

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

C 351040
~~Req 620009~~
Req 620009

"ESPALHAMENTO RAMAN E MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE
EM CRISTAIS PUROS DE CLORETO DE CHUMBO"

Francisco Erivan de Abreu Melo

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

Et.

Orientador: Dr. José Evangelista Carvalho Moreira

UFC/BU/BCF 01/07/1997



R620009
C351040
530

Espalhamento Raman e medidas de
conduti-
M485e

Auxílios provenientes do Conselho
Nacional de Desenvolvimento Cien-
tífico e Tecnológico (CNPq) e da
Financiadora de Estudos e Proje-
tos (FINEP).

Janeiro, 1978

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

M485e Melo, Francisco Erivan de Abreu.
Espalhamento Raman e medidas de condutividade em cristais puros de cloreto de chumbo / Francisco Erivan de Abreu Melo. – 1978.
50 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1978.

Orientação: Prof. Dr. José Evangelista Carvalho Moreira.

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

CDD 530

A MEUS PAIS,

NAGIBE E VANDA

e

A VÂNIA

DEDICO ESTE TRABALHO

D
530
M485e

N. Cham.: D 530 M485e
Autor: Melo, Francisco Erivan de A
Título: Espalhamento Raman e



620009

Ac. 15419

BCE

UFPA / BU / BGT

Biblioteca Setorial de Física

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Evangelista Carvalho Moreira pelas sugestões e discussões na realização deste trabalho e dedicação com que fui orientado.

Ao Prof. Josué Mendes Filho pelas discussões e valiosa ajuda no laboratório.

Ao Prof. Kenett W. Garrett pelas medidas de condutividade e confecção de alguns desenhos que ilustram este trabalho.

Ao Prof. José Francisco Julião por nos ter cedido os cristais.

Ao Prof. Francisco Alcides Germano pela atenção e incentivo que sempre me dedicou.

Ao Prof. S.P.S. Porto pela valiosa contribuição e atenção com que nos tem tratado.

Ao Chefe do Departamento de Física, Prof. Joaquim Haroldo Ponte, pelo apoio que me concedeu na realização deste trabalho.

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

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

Ao Corpo Técnico do Departamento de Física, especialmente ao Sr. Antônio Barros pelo seu valioso apoio na oficina mecânica.

RESUMO

Neste trabalho aplicamos as técnicas de medidas Raman e medidas de condutividade ao cristal puro de PbCl_2 .

A parte das medidas Raman, está dividida em duas séries. Na primeira série, série de baixa temperatura, foi-nos possível identificar com pequena incerteza todos os 18 modos Raman ativos preditos pela teoria de grupos. Na segunda série, série de alta temperatura, estudamos o alargamento dos picos Raman e observamos que existem linhas que se alargam diferentemente de outras, sendo possível separar os modos em pelo menos dois tipos devidos a duas sub-redes.

No intervalo de 300°C a 400°C , existe uma queda abrupta na intensidade de todos os picos Raman e o aparecimento de um "background", que vai desde frequências próximas à frequência do laser até cerca de 200 cm^{-1} . Nesse mesmo intervalo de temperatura, a reta que traduz o comportamento do logaritmo da largura de linha com o inverso da temperatura tem uma mudança acentuada na sua inclinação.

Os resultados das medidas de condutividade, indicam que o cristal puro de PbCl_2 sofre uma transição difusa em torno de 460°C . Esses resultados são reforçados pelos espectros Raman do PbCl_2 em alta temperatura, os quais, foram comparados com espectros Raman de alta temperatura de cristais superiônicos como $\alpha\text{-AgI}$, PbF_2 , SrCl_2 , etc.

Os resultados das medidas Raman e medidas de condutividade no cristal puro de PbCl_2 , indicam que o PbCl_2 não é um cristal iônico normal do tipo do NaCl mas apresenta o início de uma transição difusa pouco antes da fusão.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - Estrutura Cristalina do $PbCl_2$	1
I.2 - Modos Normais de Vibração no $PbCl_2$	3
I.3 - Raman no Cristal Puro de $PbCl_2$	5
I.4 - Condutividade Elétrica do $PbCl_2$	7
I.5 - Pressão de Vapor.....	9
I.6 - Transformações Polimórficas.....	9
I.7 - Condutividade e Raman em Superiônicos.....	11

CAPÍTULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

II.1 - Amostras.....	14
II.2 - Localização dos Eixos Cristalográficos pelo Método Ótico...	14
II.3 - Espectroscopia Raman.....	15
II.4 - O Dedo Quente.....	16
II.5 - Equipamento para Medir Condutividade.....	17

CAPÍTULO III - RESULTADOS.

III.1 - Espectros à Baixa Temperatura.....	18
III.2 - Espectros a Alta Temperatura.....	19
III.3 - Medidas de Condutividade Elétrica no $PbCl_2$	21

CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO.

IV.1 - Identificação dos Modos de Vibração Raman Ativos do $PbCl_2$	22
IV.2 - Dependência dos Espectros Raman com a Temperatura.....	24
IV.3 - A Condutividade Elétrica no $PbCl_2$	25

CAPÍTULO V - CONCLUSÃO.....

Bibliografia	50
--------------------	----

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

I-1. ESTRUTURA CRISTALINA DO PbCl₂:

O cristal de Cloreto de Chumbo cristaliza-se na estrutura ortorrômbica com grupo espacial $D_{2h}^{16} - P_{nma}$ contendo quatro moléculas por célula unitária, que tem dimensões (1) a 20°C de:

$$a = 7,62040 \text{ \AA}; b = 4,53420 \text{ \AA}; c = 9,04520 \text{ \AA}.$$

Os íons ocupam posições especiais na célula unitária dadas por (2):
 4C: $x, 1/4, z; \bar{x}, 3/4, \bar{z}; 1/2 + x, 1/4, 1/2 - z; 1/2 - x, 3/4, 1/2 + z$

A figura 1 mostra a estrutura cristalina do PbCl₂ projetada em um plano perpendicular a b.

Tanto os íons de chumbo como os de cloro jazem nos planos de espelho com $y = 1/4$ e $y = 3/4$ com parâmetros atômicos dados na tabela 1 (2).

TABELA 1 - PARÂMETROS ATÔMICOS PARA O CLORETO DE CHUMBO

ÁTOMO	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	$\frac{B, A}{\text{\AA}}$
Pb	0.2377 ± 0.0008 (.254)	0.25	0.0959 ± 0.0009	1.28 ± 0.14
Cl ₁	$.1425 \pm .0013$ (.15)	.25	$.4217 \pm .0013$ (.43)	$.84 \pm .44$
Cl ₂	$.0202 \pm .0016$ (.05)	.25	$.8471 \pm .0015$ (.83)	$1.00 \pm .73$

As distâncias interatômicas entre os vários íons são dadas na Tabela 2 (2).

O PbCl₂ é birefringente e tem seus eixos óticos paralelos aos eixos cristalográficos, os quais podem ser identificados facilmente usando luz polarizada.

TABELA 2 - DISTÂNCIA INTERATÔMICAS NO CLORETO DE CHUMBO

INTERAÇÃO	Nº EQUIVALENTE DE DISTÂNCIAS	DISTÂNCIA EM Å
Pb - Cl NO MESMO PLANO	1	3.04 ± .02
	1	3.09 ± .02
	1	2.80 ± .02
Pb - Cl FORA DO PLANO	2	2.91 ± .02
	2	3.05 ± .02
	2	3.70 ± .02
Cl ₁ - Cl ₁	2	3.45 ± .02
Cl ₂ - Cl ₂	2	3.59 ± .02
Cl ₁ - Cl ₂ NO MESMO PLANO	1	3.56 ± .02
Cl ₁ - Cl ₂ FORA DO PLANO	2	3.55 ± .02
	2	3.50 ± .02

I - 2. MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO NO PbCl_2

O grupo espacial $D_{2h}^{16} - P_{nma}$ tem plano de espelho perpendicular ao eixo \vec{b} . Para estarmos de acordo com a Tábua de caracteres e a Tábua de correlação de Wilson, Decius e Cross, devemos girar os eixos de forma a fazer de \vec{c} o eixo principal. Para o grupo espacial P_{nma} devemos variar: $b \rightarrow c$, $c \rightarrow a$, $a \rightarrow b$ (3). Agora a Tábua de correlação pode ser usada diretamente, já que σ_{ac} vem como σ_{ab} o qual corresponde a $C_s(xy)$ na Tábua de correlação de Wilson, Decius e Cross (4).

A análise do grupo fator da célula primitiva prediz 33 fonons óticos ($\vec{K} \approx 0$), sendo 18 Raman ativos, 12 infra-vermelho ativos e 3 inativos, os quais, estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo D_{2h} conforme a Tábua 1.

Na Tábua, temos que:

$n_i \rightarrow$ número de modos de uma dada representação irredutível

$T \rightarrow$ número de modos Acústicos.

$T' \rightarrow$ número de modos Translacionais Externos.

$R' \rightarrow$ número de Modos Rotacionais.

$n_i' \rightarrow$ número de modos Translacionais Internos.

Daí observamos que todos os fonons óticos são Translacionais Externos, o que era de se esperar, sendo o PbCl_2 um cristal iônico. Estes fonons estão divididos como se segue: $\Gamma_{\text{vib}} = 6A_g + 6B_{1g} + 3B_{3g} + 3A_u + 2B_{1u} + 5B_{2u} + 5B_{3u}$

Da Tábua 1, observamos que todos os modos simétricos ao centro de inversão são Raman ativos e todos os anti-simétricos, com exceção dos $3A_u$, são infra-vermelho ativos. As derivadas das componentes do tensor de polarizabilidade correspondentes aos modos Raman ativos no grupo D_{2h} são dadas por (5):

$$(\alpha' (A_g)) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

$$(\alpha' (B_{1g})) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(\alpha' (B_{2g})) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(\alpha' (B_{3g})) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

Isso nos diz que devemos obter 6 espectros distintos para observarmos os 18 modos Raman ativos.

Seguindo a notação de Porto (6), escrevemos A(BC)D que significa: luz incidente na direção A com polarização em B e luz espalhada na direção D com polarização em C.

Logo, poderemos ter as possíveis geometrias:

Y(XX)Z; X(YY)Z; Y(ZZ)X; Y(XY)Z; Y(ZX)Z; Y(ZY)X as quais, correspondem às derivadas das componentes do tensor de polarizabilidade respectivamente a $\alpha'_{xx} = a$; $\alpha'_{yy} = b$; $\alpha'_{zz} = c$; $\alpha'_{xy} = d$; $\alpha'_{xz} = e$; $\alpha'_{yz} = f$.

Tanto os ions de chumbo como os de cloro, têm grupos locais ("Site groups") de simetria $C_s(xy)$; daí tiramos da tábua de correlação que todos os ions vibram nas direções X ou Y para as representações irreduzíveis $A_g, B_{1g}, B_{2u}, B_{3u}$ e todos vibram na direção Z para as representações irreduzíveis B_{2g}, B_{3g}, A_u e B_{1u} , como é apresentado na tábua 2.

Dessa maneira, podemos propor uma possível representação esquemática para os modos normais de vibração do $PbCl_2$, os quais estão representados nas figuras 2,3 e 4.

I-3. RAMAN NO CRISTAL PURO DE $PbCl_2$

Espectros Raman no cristal puro de $PbCl_2$ na região de frequência de $0 - 200 \text{ cm}^{-1}$ foram estudados por G.A. Ozin (7) e por B. Willemsen (8). Ambos trabalhos apresentaram os dados Raman para o $PbCl_2$ somente à temperatura ambiente.

TÁBUA 2 - TÁBUA DE CORRELAÇÃO DO $PbCl_2$

(Os ions, tanto do chumbo como do cloro, têm grupos locais de simetria $C_s(xy)$ na estrutura ortorrômbica D_{2h}^{16}).

<u>ATIVIDADE</u>	D_{2h}	C_s	<u>MOVIMENTO DOS IONS</u>
RAMAN	A_g		(X, Y)
RAMAN	B_{1g}		
I.R.	B_{2g}		
I.R.	B_{3g}		
RAMAN	B_{2g}		(Z)
RAMAN	B_{3g}		
—	A_u		
I.R.	B_{1u}		

Ozin (7) comparou seus resultados sobre o cristal puro de $PbCl_2$ com os dados obtidos por Isupova e Sobolev (9) os quais, usaram pó de $PbCl_2$ e de seu isomorfo, $PbBr_2$.

Desta comparação ele concluiu que alguns picos Raman permaneciam aproximadamente invariantes, com a mesma posição de frequência, tanto para o $PbCl_2$ como para o $PbBr_2$. Estas linhas, que têm menores deslocamentos de frequência ($< 100 \text{ cm}^{-1}$), foram supostas por Ozin (7) serem relacionadas com os movimentos dos átomos do Pb, tanto no $PbCl_2$ como no $PbBr_2$. Outras linhas Raman, com frequências maiores do que 100 cm^{-1} , ocupavam posições diferentes, quando comparadas nos espectros de $PbCl_2$ e $PbBr_2$, por um fator de aproximadamente $(M_{Cl} / M_{Br})^{1/2}$.

Ozin (7), associou esses modos como sendo devidos somente aos movimentos dos átomos de Cloro no $PbCl_2$.

B. Willemsen (8), usou amostras de cristais puros de $PbCl_2$.

Os resultados da identificação dos picos de Willemsen estão em desacordo com os de Ozin.

Willemsen identificou 16 dos 18 modos Raman ativos, os quais, estão divididos em $6A_g + 5B_{1g} + 3B_{2g} + 2B_{3g}$ enquanto que Ozin identificou apenas 14 com a seguinte distribuição: $3A_g + 5B_{1g} + 4B_{2g} + 3B_{3g}$.

Parte deste trabalho foi dedicado à obtenção dos espectros Raman completos no cristal puro de $PbCl_2$.

Os espectros Raman do $PbCl_2$ na temperatura ambiente, apresentam algumas linhas bastantes largas e como todos os 18 modos Raman ativos ocorrem para frequências abaixo de 200 cm^{-1} , é praticamente impossível a identificação correta desses modos por causa de coincidência acidentais.

Para tanto, os espectros Raman no $PbCl_2$ à baixa temperatura foram estudados, tendo como resultado a identificação de todos os 18 modos Raman ativos.

I - 4. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO $PbCl_2$

A condutividade elétrica no cristal de cloreto de chumbo foi estudada por De Vries (10) e por J.F.Julião (11).

Em 1963, De Vries (10) efetuou medidas sobre condutividade elétrica em monocristais de $PbCl_2$ puro e $PbCl_2$ dopado com PbO , $TlCl$, KCl , $AgCl_3$, $LaCl_3$ e $BiCl_3$.

Na análise de seus resultados, De Vries (10) encontrou que os defeitos pontuais intrínsecos predominantes na estrutura cristalina do $PbCl_2$ puro eram vacâncias do ion cloreto e vacâncias do ion chumbo (defeitos tipo Schottky (12)), concluindo que a condutividade no $PbCl_2$ puro era devida a migração do ion cloreto.

