

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

“DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ESPALHAMENTO
RAMAN NOS CRISTAIS DE $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ ”

Ricardo Jorge Cruz Lima

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

Orientador: Dr. José Marcos Sasaki

Auxílios provenientes do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Fundação Cearense de Amparo a Pesquisa do Ceará (FUNCAP)

Março - 1999

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)

L71d Lima, Ricardo Jorge Cruz.
Difração de raios-X e espalhamento Raman nos cristais de $\text{CsxRb}_{1-x}\text{LiSO}_4$ / Ricardo Jorge Cruz Lima. – 1999.
179 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1999.

Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

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

CDD 530

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ESPALHAMENTO RAMAN NOS CRISTAIS DE $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$

Ricardo Jorge Cruz Lima

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

Comissão Julgadora:

r. José Marcos Sasaki (UFC)
- orientador -

Dr. Lisandro Pavie
Cardoso(IFGW-UNICAMP)

Dr. Paulo de Tarso Cavalcante
Freire (UFC)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

“DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ESPALHAMENTO
RAMAN NOS CRISTAIS DE $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$ ”

Ricardo Jorge Cruz Lima

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

Orientador: Dr. José Marcos Sasaki

Auxílios provenientes do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de estudos e Projetos (FINEP), Fundação Cearense de Amparo a Pesquisa do Ceará (FUNCAP)

Março - 1999

Índice

Capítulo 1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Os cristais de RbLiSO_4 (RLS) e CsLiSO_4 (CLS)	1
1.2	O cristal misto de $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$	5
1.3	O presente trabalho	7
1.4	Objetivos	8
Capítulo 2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	10
2.1	Difração de raios-X	10
2.1.1	Produção de raios-x	10
2.1.2	Equação de Thomson	13
2.1.3	Fator de espalhamento atômico	15
2.1.4	Espalhamento de raios-x por agregados atômicos	19
2.1.5	Espalhamento de raios-x por cristais	20
2.1.6	Intensidade integrada	24
2.1.7	Difração por agregados policristalinos	28
2.2	Espalhamento Raman	32
2.2.1	Introdução	32
2.2.2	Teoria de grupos	33
2.2.3	Teoria clássica do espalhamento Raman	35

Capítulo 3.	O MÉTODO DE RIETVELD DE REFINAMENTO DE ESTRUTURA.	39
Capítulo 4.	EXPERIMENTAL	45
4.1	Amostras de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$	45
4.2	Preparação das amostras	47
4.3	Equipamentos	48
4.3.1	Difratômetro de raios-x	49
4.3.2	Alinhamento do goniômetro e do monocromador	49
4.3.3	Microscopia Raman	51
4.4	Condições experimentais das medidas de difração de raios-X e espalhamento Raman	53
Capítulo 5.	RESULTADOS DAS FASES MONOCLÍNICA E ORTORRÔMBICA	54
5.1	Difração de raios-X	54
5.1.1	Fase monoclinica ($0 \leq x \leq 0,40$)	54
5.1.2	Fase ortorrômbica ($0,70 \leq x \leq 1,00$)	57
5.2	Espalhamento Raman	72
5.2.1	Fase monoclinica ($0 \leq x \leq 0,40$)	72
5.2.1.1	Análise do grupo fator para o RLS	72
5.2.1.2	Espectros Raman	87
5.2.2	Fase ortorrômbica ($x = 0,75$ e $1,00$)	97
5.2.2.1	Análise do grupo fator para o CLS	98

5.2.2.2	Espectros Raman	103
Capítulo 6.	RESULTADOS DA FASE INTERMEDIÁRIA	110
6.1	Difração de Raios-X	110
6.2	Espalhamento Raman	127
6.3	Transição de fase à baixa temperatura	131
6.4	Grupo espacial	137
Capítulo 7.	CONCLUSÕES	166
Apêndice A.	MÉTODO DE MÍNIMOS-QUADRADO	170
Apêndice B.	TABELA DAS REFLEXÕES PERMITIDAS PARA OS GRUPOS ESPACIAIS: $C_2^1(P121)$, $C_5^1(P1M1)$, $C_{2V}^4(PMA2)$, $C_{2V}^1(PMM2)$ E $D_2^1(P222)$	175
	Bibliografia	177

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os estudantes e professores do curso de Física da Universidade Federal do Pará (UFPA).

AGRADECIMENTOS

Ao professor *José Marcos Sasaki* pela orientação deste trabalho.

Ao professor *Paulo de Târso Cavalcante Freire*, pelas sugestões e discussões sobre este trabalho.

Ao professor *Josué Mendes-Filho*, pela atenção em horas precisas.

Ao professor *Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira* (UFPA), pela colaboração e incentivo a minha carreira acadêmica.

Ao professor *Alejandro Ayala e Ilde Guedes*, pelas valiosas discussões no decorrer desse trabalho.

Aos professores *Cleuton Freire e José de Arimatea Freitas e Silva*, pelas sugestões apresentadas.

Ao professor *Antônio Carlos Hernandes* (UFSC), pela cooperação no fornecimento de parte dos reagentes.

Ao professor *Francisco Erivan de Abreu Melo*, pela colaboração na realização deste trabalho.

À comissão de Pós-graduação na pessoa do professor *Gil de Aquino Farias*.

Aos colegas do apoio técnico da oficina mecânica: *Sales, Ronaldo e Mazinho*.

À todas as pessoas, que direta ou indiretamente, contribuíram para elaboração deste trabalho.

Este trabalho foi realizado nos Laboratórios de Raios-x, Espalhamento de Luz e Crescimento de Cristais do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) com o apoio do CNPq, FUNCAP, FINEP e FCPC-UFC.

ABSTRACT

In this work, we did a study of mixed crystal of $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$, using the x-ray diffraction and Raman spectroscopy techniques at room temperature, within the interval of $0 \leq x \leq 1,0$. We observed by x-ray diffraction 3 distinct crystal symmetries : monoclinic ($0 \leq x \leq 0,4$), orthorhombic ($0,70 \leq x \leq 1,00$) and a new intermediate symmetry ($0,5 \leq x \leq 0,6$). We studied the lattice parameter as a function of the concentration in the monoclinic and orthorhombic symmetry by means of x-ray powder diffraction using the Rietveld method [1]. Our experimental results were compared with those obtained by Katkanant [2] using simulation of lattice dynamics and molecular dynamics theories. The identification of frequencies and classification of normal modes of active vibration were done by Raman spectroscopy for monoclinic and orthorhombic symmetry. We analyze the influence of substitution $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$ in the monoclinic structure and $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ in the orthorhombic structure by dynamics of SO_4^{2-} , responsible by mechanism of phase transition as a function of temperature. In the intermediate symmetry, our results reject the Pietrasko's propose of monoclinic structure belonging to the $P2_1 (C_{2h}^2)$ space group, which correspond to the RbLiSO_4 between 455-475K [3]. A set of possible space groups were obtained as strongest candidates to this structure based on the analysis of group theory of Raman measurements using several polarizations and by extinction of observed reflection took from x-ray powder diffraction. The lattice parameters were obtained by x-ray diffraction using different programs: ITO [4] and DICVOL91 [5] [6]. Also, we observed a phase transition of this new crystal at low temperature between 102,5 - 290K using the x-ray low temperature camera.

Resumo

Neste trabalho fizemos um estudo do cristal misto $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$, através de medidas de difração de raios-x e espalhamento Raman à temperatura ambiente, dentro do intervalo $0 \leq x \leq 1,00$. Foram observadas três fases distintas: monoclinica ($0 \leq x \leq 0,40$), ortorrômbica ($0,60 < x \leq 1,00$) e uma nova fase intermediária ($0,50 \leq x \leq 0,60$). Estudamos a dependência dos parâmetros de rede em função da concentração nas fases monoclinica ($0 \leq x \leq 0,40$) e ortorrômbica ($0,60 < x \leq 1,00$) através do refinamento do padrão de difração de pó pelo método de Rietveld [1]. Fizemos uma comparação de nossos resultados experimentais com aqueles obtidos teoricamente por Katkanant [2] através de simulações de dinâmica de rede e dinâmica molecular. Fizemos uma identificação das frequências e uma classificação dos tipos de modos normais de vibração ativos no Raman nas fases ortorrômbica e monoclinica. Analisamos a influência da substituição $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$ e $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ nas fases monoclinica e ortorrômbica, respectivamente, na dinâmica dos íons SO_4^{2-} , responsáveis pelos mecanismos de transição de fase, dessas estruturas, com a temperatura. Na fase intermediária nossos resultados rejeitaram a proposta feita por Pietraszko [3] de uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial $P 2_1/c (C_{2h}^5)$, mesmo grupo do cristal puro de RbLiSO_4 entre 458 a 475 K [3]. Na determinação dos parâmetros de rede por difração de raios-x utilizamos dois programas independentes o *ITQ* [4] e o *DICVOL91* [5] [6]. Fizemos uma proposta dos grupos espaciais possíveis para esta fase baseados na análise de teoria de grupos dos espectros Raman em várias polarizações e pelas extinções das reflexões observadas pela difração de raios-x. Investigamos também, por difração de raios-x, esta nova fase no regime de baixa temperatura, entre 102,5 à 290 K, e observamos pelo menos uma transição de fase.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Os cristais de RbLiSO_4 (RLS) e CsLiSO_4 (CLS)

De acordo com Kruglik et al. [7] o cristal de RbLiSO_4 (RLS), à temperatura ambiente, cristaliza-se em uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial $P112_1/n$ (C_{2h}^5) com quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$), tendo os seguintes parâmetros de rede $a = 9,118 \text{ \AA}$; $b = 5,294 \text{ \AA}$; $c = 8,738 \text{ \AA}$ e $\beta = 89,5^\circ$ (volume da célula unitária = $421,8 \text{ \AA}^3$). Nessa estrutura os íons Rb^+ , Li^+ e SO_4^{-2} ocupam sítios do tipo $|eC_1(4)|$ com as seguintes posições equivalentes:

$$x, y, z; 1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 - z; -x, -y, -z; 1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 - z.$$

Esse cristal apresenta uma série de cinco transições de fase a alta temperatura [8] [9], onde acima de $474,5 \text{ K}$ sua estrutura é ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $\text{Pm}cn$ (D_{2h}^{16}).

