

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

"TRANSIÇÃO DE FASE E EFEITOS ANARMÔNICOS NO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "

José de Arimatéa Freitas e Silva

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

Orientador: Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo

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

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)

S58t Silva, José de Arimatéa Freitas e.
Transição de fase e efeitos anarmônicos no BaC1 2.2H20 / José de Arimatéa Freitas e
Silva. – 1985.
62 f. : il.

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

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

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

CDD 530

"TRANSIÇÃO DE FASE E EFEITOS ANARMÔNICOS NO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "

José de Arimatêa Freitas e Silva

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)

Artêmio Scalabrin (UNICAMP)

Josué Mendes Filho (UFC)

Aprovada em 11 de Dezembro de 1985.

Aos meus pais

José Cândido da Silva (*in memoriam*)

e

Maria do Carmo Freitas e Silva

à minha mulher

Vanda

aos meus filhos

Juliana e Rafael

DEDICO ESTE TRABALHO.

- Í N D I C E -

	Pág.
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	4
1. Os Espectros Raman.....	4
2. Medidas de Capacitância.....	5
3. As amostras.....	6
CAPÍTULO III - ESPECTROS RAMAN E INFRA-VERMELHO NO $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	7
1. Estrutura do $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	7
2. Vibrações e Rotações de Moléculas de H_2O	8
3. Modos Normais de Vibração do $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	9
4. Os Espectros Raman e Infra-Verme- lho do $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	11
CAPÍTULO IV - TRANSIÇÃO DE FASE NO $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	17
CAPÍTULO V - DEPENDÊNCIA DOS FONONS ÓTICOS DO $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ COM A TEMPERATURA; EFEITOS ANARMÔNICOS NO $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	24
1. Dependência dos Fonos óticos do $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	24
2. Efeitos Anarmônicos em Sólidos: Um Resumo Teórico.....	29

3. Conclusão.....	30
CAPÍTULO VI CONCLUSÃO.....	32
FIGURAS	34
BIBLIOGRAFIA.....	61

- RESUMO

Os espectros Raman do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram estudados em função da temperatura no intervalo de 10K-300K para todas possíveis polarizações das representações irredutíveis do grupo de simetria do cristal. Destas experiências, observamos mudanças qualitativas nos espectros Raman na região de frequências dos modos normais de rotação e "stretching" devido às moléculas de água de cristalização. Essa mudança que ocorre entre 150K e 250K só pode ser entendida se o cristal sofrer uma transição de fase afetando metade das moléculas de água existentes no cristal. Esta transição exibe todas as características de uma transição de segunda ordem do tipo ordem-desordem. Obtemos também destas experiências medidas quantitativas das dependências das frequências e larguras de linha dos fonons óticos ativos no Raman com a temperatura. Estas medidas revelaram a existência de efeitos anarmônicos devidos a processos de interação de três e quatro fonons afetando alguns dos modos normais de rotação correspondentes às moléculas de água de cristalização. Estudamos também a dependência da constante dielétrica do cristal com a temperatura no intervalo de 77K a 300K. Estas medidas mostraram um comportamento anômalo na constante dielétrica no intervalo de 150K-250K confirmando a existência da transição de fase de 2ª ordem experimentada pelo cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ descoberta pela análise de nossos experimentos Raman.

- ABSTRACT -

Raman spectra of $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were studied as a function of temperature in the range 10K-300K, for all possible polarizations related to the irreducible representations of the symmetry group to which the crystal belongs. From these experiments we observed qualitative changes in the Raman spectra, mainly in the frequency range of the normal modes associated to librations and stretching of the crystal water molecules. These changes occurring between 150K and 200K can only be understood if one assumes that the crystal is undertaking a phase transition that modify the status of half of the water molecules in the unit cell. This is a transition that shows all the characteristics of a second-order transition of the order-disorder type. From these experiments we also obtained quantitative results for the dependence of the frequencies and line-widths of the Raman-active optical phonons with temperature. Such measurements showed the existence of anharmonic effects due to interaction processes involving three or four phonons that modify some of the normal modes related to the water molecules. We also studied the dependence of the dielectric constant of the crystal with the temperature in the interval 77K. to 300K. These measurements showed an anomalous behaviour of the dielectric constant curve in the range 150K-200K which confirms the existence of a second-order phase transition in the $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal, as seen by our Raman results.

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

. Ao Professor **Francisco** Erivan de **Abreu** Melo pelas sugestões, discussões, dedicação e eficiente orientação neste trabalho. Quero também agradecer a atenção e amizade a mim dedicada bem como a valiosa ajuda no Laboratório.

. Ao Professor **José** Evangelista de **Carvalho** Moreira pelas sugestões e valiosas discussões.

. Ao Professor **Josué** Mendes Filho pelo apoio, discussão e interesse mostrado na realização deste trabalho.

. Ao Professor **Francisco** Alcides Germano pelas sugestões e críticas.

. Ao Professor **Francisco** Hélio Germano pelas medidas de constante dielétricas.

. Ao Professor **Oswaldo** Luis Alves pela análise térmica gravimétrica (Instituto de Química - UNICAMP).

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

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

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

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

CAPÍTULO I

I N T R O D U Ç Ã O

O cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na temperatura ambiente é monoclinico com 4 moléculas por célula unitária e pertence ao grupo espacial C_{2h}^5 (P2 1/n) (1-3). A estrutura desses cristais consiste de camadas superpostas umas às outras ao longo do eixo do b e é estável até a temperatura de -385K . Acima desta temperatura as moléculas de água de cristalização são liberadas do material e as moléculas de BaCl_2 remanescentes formam micro-cristais pertencentes ao grupo espacial D_{2h}^{16} . Os espectros Raman e absorção infra-vermelho desse material foram estudados por vários autores (5-13) tanto no pó como em monocristais e também em amostras de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ parcialmente deuteradas e isotopicamente diluídas. O objetivo destes trabalhos era identificar e esclarecer a natureza das vibrações dos modos ativos no Raman e no infra-vermelho. Em particular, Jain e outros (9) mediram os espectros Raman na temperatura ambiente e infra-vermelho nas temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido de amostras policristalinas de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Eles observavam somente 24 das 54 bandas Raman e 24 das 51 bandas no infra-vermelho previstas pela teoria de grupo para o grupo cristalino (C_{2h}^5) e classificaram estas bandas como sendo devidas a vibrações dos modos externos, translações isoladas dos grupos de Ba^{2+} , Cl e H_2O , librações das moléculas de água e modos internos do tipo "bending" e "stretching" (19) devido às vibrações das moléculas de água (9). Lutz e outros (10) estudaram os espectros Raman e absorção de infra-vermelho em cristais de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à temperatura de 300K e em

amostras policristalinas de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de 95K e 300K bem como em amostras policristalinas parcialmente deuteras e isotopicamente diluídas. O objetivo desse trabalho era esclarecer a natureza das vibrações das moléculas de água de cristalização no cristal. Os resultados obtidos por Lutz e outros (10) estão, em geral, de acordo com os resultados obtidos por Jain e outros (9) no que diz respeito as frequências dos modos normais de vibração, mas estão em desacordo quanto à natureza das vibrações dos modos rotacionais devido as moléculas de água de cristalização no $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A existência de transição de fase no cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi investigada por Suhara e Iikawa (14) usando cristais de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dopados com VO^{2+} em sítios de Ba^{2+} através das técnicas de N.Q.R. e E.P.R., mas nenhuma variação anômala com a temperatura que poderia indicar a presença de uma transição de fase no cristal foi encontrada no intervalo de temperatura estudado.

A evolução dos espectros Raman de monocristais de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi estudada, por nós, no intervalo de temperatura de 12K a 300K. A dificuldade para obtenção destes espectros é que os monocristais de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ perdem moléculas de água quando submetidos a pressões da ordem de 1×10^{-1} Torr à temperatura ambiente ou em temperaturas $\geq 112^\circ\text{C}$ a pressão atmosférica. Para obtermos os espectros Raman deste material em baixa temperatura construímos uma célula que era acoplada ao sistema de refrigeração (como descrito no Cap. II) que permitia baixarmos a temperatura do cristal mantendo-o à pressão atmosférica. Desta forma obtivemos pela primeira vez espectros Raman polarizados em função da temperatura para todas as simetrias permitidas do grupo

fator do cristal.

A análise destas medidas revelou que o cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sofre uma transição de fase de 2ª ordem do tipo ordem-desordem em torno da temperatura de 200K. Esta descoberta inédita foi confirmada por medidas de constante dielétrica em função da temperatura realizadas em nossos laboratórios. A análise de teoria de grupo dos espectros Raman de baixa temperatura, nos permitiu concluir que esta transição envolve um processo de ordenamento de metade das moléculas de água de cristalização no cristal. Este ordenamento é provocado pelo congelamento destas moléculas em sítios C_s do grupo cristalino. Investigamos também a existência de modos polares no $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mas nenhuma evidência foi encontrada na região de temperatura estudada. Isto nos leva a concluir que a simetria da célula em baixa temperatura não pode pertencer a sub-grupos de C_{2h}^5 , tais como C_s , C_2 ou C_1 , dada a ausência de fonons polares.

Os espectros Raman do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em função da temperatura, revelaram ainda que alguns dos fonons óticos ativos no espectro no Raman deste material são fortemente afetados pela presença de efeitos anarmônicos. Estas anarmonicidades afetam mais fortemente os modos óticos libracionais das moléculas de H_2O (II) (10) no cristal de cloreto de bário dihidratado. Desta maneira, acreditamos ser este mecanismo o responsável pela transição de fase no $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que ocorre em torno de 200K.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste Capítulo descrevemos o equipamento experimental usado em nossas experiências. No ítem 1, fazemos uma descrição do equipamento empregado para obtenção dos espectros Raman. No ítem 2, apresentamos o equipamento usado na obtenção das medidas de constante dielétrica e no ítem 3 fazemos uma descrição da obtenção e preparação das amostras.

1. OS ESPECTROS RAMAN

Os espectros Raman polarizados foram obtidos nas geometrias de noventa graus e "back-scattering", (espalhamento para trás), para as simetrias permitidas. Uma discussão detalhada dos espectros Raman será apresentada oportunamente nos Capítulos III, IV e V..

Para obtenção desses espectros foram usados um Laser de Argônio da Spectra Physics, Modelo 170, emitindo de 400mW até 2,5 Watts nas linhas de 4880 Å e 5145 Å; um monocromador duplo Spex, Modelo 1402 acoplado a uma fotomultiplicadora da Products Research, INC., Modelo C 31034-RF₂, resfriada a -25°C e um Registrador Hewlett-Packard 7100 B de duas penas. Uma resolução instrumental de aproximadamente 1cm⁻¹ foi mantida constante durante todas as experiências. As medidas de baixa temperatura foram realizadas com o auxílio de um sistema de refrigeração Duplex de ciclo fechado, Modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals, ti 1, variando-se a temperatura desde 12 até 300K. As tempe

ferro, e lidas em um multímetro digital de quatro casas decimais da Hewlett-Packard, Modelo 3465A e controladas por um controlador de temperaturas Modelo 625-60A de Research Inc. Em todas as medidas as temperaturas foram mantidas constantes com uma precisão de $\pm 0,5K$. Na Fig. 1 apresentamos um esquema da montagem instrumental para obtenção dos espectros Raman. Os espectros Raman de diferentes polarizações foram efetuados no intervalo de temperatura de 12 a 300K, tanto resfriando-se como aquecendo-se as amostras. Os deslocamentos das frequências nos espectros Raman foram determinados em relação à linha Rayleigh e obtidas diretamente do registro analógico do registrador descrito anteriormente.

2. MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA

As medidas de constante dielétrica foram obtidas em uma ponte de capacitância da General Radio, Modelo 1615A, operando em uma frequência de 10KHz, usando-se um oscilador também da General Radio, Modelo 209A. A refrigeração das amostras foi feita por intermédio de um criostato Superveritemp, Modelo 8DT₃, da Janis, operando com nitrogênio líquido, acoplado a um controlador de temperatura digital da Lake Shore Cryotronic, Modelo DRC-80C, com uma estabilidade de até 0,1K durante todas as experiências. Diversas medidas de capacitância do $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ com a temperatura variando de 77 a 300K foram realizadas tanto no sentido crescente como decrescente da temperatura. Estas medidas foram realizadas na direção do eixo cristalográfico do cristal e sua discussão será apresentada no Cap. IV.

3. AS AMOSTRAS

As amostras foram crescidas em nossos laborat6rios pelo processo de evapora77o lenta a temperatura controlada a partir de uma solu77o super-saturada de p6 de Cloreto de B6rio dihidratado da ECIBRA, com um limite muito baixo de impurezas, dilu77ido em 6gua bi-destilada a uma temperatura de aproximadamente 40°C. Os cristais crescidos tinham forma de placas com dimens6es aproximadas de 50 x 25 x 3mm³, eram transparentes e de b6a qualidade 6tica. Uma an6lise t6rmica gravim6trica (T.G.A.) mostrou que nossas amostras eram realmente BaCl₂.2H₂O.

As amostras foram cortadas em uma m6quina de serra a fio diamantado, constru77ida em nossas oficinas, e polidas em uma suspens6o de p6 de alumina e 6leo singer. A orienta77o das amostras foi feita em um microsc6pio ao qual acoplamos dois polarizadores e seus espectros Raman comparados com espectros de amostras previamente orientadas por Raio-X pelo m6todo de Laue. O cristal de BaCl₂.2H₂O perde facilmente as mol6culas de H₂O quando exposto ao vacuo em torno de 1 x 10⁻¹ Torr ou em temperaturas acima de 110°C. Para eliminar este problema constru77imos um suporte, Fig. 2, no qual se fez uma pequena cavidade onde a amostra era colocada e depois fechada hermeticamente, ficando portanto a amostra a press6o atmosf6rica.

CAPÍTULO III

ESPECTROS RAMAN E INFRA-VERMELHO NO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Neste Capítulo, apresentamos e discutimos detalhadamente os espectros Raman do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e medidas de infra-vermelho obtidas por Jain e outros (9), Lutz e outros (10). No ítem 1, apresentamos a estrutura cristalina do cloreto de bário dihidratado. Nos ítems 2 e 3 discutimos, através da teoria de grupo, as vibrações da molécula de água, e os modos normais de vibração do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. No ítem 4, discutimos os espectros Raman deste material e os comparamos com os resultados obtidos por outros autores.

1. ESTRUTURA DO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tem estrutura monoclínica com grupo espacial $C_{2h}^5 - (P2_1/n)$ contendo quatro fórmulas unitárias por célula primitiva, cujas dimensões são: $a = 6.738\text{Å}$, $b = 10.86\text{Å}$, $c = 7.136\text{Å}$ e $\beta = 90^\circ 57'$ (1,2). Tanto os íons de Ba^{2+} e Cl^- como as moléculas de H_2O estão em sítios de simetria local C_1 não equivalentes (1,2), cujas posições são $(4e) \pm (xy, z, x + \frac{1}{2}, 1/2 - y, z + 1/2)$ (3). Os parâmetros atômicos são dados na tabela III-1

(3)

TABELA III-1 - Parâmetros Atômicos para o $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Átomos eixos	Ba	Cl(1)	Cl(2)	O(1)	O(2)	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)
X	0.0412	0.8626	0.6420	0.3776	0.2006	0.3534	0.4756	0.0977	0.2466
Y	0.2166	0.0812	0.1050	0.1406	0.1475	0.0616	0.1255	0.1368	0.0654
Z	0.1461	0.7944	0.3017	0.9410	0.5057	0.8825	0.0402	0.5967	0.4877

2. VIBRAÇÕES E ROTAÇÕES DA MOLÉCULA DE H_2O

A molécula de H_2O pertence ao grupo pontual C_{2v} . Os seus nove graus de liberdade estão distribuídos nas representações do grupo pontual C_{2v} como $3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$. Os três modos de representação A_1 consistem de duas vibrações características, uma do tipo que não deforma a molécula ("Stretching"), outra do tipo que deforma a molécula ("bending") e uma translação ao longo do eixo Z; o modo de simetria A_2 representa uma rotação em torno do eixo Z ("twisting") (4); os dois modos da espécie B_1 consistem de uma translação ao longo do eixo X e uma rotação em torno do eixo Y ("wagging") (4); e os três modos B_2 consistem de uma vibração característica do tipo que não deforma a molécula ("stretching"), uma translação ao longo do eixo Y e uma rotação em torno do eixo X ("rocking") (4).

A Tabela III-2 lista as frequências observadas dos modos normais de vibração da molécula de água dos estados: gasoso (vapor), líquido e sólido (Gêlo) (4-6).

Vibrações	$\nu(\text{gás})\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{líquido})\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{sólido})\text{cm}^{-1}$
ν_2	1595	1630	1640
ν_1	3657	3260	3143
ν_3	3756	3426	3552

TABELA III-2 Frequências de vibração da molécula de H_2O nos estados gasoso, líquido e sólido (4-6).

A figura 3 mostra os modos normais de vibração e rotação (4-5) da molécula de H_2O . Os modos designados por ν_1 e ν_2 tem momento de transição ao longo do eixo de simetria da molécula e a vibração ν_3 tem seu momento de transição perpendicular ao eixo de simetria da molécula (8).

3. MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A célula unitária tetramolecular do cloreto de bário dihidratado tem quatro íons bário, oito íons cloro e dois grupos de quatro moléculas de água | $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ (10) todos com simetria local C_1 , e ocupando posições cristalograficamente não equivalentes do grupo espacial $C_{2h}^5 - P2_1/n$ (1-2). O diagrama de correlação na Figura 4 mostra como as vibrações dos íons Ba^{2+} e Cl^- são correlacionados com o grupo fator C_{2h} . Nesta análise, os 108 graus de liberdade do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo fator C_{2h} como $27A_g + 27B_g + 27A_u + 27B_u$. Estes modos são distribuídos entre modos translacionais óticos dos grupos Ba^{2+} , Cl^- e H_2O , rotacionais e internos de H_2O e acústicos como sendo:

$$\Gamma_{\text{vib}}^{\text{Ba}^{2+}} = 3\text{Ag} + 3\text{Bg} + 3\text{Au} + 3\text{Bu}$$

$$\Gamma_{\text{vib}}^{\text{Cl}^-} = 6\text{Ag} + 6\text{Bg} + 6\text{Au} + 6\text{Bu}$$

$$\Gamma_{\text{vib}}^{\text{H}_2\text{O}} = 6\text{Ag} + 6\text{Bg} + 6\text{Au} + 6\text{Bu}$$

$$\Gamma_{\text{rot.}}^{\text{H}_2\text{O}} = 6\text{Ag} + 6\text{Bg} + 6\text{Au} + 6\text{Bu}$$

$$\Gamma_{\text{int.}}^{\text{H}_2\text{O}} = 6\text{Ag} + 6\text{Bg} + 6\text{Au} + 6\text{Bu}$$

$$\Gamma_{\text{ac}} = \text{Au} + 2\text{Bu}$$

onde os modos das simetrias Ag e Bg são ativos no Raman e os modos Au e Bu são ativos no infra-vermelho.

