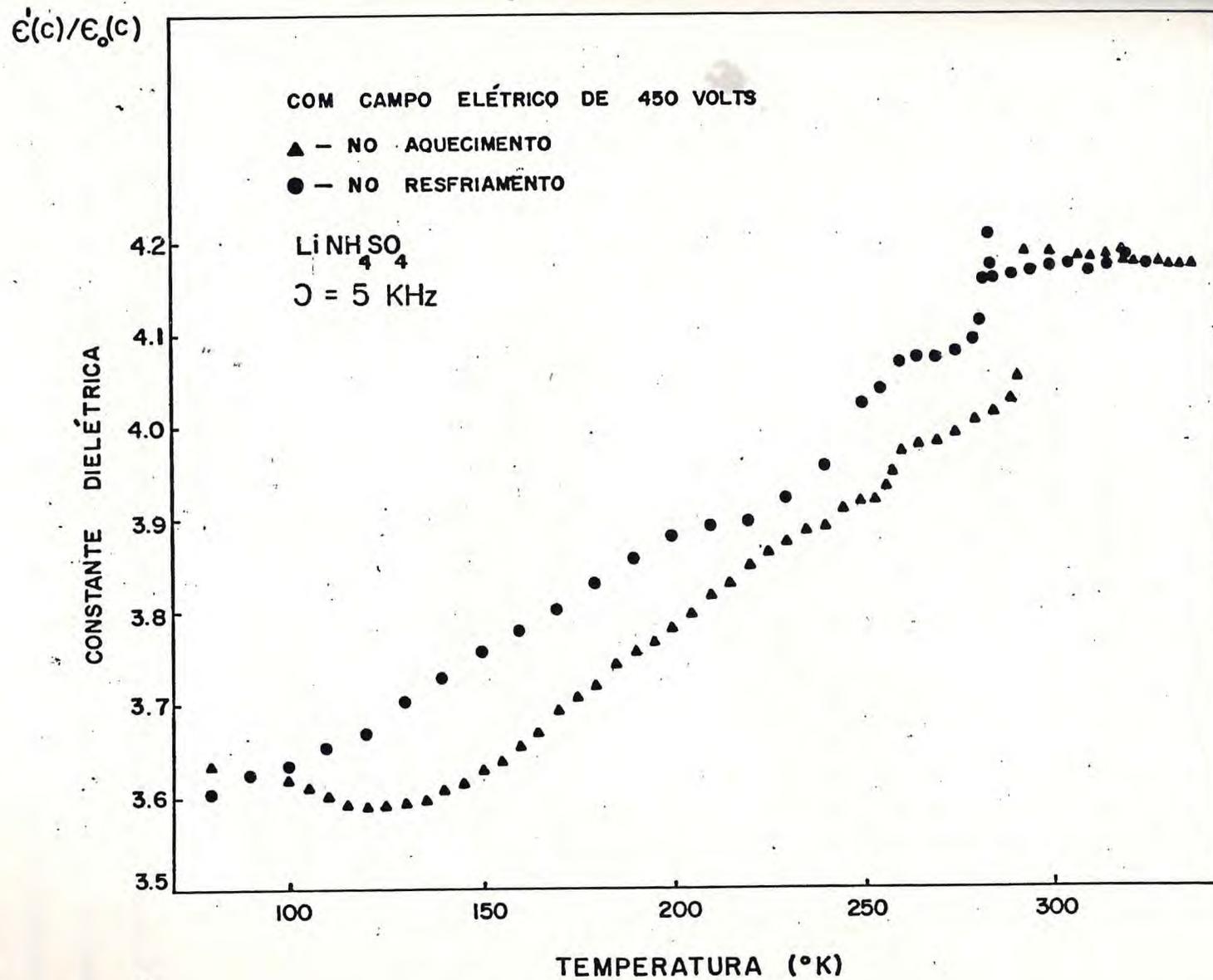


FIGURA 1 - Valores da constante dielétrica para o β -LAS em função da temperatura, resfriando-se e aquecendo-se o monocristal de β -LAS numa frequência de 5KHz.

et al¹⁴, e que são os únicos valores da constante dielétrica do β -LAS nesta região de temperatura, já que os trabalhos de Pepinsky et al², Mitsui et al⁵ e Yuzvak et al⁴, estudaram somente os valores da constante dielétrica $\epsilon(c)$ em volta da temperatura de transição da fase II para a fase III.

Esta mudança da constante dielétrica $\epsilon(c)$ que acontece a 256K, acreditamos ser motivada por uma transição de fase, que o β -LAS experimenta nesta temperatura, tendo caráter de uma transição de segunda ordem e reversível.

Nas figuras 2 e 3, podemos observar melhor o comportamento da constante dielétrica em volta da temperatura de 256K para valores da frequência de 5KHz e 10KHz, no sentido decrescente da temperatura.

Nestas figuras a mudança contínua de $\epsilon(c)$ pode ser acompanhada por variações nas temperaturas menores que dois graus.

Isto reforça a proposta de uma transição de segunda ordem para o β -LAS à temperatura de 256K.

Com a finalidade de comprovar ou não a existência desta transição, sua natureza, e o caráter polar-não polar desta nova fase, realizamos um estudo severo de espalhamento Raman polarizado em função da temperatura, no sentido decrescente e crescente da temperatura, para várias geometrias de retro espalhamento.

Além disto estávamos particularmente interessados na polarização xy, em virtude de um modo "softing" estudado por Poulet e Mathieu¹² e Torgashev et al¹⁸, que à temperatura de 180K, tem frequência de 24cm^{-1} e que amolece com o au

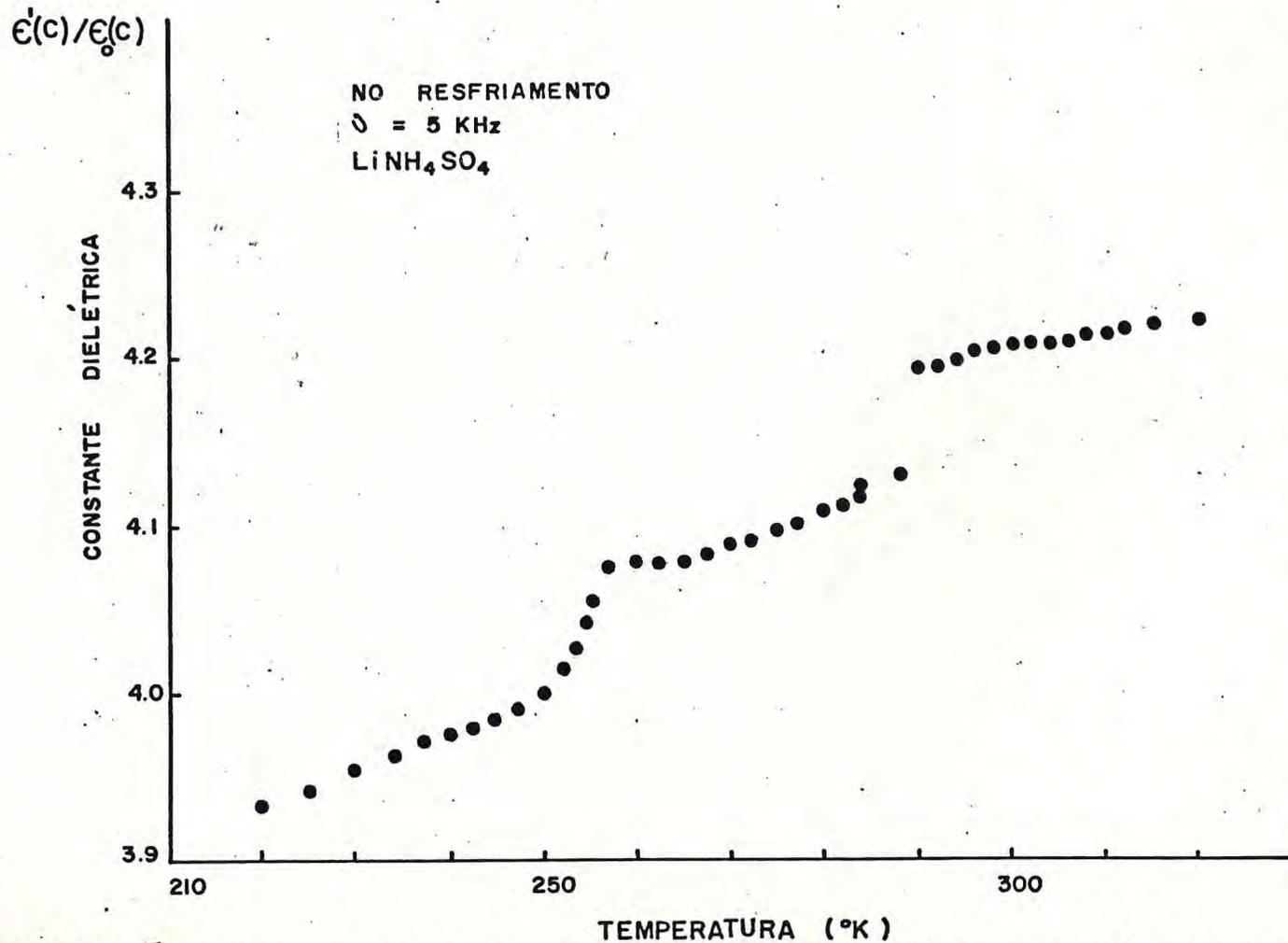


FIGURA 2 - Valores da constante dielétrica para o β -LAS no sentido decrescente da temperatura, uma frequência de 5KHz.

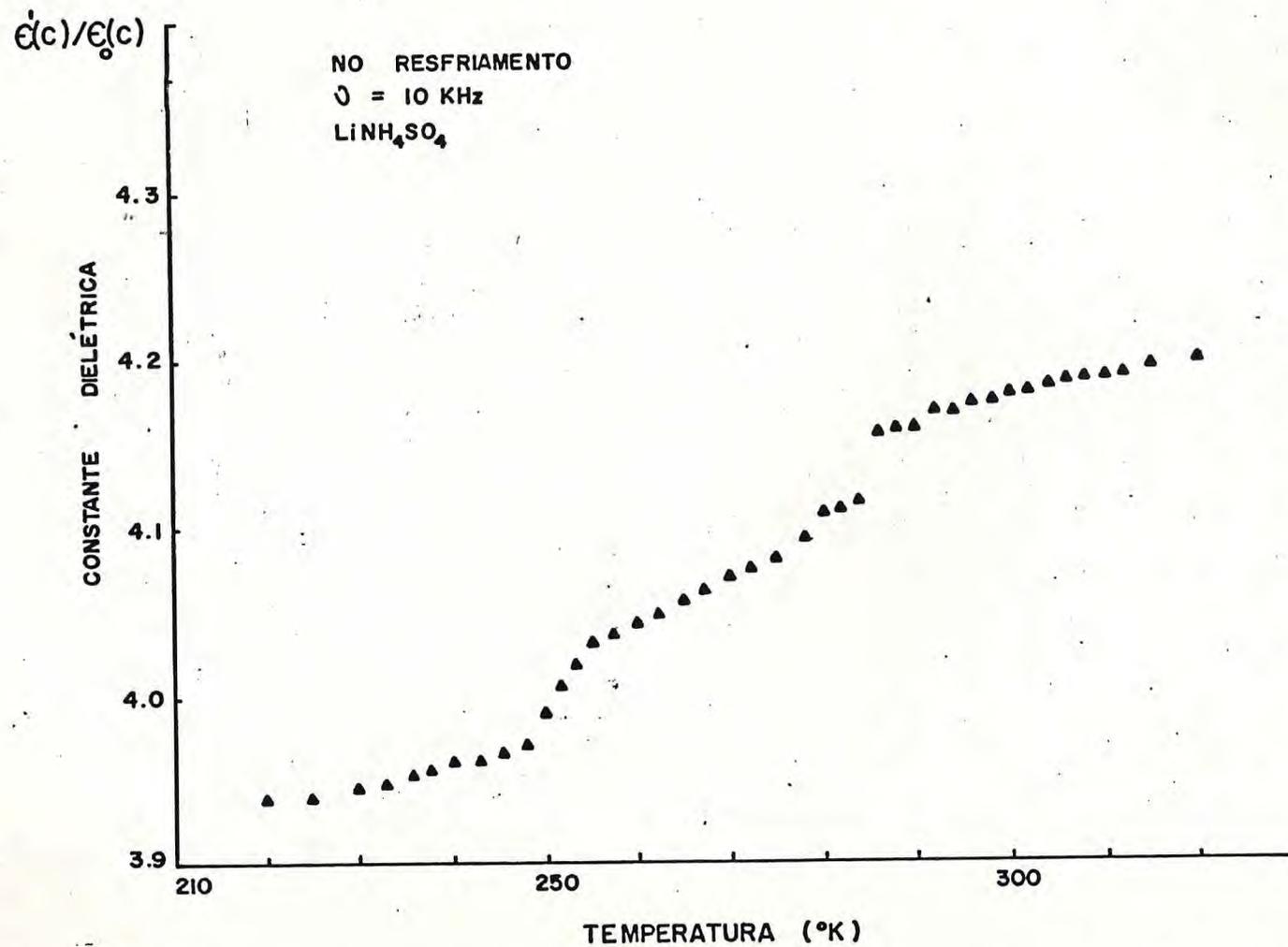


FIGURA 3 - Valores da constante dielétrica para o β -LAS no sentido decrescente da temperatura, uma frequência de 10KHz.

mento da temperatura.