Também de acordo com Kruglik *et al.* [10], o cristal de CsLiSO_4 (CLS), à temperatura ambiente, cristaliza-se em uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $\text{P}cmm$ (D_{2h}^{16}) com quatro fórmulas por célula unitária e com os seguintes parâmetros de rede: $a = 9,456 \text{ \AA}$; $b = 5,456 \text{ \AA}$; $c = 8,820 \text{ \AA}$ (volume da célula unitária = $455,0 \text{ \AA}^3$). Nessa estrutura os íons Cs^+ , Li^+ e SO_4^{-2} ocupam sítios do tipo $|cC_s^{xz}(4)|$ com quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$) com posições equivalentes:

RbLiSO ₄	x	y	z
Rb	0,2772	0,7356	0,004
Li	0,411	0,257	0,324
	0,0778	0,2535	0,2063
O(1)	0,0915	0,245	0,0406
O(2)	0,0478	-0,002	0,2667
O(3)	0,2135	0,35	0,2739
O(4)	-0,0449	0,42	0,2469

Tabela 1.1. Posições atômicas no RLS à temperatura ambiente

$$x, y, z; 1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z; -x, 1/2 + -y, -z; 1/2 + x, -y, 1/2 - z.$$

Esse cristal apresenta uma transição de fase a 202 K, passando à fase P112₁/n (mo noclínica)[11] .

O s cristais de CLS e RLS são, à temperatura ambiente, paraelásticos. Abaixo de 202 K o CLS sofre uma transição ferroelástica[12] . O RLS é ferroelástico entre 458 e 475 K, e ferroelétrico entre 439 e 458 K.[13] .

As posições atômicas de todos os átomos nos cristais de RLS e CLS, são mostradas nas tabelas (1.1) e (1.2), e suas estruturas cristalinas, vistas no plano-ab, são mostradas na figura (1.1). Os íons SO₄⁻² são representados pelos tetraedros menores e as ligações Li-O são representadas pelos tetraedros maiores. Os átomos de oxigênio dos vértices dos tetraedros de Li-O, participam dos tetraedros formados pelos SO₄⁻² e vice-versa. O RLS acima de 475,5 K[8] [9] apresenta a mesma simetria do CLS, e o CLS apresenta a mesma simetria do RLS abaixo de 202 K[11] . Essas mudanças estruturais entre os cristais de RLS e o CLS são motivadas pela rotação de 14° que ocorre no tetraedro SO₄⁻², em torno do eixo-c[14] . Na tabela (1.3), mostramos os raios iônicos de cada elemento constituinte desses cristais.

CsLiSO ₄	x	y	z
Cs	0,2843	3/4	0.9985
Li	0,0831	1/4	0.204
S	0,094	1/4	0.0412
O(1)	0,0101	0,0325	0,2609
O(2)	0,226	1/4	0,2632
O(3)	0,416	1/4	0,331

Tabela 1.2. Posições atômicas no CLS à temperatura ambiente.

íon	Raio iônico(Å)
Cs ⁺¹	1,67
Rb ⁺¹	1,47
Li ⁺¹	0,68
S ⁺⁶	0,30
O ⁻²	1,32

Tabela 1.3. Raios Iônicos.

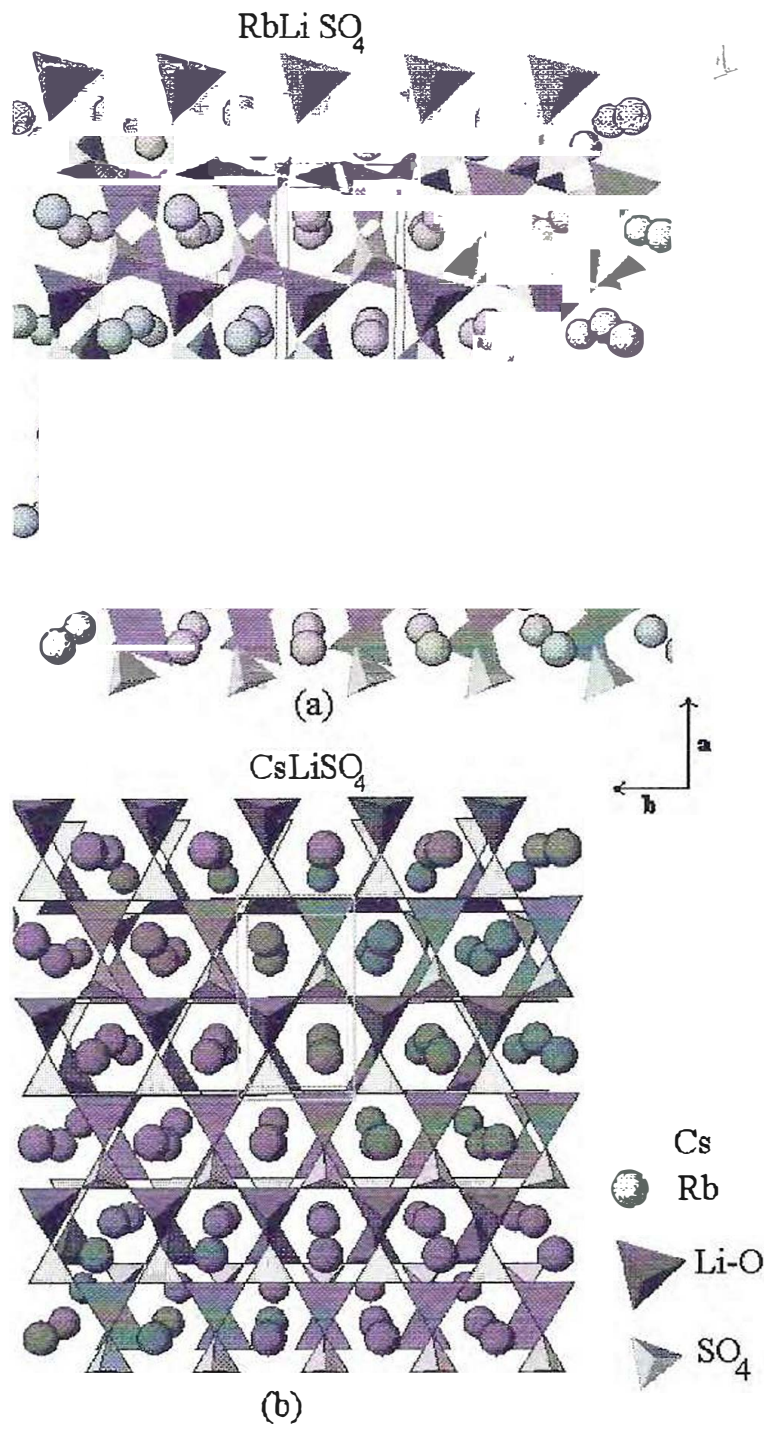


Figura 1.1- Estrutura do cristal de RLS, (a), e do cristal CLS, (b), vistos no plano ab.

x = 0	Pcmn	←477	Incom	←475	P112 ₁ /c	←458	Incom	←438	P112 ₁ /n
x = 0,25	Pcmn	←453	P112 ₁ /c	←388	?	←377	P112 ₁ /n		
x = 0,50	Pcmn	←343	P112 ₁ /c	←235					
x = 0,75	Pcmn	←255	P112 ₁ /c						
x = 1,00	Pcmn	←203	P112 ₁ /n						

Tabela 1.4. Resultados obtidos por Pietraszko nos cristais de Cs_xRb_{1-x}LiSO₄

1.2 O cristal misto de Cs_xRb_{1-x}LiSO₄

Os primeiros estudos no cristal misto Cs_x Rb_{1-x} LiSO₄ foram de transições de fase realizadas em função da temperatura, através da difração de raios-x, por Pietraszko [3] e Hasebe e Asahi [15]. Pietraszko estudou a estrutura desse material para altas concentrações de Cs (x = 0,25; 0,5 e 0,75) no intervalo de 140 a 600 K, e observou que o aumento da concentração de Cs provoca um decréscimo significativo nas temperaturas de transição do RLS assim como inibições de certas fases restando somente uma transição estrutural (255 K) para x = 0,75 onde à temperatura ambiente já apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pcmn (D_{2h}¹⁶). Para concentrações acima de x = 0,40 observou o aparecimento de uma fase monoclinica intermediária no regime de baixa temperatura com mesmo grupo espacial, P112₁/c (C_{2h}⁵), do RLS entre 458 a 475 K. Os grupos espaciais, determinados por Pietraszko, para cada concentração em função da temperatura (K) são mostrados na tabela (1.4).

Hasebe e Asahi[15] estudaram a influência de pequenas concentrações de Cs, x = 0,014; 0,023; 0,060; 0,074 e 0,087, determinadas através de absorção atômica, nas transições de fase do RLS no intervalo de temperatura entre 108 a 523 K. Eles observaram que mesmo um pequeno aumento da concentração de Cs provoca um decréscimo

nas temperaturas de transição da fase, além de observarem que para $x = 0,05$ já ocorre inibições de algumas transições.

O efeito de uma baixa concentração de Cs ($x = 0,087$) na barreira de potencial de orientação do íon SO_4^{-2} no cristal misto foi investigado por Hasebe e Asahi [15]. Usando dados obtidos a partir de difração de raios-x de monocristais. Após o refinamento de estrutura, estimaram a forma do duplo-poço de potencial relativo a rotação do SO_4^{-2} no cristal puro de RLS à 493 K e do cristal dopado $\text{Cs}_{0,087}\text{Rb}_{0,193}\text{LiSO}_4$ à 502 K. Observaram que o efeito dessa pequena concentração de impureza é responsável por uma grande variação da barreira de potencial, passando de $1,27 \times 10^{-13}$ erg no RLS para $0,606 \times 10^{-13}$ erg no cristal dopado. Resultados semelhantes foram obtidos por Katkanant[2], mostrando através de simulações de dinâmica molecular, que as substituições $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$ aumentam o grau de rotação do sulfato, levando este autor a propor que os desvios nas ligações S-O são os melhores indicadores de transições estruturais relacionadas com a temperatura.

Katkanant[2], através de simulações de dinâmica de rede e dinâmica molecular, observou que os parâmetros de rede aumentam em todas as três direções quando se aumenta a concentração de Cs na estrutura monoclinica do RLS. A substituição de um átomo de Rb por um de Cs na célula unitária, ou seja uma concentração de 25% de Cs no cristal, introduziu potenciais adicionais e provocou uma *relaxação estática* devido a falta de simetria no cristal. Entretanto, pelos seus cálculos a estrutura relaxada do cristal misto ainda apresentava a mesma estrutura do RLS ($\text{P}112_1/n$) com uma concentração de até 75% de Cs ($x = 0,75$).

Mel'nikova et al. [16] estudaram o efeito da substituição $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ nas propriedades de simetria do material através de polarização ótica, microcalorimetria e birrefringência com várias substituições fracionais de Cs (determinados quantitativamente). Estes estudos levaram a obtenção dos diagramas de fase do cristal misto de $\text{Cs}_x \text{Rb}_{1-x} \text{LiSO}_4$. Observaram que a fase monoclinica à baixa temperatura ($\text{P112}_1/\text{n}$) do RLS e do CLS é rapidamente suprimida quando pequenas quantidades de Rb e Cs são introduzidas. Em outro trabalho Mel'nikova et al. [17] estudam a simetria das fases por meio de difração de raios-x e birrefringência. A investigação por difração de raios-x em monocristais à temperatura ambiente para $x = 0,20$ e $0,40$ levou-os a determinar a presença de reflexões superestruturais causadas pelo dobramento dos parâmetros de rede classificando-os como pertencentes ao grupo espacial $\text{P112}_1/\text{c11}$.

