

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

"TRANSIÇÕES DE FASE E EFEITOS ANARMÔNICOS EM MONOCRISTAIS DE
 KH_2PO_4 ESTUDADOS POR ESPALHAMENTO RAMAN".

Kleber Cavalcanti Serra

(Trabalho apresentado ao Departamento de
Física da UFC, para obtenção do Título
de Mestre em Ciências).

Orientador: Dr. *Francisco Erivan de Abreu Melo*

Auxílios provenientes do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), CAPES e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Maio - 1987

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S496t Serra, Kleber Cavalcanti.

Transições de fase e efeitos anarmônicos em monocristais de KH_2PO_4 estudados por espalhamento Raman / Kleber Cavalcanti Serra. – 1987.

45 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Fortaleza, 1990.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo .

1. Física. 2. Raman, Espectroscopia de. I. Título.

CDD 577

"TRANSIÇÕES DE FASE E EFEITOS ANARMÔNICOS EM MONOCRISTAIS DE
KH₂PO₄ ESTUDADOS POR ESPALHAMENTO RAMAN".

Kleber Cavalcanti Serra

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 Julgadora:

Francisco Erivan de Abreu Melo (UFC)
Orientador

Fernando Cerdeira (UNICAMP)

José Vangelista de Carvalho Moreira (UFC)

Aprovada em, 14 de Maio de 1987.

Aos meus pais.

A Fátima, minha esposa

e aos meus queridos filhos

Vladimir

Tatiana e

Alhandra.

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

Ao Professor *Francisco Erivan de Abreu Melo*, amigo e companheiro, pelas sugestões, discussões, dedicação e eficiente orientação neste trabalho, bem como a valiosa ajuda no Laboratório.

Ao professor *Josué Mendes Filho*, pelas sugestões e valiosas discussões.

Ao professor *José Evangelista de Carvalho Moreira* pelas críticas e discussões.

Aos professores *José de Arimatãa*, *Antonio Roberto*, *Antonio José* e *Cleuton Freire* amigos de longas jornadas, pelo apoio, incentivo e ajuda durante a realização deste trabalho.

A todos os professores que direta ou indiretamente participaram na realização deste trabalho.

Ao *Sales*, *Antonio* e *Júlio* pela valiosa ajuda na Oficina Mecânica, ao *Barreto* na Criogenia, ao *Carlos Antonio* no Laboratório e ao *Milton* no burocrático.

Ao *Murilo* pelo excelente desempenho na confecção das figuras.

A *Regina Fátima Alves* pela dedicação e presteza com que datilografou este trabalho.

nas contribuições de efeitos anarmônicos de terceira e quarta ordem na teoria anarmônica para sólidos. Este comportamento indica que existem fortes efeitos anarmônicos afetando estes modos quando variamos a temperatura e podem ser, em parte, responsáveis pelas transições de fase de 2^a ordem contínua e ferro-elétrica → paraelétrica que acontecem no cristal de KDP em torno de 100K e 122K, respectivamente.

A B S T R A C T

Raman spectra of KH_2PO_4 (KDP), as a function of temperature, were studied in the range from 14K to 476K. From these experiments three phase changes were observed in the Raman spectra of KDP when the temperature was increased. The first change occurs at temperature around 203°C and is known to be first-order, taking the crystal from a tetragonal to a monoclinic structure.

This work presents the first observation of the Raman spectra of KDP in the monoclinic phase. The second change occurs at 122K and is the well-known paraelectric \leftrightarrow ferroelectric transition, when the crystal goes from the tetragonal to an orthorhombic structure. The third change, discovered in the present work, occurs at temperatures between 50K and 100K. This transition, that is of the continual type, is induced by the modifications in the local symmetry sites of the PO_4^{3-} ions.

The remainder of this work was concerned with the detailed study of the line frequencies and widths for all Raman-active optical phonons in the temperature range from 14K to 476K. No soft-mode was observed near the phase transitions of KDP when the temperature was increased. Most of the line frequencies and widths of the Raman modes have a linear dependence with the temperature, which is a normal behaviour for any type of crystal when subject to a temperature variation of 460K.

However, some lattice modes, one with frequency 150cm^{-1} belonging to A_1 representation, and the others with 147cm^{-1} and 213cm^{-1} belonging to the A_2 representation of the local group C_{2v} in the orthorhombic structure (ferro-electric phase) of KDP, display an exponential dependence with the

temperature. Such behaviour can be explained taking in account the contribution of anharmonic effects of third and fourth order in the theory of anharmonicity in solids. The existence of strong anharmonic effects that affect these modes when the temperature is varied, can be partially responsible for the phase transitions of continual and ferro-paraelectric types that occur in the KDP crystal around 100K and 122K, respectively.

Í N D I C E

<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO	01
<u>CAPÍTULO II</u> - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	07
1. Os espectros Raman.....	07
2. As Amostras.....	07
3: Temperatura.....	08
4. O Dedo Quente.....	08
<u>CAPÍTULO III</u> - ESPECTROS RAMAN E INFRA- VERMELHO NO KDP.....	10
1. Estrutura cristalina do KH_2PO_4	10
2. Vibrações e rotações do Grupo PO_4^{-3}	13
3. Modos normais de vibração do KH_2PO_4	14
3.a. Análise de grupo para es - trutura tetragonal.....	14
3.b. Análise de grupo para es - trutura ortorrômbica do KDP.....	18
4. O Espectro Raman e Infra-ver melho do KH_2PO_4	20
<u>CAPÍTULO IV</u> - UMA NOVA TRANSIÇÃO DE FASE NO KH_2PO_4	27
1. Introdução.....	27
2. Resultados e Discussão.....	27
3. Conclusão.....	36

<u>CAPÍTULO V</u> - TRANSIÇÃO DE FASE TETRAGONAL → MONO	
CLÍNICA.....	37
1. Introdução.....	37
2. Resultados e Discussão.....	39
3. Conclusão.....	44
<u>CAPÍTULO VI</u> - DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA DOS FONONS	
ÓTICOS ATIVOS NO RAMAN DO KH_2PO_4	45
1. Dependência dos Fonons óticos do	
KH_2PO_4 com a temperatura.....	45
2. Efeitos anarmônicos em sólidos.....	49
3. Efeitos anarmônicos no KDP.....	55
4. Conclusão.....	57
<u>CAPÍTULO VII</u> - CONCLUSÃO.....	58
FIGURAS.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

INTRODUÇÃO

O KH_2PO_4 , tradicionalmente abreviado como KDP, existe em três diferentes modificações sendo que duas delas conhecidas como, (i) - fase tetragonal, pertencente ao grupo espacial $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}) é estável à temperatura ambiente e, (ii) - fase ortorrômbica, que pertence ao grupo espacial $Fdd2$ (C_{2v}^{19}) e existe para temperaturas abaixo de $T_c = 122\text{K}$. A terceira modificação, fase monoclinica, existe num intervalo de temperatura de aproximadamente 453K a 525K que é a temperatura de fusão do material.

Sendo um cristal representativo da família dos cristais com ligação de pontes de hidrogênio que sofrem transições de fase ferroelétrica, o KDP tem sido amplamente pesquisado em relação ao seu comportamento elástico e piezoelétrico (1). A transição ferroelétrica é extensivamente estudada pelos métodos espectroscópicos como por exemplo, absorção infravermelho (2-10), espalhamento Raman (11,12) e NMR (13-15). Além disso, os cristais do grupo do KDP são largamente usados em tecnologia de laser (16) e seus efeitos eletro-óticos e piezoelétricos têm sido utilizados em vários aparelhos eletromecânicos e eletro-óticos (17).

SLATER (18) e TAKAGI (19) foram os primeiros a pesquisar as propriedades ferroelétricas do KDP e desde então tanto estes cristais como seus isomorfos têm sido muito discutidos (2,19) porém, nenhuma teoria obteve sucesso em explicar o mecanismo microscópico da transição de fase ferroelétrica nestes compostos (20).

Uma característica da estrutura cristalina do KDP consiste na existência de ligações curtas de hidrogênio orientadas quase que perpendicularmente ao eixo C e ligando dois tetraedros PO_4^{-3} (2,19). Dados de difração de Raios-X tem estabelecido firmemente (20) que na fase ferroelétrica, os íons K^+ , P^{+5} e O^{-2} são deslocados ao longo do eixo-C relativamente as suas posições simétricas na fase paraelétrica e que estes deslocamentos explicam satisfatoriamente a magnitude observada da polarização saturada. TOKUNAGA e MATSUBARA (21) mostraram que a deuteração causa mudança apreciável na temperatura de transição ferroelétrica ($T_c = 122K$ no KDP e $T_c = 213K$ no KD_2PO_4) enquanto que a temperatura de Curie T_0 permanece quase sem mudar.

Objetivando explicar o grande efeito isotópico em T_c , BLINC (9,22) propôs um modelo no qual o proton é admitido fazer um movimento de tunelamento entre os dois mínimos do potencial ao longo da ligação de hidrogênio. Como TOKUNAGA e MATSUBARA (21) assinalaram pela primeira vez, o modelo de BLINC (9,22), que considera somente o sistema de protons nas pontes de hidrogênio, parece não ser somente insuficiente a este respeito como também falha na explicação de um efeito isotópico apreciável na polarização espontânea. Posteriormente, BLINC e RIBANIC (23) consideraram as interações rede proton nestes cristais e investigaram a energia dos espectros nos casos de acoplamentos fracos e fortes pelo método variacional em analogia ao problema do polaron. Segundo KOBAYASHI (24), na teoria proposta por BLINC e RIBANIC (23), os aspectos dinâmicos da transição de fase não foram discutidos e nenhuma explicação foi dada às longas distorções ao longo do eixo-C acompanha as transições rotônicas.

Por outro lado, TOKUNAGA e MATSUBARA (21) discutiram várias possibilidades de explicar a transição de fase do KDP dando ênfase à importância do movimento iônico ao longo do eixo-C e como um exemplo, discutiram um novo modelo de ordem-desordem supondo que existem duas configurações possíveis para o complexo $[K-PO_4]$ ao longo do eixo-C, o que corresponde à duas possíveis orientações permanentes ao longo destes eixos.