A condutividade iônica no $PbCl_2$ em função da temperatura é dada por $\sigma = A \exp(-U/KT)$ para a região extrínseca. O fator pré-exponencial A contém a concentração de impurezas. U é a energia de ativação para a migração de uma vacância do ion Cl^- para uma posição normal da rede, K é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta.

Na região intrínseca a condutividade é dada por:

$\sigma = B \exp \{ -(U + E/3) / KT \}$. B é um fator contendo a concentração de vacâncias dos ions Cl^- em posições normais da rede. U, K, T são os mesmos da expressão anterior e E é a energia necessária para a geração térmica de um conjunto de vacâncias.

De Vries (10), determinou o valor U para as três direções dos eixos cristalográficos enquanto que o valor de E, foi determinado somente para a direção \vec{c} .

J.F. Julião (11), efetuou medidas de condutividade no $PbCl_2$ puro e $PbCl_2$ dopado com 0,10 moles % de $TlCl$. Ele determinou a dependência da condutividade com a temperatura para as três direções dos eixos cristalográficos, tanto para o $PbCl_2$ puro como para o $PbCl_2$ dopado com 0,10 moles % de $TlCl$.

J.F. Julião (11), encontrou a relação entre as condutividades axiais em torno de uma temperatura de $300^{\circ}C$, tanto para o $PbCl_2$ puro como para o $PbCl_2$ dopado com 0,10 moles % de $TlCl$ como sendo dadas respectivamente por:

$$\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1.38 : 1 : 0,70 ; \quad \sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1.15 : 1 : 0,52$$

Confirmando assim, uma anisotropia na condutividade do $PbCl_2$.

J.F. Julião (11), encontrou também os valores de U e E para o $PbCl_2$. Os resultados de U para o $PbCl_2$ puro, estão de acordo com os encontrados por De Vries (10), mas o valor de E para a direção \vec{c} , difere bastante daquele fornecido por De Vries. Julião atribuiu essa discrepância a diferenças na pureza do cristal usado nas medidas.

Uma tentativa foi feita para classificar cristais iônicos em três grupos de acordo com o comportamento de suas sub-redes na fusão.

Um recente artigo de revisão (13) discute as evidências para esta classificação e separa alguns sais em classes de acordo com suas propriedades gerais. Sais da Classe I sofrem uma transição de primeira ordem (fusão) onde as sub-redes aniônica e catiônica fundem-se simultaneamente. Sais da classe II têm duas transições de fase de primeira ordem. Na primeira transição, transição de temperatura mais baixa, esses sais apresentam-se como

eletrólitos sólidos onde uma sub-rede é fundida. Na segunda transição, transição de temperatura mais alta, os íons remanescentes se desordenam na fusão do cristal. Sais da classe III também sofrem duas transições de desordem mais não aparecem como eletrólitos sólidos. A primeira transição é difusa em um intervalo de temperatura muito grande ($\geq 100^\circ\text{C}$). Na segunda transição o cristal se funde.

O cristal puro de PbCl_2 é classificado como sendo um cristal iônico normal pertencente à classe I tal como NaCl , KF , CaBr_2 , etc. Sua entropia de fusão ($31,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para o PbCl_2 ; $16,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para o PbF_2) é muito maior do que àquela correspondente a sais pertencentes às classes II e III. Entretanto, os resultados deste trabalho, baseados em medidas de contuvidade e Raman, indicam que o PbCl_2 não é um sal da classe I.

I-5. PRESSÃO DE VAPOR:

Esta é uma característica importante do ponto de vista experimental que devemos levar em conta quando tratamos com o PbCl_2 a temperaturas perto de seu ponto de fusão, por causa da possibilidade de reação com o oxigênio.

Segundo Wartenberg e Bosse (14), a pressão de vapor no cloreto de Chumbo é dada por:

$$\log P \text{ (atm)} = \frac{-28.518}{4,571T} + 5,085 \quad \text{onde } T \text{ é a temperatura absoluta.}$$

Pela equação acima, temos que para a temperatura de 774K (temperatura de fusão do PbCl_2) a pressão será:

$$P \approx 10^{-3} \text{ atm} \quad \text{ou} \quad P \approx 7,6 \times 10^{-1} \text{ mmHg}$$

I -6. TRANSFORMAÇÕES POLIMÓRFICAS:

Modestova (15), estudando a estrutura cristalina do PbCl_2 puro, determinou a existência de duas formas polimórficas neste sal. Infelizmente só tivemos acesso ao "abstract" deste trabalho cujo texto traduzido é o seguinte:

"Análise térmica diferencial e difração de raios-x mostram que o PbCl_2 forma 2 formas polimórficas. A mistura das modificações α e β é formada depois de repetidas recristalizações do PbCl_2 de soluções aquosas. O conteúdo da modificação β na mistura aumenta com o tempo. A modificação α funde a 501°C ; a modificação β funde a 482°C ; o ponto de inflexão $\alpha \rightleftharpoons \beta$ é 422°C ."

Segundo J.F.Julião (11) , não houve dificuldades na preparação de monocristais de PbCl_2 , usando o processo de solidificação. Contudo, ao medir a dependência da condutividade com a temperatura, J.F.Julião (11), encontrou que a curva $\log \sigma \times 1/T$ tornava-se mais inclinada na região de temperatura em torno de 420°C . Esse fato foi observado para o PbCl_2 puro somente na direção perpendicular ao plano de clivagem. Enquanto que, para o PbCl_2 dopado com TlCl isto ocorreu nas três direções cristalográficas, havendo reprodutibilidade somente na direção perpendicular ao plano de clivagem.

I - 7. CONDUTIVIDADE E RAMAN EM SUPERIÔNICOS:

Os chamados condutores superiônicos são materiais sólidos de alta condutividade iônica. Eles são conhecidos desde o começo do século, mas têm sido muito estudados ultimamente devido as suas possíveis aplicações na tecnologia, tais como baterias de estado sólido, sensores de pressão parcial de oxigênio, células geradoras de hidrogênio, componentes eletrônicos, etc.

Enquanto que a condutividade a temperatura ambiente de um cristal iônico normal, tal como o cloreto de sódio, é da ordem de $10^{-15} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, para condutores superiônicos a condutividade pode ser da ordem de $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (caso, por exemplo, do RbAg_4I_5) que é da mesma ordem de grandeza da condutividade dos eletrólitos líquidos. Nessas condições, os condutores superiônicos apresentam-se como eletrólitos sólidos. Normalmente, sua condutividade eletrônica é menor, por um fator de aproximadamente 10^5 , que a condutividade iônica. A fase de eletrólito sólido é uma fase distinta da matéria, na qual uma sub-rede de ions tem uma grande liberdade translacional, podendo mesmo ser considerada como um líquido, enquanto que os ions da outra sub-rede executam movimentos (rotação e/ou vibração) em torno de um ponto fixo.

Um exemplo clássico de um eletrólito sólido é a fase de alta temperatura (acima de 147°C) do Iodeto de Prata (α -AgI), na qual os ions de Ag comportam-se como um fluido e os ions de Iodo formam uma estrutura cúbica de corpo centrado. Nessa fase, a condutividade é da ordem de $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Sais iônicos normais, tais como NaCl, KCl, etc, sofrem apenas uma transição de fase de primeira ordem, na qual, os cations e os ânions se desordenam simultaneamente (fusão). A condutividade iônica para esses sais muda de $\sim 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, justamente abaixo do ponto de fusão, para $\sim 1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, logo acima da temperatura de fusão. Essa variação na condutividade por um fator de 10^3 é considerada uma característica normal da fusão dos sais iônicos.

Outros sais, tais como AgI , BaCl_2 , SrBr_2 , etc, sofrem duas transições de fase de primeira ordem. Na primeira transição, de temperatura mais baixa, uma sub-rede dos ions se desordena e o material se transforma em um eletrólito sólido. Na segunda transição, de temperatura mais alta, a outra sub-rede desordena-se (fusão). A variação na condutividade nesses materiais, para as temperaturas antes e depois da transição de eletrólito sólido, é justamente da mesma ordem de grandeza da variação na condutividade dos sais normais, para a transição normal de fusão. As condutividades para a maioria dos condutores superiônicos conhecidos, antes e depois da transição de eletrólito sólido são respectivamente $\sim 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ e $\sim 1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Ainda encontramos sais, tais como SrCl_2 , PbF_2 , etc, que também se comportam como eletrólitos sólidos em altas temperaturas. Esses materiais também sofrem duas transições. A primeira transição é uma transição difusa e acontece em um intervalo de temperatura de 100°C ou mais, na qual uma sub-rede se desordena gradualmente. Na segunda transição, a outra sub-rede se desordena (fusão).

A condutividade desses sais é uma função contínua da temperatura e varia de $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ durante a transição difusa.

Ultimamente, medidas Raman têm sido efetuadas com muita frequência nos materiais superiônicos na tentativa de esclarecer a dinâmica do movimento dos ions moveis na fase de eletrólito sólido.

Em geral, os espectros Raman em superiônicos têm características comuns tais como:

a - modos Raman muito largos e praticamente sem estrutura definida. Na fase superiônica os espectros Raman se caracterizam por espalhamentos intensos com baixa frequência (16).

b - para cristais onde a transição iônica \rightarrow superiônica é de primeira ordem (mudança brusca na condutividade em T_c) a mudança no espectro Raman é gradual, dentro de uma faixa curta de temperatura.

c - para cristais onde a transição é de segunda ordem (gradual) os espectros evoluem gradualmente de um espectro normal de sólido ordenado (com os modos normais, discretos e estreitos, permitidos pelas regras de seleção) até espectros disformes, característicos de sais fundidos. Em geral, aliás, não há mesmo grande mudança no espectro quando o cristal se funde.

Uma explicação detalhada para esse tipo de espectro ainda não foi apresentada, embora algumas especulações tenham sido feitas, tais como espalhamento devido a flutuações causadas pelo movimento dos ions, frequência de tentativa para saltos, quebra da regra de seleção $\vec{K} \approx 0$ pela perda de simetria translacional no sistema desordenado, criação de novos grupos atômicos (instantaneamente ou numa escala de tempo vibracional), etc.

De qualquer modo, é de se esperar que a técnica Raman, por ser sensível ao aparecimento de fases desordenadas no sólido , seja de muita utilidade na detecção e na caracterização de novos materiais de alta condutividade iônica.

CAPITULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II -1. AMOSTRAS:

As amostras do monocristal de PbCl_2 foram crescidas por J.F. Julião (11) pelo método de Bridgman-Stockbarger.

Parte das amostras foram orientadas por difração de raios-x pelo método de Laue de retro-reflexão (11) e as outras foram orientadas pelo método ótico sendo confirmadas suas orientações por meio de comparação dos espectros Raman das amostras orientadas por raios-x.

Os cristais que foram usados na espectroscopia Raman eram em geral, aproximadamente cúbicos de tamanho $5 \times 4,5 \times 3,8$ mm e tivemos que mascaras para sanar o problema de luz refletida pelas superfícies internas do cristal, que causava uma depolarização nos espectros. A máscara era feita pintando o cristal com grafite dissolvido em álcool. A máscara de grafite aguenta alta temperatura sem se fundir, é negra e não fica encandescente.

II -2. LOCALIZAÇÃO DOS EIXOS CRISTALOGRAFICOS PELO MÉTODO ÓTICO :

O método ótico consiste em encontrarmos as direções de dois eixos cristalográficos (óticos) tendo o conhecimento prévio da direção do terceiro eixo. Para usarmos esse método precisamos de uma fonte de luz, tal como um laser de .5mW por exemplo, dois polaroides, um suporte para o cristal e um anteparo.

O cristal de PbCl_2 é facilmente clivado em planos perpendiculares à direção do eixo \vec{c} (11). Da clivagem obtínhamos uma amostra com duas faces paralelas. A amostra era levada ao suporte que por sua vez estava inserido entre os dois polaroides.

O suporte (Fig.5), era girado até que a luz incidente no anteparo atingisse o mínimo. Nessa posição, temos que os eixos \vec{a} e \vec{b} estão, respectivamente, paralelo e perpendicular à luz polarizada incidente no cristal. Com esse método não podemos identificar quem é \vec{a} ou \vec{b} , mas somente

as direções dos eixos coplanares perpendiculares a \vec{c} . Por esse motivo, tínhamos que comparar os espectros com os espectros dos cristais orientados por raios-x.

II-3. ESPECTROSCOPIA RAMAN:

Os espectros Raman foram obtidos em duas séries: a primeira, desde 15K à temperatura ambiente e a segunda, desde a temperatura ambiente à temperatura de 774K que é a temperatura de fusão do cristal de PbCl_2 .

Para a obtenção dos espectros, foi usado um Laser de Argônio da Spectra Physics Modelo 170 emitindo até 1Watt nas linhas de 4880 Å e 5145 Å, acoplado a um monocromador duplo Spex Modelo 1402 com resolução menor do que 1 cm^{-1} . Os espectros foram registrados em papel milimetrado por um Registrador Hewlett-Packard 7100 B de duas penas.

A série de baixa temperatura foi efetuada com a ajuda de um sistema de refrigeração Duplex de ciclo fechado Modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals. As temperaturas foram medidas por um termopar de ouro e lidas em um medidor digital da Air Products and Chemicals, tipo CG1 de 15 a 300K.

A série de alta temperatura foi obtida com o auxílio de um forno quente construído nas nossas oficinas.

Na figura 6, apresentamos um esquema da montagem instrumental para a obtenção dos espectros Raman.

Para algumas séries de espectros, variando a temperatura, os parâmetros Raman (posição do pico e largura de linha) foram obtidos através de análise por computador.

Nesses espectros, os pontos experimentais do trecho considerado eram tirados diretamente do papel do registrador e ajustados, a uma ou duas Lorenzianas, conforme o caso. Os ajustes podem ser considerados como sistematicamente bons e os poucos espectros que não se ajustaram convenientemente foram descartados.

II - 4. O DEDO QUENTE:

- O "dedo quente" é um forno construído para obtermos espectros Raman a alta temperatura. O forno, figura 7, é constituído das seguintes partes:
- a - forno propriamente dito: o forno propriamente dito é composto de um suporte de cano de cobre e pedra sabão com uma cabeça de grafite, suporte de grafite para o cristal e uma capa de aço inoxidável com 3 janelas de quartzo.
 - b - sistema de aquecimento: o sistema de aquecimento é constituído do aquecedor que é uma resistência de ferro de soldar de 200 volts - 480 Watts, do guia isolante da ligação do aquecedor e de um varivolt-entrada 220V, 50/60Hz, saída de 0-240V, corrente máxima 5A, KVA máximo 1,2.
 - c - sistema de medição de temperatura: esse sistema é composto de termopar Pt - 10% Pt-Rd, um guia isolante do termopar e um medidor de temperatura.
 - d - sistema de refrigeração: a refrigeração no forno é feita por um fluxo d'água, de pressão controlável, nas serpentinas. Veja indicação 19 na figura 7.
 - e - sistema de vácuo: o vácuo é obtido por meio de uma bomba mecânica e uma bomba de difusão acopladas dando o vácuo máximo de 4×10^{-5} torr.

O "dedo quente" é operado com o sistema de vácuo ligado, a água circulando nas serpentinas e variando a diferença de potencial com o varivolt nos terminais da resistência.