1.3 O presente trabalho

O conteúdo deste trabalho pode ser resumido nos seguintes capítulos:

No capítulo 2, fazemos uma breve exposição de alguns fundamentos teóricos da difração de raios-x e da espectroscopia Raman.

No capítulo 3, apresentamos as bases do processo de refinamento de estrutura a partir de dados obtidos com a difratometria de raios-x em amostras policristalinas, onde utilizamos o método de Rietveld de refinamento de estrutura.

No capítulo 4, descrevemos a parte experimental: condições de crescimento e preparação das amostras, equipamentos utilizados nas medidas e seu alinhamento.

No capítulo 5 estudamos o efeito das substituições $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$ e $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ nas fases ortorrômbica e monoclinica, respectivamente. Analisamos nossas medidas do padrão de pó com o programa DBWS-9411[18] que utiliza o método de Rietveld[1] de refinamento de estrutura, utilizando as estruturas propostas por Kruglik *et al.*[7] [10] para os cristais de RLS e CLS. A partir dos espectros Raman fizemos uma análise baseada na teoria de grupo para os cristais de RLS e CLS com o objetivo de descrever a distribuição dos modos normais de vibração usando o método de correlação entre o grupo de simetria do íon isolado e o grupo de simetria do sítio ocupado pelo íon no grupo fator descrito por Rousseau *et al.*[19].

No capítulo 6, estudamos a fase intermediária, e determinamos os parâmetros estruturais e suas propriedades de simetria a partir da análise das reflexões observadas no padrão de difração e pelos modos de vibração observados nos espectros Raman. Mostramos que nossos resultados levam a rejeitar o grupo espacial $\text{P}112_1/c$ (C_{2h}^5), proposto por Pietraszko[3], como um possível grupo para esta fase. Nesse capítulo também mostramos os resultados obtidos na região de baixa temperatura, entre 102,5 e 290 K, onde determinamos pelo menos uma transição de fase nesse novo material.

No capítulo 7, fazemos um discussão geral de todos os resultados obtidos e propomos uma série de estudos futuros nesses materiais.

1.4 Objetivos

Neste trabalho faremos um estudo do cristal misto de $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$, através das técnicas de difração de pó de raios-x e espalhamento Raman polarizado, à temperatura

ambiente, em função da concentração, no intervalo de $0 \leq x \leq 1,00$. Observamos três fases distintas: monoclinica ($0 \leq x \leq 0,40$), ortorrômbica ($0,70 \leq x \leq 1,00$) e uma fase intermediária ($0,5 \leq x \leq 0,60$).

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Difração de raios-X

2.1.1 Produção de raios-x

Os raios-x utilizados para difração são produzidos, em de um tubo, pela colisões de elétrons de alta velocidade num alvo metálico. Os tubos convencionais de raios-x utilizados para este fim devem conter essencialmente: dois eletrodos, um ânodo (alvo metálico) e um cátodo (fonte de elétrons, que geralmente é um filamento de tungstênio) e uma alta voltagem de aceleração que pode variar de 30 a 50 kV ou até mais. O alvo metálico deve ser continuamente resfriado para evitar sua fusão, pois a maior parte da energia cinética dos elétrons é convertida em calor logo após atingir o alvo. Os chamados tubos selados de raios-x são mostrados esquematicamente na figura (2.1). Consistem de uma cúpula de vidro evacuada, que funciona como um isolante entre a peça de cobre refrigerada (ânodo), que contém o alvo metálico, e o filamento de tungstênio (cátodo). Um cabo do transformador de alta voltagem é ligado ao filamento, e o alvo é aterrado pelo tubo de refrigeração, criando assim uma diferença de potencial responsável pela aceleração dos elétrons. O filamento é aquecido por uma corrente elétrica, emitindo elétrons que são rapidamente atraídos pelo alvo pela diferença de potencial en-

tre o cátodo e o ânodo. Nos arredores do tubo temos um pequeno copo de metal mantido no mesmo potencial do filamento: portanto os elétrons são rapidamente repelidos dessa região em direção ao alvo. Os raios-x emitidos nesse processo saem do tubo através de duas ou mais janelas de berílio, material que é transparente aos raios-x.

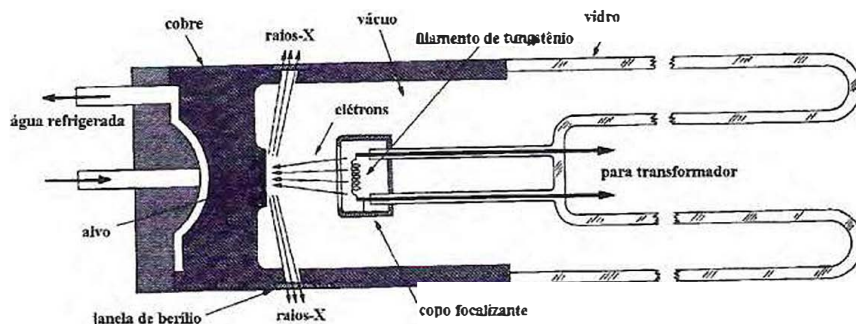


Figura 2.1- Tubo selado de raios-x.

Quando a energia do elétron que chega ao alvo é suficiente para arrancar um elétron da camada mais interna, outro elétron de um nível superior de energia pode ocupar seu lugar. Como a energia envolvida nesta transição é da ordem de 10^4 eV, a energia emitida pelo elétron está na região do espectro denominado de raios-x, com comprimento de onda da ordem de ângstrom (10^{-10} m).

A emissão de raios - x só é possível porque se produziu um “vazio” em uma camada interna, já que o Princípio da Exclusão de Pauli[20] proíbe uma transição de um nível de maior energia para um de menor energia completamente ocupado. Por exemplo, suponhamos que um elétron da camada K seja ejetado, outro elétron de uma camada externa

de um nível de energia superior, poderá ocupar a camada K procedente das camadas L, M, N, e etc., produzindo uma série de linhas de raios-x designadas por $K\alpha$, $K\beta$, $K\gamma$, ... respectivamente, que são denominados de espectros característicos. Se o elétron que ocupar a camada K procedendo da camada L, que consiste de três níveis de energia I, II e III; de acordo com regras de seleção para as transições atômicas[20] só poderá ser um elétron do nível II ou III produzindo as linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. Este processo é mostrado esquematicamente na figura (2.2). Como é mais provável que ocorra transição de um elétron da camada L, a radiação mais intensa emitida pelo alvo ao ser bombardeado será das linhas $K\alpha$.

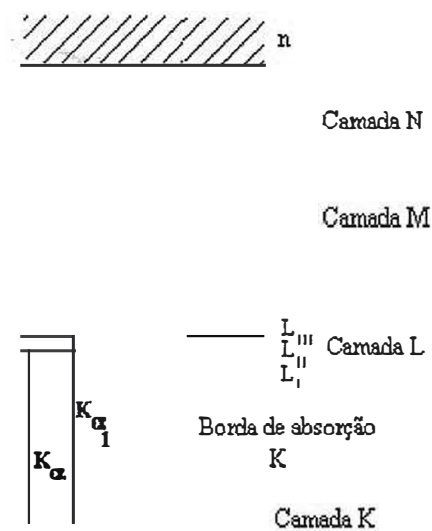


Figura 2.2- Transição eletrônica.

Além da radiação característica são produzidos também raios-x provenientes da rápida desaceleração dos elétrons ao aproximarem-se dos núcleos atômicos do alvo,

a radiação produzida nesse processo é denominada de *bremsstrahlung* (freamento) ou radiação branca e tem intensidade menor que a radiação característica.

2.1.2 Equação de Thomson

Um elétron livre pode interagir com raios-x adquirindo aceleração. Pode-se demonstrar, de acordo com a Eletrodinâmica Clássica[20], que uma carga em movimento acelerado irradia energia eletromagnética. Logo, o elétron torna-se uma fonte de raios - X com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente irradiando em todas as direções, processo denominado *espalhamento coerente*.

Considere um feixe de raios - X não polarizado propagando-se ao longo da direção y, como mostra a figura (2.3). O campo elétrico resultante alcança o ponto P a uma

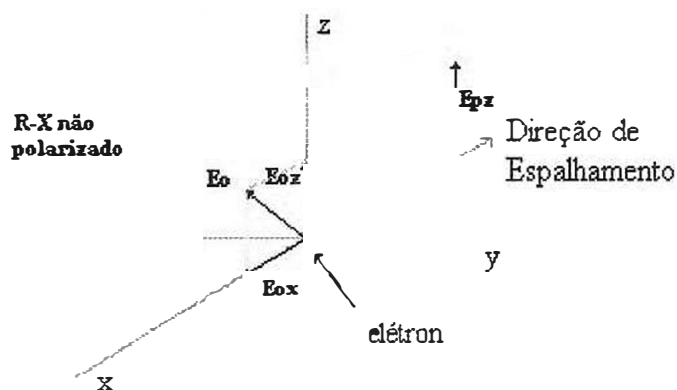


Figura 2.3- Espalhamento Clássico de raio-x por um elétron livre.

distância r da origem, no plano yz, após um tempo $\frac{r}{c}$, onde c é a velocidade da luz, tendo componentes, de acordo com às equações de Maxwell

$$\begin{aligned} & \frac{a_x e}{rc^2} = \frac{E_{0x} e^2}{rmc^2}, \\ - \frac{a_z e}{rc^2} \cos \phi &= \frac{E_{0z} e^2}{rmc^2} \cos \phi, \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde a_x , a_z e E_{0x} , E_{0z} são, respectivamente, as componentes da aceleração e do campo ao longo dos eixos ox e oz , m é a massa do elétron e ϕ é o ângulo de espalhamento.

Como o raio incidente não é polarizado, a magnitude média do campo em todas as direções é a mesma e a amplitude do campo é constante $\frac{E_0^2}{2} = E_{0x}^2 = E_{0y}^2$. Como a intensidade para qualquer campo é dada por $I = \frac{c}{4\pi} E^2$, a intensidade em P é expressa como

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right), \quad (2.2)$$

conhecida como *Equação de Thomson*. O termo entre parênteses é chamado *fator de polarização*, pois está relacionado com a mudança da magnitude do campo no plano contendo o ângulo de espalhamento ϕ . Pode-se notar que a equação de Thomson prevê uma distribuição de intensidades que tem simetria rotacional sobre a direção do raio incidente, e simetria de reflexão sobre um plano perpendicular à esta direção.

Outro tipo de espalhamento por elétron livre é o *Espalhamento Compton*: um fóton interage com um elétron resultando em um fóton espalhado, em um ângulo ϕ , de comprimento de onda diferente do inicial, processo denominado *espalhamento incoerente*, descrito pela equação de Compton:

$$\Delta\lambda = 0.0243(1 - \cos\phi), \quad (2.3)$$

onde $\Delta\lambda$ é a variação do comprimento de onda nesse processo.