KOBAYASHI (24) explicou os aspectos dinâmicos da transição de fase ferroelétrica em cristais do tipo KDP, com base no acoplamento entre o modo de tunelamento de proton e a vibração do modo ótico do complexo $[K-PO_4]$ ao longo do eixo-C. Assim como BLINCK et al (26,27), KOBAYASHI (24) propôs que os cristais da família do KDP pertencem ao tipo ferroelétrico misto, isto é, um arranjo de ordem e desordem dos protons e uma instabilidade na vibração da rede ao longo do eixo-C, ocorrem simultaneamente, e estes cristais manifestam as características ferroelétricas do tipo displacivo e do tipo ordem-desordem. SILVA e ROVERSI (25) apresentaram um modelo de um poço de potencial comparando-a com o modelo correspondente de tunelamento. A comparação dos resultados obtidos por ambos modelos com os dados experimentais avaliáveis sobre a dependência isotópica da temperatura crítica, constante de Curie e polarização máxima espontânea para o zero absoluto levaram-nos a concluir que a precisão dos dados experimentais juntamente com as incertezas dos cálculos teóricos, não permitem ainda uma discriminação a favor de uma característica de um poço duplo de ordem e desordem para estes cristais ferroelétricos.

Recentemente, TOKUNAGA e ATSUKI (28), num artigo

de revisão, sumarizam os modelos representativos anteriores e os resultados experimentais analisados em termos desses modelos. A principal conclusão deste artigo está no fato de que mesmo para o KDP, as flutuações nas polarizações dos espectros dinâmicos são bem descritos em termos do modelo de Debye. O modo central ativo no Raman, que até então acreditava-se ser uma evidência direta do tunelamento de próton, foi proposto por TOMINAGA et al (29,30) ser devido a um modo libracional de PO_4^{-3} . Uma vez que a polarização espontânea é atribuída ao deslocamento relativo dos íons P^{+5} e O^{-2} , isto sugere que o dipolo PO_4^{-3} desempenhe o papel de uma unidade de ordem-desordem (31).

Com base nos resultados de TOMINAGA et al (29,30). TOKUNAGA (31) propôs um modelo de ordem-desordem do dipolo PO_4^{-3} , o qual é desenvolvido numa forma teórica explícita de um sistema pseudo-spin de Ising e que tem sido confirmado pelos recentes estudos de espectroscopia Raman sobre os modos internos do PO_4^{-3} (32).

Apesar do KDP ter sido extensivamente estudado pelas mais diversas técnicas, observamos que nenhum estudo de espalhamento Raman, objetivando uma completa identificação dos modos ativos no Raman no intervalo de temperatura que variasse de 10K à aproximadamente ao ponto de fusão do material, 527K, tinha sido realizado. AGRAWAL et al (33), fizeram a identificação dos modos ativos no Raman, porém somente nas temperaturas de 20K e 300K.

Neste trabalho apresentamos medidas detalhadas das frequências e larguras de linhas dos modos ativos no Raman num monocristal de KDP no intervalo de temperatura de 10K a 476K e que foi subdividida do seguinte modo: no Capítulo III, apresentamos e discutimos detalhadamente os espectros

Raman e medidas de infra-vermelho no KDP em várias temperaturas obtidas por outros autores (6,10,34) e os comparamos' com os nossos resultados. Neste capítulo, especificamente ' discutimos através da teoria de grupo as vibrações do íon molecular PO_4^{-3} e os modos normais de vibração do KDP nas fases paraelétrica (PE) e ferroelétrica (FE). O capítulo IV trata de uma nova transição de fase no KDP. Fazemos uma análise detalhada dos espectros Raman deste material no intervalo de frequência de 0 a 1300 cm^{-1} variando a temperatura' de 10K a 117K. A análise da teoria de grupo para a distribuição dos modos internos dos íons PO_4^{-3} , mostra que estes íons não ocupam sítios de simetria local C_2 no grupo fator C_{2v} para temperaturas abaixo de 90K. No capítulo V, estudamos os espectros Raman do KDP entre a temperatura ambiente' e 476K e observamos pela primeira vez, sem ambiguidade, a transição de fase que acontece neste cristal passando da fase tetragonal à fase monoclínica para temperaturas acima de 453K, onde a temperatura de transição depende fortemente da história térmica da amostra (35,36). Esta transição já tinha sido observada por outras técnicas como Raio-X (37), DTA e TGA (35), condutividade elétrica (36) e constante dielétrica (38).

Ao iniciarmos este trabalho, o primeiro grande desafio surgiu exatamente na obtenção da amostra. Uma vez que seria extremamente oneroso, tornando portanto inviável a aquisição de uma amostra do cristal de KH_2PO_4 , optamos por crescer o cristal em nossos laboratórios, pelo processo de evaporação lenta a partir de uma solução supersaturada do pó de KDP em água tridestilada mantida a uma temperatura de aproximadamente $35^{\circ}C$. Como resultado, obtivemos cristais

transparentes de boa qualidade ótica e com aproximadamente $6 \times 8 \times 20\text{mm}^3$.

O restante deste trabalho é organizado da seguinte maneira: o Capítulo II descreve o comportamento experimental. No Capítulo VI é feita uma discussão sobre a dependência explícita dos fonons óticos ativos no Raman com a pressão e a temperatura, assim como apresentamos um resumo teórico sobre as anarmonicidades em cristais. Ainda neste Capítulo, apresentamos e discutimos amplamente os efeitos anarmônicos dos modos 147cm^{-1} e 211cm^{-1} da simetria $y(xy)x$.

Finalmente, as conclusões são apresentadas no capítulo VII.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste Capítulo descreveremos o equipamento experimental usado em nossas experiências.

Os itens 1, 2 e 3 descrevem respectivamente o equipamento empregado na obtenção dos espectros, o processo de obtenção e preparação das amostras e as experiências realizadas em função da temperatura.

O item 4 apresenta o forno usado na série de altas temperaturas.

II.1. - Os Espectros Raman

Na obtenção dos espectros, foi usado um Laser de Argônio da Spectra Physics, Modelo 170, emitindo de 500mW até 2,5 watts nas linhas 4880Å e 5145Å; um monocromador duplo da Spex, Modelo 1402, acoplado a uma fotomultiplicadora da Products Research Inc., Modelo C31034-RF, resfriada a -25°C e um Registrador Hewlett-Packard 7100-B de duas penas. A resolução instrumental, mantida constante em todas as experiências, foi de aproximadamente 1cm^{-1} .

A figura 1 mostra a montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros Raman.

II.2. - As Amostras

Os cristais, transparentes e de boa qualidade ótica com dimensões aproximadas de $6 \times 8 \times 20\text{mm}^3$, foram crescidos e nossos laboratórios utilizando-se o processo de evapora -

ção lenta à temperatura controlada e a partir de uma solução supersaturada de pó de Fosfato Diácido de Potássio (KH_2PO_4) da VETEC com um baixo limite de impureza e diluído em água tri-destilada a uma temperatura de 35°C .

As amostras foram cortadas em uma máquina de serra' a fio diamantado, construída em nossas oficinas e semelhantes à LASTEC MODELO 2006A. O polimento das amostras foi feito numa suspensão de pó de alumina e óleo singer.

II.3. - Temperatura

Os espectros Raman do monocristal de KDP, (KH_2PO_4), foram obtidos em duas séries: a primeira desde a temperatura de 12K até à ambiente e a segunda, da ambiente a aproximadamente 476K que está no intervalo da transição tetragonal → monoclínica.

Para obtermos os espectros Raman de baixa temperatura, usamos um sistema de refrigeração Duplex de ciclo fechado, Modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals, tipo CGI, onde as temperaturas foram medidas por um termopar de Cromel vs Ouro - 0.07% de ferro e mantida constante a $\pm 0.5\text{K}$, com um controlador de temperatura Modelo 625-60A da Research Inc.

II.4. - O Dedo Quente

Os espectros Raman em alta temperatura foram obtidos em um forno, "dedo quente", construído em nossas oficinas.

O "dedo quente" é operado com o sistema de vácuo ligado, a água circulando nas serpentinas e com um controlador de temperatura Modelo 625-60A da Research Inc.

O forno, figura 2, é constituído das seguintes partes:

- a. *Forno propriamente dito*: é composto de um suporte de cano de latão, com uma cabeça e suporte do cristal de latão e uma capa do mesmo material com três janelas de quartzo.
- b. *Sistema de aquecimento*: é constituído do aquecedor que é uma resistência de 200V-300W, do guia isolante da ligação do aquecedor e do controlador de temperatura.
- c. *Sistema de medição de temperatura*: é composto de termopar de cobre-constantan, um guia isolante do termopar e um controlador de temperatura Termac 6000.
- d. *Sistema de refrigeração*: a refrigeração do forno é feita por um fluxo d'água, de pressão controlável, nas serpentinas.
- e. *Sistema de vacuo*: o vacuo é obtido por meio de uma bomba mecânica e uma bomba de difusão acopladas dando um vácuo máximo de 4×10^{-5} torr.

CAPÍTULO III

ESPECTROS RAMAN E INFRA-VERMELHO NO KH_2PO_4 (KDP)

Neste Capítulo, apresentamos e discutimos detalhadamente os espectros Raman e medidas de Infra-vermelho no KDP em várias temperaturas obtidos por outros autores e os comparamos com os nossos resultados. No item 1, apresentamos as estruturas cristalinas do KDP nas fases tetragonal (Paraelétrica) e ortorrômbica (Ferroelétrica). Nos itens 2 e 3 discutimos através da teoria de grupo as vibrações do íon molecular PO_4^{-3} e os modos normais de vibração do KDP nas fases paraelétrica (PE) e ferroelétrica (FE) respectivamente. No item 4, discutimos os espectros Raman deste material obtidos em nosso trabalho e os comparamos com os resultados obtidos por outros autores.

1. Estrutura Cristalina do KH_2PO_4

O cristal de KH_2PO_4 , na temperatura ambiente, é paraelétrico e tem estrutura tetragonal com grupo espacial $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}) contendo 4 moléculas por célula unitária, cujas dimensões são: $a = 7.448 \text{ \AA}$; $c = 6.977 \text{ \AA}$ (39,40).

Segundo WYCHKOFF (39), os parâmetros dos oxigênios são: $x = 0.828 \text{ \AA}$, $y = 0.1486 \text{ \AA}$, $z = 0.1261 \text{ \AA}$. As prováveis posições dos hidrogênios são:

(8d) $1/4, u, 1/8$; $u, 3/4, 7/8$; $3/4, u, 1/8$; $u, 1/4, 7/8$; B.C.

de forma que os hidrogênios nas ligações O-H...O, estão lo -

calizados mais próximos de um dos oxigênios com distâncias O-H dadas por 1.04 Å e 1.45 Å.