O controle de temperatura é feito variando-se a diferença de potencial nos terminais da resistência. Quando a amostra atinge a temperatura desejada, varia-se a diferença de potencial de ± 10 volts, com esse procedimento, consegue-se uma temperatura estável com erro de aproximadamente $\pm 2^{\circ}\text{C}$. A temperatura permanece estável por causa do equilíbrio térmico da pedra sabão, que tem uma grande inércia térmica, com o fluxo de água através da serpentina.

II-5. EQUIPAMENTO PARA MEDIR CONDUTIVIDADE :

Todas as medidas de condutividade foram realizadas em cristais puros de PbCl_2 para a direção perpendicular ao plano de clivagem (direção \vec{c}).

O suporte da amostra era semelhante àquele descrito por Shahi e Chandra (17). Foi usada pintura de grafite (alquoodag) para melhorar o contato elétrico entre os eletrodos de paládio e a amostra.

As medidas foram feitas em uma atmosfera de gás de nitrogênio puro e seco.

A condutividade elétrica dos cristais foi medida usando uma ponte Schering General Radio 716-C, com uma frequência de 1 KH_z . A figura 8 mostra o esquema da montagem feita para as medidas de condutividade.

Para uma amostra, a condutividade foi medida com frequências de 100 H_z , 1 KH_z , 10 KH_z e 100 KH_z para averiguar a variação da condutividade com a frequência.

A condutividade foi estudada desde a temperatura ambiente até uma temperatura a poucos graus abaixo da temperatura de fusão (501°C) do cristal.

O cristal foi aquecido no seu suporte até 495°C por cerca de duas horas e cinco séries de medidas foram realizadas em cada cristal. Em cada série as medidas foram tomadas com a temperatura crescendo.

Grande cuidado foi tomado para que o cristal não sofresse oxidação nem degradação de alguma maneira. A amostra era submetida a uma inspeção depois de cada série de medidas.

CAPITULO III - RESULTADOS

III - 1. ESPECTROS À BAIXA TEMPERATURA:

Os espectros Raman de cristal puro de PbCl_2 foram obtidos na temperatura de 16K. Todos os 18 modos Raman ativos preditos na teoria foram observados.

Seis geometrias diferentes foram necessárias para obtermos todos os 18 modos. Isto porque o tensor de polarizabilidade para a simetria A_g do grupo D_{2h} tem todas as componentes α'_{xx} , α'_{yy} e α'_{zz} diferentes. As figuras 9 e 10 mostram os espectros Raman das seis geometrias diferentes tomadas à temperatura de 16K.

No espectro da simetria A_g , mostrado na figura 9, todos os seis fonons esperados puderam ser observados.

As linhas com esta simetria são todas fortes com exceção da banda de 107 cm^{-1} .

As linhas fracas em 88 cm^{-1} , 133 cm^{-1} e 25 cm^{-1} são sombras das simetrias B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} respectivamente, onde estas linhas são particularmente fortes, (veja figura 10).

Os espectros Raman correspondentes para as outras três polarizações possíveis são mostrados na figura 10. Os espectros estão deslocados na posição vertical para ajudar a comparação, mas o ganho é aproximadamente o mesmo para todos os três espectros.

Existe uma forte semelhança entre os espectros Raman das simetrias $B_{2g}(xz)$ e $B_{3g}(yz)$. Pode ser observado da tabela 3 e da figura 10 que para cada fonon da simetria B_{2g} tem um correspondente na simetria B_{3g} com um pequeno deslocamento na frequência.

Os picos Raman de simetria B_{1g} são todos fracos, com exceção do modo de 88 cm^{-1} que é de intensidade média. A identificação dos modos de 43 cm^{-1} , 160 cm^{-1} e 180 cm^{-1} , os quais, têm aproximadamente a mesma posição de linhas fortes das outras simetrias, foram somente possíveis por causa de uma comparação cuidadosa de muitos espectros, incluindo alguns espectros

totalmente depolarizados.

Dessa maneira, a caracterização dos modos Raman ativos foi feita com uma pequena incerteza permitida pela aparelhagem experimental.

Quando a temperatura cresce, algumas linhas alargam-se mais rapidamente do que outras. As figuras 11 e 12 mostram os espectros para as temperaturas de 16K e a temperatura ambiente para as orientações A_g (xx) e B_{2g} (xz) respectivamente. Em ambas as polarizações, as linhas com pequenos deslocamentos de frequência mantêm-se relativamente finas quando a temperatura cresce, enquanto que as com maiores deslocamentos de frequência alargam-se mais. O mesmo comportamento é observado para os espectros de todas as outras polarizações.

III -2. ESPECTROS A ALTA TEMPERATURA:

Os espectros Raman, para as simetrias A_g (xx), A_g (yy), A_g (zz), B_{1g} (xy), B_{2g} (xz) e B_{3g} (yz), tomados para várias temperaturas, são mostrados nas figuras 13 a 18.

As características que são comuns nos espectros das polarizações possíveis, são dadas como se segue:

1. Todas as linhas estreitam-se em baixa temperatura (16K).

Quando a temperatura cresce, algumas linhas alargam-se mais do que outras. Como exemplo, no espectro da A_g (yy) da figura 14, o modo de 62 cm^{-1} mantém-se relativamente estreito mesmo para altas temperaturas enquanto que modos com frequências maiores do que 100 cm^{-1} são tão largos que é difícil distingui-los do "background". Nas outras polarizações os modos de 36 cm^{-1} da A_g (xx), 43 cm^{-1} e 88 cm^{-1} da B_{1g} (xy), 28 cm^{-1} da B_{2g} (xz) e 25 cm^{-1} da B_{3g} (yz) têm as mesmas características do modo de 62 cm^{-1} da A_g (yy); (Vide figuras 13 a 18). Esses seis modos, todos com frequências menores do que 100 cm^{-1} , se mantêm relativamente intensos com alargamento moderado mesmo para temperaturas perto da temperatura de fusão do cristal.

O alargamento dos modos com deslocamento de frequência maiores do que 100 cm^{-1} , é mais pronunciado como pode ser visto nas figuras 13, 14 e 15 para os modos A_g com 148 cm^{-1} , 162 cm^{-1} e 181 cm^{-1} , na figura 16 para os modos B_{1g} com 160 cm^{-1} , 183 cm^{-1} e 194 cm^{-1} , na figura 17 para os modos B_{2g} com 133 cm^{-1} e 184 cm^{-1} e finalmente na figura 18 para os modos B_{3g} com 132 cm^{-1} e 181 cm^{-1} .

Os modos de 107 cm^{-1} da A_g (zz) (fig. 15) e 124 cm^{-1} da B_{1g} (xy) (fig. 16) são modos de pequena intensidade. Para esses modos, não foi possível estudar o alargamento das larguras de linhas com a temperatura por causa do "background" em altas temperaturas.

Os modos Raman no cloreto de chumbo podem ser classificados nesses dois padrões de comportamento, com algumas incertezas na caracterização dos modos de baixa intensidade (107 cm^{-1} da A_g e 124 cm^{-1} da B_{1g}).

2. Quando a temperatura atinge cerca de 260°C , a intensidade de todos os modos decrescem rapidamente enquanto que o "background" cresce.

Essa característica pode ser notada em todos os espectros das figuras 13 a 18, sendo praticamente visíveis, nas figuras 16 e 18, para o modo de 88 cm^{-1} da B_{1g} (xy) e o modo de 132 cm^{-1} da B_{3g} (xz).

3. O gráfico do logaritmo da largura de linha contra o inverso da temperatura absoluta para as linhas Raman ($> 100 \text{ cm}^{-1}$) que se alargam mais rapidamente com a temperatura é aproximadamente uma linha reta. Em torno de 260°C existe uma mudança na inclinação da reta. Isto é exemplificado na figura 19 para o modo Raman de 162 cm^{-1} da A_g (xx).

4. Quando a temperatura aproxima-se da temperatura de fusão do PbCl_2 , os espectros se assemelham ao espectro do cristal fundido (fig. 20).

Os espectros Raman a altas temperaturas, para todas as polarizações, podem ser descritos como um modo que permanece distinto, de baixa frequência ($< 75 \text{ cm}^{-1}$), acima de um "background" que se estende desde baixa frequência (próximo da frequência do laser) até cerca de 200 cm^{-1} . Esse "background"

permanece até na fusão do cristal quando todos os modos de fonons discretos do centro da zona de Brillouin ($\vec{k} = 0$) não são mais observados.

III-3. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO $PbCl_2$:

Os resultados das medidas de condutividade no cristal puro de $PbCl_2$ são apresentados nas figuras 21 e 22.

A variação na condutividade da região extrínseca para a região intrínseca está claramente demonstrada no gráfico de Arrhenius da fig. 21 para a condutividade do cristal puro de $PbCl_2$, estando em torno de $350^\circ C$. Valores de U e $E/3$ deduzidos da inclinação das curvas mostram-se de acordo com os deduzidos por De Vries (10) (Veja tabela 4) para a direção \vec{c} .

Também foi encontrado que para temperaturas acima de $100^\circ C$, a variação da frequência não tem efeito distinguido na condutividade elétrica.

Entretanto é também aparente que existe uma outra mudança na inclinação em torno de $460^\circ C$ onde a condutividade cresce mais rapidamente. Isto é visto melhor no gráfico mais detalhado na fig. 22.

TABELA 4 - MEDIDAS EFETUADAS NA DIREÇÃO PERPENDICULAR AO PLANO DE CLIVAGEM (direção \vec{c}).

	U (eV)	E/3 (eV)
NOSSOS RESULTADOS	0.30 ± 0.01	0.50 ± 0.05
De Vries	0.30 ± 0.02	0.52 ± 0.04

CAPITULO IV - DISCUSSÃO

IV -1. IDENTIFICAÇÃO DOS MODOS DE VIBRAÇÃO RAMAN ATIVOS DO PbCl_2 :

A identificação dos 18 modos Raman ativos está sumarizada na tabela 3, onde as frequências são dadas em cm^{-1} . A tabela 3 também contém os resultados de Ozin (7) e Willemsen (8). Os números e a identificação de Willemsen (8) parecem estar mais de acordo com os nossos resultados apresentados aqui.

Ozin (7), encontrou somente 3 dos 6 modos preditos na representação irredutível A_g . Isso se deve ao fato de que ele observou apenas a geometria correspondente à componente α'_{xx} do tensor de polarizabilidade eletrônica. Além disso, como os espectros de Ozin (7) foram obtidos apenas à temperatura ambiente, a resolução foi conseqüentemente pobre.

Os modos de 107 cm^{-1} da A_g e 124 cm^{-1} da B_{1g} , como mostrados nas figuras 9 e 10, são modos de baixa intensidade, sendo difícil sua observação na temperatura ambiente por causa do "background" e do alargamento das linhas mais intensas. O modo de 107 cm^{-1} da A_g não foi observado por Ozin (7) nem por Willemsen (8), enquanto que o de 124 cm^{-1} da B_{1g} poderá ser o de 126 cm^{-1} observado por Ozin (7) e o de 131 cm^{-1} observado por Willemsen (8) na temperatura ambiente.

Da tabela 3, notamos que os modos identificados por Willemsen (8) na temperatura ambiente em geral, estão deslocados em relação aos nossos obtidos na temperatura de 16K.

O fato dos modos da representação irredutível B_{2g} terem frequência aproximadamente correspondentes aos modos da B_{3g} poderá ser entendido pela maneira de como os íons vibram (veja fig. 4) na direção z. Cada modo de simetria B_{2g} tem seu correspondente na simetria B_{3g} . As componentes α'_{xz} e α'_{yz} do tensor de polarizabilidade eletrônica devem portanto ter valores aproximadamente iguais.

TABELA 3 - FONONS RAMAN ATIVOS DO PbCl_2 (Todos os valores estão expressos em cm^{-1}).

SIMETRIA	NOSSOS RESULTADOS	OZIN	WILLEMSSEN
A_g	36	18	38
A_g	62	35	60
A_g	107*	156	62
A_g	148	—	148
A_g	162	—	160
A_g	181	—	182
B_{1g}	43	26	27?
B_{1g}	88	58	88
B_{1g}	124*	100?	131
B_{1g}	160	126	159
B_{1g}	183	178	179
B_{1g}	194	—	—
B_{2g}	28	35?	32
B_{2g}	133	86	133
B_{2g}	184	134	179
B_{3g}	25	86	27
B_{3g}	132	156?	127
B_{3g}	181	—	—

* PICOS FRACOS

Tanto Ozin (7) como Willemsen (8) não observaram os 6 modos preditos na representação irredutível B_{1g} . Isto talvez se deva ao fato de que o modo de 194 cm^{-1} , como observado por nós, é de pequena intensidade e está encoberto pelos modos de 160 cm^{-1} e 183 cm^{-1} que são bastante largos na temperatura ambiente.

O modo de 181 cm^{-1} da representação irredutível B_{3g} também não foi observado por Ozin (7) nem por Willemsen (8). Talvez isso deva ao fato desta linha de 181 cm^{-1} da B_{3g} , que é pouco intensa na temperatura ambiente, ter sido encoberta pela sombra do modo de 184 cm^{-1} da representação

irreduzível B_{2g} , de intensidade relativamente grande.

A menos de alguma dúvida relativa a dois modos pouco intensos (107 cm^{-1} da simetria $A_g(zz)$ e 124 cm^{-1} da simetria $B_{1g}(xy)$) a caracterização dos 18 modos Raman ativos do PbCl_2 parece estar completa.

Uma análise preliminar dos possíveis modos de combinação e sobretons foi tentada. No entanto, nada pode ser concluído com segurança neste sentido já que desconhecemos o espectro de infra-vermelho do Cloreto de Chumbo.

IV - 2. DEPENDÊNCIA DOS ESPECTROS RAMAN COM A TEMPERATURA:

A dependência aproximadamente linear de $\ln \Gamma$ com o inverso da temperatura pode ser uma indicação de uma relação exponencial de Γ com algum tipo de energia de ativação. Poderíamos tentar uma correlação entre a largura de linha (Veja figs. 19 e 21) dos modos Raman e da condutividade. Uma relação como esta foi proposta, por exemplo, por Peyrard e Misset (18) que mediram a dependência da largura de linha dos fonons Raman ativos do Iodeto de Prata na fase iônica normal (β - AgI), abaixo de 147°C . Segundo esses autores existe uma relação linear entre Γ (largura de linha Raman ou de infra-vermelho) e σ (condutividade) para o β - AgI. Isso implica em uma dependência exponencial de ambos os processos com uma mesma energia de ativação.

No caso do PbCl_2 , a inclinação para a linha reta no gráfico $\ln \Gamma \times 1/T$ da fig. 19 nos fornece um valor muito pequeno para a energia quando comparada com as energias de formação ou migração de vacâncias (Veja tabela 4). Também a mudança na inclinação do gráfico da largura de linha Raman ocorre para uma temperatura mais baixa do que aquela do gráfico da condutividade.