Os tensores de polarizabilidade associados com as representações Ag e Bg são:

$$\text{Ag} = \begin{pmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} ; \quad \text{Bg} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & f \\ c & f & 0 \end{pmatrix}$$

Simetria da
molécula
isolada
8 H₂O

Simetria local
do Ba²⁺, Cl e
H₂O

Simetria do grupo
fator

C_{2v}

C₁(4)-Ba²⁺, C₁(4)Cl_I⁻, C₁(4)Cl_{II}⁻,
C₁(4)H₂O_I, C₁(4)H₂O_{II}

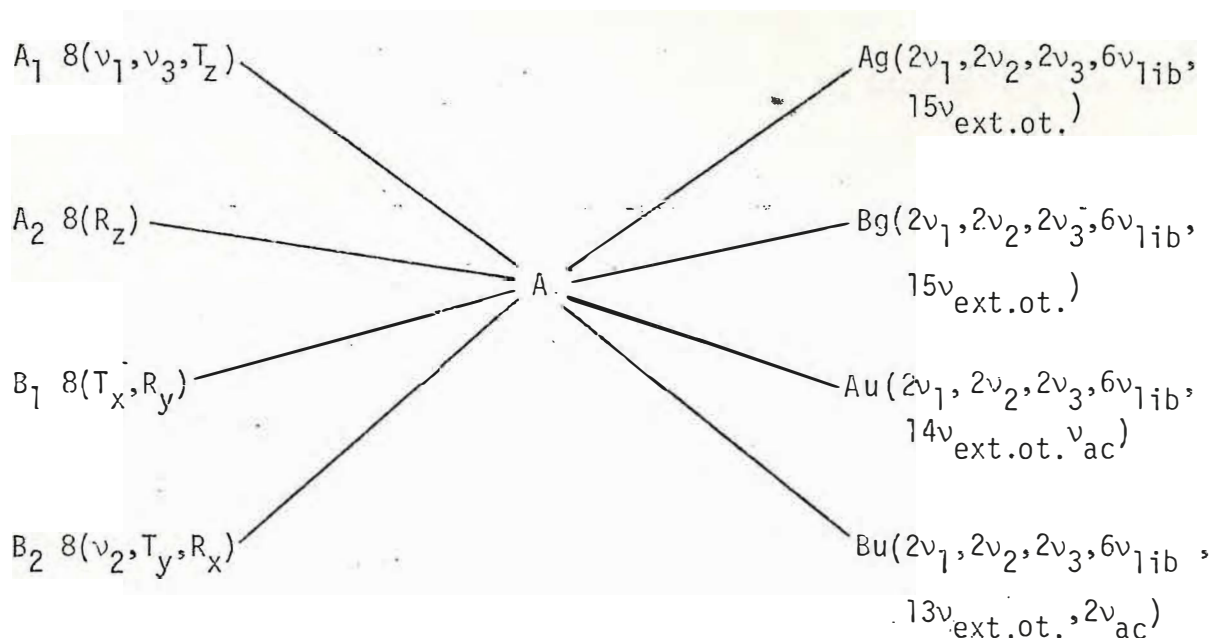


FIGURA 4 - Diagrama de correlação para o BaCl₂.2H₂O.

4. OS ESPECTROS RAMAN E INFRA-VERMELHO DO BaCl₂.2H₂O

Os espectros Raman e infra-vermelho no BaCl₂.2H₂O foram estudados por diversos autores. Os principais resultados foram obtidos por Jain e outros (9), Lutz e outros (10) e Fukushima e Kataiwa (11). No trabalho de Fukushima e Kataiwa foram estudados os espectros infra-vermelho em cristais de BaCl₂.2H₂O e BaCl₂.2D₂O na região de 60-4000cm⁻¹, a temperatura de 300K. As

bandas ativas no infra-vermelho devidas à água de cristalização no cristal (tanto H_2O como D_2O) foram identificadas com base no deslocamento de frequências dessas bandas associadas com a deuteriação. Os resultados das frequências dos modos no infra-vermelho obtidos por outros autores juntamente com os resultados de espalhamento Raman obtidos experimentalmente por Galy (12) foram usados num modelo de dinâmica de rede por Fukushima e Kaitaiwa (11), com a finalidade de calcular e identificar a natureza das frequências dos modos normais de vibração tanto no cristal de cloreto de bário dihidratado como no cloreto de bário bi-deuterado. Estas vibrações, em geral, aparecem como sendo devido a misturas de translações dos íons Ba^{2+} , Cl^- e translações e rotações das moléculas de água. Jain e outros (9) mediram os espectros de absorção infra-vermelho e espalhamento Raman em amostras policristalinas de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ nas temperaturas de 77K e 300K para o infra-vermelho e 300K para o espalhamento Raman. Eles observaram 24 das 54 bandas previstas tanto no Raman como no infra-vermelho, além de um grande número de bandas que classificaram como níveis de combinação mesmo à temperatura do nitrogênio líquido. Os modos externos de translação e rotação foram identificados grosseiramente com base na relação de massas, em ordem crescente de frequências como sendo translações dos íons de Ba^{2+} , translações dos íons de Cl^- , translações das moléculas de água e finalmente rotações das moléculas de água que foram classificadas como librações do tipo "waging" "twisting" e "rocking", devido aos dois tipos de ligações das moléculas de água classificadas como $H_2O(I)$ e $H_2O(II)$ (10). Os 6 modos internos de vibração da água foram identificados como 2

modos do tipo "bending" e 4 do tipo "stretching" tanto no espectro Raman como no infra-vermelho. Lutz e outros (10) usaram as técnicas de absorção infra-vermelho e espalhamento Raman para estudar amostras de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tanto) em pó como em monocristais, bem como em amostras de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ parcialmente deuteradas e isotopicamente diluídas. O intervalo de frequências observado nas duas técnicas estava situado entre 30 e 4.000cm^{-1} . As frequências das bandas Raman e infra-vermelho estão em geral de acordo com as frequências das bandas observadas por Jain e outros (9). A divergência entre esses autores se dá na classificação dos tipos de vibração dos modos rotacionais das moléculas de água. A frequência dos modos normais de vibração e a natureza das vibrações calculadas no modelo de dinâmica de rede feito por Fukushima e Kataiwa (11) não estão de acordo com as frequências observadas e com as identificações feita por Jain e outros (9) e por Lutz e outros (10). A Tabela III-3 lista as frequências de todos os modos ativos no Raman observados em nosso trabalho nas temperaturas de 300K e 12K. Na mesma tabela mostramos também os resultados de espalhamento Raman obtidos por Jain e outros (9), Lutz e outros (10) juntamente com a identificação dos fonons prevista por estes autores.

Nossos resultados mostram os espectros Raman do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidos na temperatura de 300K. Dos 54 modos ativos no Raman preditos pela teoria de grupo, para o grupo fator C_{2h} do cristal, encontramos $23A_g + 18B_g$. As Figs. 5 e 6, mostram os espectros Raman em $T = 300\text{K}$ para as regiões de baixa frequência (região dos modos translacionais dos grupos estruturais Ba^{2+} , Cl^- , H_2O e rotacionais das moléculas de H_2O) e alta frequência (re

TABELA III-3- Frequência observadas para o $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A tabela mostra a identificação das frequências dos fonons óticos ativos no Raman e infra-vermelho (ref. 9,10). As frequências dos modos ativos no Raman em nosso trabalho em 12K e 300K para as representações Ag e Bg, também estão listadas nesta tabela. Os números foram arredondados para o inteiro mais próximo.

N O S S O S R E S U L T A D O S				J A I N E O U T R O S			L U T Z E O U T R O S					
R A M A N				Infra-Vermelho		Raman	IDENTIFICAÇÃO DOS MODOS	Infra-Vermelho		Raman		IDENTIFICAÇÃO DOS MODOS
Ag		Bg		Au + Bu		Ag+Bg		95K	300K	95K	300K	
12K	300K	12K	300K	77K	300K	300K						
37	30	75	72			33						Ag, Bg
47	43	82	74	76		46						Ag
59	55	93	90	82		57	$\nu_T(\text{Ba}^{2+})$	55	51	58	56	Ag
99	96	99	95			75		80	72(?)	64(?)		Raman
103	99	105	103	96		96		86	85	75		Raman
123	117	127	121	108		99		101	99	82	76	Ag, Bg
129	121	136	129	120		120	$\nu_T(\text{Cl}^-)$	112	110	103	93	Ag, Bg
140	134	152	145	130		133		122	120		103	Bg
150	143	168	163	140		145		135	133	123	120	Ag, Bg(?)
174	166	187	177	180		165	$\nu_T(\text{H}_2\text{O})$	146	142	127	124	Ag, Bg
196	189	198	189	189		190		159	155		132	Bg
199	191	220	209	204		203		186	180(?)	140		
213	202	241		234		251		195	189	150	148	Bg
242	234	257	245					211	207	167	166	Ag, Bg
265	252							241	234	173	166	Ag, Bg
				411						185		Raman
416	400	425	413	425	402	407	$\nu_w(\text{II}), \nu_T(\text{II})$			196	191	Ag, Bg
499	480	520		536	516	490	$\nu_R(\text{II})$			218	210	Bg
612		564	558	561	554	554	$\nu_w(\text{I})$			240	222(?)	Ag
635	621	616		592		611	$\nu_T(\text{I})$				235(?)	Ag
726	713	652		686						256	250	Bg
		720		715	685	714	$\nu_R(\text{I})$			263	255	Ag
		1669		1598	1596	1638	$\nu_2(\text{II})$	430	412	413	404	$R_t(\text{H}_2\text{O}_{11})$
				1635	1631	1665	$\nu_2(\text{I})$	417		423		
3269		3326	3332	3300	3300	3299	$\nu_1(\text{II}), \nu_1(\text{I})$			497	489	$R_t(\text{H}_2\text{O}_{11}^+)$
3285	3292	3358	3375			3337		543	528	518		$R_r(\text{H}_2\text{O}_{11})$
3306				3370	3380	3372	$\nu_3(\text{I})$	574(?) ⁵⁶⁶		566		$R_t(\text{H}_2\text{O}_{11})$
3322	3331			3412		3410		567	563	562	555	$R_t(\text{H}_2\text{O}_{11})$
3356	3370			3470	3470	3455	$\nu_3(\text{II})$	673				$R_y(\text{H}_2\text{O}_{11})$
3462	3454							686	685	610		$R_y(\text{H}_2\text{O}_{11})$
										633		
										713		$R_y(\text{H}_2\text{O}_{11})^D$
								1600	1603	1635	1636	$\delta(\text{H}_2\text{O}_{11})$
								1666	1664	1641	1637	$\delta(\text{H}_2\text{O}_{11})$
								3305	3330	3281	3286	$\nu_{\text{sym}}(\text{H}_2\text{O}_{11})$
								3324	3330	3318	3334	$\nu_{\text{sym}}(\text{H}_2\text{O}_{11})$
								3374	3383	3353	3373	$\nu_{\text{asym}}(\text{H}_2\text{O}_{11})$
								3459	3459	3455	3456	$\nu_{\text{asym}}(\text{H}_2\text{O}_{11})$

gião dos modos internos de H_2O do tipo "stretching") para as representações irredutíveis A_g e B_g . Considerando a notação ' de Porto (15) escrevemos $A(BC)D$ que significa: luz incidente' na direção A com polarização na direção B e luz espalhada na direção D com polarização na direção C. O sistema de coordenadas é definido de tal forma que o eixo-Z coincide com o eixo binário C do cristal (3). Usamos as geometrias $y(xx)z$, $x(yy)z$, $x(zz)y$ e $y(xy)z$ para obtermos os modos normais de vibração da representação A_g e as geometrias $y(zy)z$ e $y(zx)z$ para a representação B_g como mostram as Figs. 5 e 6. Os asteriscos nos espectros indicam as sombras de outras polarizações devido a desorientações casuais nas montagens experimentais. Os espectros a temperatura de 300K apresentam-se, em geral, com os modos largos e superpostos uns aos outros. Os espectros da representação A_g , são bem mais intensos do que os espectros da simetria B_g . Na Fig. 5 observamos que os modos devidos às translações de Ba^{2+} , Cl^- e H_2O ($\omega < 300cm^{-1}$) (9-10) apresentam-se finos e com frequências muito próximas, devido a todos os íons ou moléculas ocuparem sítios de simetria C_2 na rede cristalina. Os modos rotacionais da água ($300 < \omega < 800cm^{-1}$) (9-10), apresentam larguras de linha da ordem de $40cm^{-1}$ * A Fig. 6 mostra os espectros de alta frequência do cristal. Estes espectros apresentam bandas largas e fracas; com os espectros de simetria

*NOTA: Larguras de linha dos modos serao discutidos minuncio - samente no Cap. V.

tria Ag tendo sido obtidos com potência do laser entre 400mW a 700mW e os da simetria Bg com potência do laser de ~2,5W. Os 23 modos da simetria Ag são identificados como 15 modos de translação dos grupos estruturais Ba^{2+} , Cl e H_2O , 4 modos de rotação devido às moléculas de H_2O e 4 modos internos da água do tipo "stretching"; os 18 modos Bg foram identificados como 14 modos translacionais, 2 modos rotacionais de H_2O e 2 modos internos de H_2O do tipo "stretching". Os modos internos de H_2O do tipo "bending" pertencentes às simetrias Ag e Bg, não foram observados na temperatura ambiente por se apresentarem como estruturas muito fracas e largas não sendo assim possível determinar com precisão suas frequências de vibração, mesmo com potência do laser de 2,5W. Os espectros Raman de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ a temperatura de 12K apresentam 26 modos Ag e 23 modos Bg. Os vinte e seis modos da simetria Ag são identificados como 15 modos translacionais, 5 modos rotacionais de H_2O e 6 modos internos de H_2O do tipo "stretching"; os 23 modos da simetria Bg são identificados como 14 modos translacionais, 6 modos rotacionais de H_2O , 1 modo interno de H_2O do tipo "bending" e 2 modos internos de H_2O do tipo "stretching". Esta classificação está claramente em desacordo com a análise de teoria de grupo predita para o grupo espacial C_{2h}^5 do cristal. Isto é uma clara evidência de que o cristal sofre uma transição de fase ao baixarmos a temperatura. O estudo da transição de fase no cristal de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ será discutido no Capítulo IV.

CAPÍTULO IV

TRANSIÇÃO DE FASE NO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A possibilidade de uma transição de fase neste cristal foi investigada por Suhara e Iikawa (14) usando íons VO^{+2} em sítios do Ba^{2+} através das técnicas de NQR e EPR. Eles observaram um comportamento desordenado em um grande intervalo de temperatura, mas concluíram que nenhuma transição de fase (estrutural) ocorre no $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Entretanto, considerando os resultados de nossas medidas de espalhamento Raman e a análise de teoria de grupo dos modos normais de vibração, principalmente na região dos modos externos rotacionais e modos internos de vibração das moléculas de água, verificamos que os resultados de nossas medidas de baixa temperatura não se ajustam ao grupo espacial C_{2h}^5 . Paralelamente, nossas medidas de constante dielétrica evidenciaram de forma clara que o cloreto de bário dihidratado experimenta uma transição de fase na mesma região de temperatura determinada pelas medidas de espalhamento Raman.

Destes resultados concluímos que o cristal de cloreto de bário dihidratado sofre uma transição de fase difusa em torno de 200K, envolvendo uma desordem devido a rápida rotação das moléculas de água relativamente livres. As medidas Raman tomadas de 12K a 300K foram feitas em todas as possíveis geometrias de espalhamento do grupo fator C_{2h} , sendo quatro da representação $A_g(x_x, y_y, z_z \text{ e } x_y)$ e duas da representação $B_g(z_x \text{ e } z_y)$. Os espectros Raman na figura 7, mostram a região de frequência

dos modos translacionais externos devido a movimentos dos grupos de Ba^{2+} , Cl e H_2O e às rotações das moléculas de H_2O obtidos em 12K. A figura 8 apresenta espectros Raman na região dos modos internos do tipo "stretching" devido às moléculas de H_2O .

No intervalo dos modos translacionais externos, Fig. 7, observamos 29 modos sendo 15Ag e 14Bg, 11 modos rotacionais distribuídos como 5Ag + 6Bg. No intervalo de alta frequência, Fig. 8, dos modos "stretching" das moléculas de água, na temperatura de 12K, observamos 6 bandas da representação Ag e 2 da representação Bg. Os modos da representação Bg são bastante fracos ainda que obtidos com uma potência do laser de 2,5 watts. A forte banda de frequência em 3454cm^{-1} da representação Ag está presente como sombra em quase todos os espectros da representação Bg. Esta quebra de simetria em cristais crescidos por evaporação e bastante comum, por melhor que seja a qualidade ótica dos monocristais.

Todos os modos ativos no Raman observados em nossos espectros nesta temperatura são listados na tabela III-3. A evolução dos espectros Raman do cristal de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ com a temperatura será discutida detalhadamente no Capítulo V. A figura 9 mostra a dependência da constante dielétrica com a temperatura medida ao longo do eixo cristalográfico C. Estas medidas foram tomadas aumentando-se a temperatura desde a temperatura do nitrogênio líquido (77K) até a temperatura ambiente. Um largo ombro é observado em torno de 200K, que é o mesmo intervalo de temperatura em que o número de modos internos do tipo "stretching" das moléculas de H_2O da representação Ag começa a aumentar gradativamente.

De acordo com a análise de simetria dos modos normais de vibração do cloreto de bário dihidratado, considerando o grupo espacial C_{2h} , temos 4 modos ativos no Raman para a simetria A_g no intervalo de frequência dos modos internos do tipo "stretching" das moléculas de água. No entanto, observando-se a figura 8, em 12K, verifica-se claramente a existência de seis bandas Raman nesta região. Esta observação, juntamente com o comportamento anômalo da curva da constante dielétrica no mesmo intervalo de temperatura, onde os seis modos Raman da representação A_g começam a ser resolvidos, são uma forte indicação de uma transição de fase associada a um mecanismo ordem-desordem envolvendo as moléculas de água. Observando-se os modos de baixa frequência ($10-800\text{cm}^{-1}$) em 300K e 12K, figuras 5 e 7 e a tabela III-3, podemos dizer que a ordenação das moléculas de H_2O em baixa temperatura não produz mudança nos espectros Raman de baixa frequência do cristal, tendo em vista que nenhuma diferença no número de modos é observada nestes espectros. Isto explica porque os espectros de E.P.R. do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dopado com VO^{2+} não evidenciaram nenhuma indicação desta transição de fase (14). Isto mostra também que o VO^{2+} nos sítios esféricos do Ba^{2+} são certamente insensíveis a variações nas rotações impedidas das moléculas de água. É possível que somente as moléculas de $\text{H}_2\text{O(II)}$ (10) sejam afetadas pela transição difusa que ocorre no $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em torno de 200K, e que apresenta-se como uma transição de segunda ordem.

A modificação introduzida pelo congelamento do movimento das moléculas de água $\text{H}_2\text{O(II)}$ (10) leva a estrutura do cristal para um novo grupo espacial que é necessariamente um

sub-grupo de C_{2h}^5 , visto que a transição não apresenta mudanças abruptas. Na região dos modos externos, em baixa temperatura, não verificamos nenhuma mudança no número de fonons ativos no Raman. Também não existe evidência de modos polares em nossas medidas. Isto elimina a possibilidade da simetria da célula em baixa temperatura pertencer a um dos sub-grupos de C_{2h}^5 como C_s , C_2 ou C_1 que apresentam fonons polares.

A dependência da temperatura dos modos Raman translacionais e rotacionais externos indicam que somente as moléculas de $H_2O(II)$ (10) que são mais isoladas umas das outras e dos outros íons constituintes da célula têm suas rotações afetadas pela transição. Um estudo preliminar da anarmonicidade dos vários modos ativos no Raman, atribuídos principalmente a movimentos dos dois tipos de moléculas de água será discutido no Capítulo V.

As rotações impedidas de metade das moléculas de água (4 moléculas de $H_2O(II)$) congelam-se de maneira que tendem a ocupar sítios de simetria C_s em baixas temperaturas.