Além disto, as medidas de constante dielétrica sugerem um ordenamento gradual da estrutura cristalina, como observado no KLiSO_4 recentemente^{26,27}, nas sucessivas transições de fase²⁸ experimentadas pelo KLiSO_4 , pelo KDP ²⁹ e pelo $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que experimenta uma típica transição de ordenamento em sítios não equivalentes³⁰.

Para tanto, realizamos experimentos de espalhamento Raman polarizado em função da temperatura, no sentido crescente e decrescente da temperatura em todas as geometrias de retro espalhamento permitido para cada polarização, no intervalo de 280K a 15K, e nos concentramos nas observações até o valor de temperatura do 100K, onde acreditamos que a nova fase está totalmente estabilizada (Locking), conforme sugerem os resultados da constante dielétrica.

Na figura 4, mostramos resultados obtidos por espalhamento Raman polarizado em função da temperatura para a polarização totalmente simétrica zz em geometria de retro espalhamento, para frequências menores que 220cm^{-1} .

Conforme é mostrado na figura 4, a temperatura de 260K, o espectro da polarização zz possui somente quatro modos de frequências: 44cm^{-1} , 107cm^{-1} , 135cm^{-1} e 186cm^{-1} , sendo que, os dois últimos são de baixíssima intensidade.

A temperatura de 250K, podemos observar que este espectro revela a existência de seis modos com frequência respectivamente de 50cm^{-1} , 69cm^{-1} , 94cm^{-1} , 110cm^{-1} , 137cm^{-1} e 193cm^{-1} , todas com intensidade bem maior que as linhas de frequência de 135cm^{-1} e 186cm^{-1} no espectro de temperatura de 260K.

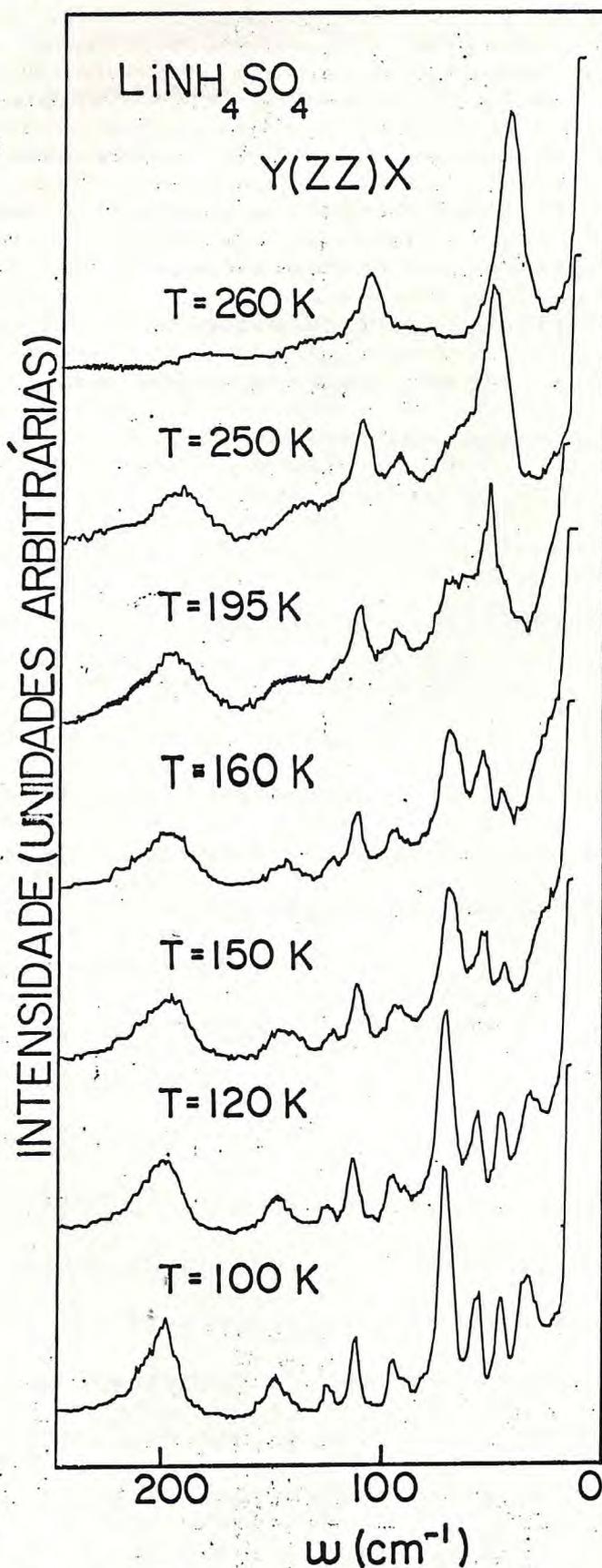


FIGURA 4 - Espectros Raman do β -LAS, na polarização zz entre 260K e 100K, para frequência $\omega < 200\text{cm}^{-1}$.

Além disto, já podemos observar um aumento pequeno na largura da linha Rayleigh não deixando a menor dúvida que o β -LAS experimenta uma transição de fase entre os valores das temperaturas dos espectros referidos acima, comprovando a existência da transição de fase sugerida pelos nossos experimentos de constante dielétrica e de Gerbaux et al¹⁴.

A evolução dos espectros de polarização zz com a temperatura, mostra claramente que a medida que a temperatura vai diminuindo, a linha Rayleigh vai aumentando sua largura e à temperatura de 160K, o modo já se destaca nitidamente, atingindo a frequência de 35cm^{-1} a 100K.

Nesta temperatura temos nove modos com frequência respectivamente de 35cm^{-1} , 48cm^{-1} , 59cm^{-1} , 73cm^{-1} , 95cm^{-1} , 113cm^{-1} , 125cm^{-1} , 149cm^{-1} e 200cm^{-1} .

Na figura 5 mostramos a evolução dos espectros Raman da polarização xy com a temperatura para duas regiões de frequência: uma para frequências menores que 80cm^{-1} , onde não existe nenhum modo nesta polarização com frequência menor que 80cm^{-1} e outra na região entre 950cm^{-1} e 1050cm^{-1} , na qual só existe o modo do tipo ν_1 do SO_4 bastante intenso e de largura 10cm^{-1} à temperatura de 260K.

À 240K já podemos observar um ombro na linha Rayleigh, o mesmo observado por Poulet e Mathieu¹² e Torgashev et al¹⁸, que à 180K tem frequência de 24cm^{-1} . A esta temperatura já se nota uma assimetria no modo de frequência de 1008cm^{-1} e a 100K, temos três modos de frequência de 35cm^{-1} , 47cm^{-1} e 75cm^{-1} na região de baixa frequência, e na região de alta frequência de 1007cm^{-1} com largura de 8cm^{-1} e de 1015cm^{-1} .

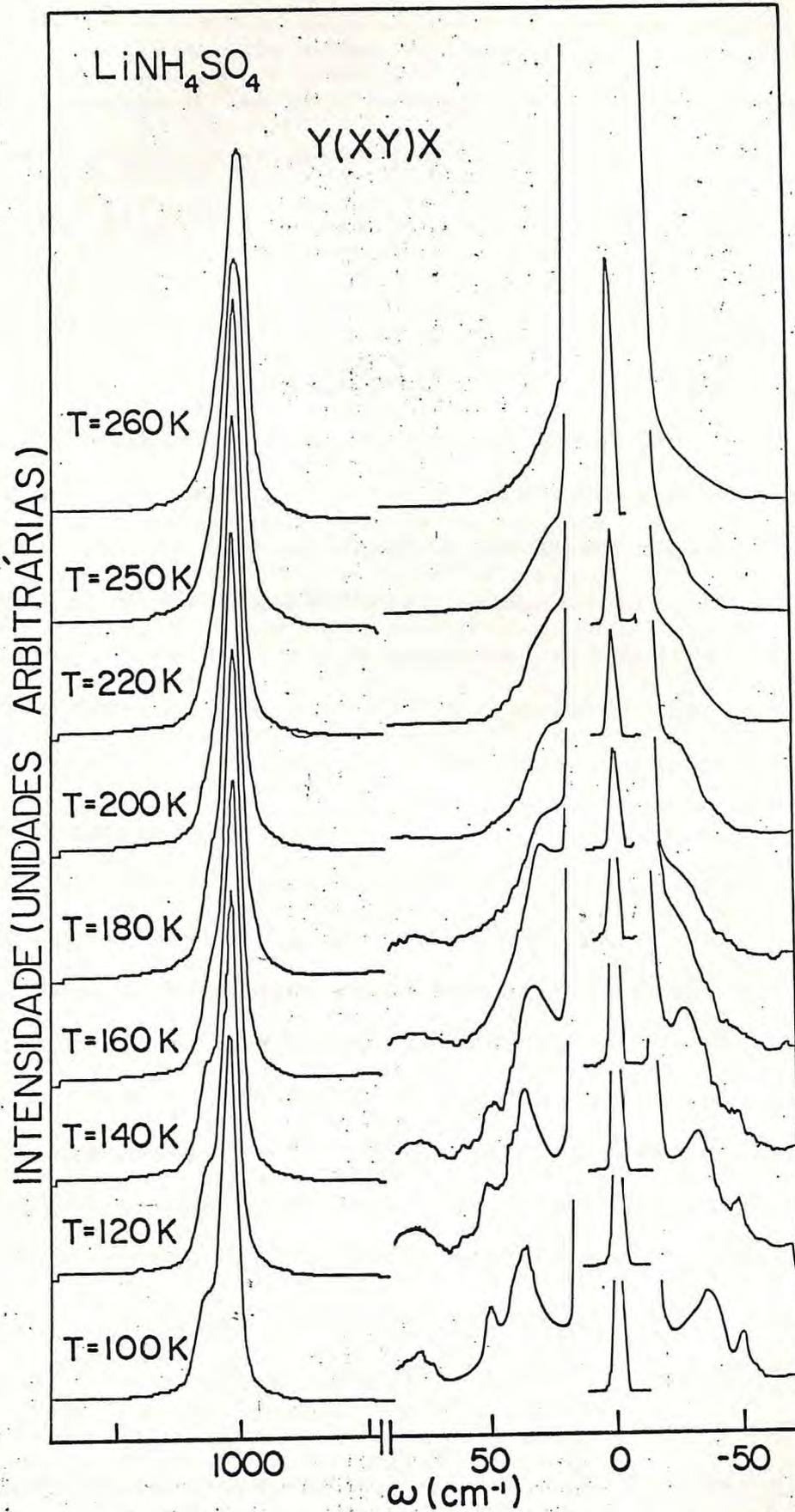


FIGURA 5 - Espectros Raman do β -LÁS na polarização xy, numa região dos modos de baixa frequência (translacionais) e numa região de alta frequência (stretching).

Estes dois modos de frequência 1007cm^{-1} e 1015cm^{-1} são do tipo ν_1 do SO_4 , que é o stretching totalmente simétrico e unidimensional do íon SO_4 isolado, e são podemos explicar dois modos, como sendo stretching do tipo ν_1 do SO_4 de dois sítios distintos, que estes íons ocupam na estrutura do β -LAS à esta temperatura.

Então à 100K temos dois tipos de íons de SO_4 .

Os íons de SO_4 (I) menos distorcidos são responsáveis pelo modo do tipo ν_1 , de frequência de 1007cm^{-1} e os íons SO_4 (II) mais deformados são os responsáveis pelo modo do tipo ν_1 de frequência de 1015cm^{-1} . Como podemos observar nas figuras 4 e 5 e sugeridas nas medidas de constante dielétrica a estrutura do β -LAS a partir de 256K, vai gradualmente locando numa fase estável que acontece por volta de 100K.

Acreditamos que estes modos de frequência de 35cm^{-1} da polarização zz e xy , que amolecem (softing) à medida que a temperatura cresce aproximando-se de 256K, são translações dos íons SO_4 (I) contra íons de SO_4 (II) e vice-versa.

De nossos resultados não há dúvida que o β -LAS sofre uma transição de fase de segunda ordem reversível a uma temperatura de 256K, provocada pela ocupação gradual de dois sítios C_1 não equivalentes pelos íons de SO_4 , NH_4 e Li.

Esta pode ser a fase modulada prevista por Poulet e Mathieu¹², que se estabilizaria a uma temperatura da ordem de 100K. Esta transição pode ser também do tipo ordem-desordem, via ordenamento dos íons de SO_4 , NH_4 e Li, como experimentada pelo KLiSO_4 , em estudo recente por Oliveira et al^{26,27}.

TABELA I(a)

Os valores das freqüências dos modos de cada polarização para as geometrias permitidas, do β -LAS para a temperatura de 100K.