Pode ser especulado que os resultados Raman refletem um crescimento no mecanismo de desordem no cristal de Cloreto de Chumbo, o qual, conduz eventualmente à rápida formação de vacâncias na região intrínseca. Alguns modelos já foram apresentados para relacionar o alargamento de linhas Raman com fenômenos de desordem. Andrade e Porto (19) desenvolveram um modelo teórico que conduz a uma expressão para a largura de linha de fonons associa

dos com um mecanismo de desordem em cristais ferro-elétricos do tipo ordem-desordem. A aplicação desse modelo a medidas de Γ no Nitreto de Sódio (NaNO_2), por exemplo, (19) possibilitou excelentes ajustes. É possível que o modelo de Porto e Andrade possa ser usado para cristais que apresentem uma transição iônico \rightarrow superiônico, como é o caso do Iodeto de prata. Isso explicaria os resultados de Peyrard e Misset (18). No caso do PbCl_2 , no entanto, como esta transição não se completa (veja a seção seguinte) a aplicação do modelo é prejudicada. Por outro lado, já que os ions de cloro são responsáveis pela condução iônica no PbCl_2 , e supondo que o alargamento das linhas Raman para as altas temperaturas é devido em parte ao crescimento da desordem na sub-rede do cloro, a separação dos modos em dois grupos, um para cada sub-rede, é qualitativamente justificada. Assim, nossos resultados seriam condizentes com a hipótese de Ozin (7) de que as linhas com frequências menores do que 100 cm^{-1} são associadas às vibrações na sub-rede dos ions do chumbo e as linhas com frequências maiores do que 100 cm^{-1} são associadas às vibrações na sub-rede do cloro.

Trabalhos recentes sobre α - AgI (20) mostraram que os espectros Raman perto da transição têm características de um intenso alargamento dos modos Raman ativos e o aparecimento de um "background". No caso do α - AgI , esse "background" vai desde a linha do laser até cerca de 200 cm^{-1} com um ombro fraco perto de 100 cm^{-1} . Os resultados das medidas Raman para o α - AgI mostram-se qualitativamente semelhantes aos resultados Raman do PbCl_2 para temperaturas perto de sua temperatura de fusão, como mostrado nas figuras 13 a 18.

IV - 3: A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NO PbCl_2 :

Nós identificamos o crescimento mais rápido na condutividade em torno de 460°C como uma transição difusa ao fato da sub-rede do cloro apresentar-se mais desordenada do que se esperaria pelo crescimento térmico de vacâncias. Entretanto, o PbCl_2 não apresenta-se como um eletrólito sólido aci

ma dessa temperatura porque a temperatura de fusão vem antes da transição ser concluída.

Geralmente, para cristais da classe III, a condutividade é uma função contínua da temperatura e sua variação é de cerca de um fator de 10^3 em um intervalo de temperatura de 100°C ou mais. Para o Cloreto de Chumbo, nós encontramos um crescimento da ordem de 10 para um intervalo de temperatura de 35°C que é da mesma ordem de grandeza para os cristais da classe III.

Os resultados Raman são consistentes com os resultados de condutividade e evidenciam que o PbCl_2 não é nem um condutor iônico normal (classe I) nem um condutor superiônico pertencente à classe II.

CAPITULO V - CONCLUSÃO

Estudamos os espectros Raman polarizados do cristal puro de PbCl_2 em várias temperaturas.

Todos os 18 fonons Raman ativos preditos pela teoria de grupos foram observados, com uma pequena incerteza.

A mudança nos espectros, quando a temperatura cresce, mostrou que a separação das linhas em modos devidos a vibrações na sub-rede do Chumbo e modos devidos a vibrações na sub-rede do cloro é aproximadamente justificada.

Mostramos também que o Cloreto de Chumbo não é um sal iônico normal pertencente à classe I mas sofre uma transição difusa em uma temperatura aproximadamente 30°C abaixo de sua temperatura de fusão. A condutividade foi medida até a poucos graus abaixo da temperatura de fusão, mostrando porém, que o PbCl_2 não chega a ter o comportamento de um eletrólito sólido.

Os espectros Raman indicam um alto grau de desordem mas não uma fusão completa da sub-rede do Cloro. O Cloreto de Chumbo pode assim ser considerado um sal pertencente à classe III no qual, a transição de alta temperatura (fusão) vem antes do comportamento de eletrólito sólido poder ser observado.

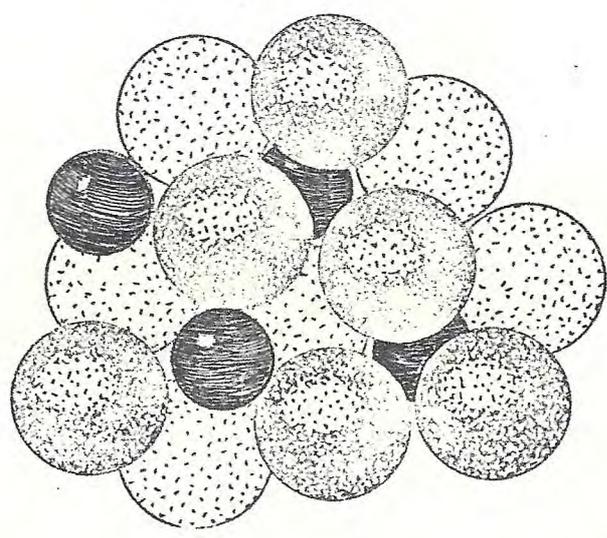
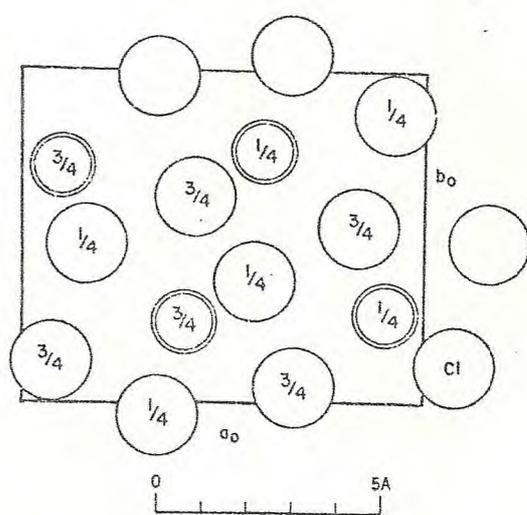


FIGURA 1 - a) Projeção em planos perpendiculares à direção c_0 .
b) Estrutura cristalina do Cloreto de Chumbo.

A_g

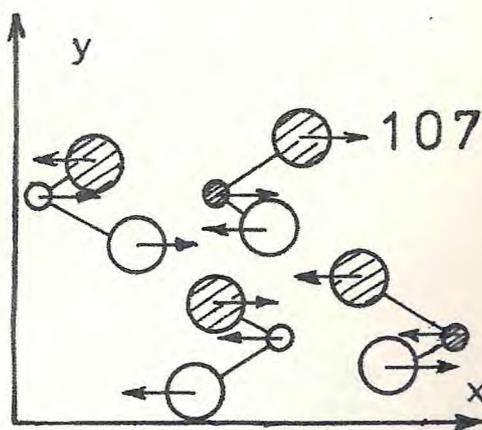
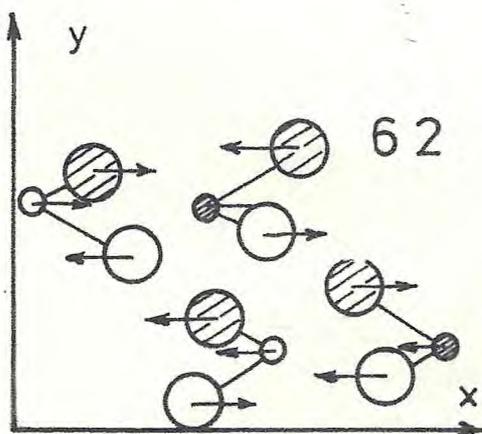
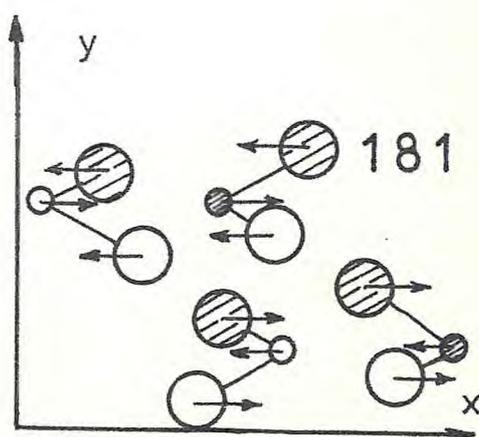
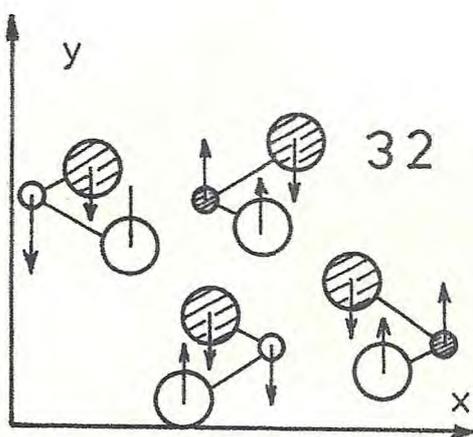
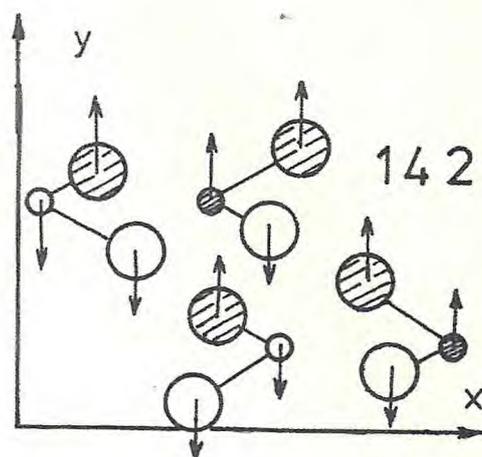
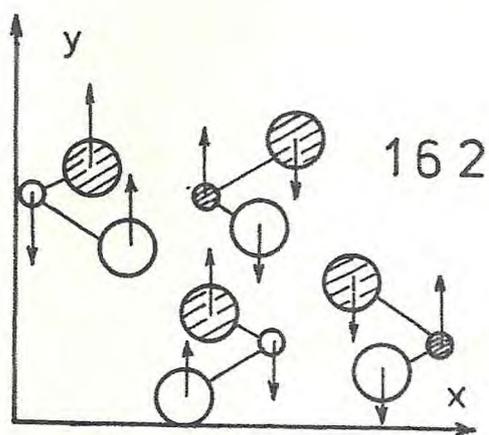


FIGURA 2 - Representação esquemática dos possíveis modos normais da representação A_g. (Os números ao lado de cada modo correspondem aos valores experimentais medidos em cm⁻¹ mas a correspondência é apenas tentativa).

B_{1g}

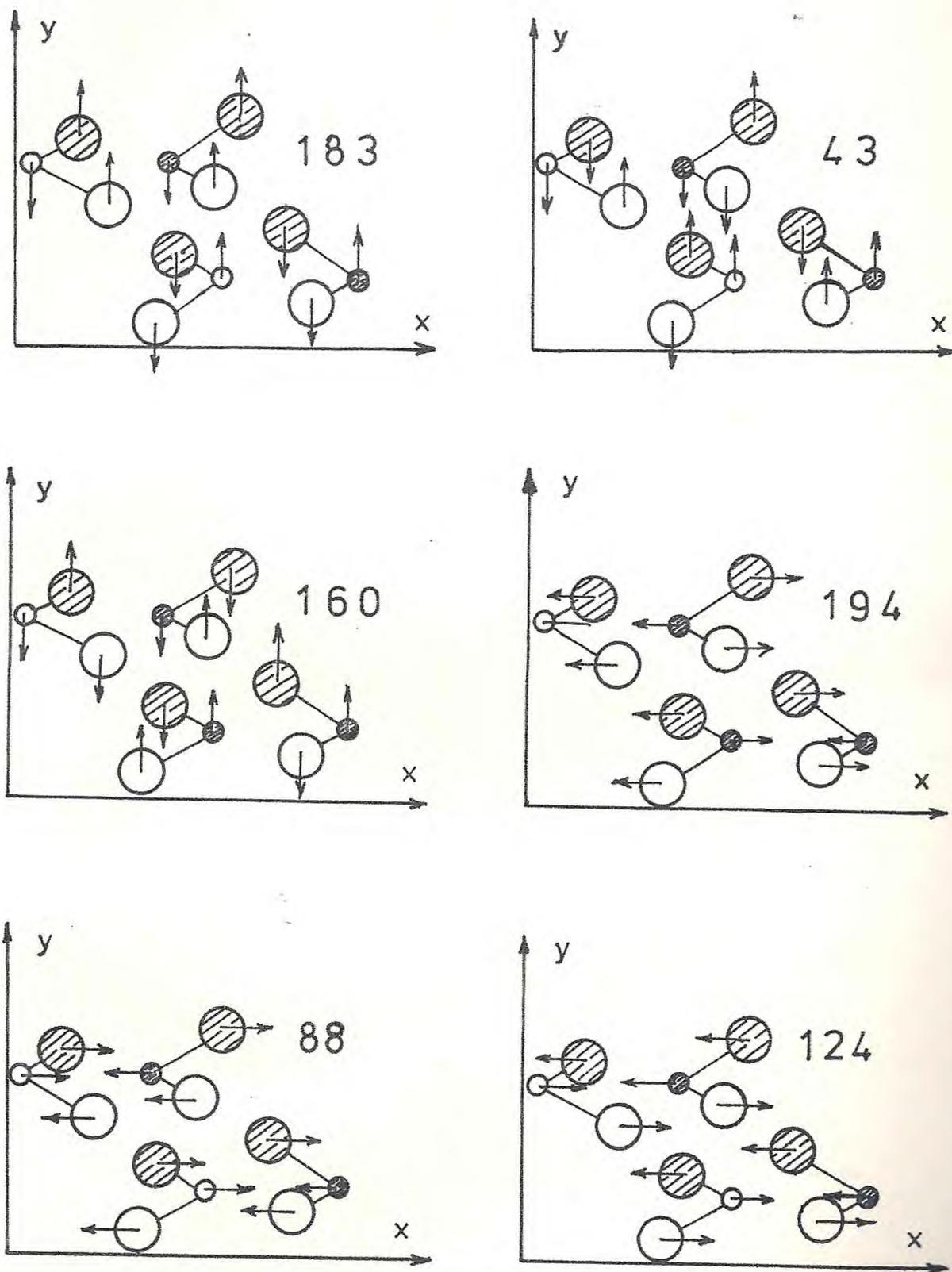


FIGURA 3 - Representação esquemática dos possíveis modos normais da representação B_{1g}. (Os números ao lado de cada modo correspondem aos valores experimentais medidos em cm⁻¹ mas a correspondência é apenas tentativa).