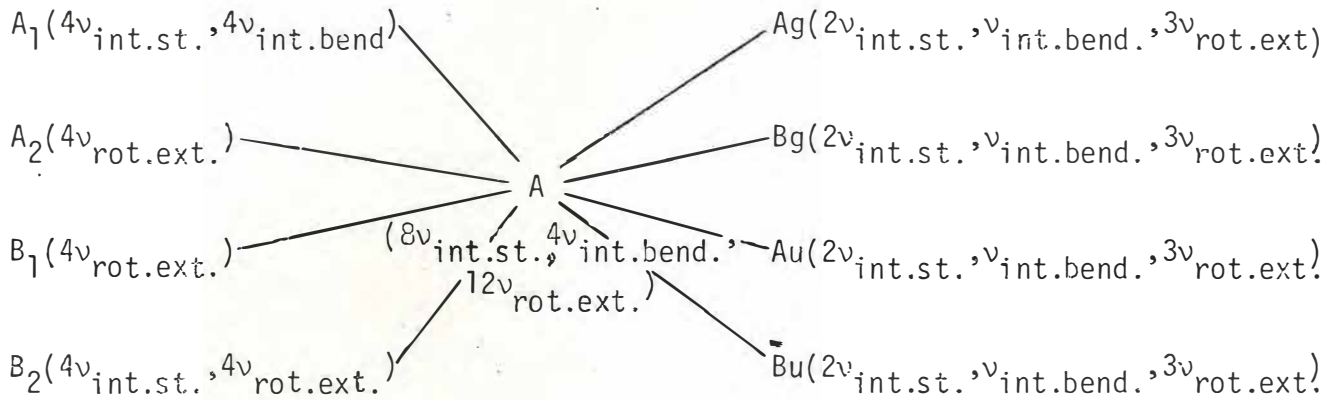
O método de correlação, figura 10, mostra que esta suposição leva a uma identificação diferente dos modos internos do tipo "stretching" das moléculas de H_2O com 6 modos A_g e 2 B_g . Esta divisão dos modos do tipo "stretching" é claramente observada nos espectros Raman obtidos na temperatura de 12K, figura 8. Não existe incompatibilidade nesta identificação quanto ao número de modos no cristal. Por exemplo, na região dos modos rotacionais ($400-800\text{cm}^{-1}$) 12 modos ativos no Raman são esperados com 5 A_g e 7 B_g . Os espectros Raman, tomados em 12K mostram 5 modos A_g e 6 B_g como visto na figura 7. Tam

Simetria da
molécula
isolada

Simetria local
de $H_2O(I)$

Simetria do grupo fa-
tor.

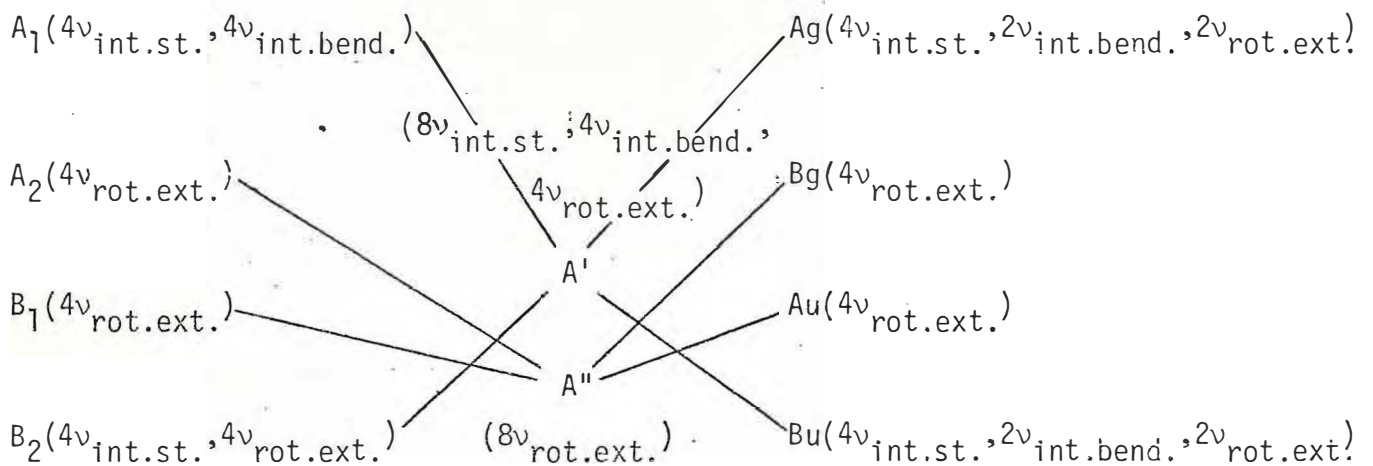
C_{2v}



$H_2O(II)$

C_{2v}

$C'_S [2H_2O(II)] + C''_S [(2H_2O(II))]$



A_g : $6st. + 3 bend. + 5 rot. + 15 trans.$
 B_g : $2st. + 1 bend. + 7 rot. + 15 trans.$
 A_u : $2st. + 1 bend. + 7 rot. + 14 trans. + 1ac.$
 B_u : $6st. + 3 bend. + 5 rot. + 13 trans. + 2ac.$
 $\Gamma_V = 29A_g + 25B_g + 25A_u + 29B_u$ (12K)

FIGURA 10 - Diagrama de correlação dos modos normais de vibração das moléculas de H_2O ($T < 200K$) e a possível distribuição dos fonons nas representações irredutíveis do grupo cristalino na fase de baixa temperatura para o $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

bem, na região dos modos do tipo "bending" das moléculas de H_2O em torno de 1600cm^{-1} , a análise de teoria de grupo prevê três modos "bending" na representação A_g e um na representação B_g . Os modos de simetria A_g não foram observados em nossos espectros por serem muito fracos.

Na figura 11, mostramos os espectros Raman de 300 e 12K do modo "bending" da representação B_g . O espectro de 300K é muito fraco, não permitindo a determinação de sua frequência, como discutido no Capítulo III. Em 12K observamos duas bandas em 1639cm^{-1} e 1669cm^{-1} . A banda em 1639cm^{-1} é uma estrutura fraca e larga com sua intensidade praticamente independente da temperatura, não apresentando assim um comportamento normal para um modo ótico de 1ª ordem ativo no Raman. Esta banda é atribuída por Jain e outros (9) e Lutz e outros (10) a um modo do tipo "bending" das moléculas de H_2O . Devido esta banda se apresentar larga e fraca, assimétrica e com centro indefinido em todas as temperaturas de nossos espectros, supomos que esta banda é um nível de combinação subtrativa ($A_g \times B_g = B_g$) ($3306 - 1669 \approx 1637$) devido aos modos normais de 3306cm^{-1} do tipo "stretching" de simetria A_g e 1669cm^{-1} do tipo "bending" de simetria B_g . Em conclusão, os espectros Raman e medidas de constante dielétrica feitos no $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ indicam a ocorrência de uma transição de fase de 2ª ordem do tipo ordem-desordem em torno de 200K. A desordem devido a rápida rotação de metade das moléculas de água na célula unitária desaparece quando esta é congelada, levando aparentemente estas moléculas para sítios de simetria C_s na rede cristalina.

Não existem outras modificações tais como distorção ou dobramento da célula ocorrendo durante a transição como visto nos espectros Raman. Um melhor entendimento da transição de fase no $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pode ser obtido através de medidas de Raios-X em baixas temperaturas e pelo estudo de anarmonicidade dos modos relacionados com os movimentos das moléculas de água.

CAPÍTULO V

DEPENDÊNCIA DOS FONONS ÓTICOS DO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ COM A TEMPERATURA; EFEITOS ANARMÔNICOS NO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Estudamos a evolução dos espectros Raman do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com a temperatura no intervalo de 12K a 300K. O comportamento das frequências e larguras de linha com a temperatura é ajustado por meio de funções polinomiais do tipo:

$$f(T) = f(T_0) + \sum_{n=1} A_n T^n$$

e seu significado é discutido em termos de anarmonicidade afetando alguns dos modos óticos ativos no Raman do Cloreto de Bário dihidratado durante a transição de fase do tipo ordem-desordem.

No ítem 1, apresentamos nossos resultados e uma discussão sobre os efeitos de temperatura nos fonons óticos ativos no Raman no $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No ítem 2, apresentamos um resumo teórico a respeito das anarmonicidade em cristais. As conclusões são apresentadas no ítem 3.

1. DEPENDÊNCIA DOS FONONS ÓTICOS DO $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ COM A TEMPERATURA

Estudamos os espectros Raman do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no intervalo de temperatura de 12K a 300K. As figuras 12 a 24 mostram espectros para as representações $A_g(xx,yy,zz,xy)$ e $B_g(zx,zy)$ nas regiões dos modos externos translacionais, modos internos do

tipo "bending" e região dos modos internos do tipo "stretching" devido as moléculas de H_2O no cristal. As características que são comuns nos espectros destas simetrias são dadas como segue:

i) Todas as linhas estreitam-se na temperatura de 12K. Uma exceção ocorre com a banda $B_g(1639cm^{-1})$, figura 24, já discutida no Capítulo IV, que permanece larga e fraca e não tem o comportamento normal com a temperatura de uma linha Raman de primeira ordem. Ao aumentarmos a temperatura, algumas linhas alargam-se mais do que as outras. Como exemplo, podemos observar (figuras de 12 a 23) algumas linhas Raman devido as rotações e vibrações internas das moléculas de H_2O .

ii) Quando a temperatura atinge cerca de 200K, as intensidades dos modos rotacionais de H_2O com $300cm^{-1} < \omega < 800cm^{-1}$ decrescem mais rapidamente do que os modos com $\omega < 300cm^{-1}$. Os modos rotacionais aparecem como estruturas largas e fracas como mostram as figuras 12 a 17.

iii) As figuras 25 a 27 mostram a dependência das frequências com a temperatura. Duas características gerais são observadas nestas figuras: a dependência linear de $\omega_j(T)$ para altas temperaturas ($T \geq 100K$) e seu encurvamento na região de baixa temperatura ($0 \leq T \leq 100K$) de forma que $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$ obedecendo às restrições termodinâmicas. Este comportamento típico para a dependência de $\omega_j(T)$ em todos os tipos de cristais. No entanto, os modos externos rotacionais das moléculas de H_2O no cristal, de frequências $416m^{-1}$, $499cm^{-1}$, $635cm^{-1}$ de

simetria Ag, não mostraram uma dependência linear de $\omega_j(T)$ com T para altas temperaturas, como pode ser visto na figura 26. Os deslocamentos das frequências com a temperatura são menores para os modos externos translacionais devido aos movimentos dos íons de Ba^{2+} , Cl^- e moléculas de H_2O , figura 25, e maiores para os modos externos rotacionais das moléculas de H_2O , figura 26. As frequências de todos os modos externos (translacionais + rotacionais), em geral, decrescem ao aumentarmos a temperatura. Este comportamento é normal para todo tipo de cristal. Os modos $B_g(616cm^{-1})$ e $B_g(652cm^{-1})$ parecem exceção a este comportamento, mas a determinação de suas frequências tem uma grande incerteza por estes modos se apresentarem como estruturas fracas e largas. A figura 27 apresenta a dependência das frequências dos modos internos do tipo "stretching" das moléculas de H_2O . Como pode ser visto, em geral, todos os modos aumentam suas frequências quando a temperatura aumenta. Isto pode ser explicado via expansão térmica, isto é, quando aumentamos a temperatura a rede cristalina se expande e enfraquece a interação entre os íons e moléculas que compõem o cristal. Assim, aumenta a interação entre os próprios íons nas moléculas de H_2O fazendo com que as frequências de seus modos normais aumentem quando a temperatura aumenta.

As figuras 28 e 29 mostram os gráficos das larguras de linha com a temperatura de todos os modos externos translacionais observados em nossas experiências. As curvas de Γ vs T de quase todos os modos estudados apresentam um comportamento linear para $T \geq 100K$ e vão se encurvando para $T < 100K$ de modo que $(\frac{\partial \Gamma}{\partial T})_p \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$. Este comportamento é normal pa-

qualquer tipo de cristal. A figura 29 mostra que seis modos externos rotacionais apresentam um comportamento de $\Gamma_j(T)$ quadrático com a temperatura para $T > 100K$. Desde que estes modos são devido a movimento de rotação das moléculas de H_2O , fortes efeitos anarmônicos poderiam evidenciar a ligação destes modos com a transição de fase de segunda ordem do tipo orde-desordem que acontece no cristal em torno de 200K, como já discutido no capítulo IV.

A tabela V-I apresenta os valores de ω_j e Γ_j em $T = 12K$ e 100K juntamente com os valores de $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_p$ e $(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial T})_p$ de quase todos os modos estudados, em função da temperatura. Os valores de $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_p$ e $(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial T})_p$ foram obtidos a partir de um ajuste de funções polinomiais do tipo

$$f(T) = f(T_0) + \sum_{n=1} A_n T^n$$

com $T_0 = 100K$, isto é, a partir da região de alta temperatura ($T \geq 100K$) e estes modos apresentam um comportamento linear em função de T no intervalo de 100 a 300K. Os modos $416cm^{-1}$, $499cm^{-1}$ e $635cm^{-1}$ de simetria A_g e $425cm^{-1}$, $519cm^{-1}$ e $563cm^{-1}$ de simetria B_g são exceções a esta regra. Para os modos de simetria A_g , relacionados acima, tanto ω_j como Γ_j exibem um comportamento quadrático com T enquanto que os modos de simetria B_g , também relacionados acima, exibem um comportamento quadrático de Γ_j com T e um comportamento linear de ω_j com T . Isto pode ser uma indicação de que os efeitos anarmônicos nos modos de simetria B_g devido às contribuições explícitas (n° de ocupação de fonons) estejam se cancelando com os efeitos anarmônicos devido às contribuições implícitas (expansão térmica) no cristal.

TABELA V-1 Freqüências e Larguras de linha dos modos óticos ativos no Raman em T = 12K e 100K e suas dependências com a temperatura P = cte.

M O D O S Ag								M O D O S Bg							
ω_j (cm ⁻¹)		$10^3 \frac{\partial \omega_j}{\partial T}$ (cm ⁻¹)	$10^5 \frac{\partial^2 \omega_j}{\partial T^2}$ (cm ⁻¹)	Γ_j (cm ⁻¹)		$10^3 \frac{\partial \Gamma_j}{\partial T}$ (cm ⁻¹)	$10^5 \frac{\partial^2 \Gamma_j}{\partial T^2}$ (cm ⁻¹)	ω_j (cm ⁻¹)		$10^3 \frac{\partial \omega_j}{\partial T}$ (cm ⁻¹)	$10^5 \frac{\partial^2 \omega_j}{\partial T^2}$ (cm ⁻¹)	Γ_j (cm ⁻¹)		$10^3 \frac{\partial \Gamma_j}{\partial T}$ (cm ⁻¹)	$10^5 \frac{\partial^2 \Gamma_j}{\partial T^2}$ (cm ⁻¹)
12K	100K			12K	100K			12K	100K			12K	100K		
36.8	36.5	- 30.82	-	2.4	2.8	7.30	-	74.5	75.3	- 17.54	-	2.6	3.1	5.40	-
46.7	46.5	- 15.42	-	2.4	2.6	5.67	-	81.7	81.1	- 33.58	-	2.6	3.2	20.36	-
59.1	58.6	- 18.30	-	2.6	2.9	3.32	-	92.8	92.3	-	-	2.9	3.4	-	-
99.2	98.6	- 16.80	-	2.5	4.0	17.48	-	100.0	99.9	- 25.48	-	2.5	3.3	12.46	-
103.5	103.2	- 33.40	-	2.4	2.9	11.34	-	105.4	105.3	- 15.92	-	2.9	3.3	14.76	-
123.5	122.7	- 20.24	-	2.5	3.4	19.68	-	127.3	127.3	- 25.86	-	2.9	4.2	25.70	-
129.2	128.9	- 46.74	-	2.6	3.4	20.46	-	136.4	135.6	- 33.97	-	2.9	4.2	24.30	-
140.5	140.1	- 28.90	-	3.1	3.4	17.76	-	152.2	150.9	- 31.60	-	2.9	3.4	13.16	-
150.6	149.7	- 35.72	-	3.3	3.4	30.37	-	167.8	167.9	- 28.15	-	3.3	3.4	25.96	-
174.2	174.0	- 39.90	-	3.1	4.0	27.94	-	186.6	186.8	- 46.28	-	4.4	4.4	-	-
196.3	197.1	- 34.28	-	3.7	5.0	33.04	-	197.7	197.7	- 41.89	-	3.2	4.3	47.50	-
199.3	198.4	- 42.54	-	3.2	4.3	50.44	-	220.0	218.5	- 50.00	-	3.1	3.6	38.06	-
213.2	212.0	- 49.09	-	2.9	3.6	34.40	-	240.9	240.3	-	-	5.0	6.5	-	-
242.3	241.1	- 33.56	-	5.1	7.9	39.48	-	256.9	256.5	- 58.22	-	3.2	4.8	46.46	-
264.9	262.8	- 58.90	-	4.3	4.3	38.82	-	425.5	423.3	- 52.41	-	3.0	4.1	28.16	11.38
415.9	413.8	36.98	- 26.68	2.8	4.3	- 0.23	20.86	520.5	520.2	- 43.92	-	3.8	4.7	-14.35	79.01
499.0	497.7	41.77	- 32.89	4.2	5.6	-85.64	50.97	563.9	563.7	- 20.00	-	3.8	10.5	- 4.33	34.66
611.8	609.9	-	-	7.6	14.6	-	-	615.8	617.8	-	-	8.1	8.3	-	-
634.4	634.4	32.75	- 24.23	6.9	11.8	-77.26	58.20	651.8	651.7	-	-	12.6	23.2	-	-
727.0	726.6	- 56.40	-	5.3	6.3	50.66	-	720.2	717.2	-	-	7.5	7.2	-	-
3268.8	3270.6	-	-	-	-	-	-	1609.0	1668.3	-	-	-	-	-	-
3284.5	3264.8	29.44	-	-	-	-	-	3326.4	3326.4	27.82	-	-	-	-	-
3305.5	3304.4	09.08	-	-	-	-	-	3358.0	3359.6	74.72	-	-	-	-	-
3321.8	3324.1	41.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3355.8	3358.6	62.80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3462.0	3461.0	- 36.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

2. EFEITOS ANARMÔNICOS EM SÓLIDOS: UM RESUMO TEÓRICO

As interações anarmônicas entre fonons são importantes na dinâmica de rede de cristais (16-17). Os efeitos destas anarmonicidades são observados na dependência das frequências e larguras de linha dos fonons com a temperatura. A dependência das frequências com a temperatura a $P = \text{cte}$ é devida a duas contribuições diferentes: (i) contribuição implícita, que é associada com a expansão térmica do cristal e (ii) contribuição explícita, que poderia ocorrer se o volume do cristal for mantido constante. Ela está associada com a variação das amplitudes de vibração, isto é, com o número de ocupação de fonons se são mantidas as posições de equilíbrio. A separação da dependência das frequências com a temperatura a $P = \text{cte}$. entre as contribuições implícitas e explícitas, é feita combinando os resultados de $\omega_j = \omega_j(T, P = \text{cte})$ com $\omega_j = \omega_j(P, T = \text{cte})$ juntamente com a expansão térmica volumétrica e a compressibilidade volumétrica isotérmica.

Não realizamos medidas Raman em função da pressão a $T = \text{cte}$, de modo que não é possível separarmos as contribuições anarmônicas implícitas das explícitas que afetam os modos normais de vibração do cristal quando aumentamos a temperatura. Recentemente Balkanski e outros (18) estudaram detalhadamente a dependência da frequência e largura de linha do fonon ótico L_0 (520cm^{-1}) do silício na região de temperatura de 5K a 1400K e observaram que tanto a frequência como a largura de linha deste fonon exibem um comportamento quadrático com a temperatura na região de alta temperatura (400-1400K). Este comportamento foi analisado inserindo-se termos de terceira e quarta ordem na teo-

ria anarmônica desenvolvida por Maradudin e outros (16) para os cálculos da frequência e largura de linha do fonon estudado. Foi encontrado um excelente acordo entre experiência e teoria. Embora esta teoria tenha sido desenvolvida para cristais polares ela já foi aplicada para cristais não-polares com bastante sucesso (19).