O KDP apresenta uma transição de fase estrutural em 122K envolvendo pequenas mudanças, lentas e reversíveis na sua estrutura. As estruturas cristalinas do KDP têm sido determinadas para temperaturas imediatamente acima e abaixo da temperatura de Curie, $T_c = 122K$, onde a transição foi caracterizada como PE \rightleftharpoons FE. (39)

Em 126K, o KDP apresenta uma estrutura cristalina tetragonal e, em 116K, a estrutura é ortorrômbica. No sentido de comparar mais facilmente estas duas estruturas cristalinas, a forma tetragonal pode ser descrita pelo grupo espacial $F\bar{4}d2$ com 8 moléculas por célula unitária onde uma das arestas desta célula é a diagonal mais longa da célula unitária do KDP com grupo espacial $I\bar{4}2d$ (39). As dimensões da célula com simetria $F\bar{4}d2$ em 126K, são:

$$a' = \sqrt{2}a = 10,48 \text{ \AA}; \quad c' = c = 6,90 \text{ \AA}$$

As coordenadas atômicas para esta célula são:

K: (8b) 001/2; 1/4, 1/4, 1/4; F.C.

P: (8a) 000; 1/4, 1/4, 3/4; F.C.

O: (32e) xyz; xyz; 1/4-x; y+1/4, z+3/4; x+1/4, 1/4-y, z+3/4;

yxz; yxz; y+1/4, x+1/4, 3/4-z; 1/4-y, 1/4-x, 3/4-z; F.C.

com $x = 0.118\text{\AA}$; $y = 0.033\text{\AA}$; $z = 0.132\text{\AA}$.

e acima e abaixo da transição, $T_c = 122K$, o

KDP apresenta estrutura cristalina ortorrômbica pertencendo ao grupo espacial $Fdd2$ ($C2v$) com 8 moléculas por célula unitária e suas dimensões em \AA são:

$$a_0 = 10,53\text{\AA} \quad b_0 = 10,44\text{\AA} \quad c_0 = 6,90\text{\AA}$$

Os átomos posicionam-se em:

$$(8a) \quad 00u, \quad 1/4, 1/4, u + 3/4; \text{F.C.}$$

$$(16b) \quad xyz; \quad xyz; \quad x+1/4, 1/4-y, z+3/4; \quad 1/4-x, y+1/4, z+3/4; \text{F.C.}$$

A distribuição atômica é dada por:

$$P: (8a) \text{ com } u = 0$$

$$K: (8a) \text{ com } u = 0,512 \text{\AA}$$

$$O(1):(16b) \text{ com } x = 0,116\text{\AA}, y = 0,035\text{\AA}, z = 0,136\text{\AA}$$

$$O(2):(16b) \text{ com } x = -0,035 \text{\AA}, y = 0,116\text{\AA}, z = 0,124 \text{\AA}$$

A figura 3 mostra a estrutura cristalina do KDP para a fase tetragonal juntamente com sua projeção no plano basal considerando o grupo espacial $I\bar{4}2d$ com a distribuição atômica segundo WYCKOFF (40)

$$K: (b) \quad 0,0,1/2; \quad 1/2,0,3/4; \quad 1/2,1/2,0; \quad 0,1/2, 1/2.$$

$$P: (a) \quad 0,0,0; \quad 1/2, 0,1/4; \quad 1/2, 1/2, 1/2; \quad 0,1/2,3/4.$$

$$O: (e) \quad xyz; \quad yxz; \quad xyz; \quad yxz; \quad 1/2-x, y, 1/4-z; \quad x+1/2; y, \\ 1/4-z; \quad 1/2-y, x, z+1/4; \quad y+1/2, x, z+1/4, \quad \text{F.C.}$$

2. Vibrações e Rotações do Grupo PO_4^{-3}

O íon PO_4^{-3} pertence ao grupo pontual Td. Este íon é do tipo de moléculas tetraédricas XY_4 e seus 15 graus de liberdades estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo pontual Td como: $\Gamma = A_1 + E + F_1 + 3F_2$ (41) o modo da representação irredutível A_1 consiste de uma vibração característica do tipo que não deforma o íon ("Stretching"), o modo de simetria E consiste de uma vibração do tipo que deforma o íon ("Bending"), o modo F_1 consiste de uma rotação em torno dos eixos x,y e z e os 3 modos de simetria F_2 consistem de uma translação ao longo dos eixos x, y e z e de duas vibrações características, uma do tipo "stretching" e outra do tipo "bending". A figura 4, mostra as coordenadas de simetria para as representações irredutíveis A_1 , E e F_2 , onde os três eixos C_2 da molécula, foram escolhidos como os eixos cartesianos x,y,z. (41)

A tabela III-1 lista as frequências observadas do íon PO_4^{-3} livre juntamente com suas identificações obtidas das referências (41,42).

ω (cm^{-1})	Ref. 41	Identificação Ref. 42
$\nu_1 A_1$	980	"stretching"
νE	363	"bending"
$\nu_3 F_2$	1082	"stretching"
$\nu_4 F_2$	515	"bending"

TABELA III-1 - Frequências observadas e suas identificações para o íon PO_4^{-3} livre segundo as referências 41 e 42.

3. Modos Normais de Vibração do KH_2PO_4

O cristal de KH_2PO_4 apresenta três modificações cristalinas no intervalo de temperatura entre 77K e 525K, que é o ponto de fusão deste material. Na estrutura monoclinica, que o material exibe para temperaturas entre $476\text{K} < T < 525\text{K}$, ainda não foi possível se determinar com precisão o grupo espacial e as distribuições atômicas na célula unitária. A modificação tetragonal existe nas temperaturas $122\text{K} < T < 476\text{K}$ e é consistente com o grupo espacial $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}) (39) com 4 moléculas por célula unitária ou 2 moléculas na célula primitiva. A outra modificação, consiste de uma estrutura ortorrômbica existindo para a temperatura $T < 122\text{K}$ com grupo espacial Fdd_2 (C_{2v}^{19}) contendo 8 moléculas por célula unitária ou 2 moléculas na célula primitiva (43).

3.a. - Análise de Grupo para Estrutura Tetragonal do KDP

Os íons P^{+5} e K^+ ocupam simetria local S_4 , os íons H^+ situam-se em sítios C_2 e os íons O^{2-} ocupam sítios de simetria C_1 na célula unitária da estrutura tetragonal D_{2d}^{12} . Como mostrado por IONA (2), a molécula de KDP pode ser considerada como constituída de íons de K^+ e $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ ocupando sítios de simetria S_4 no grupo espacial D_{2d}^{12} . A tabela de correlação da Tabela III-2 mostra como as vibrações, rotações e translações dos íons PO_4^{-3} e as translações dos íons K^+ e H^+ são correlacionados com o grupo fator D_{2d} . Desta análise, os 48 graus de liberdade do KDP são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo fator D_{2d} como:

$$= 4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 7B_2 + 13E \quad (43)$$

TABELÃO

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$	n_i	T	T'	R'	n'_i	Raman (R)	I.R
A_1	1	1	1	1	1	4	0	0	1	3	x^2+y^2, z^2	-
A_2	1	1	1	-1	-1	5	0	0	1	4	-	-
B_1	1	-1	1	1	-1	6	0	2	0	4	x^2-y^2	-
B_2	1	-1	1	-1	1	7	1	1	0	5	xy	z
E	2	0	-2	0	0	13	1	3	2	7	(xz, yz)	(x, y)
ϕ_G	0^0	90^0	180^0	180^0	0^0	ϕ_g						
ω_G	16	4	4	2	0	ω_g						
$\omega_G(S)$	4	4	4	0	0	$\omega_g(s)$						
$\omega_G(S-P)$	2	2	2	0	0	$\omega_g(s-p)$						
$\chi(n_i)$	48	-4	-4	-2	0	$\chi(T) = \pm 1 + 2\cos\phi_g$						
$\chi(T)$	3	-1	-1	-1	1	$\chi(n_i) = \omega_g \chi(T)$						
$\chi(T')$	9	-3	-3	1	-1	$\chi(T') = \omega_g(s) - 1 \chi(T)$						
$\chi(R')$	6	+2	-2	0	0	$\chi(R') = \omega_g(s-p)(1 \pm 2\cos\phi_g)$						

TABELA III.2 - Carta de correlação mostrando como os modos normais de vibração do KDP são distribuídos segundo: T - modos acústicos, T' - modos da rede, R' - modos libracionais e n'_i - modos internos dos íons PO_4^{3-} .

Estes são distribuídos entre modos acústicos, vibrações, librações e translações dos grupos PO_4^{-3} , K^+ e H^+ como sendo:

$$\Gamma_{AC} = B_2 + E$$

$$\Gamma_{VIB}^{PO_4^{-3}} = 3A_1 + 4A_2 + 4B_1 + 5B_2 + 7E \quad (III-1)$$

$$\Gamma_{LIB}^{PO_4^{-3}} = A_1 + A_2 + 2E$$

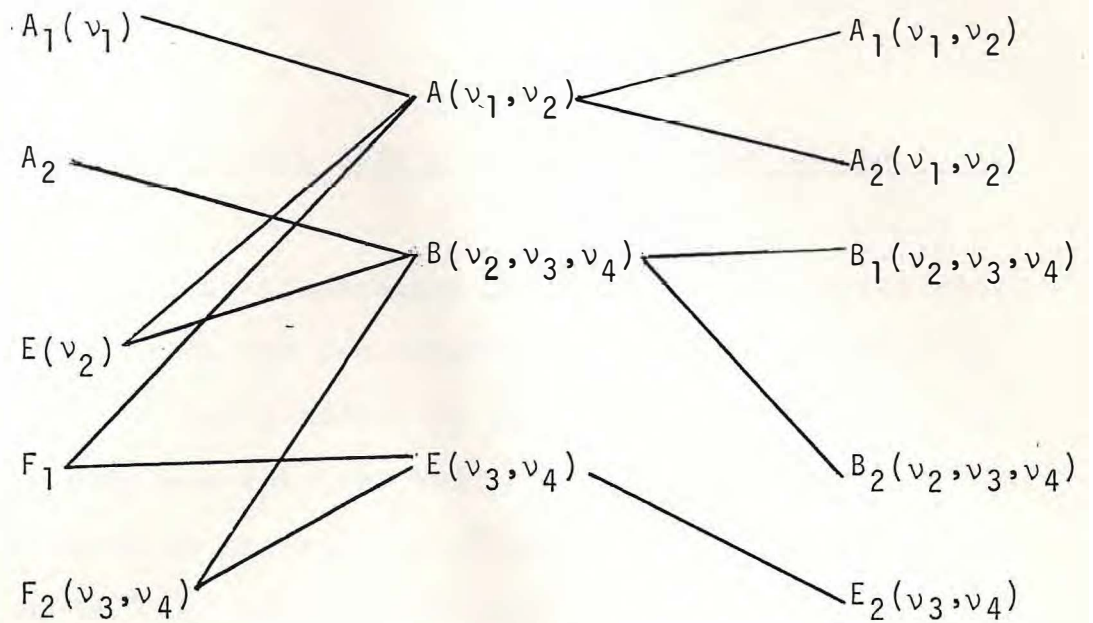
$$\Gamma_{VIB}^{EXT} = 2B_1 + B_2 + 3E$$

Onde os modos de simetria A_2 são inativos tanto no Raman como no infra-vermelho. Os modos A_1 e B_1 são ativos no Raman e inativos no infra-vermelho e os modos de simetria B_2 e E são ativos tanto no Raman como no infra-vermelho. A tabela III.3(a) mostra a carta de correlação dos íons PO_4^{-3} ocupando sítios de simetria S_4 na estrutura tetragonal. A correlação efetiva é feita para operar somente entre duas moléculas de KDP da célula primitiva do cristal (65).