2.1.3 Fator de espalhamento atômico

Quando um feixe de raios - x monocromático incide em um átomo, dois processos de espalhamento ocorrem. Os elétrons oscilam tornando-se fonte de radiação de mesmo comprimento de onda da radiação incidente (espalhamento coerente) e são ejetados de suas órbitas (fotoelétrons) espalhando radiação com comprimento de onda diferente da radiação incidente (efeito Compton), cujo incremento depende do ângulo de espalhamento. Essa emissão de elétrons é acompanhada pela emissão de radiação fluorescente¹. Ambos ocorrem simultaneamente e em todas as direções[21]. Se o átomo é parte integrante de um grande número de átomos arranjados no espaço de maneira regular (cristais), o espalhamento coerente é reforçado em certas direções e cancelado em outras, produzindo raios difratados ao contrário das radiações produzidas por outros processos.

Definimos *Fator de Espalhamento Atômico* de um átomo como:

(2.4)

onde E_a é a amplitude da onda espalhada pelo átomo e E_e é a amplitude da onda espalhada por um elétron isolado. Quando as ondas espalhadas pelos elétrons estão em fase entre si teremos um valor máximo $f_{max} = Z$, onde Z é o número atômico do átomo.

A dependência do fator de espalhamento atômico com o ângulo de espalhamento, $\phi = 2\theta$, pode ser calculada supondo que o átomo é constituído por uma distribuição

¹ Quando o fóton é absorvido pelo átomo, um elétron pode ser ejetado de uma ou outra camada interna e então, dependendo da natureza do átomo, emitir sua própria radiação (fluorescente) característica, que tem energia menor que o fóton da radiação incidente, e pode ser responsável pela ejeção de outros elétrons do mesmo átomo processo denominado *efeito Auger*, sendo a energia liberada por essa segunda ionização insuficiente para continuar o processo.

esféricamente simétrica de cargas, $\rho(r)$. Pode-se demonstrar [20] que essa dependência é dada por

$$f(\theta) = \frac{4\pi}{e} \int_0^\infty r^2 \rho(r) \frac{\text{sen}kr}{kr} dr, \quad (2.5)$$

onde

$$k = \frac{4\pi \text{sen}\theta}{\lambda};$$

A expressão obtida é correta quando a distribuição de cargas for esféricamente simétrica. Para calcular o fator de espalhamento devemos interpretar a densidade de carga $\rho(r)$ como densidade de probabilidade dos elétrons.

Quando o átomo tem mais que um elétron, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente, e métodos aproximativos são, portanto, utilizados. Os métodos aplicados nos cálculos dos fatores de espalhamento atômico dos átomos, descritos no volume 3 da *International tables for x-ray crystallography* [22], foram os seguintes[20]: (i) usando soluções aproximadas da equação de Schrödinger e assumindo que o potencial é esféricamente simétrico é uma boa aproximação para átomos hidrogenóides; (ii) usando a estatística de Fermi - Dirac, onde os elétrons do átomo são tratados como um gás de elétrons, obtendo-se a densidade de carga através da equação de Poisson. Este método, por sua vez, é uma boa aproximação boa para átomos pesados com muitos elétrons.

A intensidade do espalhamento atômico pode ser expressa em termos do fator de espalhamento atômico como

$$I_a = \frac{c}{4\pi} E_a^2 = \frac{c}{4\pi} (fE_e)^2 = f^2 I_e, \quad (2.6)$$

onde I_e é obtida pela equação de Thomson (2.2).

Na discussão acima nós assumimos que os elétrons estão relativamente livres espalhando raios - x de acordo com a equação de Thomson. Os elétrons estão ligados ao núcleo por forças que dependem do número atômico e do estado quântico do elétron. A suposição de que a força exercida pelo campo eletromagnético externo é muito maior que esta força de ligação é justificável. Entretanto, quando a frequência da radiação incidente se aproxima de uma das frequências naturais do átomo (energias dos elétrons em suas respectivas camadas) esta suposição não é mais válida, pois ocorrerá ressonância com a frequência de vibração dos elétrons no átomo. Essa interação resulta numa acentuada modificação da fase e da amplitude da radiação espalhada pelo átomo, processo denominado *dispersão anômala*. Para este caso podemos expressar o fator de espalhamento atômico como uma grandeza complexa,

$$f = f_0 + f' + if'', \quad (2.7)$$

onde f_0 é o fator de espalhamento normal, f' e f'' são termos de correção que dependem do comprimento de onda da radiação mas podem ser considerados como independentes de θ , porque são os elétrons da camada K (esfericamente simétrica) que mais influenciam nesse processo. Como f_0 diminui com o aumento do ângulo θ , os termos de correção são relativamente grandes para altos ângulos de espalhamento.

O fenômeno da dispersão anômala permite em certas circunstâncias detectar a superestrutura (ordenação dos átomos) em materiais com átomos cujos números atômicos sejam semelhante, pois basta usarmos um comprimento de onda que seja próximo a borda de absorção (comprimento de onda da energia de ionização de um elétron em uma certa camada) da camada de um dos átomos onde se encontra o elétron. Por exemplo, para o material CuZn, onde as bordas de absorção do cobre e do zinco são 1,38 e 1,28 Å respectivamente, os átomos de Cu dispersarão anormalmente a radiação $ZnK\alpha$ (1,43 Å), sendo portanto a radiação indicada para determinar a superestrutura desse material.

Efeitos térmicos também influenciam no fator de espalhamento atômico. Para descrever esse efeito causado pelo movimento térmico dos átomos é necessário primeiramente definir um parâmetro B , que está relacionado com a amplitude vibracional do átomo, denominado fator de temperatura de Debye-Waller. Este fator está diretamente relacionado com o quadrado da amplitude média de vibração do átomo. A direção da vibração atômica depende da temperatura, da massa do átomo, e da direção e intensidade das forças devido a sua localização. O fator de espalhamento atômico pode então ser escrito como:

$$f = f_0 \exp \left[- \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \quad (2.8)$$

assim sendo, o movimento térmico vibracional tem como efeito reduzir o espalhamento atômico.

2.1.4 Espalhamento de raios-x por agregados atômicos

O problema geral do espalhamento de raios-x consiste na determinação da intensidade da radiação espalhada em uma certa direção. Vamos considerar primeiramente que a radiação é monocromática com comprimento de onda onde o fator de espalhamento atômico seja real, sendo espalhada em uma direção que denotaremos pelo vetor \vec{S} , que forma um ângulo 2θ com a direção do raio incidente, denotado pelo vetor \vec{S}_0 . Vamos tomar como exemplo um gás monoatômico, em um instante particular, conforme mostra a figura (2.4).

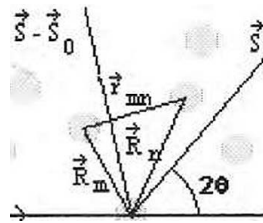


Figura 2.4- Espalhamento por agregados atômicos

Considerando que em um instante qualquer os átomos estão localizados nas posições definidas pelos raios vetores $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_n$, a diferença de fase entre os raios espalhados pelo m -ésimo átomo, localizado em \vec{R}_m , e o átomo localizado na origem é $\exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_m\right]$. Portanto, a intensidade total espalhada por todos os átomos com relação ao átomo localizado na origem será,

$$I_e \sum_m f_m \exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_m\right],$$

onde I_e é dado pela equação (2.2). Para obtermos a completa formulação dos efeitos de interferência devemos considerar o fato de que qualquer átomo pode ser tomado como origem, portanto devemos repetir o processo de soma para cada átomo no gás. Assim a intensidade espalhada pelo conjunto de átomos será dada por:

$$\begin{aligned}
 I &= I_e \sum f_m \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_m \right] \\
 &\times \sum f_n \exp \left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_n \right] \\
 &= I_e \sum_m \sum_n f_n f_m \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) \right]
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

A diferença entre os raios vetores na equação (2.9), é justamente a distância interatômica $\vec{R}_m^n = \vec{R}_m - \vec{R}_n$.

2.1.5 Espalhamento de raios-x por cristais

Cristais são um tipo particular de agregados atômicos que são constituídos por arranjos periódicos e tridimensionais de átomos. Para o cálculo da intensidade espalhada por um cristal é suficiente calcular a intensidade espalhada pela repetição periódica da *célula unitária*.

A posição de cada átomo em um cristal pode ser representada pelo vetor posição

$$\vec{R}_m^n = (m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}) + \vec{r}_n, \tag{2.10}$$

onde \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são vetores que definem a célula unitária. O termo entre parênteses localiza a origem da m -ésima célula unitária do cristal, logo m_1 , m_2 e m_3 são necessariamente inteiros, e o último termo da soma localiza o n -ésimo átomo nesta célula.

Substituindo este vetor na equação (2.9), a soma se estenderá sobre todos os átomos do cristal requerendo agora quatro somatórios, um sobre n (para todos os átomos de uma célula unitária) e outros três sobre m_1 , m_2 e m_3 (para todas as células unitárias) nas direções \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , respectivamente. Conseqüentemente, a expressão para a intensidade espalhada por um cristal pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 I &= I_e \sum_{n,m_1,m_2,m_3} f_n \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_{\vec{m}}^n \right] \\
 &\quad \times \sum_{n',m'_1,m'_2,m'_3} f_{n'} \exp \left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_{\vec{m}'}^{n'} \right] \\
 &= I_e \sum_{n,m_1,m_2,m_3} \sum_{n',m'_1,m'_2,m'_3} f_n f_{n'} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{R}_{\vec{m}}^n - \vec{R}_{\vec{m}'}^{n'}) \right],
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

para o caso geral. Quando o fator de espalhamento atômico f_n é complexo², $f_{n'}$ será o complexo conjugado.

Na equação (2.11), podemos definir o termo

$$F \equiv \sum_{n=1}^N f_n \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_n \right], \tag{2.12}$$

que é denominado *fator de estrutura* do cristal, onde N é o número total de átomo na célula unitária, e seu módulo representa fisicamente a amplitude da onda espalhada

²A parte imaginária do fator de espalhamento atômico é relevante quando o comprimento de onda da radiação é semelhante ao da borda de absorção do átomo.

pela célula unitária. Substituindo (2.12) em (2.11) e separando os termos, podemos reescrever como

$$I = |F|^2 I_e \sum_{n,m_1,m_2,m_3} \sum_{n',m'_1,m'_2,m'_3} \left[\exp \frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot [(m_1 - m'_1) \vec{a} + (m_2 - m'_2) \vec{b} + (m_3 - m'_3) \vec{c}] \right]. \quad (2.13)$$

Os somatórios na equação (2.13) são produtos de séries geométricas da forma $\sum_{m=0}^{M-1} \exp(im)$, assim é possível reescrever esta equação na forma

$$I = |F|^2 I_e \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_1 \vec{a} \right] \text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_2 \vec{b} \right]}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{a} \right] \text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{b} \right]} \times \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_3 \vec{c} \right]}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{c} \right]} \quad (2.14)$$

onde M_1 , M_2 e M_3 são os números totais de células unitárias ao longo das direções definidas pelos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , respectivamente. Logo, o número total de células unitárias contidas no cristal será $M=M_1 \cdot M_2 \cdot M_3$.