No caso do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, não polar, observamos que as frequências e larguras de linha de 6 modos rotacionais devido às moléculas de H_2O , exibem uma dependência quadrática com T. Este comportamento pode ser explicado à luz da teoria anarmônica para sólidos (18) se considerarmos termos de terceira e quarta ordem na Hamiltoniana do cristal. Acreditamos que os efeitos anarmônicos afetando estes modos sejam os responsáveis pela transição de fase de 2ª ordem do tipo ordem-desordem que acontece no cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em torno de 200K.

CONCLUSÃO

Apresentamos um estudo dos efeitos de temperatura nas frequências e larguras de linha dos fonons óticos ativos no Raman do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A dependência da frequência e largura de linha de quase todos os modos óticos ativos no Raman estudados mostram um comportamento linear com a temperatura. Somente 6 modos ($3A_g + 3B_g$), devido às rotações das moléculas de água (9-10) exibem um comportamento quadrático com T. A dependência quadrática com T de ω_j e Γ_j destes modos pode ser explicada com base nas contribuições anarmônicas de terceira e quarta ordem na teo

ria anarmônica para sólidos (18). Este comportamento indica que existem fortes efeitos anarmônicos afetando estes modos quando variamos a temperatura e podem ser responsáveis pela transição de fase de 2ª ordem (Capítulo IV) que acontece no $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em torno de 200K.

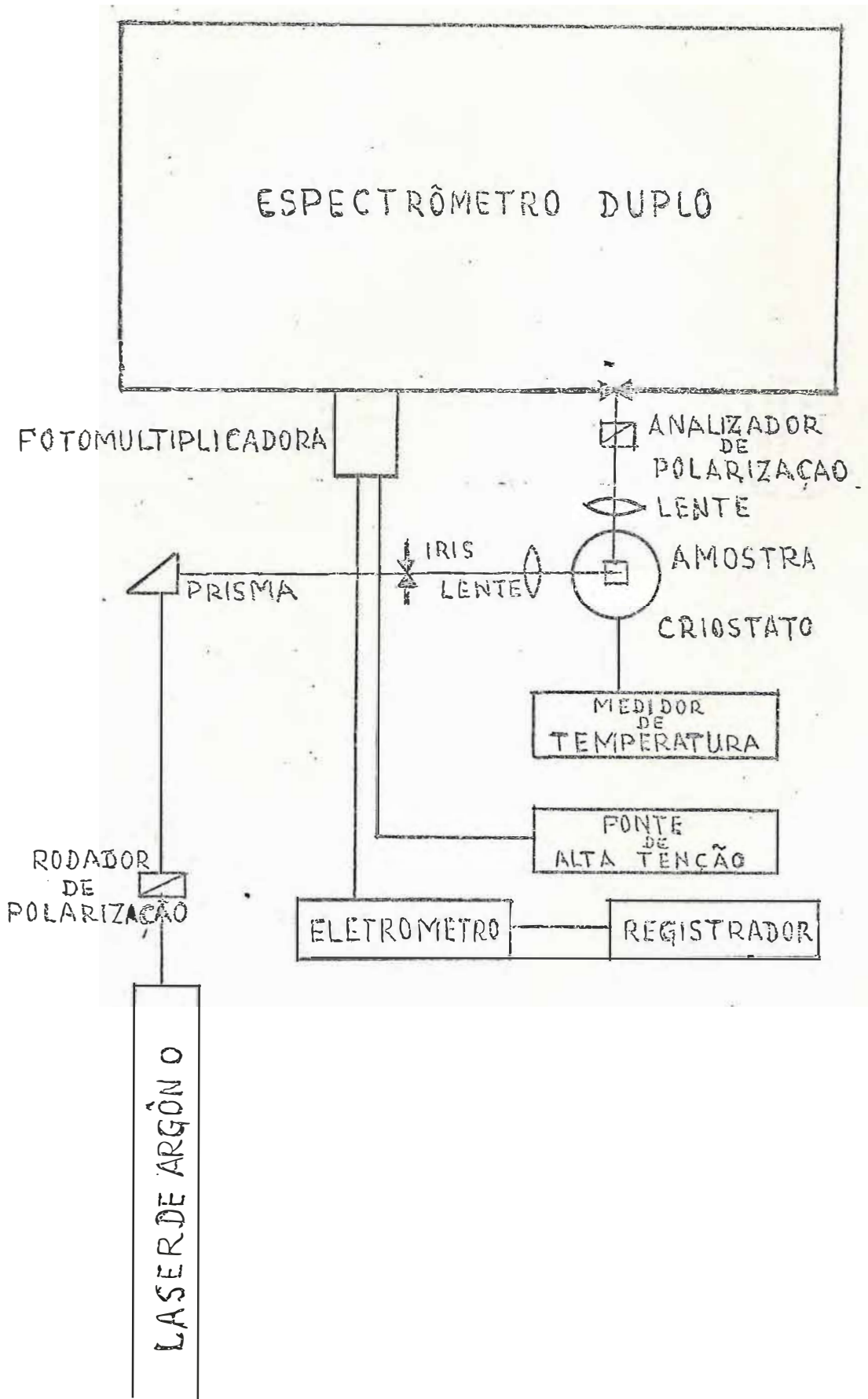
CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos um estudo dos espectros Raman e medidas de constante dielétrica no cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em função da temperatura. A análise dos espectros Raman e medidas de constante dielétrica neste cristal indicam a ocorrência de uma transição de fase de 2ª ordem do tipo ordem-desordem, observada pela primeira vez, que acontece em torno de 200K. A desordem devida à rápida rotação de metade das moléculas de água na célula unitária, desaparece quando estas moléculas são congeladas levando-as supostamente para sítios de simetria C_5 na rede cristalina. Não existem outras modificações tais como distorção ou dobramento da célula unitária ocorrendo durante a transição como observado nos espectros Raman.

Estudamos também os efeitos de temperatura nas frequências e larguras de linha dos fonons óticos ativos no Raman do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A dependência das frequências e larguras de linha de quase todos os modos óticos ativos no Raman estudados, mostraram um comportamento linear com a temperatura, o que é normal para todo tipo de cristal. Somente 6 modos ($3A + 3Bg$), devidos às rotações das moléculas de água (9-10), exibem um comportamento quadrático com T. A dependência quadrática com T de ω_j e Γ_j destes modos, pode ser explicada com base nas contribuições de efeitos anarmônicos de terceira e quarta ordem na teoria anarmônica para sólidos (17). Este comportamento indica que existem fortes efeitos anarmônicos afetando estes modos quando variamos a temperatura e podem ser, em parte, responsáveis pela transição de fa-

se de 2^a ordem do tipo ordem-desordem que acontece no cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em torno de 200K.



URA 1 Montagem experimental para observação dos espectros Raman.

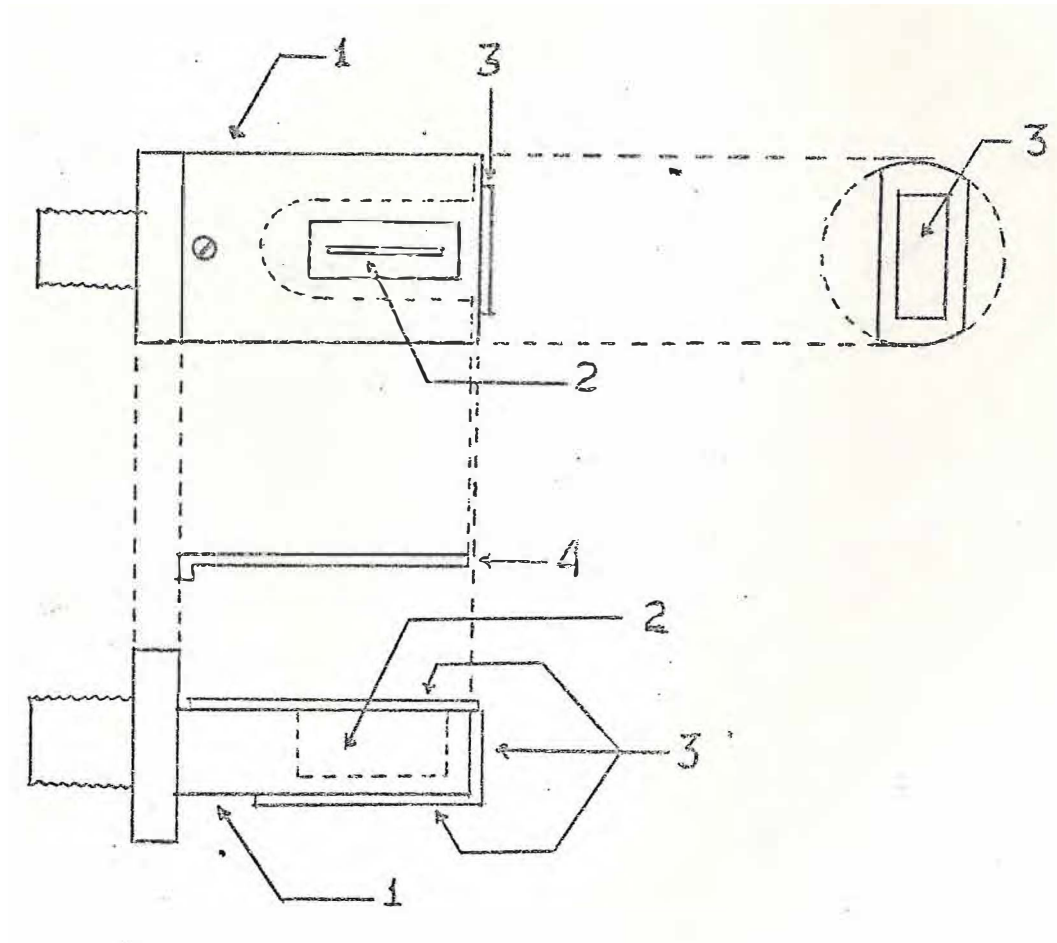


FIGURA 2 - Suporte da amostra para obtenção dos espectros Raman.

1. Suporte de cobre
2. Cavidade da amostra
3. Janelas óticas
4. Suporte da Janela ótica.

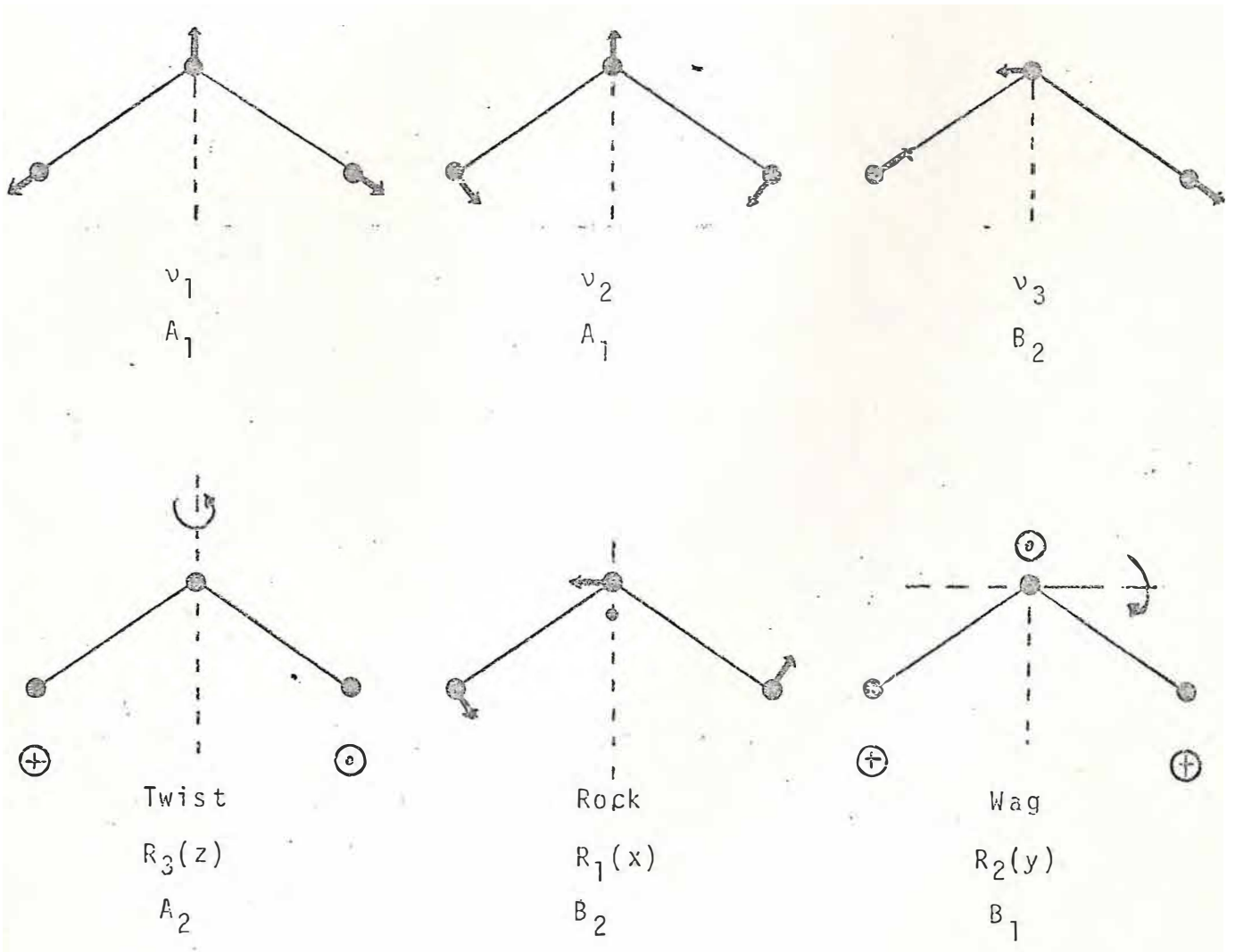


FIGURA 3 Modos normais de vibração e rotação da molécula de H_2O .

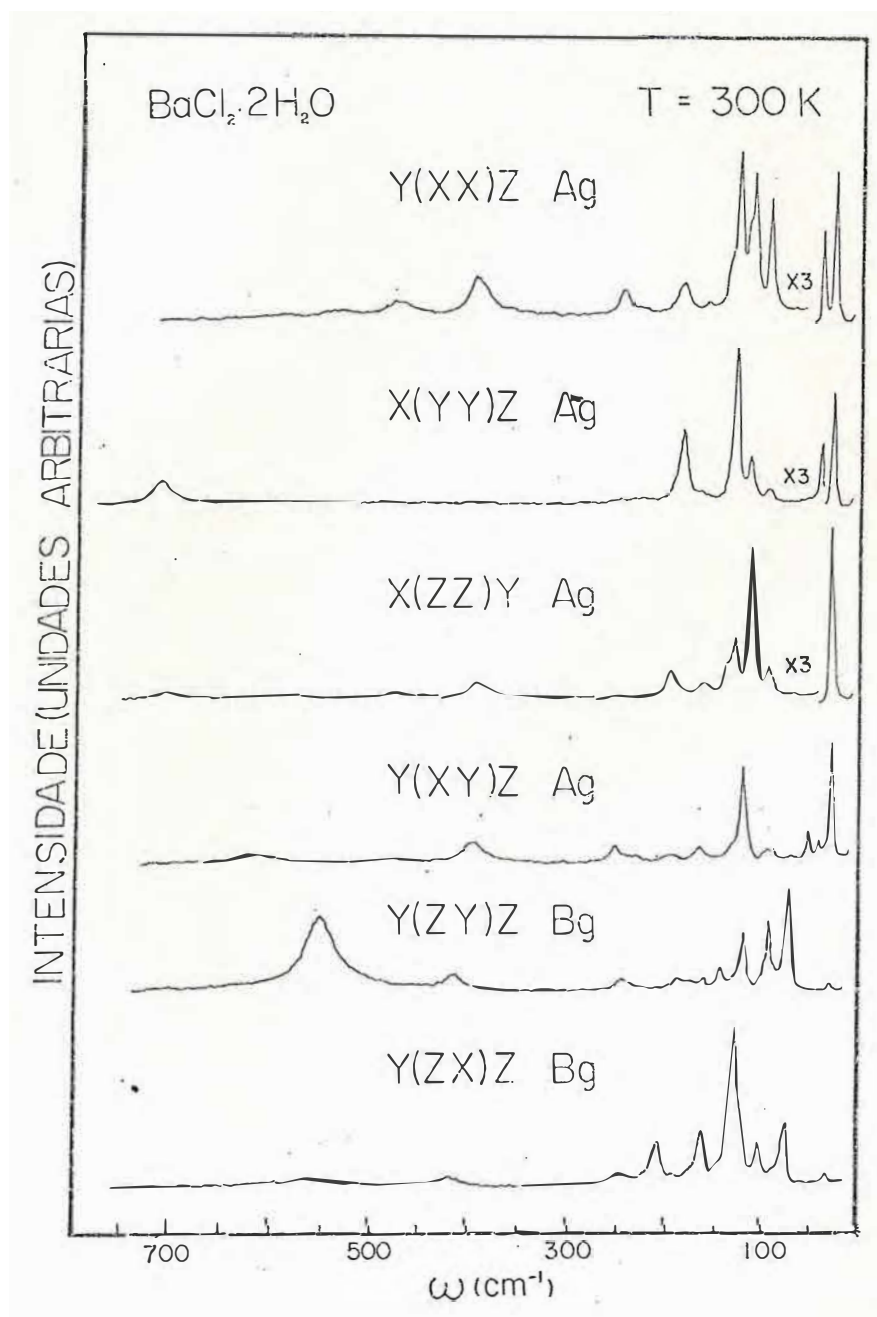


FIGURA 5 - Espectros Raman do cristal $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos externos para todas as possíveis polarizações obtidos em $T = 300\text{ K}$.

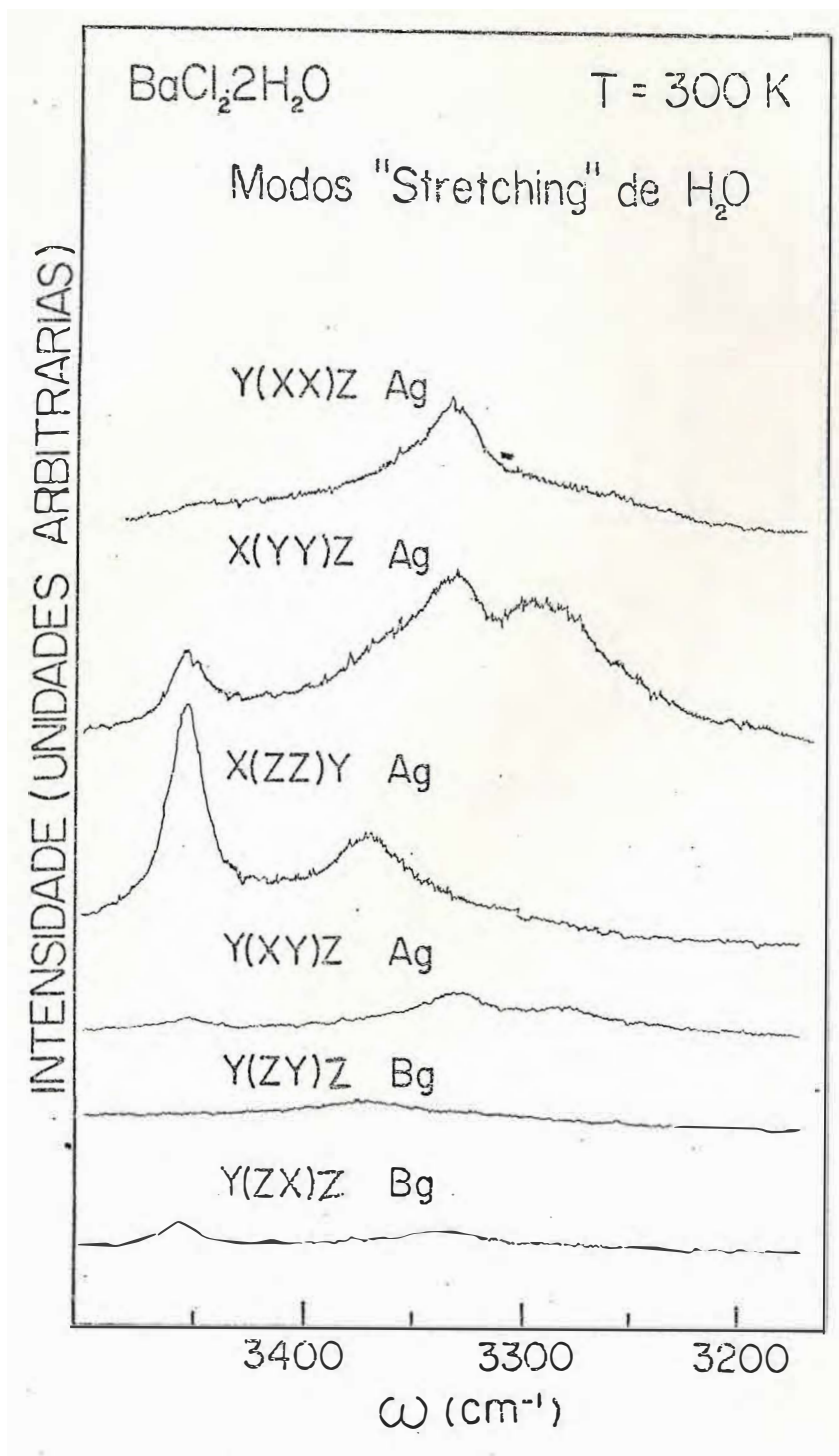


FIGURA 6 - Espectros Raman do cristal de BaCl₂·2H₂O na região dos modos internos do tipo "stretching" para todas as possíveis polarizações obtidos em T = 300K.