$y(xx)z$	$x(yy)z$	$y(zz)x$	$y(xy)x$	$(yx)z$	$y(xy)z$	ACHARYA ¹³	
35	35	34	35	33	33	Trans do (SO_4) e do (NH_4) e	
48	48	45	47	-	45		
58	56	-	-	-	-		
73	-	71	73	73	71		
96	-	97	96	96	96		
113	-	112	-	-	-		
125	134	134	124	125	134		Rot. do (SO_4)
149	149	149	-	149	150		
-	171	171	165	-	165		
200	200	200	-	205	200		
-	-	210	210	-	-	Rot do (NH_4)	
265	-	-	265	-	-		
351	-	352	352	-	352		
362	367	367	-	370	-		
401	400	400	401	400	400	Li-0	
426	-	421	-	-	421		
434	-	-	-	-	-		
456	456	456	-	456	456	$\nu_2(SO_4)$	
-	-	-	461	-	461		
-	481	481	481	-	481		
486	-	-	-	486	-		
-	622	622	622	622	622	$\nu_4(SO_4)$	
628	628	628	628	628	-		
635	-	637	637	-	635		
647	647	647	647	647	647		
666	666	-	666	666	-		
1007	1007	1007	1007	1007	1007	$\nu_1(SO_4)$	
1015	1015	1015	1015	1015	1014		
1082	1082	1083	1083	1083	1083	$\nu_3(SO_4)$	
1097	1098	-	1098	1098	1098		
1111	1010	1111	-	-	-		
-	1147	-	1147	1147	-		
1152	-	1152	-	-	1152		
1205	1205	1205	1205	1205	1205		
1406	1407	1406	1407	-	-	$\nu_4(NH_4)$	
1419	1425	1420	-	-	-		
-	-	1442	1442	-	1442		
-	-	-	-	1447	1447		
1451	-	-	-	-	-		
-	1686	1687	1686	1686	1686	$\nu_2(NH_4)$	
1690	-	-	-	-	-		

TABELA I (b)

Os valores das frequências dos modos de cada polarização para as geometrias permitidas, do β -LAS para a temperatura de 100K.

$y(xz)x$	$y(zx)z$	$x(zx)z$	$y(zy)x$	$y(zy)z$	$x(zy)z$	ACHARYA ¹³
46	45	46	47	46	45	Trans do (SO ₄) e do (NH ₄) e Rot do (SO ₄)
71	70	70	70	70	70	
76	77	76	77	76	77	
90	90	91	-	91	90	
95	95	96	95	96	96	
-	121	121	122	122	121	
145	141	145	156	151	157	
-	176	171	177	171	171	
-	-	356	-	352	-	Rot (NH ₄)
367	362	362	467	366	367	
401	401	400	-	400	401	Li-0
-	429	429	-	-	-	
-	460	461	461	460	461	ν_2 (SO ₄)
-	475	475	476	-	475	
486	485	485	486	485	485	
496	495	496	-	-	-	
-	-	618	-	-	-	ν_4 (SO ₄)
622	622	-	623	622	622	
-	628	628	628	-	-	
-	-	-	-	632	632	
638	638	639	-	638	-	
-	-	-	-	641	641	
1007	1007	1007	1007	1007	1007	ν_1 (SO ₄)
1015	1015	1015	1015	1015	1015	
1083	1083	1083	1084	1083	1083	ν_3 (SO ₄)
1107	1107	1107	1107	1107	1107	
1150	1150	-	1150	1150	-	
-	-	-	1171	1171	1171	
-	1175	1175	-	-	-	
-	-	1201	-	-	-	
1407	1407	-	1407	1407	-	ν_4 (NH ₄)
-	-	1411	-	-	1411	
1416	1416	1416	-	-	-	
-	-	-	1451	1451	1451	
-	1691	1691	1691	1691	1692	ν_2 (NH ₄)
1700	-	-	-	-	-	

Com a finalidade de melhor conhecermos a natureza desta nova e inédita fase do β -LAS, realizamos experimentos de espalhamento Raman em todas as polarizações para todas as geometrias de retro espalhamento permitidas, e seus resultados são dados na tabela I(a) e I(b) para a temperatura de 100K. O que nos salta a vista é a presença de dois modos do tipo ν_1 do SO_4 um com frequências de 1007cm^{-1} , bastante intenso e estreito, e o outro com frequência de 1015cm^{-1} , não tão intenso. A presença destes dois modos só pode ser explicada se tivermos dois sítios C_1 não equivalentes sendo ocupados por íons de SO_4 . Assim teríamos dois sítios $C_1(2)$, cada um ocupado por dois íons de SO_4 , perfazendo quatro íons por célula unitária.

Para tanto teríamos que dobrar os modos do tipo ν_2 , ν_3 e ν_4 , ou seja teríamos agora na nova fase, quatro modos ν_2 , seis do tipo ν_3 e seis do tipo ν_4 para o SO_4 , para cada representação irredutível do novo grupo pontual da nova fase do β -LAS à temperatura de 100K.

Sendo a transição de segunda ordem, conforme os nossos resultados de medidas de constante dielétrica, o novo grupo de simetria do β -LAS tem que obedecer aos critérios de Landau para esta transição e assim o grupo desta fase tem que ser um subgrupo do grupo espacial da fase de temperatura maior, ou seja, da fase C_{2h}^5 , e isto nos leva a um dos grupos pontuais C_2 ou C_s para a simetria pontual do β -LAS na nova fase.

Apoiado nas conclusões de Poulet e Mathieu¹², que propuseram um grupo espacial com simetria pontual C_2 , e nos resultados de espalhamento de raio-X, de Simonson et al⁹, que

mostraram que a 28K o β -LAS, sofre uma transição de fase cuja simetria pontual da nova fase seria C_s abaixo de 28K, e ainda baseado nos resultados de Gerbaux et al¹⁴ que propõem a existência desta fase como polar, e de simetria pontual C_2 , somos levados a concluir que o grupo pontual do β -LAS a 100K é o grupo C_2 .

Então as polarizações xx, yy, zz e xy pertencem a mesma representação irredutível A e as polarizações xz e yz a mesma representação irredutível B.

Se temos dois sítios distintos $C_1(2)$ ocupados por dois íons de SO_4 e quatro moléculas por célula unitária, então teremos por representação irredutível quatro modos do tipo ν_2 , seis do tipo ν_3 e seis do tipo ν_4 para o SO_4 .

Na Tabela I(a), podemos observar que segundo a classificação feita por Acharya e Narayanan¹³, que temos quatro modos de frequência de 456cm^{-1} , 461cm^{-1} , 481cm^{-1} e 486cm^{-1} , na região do "bending" ν_2 , seis modos de frequências de 622cm^{-1} , 628cm^{-1} , 635cm^{-1} , 637cm^{-1} , 647cm^{-1} e 666cm^{-1} na região do "bending" ν_4 e seis modos de frequência de 1083cm^{-1} , 1098cm^{-1} , 1111cm^{-1} , 1147cm^{-1} , 1152cm^{-1} e 1205cm^{-1} na região do "stretching" ν_3 , do SO_4 , para as polarizações xx, yy, zz, xy que correspondem a representação irredutível A do grupo C_2 .

Nossas observações dos valores das frequências dos modos do tipo ν_2 do SO_4 para estas polarizações concordam muito bem com os valores medidos por Torgashev et al¹⁸ a uma temperatura de 124K, que encontraram as seguintes frequências de 454cm^{-1} , 458cm^{-1} , 472cm^{-1} e 482cm^{-1} para a região do "bending" ν_2 , do SO_4 para o β -DLAS.

Para as polarizações xz , yz que correspondem a representação irreduzível B do grupo C_2 , encontramos na região de ν_2 as frequências de 461cm^{-1} , 475cm^{-1} , 485cm^{-1} e 496cm^{-1} e na região de ν_4 os valores de 618cm^{-1} , 622cm^{-1} , 628cm^{-1} e 632cm^{-1} e 641cm^{-1} e para a região de ν_3 encontramos as frequências de 1083cm^{-1} , 1107cm^{-1} , 1150cm^{-1} , 1171cm^{-1} , 1175cm^{-1} e 1201cm^{-1} .

Estes resultados nos conduzem a crer que, realmente temos para a estrutura do β -LAS à temperatura de 100K, dois sítios $C_1(2)$ não equivalentes, ocupados cada um dos sítios C_1 por cada dois dos quatro íons de Li, SO_4 e NH_4 respectivamente. Então temos dois tipos de íons para cada íon da fórmula básica do β - LiNH_4SO_4 , ou seja, temos Li(I) e Li(II), SO_4 (I) e SO_4 (II), NH_4 (I) e NH_4 (II). Esta conclusão está apoiada no trabalho de Yuzvak et al⁴, que propõem a existência de dois tipos para cada íon da fórmula básica do β -LAS em seus estudos de ressonância nuclear magnética do β -LAS e do β -DLAS. Então nós concluimos que à 100K o β -LAS tem estrutura monocristalina pertencente a um dos grupos espaciais C_2^1 ou C_2^2 , com quatro moléculas por célula unitária com cada dois dos íons do mesmo tipo ocupando sítios de simetria C_1 não equivalentes, ocupados por cada dois íons dos quatro íons de Li, SO_4 e NH_4 da célula unitária. Logo teremos 132 modos normais de vibração distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo C_2 como se segue da análise de simetria e da análise da carta de correlação descritos abaixo, seguindo procedimento análogo ao do Capítulo III. Na Tabela II apresentamos a Tabela de caracteres do grupo pontual C_2 , onde podemos observar

que ambas as representações irreduzíveis A e B do grupo C_2 são ativas ao Raman e ao infravermelho ao mesmo tempo, então dos 132 modos normais de vibração do β -LAS, 66 pertencem a representação irreduzível totalmente simétrica A e os outros 66 a representação B do grupo C_2 . Os modos normais de vibração ativos ao Raman do β -LAS estão distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo C_2 da seguinte maneira:

$$\tau_{\text{LAS}} = 65A + 64B \quad \text{e} \quad \tau_{\text{AC}} = 1A + 2B$$

Da análise da carta de correlação apresentada na Tabela III podemos concluir que dos 65 modos normais da representação A, 17 são translacionais externos, 12 são libracionais externos, 18 são modos internos do SO_4 e outros 18 são modos internos do NH_4 , e que dos 64 modos da representação B, 16 são translacionais externos, 12 libracionais externos, 18 são modos internos do SO_4 e 18 são internos do NH_4 . Dos 18 modos internos do SO_4 ou NH_4 , 2 são do tipo ν_1 , 4 são do tipo ν_2 , 6 são do tipo ν_3 e 6 são do tipo ν_4 , de cada íon isolado SO_4 ou NH_4 . Então temos que:

$$\begin{aligned} \tau_{\beta\text{-LAS}}(\text{RAMAN}) = & 65 \left[17T + 12R + 18I(\text{SO}_4) + 18I(\text{NH}_4) \right] + \\ & + 64 \left[16T + 12R + 18I(\text{SO}_4) + 18I(\text{NH}_4) \right] \end{aligned}$$

TABELA II

Tabela de Caracteres do Grupo C_2

C_2	E	C_2^2	RAMAN	INFRAVERMELHO
A	1	1	x^2, y^2, z^2, xy	T_z, R_z
B	1	-1	xz, yz	T_x, T_y, R_x, R_y
χ_T	3	-1		

TABELA III

Carta de Correlação do β -LAS para o grupo C_2 .

Z.n	Simetria dos íons SO_4 e NH_4 isolados	Sítios de simetria dos íons SO_4, NH_4 e Li	Simetria do grupo fator do β -LAS	nº de modos da espécie no grupo fator.
	T_d	C_1, C_1^*	C_2	a_z
2	$A(\nu_1)$			
2	A_2			
2	$E(\nu_2)$			
2	$F_1(R)$			
2	$F_2(\nu_3, \nu_4, T)$			
			A	$A(2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4, 6R, 6T)$ 30
			A^*	$B(2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4, 6R, 6T)$ 30

De uma análise da Tabela I(a) e I(b), nós chegamos a uma conclusão sobre a classificação dos modos normais de vibração do β -LAS à temperatura de 100K. Nesta nova fase, a simetria do grupo pontual é C_2 , com dois íons em cada um dos

dois sítios C_1 não equivalentes, e com quatro moléculas por célula unitária. Em virtude da existência de dois sítios não equivalentes, com dois íons por sítio C_1 , só podemos ter como grupo espacial de simetria para a fase a 100K do β -LAS, os grupos espaciais C_2^2 ou C_2^1 , que comportam sítios de simetria $C_1(2)$ com dois íons por cada sítio. Assim, de acordo com nossas medidas temos para a simetria A e B os seguintes modos normais de vibração com frequências dadas na Tabela IV.

A análise semelhante nos levaria também a concluir que nesta nova fase, o β -LAS poderia ter sua simetria pertencente aos C_s^1 ou C_s^2 , pois ambos comportam sítios de simetria $C_1(2)$ com dois íons por cada sítio. Neste caso os 132 modos normais de vibração estariam distribuídos nas representações irredutíveis do grupo C_s da seguinte maneira:

$$\tau_{LAS}(\text{RAMAN}) = 64A' + 65A'' \quad \text{e} \quad \tau_{AC} = 2A' + 1A''$$

conforme análise mostrada a seguir. Na Tabela V apresentamos a tábua de caracteres do grupo pontual C_s , e na Tabela VI a carta de correlação do β -LAS para o grupo C_s . Desta análise da carta de correlação podemos concluir que os modos ativos ao Raman têm a seguinte natureza e distribuição:

$$\begin{aligned} \tau_{LAS}(\text{RAMAN}) = & 64A' \mid 16T+12R+18I(SO_4)+18I(NH_4) \mid + \\ & + 65A'' \mid 17T + 12R + 18I(SO_4)+18I(NH_4) \mid \end{aligned}$$

TABELA IV

Os valores das frequências dos modos normais de vibração do β -LAS à 100K para cada representação irredutível do grupo C_2 .