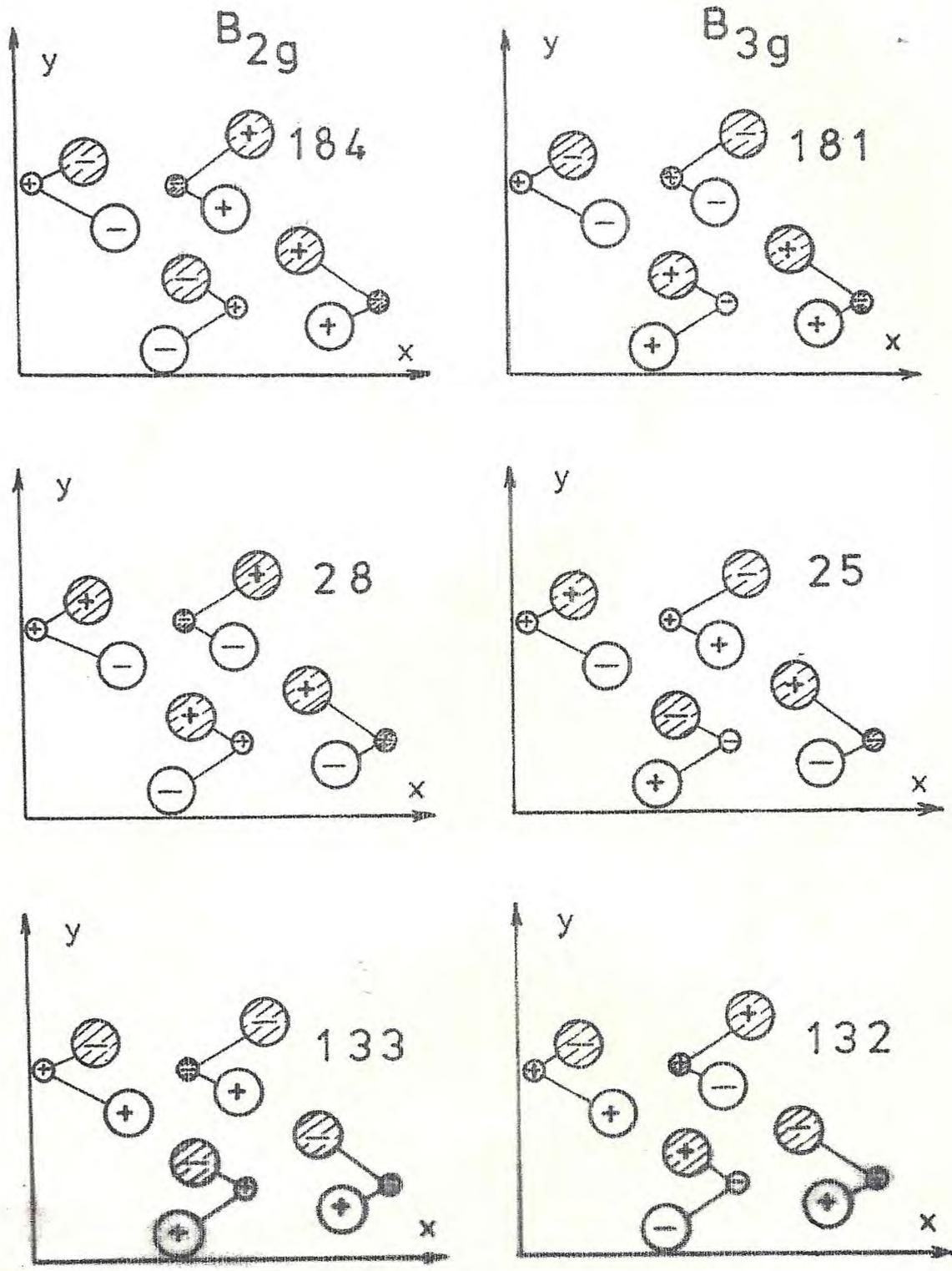


FIGURA 4 - Representação esquemática dos possíveis modos normais das representações B_{2g} e B_{3g} . (Os números ao lado de cada modo correspondem aos valores experimentais medidos em cm^{-1} mas a correspondência é apenas tentativa).

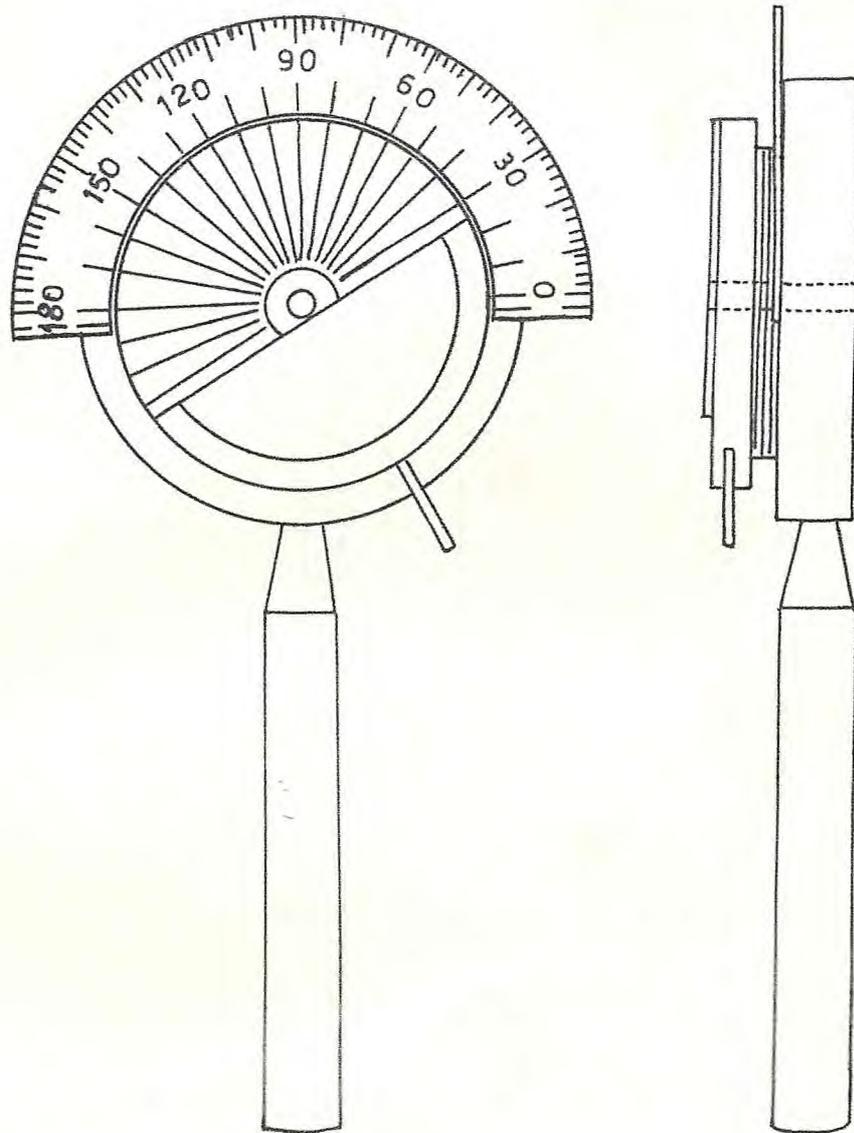


FIGURA 5 - Suporte do cristal usado para a localização dos eixos \vec{a} e \vec{b} por luz polarizada.

R-620009

BSCTH

~~620009~~

BSCTH

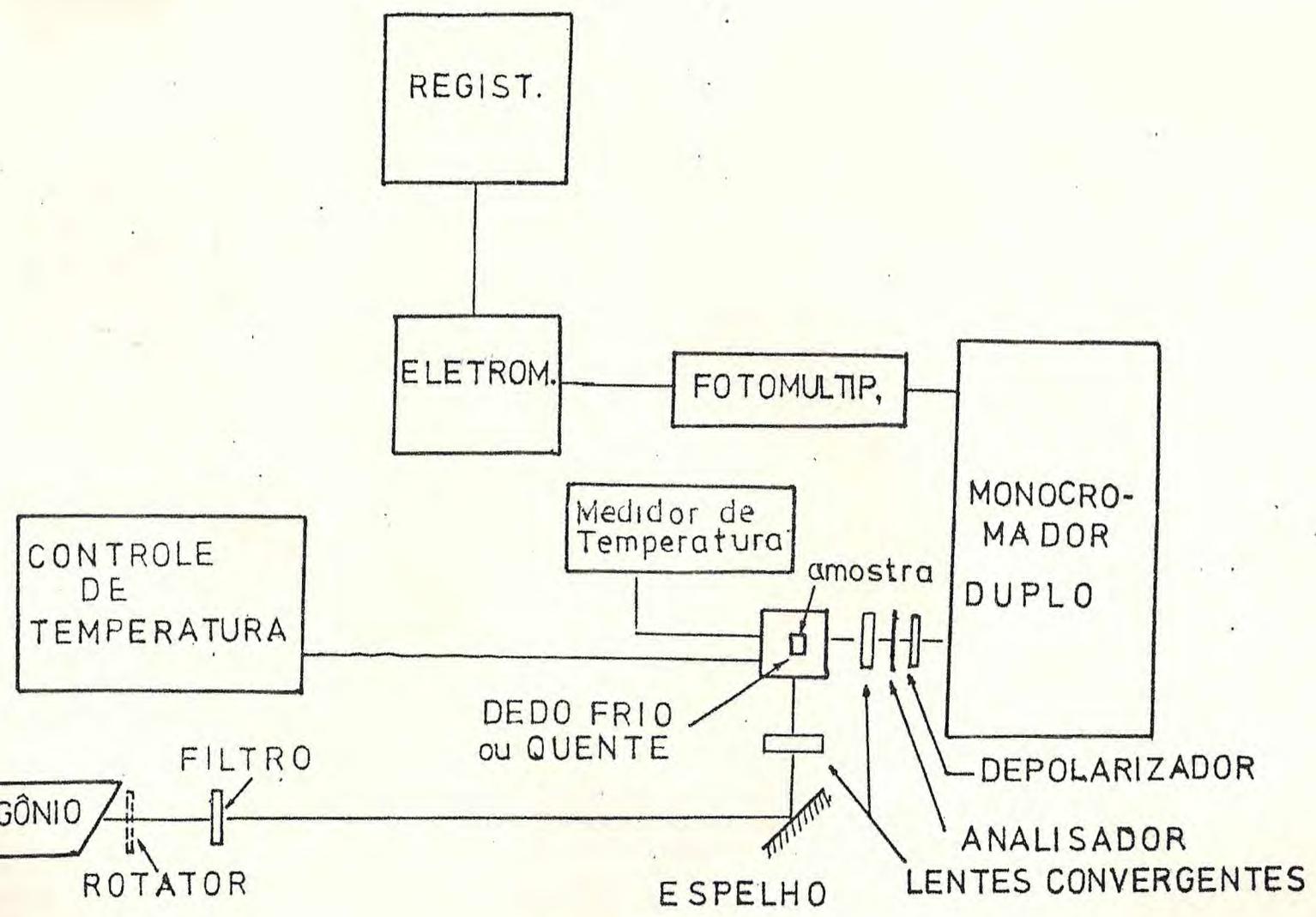


FIGURA 6 - Montagem experimental para a observação dos espectros Raman.

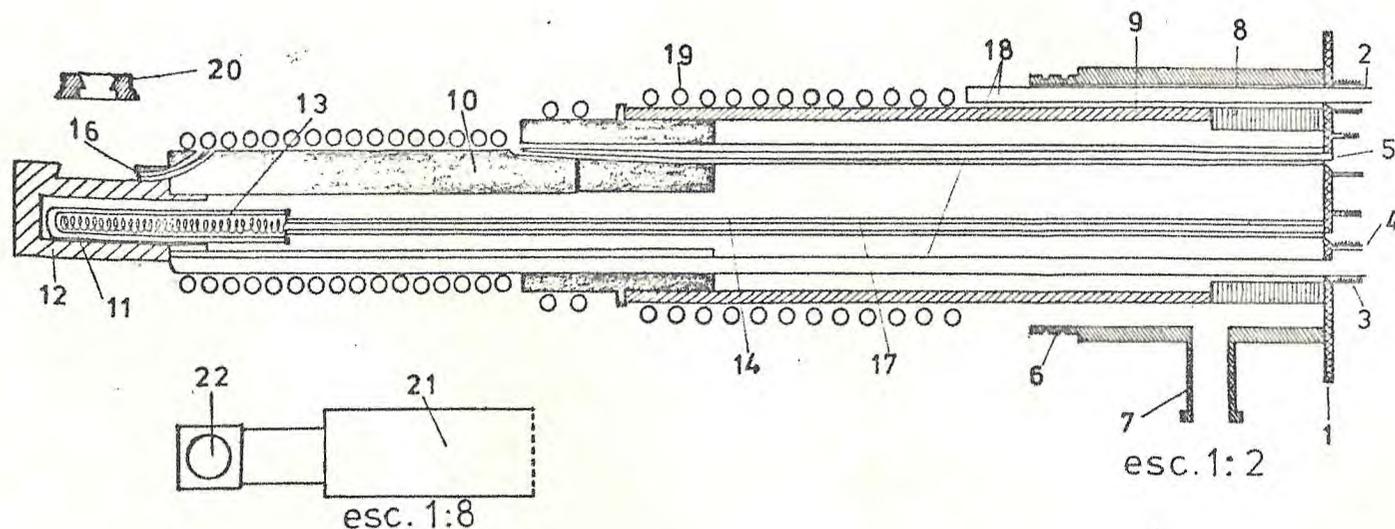


FIGURA 7 - "Dedo quente", forno montado para obtenção dos espectros Raman em altas temperaturas.