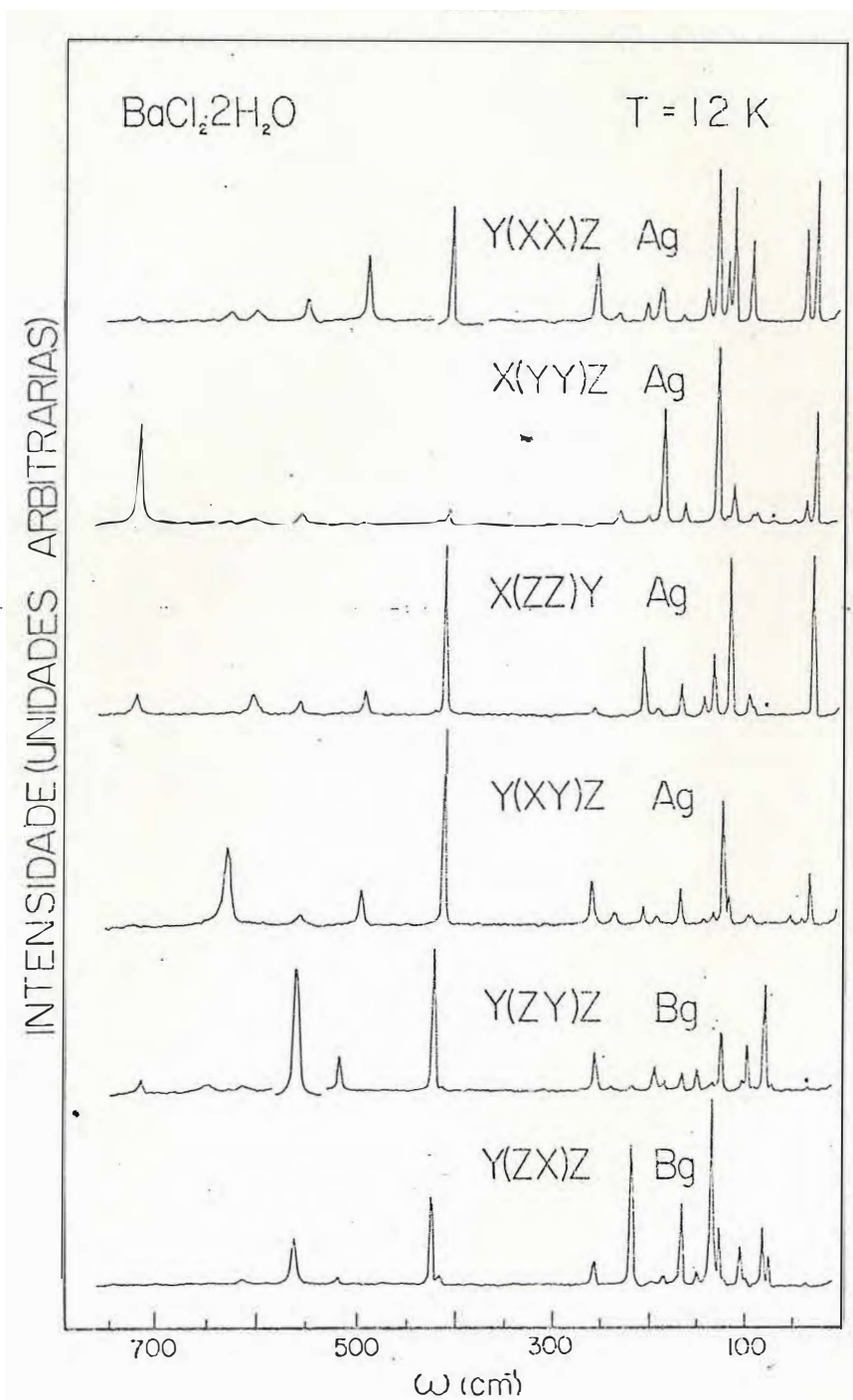


FIGURA 7 Espectros Raman do cristal $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos externos para todas as possíveis polarizações obtidos em $T = 12 \text{ K}$.

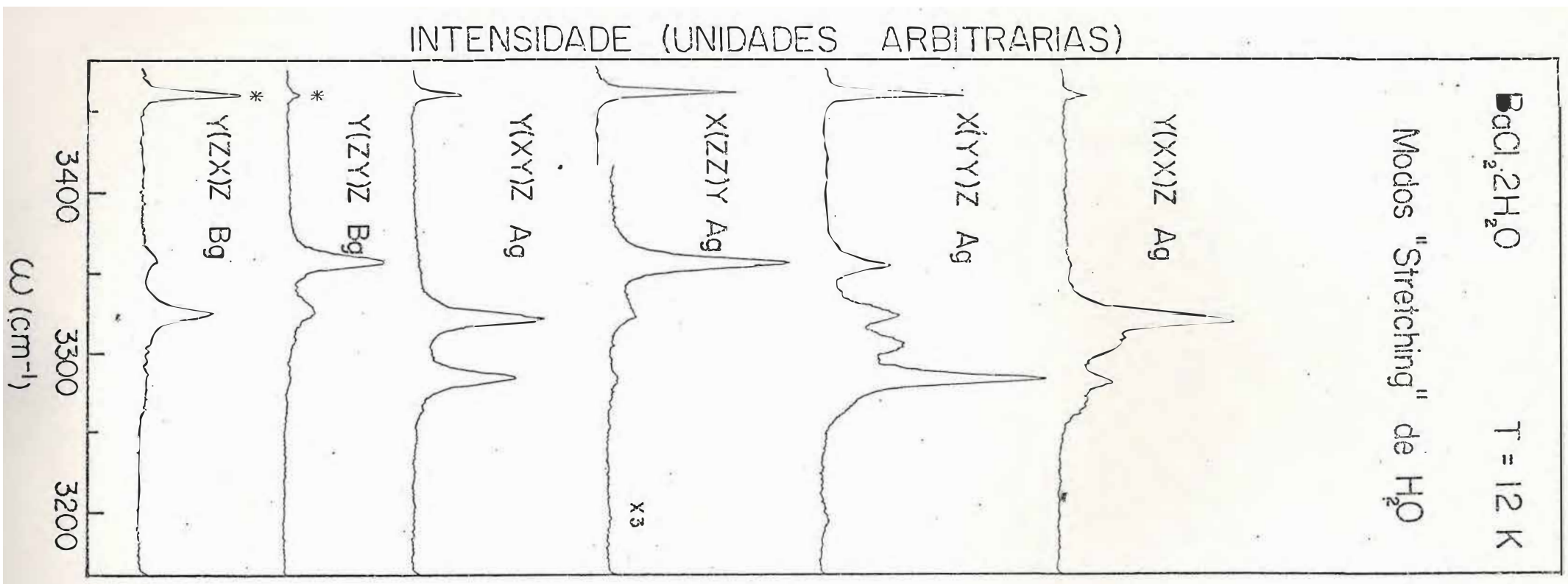


FIGURA 8 - Espectros Raman do cristal de BaCl₂·2H₂O na região dos modos internos do tipo "stretching" para todas as possíveis polarizações obtidos em T = 12K.

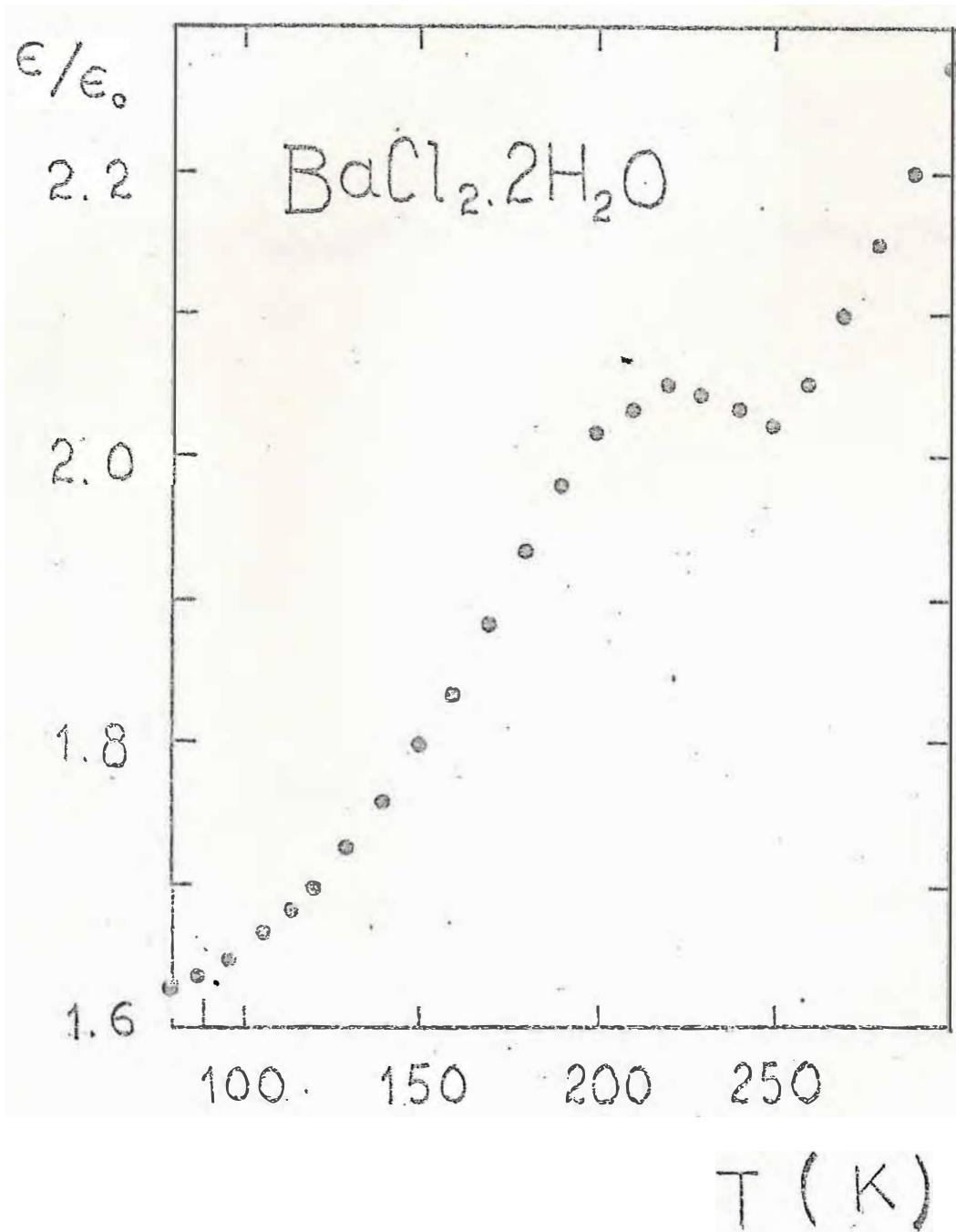


FIGURA 9 - Constante dielétrica do cristal de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ paralela ao eixo-C em função da temperatura.

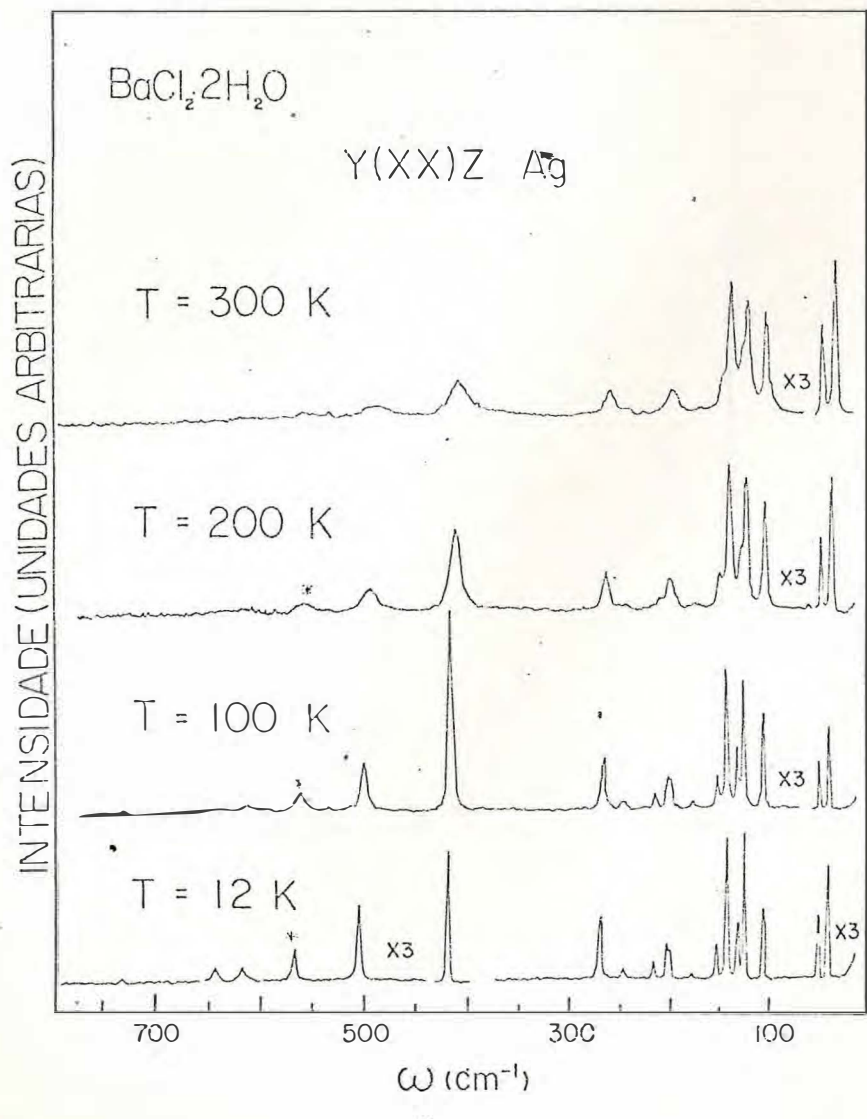


FIGURA 12 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos externos para a simetria $A_g(xx)$ obtidos em diferentes temperaturas.

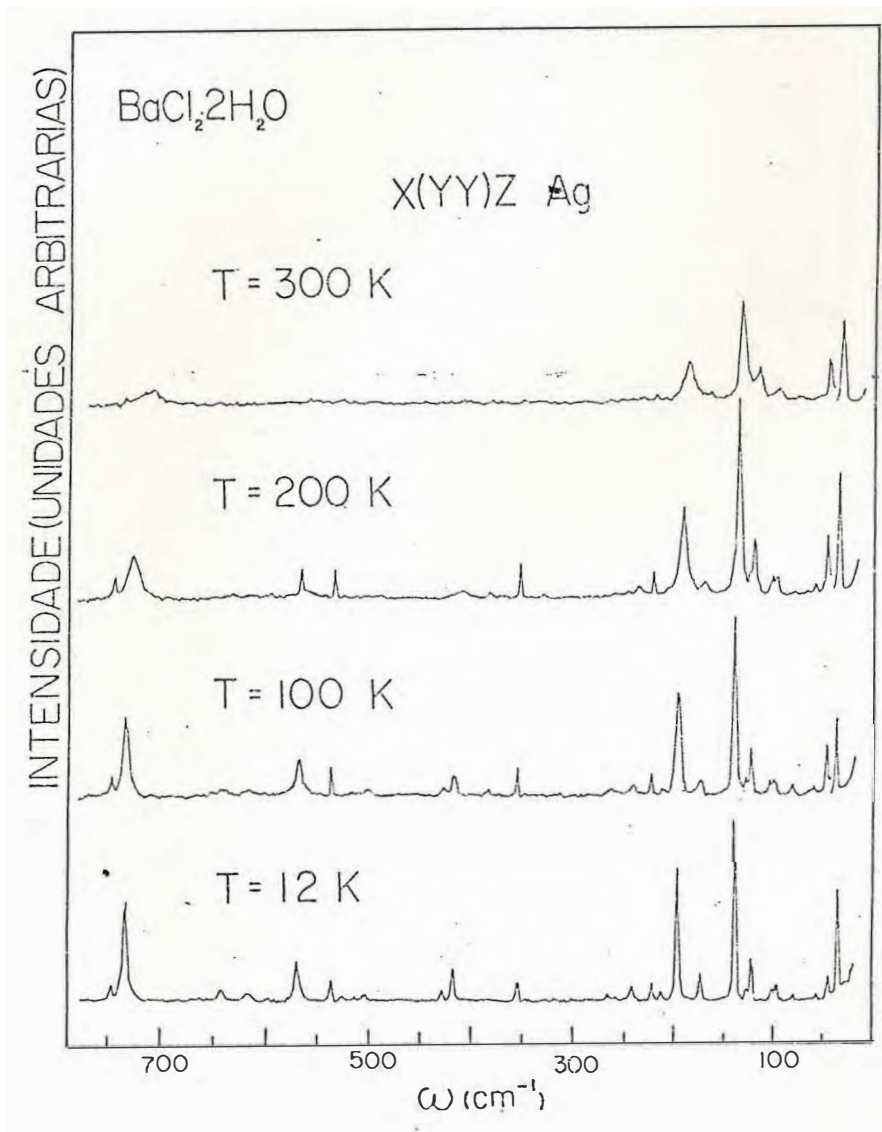


FIGURA 13 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos externos para a simetria $A_g(yy)$ obtidos em diferentes temperaturas.