MODOS A	MODOS B	CLASSIFICAÇÃO
34 - 48 - 56	46 - 70 - 76	T (SO_4)
73 - 96 - 113	90 - 96 - 121	
125-134 - 149	141-145 - 151	T (NH_4)
165-171 - 200	157-171 - 176	
205		R (SO_4)
210-265 - 352	352-356	
362-367 - 370	362-367	R (NH_4)
400-421 - 426	400-429	
434		Li - 0
456-461 - 481	461-475	
486	485-496	$\nu_2(SO_4)$
622-628 - 635	618-622 - 628	
637-647 - 666	632-638 - 641	$\nu_4(SO_4)$
1007-1015	1007-1015	$\nu_1(SO_4)$
1083-1097-1111	1083-1107-1150	
1147-1152-1205	1171-1175-1201	$\nu_3(SO_4)$
1406-1419-1425	1407-1411-1416	
1442-1447-1451	1451	$\nu_4(NH_4)$
1686-1690	1691-1700	$\nu_2(NH_4)$
3040	3060	$\nu_1(NH_4)$
3120-3140	3100-3202	
3190	3260	$\nu_3(NH_4)$
Previstos:65	Previstos: 64	
Identificados: 53	Identificados: 46	

TABELA V

Tábua de caracteres do grupo C_s

C_s	E	τ_{xy}	IR	R A M A N
A'	1	1	Tx, Ty, Rz	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	Tz, Rx, Ry	xz, yz
X_T	3	1		

TABELA VI

Carta de correlação do β -LAS para o grupo C_s .

Z, n	Simetria dos íons SO_4 e NH_4 isolados	Sítios de simetria dos íons SO_4, NH_4 e Li	Simetria do grupo fator do β -LAS	Nº de modos da espécie do grupo fator.
	T_d	C_1, C_1^*	C_s	a_{C_s}
2	$A_1(\nu_1)$	A_1	$A'(2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4, 6R, 6T)$	30
2	A_2	A_1		
2	$E(\nu_2)$	A_1		
2	$F_1(R)$	A^*		
2	$F_2(\nu_3, \nu_4, T)$	A^*	$A''(2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4, 6R, 6T)$	30

A grande diferença entre o grupo C_2 e C_s é a perda do eixo C_2 e o aparecimento do plano τ_{xy} no grupo C_s e na distribuição dos fonons é que as polarizações totalmente simétrica x^2, y^2 e z^2 e a cruzada xy são agora polares em x e y . A Tabela VI dada anteriormente mostra as frequências

dos modos normais de vibração do β -LAS a 100K para cada representação irredutível do grupo C_s . Nesta tabela troca-se A por A' e B por A'' para o caso do grupo C_s . Portanto podemos concluir que nesta nova fase o β -LAS é monoclinico e sua estrutura pertence a um dos grupos espaciais:

$C_2^2 \rightarrow P(112_1)$; $C_2^1 \rightarrow P(112)$; $C_s^2 \rightarrow P(11b)$ e $C_s^1 \rightarrow P(11m)$, com quatro moléculas por célula unitária, $z = 4$ e com cada dois de cada íon em sítios $C_1(2)$ não equivalentes. Portanto, teríamos dois sítios $C_1(2)$ para cada íon da fórmula base. Em ambos os casos a transição obedece aos critérios de Landau, para uma transição de segunda ordem já que C_2 e C_s são subgrupos do grupo C_{2h} . Convém ressaltar que as medidas de raio-X realizadas por Kruglik et al⁸ e Simonson et al⁹ foram feitas a 213K e 100K respectivamente, portanto já na nova fase e que ambos os autores, foram obrigados a dobrar a célula unitária, ou para criar um eixo C_2 no caso do grupo C_s ou para criar um plano τ_h no caso do grupo C_2 , para que a estrutura do β -LAS nestas temperaturas, que já se encontra na nova fase pertencesse ao grupo espacial C_{2h}^5 , que é o grupo da fase III coexistindo no intervalo de temperatura entre 284K e 256K. Dos dados de espalhamento Raman não é possível definir quais dos grupos a estrutura do β -LAS pertence a 100K e sugerimos que um refinamento da estrutura seja realizado por espalhamento de raio-X, como também difração de neutrons e medidas de infravermelho por técnicas de refletividade polarizada, no sentido de esclarecer a estrutura do β -LAS neste regime de temperatura.

Apresentaremos nas figuras 6(a), 6(b), 6(c) e 6(d)

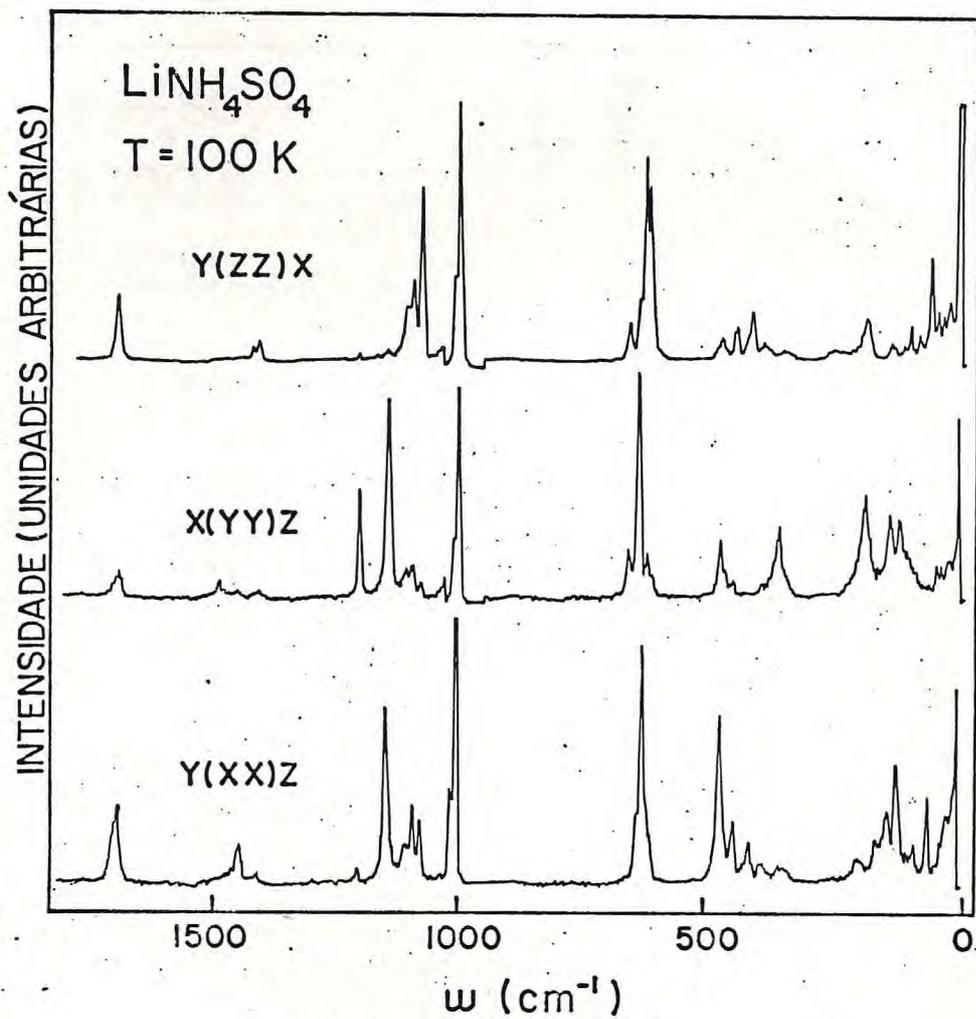


FIGURA 6(a) - Espectros Raman do β -LAS nas polarizações zz, yy e xx numa temperatura $T = 100\text{K}$.

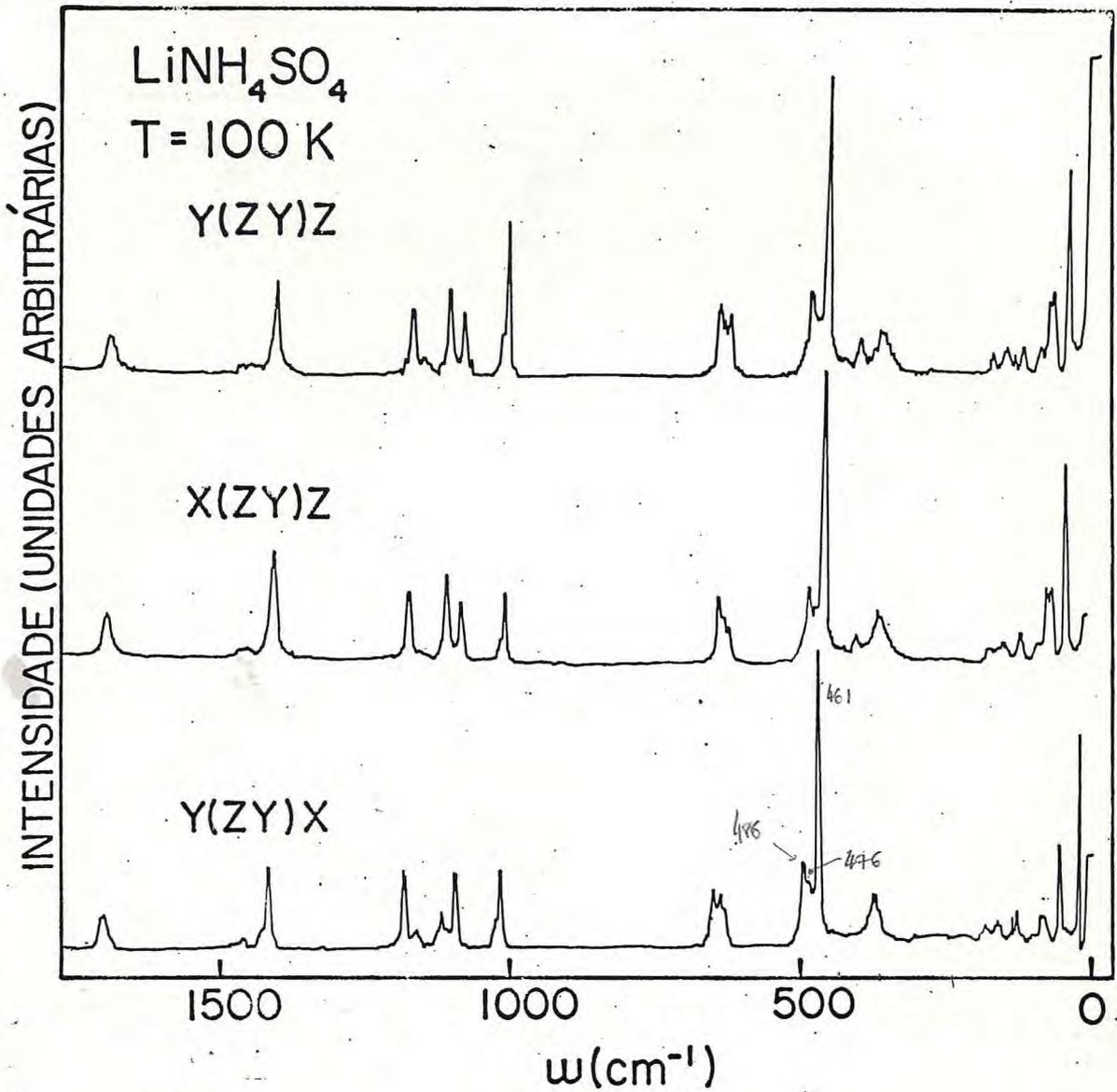


FIGURA 6(b) - Espectros Raman do β -LAS na polarização zy, nas geometrias possíveis numa temperatura $T = 100\text{K}$.