Os três quocientes da equação (2.14) são da forma $\left(\frac{\text{sen}^2 Mx}{\text{sen}^2 x} \right)$, esta função é virtualmente zero em toda parte, exceto nos pontos onde $x = q\pi$ (q é um inteiro incluindo zero) onde apresenta um valor máximo M^2 . Assim a equação (2.14), para a intensidade espalhada pelo cristal, será nula exceto quando os três quocientes assumirem seus valores máximos simultaneamente, isto é, quando as equações

$$\begin{aligned} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{a} &= h\lambda; \\ (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{b} &= k\lambda; \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{c} = l\lambda,$$

forem satisfeitas simultaneamente, onde h , k e l são inteiros, incluindo zero. Estas equações são denominadas *equações de Laue* e os três inteiros h , k e l , identificados como *índices de Miller*, que definem uma família de planos cristalinos paralelos. Podemos expressar essas condições de uma forma compacta usando a definição de vetor no espaço recíproco $\vec{\sigma}_{hkl}$,

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) = \lambda \vec{\sigma}_{hkl} = \lambda(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*),$$

de onde \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* são vetores no espaço recíproco. Usando as relações

$$|\vec{S} - \vec{S}_0| = 2\text{sen}\theta_{hkl} \text{ e } |\vec{\sigma}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}},$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar, podemos assim obter a conhecida *lei de Bragg*

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} = \lambda. \quad (2.16)$$

Quando as equações (2.15) forem satisfeitas, a equação (2.14), para a intensidade, assumirá a forma,

$$I = I_e |F|^2 M^2. \quad (2.17)$$

A equação (2.12) pode ser reescrita quando as equações (2.15) forem satisfeitas, já que a posição de um átomo na célula unitária é dada pelo vetor $\vec{r}_n = x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c}$, então, podemos reescrever a expressão para o fator de estrutura como:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} f_n \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)], \quad (2.18)$$

onde cada parcela pode ser considerada como uma onda de amplitude f_n e fase $\varphi_n = 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$ e que expressa o comprimento do caminho para cada onda espalhada. Então, o fator de estrutura pode ser considerado como a onda resultante espalhada pelos N átomos da célula unitária. Conforme a equação (2.17), a intensidade dos raios - x difratados por um cristal é proporcional a $|F|^2 = FF^*$. Assim, experimentalmente, é possível determinar somente a amplitude do fator de estrutura e não a sua fase[20]. Este fato é chamado *problema da fase* da determinação da estrutura cristalina, pois a fase está diretamente relacionada com as posições atômicas na célula unitária. O problema principal na determinação de uma estrutura cristalina consiste basicamente em determinar as fases do fator de estrutura.

2.1.6 Intensidade integrada

Na dedução da intensidade espalhada por um cristal, equação (2.17), consideramos implicitamente que a radiação utilizada era perfeitamente monocromática, constituída por feixes paralelos e que o cristal era perfeito. Assim sendo, quando as condições de Laue são violadas a intensidade espalhada é aproximadamente nula. Em condições experimentais estas simplificações devem ser abandonadas, pois a intensidade espalhada por um cristal real ainda é apreciável para pequenos desvios das condições de Laue, isto é, a intensidade espalhada apresenta um caráter contínuo. Além do fato de não ser possível produzir radiação com feixes perfeitamente paralelos normalmente, cristais reais contêm imperfeições, que podem ser imaginadas como uma curvatura dos planos cristalinos que impedem que as condições de Laue sejam satisfeitas simultaneamente

para toda extensão do cristal[20] . Portanto, não podemos usar a equação (2.17) para determinar o módulo do fator de estrutura para uma dada reflexão.

Para superar essas dificuldades experimentais a orientação do cristal é continuamente variada enquanto a intensidade do raio difratado é medida durante este movimento. Assim obtemos a energia difratada pelo cristal durante esse intervalo de tempo, já que a intensidade é a medida da faixa de energia por unidade de área por unidade de tempo. Essa quantidade pode ser calculada integrando a intensidade difratada num intervalo de desvio do ângulo de Bragg. Por essa razão é denominada *intensidade integrada*.

Para medir a intensidade integrada de um cristal empregamos raios incidentes quase paralelos e que sejam convenientemente monocromatizados. O raio é interceptado por um conjunto de planos (hkl) formando um ângulo de Bragg (θ_{hkl}). O cristal em seguida é rotacionado com velocidade angular constante ϖ sobre um eixo que é paralelo aos planos de reflexão e perpendicular ao plano contendo o raio incidente e o raio difratado.

Os planos de reflexão do cristal são paralelos aos eixos cartesianos X e Y como mostrado na figura (2.5). A direção do raio difratado é denotada por s , e a do raio incidente por s_0 (ambos estão no plano XZ). A superfície onde se encontra o detector, plano $Z'Y'$, é normal ao vetor s , e se encontra a uma distância R da origem do cristal O . Assumimos que a direção do raio incidente durante o movimento, muda no plano XY por um ângulo α , para uma nova direção denotada por s'_0 . Devido ao não paralelismo dos raios incidentes e ao não paralelismo dos planos de reflexão, o raio difratado é

deslocado do plano XY para uma direção denotada pelo vetor s' . Este deslocamento pode ser descrito em termos de dois ângulos, β e γ , ao longo de duas direções ortogonais.

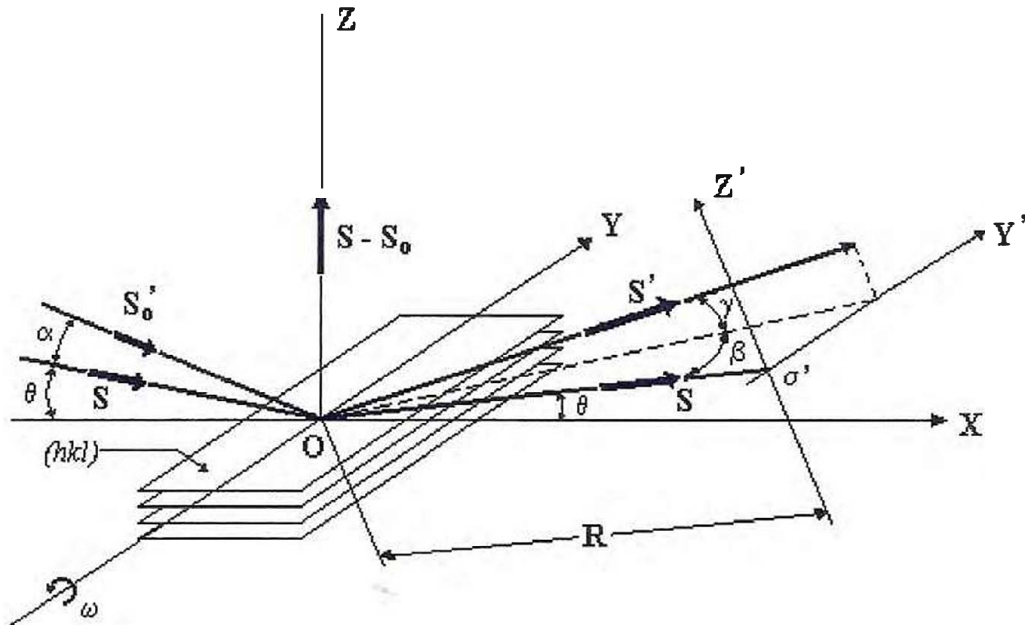


Figura 2.5- Difração por planos cristalinos

Conseqüentemente a intensidade integrada da difração pelo conjunto de planos (hkl) , será:

$$\tau_{hkl} = \int \int \int I \frac{d\alpha}{\omega} R^2 d\beta d\gamma, \quad (2.19)$$

onde I é a intensidade espalhada pelo cristal, equação (2.14), $\frac{d\alpha}{\omega}$ é o tempo onde a direção do raio incidente muda de α para $\alpha + d\alpha$ e $(R^2 d\beta d\gamma)$ é o elemento de área da superfície de detecção.

É possível mostrar, usando argumentos geométricos e a forma explícita da intensidade, equação (2.14), que a intensidade integrada, quando as três condições de Laue forem satisfeitas, pode ser escrita como[20]

$$\tau_{hkl} = \frac{I_e R^2 |F|^2 \lambda^3}{\varpi V^2 \text{sen}2\theta} \delta V; \quad (2.20)$$

$$\frac{I_0 e^4}{\varpi m^2 c^4} |F|^2 \frac{\lambda^3}{V^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \text{sen}2\theta} \right) \delta V, \quad (2.21)$$

onde V é o volume da célula unitária, $\delta V = VM$ é o elemento de volume do cristal que é irradiado e I_e é dado pela equação de Thomson (2.2).

Outra definição útil é a *potência refletida por elemento de volume irradiado* expressa como

$$Q_{hkl} \equiv \frac{e^4}{m^2 c^4} |F|^2 \left(\frac{\lambda^3}{V^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \text{sen}2\theta} \right). \quad (2.22)$$

A intensidade integrada é independente da forma do cristal, diferentemente da equação (2.17) para intensidade, desde que uma forma arbitrária do cristal pode ser considerada como constituída de elementos de volume irradiado, cada um tendo a forma de um paralelepípedo, e pode ser considerada como a soma das contribuições de cada boco individual. Já a potência refletida integrada não depende da velocidade angular (ϖ) do cristal e da intensidade do raio incidente.

No desenvolvimento acima desprezamos efeitos de absorção, assim as equações (2.19) e (2.20), são válidas somente quando a absorção é pequena e pode ser desprezada, condição que raramente é satisfeita por um cristal real. Uma maneira de minimizar os efeitos de absorção é reduzir o tamanho do cristal, porém tendo a desvantagem de não ser

possível estimar qual a porção do raio incidente que é realmente difratada pelo cristal. Esta limitação pode ser superada considerando um agregado policristalino constituído por um grande número de minúsculos cristais, isto é, um *cristal em pó*.

2.1.7 Difração por agregados policristalinos

É possível simular o efeito de rotação de um cristal através de uma coleção de minúsculos cristais aleatoriamente orientados. Supõe-se que existe um total de N minúsculos cristais aleatoriamente orientados em cada elemento de volume δV , e que este total de cristais ainda é suficientemente pequeno para que efeitos de absorção sejam desprezados. Para calcular a potência refletida integrada para um agregado policristalino, consideramos que o conjunto de planos de reflexão (hkl) são considerados como pontos e representados pelo vetor da rede recíproca $\vec{\sigma}_{hkl}$, de uma esfera denominada esfera da rede recíproca. Todos os vetores $\vec{\sigma}_{hkl}$ que formam um ângulo de $\frac{\pi}{2} - \theta_{hkl}$ com a direção do raio incidente, satisfazem a condição de difração da equação (2.15). O conjunto de vetores $\vec{\sigma}_{hkl}$ que satisfaz essa condição define um círculo que é formado pela interseção da esfera da rede recíproca com outra esfera chamada esfera de reflexão, como é mostrado na figura (2.6).