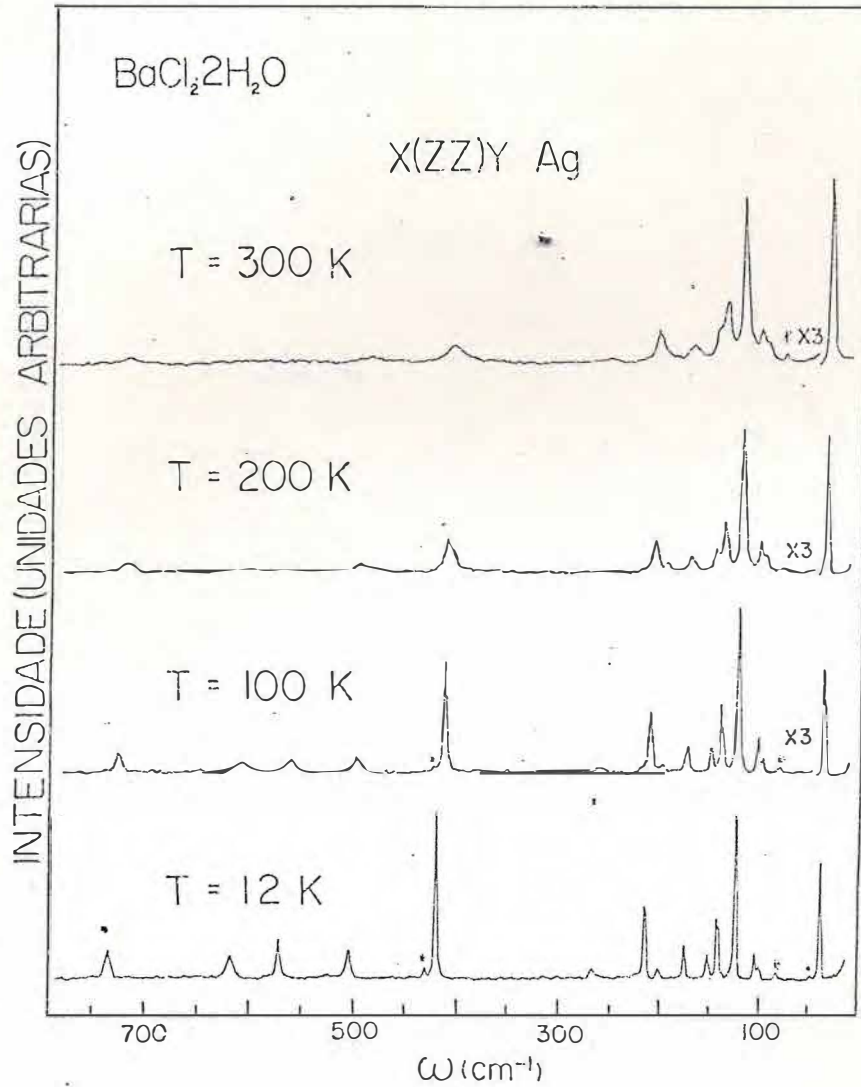


FIGURA 14 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos externos para a simetria $\text{Ag}(zz)$ obtidos em diferentes temperaturas.

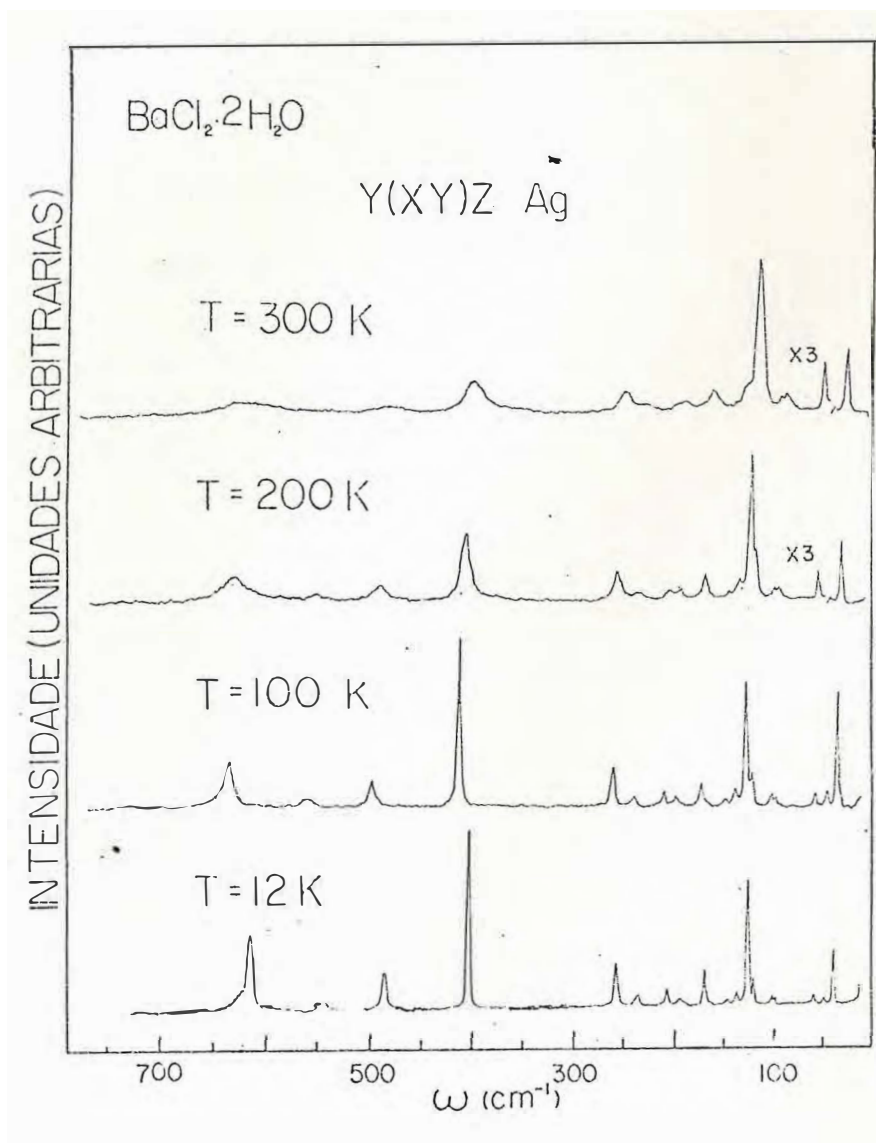


FIGURA 15 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos externos para a simetria $Ag(xy)$ obtidos em diferentes temperaturas.

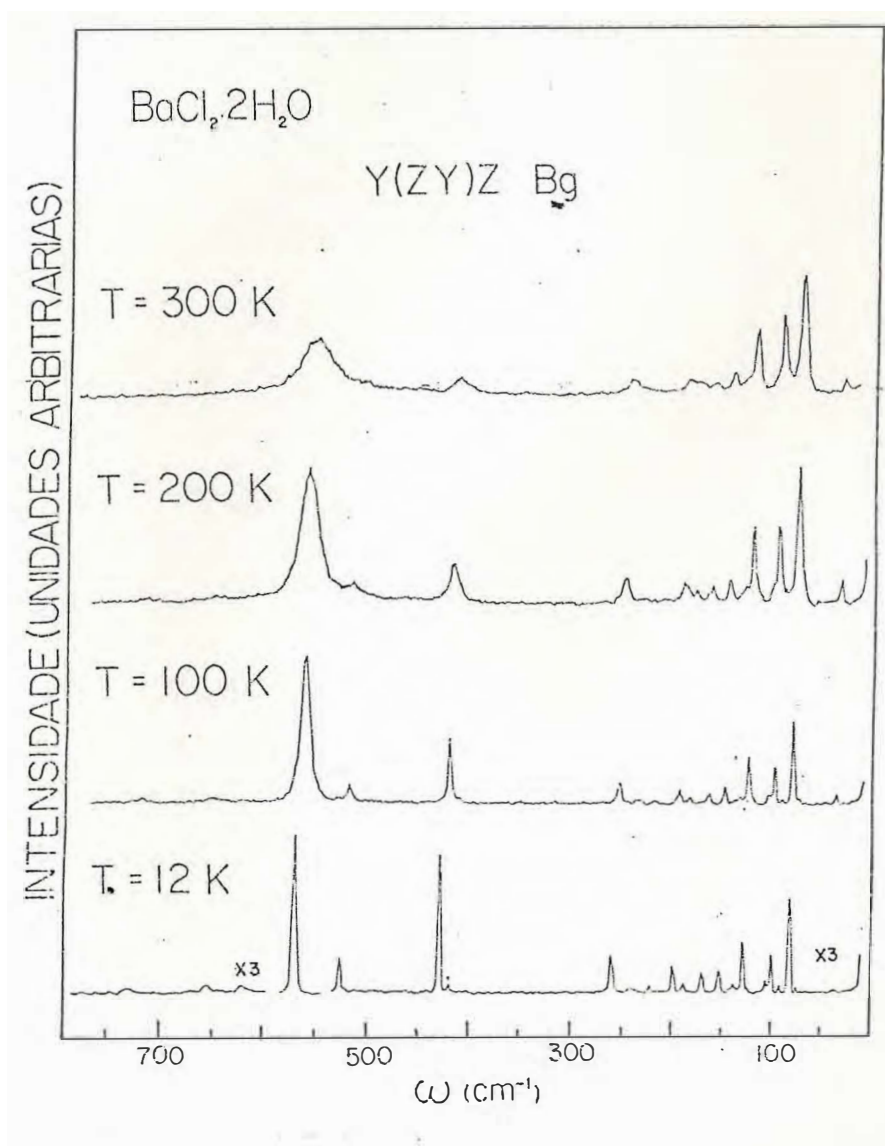


FIGURA 16 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos externos para a simetria $B_g(z_y)$ obtidos em diferentes temperaturas.

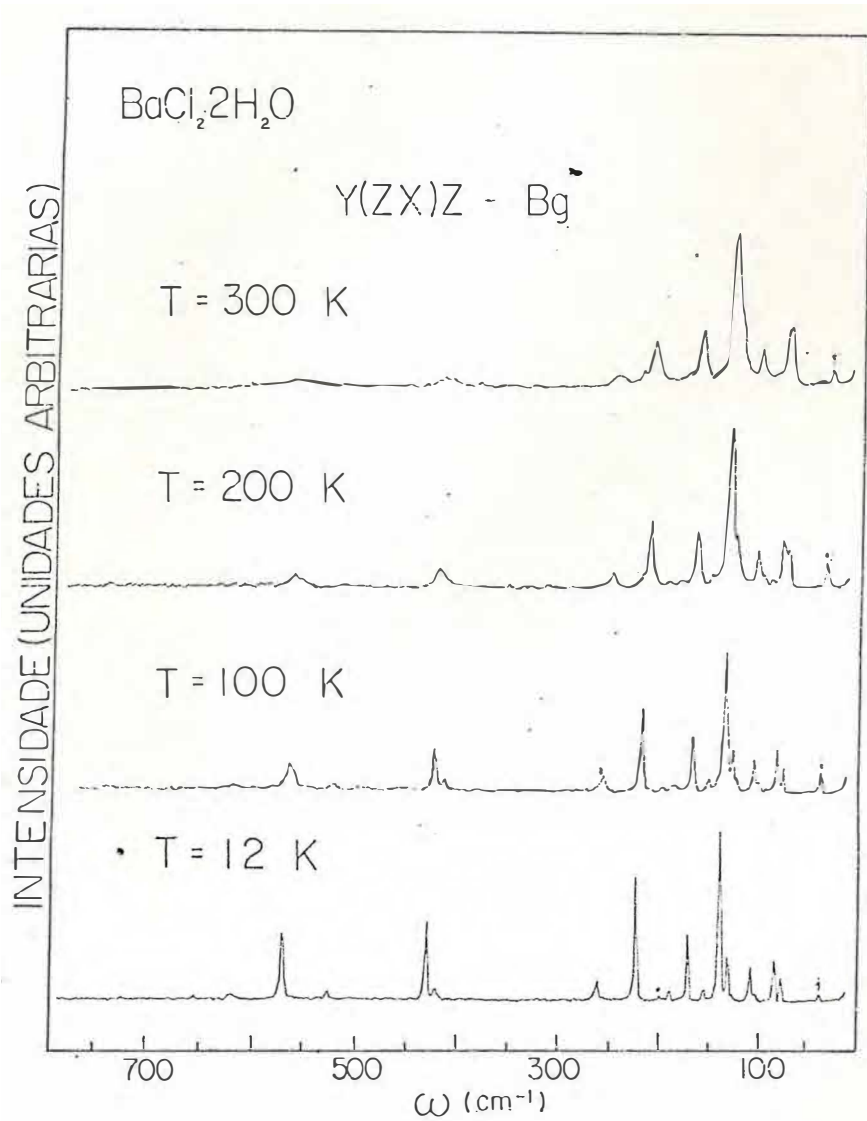


FIGURA 17 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos externos para a simetria $\text{Bg}(zx)$ obtidos em diferentes temperaturas.

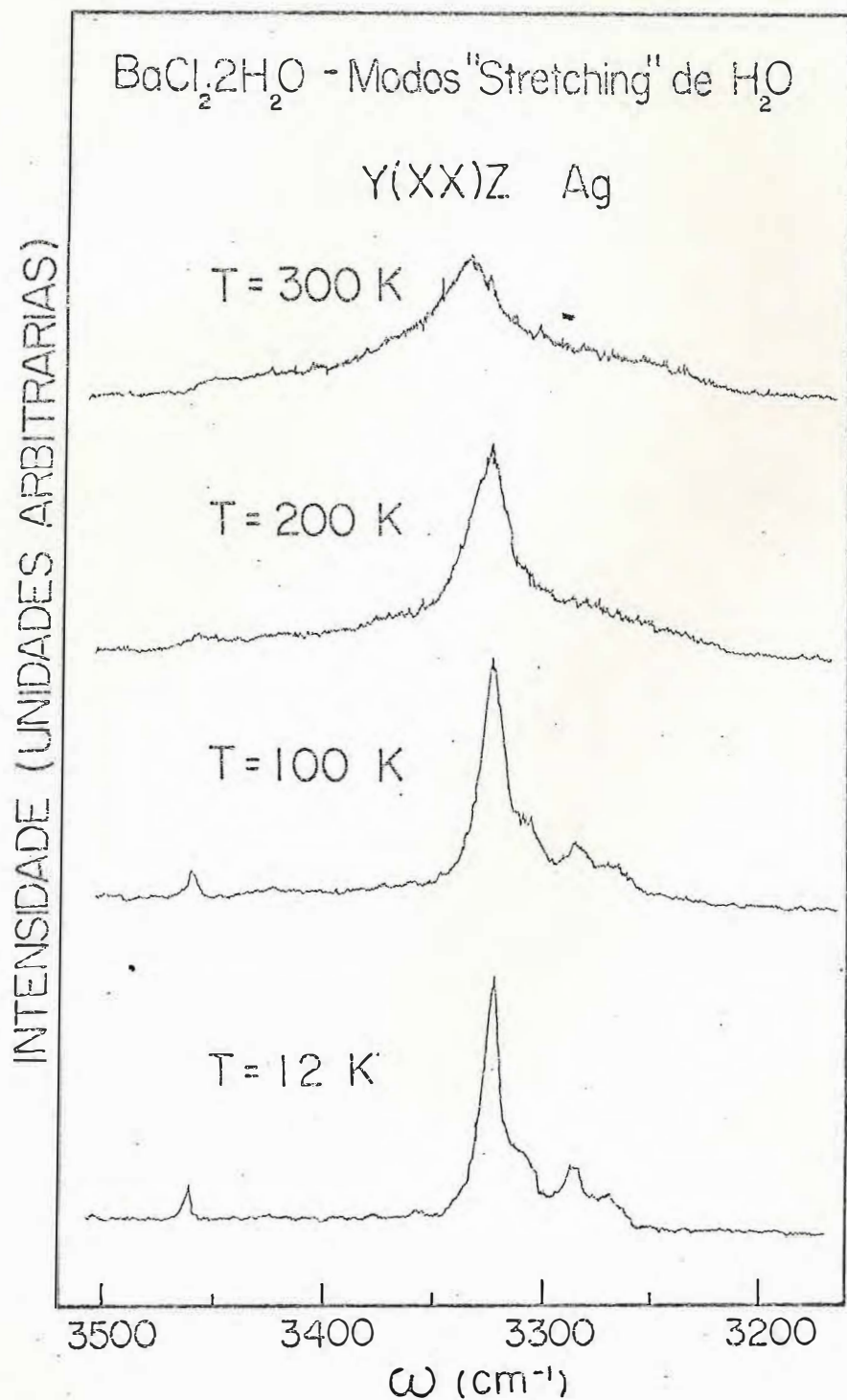


FIGURA 18 - Espectros Raman do cristal de BaCl₂·2H₂O na região dos modos internos do tipo "stretching" para a simetria Ag(xx) obtidos em diferentes temperaturas.

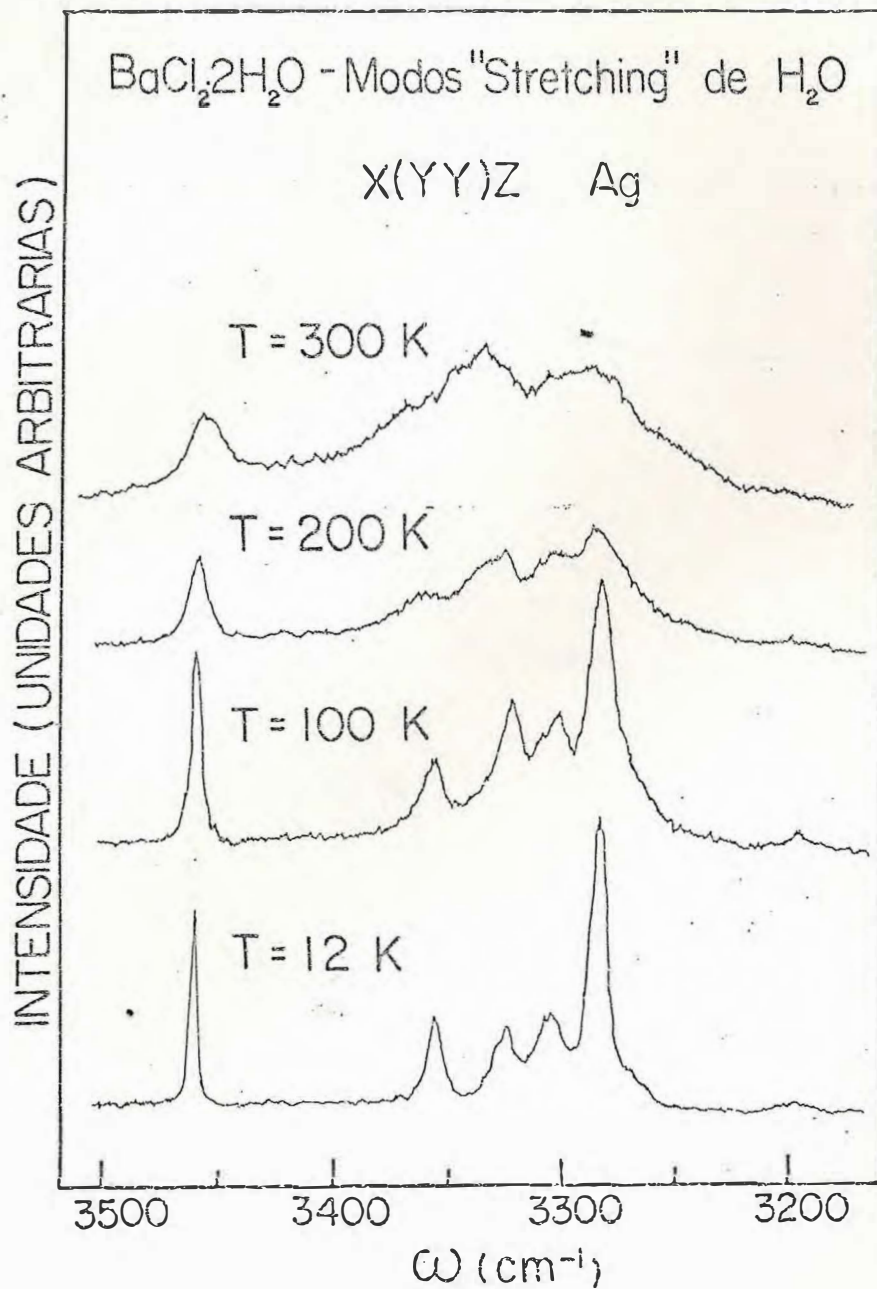


FIGURA 19 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos internos do tipo "stretching" para a simetria $\text{Ag}(\text{yy})$ obtidos em diferentes temperaturas.