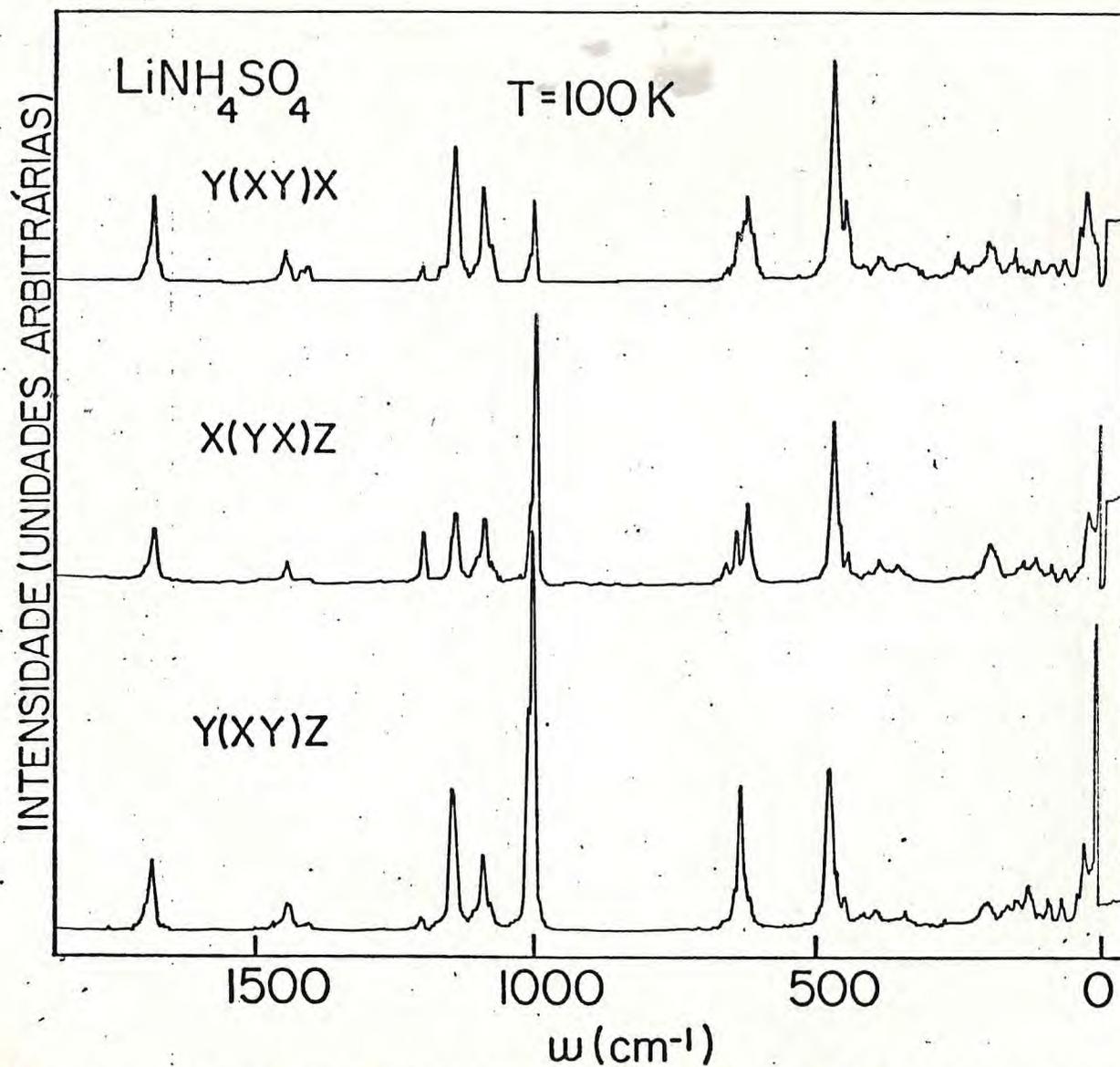


FIGURA 6(c) - Espectros Raman do β -LAS na polarizaçãõ xy, nas geometrias possíveis, numa temperatura $T = 100\text{K}$.

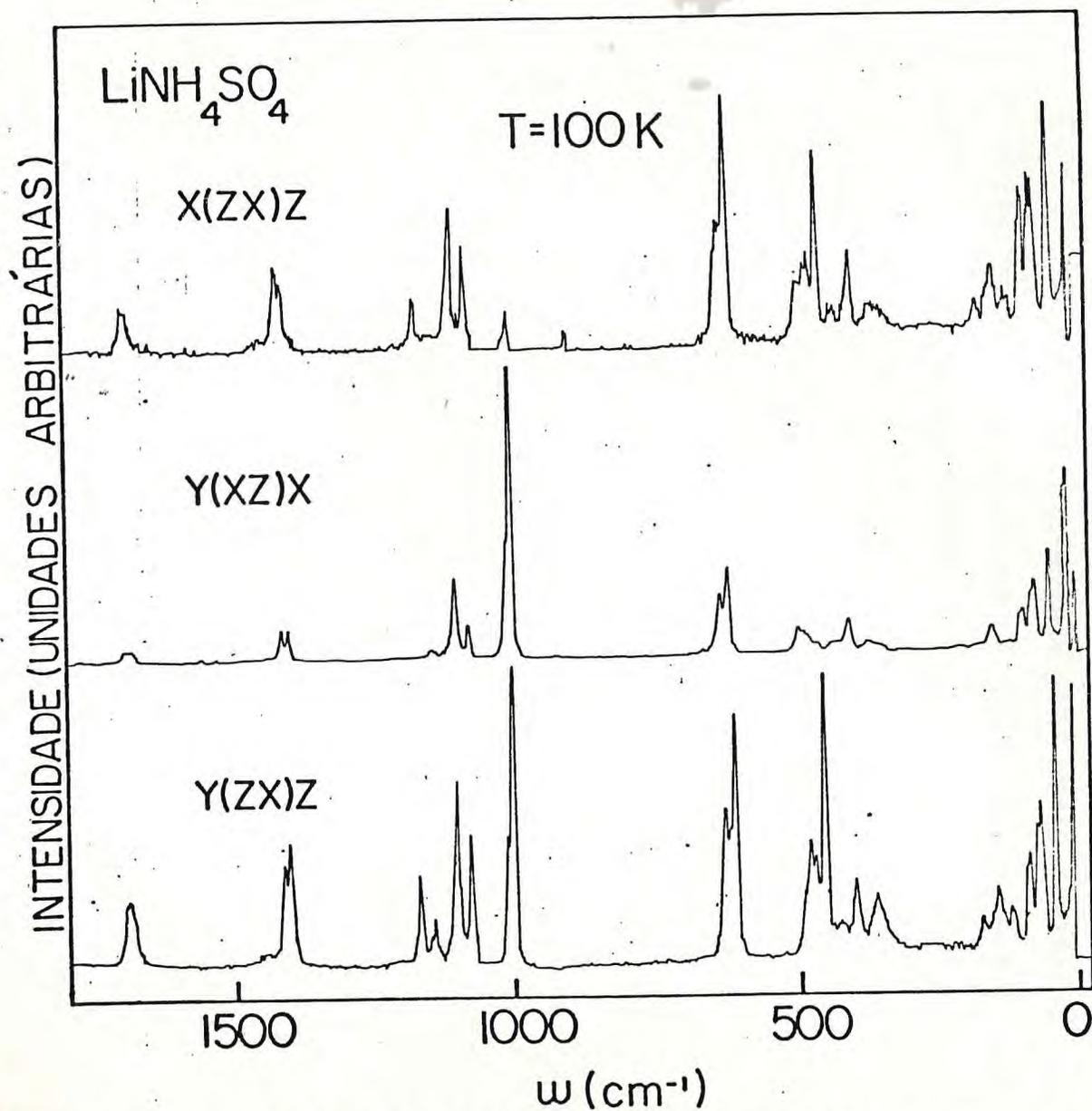


FIGURA 6(d) - Espectros Raman do β -LAS na polarização xz, nas geometrias possíveis, numa temperatura $T = 100\text{K}$.

os espectros Raman polarizado a uma temperatura de 100K para as polarizações x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz e yz nas geometrias de retro espalhamento permitidas. Nestas figuras podemos observar o caráter polar desta fase principalmente na polarização xy , que na fase de temperatura ambiente não era polar. Este caráter é marcante nos modos do tipo ν_2 do SO_4 conforme mostra a figura 6(b). Comportamento semelhante é exibido pelas polarizações xz e yx em função da geometria de espalhamento conforme mostram as figuras 6(c) e 6(d).

CAPÍTULO VI

A TRANSIÇÃO DE 28K E A FASE DE BAIXA TEMPERATURA

Neste Capítulo, mostraremos que o β -LAS experimenta uma transição de segunda ordem, conforme apresentada por Simonson et al⁹, e que sō podemos entender como um dobramento da cēlula unitāria do β -LAS. Concordamos com Simonson et al⁹, quanto ao grupo espacial desta fase de baixa temperatura, como sendo C_s^4 , com oito molēculas por cēlula unitāria, com cada quatro iōns ocupando sītios $C_1(4)$ nōo equivalentes.

Nossos resultados estāo baseados em conclusōes extraidas de medidas de constante dielētrica e espalhamento Raman polarizado em funçāo da temperatura. Seguindo a ordem dos capítulos anteriores, apresentaremos primeiro os resultados de medidas de constante dielētrica $\epsilon(c)$ em funçāo da temperatura e em seguida os resultados de espalhamento Raman polarizado em funçāo da temperatura, para todas as geometrias em retro espalhamento, permitidas para cada polarizaçāo.

As medidas de constante dielētricas foram realizadas aquecendo-se a amostra desde 4K atē 300K, a uma frequēncia de 10KHz. Os resultados sāo mostrados na figura 1. Como podemos observar nesta figura, por volta de 28K, os valores da constante dielētrica $\epsilon(c)$, experimentam uma forte mudança em sua inclinaçāo. Os valores de $\epsilon(c)$ decrescem rapida -

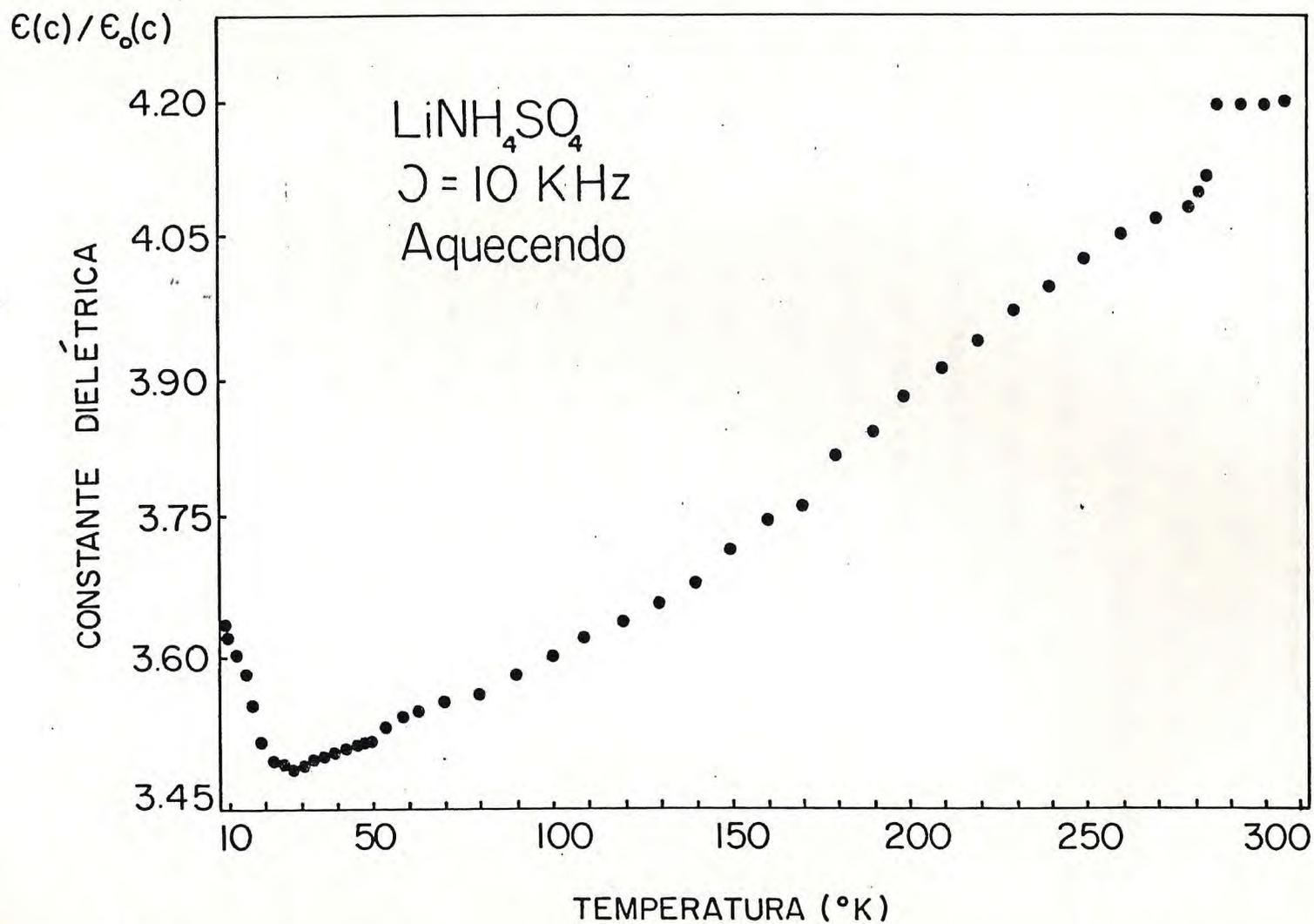


FIGURA 1 - Valores da constante dielétrica para o β -LAS, aquecendo-se a amostra desde 4K até 300K, a uma frequência de 10KHz.