- | | |
|---|---|
| 1 - Suporte de latão. | 12- Cabeça de grafite. |
| 2 - Cilindro de latão. | 13- Aquecedor, resistência de 220V - 480 Watts. |
| 3 - Entrada e saída de água. | 14- Guia isolante da ligação do aquecedor. |
| 4 - Saída do aquecedor. | 15- Sede do suporte do cristal. |
| 5 - Saída do termopar. | 16- Sede do termopar. |
| 6 - Sede de orings. | 17- Guia isolante do termopar. |
| 7 - Saída para vácuo. | 18- Canos de cobre do sistema de refrigeração. |
| 8 - Suporte de cobre do tubo sustentador. | 19- Serpentina de cobre do sistema de refrigeração. |
| 9 - Tubo sustentador. | 20- Suporte do cristal. |
| 10- Pedra sabão cozida. | 21- Casca do dedo quente. |
| 11- Sede da resistência aquecedora. | 22- Janela de quartzo. |

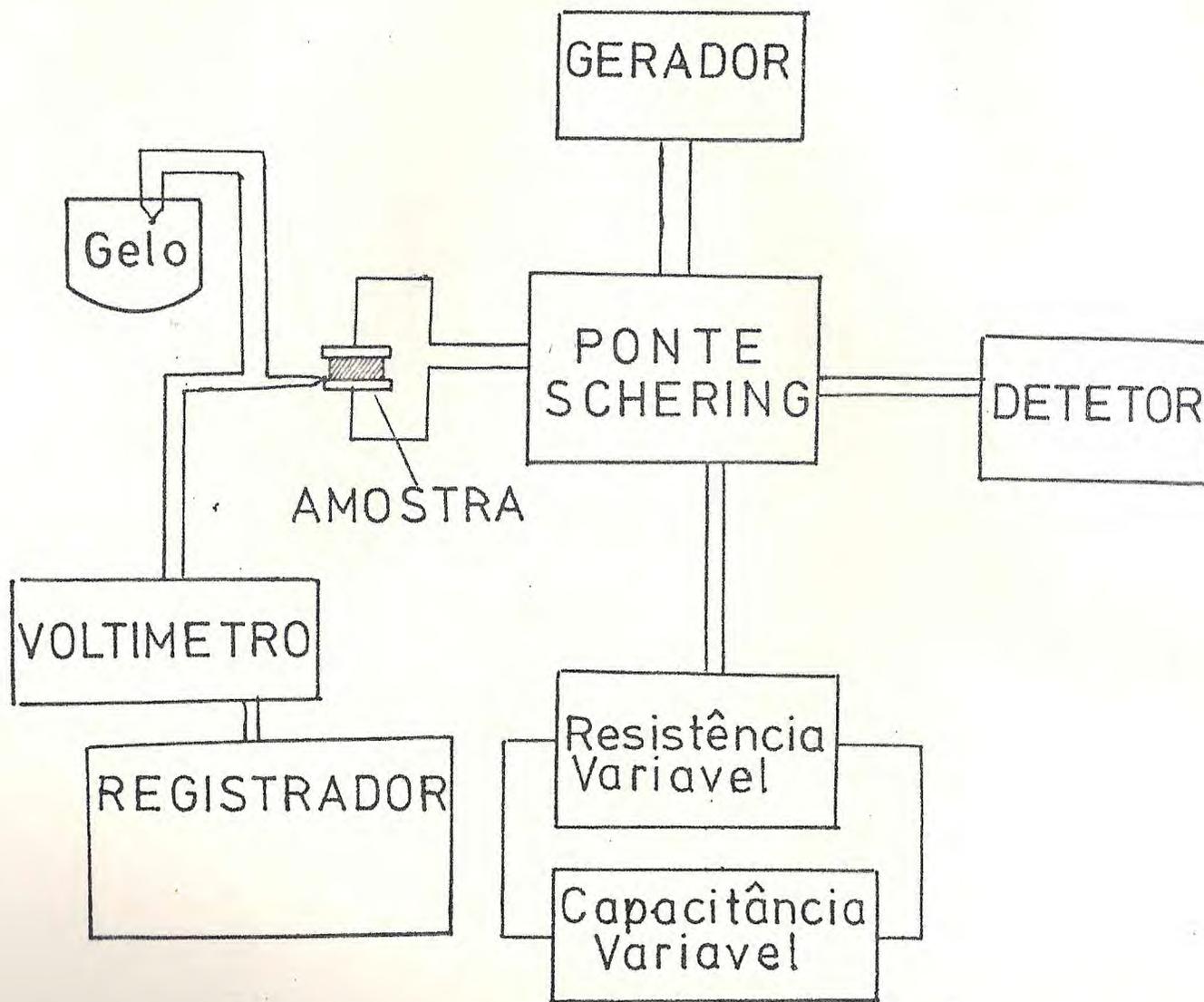


FIGURA 8 - Montagem do equipamento para obtenção das medidas de condutividade.

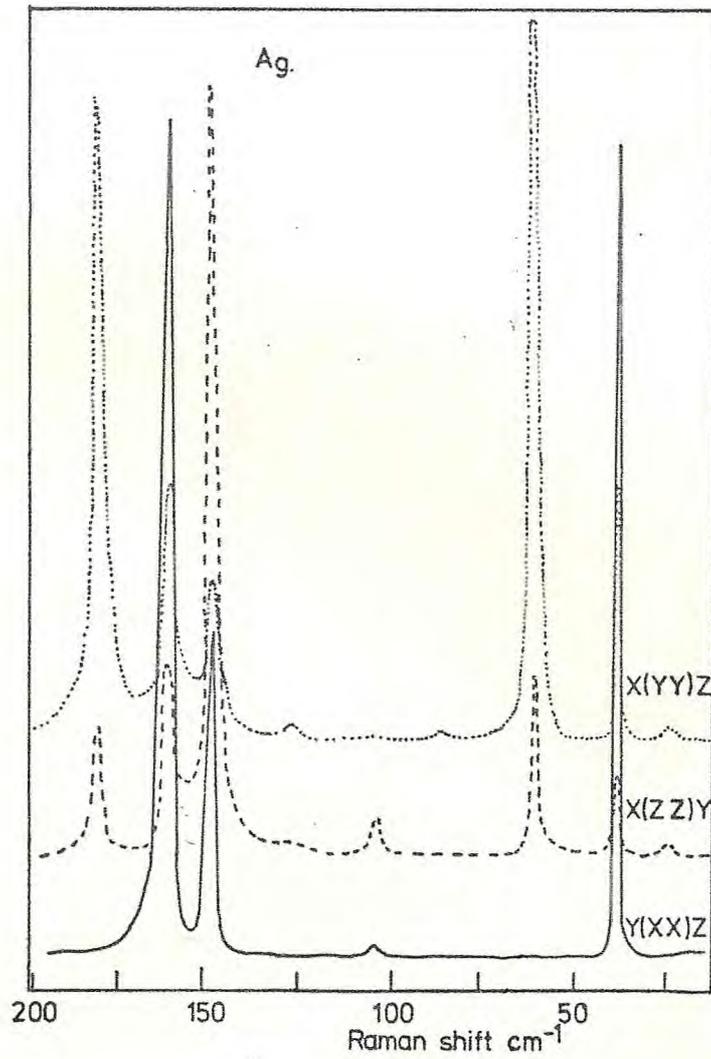


FIGURA 9 - Espectros Raman polarizados do PbCl_2 em 16K para as três possíveis orientações da representação A_g .

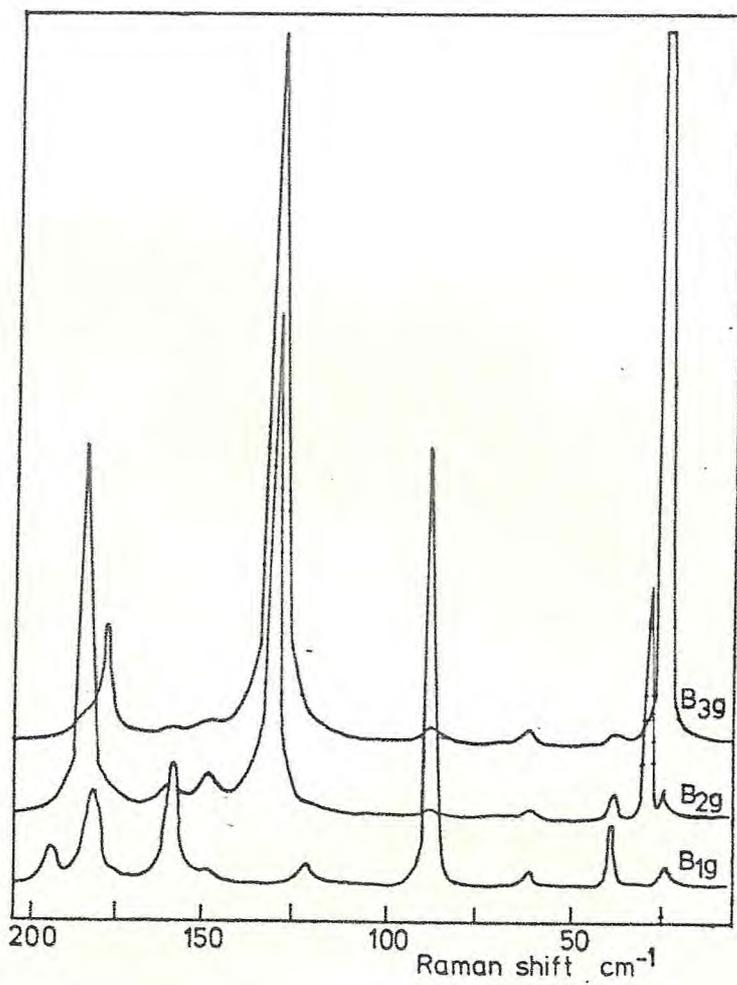


FIGURA 10 - Espectros Raman polarizados do PbCl_2 em 16K para as representações B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} .

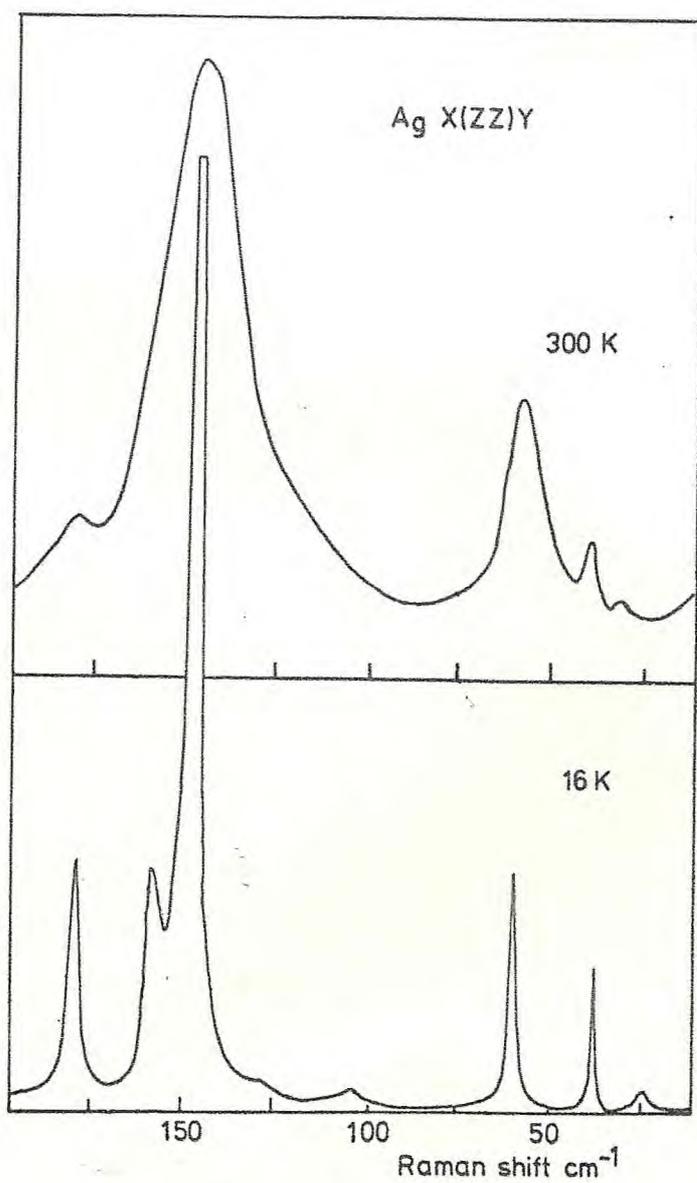


FIGURA 11 - Espectros Raman polarizados em 16K e 300K para $A_g(zz)$.

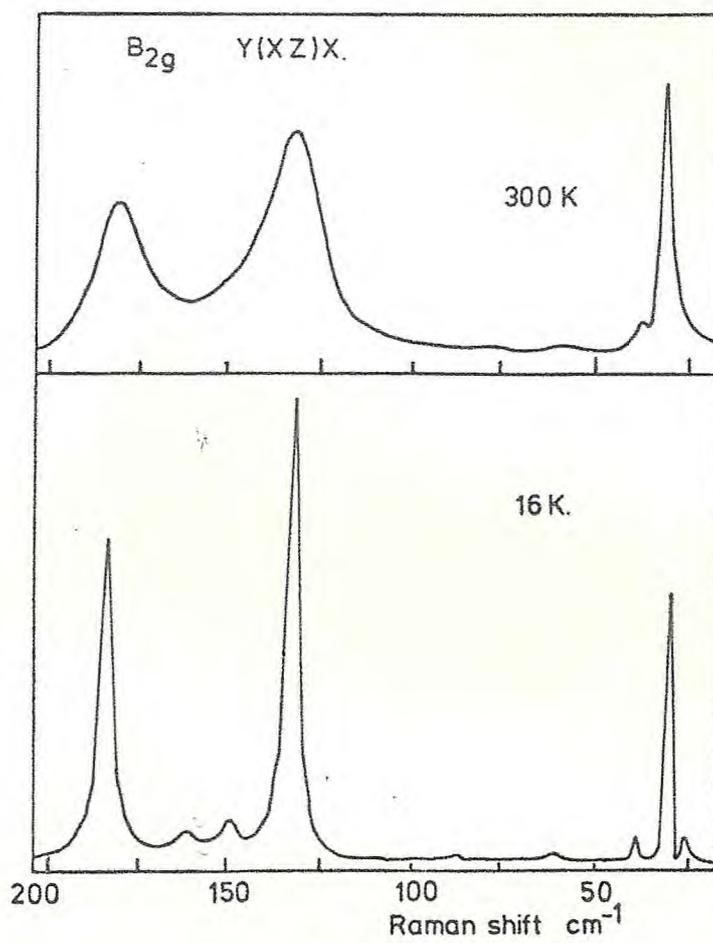


FIGURA 12 - Espectros Raman polarizados em 16K e 300K para B_{2g} (xz).

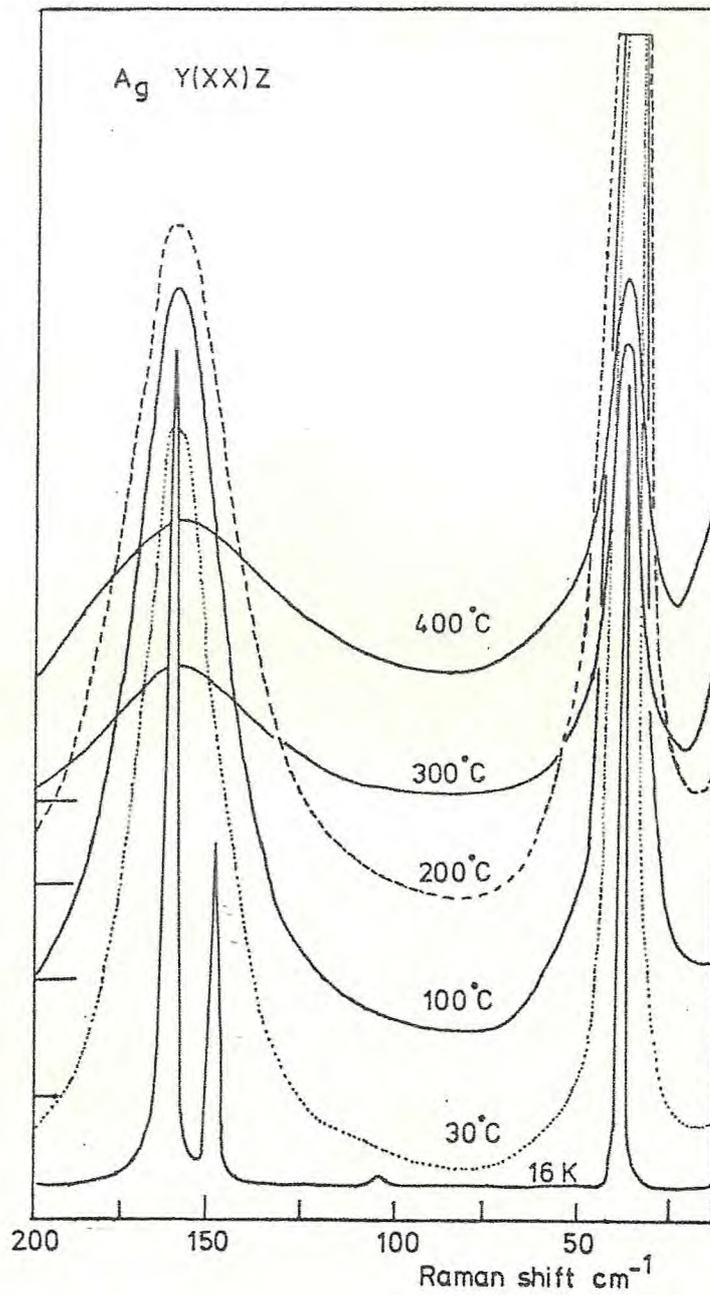


FIGURA 13 - Espectros Raman polarizados em várias temperaturas para a simetria A_g (xx). Os espectros estão deslocados verticalmente para efeito de comparação mas o ganho é o mesmo com exceção do espectro para a temperatura de 16K.