Os tensores de polarizabilidade eletrônica (44) associados com os diferentes fonons são:

$$A_1 = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}; \quad B_1 = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad B_2(Z) = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

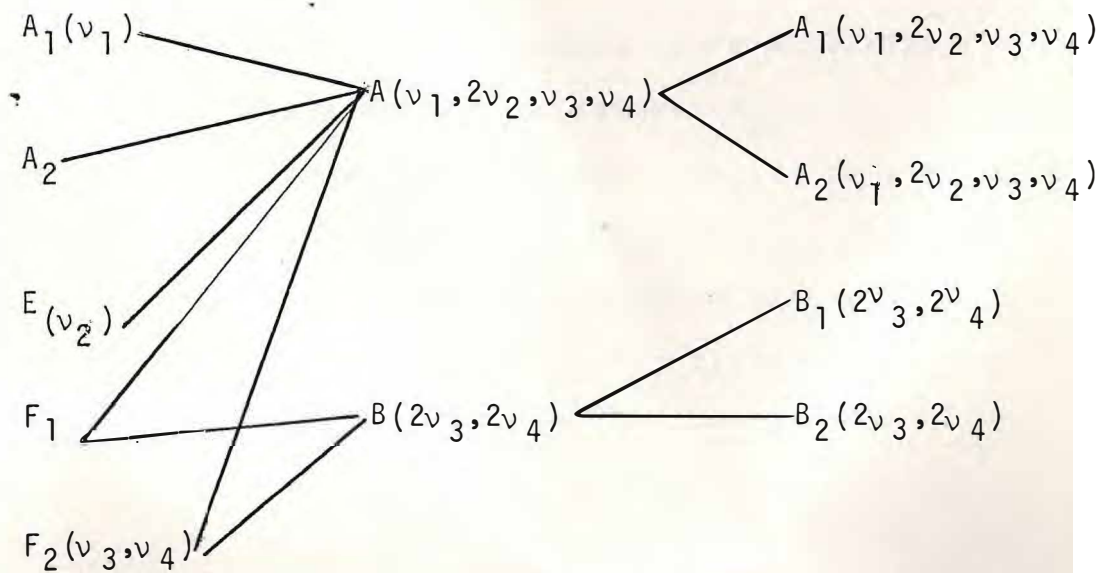
<u>Grupo Pontual</u>	"Site" <u>Grupo</u>	<u>Grupo Espacial</u>
\underline{T}_d	$\underline{2S}_4$	\underline{D}_{2d}



$T > T_c$

(a)

\underline{T}_d	$\underline{2C}_2$	\underline{C}_{2v}
-------------------	--------------------	----------------------



$T < T_c$

(b)

TABELA:III.3 - Diagrama de correlação do PO_4^{3-} no KH_2PO_4 nas eixes não polar (a) e polar (b).

$$E(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix} ; \quad E(y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III-2})$$

3.b. - Análise de Grupo para a Estrutura Ortorrômbica do KDP

Abaixo da temperatura de Curie, $T_c = 122\text{K}$, a estrutura cristalina do KDP vem ortorrômbica com grupo espacial C_{2v}^{19} (43,45,46) com 8 moléculas por célula unitária ou 2 moléculas por célula primitiva. Nesta configuração, os íons de P^{+5} congelam-se em posições (00z) em relação ao centro da pirâmide de PO_4^{-3} na estrutura cristalina. Como consequência deste congelamento, os sítios locais de simetria S_4 ocupados anteriormente pelos íons moleculares PO_4^{-3} no grupo D_{2d}^{12} , tornam-se agora sítios locais de simetria $C_2(z)$ no grupo C_{2v}^{19} e os eixos de rotação $C_2(x)$ e $C_2(y)$ no grupo D_{2d}^{12} são agora proibidos no grupo espacial C_{2v}^{19} .

A tabela III.4 mostra a correlação entre as várias representações irredutíveis dos grupos fatores D_{2d} e C_{2v} . De acordo com esta correlação, os modos $4A_1 + 7B_2(z)$ da simetria D_{2d} transformam-se em $11A_1(z)$ da simetria C_{2v} , os modos $5A_2$ (inativos) + $6B_2$ de D_{2d} transformam-se em $11A_2$ de C_{2v} e os modos duplamente degenerados $13E$ de D_{2d} transformam-se em $13B_1 + 13B_2$ do grupo C_{2v} .

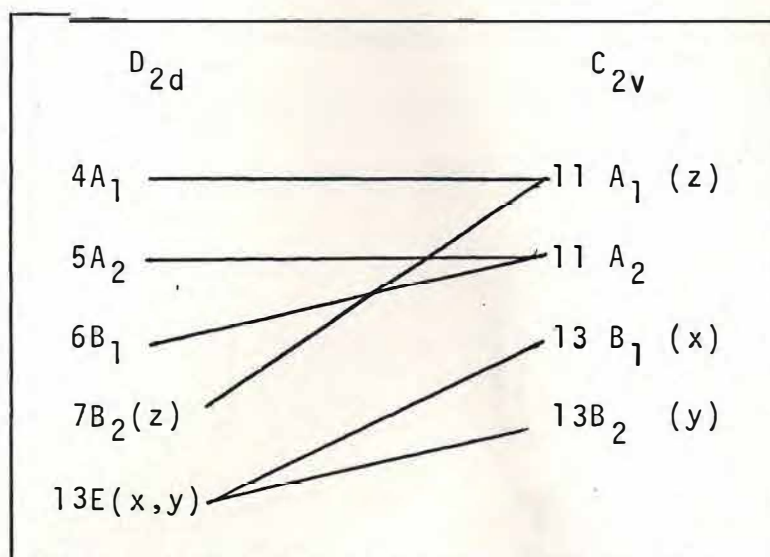


TABELA III.4. - Correlação entre as várias representações irreduzíveis dos grupos fatores D_{2d} e C_{2v} .

Desta análise, os 48 graus de liberdade do KDP são distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo fator C_{2v} como:

$$\Gamma = 11A_1 + 11A_2 + 13B_1 + 13B_2 \quad (33).$$

Os modos de simetria A_2 são ativos no Raman e inativos no infra-vermelho e os modos de simetria A_1 , B_1 e

são ativos tanto no Raman como no infra-vermelho. A tabela III(b) mostra a carta de correlação dos íons PO_4^{-3} ocupando sítios de simetria $C_2(z)$ na estrutura ortorrômbica. A correlação efetiva é feita para operar somente entre duas moléculas de KDP na célula primitiva do cristal (65).

Os tensores de polarizabilidade eletrônica (44) associados com os diferentes fonons são:

$$A_1(z) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} ; \quad A_2 = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III-3})$$

$$B_1(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} ; \quad B_2(y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}$$

4. O Espectro Raman e Infra-Vermelho do KH_2PO_4

Devido ao carácter ferroelétrico de grande interesse tecnológico, o KDP tem recebido especial atenção de um grande número de pesquisadores interessados em explicar o mecanismo da transição de fase paraelétrica \leftrightarrow ferroelétrica que acontece em 122K. Vários investigadores estudaram os modos óticos de $\vec{k} = 0$, usando técnicas de espalhamento Raman e absorção infra-vermelho (3,6,34,38,47,50). Muitos destes autores, estavam também interessados na identificação dos modos óticos ativos no Raman e no infra-vermelho. A respeito da identificação dos modos óticos ativos no Raman e no infra-vermelho, podemos citar MURPHY et al (34), WIENER et al (6) e AGRAWAL et al (33). MURPHY et al (34), estudaram o espectro de absorção infra-vermelho do KDP na região de 1 a

25 μ m, nas temperaturas de 298K e 77K. As amostras utilizadas nestas experiências eram monocristais e as polarizações eram paralelas ao eixo z correspondendo à simetria $B_2(z)$. perpendicular ao eixo z, correspondendo à simetria $E(x,y)$ do grupo espacial D_{2d}^{12} em $T = 298K$. Na temperatura de 77K, o cristal apresenta um grupo espacial C_{2v}^{19} e a polarização paralela ao eixo z corresponde agora à simetria $A_1(z)$ e a polarização perpendicular ao eixo z corresponde às simetrias $B_1(x)+B_2(y)$. Em particular, estes autores (34) observam em 298K, bandas de simetria $\nu_1(A_1)$ em seus espectros, tanto para polarizações paralelas como perpendicular ao eixo cristalino z. Como o "stretching" $\nu_1(A_1)$ é proibido no infra-vermelho na fase paraelétrica, os autores (34) sugeriram que os fons PO_4^{-3} poderiam ocupar sítios de simetria C_{2v} ou C_2 na estrutura cristalina do KDP pertencendo ao grupo fator D_{2d} . WIENER et al (6) realizaram medidas de absorção no infra-vermelho na região de 250 a 4000 cm^{-1} , em pó de KDP, nas temperaturas de 300K e 100K e, em particular, identificaram o modo 900 cm^{-1} na fase paraelétrica, como sendo um "stretching" $\nu_3(PO_4^{-3})$ e as bandas 1038 cm^{-1} e 1316 cm^{-1} na fase ferroelétrica como sendo vibração $\gamma(OH)$.