mente, à medida que aquecemos a amostra. A partir de 10K, sofrem um mínimo em torno de 28K, e a partir desta temperatura passam a crescer lentamente à medida que aumentamos a temperatura. Este comportamento anômalo da constante dielétrica $\epsilon(c)$, nos conduz a concluir que o β -LAS experimenta uma transição de fase na temperatura de 28K. Esta transição tem caráter de segunda ordem, confirmando comportamento descrito por Simonson et al⁹, usando técnicas de raio-x-e por Gerbaux et al¹⁴ usando técnicas de medidas de absorção no infravermelho dependentes da temperatura.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas tanto no resfriamento quanto no aquecimento, para todas as polarizações permitidas em retro espalhamento. Nossas medidas mostraram o caráter reversível da transição, e confirmam a natureza da transição como de segunda ordem. Foram medidas em função da temperatura as seguintes polarizações: x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz e yz . O que ressalta à vista é o amolecimento gradual de um modo de baixa frequência, de 28cm^{-1} à 20K, conforme aumentamos a temperatura. Quando resfriamos o β -LAS, observamos o endurecimento de um modo a partir do espalhamento elástico, atingindo a frequência de 28cm^{-1} à 20K. Este modo tem comportamento bastante anômalo, interferindo com um modo de frequência de 43cm^{-1} , existente na temperatura de 50K. Estes comportamentos descritos acima podem ser vistos na figura-2, onde apresentamos os espectros da polarização zz , na geometria yx , em função da temperatura. Este comportamento é uma característica desta polarização e conforme a figura 2, podemos observar que até a temperatura de 50K, nenhuma mudança apreciável nos espectros acontece. A partir de 50K nota -

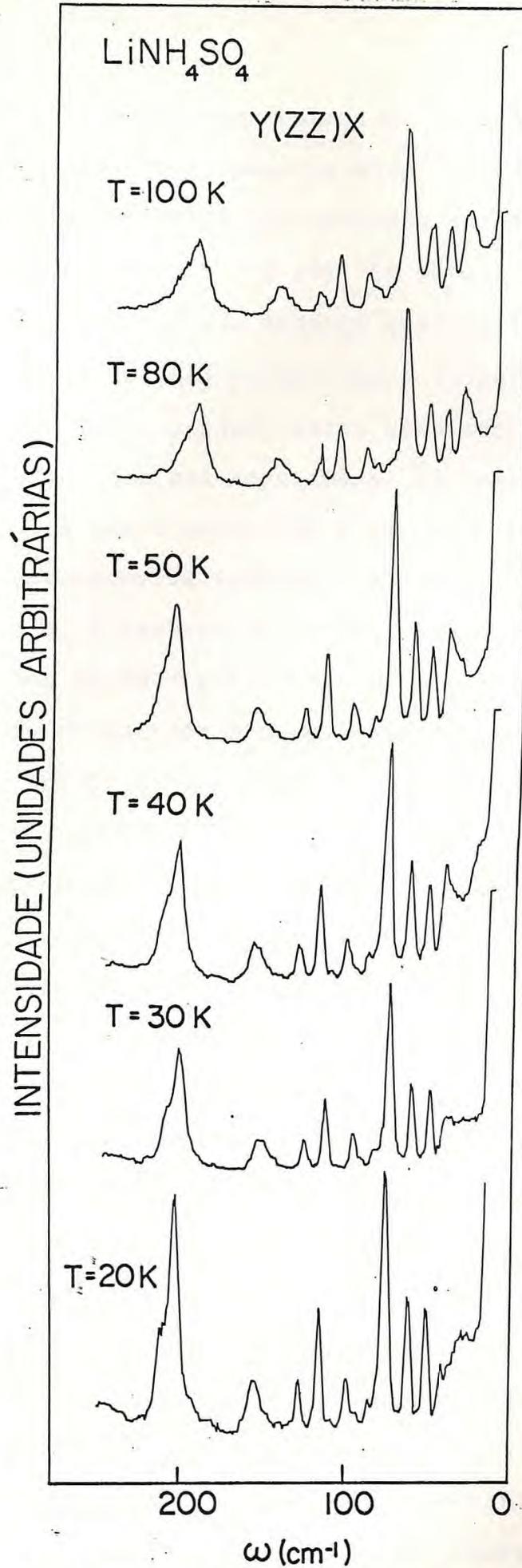


FIGURA 2 - Espectros Raman do β -LAS na polarização zz e geometria yx, com valores de temperatura de 100K até 20K, para frequências $\omega < 300\text{cm}^{-1}$.

mos o aparecimento de um modo emergindo do espalhamento Rayleigh, interferindo com um modo de 43cm^{-1} , à temperatura de 50K, e endurecendo a medida que baixamos a temperatura, atingindo a frequência de 28cm^{-1} à 20K. Em todas as polarizações não podemos apreciar nenhuma mudança qualitativa nos espectros, a não ser a evolução normal com a temperatura.

O aparecimento gradual deste modo que amolece (softing) a medida que nos aproximamos da temperatura de transição, indica que a transição é de segunda ordem, confirmando os resultados de constante dielétrica e a proposta de Simonson et al e Gerbaux et al. Não podemos entender este modo, como sendo um modo duplamente degenerado, do fim da zona de Brillouin, que com o dobramento da célula torna-se um modo do centro da zona (ponto τ), sendo portanto ativo ao Raman na fase de baixa temperatura. Então nesta fase de baixa temperatura temos oito moléculas por célula unitária, com quatro íons ocupando cada um dos sítios C_1^4 não equivalentes. O fato de termos dois sítios C_1^4 não equivalentes se dá pelo fato de termos nesta fase dois modos do tipo ν_1 , do íon SO_4 , com frequência de 1006cm^{-1} e 1015cm^{-1} para cada uma das polarizações permitidas do grupo C_S . Concordamos que o grupo espacial desta fase de baixa temperatura seja $C_S^4(2v) \rightarrow C1c_1$, o grupo proposto por Simonson et al⁹. Nas figuras 3(a), 3(b), 3(c) e 3(d), apresentamos os espectros Raman polarizados para cada polarização permitida para o grupo C_S nas diversas geometrias de retro espalhamento. Nestas figuras, podemos observar que os espectros de mesma geometria e mesma polarização, são muito semelhantes aos espectros mostrados no Capítulo anterior, nas figuras 6(a), 6(b),

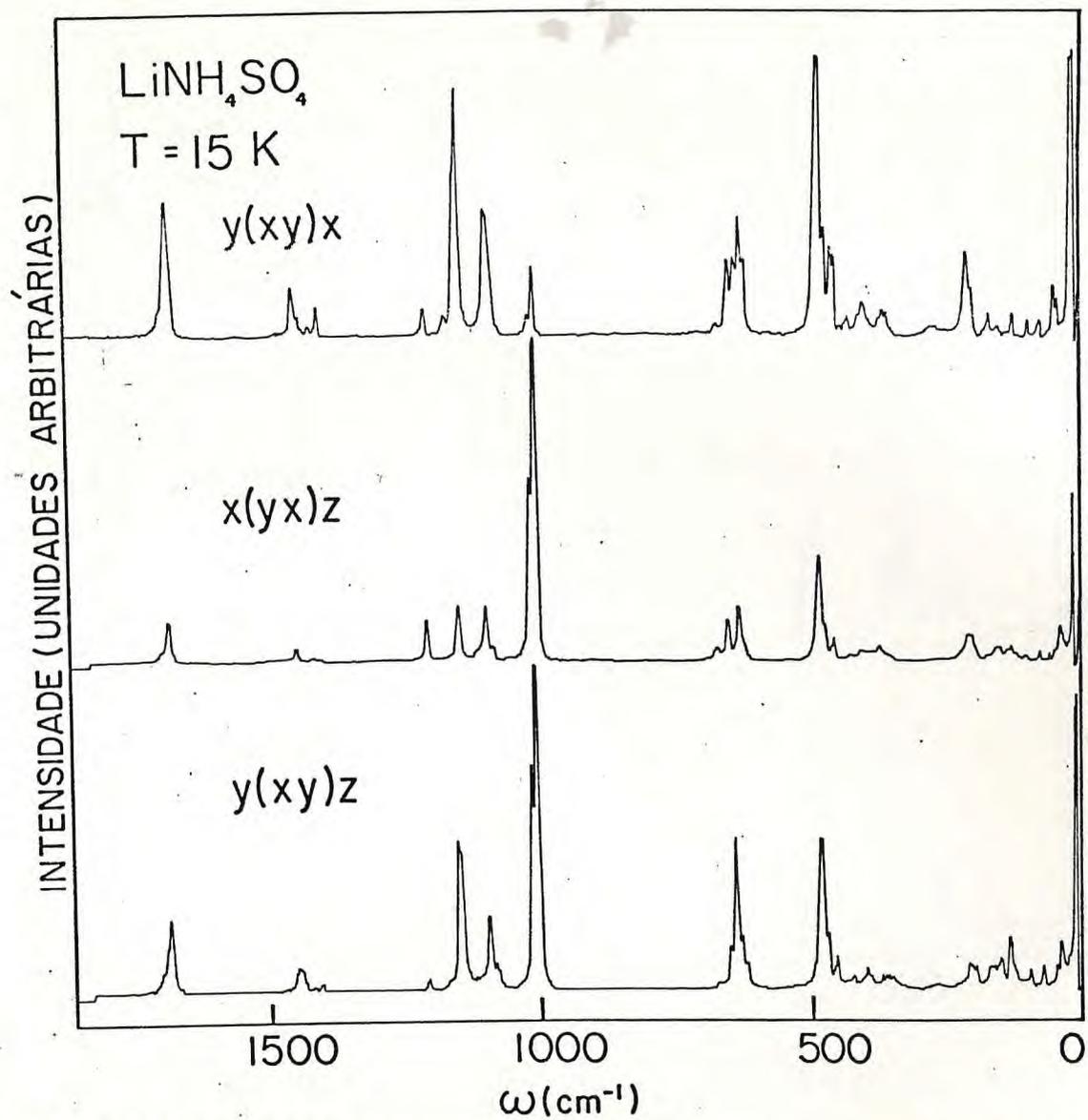


FIGURA 3(a) - Espectros Raman do β -LAS na polarização yx , nas possíveis geometrias de retro espalhamento, numa temperatura $T = 15\text{K}$.

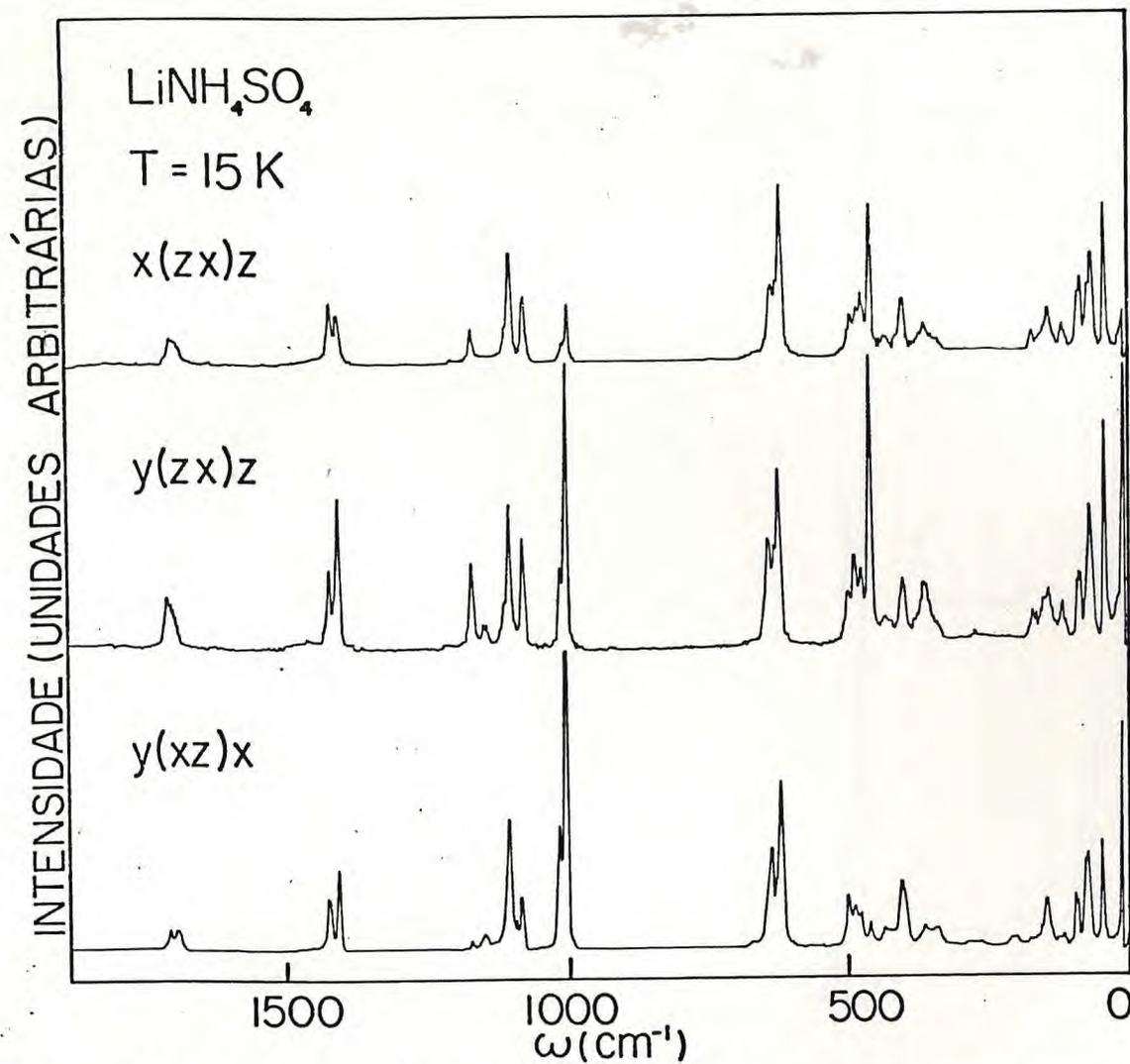


FIGURA 3(b) - Espectros Raman do β -LAS na polarização xz , nas possíveis geometrias de retro espalhamento, numa temperatura $T = 15\text{ K}$.