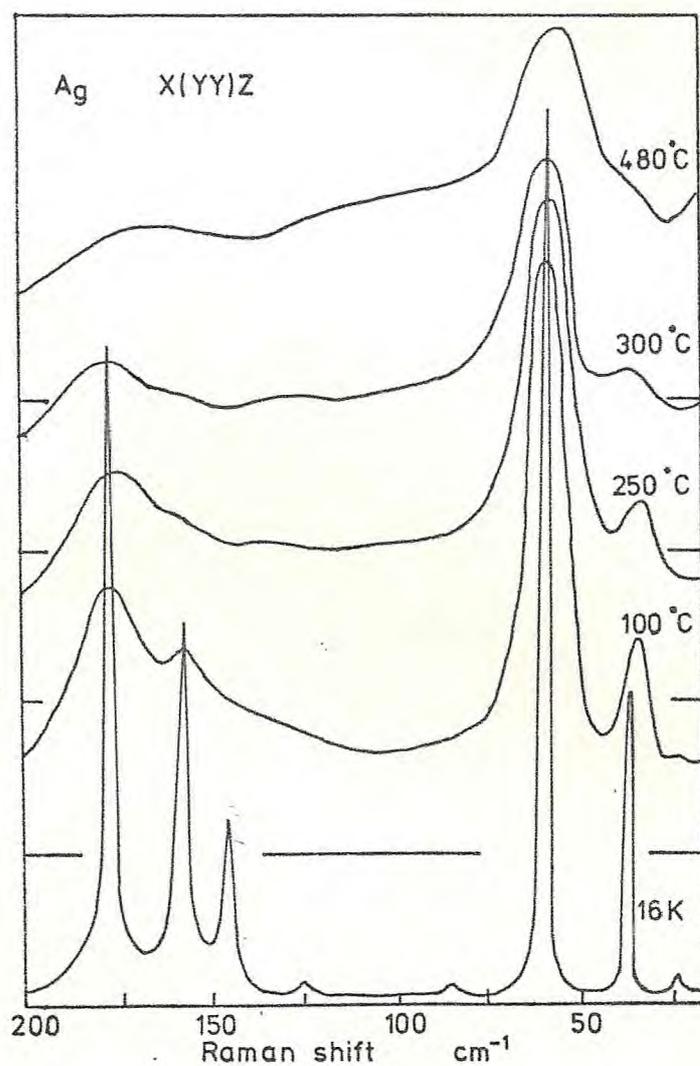


FIGURA 14 - Espectros Raman polarizados em várias temperaturas para a simetria $A_g(yy)$. Os espectros estão deslocados verticalmente para efeito de comparação mas o ganho é o mesmo com exceção do espectro para a temperatura de 16K.

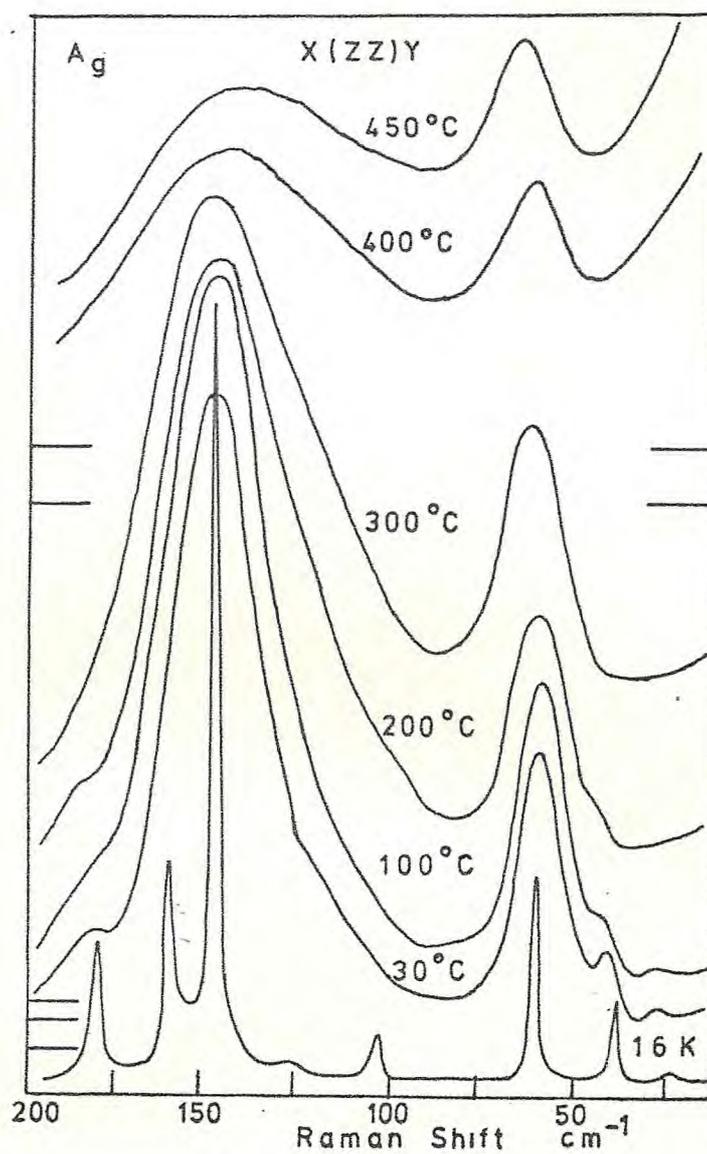


FIGURA 15 - Espectros Raman polarizados em várias temperaturas para a simetria $A_g(zz)$. Os espectros estão deslocados verticalmente para efeito de comparação mas o ganho é o mesmo com exceção do espectro para a temperatura de 16K.

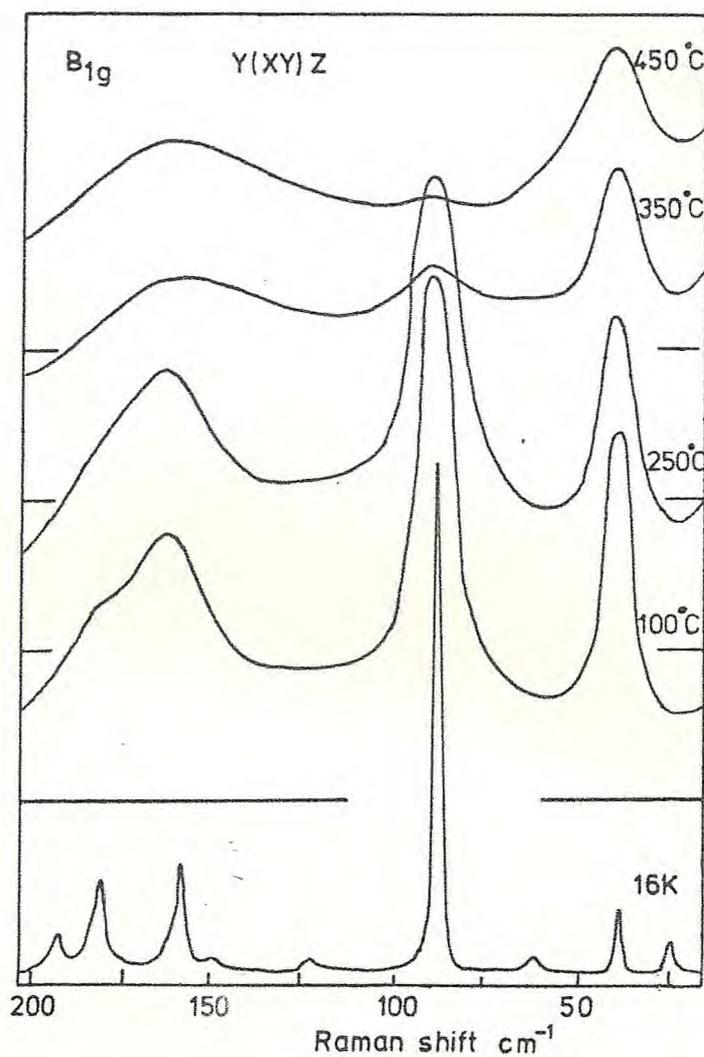


FIGURA 16 - Espectros Raman polarizados em várias temperaturas para a simetria $B_{1g}(xy)$. Os espectros estão deslocados verticalmente para efeito de comparação mas o ganho é o mesmo com exceção do espectro para a temperatura de 16K.

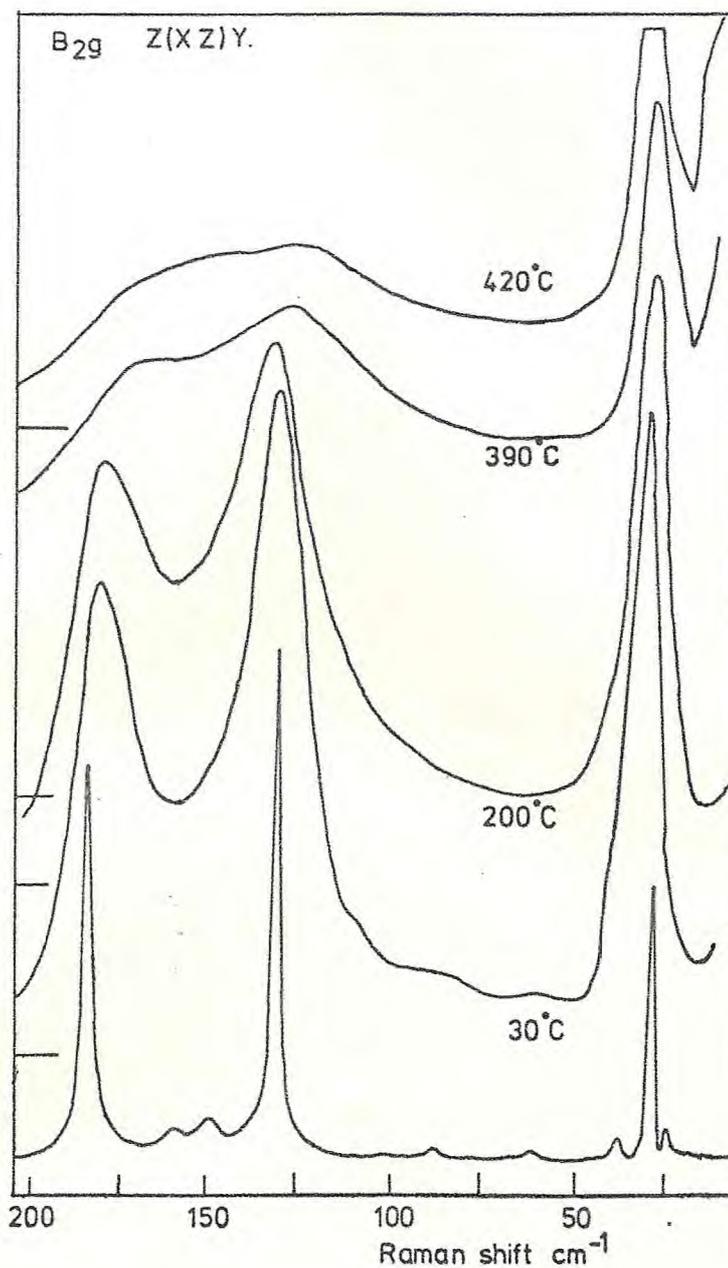


FIGURA 17 - Espectros Raman polarizados em várias temperaturas para a simetria $B_{2g}(xz)$. Os espectros estão deslocados verticalmente para efeito de comparação mas o ganho é o mesmo com exceção do espectro para a temperatura de 16K.

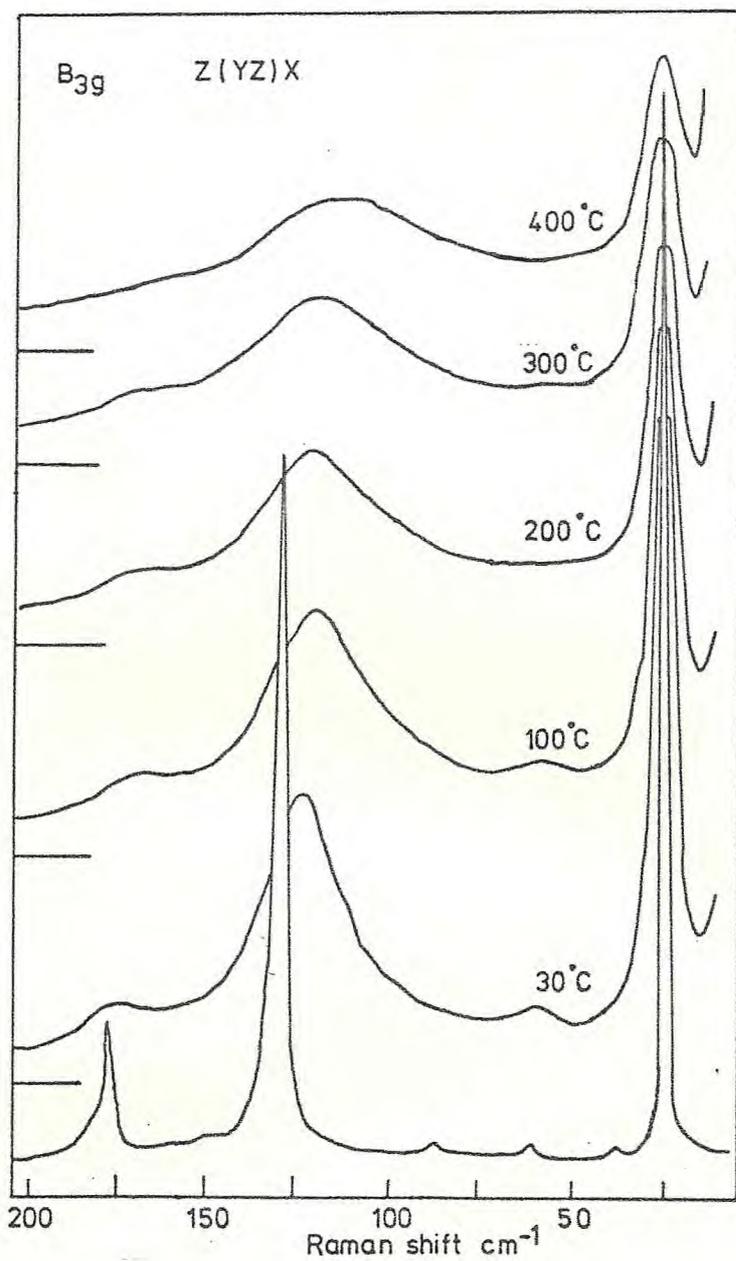


FIGURA 18 - Espectros Raman polarizados em várias temperaturas para a simetria $B_{3g}(yz)$. Os espectros estão deslocados verticalmente para efeito de comparação mas o ganho é o mesmo com exceção do espectro para a temperatura de 16K.