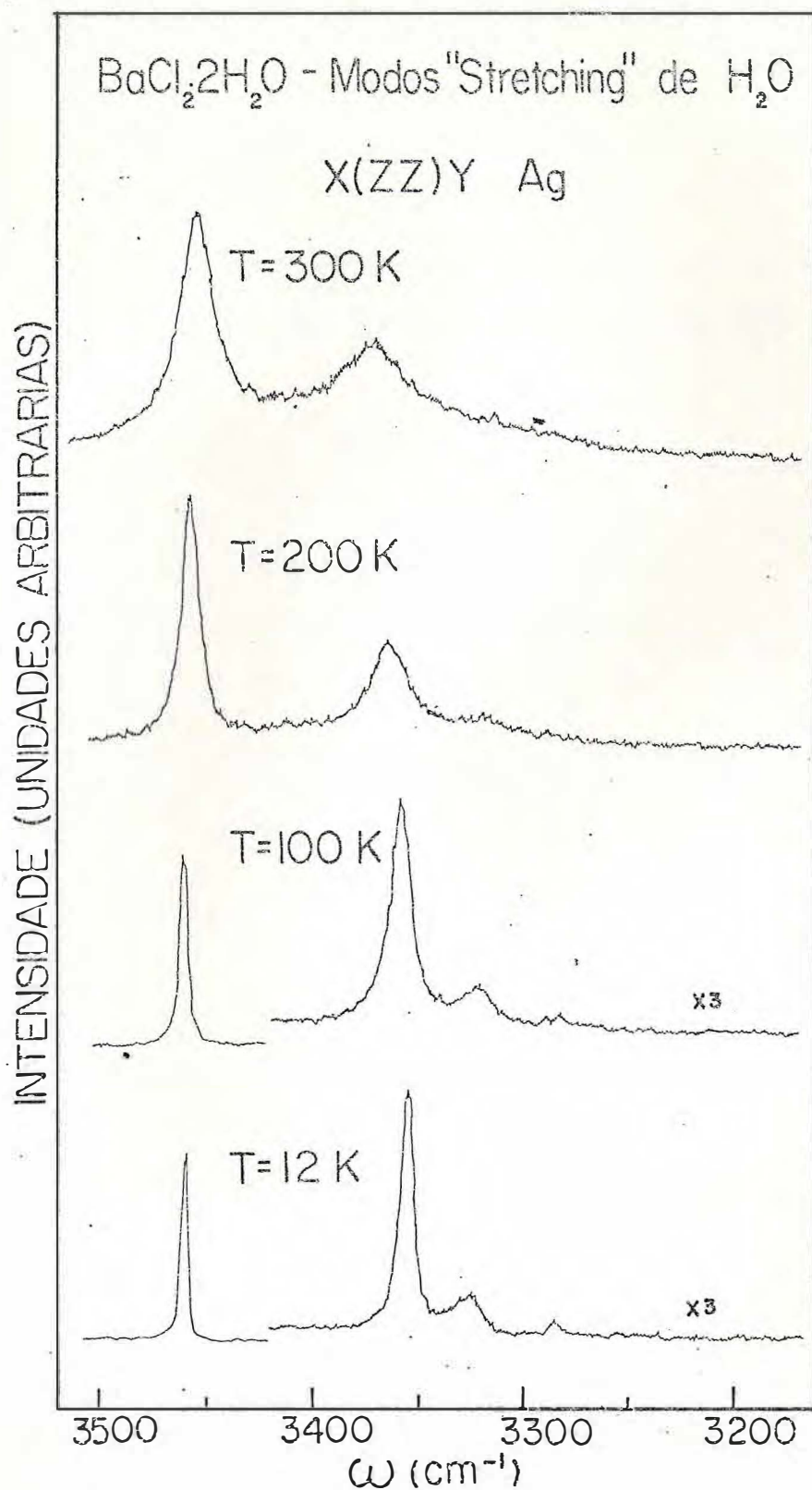


FIGURA 20 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos internos do tipo "stretching" para a simetria $\text{Ag}(zz)$ obtidos em diferentes temperaturas.

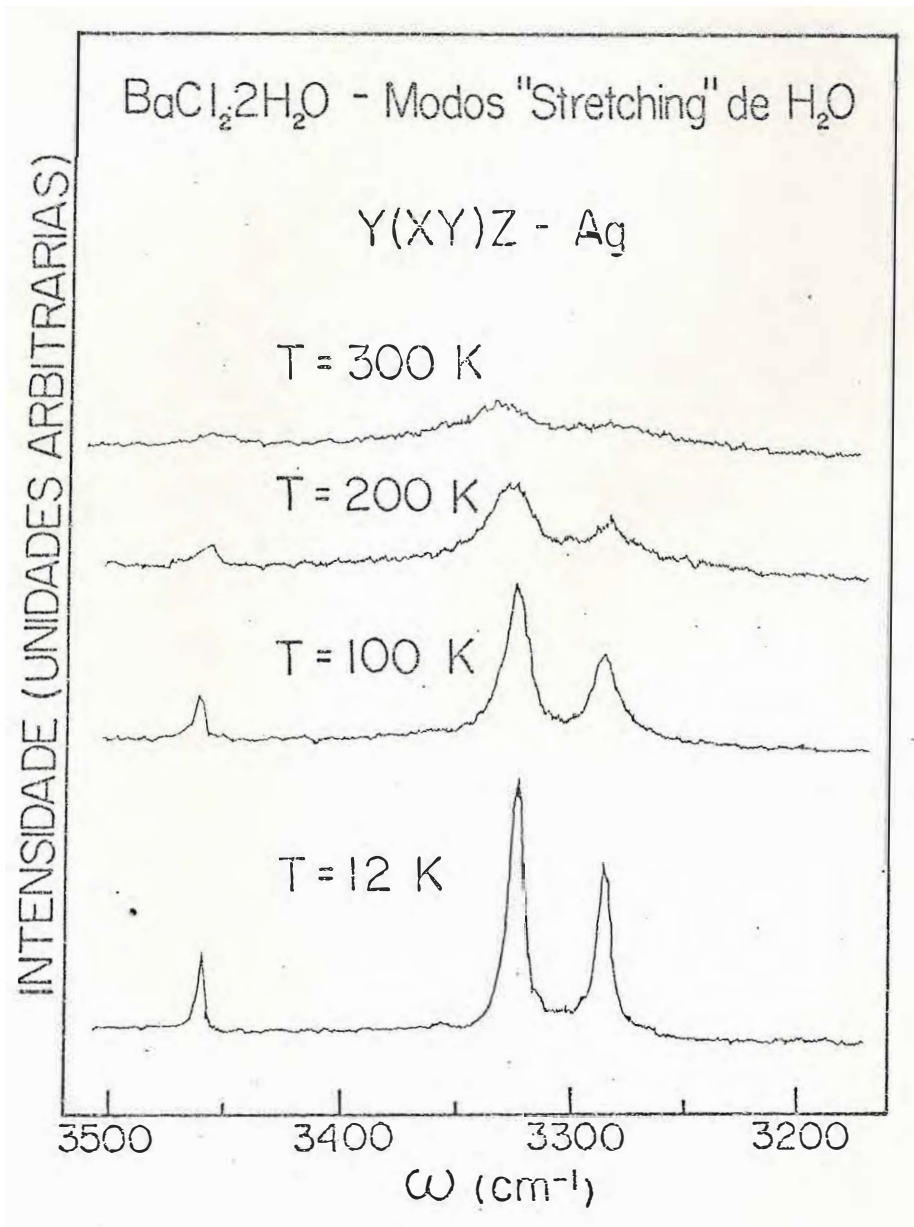


FIGURA 21 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos internos do tipo "stretching" para a simetria $A_g(xy)$ obtidos em diferentes temperaturas.

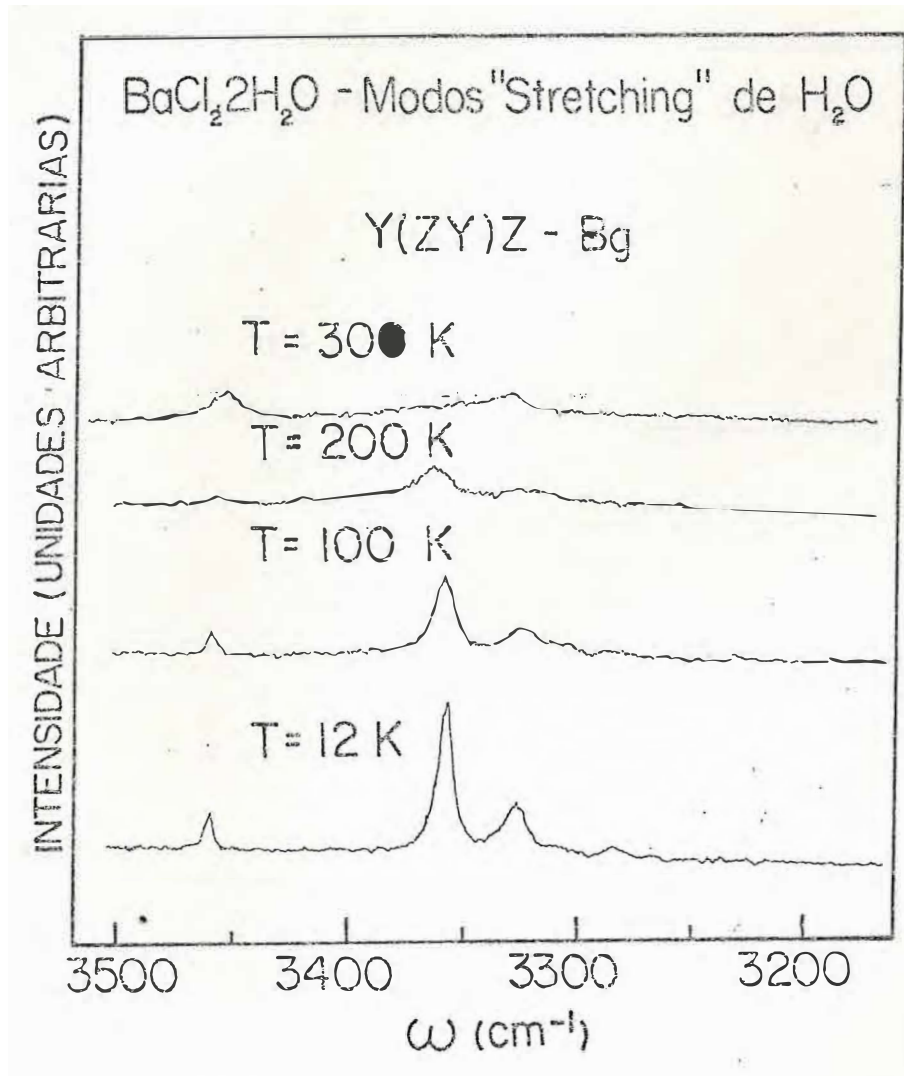
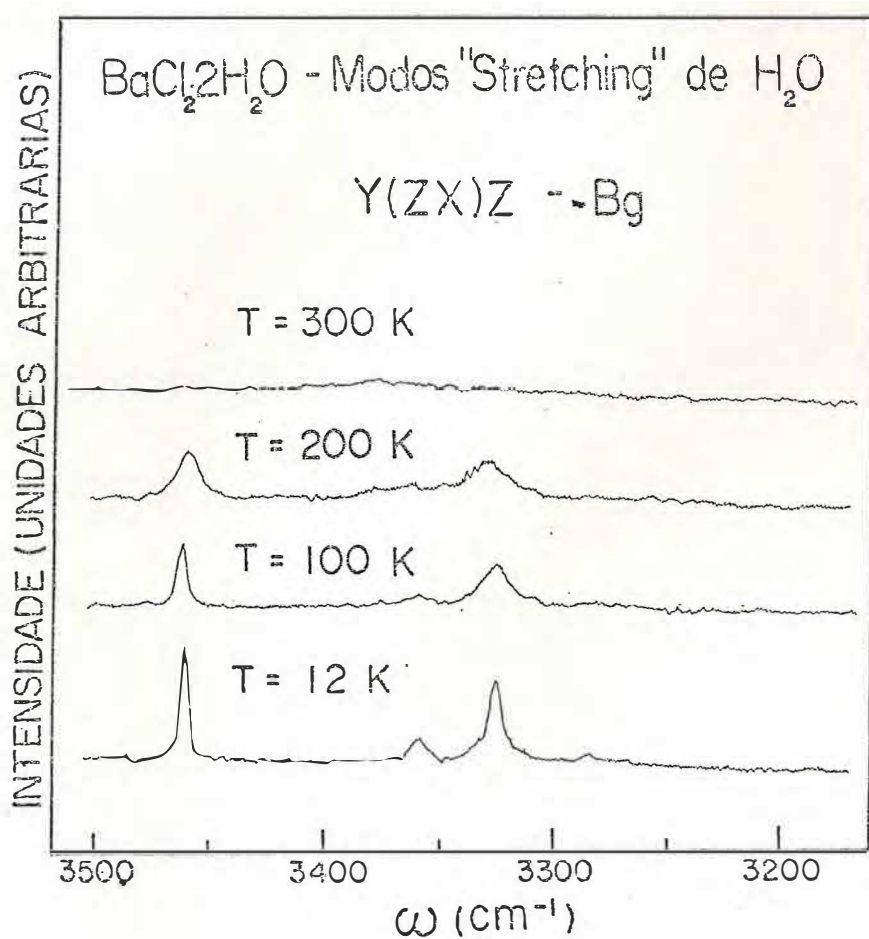


FIGURA 22 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na região dos modos internos do tipo "stretching" para a simetria $B_g(z_y)$ obtidos em diferentes temperaturas.



..FIGURA 23 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos internos do tipo "stretching" para a simetria $B_g(zx)$ obtidos em diferentes temperaturas.

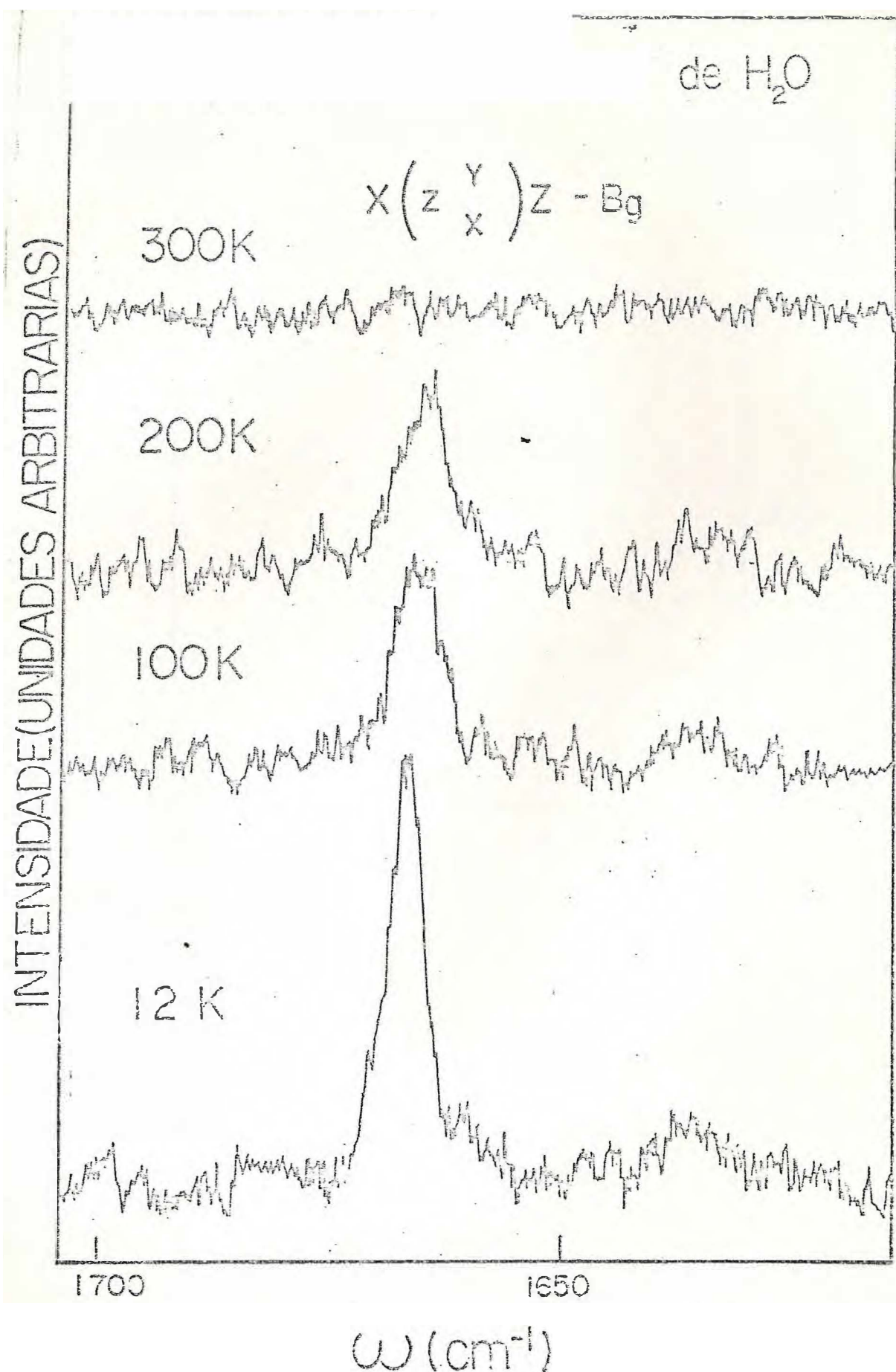


FIGURA 24 - Espectros Raman do cristal de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na região dos modos internos do tipo "bending" para a simetria $\text{Bg} \left(\begin{matrix} z & y \\ x \end{matrix} \right) \text{Z}$, obtidos em diferentes temperaturas.