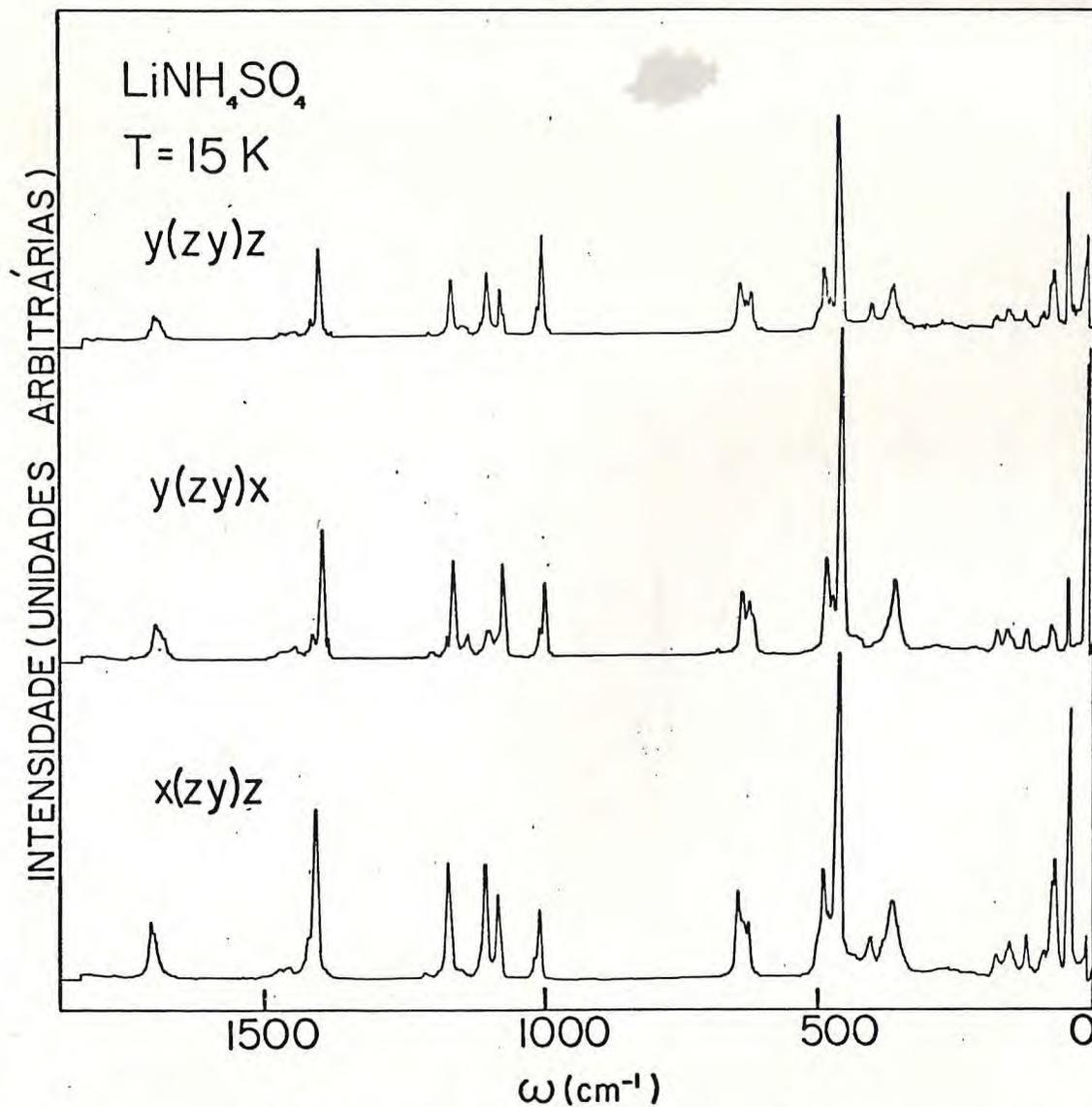


FIGURA 3(c) - Espectros Raman do β -LAS na polarização zy, nas possíveis geometrias de retro espalhamento, numa temperatura $T = 15\text{K}$.

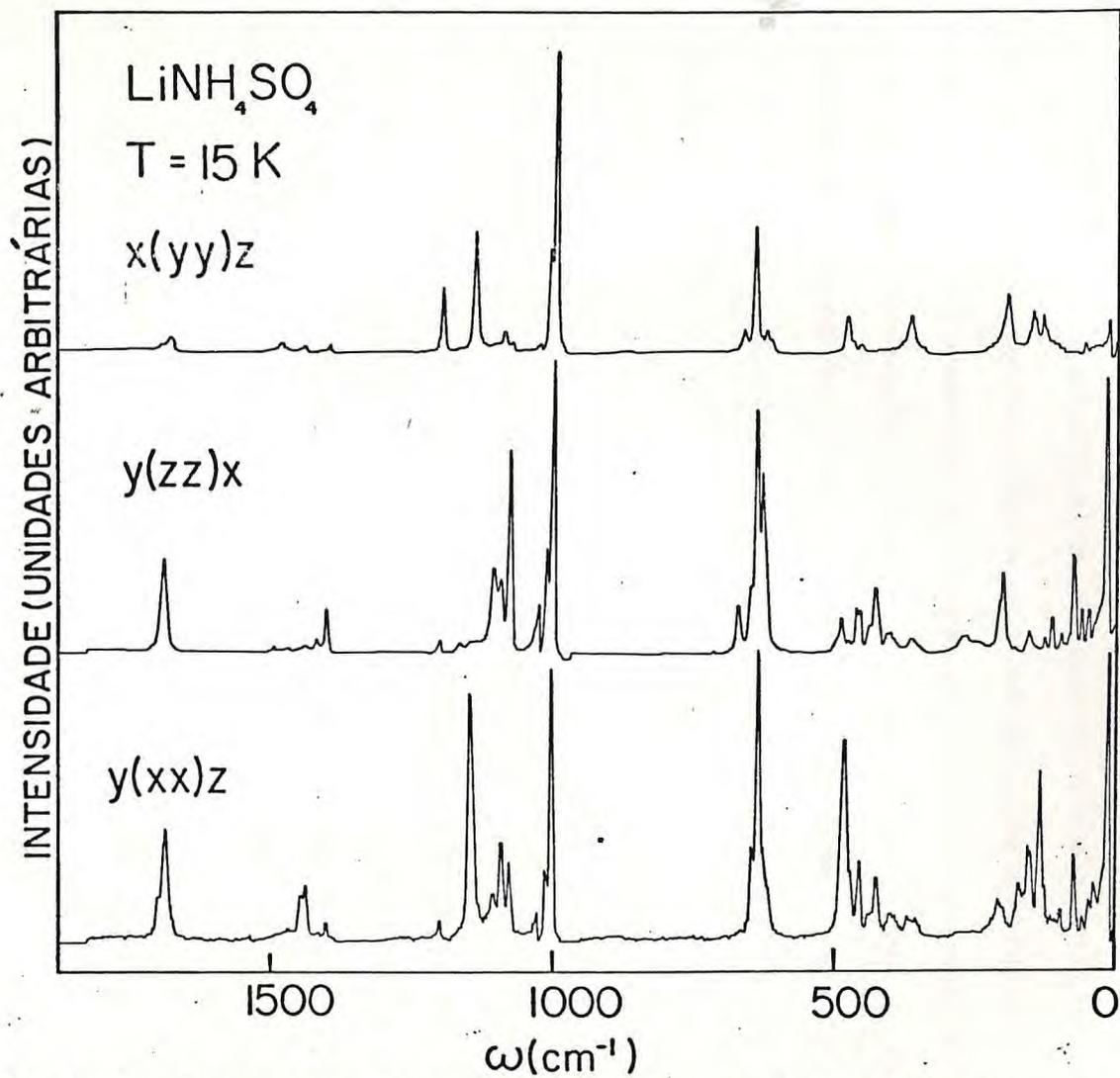


FIGURA 3(d) - Espectros Raman do β -LAS nas polarizações yy , zz e xx , numa temperatura $T = 15 \text{ K}$.

6(c) e 6(d). A única diferença significativa é na polarização zz , descrita anteriormente. Novamente o caráter polar desta fase se faz sentir de forma bem pronunciada nos espectros das polarizações xy , principalmente na região dos modos ν_2 do SO_4 . Comportamento semelhante é mostrado pelas polarizações xz e yz .

O fato de dobrarmos o volume da célula unitária, ou seja, $z = 8$, nos leva a 264 modos normais de vibrações, distribuídos em 132 modos A' e A'' respectivamente, segundo análise já feita no capítulo anterior, já que estamos somente dobrando o número de íons por sítio C_1 , não equivalentes. Então teremos na representação A' dois modos acústicos e 130 modos ativos no Raman e para a representação A'' , temos um modo acústico e 131 modos ativos no Raman. Convém salientar que os modos de cada representação irreduzível do grupo pontual C_s , A' e A'' são duplamente degenerados, portanto somente 65 modos normais distintos serão vistos na representação A' e 66 na representação A'' . Então os modos normais do β -LAS na temperatura de 15K, estão distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo pontual C_s , como se segue:

$$\sigma_{\beta\text{-LAS}}(\text{RAMAN}) = 130A' | 34T + 24R + 36I(SO_4) + 36I(NH_4) | + \\ + 131A'' | 35T + 24R + 36I(SO_4) + 36I(NH_4) |$$

e

$$\sigma_{AC} = 2A' + 1A''$$

Da análise dos espectros das figuras 3(a), 3(b), 3(c) e 3(d), podemos identificar as frequências dos modos normais de vibração do β -LAS, na temperatura de 15K, nas representações irredutíveis de A' e A'' do grupo pontual C_s . Estes valores são dados na Tabela I, como também uma classificação segundo Acharya e Narayanan¹³. Pode-se observar que os valores das frequências dos modos normais de vibração do β -LAS na temperatura de 15K, são praticamente os mesmos valores para a temperatura de 100K, dados na Tabela V do Capítulo V.

Como podemos notar, devido a degenerescência, somente podemos observar 56 modos dos 130 modos da representação A' e 46 modos dos 131 modos da representação A'' .

TABELA I

Os valores das frequências dos modos normais de vibração do β -LAS a 15K, para cada representação irredutível do grupo C_s .

MODOS A'	MODOS A''	CLASSIFICAÇÃO
28-38-42-49	47-72-78-92	T(SO ₄)
58-62-76-98	96-123-146-151	
115-126-135-153	156-161-175-207	T(NH ₄)
197-203-209		R(SO ₄)
252-270-353	276-344-356	R(NH ₄)
358-361-368	365	
400-425-430-440	403-432	Li-O
453-459-473-483	460-475-487-498	ν_2 (SO ₄)
618-628-637	619-621-628	ν_4 (SO ₄)
641-648-666	631-637-642	
1006-1015	1006-1015	ν_1 (SO ₄)
1082-1096-1111	1084-1107-1149	ν_3 (SO ₄)
1145-1152-1206	1171-1174-1213	
1406-1410-1421	1406-1420-1452	ν_4 (NH ₄)
1440-1445-1450	1471	
1683-1690-1700	1690-1700	ν_2 (NH ₄)
3045	3068	ν_1 (NH ₄)
3125-3150-3200	3110-3205-3265	ν_3 (NH ₄)

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Neste Capítulo apresentaremos as conclusões extraídas de nossos resultados experimentais via espalhamento Raman polarizado e medidas de constante dielétrica em função da temperatura, no β -LAS, desde a temperatura ambiente até 10K, tanto no sentido crescente como decrescente da temperatura.

De nossos resultados podemos concluir que o β -LAS experimenta três transições de fase no intervalo de temperatura descrito acima.

A primeira destas transições, que acontece a 284K, é uma transição de primeira ordem, reversível e não destrutiva, que leva a simetria do β -LAS do grupo espacial

C_{2v}^9 - com quatro moléculas por célula unitária, para uma simetria pertencente ao grupo espacial C_{2h}^5 - também com quatro moléculas por célula unitária. Isto implica que na fase C_{2h}^5 não existe dobramento de volume da célula unitária.