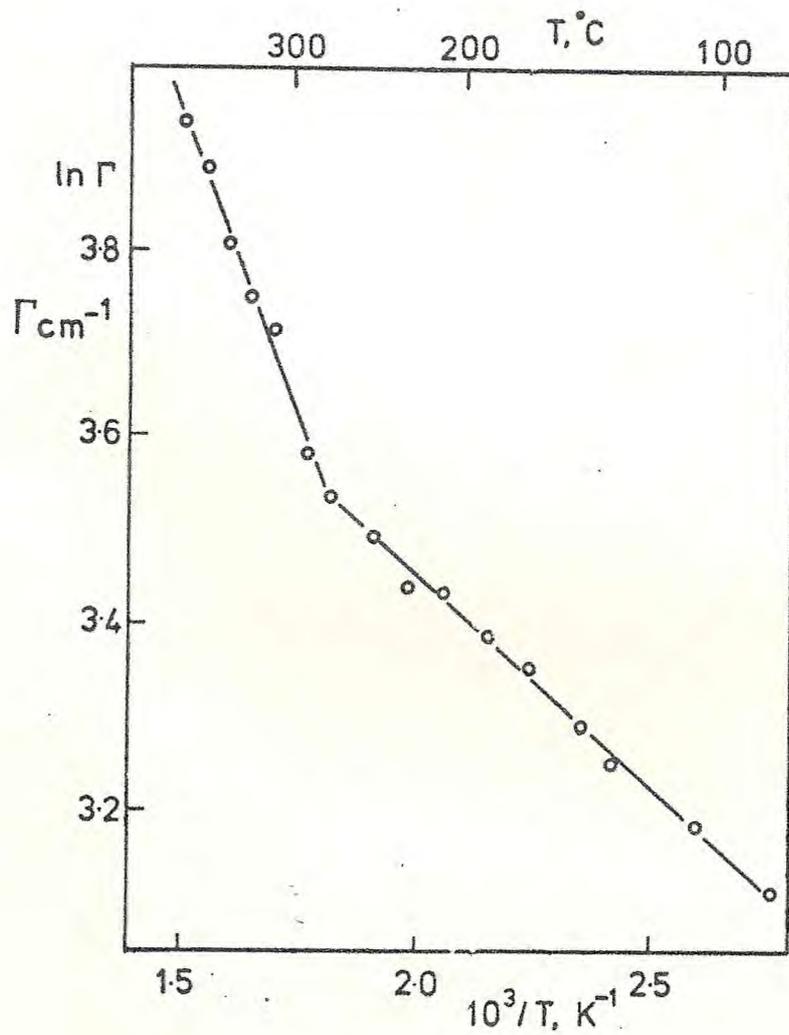


FIGURA 19 - Gráfico de $\ln \Gamma \times 1/T$ para o modo de 162 cm^{-1} da simetria $A_g(xx)$.

PbCl₂ Fundido

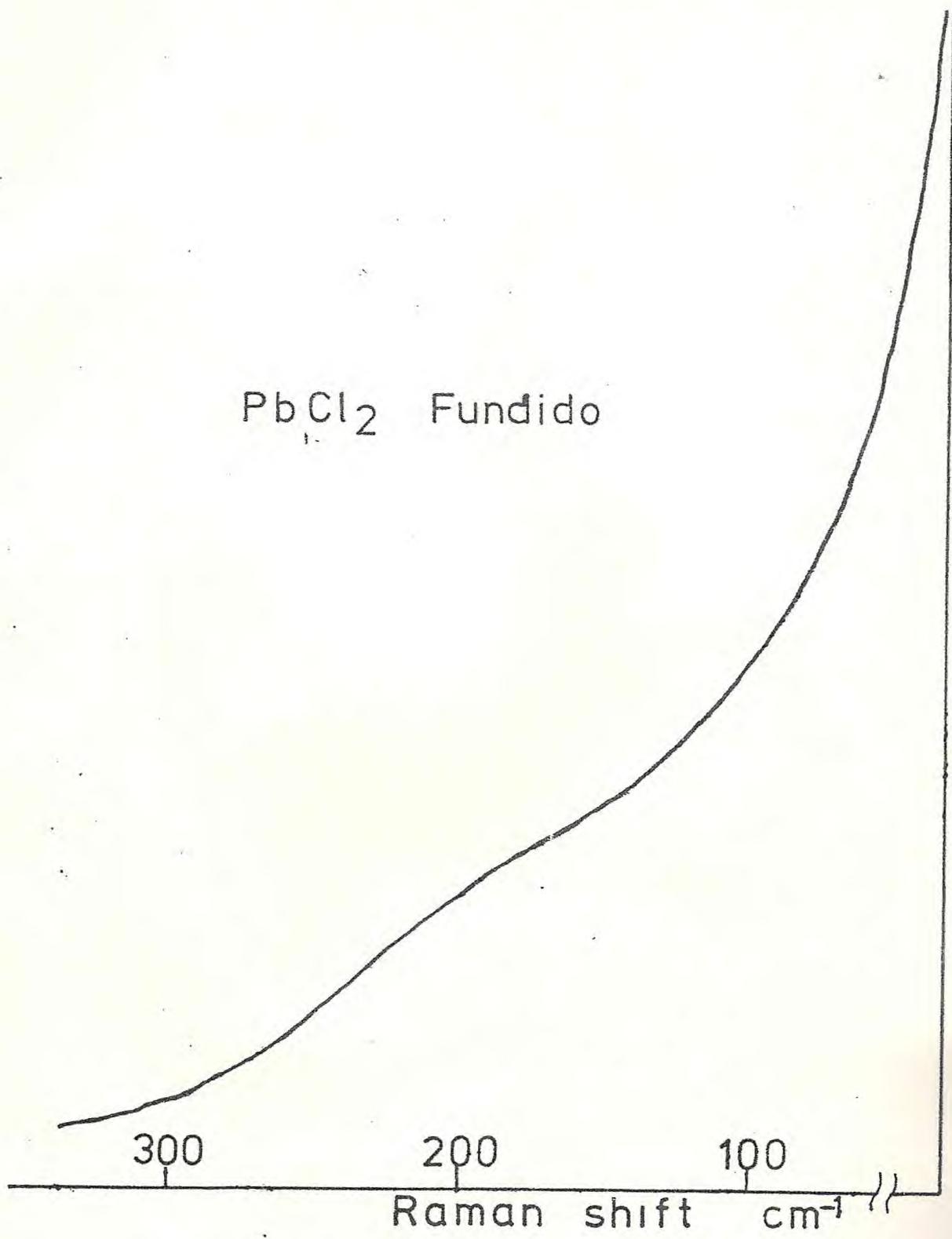


FIGURA 20 - Espectro Raman do PbCl₂ fundido.

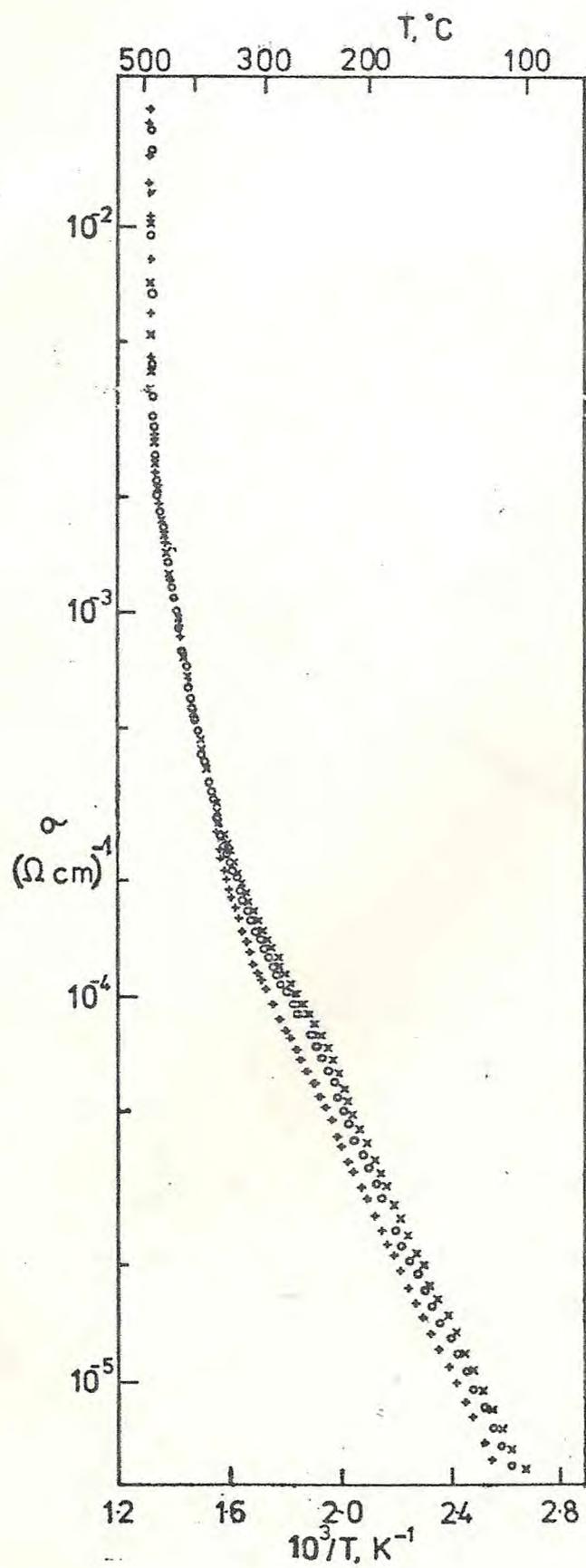


FIGURA 21 - Gráfico de $\ln \rho \times 1/T$ para a direção perpendicular ao plano de clivagem (direção \vec{c}) do PbCl_2 .

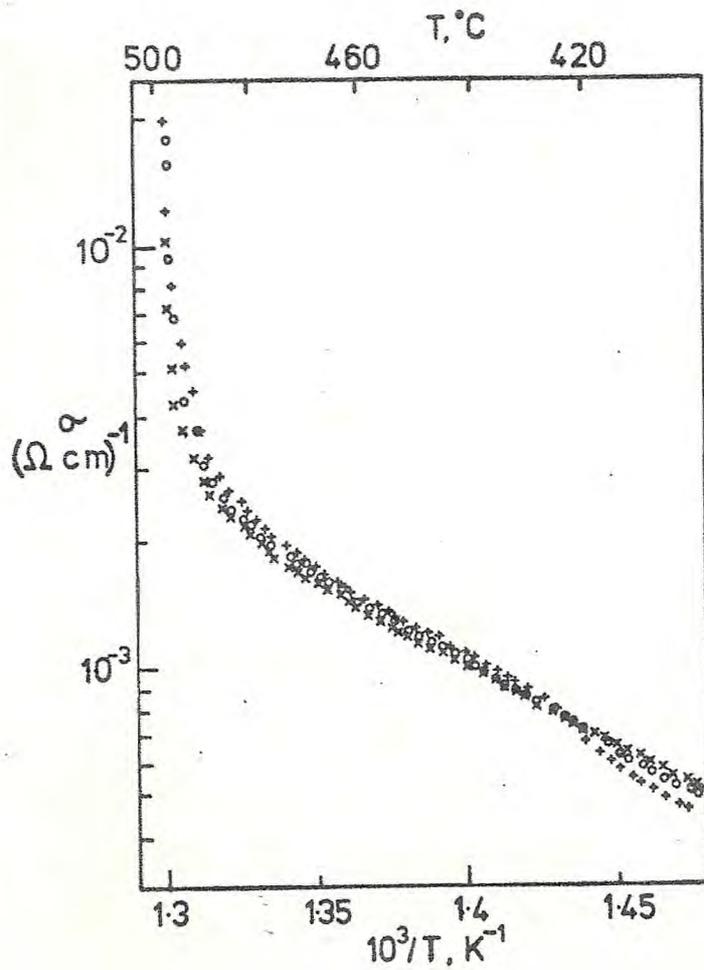


FIGURA 22 - Gráfico de $\ln \sigma \times 1/T$ ampliado na região de $420^\circ C$ a $500^\circ C$.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - M. Straumanis and J. Sauka, J. Phys. Chem. B 51, 219 (1942). Cf. Chem. Abstr. 36, 5073 (1942).
- 2 - Ronald, L. Sass, E. B. Brackett and T.E. Brackett, J. Phys. Chem. 67, 2863 (1963).
- 3 - M. H. Brooker, Applied Spectroscopy, Vol. 29, Nº 6, pp. 528 (1975).
- 4 - Wilson, Decius e Cross, Mcwad Hill, New Iork, 1955.
- 5 - R. Loudon, Adv. in Phys. 13, 423 (1964).
- 6 - T.C. Damen, S.P.S. Porto and B. Tell, Phys. Rev. 142, 570 (1965).
- 7 - G.A. Ozin, Canadian Journal of Chemistry, 48, 2931 (1970).
- 8 - B. Willemsen, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3963-3964 (1971).
- 9 - L.A. Isupova and E.V. Sobolev, Zh. Struct. Khim. 9, 32^A (1968).
- 10- De Vries, K.J., Tese Doutorado, Utrecht (1965).
- 11- J.F. Julião, Tese Mestrado, São José dos Campos-SP. (1971).
- 12- Mott, N.F. & Gurney, R. W. - Electronic Processes in Ionic Crystals, pp. 54, Clarendon Press, Oxford (1957).
- 13- O'Keefe, M., Comm. Sol. State Phys. 7, 163 (1977).
- 14- Wartenberg, H.V. e Bosse, O. - Z. Elektrochem, 28, 384 (1922); Cf. Chem. Abstr. 16, 4118 (1922).
- 15- Modestova, T. e Sumarokova, T. - J. Inorg. Chem. (Moscou), 3, 1655 (1958).
- 16- M.J. Delaney and S. Ushioda, Sol. State Comm. 19, 297 (1976).
- 17- Shahi, K., Shandra, S. - Phys. Stat. Sol. (a), 28, 653 (1975).
- 18- Peyrard, M. & Misset, J.P., Sol. State Comm. 17, 1487 (1975).
- 19- P. da R. Andrade e S.P.S. Porto - Solid. State Comm. 13, 1249 (1973).
- 20- Burns, G., Dacol, F.H. & Shafer, M.W. - Phys. Rev. B 16, 1416 (1977).