Das medidas de Espalhamento Raman, AGRAWAL et al (33) estudaram os espectros Raman do KDP no intervalo de frequência de 10 a 3500 cm^{-1} nas temperaturas de 300K e 20K. Estes autores (33), identificaram 26 modos dos 28 que podem ser observados por espalhamento Raman na fase paraelétrica ($T = 300K$). Estes modos estão distribuídos segundo as representações irredutíveis do grupo fator D_{2d} como:

$$= \nu_1 + \nu_2 + 5B_2 + 11E.$$

Os modos internos de vibração do íon PO_4^{-3} foram classificados como: $\nu_1^{A_1}$ (918cm^{-1}), $\nu_2^{A_1}$ (360cm^{-1}), $\nu_4^{A_1}$ (514cm^{-1}) e a banda de 2.700cm^{-1} foi identificada como o "stretch" O-H-O de simetria A_1 . Os modos B_1 (479cm^{-1}) e B_1 (570cm^{-1}), são vibrações internas do PO_4^{-3} enquanto que B_1 (1366cm^{-1}), B_1 (1806cm^{-1}) e B_1 (2.390cm^{-1}) são devido a movimentos do hidrogênio. Na simetria B_2 , os modos 386cm^{-1} e 510cm^{-1} são vibrações internas do PO_4^{-3} e a banda 1350cm^{-1} pode ser descrita pelo movimento do hidrogênio.

Na fase ferroelétrica, $T = 20\text{K}$, estes autores (33) encontram 38 dos 45 modos que podem ser observados no espalhamento Raman. Estes modos estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} como:

$$\Gamma = 7A_1 + 9A_2 + 20(B_1 + B_2).$$

Nos espectros da simetria $B_1 + B_2$, os autores também observaram o modo 474cm^{-1} e uma banda em 1318cm^{-1} que não foram identificadas nem como B_1 nem como B_2 .

Recentemente, NELMES et al (51) usando a técnica de difração de neutrons, determinaram que os íons de PO_4^{-3} ocupam sítios instantâneos de simetria local $C_2(z)$ na estrutura tetragonal com grupo espacial D_{2d}^{12} . Esta conclusão evidentemente contraria estudos de difração de raios-X (37) que mostram que o sítio de simetria dos íons PO_4^{-3} é S_4 nesta estrutura. Uma explicação plausível para esta discrepância, é que os íons de P^{+5} vibram entre posições z e $-z$ em relação ao centro da pirâmide de PO_4^{-3} (51) com período de oscilação menor do que 10^{-8}s , que é o tempo máximo que a técnica de difração de raios-X pode resolver. Desta maneira, os resultados de difração de raios-X estão determinando uma po

sição média para os íons de P^{+5} e, conseqüentemente, estes resultados determinam sítios locais de simetria S_4 para os íons PO_4^{-3} na estrutura tetragonal com grupo espacial D_{2d}^{12} . TOMINAGA et al (32), usando a técnica de Espalhamento Raman, estudaram os modos internos de vibração dos íons PO_4^{-3} e concluíram que seus resultados Raman são consistentes com os de difração de neutrons publicados por NELMES et al (51), isto é, os íons PO_4^{-3} devem ocupar sítios de simetria $C_2(z)$ na estrutura com grupo espacial D_{2d}^{12} . A tabela III.5 mostra a carta de correlação dos íons PO_4^{-3} ocupando sítios de simetria $C_2(z)$ na estrutura tetragonal. A correlação efetiva é feita para operar nas quatro moléculas do KDP da célula unitária convencional do cristal.

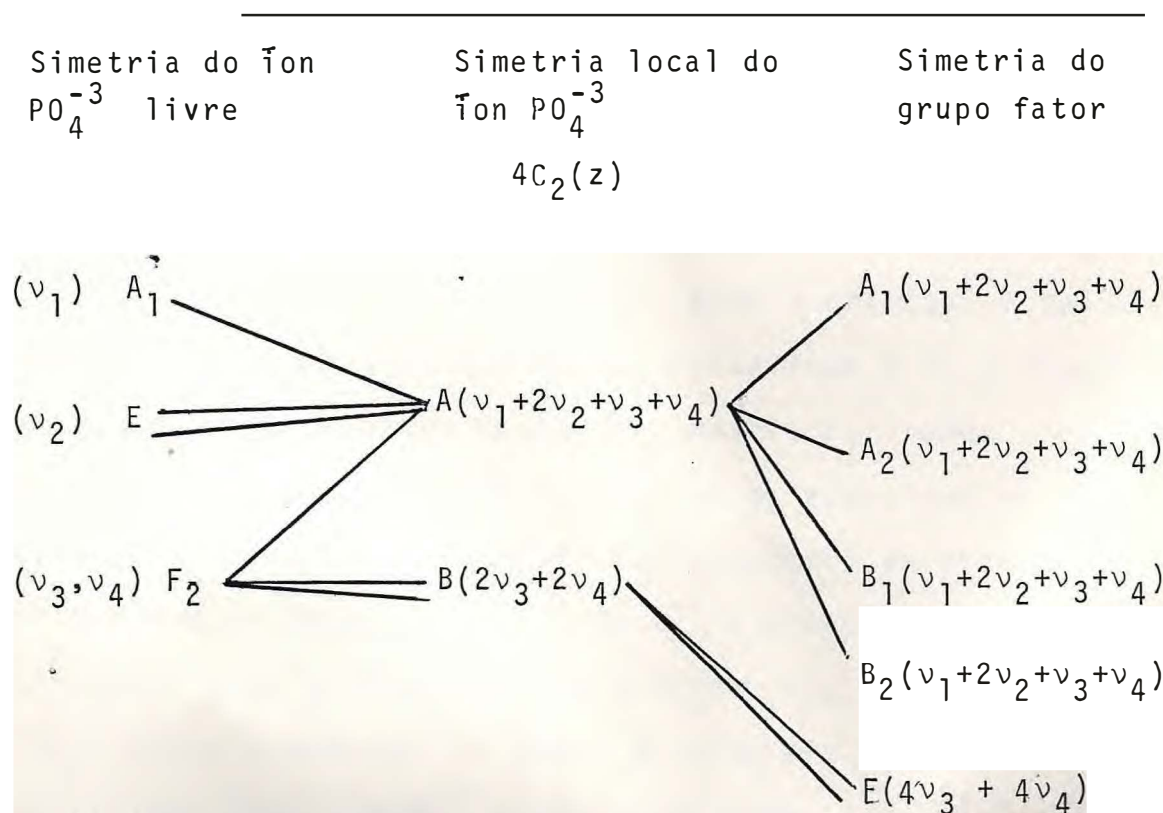


TABELA III.5 Carta de correlação dos íons PO_4^{-3} ocupando sítios de simetria $C_2(z)$ na estrutura tetragonal.

Das Tabelas III.3(a) e III.5 observamos que as vibrações internas do íon PO_4^{-3} têm distribuições diferentes segundo as representações irredutíveis do grupo fator D_{2d} , dependendo se o íon ocupa sítio S_4 ou $C_2(z)$.

Nossos resultados mostram os espectros Raman do KDP na região de frequência de 10 a 1100cm^{-1} , na temperatura de 300K. A figura 5 mostra os espectros Raman na temperatura de 300K, para as representações irredutíveis $A_1(zz)$, $B_1(x^2-y^2)$, $B_2(xy)$ e $E(xz)$. Considerando a notação de PORTO (52), escrevemos A(BC)D que significa: luz incidente na direção A com polarização B e luz espalhada na direção D com polarização C. O sistema de coordenadas é definido de tal forma que o eixo-z coincide com o eixo-c do cristal (63). Usamos as geometrias de espalhamento Y(ZZ)X, Y(XY)X e Y(XZ)X para obtermos os fonons de simetria A_1 , B_2 e E respectivamente, como mostram as figuras 5(a), 5(c) e 5(d). Nestes espectros, os modos B_2 são puros e os modos E são misturados. Os fonons da simetria B_1 foram obtidos da geometria de espalhamento $z(x+y, x-y)(x+y)$, onde o cristal foi cortado de 45° em relação aos eixos cristalinos X, Y. A figura 5(b), mostra o espectro Raman da simetria B_1 . Todos os nossos espectros estão em bom acordo com os espectros publicados anteriormente (3, 32-33). Nos espectros da figura 5, identificamos os modos 364cm^{-1} , 520cm^{-1} e 917cm^{-1} da simetria $A_1(zz)$, como sendo vibrações internas ν_2 , ν_4 e ν_1 do íon PO_4^{-3} , respectivamente. Os modos de simetria B_1 podem ser identificados como: 156cm^{-1} vibração da rede, 3 vibrações internas do íon PO_4^{-3} do tipo "bending": $\nu_2 = 359\text{cm}^{-1}$, $\nu_2' = 395\text{cm}^{-1}$ e $\nu_3 = 717\text{cm}^{-1}$, uma vibração interna do PO_4^{-3} do tipo "stret" = 546cm^{-1} .

dos B_2 podem ser identificados como: o modo de tunelamento de proton (modo central) com frequência $\omega < 20\text{cm}^{-1}$, um modo da rede de 179cm^{-1} , os modos internos do íon PO_4^{-3} , $\nu_2 = 394\text{cm}^{-1}$, $\nu_4 = 510\text{cm}^{-1}$ e o "stretching" $\nu_1 = 920\text{cm}^{-1}$ que aparece bastante fraco. Na simetria E, observamos três modos da rede em 95cm^{-1} , 113cm^{-1} e 190cm^{-1} e os modos internos do PO_4^{-3} do tipo "bending", $\nu_4 = 533\text{cm}^{-1}$ e $\nu_4^1 = 562\text{cm}^{-1}$. Os modos internos ν_3 do íon PO_4^{-3} ("stretching"), são muito fracos e largos em todos os nossos espectros, não permitindo assim, uma identificação precisa de suas frequências e larguras de linha. Portanto, os modos internos do íon PO_4^{-3} são distribuídos segundo as representações irredutíveis do grupo fator D_{2d} , como:

$$\Gamma_{\text{VIB}}^{\text{PO}_4^{-3}} = 3A_1 + 4B_1 + 3B_2 + 2E$$

onde:

$$3A_1 = \nu_1^{A_1} (917\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{A_1} (364\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{A_1} (520\text{cm}^{-1})$$

$$4B_1 = \nu_1^{B_1} (921\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{B_1} (359\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{B_1} (395\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{B_1} (474\text{cm}^{-1})$$

$$= \nu_1^{B_2} (920\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{B_2} (394\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{B_2} (510\text{cm}^{-1})$$

$$2E = \nu_4^E (533\text{cm}^{-1}) + \nu_4^E (562\text{cm}^{-1})$$

(III-5)

Esta distribuição parece estar de melhor acordo com a distribuição dos modos internos do P^{-3} apresentada a seguir

la III.5 isto é, nossos resultados são consistentes com os obtidos por NERMES et al (51) e TOMINAGA et al (32) indicando ' assim, que os íons PO_4^{-3} ocupam sítios de simetria instantâneos $C_2(z)$ na estrutura tetragonal com grupo espacial D_{2d}^{12}

CAPÍTULO IV

UMA NOVA TRANSIÇÃO DE FASE NO KH_2PO_4 1. Introdução

Neste capítulo, fazemos uma análise detalhada dos espectros Raman do KDP com a temperatura no intervalo de temperatura de 14K a 117K. O número de modos internos devido aos íons PO_4^{-3} na temperatura de 117K, é consistente com os íons PO_4^{-3} ocupando sítios locais de simetria $C_2(z)$ no grupo fator C_{2v} , discutido no Capítulo III. Porém, o número de modos internos destes íons na temperatura de 14K, não é consistente com a distribuição destes modos na temperatura de 117K. A análise de teoria de grupos para a distribuição dos modos internos dos íons PO_4^{-3} , mostra que estes íons ocupam sítios de simetria local C_1 para temperaturas abaixo de 50K.