A segunda destas transições que acontece a uma temperatura de 256K, tem todas as características de uma transição de fase de segunda ordem, reversível e não destrutiva, levando a simetria da fase C_{2h}^5 para uma simetria pertencente a um dos grupos espaciais C_2^1 , C_2^2 , C_s^1 ou C_s^2 com quatro

moléculas por célula unitária, não havendo portanto dobramento do volume da célula unitária.

A última destas transições acontece à temperatura de 28K, também com características de uma transição de fase reversível, de segunda ordem e não destrutiva.

A simetria desta fase de baixa temperatura pertence ao grupo espacial C_s^4 e nesta transição o volume da célula unitária é dobrado.

Assim, entre a temperatura de 300K e 15K o β -LAS exibe quatro fases, sendo a primeira delas polar, a segunda não polar e as outras duas polares.

Na primeira destas fases, de simetria C_{2v}^9 , nossos resultados de constante dielétrica são análogos aos obtidos por Mitsui et al⁵, Yuzvak et al⁴ e por Gerbaux et al¹⁴, apresentando uma descontinuidade em 284K, correspondendo a transição de primeira ordem sofrida pelo β -LAS a esta temperatura.

Nossos dados de espalhamento Raman polarizado estão em perfeito acordo com as medidas de Poulet e Mathieu¹², Acharya e Narayanan¹³ e Torgashev et al^{18,25}.

No estudo desta fase apresentamos uma identificação das frequências dos modos normais de vibração do β -LAS, nas diversas polarizações, para cada representação irredutível do grupo pontual C_{2v} .

O caráter reversível desta transição de 284K foi observado tanto nas medidas de constante dielétrica, como nas de espalhamento Raman polarizado em função da temperatura.

Na fase seguinte, logo abaixo de 284K, nossos resulta

dos de espalhamento Raman polarizado em função da geometria de espalhamento, mostram ser esta fase não polar, concordando com resultados de Mitsui et al⁵ e Loiacono et al⁶, Torgashev et al^{18,25}, Kruglik et al⁸ e Simonson et al⁹, e em desacordo com Yuzuak et al⁴, Poulet e Mathieu¹². Sua estrutura é monoclinica, pertencente ao grupo espacial C_{2h}^5 , com quatro moléculas por células unitárias, ou seja $z = 4$.

Dos 33 modos previstos para cada representação do grupo pontual C_{2h} , conseguimos identificar 30 da representação A_g e 24 da representação B_g .

Não concordamos com o dobramento do volume da célula proposto por Kruglik et al e Simonson et al, porque só observamos um modo do tipo stretching simétrico ν_1 do SO_4 , com frequência de 1008cm^{-1} , bastante intenso e muito fino, de largura de 10cm^{-1} . Ora, como no grupo espacial C_{2h}^5 só cabem quatro íons por sítio C_1 , o dobramento implicaria em se ter dois sítios C_1 não equivalentes, cada um deles com quatro íons, gerando como consequência a existência de dois modos do tipo ν_1 , em cada polarização permitida para cada representação irreduzível do grupo C_{2h} . Por ser este modo extremamente fino, com largura de 10cm^{-1} e por demais simétrico em sua forma, exclui-se qualquer possibilidade de se ter dois modos quase degenerados em energia, na frequência de 1008cm^{-1} .

A largura deste modo é a mesma apresentada pelo $KLiSO_4$ na polarização totalmente simétrica do grupo de simetria pontual C_6 , à temperatura ambiente, onde existe comprovadamente somente um modo do tipo ν_1 do SO_4 nesta polariza-

ção^{26,27,28}.

Assim o dobramento do volume da célula levaria a um número bem maior de modos translacionais externos, que não são observados em nossos espectros.

Na região de baixa frequência, nossos espectros são análogos aos observados por Poulet e Mathieu, que sugerem para esta fase o grupo pontual C_2 , com o volume da célula dobrado.

Suas conclusões estão baseadas na observação de um modo de baixa frequência, na polarização xy, que emerge do espalhamento Rayleigh, o qual, na temperatura de 180K, atinge uma frequência de 24cm^{-1} .

Estes autores explicaram este modo como sendo um modo duplamente degenerado da borda da zona de Brillouin, que com o dobramento do volume da célula, torna-se um modo do centro da zona, ou seja, do ponto τ , portanto ativo no Raman.

Convém ressaltar que Kruglik et al, Simonson et al, mediram a estrutura do β -LAS a 80K e 100K respectivamente; a estas temperaturas no entanto, o β -LAS já experimentou uma nova transição de fase conforme nossos resultados (Capítulo V).

Podemos afirmar então que o β -LAS experimenta à temperatura de 284K, uma transição de fase de primeira ordem, reversível e não destrutiva, do tipo ferroelástica, sem parâmetro de ordem¹², indo de uma fase polar para uma não polar. Para a segunda destas transições, que acontece à temperatura de 256K proposta anteriormente por Gerbaux et al, nossos re-

resultados mostram que ela tem todas as características de uma transição de fase de segunda ordem, não destrutiva e reversível.

Esta transição de fase pode ser do tipo ordem-de-sordem, via ordenamento dos íons em sítios C_1 não equivalentes como exibida pela $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ em estudos recentes³⁰, ou um ordenamento espacial dos íons como mostrados por Oliveira et al no $KLiSO_4$. Esta transição poderia ainda levar a estrutura do β -LAS a uma fase modulada, como proposta por Poulet e Mathieu. No entanto, nossos estudos não conseguem evidenciar quais das possibilidades é correta.

Não temos dúvidas quanto a existência da transição de fase sofrida pelo β -LAS a 256K, como mostrada de forma clara pela mudança quantitativa do espectro da polarização zz e xz em função da temperatura, o que é corroborado também pela forte mudança na inclinação das medidas de constante dielétrica em função da temperatura. Então esta transição de fase a 256K leva a estrutura do β -LAS a uma simetria pertencente a um dos grupos espaciais C_2^1 , C_2^2 , C_s^1 ou C_s^2 , que comportam dois íons por sítios C_1 , não equivalentes, tendo quatro moléculas por célula unitária.

Nossas conclusões sobre a ocupação por dois íons em sítios C_1 não equivalentes, estão baseadas no aparecimento de dois modos do tipo ν_1 , quatro do tipo ν_2 e seis do tipo ν_3 e ν_4 do SO_4 , a uma temperatura de 100K.

O modo de baixa frequência na polarização xy, que os autores Poulet e Mathieu dizem ser produto do dobramento do volume da célula unitária, é para nós, um modo exter

no translacional entre íons SO_4 em sítios distintos.

O caráter polar da nova fase experimentada pelo β -LAS por nós identificada pela primeira vez, é muito semelhante a uma fase exibida pelo β -LAS, a uma pressão hidrostática de 32Kbar, descrita em recentes trabalhos em cooperação conosco³¹. Este caráter é evidenciado pela dependência dos espectros Raman polarizados em função das geometrias. Para esta fase, damos uma classificação dos valores das frequências dos modos normais de vibração, para as representações irredutíveis dos grupos C_2 ou C_s .

Nossos dados são análogos, para estas temperaturas, aos dados obtidos pelos autores das referências 13, 18 e 25.

A última destas transições, prevista por Simonson et al⁹, tem caráter de segunda ordem, reversível e não destrutiva, levando a estrutura do β -LAS de um dos grupos C_2^1 , C_2^2 , C_s^1 ou C_s^2 ao grupo C_s^4 , via dobramento do volume da célula unitária.

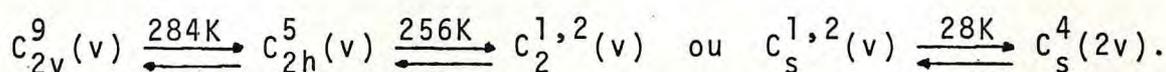
Devido ao caráter de segunda ordem na transição, os grupos C_s^1 ou C_s^2 se enquadram melhor para a estrutura da fase anterior, devido aos critérios de Landau para transições de segunda ordem. Porém, já foi observado no KLiSO_4 por Mendes Filho et al²⁸ e Oliveira et al^{26,27} uma transição na qual a simetria da nova fase não é subgrupo da fase anterior, sendo ainda não observada nenhuma mudança abrupta nos espectros Raman dependentes da temperatura.

O dobramento do volume da célula unitária da última das fases pode ser visto nos espectros da polarização zz em

função da temperatura, no intervalo de 100K a 15K, onde por volta de 30K emerge um modo do espalhamento Rayleigh que interfere com o modo já existente nesta polarização. a 15K, este modo tem frequência de 28cm^{-1} .

Entendemos ser este um modo duplamente degenerado da borda da zona de Brillouin, que com o dobramento do volume da célula unitária cai no centro da zona.

Finalmente podemos resumir que, de nossos estudos, as sucessivas transições de fase que o β -LAS exhibe no intervalo de 300K a 15K seguem o seguinte esquema:



Sugerimos que estudos de espalhamento no infravermelho polarizado por reflexão, difração de neutrons, difusividade térmica, calor específico, espalhamento Brillouin em função da temperatura, devam ser realizados com a finalidade de complementar nossos estudos, esclarecer questões não resolvidas, ou resolver ambigüidades ainda existentes exibidas pelo comportamento anômalo do β -LAS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wyruboff, Bull.Soc. Fr. Min., **3**, 198 (1880); **5**, 36 (1882);
13, 215 (1890).
2. R.Pepinsky, K. Vedan, Y. Okaya and S.Hoshino, Phys. Rev.**111**,
1467 (1958).
3. W.A.Dollase, Acta Cryst. B **25**, 2298 (1969).
4. V.I.Yuzvak, L.I.Zherebtsova, V.B.Shkuryaeva, and I.P.Aleksan
drova. Sov. Phys. Crystallogr., vol. 19, nº 4, 480 (1975)
5. T. Mitsui, T.Oka, Y.Shiroishi, M. Takashige, K. Iio and S.Sa
wada, J. Phys. Soc. Japan, **39**, 845 (1975).
6. G.M. Loiacono, M.Delfino, W.A.Smith, M.I. Bell, A.Shaulov and
Y.H.Tsuo, Ferroelectrics, **23**, 89 (1979).
7. P. Groth, Chemische Kristallografie **2**, 331 (1980).
8. A.I.Kruglik, M.A.Simonov and K.S.Aleksandrov Sov. Phys.
Crystallogr **23**, 3, 274 (1978).
9. T.Simonson, F.Denoer and R.Moret, Jour. de Phys. **45**, 1257
(1984).
10. K. Itoh, H. Ishikura and E.Nakamura, Acta Crystl. B**37**, 664
(1981).
11. B.O.Hildmann, Th. Hahn, L.E. Cross and R.E.Newnam, Appl.
Phys. Lett., **27**, 103 (1975).

12. H. Poulet and J. P. Mathieu, *Solid State Commun.* **21**, 421 (1977)
13. P. K. Acharya and P. S. Narayanan., *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **11**, 514 (1973).
14. X. Gerbaux, J. Maugin, A. Hadin, D. Perrin and C. D. Tran, *Ferroelectrics* **40**, 53 (1982).
15. A. Wattou, E. C. Reyuhardt and H. E. Petch, *J. Chem. Phys.* **69**, 1263 (1978).
16. R. K. Shenoy and J. Ramakrishna, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 5429 (1980).
17. H. Shimizu, K. Tsuji, N. Yasuda and S. Fujimoto, *Res. Rept. Fac. Eng. Gifu. Univ.*, **30** 19 (1980).
18. V. I. Torgashev, Yu. I. Yuzyuk, F. Sinutuy and M. Polomska, *Sov. Phys. Crystallogr.* **31**, 5, 565 (1986).
19. Wilson, Decius and Cross, Mcwad Hill, New York (1955).
20. *International Tables for X-ray Crystallography*, published for the International Union of Crystallography, by the Kynoh Press Biruingham, England, (1969).
21. D. L. Rousseau, R. P. Bauman and S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
22. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, N.J. (1945).
23. R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964).
24. T. C. Damen, S. P. S. Porto and B. Tell, *Phys. Rev.* **142**, 570, (1965).

25. V.I. Torgashev, Yu. I. Yuzyuk, F. Smutny and M. Polomska, Sov. Phys. Solid State **28**, 6, 926 (1986).
26. Transições de Fase em KLiSO_4 - Tese de Mestrado. Deptº de Física-UFC, Antonio José Silva Oliveira. 09/87.
27. Phase Transition in Lithium Potassium Sulphate. J.E. Moreira, F.E.A. Melo, J.Mendes Filho - Sub. a Phys. Rev. B.
28. J. Mendes Filho, J.E. Moreira, F.E.A. Melo, F.A. Germano, Solid State Comm, **60**, (189) (1986).
29. Raman Studies of the Tetragonal-Monoclinic Phase Transition in KDP - K.C.Serra, F.E.A. Melo, J.Mendes Filho, F.A. Germano and J.E. Moreira. Aceito no Solid State Comm.
30. Order-Disorder Phase Transition in $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Crystals - J. A.F. Silva, F.E.A. Melo, J.Mendes Filho, F.A. Germano and J.E. Moreira - J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 3797 (1986).
31. Pressure Induced Phase Transition in LiNH_4SO_4 - V.Lemos, R. Centoducatte, A.R.M. Martins, J.Mendes Filho and F.E.A. Melo. - Aceito no Phys. Rev. B.