Para um ligeiro desvio na direção do raio incidente, de um pequeno ângulo α , os vetores da rede recíproca ainda satisfazem aproximadamente a condição de difração. Conseqüentemente, a fração dos minúsculos cristais orientados para refletir o raio incidente monocromático, $\frac{dN}{N}$, pode ser determinada considerando a fração dos vetores da

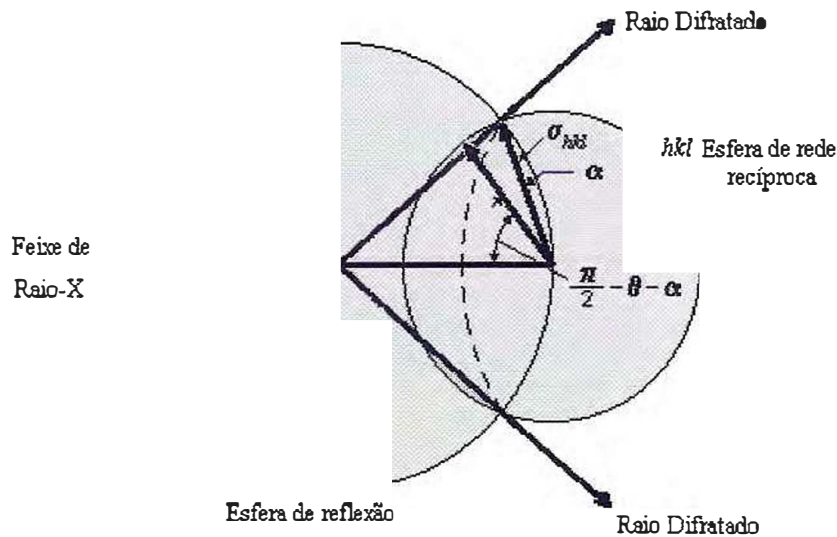


Figura 2.6- Esfera de reflexão

rede recíproca entre $(\frac{\pi}{2} - \theta_{hkl} - \alpha)$ e $(\frac{\pi}{2} - \theta_{hkl} - \alpha + d\alpha)$. Esta quantidade é a razão entre a área do anel, mostrado na figura(2.7), e a área total da esfera da rede recíproca.

Se essa esfera tem raio r , então

$$\frac{dN}{N} = \frac{2\pi r^2 \cos(\theta_{hkl} - \alpha) d\alpha}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \cos \theta_{hkl} d\alpha$$

Cada cristal tem mais de um plano correspondendo a um ponto da rede recíproca, isto é, existem planos com o mesmo ângulo de Bragg. As reflexões nesse conjunto de planos (hkl) são sobrepostos para formar uma única reflexão em uma medida de pó. O fator que leva em consideração esses possíveis números de reflexões é denominado *multiplicidade* do conjunto, e será denotada por p_{hkl} . A multiplicidade depende logicamente da simetria do cristal e dos índices de reflexões. Assim, o número total de planos que correspondem aos pontos da rede recíproca na região $(\frac{\pi}{2} - \theta_{hkl}) d\alpha$ é

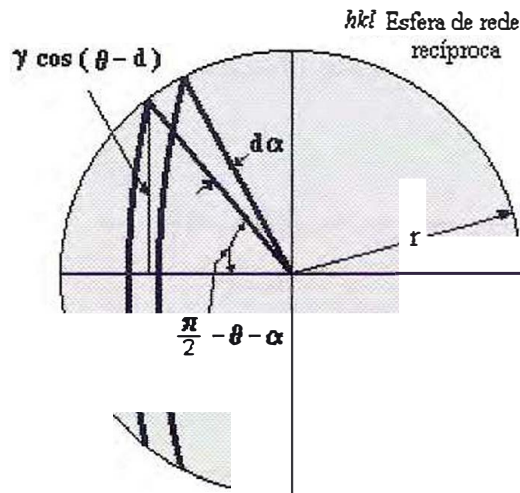


Figura 2.7- Esfera da rede recíproca.

$$dN = \frac{p_{hkl}N}{2} \cos \theta_{hkl} d\alpha.$$

A potência total dos raios difratados por todos os dN cristais na posição de difratar os raios incidentes é

$$\begin{aligned} P &= \frac{pN}{2} \cos \theta_{hkl} \iiint I d\alpha d\beta d\gamma \\ &= \frac{I_0}{2} p_{hkl} \cos \theta_{hkl} Q_{hkl} V_s, \end{aligned} \quad (2.23)$$

onde I é dado pela equação (2.14), a integral tripla é a mesma da equação (2.19) e $V_s = N\delta V$ é o volume total da amostra.

Portanto, a equação (2.23) fornece a energia por segundo difratada por um agregado policristalino. Experimentalmente medimos apenas uma porção P' deste total. Supondo um detetor com uma fenda de comprimento ℓ paralela à circunferência de interseção da

figura 2.6, é usado para medir a energia difratada por segundo. Se a distância da amostra ao detector é R, então a energia por segundo que passa através da fenda do detector é

$$P' = \frac{I_0}{2} p \cos \theta Q_{hkl} V_s \frac{\ell}{2\pi R \sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.24)$$

$$I_0 \frac{p_{hkl} \ell}{8\pi R \sin \theta_{hkl}} Q_{hkl} V_s.$$

Substituindo o fator Q_{hkl} , da equação (2.22), obtemos

$$P' = \frac{I_0 e^4 \lambda^3 \ell}{16\pi R m^2 c^4} \frac{V_s}{V^2} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{\sin 2\theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}} \right). \quad (2.25)$$

A energia por segundo que atinge o detector é igual a um termo constante para um particular arranjo experimental, multiplicada por outros termos que são característicos do cristal, multiplicado por um termo que é função apenas do ângulo de Braag, denominado fator de Lorentz. Este último fator exige uma correção devido ao raio difratado pelo monocromador, e na expressão para o fator de estrutura devemos incluir tanto os efeitos de temperatura, equação (2.8), como os de dispersão anômala (2.7). Considerando essas correções podemos reescrever a equação (2.25) na seguinte forma:

$$P' = \frac{I_0 e^4 \lambda^3 \ell}{16\pi R m^2 c^4} \frac{V_s}{V^2} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl} \cos^2 2\theta_m}{\sin 2\theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}} \right), \quad (2.26)$$

onde $2\theta_m$ é o ângulo de difração do monocromador[20]

Se a amostra policristalina é completamente aleatória e não há problema de extinção, a área dos picos em um padrão de difração é proporcional a P' dado pela equação (2.26)[24]

2.2 Espalhamento Raman

2.2.1 Introdução

A espectroscopia Raman utilizada em nosso estudo consiste basicamente na análise das transições entre os níveis de energia de um meio material, no nosso caso cristais, que são produzidas por lasers a gás com as seguintes características: (i) emissão bem colimada, (ii) polarização bem definida, (iii) comprimento de onda da ordem de 5000 Å, (iv) distintas linhas de emissão que permite escolher a frequência mais adequada para impedir a queima da amostra ou a sua fluorescência. Para uma explicação detalhada sobre lasers usados para espalhamento Raman veja referência[26] .

A completa teoria do espalhamento Raman incorpora extensivo uso de conceitos quânticos. Entretanto, algumas conclusões básicas podem ser derivadas a partir do tratamento clássico. Os princípios físicos fundamentais que envolvem a teoria clássica do espalhamento Raman podem ser formulados da seguinte maneira[27]

1. O espalhamento é resultante das oscilações do momento de dipolo molecular induzido pela radiação incidente.
2. A luz visível ou próximo do ultravioleta é espalhada principalmente pelos elétrons mais externos da molécula, pois o deslocamento do núcleo atômico é desprezível.
3. O espalhamento Raman é atribuído ao acoplamento entre os movimentos dos elétrons na molécula e o movimento do núcleo. A configuração do núcleo determina o campo que os elétrons vêem. A deformabilidade da nuvem eletrônica frente a radiação

incidente depende da configuração nuclear em um dado instante. O núcleo oscila sobre sua respectiva posição de equilíbrio e a deformabilidade da nuvem eletrônica varia com a frequência de oscilação do núcleo. Por outro lado, a deformação da nuvem eletrônica pode induzir vibrações no núcleo molecular. Assim vemos que existe uma complexa interação entre o núcleo atômico e a nuvem eletrônica.

A técnica usada em nosso trabalho é denominada *Espalhamento Raman Stokes*, onde a radiação *espalhada* apresenta energia menor que a incidente. Parte da energia absorvida pelo meio é responsável pela excitação das moléculas, que passam a emitir mais fótons devido às vibrações moleculares, de rotação e translação (baixas frequências) e vibrações internas (altas frequências), e também pela propagação de *fônons óticos*³ (baixa frequência) através da rede cristalina.

2.2.2 Teoria de grupos

A principal ferramenta utilizada na interpretação de espectros Raman de cristais é a teoria de grupos. Pela investigação e classificação das frequências dos modos observados podemos obter informações sobre a simetria da estrutura e dos sítios ocupados por grupos moleculares. O processo de obtenção dos modos normais de vibração pertencentes a cada representação irredutível do grupo fator é descrita em Rousseau *et al.* [19]

A simetria da célula unitária é descrita por um grupo finito de operações, que é isomorfo com um dos 32 grupos pontuais permitidos para as estruturas cristalinas, de-

³fônons óticos são ondas mecânicas que se propagam através da rede carregando polarização.

nominado grupo da célula unitária ou *grupo fator*. Os conceitos de grupo pontual e grupo fator tem diferenças importantes, para uma discussão sobre o tema veja ref.[19].

Dentro de uma célula unitária podemos ter vários tipos de íons ocupando certas posições, que dependem da simetria do grupo espacial. Quando uma certa classe de íons ocupa posições que são relacionadas pelas mesmas operações de simetria dizemos que estão em sítios equivalentes. Nessa situação os modos normais de vibração de cada íon estão todos degenerados, i. e., com a mesma energia. Essas posições se denominam *sítios* e as operações de simetria a elas associadas definem um grupo denominado grupo do sítio que é um subgrupo do grupo fator.