No restante deste capítulo, apresentamos os resultados e discussão no item 2, e no item 3 apresentamos a conclusão.

2. Resultados e Discussão

A figura 6 apresenta os espectros Raman do KDP na fase ferroelétrica na temperatura de 14K. Usamos as geometrias de espalhamento $y(zz)x$, $y(xy)x$, $y(xz)x$ a fim de obtermos os espectros Raman das representações irredutíveis A_1 , A_2 e $B_1 + B_2$ do grupo C_{2v}^{19} . Os modos de simetria $A_1(z)$, são puros e $B_2(y)$ aparecem misturados. Os modos de

simetria A_1 , são identificados como quatro vibrações do tipo "stretching" ν_1 (911cm^{-1}); ν_3 (873cm^{-1}); ν_3 (969cm^{-1}); ν_3 (1038cm^{-1}); cinco vibrações do tipo "bending", ν_2 (345cm^{-1}); ν_2 (395cm^{-1}); ν_4 (456cm^{-1}); ν_4 (514cm^{-1}); ν_4 (594cm^{-1}) e um modo da rede com frequência em (150cm^{-1}). Os modos de simetria A_2 , são identificados como uma vibração do tipo "stretching" ν_1 (912cm^{-1}), quatro vibrações do tipo "bending"; ν_2 (345cm^{-1}); ν_2 (392cm^{-1}); ν_4 (484cm^{-1}); ν_4 (514cm^{-1}), duas vibrações da rede com frequências em 150cm^{-1} e 213cm^{-1} , respectivamente, e uma vibração muito fraca do tipo (OH) em 1303cm^{-1} . Os modos da simetria $B_1 + B_2$, que aparecem juntos na geometria $y(xz)x$, são identificados como cinco vibrações do tipo "stretching", ν_1 (914cm^{-1}); ν_1 (973cm^{-1}); ν_3 (937cm^{-1}); ν_3 (1085cm^{-1}); ν_3 (1180cm^{-1}); oito vibrações do tipo "bending", ν_2 (309cm^{-1}); ν_2 (345cm^{-1}); ν_2 (393cm^{-1}); ν_2 (423cm^{-1}); ν_4 (492cm^{-1}); ν_4 (520cm^{-1}); ν_4 (532cm^{-1}); ν_4 (583cm^{-1}); dez vibrações da rede com frequências em 97cm^{-1} , 104cm^{-1} , 113cm^{-1} , 118cm^{-1} , 130cm^{-1} , 140cm^{-1} , 149cm^{-1} , 178cm^{-1} , 214cm^{-1} e 264cm^{-1} , e uma vibração do tipo (OH) em 1351cm^{-1} . Assim, os modos internos do íon PO_4^{-3} são distribuídos segundo as representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} como:

$$\Gamma_{\text{Vib.}}^{\text{PO}_4^{-3}} = 9A_1 + 5A_2 + 13(B_1 + B_2) \quad (\text{IV.1})$$

onde

$$9A_1 = \nu_1^{A_1}(911\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{A_1}(345\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{A_1}(395\text{cm}^{-1}) + \nu_3^{A_1}(873\text{cm}^{-1}) + \nu_3^{A_1}(969\text{cm}^{-1})$$

$$\nu_3^{A_1}(1038\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{A_1}(456\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{A_1}(514\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{A_1}(594\text{cm}^{-1})$$

$$5A_2 = \nu_1^{A_2}(912\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{A_2}(345\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{A_2}(392\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{A_2}(484\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{A_2}(514\text{cm}^{-1})$$

$$13(B_1+B_2) = \nu_1^{B_1+B_2}(914\text{cm}^{-1}) + \nu_1^{B_1+B_2}(973\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{B_1+B_2}(309\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{B_1+B_2}(345\text{cm}^{-1}) +$$

$$+ \nu_2^{B_1+B_2}(393\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{B_1+B_2}(423\text{cm}^{-1}) + \nu_3^{B_1+B_2}(937\text{cm}^{-1}) +$$

$$+ \nu_3^{B_1+B_2}(1085\text{cm}^{-1}) + \nu_3^{B_1+B_2}(1180\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{B_1+B_2}(492\text{cm}^{-1}) +$$

$$+ \nu_4^{B_1+B_2}(520\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{B_1+B_2}(532\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{B_1+B_2}(583\text{cm}^{-1})$$

(IV.2)

Esta distribuição está claramente em desacordo com a apresentada na carta de correlação da tabela III.3(b), mostrando assim, que os íons de PO_4^{3-} não ocupam sítios locais de simetria $C_2(z)$ do grupo fator C_{2v} na temperatura de 14K.

A figura mostra os espectros Raman do KDP na fase ferroelétrica, a de 17K, se observa a presença

geometria de espalhamento de 14K, para obtermos os espectros das representações irredutíveis A_1 , A_2 e B_1+B_2 do grupo fator C_{2v} . Os modos da simetria A_1 , são identificados como duas vibrações do tipo "stretching", $\nu_1(917\text{cm}^{-1})$ e $\nu_3(1045\text{cm}^{-1})$, e três vibrações do tipo "bending", $\nu_2(352\text{cm}^{-1})$, $\nu_2(400\text{cm}^{-1})$ e $\nu_4(518\text{cm}^{-1})$. Os modos da simetria A_2 , são identificados como uma vibração do tipo "stretching", $\nu_1(915\text{cm}^{-1})$, três vibrações do tipo "bending", $\nu_2(345\text{cm}^{-1})$; $\nu_2(393\text{cm}^{-1})$, $\nu_4(519\text{cm}^{-1})$ e dois modos da rede com frequência em 134cm^{-1} e 203cm^{-1} . Os modos da simetria $B_1 + B_2$, são identificados como cinco vibrações "stretching", $\nu_1(915\text{cm}^{-1})$; $\nu_1(975\text{cm}^{-1})$; $\nu_3(940\text{cm}^{-1})$; $\nu_3(1085\text{cm}^{-1})$ e $\nu_3(1173\text{cm}^{-1})$, seis vibrações "bending", $\nu_2(394\text{cm}^{-1})$; $\nu_2(419\text{cm}^{-1})$; $\nu_4(486\text{cm}^{-1})$; $\nu_4(521\text{cm}^{-1})$; $\nu_4(533\text{cm}^{-1})$ e $\nu_4(586\text{cm}^{-1})$, dez modos da rede com frequências em 96cm^{-1} , 100cm^{-1} , 111cm^{-1} , 116cm^{-1} , 120cm^{-1} , 137cm^{-1} , 148cm^{-1} , 179cm^{-1} , 209cm^{-1} e 260cm^{-1} e uma vibração do tipo $\gamma(\text{OH})$ em 1348cm^{-1} . Assim, os modos internos do íon PO_4^{-3} são distribuídos segundo as representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} como:

$$\Gamma_{\text{Vib.}}^{\text{PO}_4^{-3}} = 5A_1 + 4A_2 + 11(B_1 + B_2) \quad (\text{IV.3})$$

onde

$$= \nu_1^{A_1}(917\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{A_1}(352\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{A_1}(400\text{cm}^{-1}) + \nu_3^{A_1}(1045\text{cm}^{-1}) + \\ + \nu_4^{A_1}(518\text{cm}^{-1})$$

$$4A_2 = \nu_1^2(915\text{cm}^{-1}) + \nu_2^2(345\text{cm}^{-1}) + \nu_2^2(393\text{cm}^{-1}) + \nu_4^2(407\text{cm}^{-1})$$

$$11(B_1+B_2) = \nu_1^{B_1+B_2}(915\text{cm}^{-1}) + \nu_1^{B_1+B_2}(976\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{B_1+B_2}(394\text{cm}^{-1}) + \nu_2^{B_1+B_2}(419\text{cm}^{-1}) +$$

$$+ \nu_3^{B_1+B_2}(940\text{cm}^{-1}) + \nu_3^{B_1+B_2}(1085\text{cm}^{-1}) + \nu_3^{B_1+B_2}(1173\text{cm}^{-1}) +$$

$$+ \nu_4^{B_1+B_2}(486\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{B_1+B_2}(521\text{cm}^{-1}) + \nu_4^{B_1+B_2}(533\text{cm}^{-1}) +$$

$$+ \nu_4^{B_1+B_2}(586\text{cm}^{-1}).$$

(IV.3)

Esta distribuição poderá estar de acordo com a carta de correlação apresentada na tabela III.3(b) se ignorarmos as quatro vibrações $2\nu_1 + 2\nu_2$ da simetria B_1+B_2 . Uma explicação plausível para esta discrepância seria que o cristal de KDP sofre uma nova transição de fase estrutural do tipo contínua entre 14K e 110K.

As figuras 8, 9, 10, mostram os espectros Raman do KDP em função da temperatura, no intervalo de temperatura de 14K a 471K, para as configurações $y(zz)x$, $y(xy)x$ e $y(xz)x$, respectivamente. Os espectros Raman apresentados nas figuras 8, 9, 10 para temperaturas maiores do que 120K, são os espectros característicos do KDP na fase tetragonal (paraelétrica) para as representações irredutíveis A_1 , B_2 e E do grupo fator D_{2d} , respectivamente. Como pode ser visto nestas figuras, estes espectros são qualitativamente diferentes dos espectros Raman nas temperaturas menores do que 120K. Os espectros Raman obtidos na temperatura menor são característicos da fase **rombica** (fase **o e** **scutido**

anteriormente e de acordo com a carta de correlação apresentada na tabela III.3(b). Quando aumentamos a temperatura, no intervalo de 10K a 110K, observamos o desaparecimento gradual de alguns modos internos que não estavam previstos pela carta de correlação, tabela III.3(b), onde os sítios locais de simetria dos íons PO_4^{-3} eram $C_2(z)$. Como mostrados nas equações IV.1 e IV.2 e nas figuras 8,9,10, observamos o desaparecimento dos modos de simetria A_1 identificados como: duas vibrações do tipo "stretching" $\nu_3(873cm^{-1})$, $\nu_3(969cm^{-1})$, e duas do tipo "bending" $\nu_4(456cm^{-1})$, $\nu_4(594cm^{-1})$ e um modo da rede com frequência em $150cm^{-1}$, um modo de simetria A_2 , do tipo "bending", $\nu_2(345cm^{-1})$ e dois modos de simetria $B_1 + B_2$, do tipo "bending", $\nu_2(309cm^{-1})$ e $\nu_2(345cm^{-1})$.