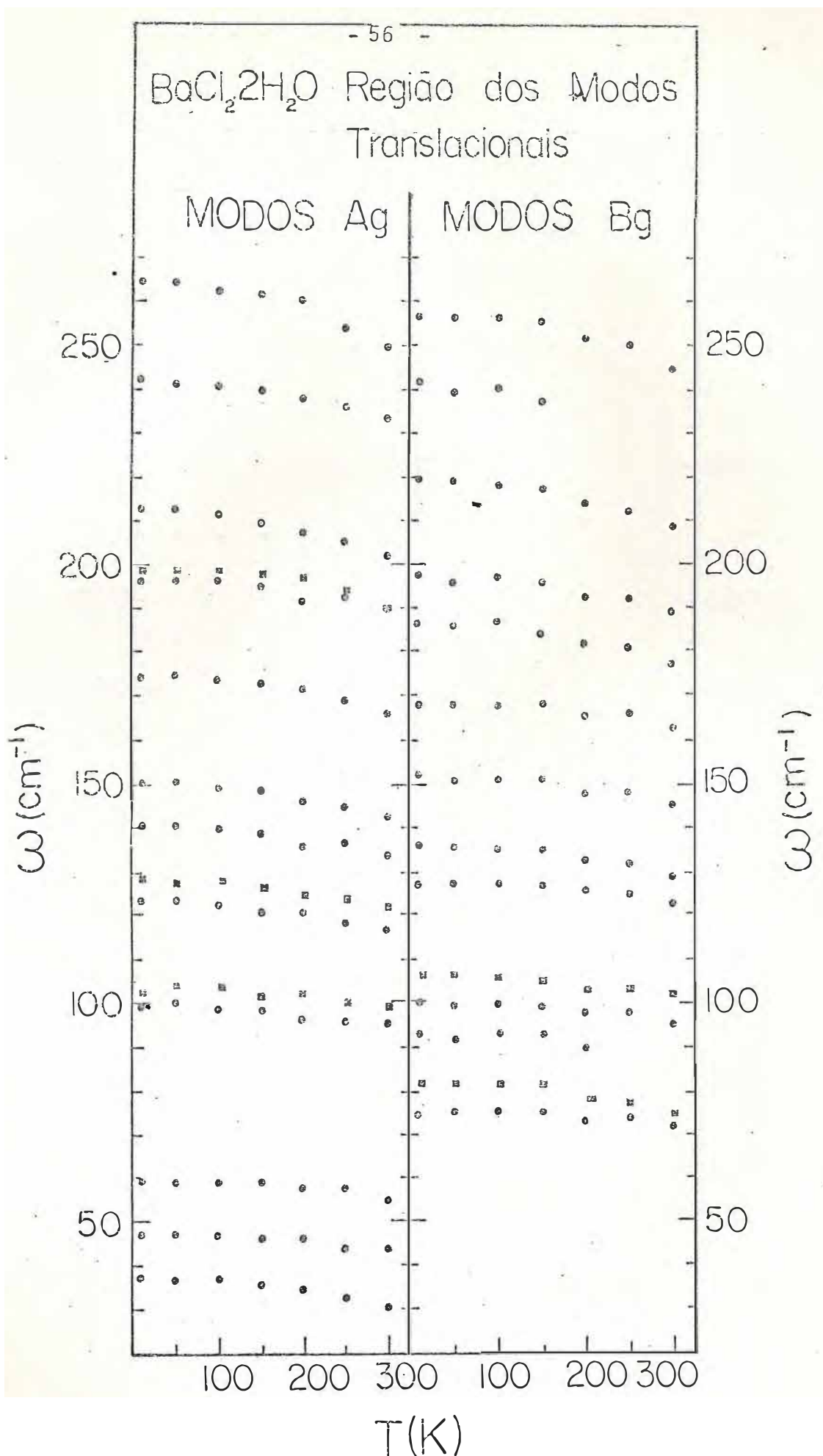


FIGURA 25 - Dependência das frequências com a temperatura dos modos externos translacionais mais representativos do espectro Raman do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

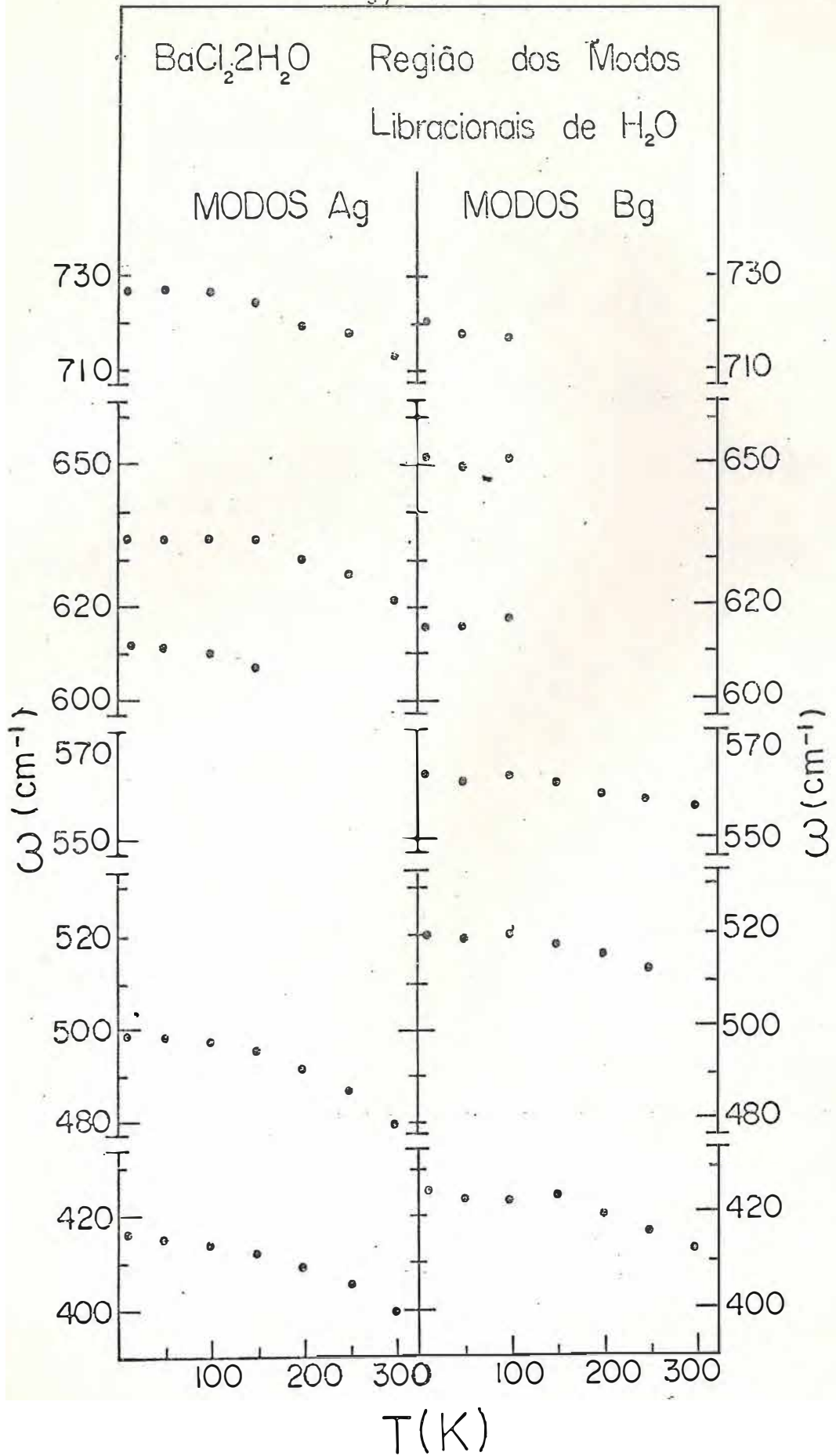


FIGURA 26 - Dependência das frequências com a temperatura dos modos externos rotacionais mais representativos do espectro Raman do BaCl₂·2H₂O.

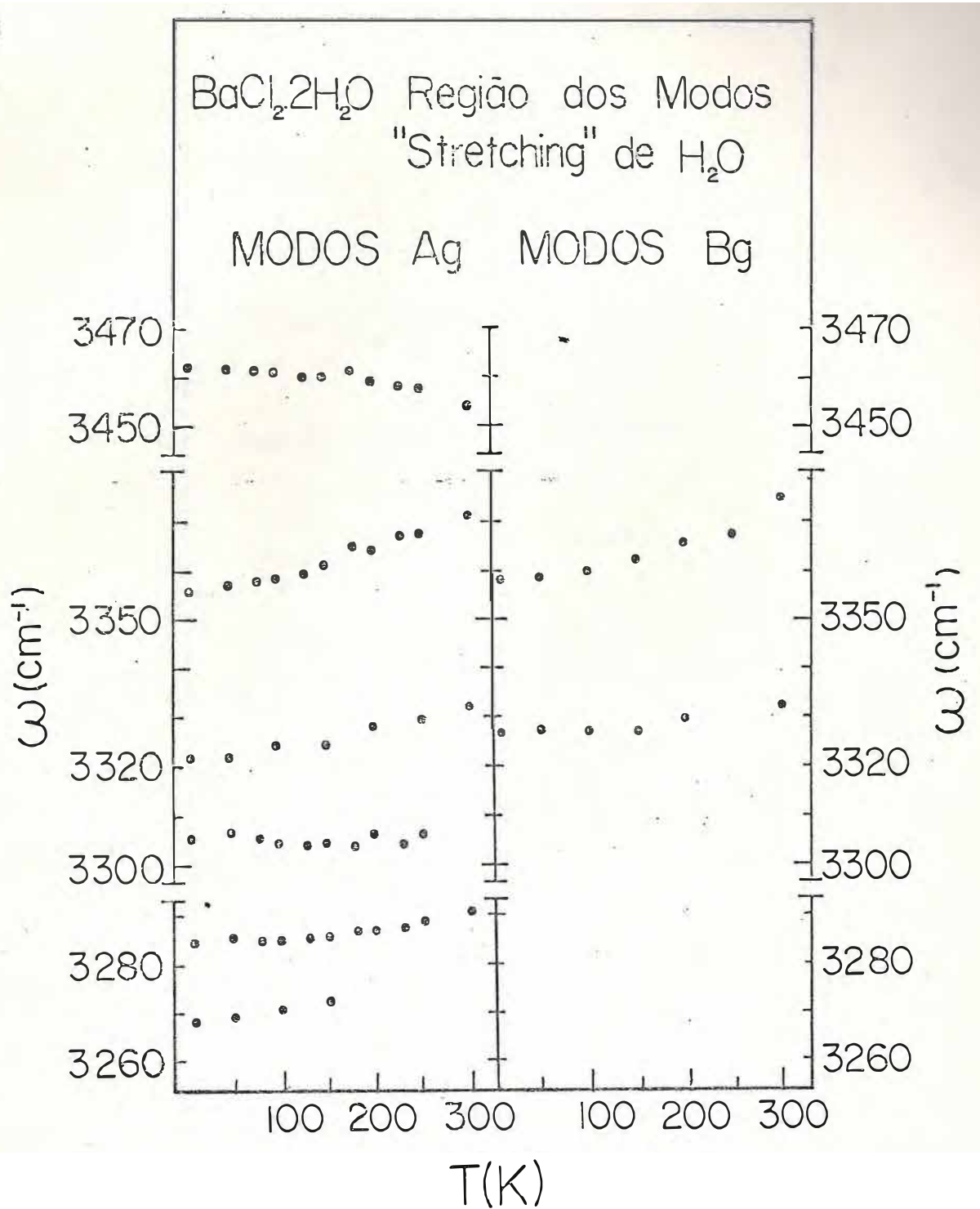


FIGURA 27 - Dependência das frequências com a temperatura dos modos internos do tipo "stretching" do espectro Raman ' do BaCl₂·2H₂O.

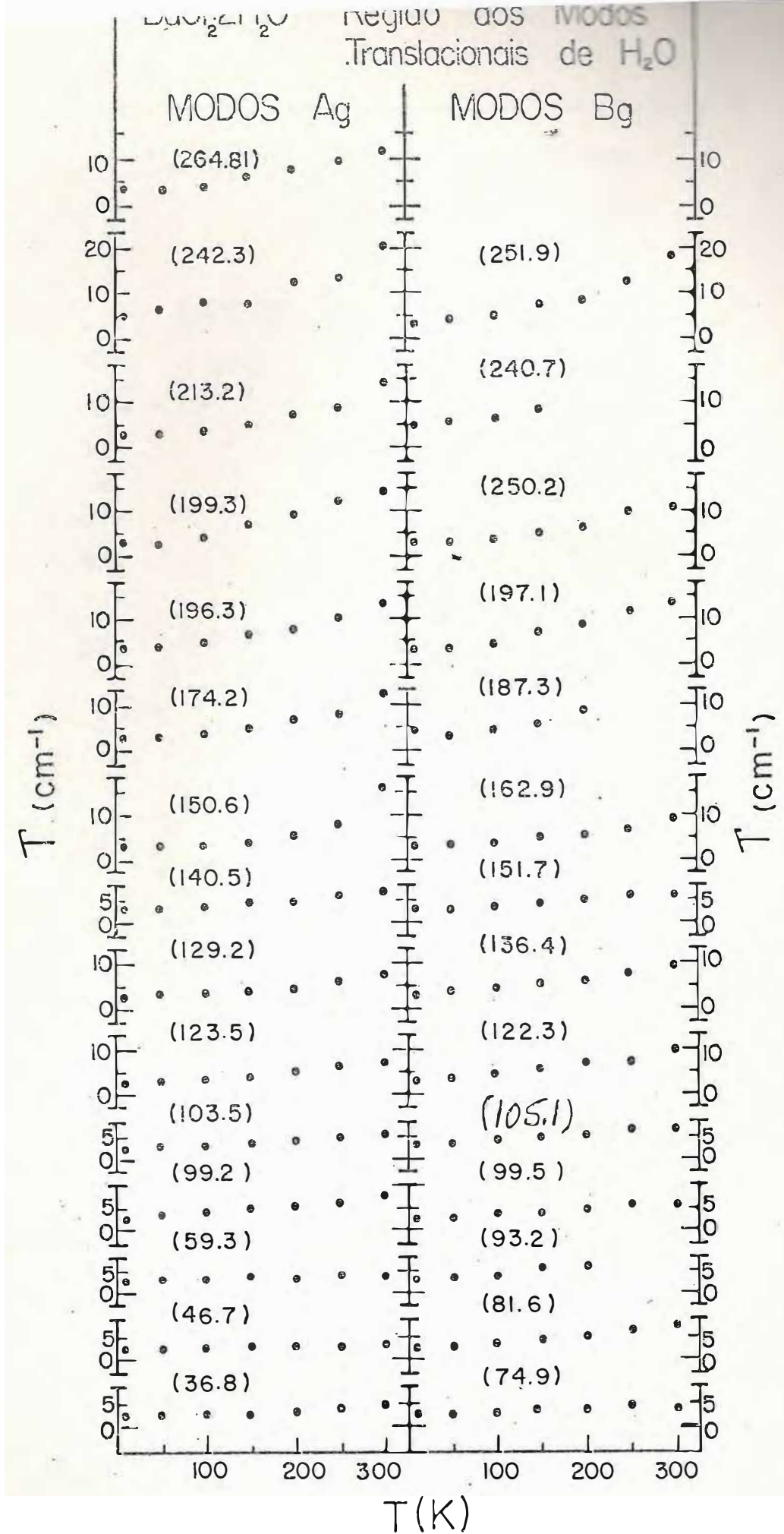


FIGURA 28 - Dependências das larguras de linha com a temperatura dos modos externos translacionais mais representativos do espectro Raman do BaCl₂.2H₂O.

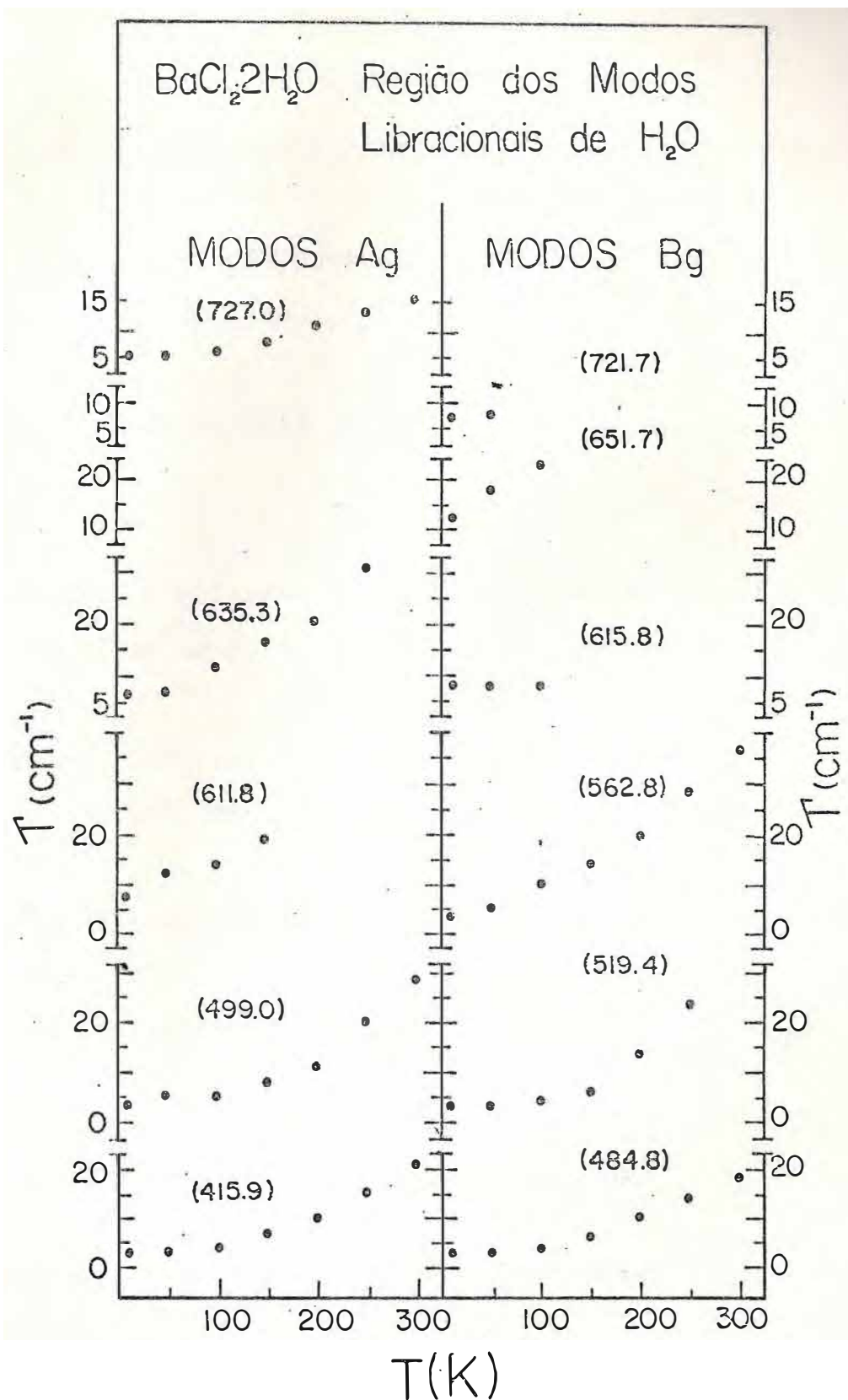


FIGURA 29 - Dependência das larguras de linha com a temperatura dos modos externos rotacionais mais representativos do espectro Raman do BaCl₂·2H₂O.

B I B L I O G R A F I A

1. A.T. Jensen, Dansk Selks. Math. Fys.Medd. 22, 22 (1945).
2. V.M. Padmanadhan,W.R. Busing and H.A. Levy. Acta Crystallog. Suppl. 16, A26 (1963).
3. Wickoff,R. 1965 Crystal Structures Vol. 3 (New York: Interscience).
4. C.L. Thaper, B.A.Dasanncharya,A.Sequeira and P.K.Iyengat. Solid State Comm. 8, 497 (1970).
5. G.Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", p. 281. Van Nostrand, Princeton,New Jersey,1954.
6. P.K.Narayanaswamy, Proc. Indian Acad. Sci. A27, 311 (1948).
7. N.Ockman, Advances in Phys. 7, 199 (1958).
8. Fredick Seitz, D. Turnbull; "Solid State Physics" V.13, p.5, Academic Press, New York and London, 1962.
9. Y.S.Jain,V.K.Kapoor and H.D.Bist. Appl. Spectros. 30, 440 (1976).
10. H.D. Lutz, W. Pobitschka, B. Frischemeier and R.A.Becker. Appl. Spectrosc. 32, 541 (1978).

11. K.Fukushima and H.Kataiwa. Bull. Chem. Soc. Japan, 43, (1970)
12. A.Galy, Compt. Rend., 235, 1504 (1952).
13. G.Brink, Spectrochim. Acta 284, 1151 (1972).
14. M.Suhara and K.Iikawa. J. Phys. Chem. Solids., 42, 129 (1981)
15. T.C.Damen, S.P.S. Porto and B.Tell, Phys. Rev. 142, 570 (1965).
16. A.A.Maradudin and A.E. Fein, Phys. Rev. 128, 2589 (1962).
17. R.A.Cowley, Philos. Mag. 11, 673 (1965); Adv. Phys. 12, 421 (1963).
18. M.Balkanski, R.F. Wallis, and E.Haro, Phys. Rev. B. 28, 1928 (1983).
19. Nesse texto encontramos várias vezes expressões inglesas do tipo "stretching", "bending", etc. Algumas delas têm tradução corriqueira ("bending" = dobramento) nas outras não têm ("wagging" = ?). Por isso preferimos deixar todos esses termos na versão em inglês, entre aspas.