O número de posições, n , em cada sítio que um determinado tipo de íon pode ocupar é dado pela relação

$$n = \frac{H}{h},$$

onde H é a ordem do grupo fator e h é a ordem do grupo do sítio. Por exemplo, para o grupo espacial D_{3d}^1 temos 12 posições equivalentes possíveis, que podem ser ocupadas por infinitos tipos de íons, um em cada sítio, em sítios designados por l com simetria $C_1(n = \frac{12}{1})$. Usando a notação empregada por Rousseau *et al.*[19] podemos expressar como: $\infty[lC_1(12)]$. Nessa mesma notação: $\infty[(j + i)C_2(6)]$, significa que podemos ter seis posições equivalentes possíveis, que podem ser ocupadas por infinitos tipos de íons, um em cada sítio, em sítios designados por j e(ou) i , ambos com simetria C_1 .

Em espectroscopia Raman podemos observar mudanças nos sítios moleculares, provocadas por temperatura ou pressão, acompanhando o comportamento de algumas linhas do espectro. Por exemplo, o cristal de $NaLiSO_4$ [60] em condições normais de

temperatura e pressão apresenta seis íons SO_4^{-2} ocupando 3 sítios distintos com simetria C_3 . Quando submetido a uma pressão de 4.89 GPa todos os íons ocupam o mesmo sítio. O cristal de LiNH_4SO_4 [45] à temperatura ambiente apresenta quatro íons SO_4^{-2} ocupando um sítio com simetria C_1 . A uma temperatura de 100K já apresenta íons em dois sítios distintos (sítios não equivalentes). Mudanças nos sítios dos íons SO_4^{-2} podem ser observadas analisando os espectros Raman na região de alta frequência, em torno de 1000cm^{-1} . Nessa região encontra-se a frequência de um modo vibracional interno de alta intensidade.

Podemos determinar o número de modos permitidos para cada representação do grupo fator através da *correlação*. Uma molécula isolada de simetria G_m pode ter q graus de liberdade (q modos de vibração). Quando esta é posicionada em algum sítio com simetria g_i , de menor ou igual simetria que G_m , uma correlação pode ser feita entre as representações irredutíveis de G_m e as de g_i . As representações irredutíveis do grupo do sítio são, por sua vez, correlacionadas com as do grupo fator. Nesse processo podemos determinar o número total de modos permitidos para cada representação irredutível do grupo fator.

2.2.3 Teoria clássica do espalhamento Raman

Nessa seção faremos uma breve exposição da teoria clássica do espalhamento Raman⁴.

⁴Curso de *Teoria de Grupos* ministrado pelo prof. J. E. Moreira(1997-UFC).

A capacidade de resposta do meio frente a um campo elétrico externo é descrito pelo conceito microscópico de *polarizabilidade*,

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{ext}, \quad (2.27)$$

onde \vec{p} é o momento dipolar induzido, \vec{E} é o campo da radiação incidente e α é a polarizabilidade do meio. No caso geral, a polarizabilidade é um tensor. Sendo E_x , E_y e E_z as componentes do campo, obtemos as componentes do momento dipolar com a relação:

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Normalmente este tensor é simétrico. Isto é, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$, $\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$.

Considerando o campo \vec{E} da radiação incidente com frequência angular igual a ω , teremos:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t \text{ e } \vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \cos \omega t,$$

É possível que a polarizabilidade possa variar com os modos normais de vibração da molécula. A molécula ao vibrar, pode ficar mais (ou menos) susceptível de apresentar um momento de dipolo induzido pelo campo. Se isso acontecer, devemos ter, em primeira aproximação

$$\alpha_{ij}(Q_k) = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k^0 \cos \omega_k t \quad (2.28)$$

onde α_{ij}^0 é a polarizabilidade na ausência de vibrações, ou polarizabilidade estática, Q_k é a coordenada normal do modo vibracional que oscila com frequência ω_k e amplitude Q_k^0 . Substituindo (2.28) em (2.27) e expandindo os produtos de cossenos obtemos:

$$\vec{p} = \alpha_{ij}^0 \vec{E}_0 \cos \omega t + \vec{E}_0 \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k^0 \frac{1}{2} [\cos (\omega + \omega_k) t + \cos (\omega - \omega_k) t]. \quad (2.29)$$

Pela expressão (2.29), observamos que o momento dipolar induzido pelo campo incidente oscila (ou espalha) com três frequências diferentes. Na primeira, as oscilações do momento dipolar da molécula têm a mesma frequência da radiação incidente, ω , e é denominado espalhamento Rayleigh. Na segunda, a molécula oscila com frequência maior que a radiação incidente, $(\omega + \omega_k)$, espalhamento do tipo anti-Stokes. Na terceira, a molécula oscila com frequência menor, $(\omega - \omega_k)$, espalhamento do tipo Stokes, que é o tipo usado em nosso trabalho.

Pode-se demonstrar que as componentes do tensor polarizabilidade, α_{ij} , e suas derivadas em relação às coordenadas normais do modo vibracional se transformam, sob as operações do grupo de simetria da molécula da mesma forma que as funções quadráticas das coordenadas cartesianas. Este resultado é usado no estudo das regras de seleção para o espalhamento Raman. Portanto, a polarizabilidade depende da simetria da molécula e, conseqüentemente do cristal (grupo espacial), visto que estas duas estão correlacionadas.

Dependendo da polarização da radiação incidente e da luz observada, em relação aos eixos cristalográficos, as moléculas dentro da estrutura cristalina podem responder

de maneira diferente. Essas condições experimentais de observação podem ser representadas através da *notação de Porto*, figura (2.8):

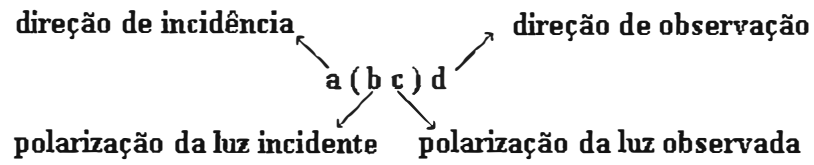


Figura 2.8- Notação de porto

O termo entre parênteses na figura (2.8) determina a que representação irredutível do grupo fator a que pertencem os modos observados naquela geometria de espalhamento.

Capítulo 3

O Método de Rietveld de Refinamento de Estrutura.

O método de Rietveld foi pela primeira vez aplicado para difração de nêutrons por Rietveld[1] e posteriormente adaptado para difração de raios-x[28]. Este método tem como objetivo produzir o refinamento (ajuste) dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela difratometria de pó. Correntemente é empregado por grande parte dos cientistas de todo o mundo como instrumento para obter informações estruturais. Os parâmetros estruturais tais como coordenadas atômicas, movimento térmico, e parâmetros de sítios de ocupação são ajustados(ou refinados) através do procedimento de *minimos-quadrado* até obter a melhor concordância possível do padrão de difração teórico com o experimental.

Apenas na década de sessenta foi possível aplicar de maneira eficiente esse método através de algoritmos e programas de computação adequados. A modificação do programa de Rietveld para o caso de raios-x foi feita por Mackie e Young [29] e as primeiras publicações usando resultados obtidos com a análise de Rietveld para raios-x aparecem em 1977 com os trabalhos de: Malmros e Thomas[30]; Young, Mackie e von Dreel[31] e Khatta e Cox⁵ [32].

O programa usado em nosso trabalho, DBWS-9411[18], foi o resultado de um longo processo de aperfeiçoamento iniciado com o programa DBW2.9 de Young e Wiles

⁵Nesse trabalho os autores estudaram o refinamento estrutural do cristal misto de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$.

[28] , ainda escrito em FORTRAN IV e incorporando algumas partes do código original de Rietveld. Este programa é designado para fazer a análise de Rietveld a partir de dados coletados:

(i) com um difratômetro de raios-x com fendas fixas na geometria *Bragg-Brentano* operando em modo *step-scan* com um ou dois comprimentos de onda fixos ($K\alpha_1$ e $K\alpha_2$), ou

(ii) o mesmo que (i) mas com um feixe de intensidade variável conforme uma fonte síncrotron, ou

(iii) com um feixe de nêutrons com intensidade fixa.

O refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais são obtidos basicamente a partir da minimização do seguinte parâmetro[33]

$$R = \sum w_i |I_{i(o)} - I_{i(c)}|^2, \quad (3.1)$$

através do procedimento *minimos-quadrado* (veja apêndice A), onde:

$I_{i(o)}$ = intensidade observada no i -ésimo ponto do padrão de difração,

$I_{i(c)}$ = intensidade calculada nesse ponto,

$w_i = \frac{1}{I_{i(o)}}$, é o peso,

e a soma se estende sobre todos os pontos do padrão de difração.

A intensidade calculada em cada i -ésimo ponto, em um padrão de difração de pó, é obtida pela soma das contribuições do *background* e de todas as reflexões próximas a esse ponto. Sua expressão é dada por:

$$I_{i(c)} = S_r s \sum_{(hkl)} [L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\phi_i - 2\phi_{hkl}) P_{hkl}] + I_{i(b)}, \quad (3.2)$$

onde

s é o fator de escala,

S_r é a função de aspereza da superfície,

L_{hkl} contém os fatores de Lorentz e de multiplicidade já descritos no capítulo 2, equação (2.25),

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N N_n f_n \exp \left[-\frac{B_{scn}^2 \theta}{\lambda^2} \right] \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n),$$

é o fator de estrutura para reflexão (hkl) , equação (2.18), já considerando os efeitos de temperatura, equação (2.8) e N_n é fator de ocupação para o n -ésimo sítio atômico.

$\Phi(2\phi_i - 2\phi_{hkl})$ é a função perfil de reflexão,

P_{hkl} é a função orientação preferencial,

$I_{i(b)}$ é a intensidade do *background* no i -ésimo ponto.

Muitos pontos I_i incluem contribuições de mais de uma reflexão hkl , ocorrendo dentro de algum intervalo específico 2θ da posição $2\theta_i$ de I_i . Este intervalo é frequentemente escolhido ser duas ou três vezes a FWHM (*full-width-at-half maximum*) de um perfil de reflexão individual.

A identificação da melhor função do perfil de reflexão depende muito do equipamento e da fonte de radiação. As funções para o perfil da reflexão mais frequentemente usadas para difração são listadas na tabela (3.5). Nesta tabela $x = 2\theta_i - 2\theta_{hkl}$, $A_1 \dots A_7$ = fator de normalização, P e Q = polinomiais com expoentes pares, k_1, k_2, \dots são constantes relacionadas com o perfil de largura H_k , dada por

símbolo	função	nome
G	$A_1 \exp\left(-\frac{x^2}{k_1^2}\right)$	Guassiana
L	$A_2(1 + k_2^2 x^2)^{-1}$	Lorentziana
	$A_3(1 + k_3^2 x^2)^{-2}$	Mod 1 Lorentziana
	$A_4(1 + k_4^2 x^2)^{-1.5}$	Mod 2 Lorentziana
P	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}}-1}}{\sqrt{\pi}\Gamma(m-\frac{1}{2})} \frac{1}{k_5} \left[1 + 4\frac{x^2}{k_5^2}(2^{\frac{1}{m}}-1)\right]^{-m}$	Person VII
V	$A_6 \int_{-\infty}^{\infty} L(x')G(x-x')dx'$	Voigt
Poly	$\frac{A_7}{P_0} \left(1 - \frac{x}{Q}\right)$	Polinomial

Tabela 3.5. Funções para o perfil da reflexão

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W,$$

e onde U, V e W são parâmetros refinados.