A tabela IV.1 lista as frequências para todos os modos internos dos íons PO_4^{-3} observados em nosso trabalho nas temperaturas de 14K, 117K e 300K, assim como os resultados de outros pesquisadores. Os nossos resultados na temperatura ambiente estão, em geral, de acordo com os resultados de AGRAWAL et al (33) e TOMINAGA et al (32).

A figura 11, apresenta um estudo detalhado do modo da rede com frequência de $150cm^{-1}$ (em $T = 14K$) da simetria A_1 , no intervalo de temperatura de 27K a 102K. Nesta figura observamos que este modo decresce abruptamente de intensidade entre as temperaturas de 57K e 102K mostrando claramente a existência de uma instabilidade na rede do KDP. Neste intervalo de temperatura não foi observado "soft-mode".

Para este intervalo de temperatura, também observamos o desaparecimento dos modos $\nu_3(873cm^{-1})$, $\nu_3(345cm^{-1})$, $\nu_4(456cm^{-1})$

TABELA IV.1 = Frequências observadas para o KH_2PO_4 em várias temperaturas. A tabela também mostra as frequências observadas por outros autores.

Freq. Obser. -1 $\nu(\text{cm}^{-1})$	NOSSOS RESULTADOS			Agrawal et al Tominaga et al		G. Murphy et al (IR)		Weiner et al		
	300K	117K	10K	300K	300K	300K	77K	300K	100K	
ν_1^A	917	917	911	918	915	ν_1	889	893	-	912
ν_1^A	-	915	912	-	-	ν_2	-	-	350	342
ν_1^B	921	-	-	-	915	ν_3	847	847	-	860
ν_1^B	920	-	-	-	915	ν_3	-	-	900	955
$\nu_1^B+B_2$	-	914	914	-	-	ν_3	1075	1010	-	1055
$\nu_1^B+B_2$	-	976	973	-	-	ν_3	1100	1026	1090	1090
ν_1^E	533	-	-	-	-	ν_3	-	-	-	1145
ν_1^E	562	-	-	-	-	ν_4	-	-	390	395
ν_2^A	346	352	345	360	-	ν_4	430	-	-	430
ν_2^A	-	400	395	-	-	ν_4	-	475	386-505	465
ν_2^A	-	345	345	-	-	ν_4	-	-	-	515
ν_2^A	-	393	392	-	-	ν_4	-	-	530	528
ν_2^B	359	-	-	-	-	ν_4	538	540	-	547
ν_2^B	395	-	-	-	-					
ν_2^B	394	-	-	386	-					
$\nu_2^B+B_2$	-	-	345	-	-					
$\nu_2^B+B_2$	-	393	393	-	-					
$\nu_2^B+B_2$	-	-	423	-	-					
ν_3^A	-	-	873	-	-					
ν_3^A	-	-	969	-	-					
ν_3^A	-	1045	1038	-	1050					
$\nu_3^B+B_2$	-	940	937	-	100(B ₁)					
$\nu_3^B+B_2$	-	1085	1085	-	1030(B ₂)					
$\nu_3^B+B_2$	-	1173	1180	-	-					
ν_4^A	-	406	456	-	-					
ν_4^A	520	-	514	514	514					
ν_4^A	-	-	594	-	-					
ν_4^A	-	407	-	-	-					
ν_4^A	-	-	484	-	-					
ν_4^A	-	-	514	-	-					
ν_4^B	474	-	-	479 e 570	550					
ν_4^B	510	-	-	510	-					
$\nu_4^B+B_2$	-	486	492	-	-					
$\nu_4^B+B_2$	-	521	520	-	-					
$\nu_4^B+B_2$	-	533	532	-	-					
$\nu_4^B+B_2$	-	586	583	-	-					
ν_4^E	533	-	-	-	-					
ν_4^E	562	-	-	-	-					

e $\nu_4(594\text{cm}^{-1})$ de simetria A_1 , $\nu_3(345\text{cm}^{-1})$ de simetria A_2 e $\nu_2(309\text{cm}^{-1})$ e $\nu_2(345\text{cm}^{-1})$ de simetrias $B_1 + B_2$.

As dependências da frequência e largura de linha do modo $A_1(150\text{cm}^{-1})$ com a temperatura no intervalo de 14K a 100 K são mostradas na figura 12. Os pontos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas representam o modelo teórico usando termos de interação de 3ª e 4ª ordem no potencial anarmônico cristalino, segundo BALKANSKY (53), veja capítulo VI. Como pode ser observado nesta figura, os pontos experimentais estão de bom acordo com a teoria. As dependências da frequência e largura de linha com a temperatura usando o modelo de potencial anarmônico podem ser escritas como

$$\Gamma(T) = A \left[1 + \frac{2}{(e^x - 1)} \right] + B \left[1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (\text{IV.5})$$

$$\omega(T) = \omega_0 + C \left[1 + \frac{2}{(e^x - 1)} \right] + D \left[1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (\text{IV.6})$$

onde $x = \frac{h\omega_0}{2K_B T}$, $y = \frac{h\omega}{3K_B T}$ e ω_0 , A, B, C e D são parâmetros ajustáveis. No capítulo VI apresentamos uma discussão detalhada sobre anarmonicidade em cristais.

A tabela IV.2 apresenta a frequência e largura de linha do fonon $A_1(150\text{cm}^{-1})$ em $T = 14\text{K}$ juntamente com os parâmetros das curvas teóricas $\Gamma(T)$ e $\omega(T)$.

Como pode ser observado nesta tabela, a diferença entre $\Gamma_{\text{exp.}}$ e $\Gamma_{\text{cal.}}$ é de 2,3% e a diferença entre $\omega_{\text{exp.}}$ e $\omega_{\text{cal.}}$ é de 1,0%, o que mostra que existe um excelente acordo entre os pontos teóricos e experimentais. Em outras palavras, existe um grande acordo entre a frequência e largura de linha do modo $A_1(150\text{cm}^{-1})$ no intervalo de temperatura entre 14 e 100 K.

TABELA IV.2 - Ajuste do modo $A_1(150\text{cm}^{-1})$ usando interação de 3^a e 4^a nas frequências e largura de linha com T segundo o modelo de potencial anarmônico.

MODO	Largura do modo (cm^{-1})					Frequência do modo (cm^{-1})				
	ω_0	A	B	$\Gamma_{\text{cal.}}=A+B$	$\Gamma_{\text{exp.}}$	ω_0	C	D	$\Omega_{\text{ocal.}}=\omega_0+C+D$	
A1(150)	6.533,85	-930,04	934,25	4,21	4,31	149,37	0,71	-0,07	150,01	150,56

3. Conclusão

Em conclusão, sugerimos por meio de estudos de espalhamento Raman e teoria de grupo que o cristal de KDP sofre uma nova transição de fase contínua no intervalo de temperatura de 50K a 100K. O espectro Raman do cristal em $T < 100K$ é consistente com a atribuição da simetria C_1 aos íons dos PO_4^{-3} . Com os PO_4^{-3} em sítios locais de simetria C_1 , explicamos o excesso de modos na região de frequência dos modos internos dos íons PO_4^{-3} nas simetrias $A_1-y(zz)x$; $A_2-y(xy)x$ e $(B_1 + B_2) - y(xz)x$. Da análise de teoria de grupos, encontramos que o grupo fator C_{2v} não comporta os íons PO_4^{-3} em sítios locais de simetria C_1 . Assim, a estrutura cristalina do KDP deve mudar para um novo grupo de simetria podendo ser $C_2^{i=1,2,3}$, ou $C_s^{i=1,2,3,4}$ com os íons PO_4^{-3} em sítios locais de simetria C_1 , para temperaturas abaixo de 50K.

CAPÍTULO V

TRANSIÇÃO DE FASE TETRAGONAL → MONOCLÍNICA

Neste capítulo apresentamos, através de observações de Espalhamento Raman, uma clara evidência da transição da fase tetragonal para a fase monoclínica, sofrida pelo cristal de KH_2PO_4 quando aquecido da temperatura ambiente a uma temperatura acima de 453K. No ítem 1, apresentamos uma discussão sobre as propriedades óticas do KDP na fase tetragonal, estudadas por vários autores utilizando outras técnicas de medidas além do espalhamento Raman, assim como o nosso estudo sobre a transição de fase tetragonal → monoclínica comparando-o aos resultados anteriormente obtidos por outros métodos. No ítem 2, apresentamos os resultados e discussão do nosso estudo dos espectros Raman polarizados e a conclusão é apresentada no ítem 3.

1. Introdução

O KH_2PO_4 (KDP) existe em três diferentes modificações cristalinas. Duas delas conhecidas como fases tetragonal e ortorrômbica, pertencendo aos grupos espaciais $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}) e $Fdd2$ (C_{2v}^{19}), respectivamente. A fase tetragonal é estável à temperatura ambiente e a fase ortorrômbica existe para temperaturas abaixo de $T_c = 122\text{K}$. Outra modificação, a fase monoclínica (37), é obtida quando uma amostra monocristalina ou pó é aquecida a uma temperatura acima de 453K. A transição tetragonal → monoclínica é de primeira ordem e usualmente **ocorre** a uma temperatura entre 453K e 493K, se **e o val** **depende fortemente da amostra** (3, 5)

fase monoclínica existe num intervalo de temperatura de aproximadamente 453K a 525K. Esta última temperatura é o ponto de fusão do material. Após aquecer o KDP a uma temperatura maior do que 476K, a fase monoclínica está numa condição metaestável: o material pode permanecer nesta fase por um longo tempo mesmo após ter sido levado de volta à temperatura ambiente. Estudos de Raios-X em altas temperaturas da fase monoclínica, são consistentes com uma estrutura pertencente ao grupo espacial $P2_1(C_2^2)$ ou $P2_1/m(C_{2h}^2)$ (37). A distribuição atômica dentro da célula unitária na fase monoclínica ainda é desconhecida.

As propriedades óticas do KDP na fase tetragonal têm sido amplamente discutidas (6,54-57). Espectros Raman e infra-vermelho das fases tetragonal e ortorrômbica foram estudadas por vários autores. AGRAWAL et al. (33), identificaram todas as estruturas que aparecem nos espectros das fases tetragonal e ortorrômbica. TOMINAGA et al. (58), estudaram os espectros Raman do KDP no intervalo de temperatura de 129K a 455K. Estes autores não observaram qualquer modificação nos espectros Raman do material. É provável que para a amostra em particular, estudada por TOMINAGA et al (58), a temperatura para a transição da fase monoclínica não tenha sido atingida. Os espectros Raman do KDP foram discutidas por SHE e PAN (59) num intervalo de temperatura da temperatura ambiente a 440K. Contudo, estes autores utilizaram seus dados para mostrar que a transição é dirigida por um mecanismo de modos acoplados das ligações de hidrogênio, sem contudo mostrarem uma mudança qualitativa nos espectros Raman do KDP.

Essa amostra sem ambiguidade, observação da transição de tetragonal → monoclínica or me

tudo de espalhamento de luz. Os espectros Raman de amostras de monocristal e pó de KDP foram estudados começando da fase tetragonal na temperatura ambiente e terminando com a fase monoclínica em $T = 490\text{K}$. Observamos mudanças qualitativas na forma do espectro Raman do material quando a temperatura aumenta. Retornando à temperatura ambiente, o espectro Raman obtido a 490K persiste, ocorrendo somente mudanças usuais produzidas no espectro Raman de qualquer material quando a temperatura sofre uma diferença de 190K . Em resumo, quando a temperatura aumenta, duas fases distintas são observadas, a fase de alta temperatura tem um espectro Raman característico que é qualitativamente diferente do espectro da fase da temperatura ambiente. O espectro observado da fase monoclínica é composto de estruturas de formas bem definidas e largas. As observações reportadas aqui estão em concordância com os resultados de raios-X (37), DTA, TGA (35), condutividade de próton (36) e constante dielétrica (38) como evidência de duas fases com estruturas bem definidas. A variação observada na temperatura de transição reportada por resultados anteriores, é devido à dependência do tipo de amostra usada (pó ou monocristal) e seu tratamento térmico anterior.

2. Resultados e Discussão

O espectro Raman do KDP na temperatura ambiente foi estudado em detalhe por AGRAWAL et al (33). Os resultados discutidos aqui estão em bom acordo com os destes autores. Os modos ativos no Raman pertencem às representações A_1 , B_1 , B_2 e E do grupo D_{2d} . Os modos pertencentes às re-

apresentações B_2 e E simultaneamente ativos no Raman e Infravermelho. Os espectros polarizados de amostras monocristalinas, foram tomados em intervalos regulares de temperatura entre 25K e 471K. Espectros representativos do cristal (simetria A_1 da fase tetragonal) e $p\bar{o}$ (fase monoclínica) são mostradas na figura 13. Espectros denominados (a) e (b) correspondem à fase tetragonal à temperatura ambiente e a $T = 471K$, respectivamente. Eles são qualitativamente similares exceto a pequenas mudanças nas larguras de linha, posições e intensidades das linhas. Estas são mudanças usuais devidas a uma diferença de temperatura de 170K. Em contraste uma pequena mudança de temperatura (5K) entre os espectros das figuras 13(b) e 13(c) produz uma mudança qualitativamente drástica. Um posterior aumento de temperatura não produz novas mudanças no espectro Raman da amostra. Ao subsequente resfriamento à temperatura ambiente o espectro não retorna àquele da fase tetragonal. Ao invés disso, o espectro mostrado na figura 13(d) foi obtido. Este espectro é essencialmente o mesmo que o da figura 13(c) e somente ocorrem mudanças qualitativas devido à diferença de temperatura, em torno de 170K, existente entre eles. É claro, das evidências apresentadas acima, que os espectros das figuras 13(a) e 13(b) pertencem à simetria A_1 , da fase tetragonal do KDP. Aqueles das figuras 13(c) e 13(d), sendo qualitativamente diferentes dos outros dois e mostrando irreversibilidade característica, podem ser atribuídos à fase monoclínica do KDP. Estas conclusões são mais evidenciadas pela figura 14, onde é mostrada um gráfico da frequência versus temperatura para as linhas mais proeminentes dos espectros. Nesta figura, os pontos representam características que aparecem na região de

estabilidade da fase tetragonal enquanto que os triângulos representam características da fase monoclinica do KDP. Nesta figura, a transição de fase é evidenciada pela descontinuidade nas linhas de ω versus T , com algumas linhas desaparecendo e novas linhas aparecendo em ambos os lados da transição. Estas observações da transição de fase parecem estar em bom acordo com todos os resultados publicados por raios-X (37) DTA (35), TGA (35), constante dielétrica (38) e condutividade de protons (36). A figura 15 mostra outras evidências da observação da transição de fase tetragonal \rightarrow monoclinica. Aqui, os espectros Raman denominados (a), (b), (c) e (d), correspondem, respectivamente, aos espectros das representações: $y(xz)x-(E)$, $y(xy)x-(B_2)$, $y(zz)x-(A_1)$ e $y(xx)x-(A_1 + B_1)$, da fase tetragonal do KDP tomados na temperatura ambiente. A figura 15(e) mostra o espectro obtido do \bar{p}_0 da fase monoclinica do KDP em $T = 300K$. Se a amostra da fase monoclinica é mantida no vácuo, à temperatura ambiente, o espectro da figura 15(e) é sempre obtido quando é tirado mesmo que se tenha passado vários dias após a ocorrência da transição. Entretanto, se a amostra é deixada na atmosfera normal, ela gradualmente retorna à fase tetragonal em poucos dias. O \bar{p}_0 obtido após a transição tetragonal \rightarrow monoclinica é solúvel em água porém os monocristais crescidos dessas soluções são da fase tetragonal. As condições exatas para crescimento de amostras monocristalinas de KDP monoclinico ainda não foram descobertas. As frequências das linhas Raman das fases tetragonal e monoclinica do KDP, na temperatura ambiente, são listadas na tabela V.1 e comparadas com os resultados anteriormente obtidos por AGRAWAL et al (33). As frequências das linhas Raman correspondendo à fase e a a são vistas por es ar em bom acordo.

FASE TETRAGONAL (a)			FASE MONOCLÍNICA (b)
Modos	Nosso Trabalho	Agrawal et al	Nosso Trabalho
A ₁	363,9	360	
A ₁	520,3	514	81,3
A ₁	916,9	918	97,3
B ₁	155,8	156	136,7
B ₁	474,5	479	157,3
B ₁	564,1	570	369,9
B ₂	179,5	174	511,7
	394,0	386	565,9
E	98,4	95	894,8
E	114,0	113	943,9
E	190,0	190	
E	533,0	530	
E	564,1	568	

TABELA V.1 - a) Frequências dos modos ativos no Raman da fase tetragonal do KDP; b) Frequências dos modos da fase monoclinica do KDP em 300K.

MODOS	ω_i (300K) (cm^{-1})	Γ_i (300K) (cm^{-1})	$10^2 \cdot (\delta\omega_i / \delta T)$ ($\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$10^2 \cdot (\delta\Gamma_i / \delta T)$ ($\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
A ₁ (364)	363,9	33,6	≈ 0,0	2,1
A ₁ (520)	520,0		- 3,8	
A ₁ (917)	916,0	21,0	- 3,4	5,5
B ₁ (155)	155,8		- 4,1	
B ₁ (564)	564,1		- 7,6	
B ₂ (180)	179,5	30,7	- 4,2	
B ₂ (394)	394,0	9,8	- 2,2	1,5
E (98)	98,4	9,4	- 2,0	0,8
E (114)	114,0	7,3	- 2,9	3,9
E (190)	190,0	11,2	- 6,2	13,7
E (533)	533,0	16,7	- 0,9	2,9

TABELA V.2 - Frequências, larguras de linhas e suas dependências com a temperatura para as linhas mais representativas nos espectros Raman do monocristal de KDP.

Tanto as frequências (ω) como as larguras de linhas (Γ) das linhas Raman mais proeminentes da fase tetragonal do KDP, dependem linearmente da temperatura para o intervalo de temperatura de 300K a 460K. Os coeficientes de regressão linear realizados com os dados de $\omega \times T$ e $\Gamma \times T$ da fase tetragonal do KDP são listados na tabela V.2.

3. Conclusão

Este Capítulo apresenta uma observação detalhada da transição de fase tetragonal \rightarrow monoclínica do KDP por meio de espalhamento de luz. Estes resultados estão em bom acordo com medidas anteriores de raio-X, DTA, TGA e constante dielétrica. Os espectros foram obtidos com claras diferenças qualitativas em ambas as fases. Os espectros observados na fase monoclínica são compostos de estruturas de algumas formas de linhas bem definidas e largas. Atualmente neste laboratório, está sendo feito uma tentativa de crescer monocristais de KDP na fase monoclínica. Com estas amostras, espectros Raman polarizados poderiam ser obtidos dando mais informações sobre o grupo espacial do KDP nesta fase.

CAPÍTULO VI

DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA DOS FONONS ÓTICOS ATIVOS NO RAMAN DO
 KH_2PO_4 .

No ítem 1 deste capítulo apresentamos e discutimos o comportamento das frequências e larguras de linha dos modos estudados com a temperatura. Uma discussão sobre a dependência explícita dos fonons óticos ativos no Raman com a pressão e a temperatura e um resumo teórico a respeito das anarmonicidades em cristais, são apresentados no ítem 2. No ítem 3, apresentamos um estudo detalhado dos modos 147cm^{-1} e 213cm^{-1} de simetria $y(xy)x$ com a temperatura e seus comportamentos anômalos próximo à transição ferroelétrica \rightarrow paraelétrica, são explicados usando termos anarmônicos de 3ª e 4ª ordem na teoria de potencial anarmônico para cristais. A conclusão é apresentada no ítem 4.

1. Dependência dos fonons óticos do KH_2PO_4 com a temperatura

Estudamos os espectros Raman do KH_2PO_4 no intervalo de temperatura de 14K a 471K. As figuras 8, 9, 10 mostram, respectivamente, os espectros Raman em função da temperatura para as simetrias $y(zz)x$, $y(xy)x$ e $y(xz)x$, com as características que são comuns nos espectros destas simetrias sendo da das como se segue.

- i) - Todas as linhas estreitam-se em 14K. Ao aumentarmos a temperatura, algumas linhas alargam-se mais do que as outras, como exemplo, os modos 150cm^{-1} da simetria $y(zz)x$, 147cm^{-1} e 213cm^{-1} da simetria $y(xy)x$ e 345cm^{-1} e 423cm^{-1} da simetria $y(xz)x$.