Em nosso trabalho usamos a função Pseudo-Voigt (pV), definida como:

$$\eta L + (\eta - 1)G,$$

onde η é um parâmetro que define o valor percentual da contribuição de cada função, podendo ser considerada como uma função linear de 2θ ,

$$\eta = NA + (2\theta) NB,$$

onde NA e NB são parâmetros refinados.

A função que mais se aproxima para o *background* foi proposta por Wiles e Young em 1981[28] e é dada por

$$I_{i(b)} = \sum_{n=0} B_n (2\theta_i)^n. \quad (3.3)$$

Durante o processo de refinamento os parâmetros envolvidos na equação da intensidade, (3.2), são ajustados até que o residual, equação (3.1), seja minimizado. En-

tretanto, para determinarmos se um mínimo é global ou local necessitamos de vários critérios. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste, é acompanhando os R -fatores. Esses fatores são definidos de diversas formas:

$$R - F (R - \text{Fator de Estrutura}) - 100 \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl(o)}| - |F_{hkl(c)}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl(o)}|} \quad (3.4)$$

$$R - Bragg - 100 \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl(o)} - I_{hkl(c)}|}{\sum_{hkl} |I_{hkl(o)}|}$$

$$R - p (R - \text{padrão}) - 100 \frac{\sum_i |I_{i(o)} - I_{i(c)}|}{\sum_i I_{i(o)}}$$

$$R - wp (R - \text{peso-padrão}) - 100 \left| \frac{\sum_i w_i (I_{i(o)} - I_{i(c)})^2}{\sum_i w_i (I_{i(o)})^2} \right|^{1/2}$$

$$R - \text{esperado} - \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i I_{i(o)}} \right]^{1/2}, \quad (3.5)$$

onde I_{hkl} é a intensidade da reflexão hkl e N é o número de observações (i. e., números de pontos experimentais), P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de vínculos aplicados. Ressaltamos que nos dois primeiros R - fatores a soma se estende por todas as reflexões enquanto que nos três últimos a soma se estende por todos os pontos do padrão.

Desde que $R - wp$ contém em seu numerador a quantidade que é minimizada pelo método, equação (3.1), ele é o estatisticamente mais significativo dos quatro e reflete melhor o progresso do refinamento.

Não se pode comparar os $R - p$ e $R - wp$, fatores do método de Rietveld, com os valores citados nos trabalhos com monocristais. No método de Rietveld esses valores tendem a ser grandes para simulações estruturais igualmente boas porque: (i) são baseados na soma sobre todos os pontos do padrão; (ii) a função perfil aumenta os seus valores mesmo que as intensidades integradas sejam iguais.

Alguns fatores que não estão relacionados com a qualidade do modelo usado podem aumentar ou diminuir o valor de $R - wp$. A presença de outras fases no material aumenta o valor de $R - wp$, enquanto um alto *background* diminui.

$R - F$ e $R - Bragg$ são baseadas nas intensidades deduzidas com o auxílio do modelo usado sendo, portanto, parciais em favor deste. Entretanto, eles são os fatores que são quase comparáveis com os fatores convencionais da literatura sobre refinamento de monocristais.

Um indicador adicional do progresso do refinamento é a estatística de Durbin-Watson, d , ([34]), definido como

$$d = \frac{\sum_i (\Delta I_i - \Delta I_{i-1})^2}{\sum (\Delta I_i)^2} \quad (3.6)$$

onde $\Delta I_i = w_i (I_{i(o)} - I_{i(c)})$.

Capítulo 4

Experimental

4.1 Amostras de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$

Os cristais de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ foram crescidos a partir de solução aquosa supersaturada, com várias concentrações estequiométricas, pelo método da evaporação lenta. Os reagentes foram dissolvidos em água bidestilada a uma temperatura de aproximadamente 40° C, apresentando PH entre 9 e 10. As quantidades, em gramas, de cada reagente de sulfato e as respectivas concentrações *nominais* de Cs estão listadas na tabela (4.6).

Cada reagente foi pesado em uma balança eletrônica digital com precisão de 0,001 g. A quantidade fracional de cada reagente foi obtida a partir de cálculos estequiométricos convencionais que forneceram as equações químicas mostradas na tabela (4.7).

As massas atômicas dos sulfatos Li_2SO_4 , Rb_2SO_4 e Cs_2SO_4 são respectivamente: 109,94; 267,00 e 361,87 u.m.a. Os reagentes usados foram Rb_2SO_4 e Cs_2SO_4 da *Alfa Aesar* e Li_2SO_4 da *Aldrich*, todos com alto grau de pureza (99.9%).

O controle da temperatura foi feito por um controlador de temperatura da marca *Eurotherm* modelo 2416 com controle de 0,5° C ligado a uma estufa. Como pouco se sabe sobre a química das soluções usamos o método das tentativas para encontrar a melhor temperatura de crescimento. Os cristais foram crescidos em diversas temperaturas,

concentração(x)	$M_{Li_2SO_4}$	$M_{Cs_2SO_4}$	$M_{Rb_2SO_4}$
0	1,100	0	2,670
0,10	2,199	0,724	4,806
0,20	2,199	1,447	4,272
0,25	3,298	2,714	6,001
0,30	2,199	2,171	3,738
0,40	2,199	2,895	3,204
0,50	2,199	3,620	2,670
0,60	2,199	4,342	2,136
0,70	2,198	5,067	1,602
0,75	3,298	8,142	2,002
0,80	2,198	5,790	1,068
1,00	1,100	3,619	0

Tabela 4.6. Quantidades, em gramas, dos reagentes utilizados na preparação das soluções.

$Li_2SO_4 + Rb_2SO_4 \rightarrow 2(RbLiSO_4)$
$2(Li_2SO_4) + 0,2(Cs_2SO_4) + 1,8(Rb_2SO_4) \rightarrow 4(Cs_{0,10}Rb_{0,90}LiSO_4)$
$2(Li_2SO_4) + 0,4(Cs_2SO_4) + 1,6(Rb_2SO_4) \rightarrow 4(Cs_{0,20}Rb_{0,80}LiSO_4)$
$3(Li_2SO_4) + 0,75(Cs_2SO_4) + 2,25(Rb_2SO_4) \rightarrow 6(Cs_{0,25}Rb_{0,75}LiSO_4)$
$2(Li_2SO_4) + 0,6(Cs_2SO_4) + 1,4(Rb_2SO_4) \rightarrow 4(Cs_{0,30}Rb_{0,70}LiSO_4)$
$2(Li_2SO_4) + 0,80(Cs_2SO_4) + 1,2(Rb_2SO_4) \rightarrow 4(Cs_{0,40}Rb_{0,60}LiSO_4)$
$2(Li_2SO_4) + (Cs_2SO_4) + (Rb_2SO_4) \rightarrow 4(Cs_{0,50}Rb_{0,50}LiSO_4)$
$3(Li_2SO_4) + 1,2(Cs_2SO_4) + 0,8(Rb_2SO_4) \rightarrow 4(Cs_{0,60}Rb_{0,40}LiSO_4)$
$2(Li_2SO_4) + 1,4(Cs_2SO_4) + 0,6(Rb_2SO_4) \rightarrow 4(Cs_{0,70}Rb_{0,30}LiSO_4)$
$3(Li_2SO_4) + 2,25(Cs_2SO_4) + 0,75(Rb_2SO_4) \rightarrow 6(Cs_{0,75}Rb_{0,25}LiSO_4)$
$2(Li_2SO_4) + 1,6(Cs_2SO_4) + 0,4(Rb_2SO_4) \rightarrow 4(Cs_{0,8}Rb_{0,2}LiSO_4)$
$Li_2SO_4 + Cs_2SO_4 \rightarrow 2(CsLiSO_4)$

Tabela 4.7. Equações químicas.

no intervalo de 26 a 40° C. A temperatura que proporcionou o melhor resultado foi de 36°C.

Os cristais de RLS e CLS crescem em uma forma pseudo-hexagonal, como é mostrado na figura (4.1), com as seguintes dimensões médias: 3,97 mm de uma base a outra e 2,15 mm de uma face maior a outra e pesam em torno de 0,074 g. Na figura (4.1) mostramos o hábito de crescimento com os seus respectivos eixos cristalográficos.

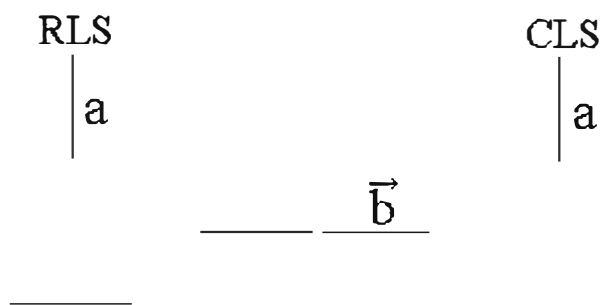


Figura 4.1- Hábito dos cristais de RLS e CLS.

Na fase intermediária, $Cs_{0,50}Rb_{0,50}LiSO_4$ e $Cs_{0,60}Rb_{0,40}LiSO_4$, o hábito de crescimento dos cristais é retangular, como mostra a figura(4.2), onde adotamos os eixos cristalográficos. Analisando esses cristais com polarizadores, observamos que a face de maior área passa de claro à escuro quando os polarizadores são girados de 45°. Esse mesmo efeito é observado no CLS na face perpendicular ao eixo-a.

4.2 Preparação das amostras

Na preparação das amostras utilizadas para difratometria de pó os cristais são moídos e peneirados com uma peneira de 63 μm ; em seguida depositados homogeneamente

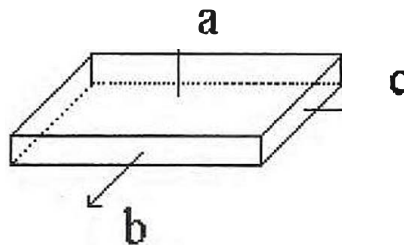


Figura 4.2- Hábito de crescimento dos cristais com $x = 0,50$ e $0,60$.

sobre um substrato de vidro, onde previamente é espalhada uma pequena quantidade de graxa de silicone para fixação do pó. Nesse processo foram tomados os devidos cuidados para que não sejam induzidas orientações preferenciais que podem influenciar na intensidade relativa do padrão de difração.

O processo de preparação de amostras para espectroscopia Raman consiste primeiramente no lixamento e posteriormente no polimento dos cristais. O lixamento é feito em duas etapas: a primeira usando lixas metalográficas número 600 e outra 1000. O polimento é feito em três etapas, onde são usados feltros e pastas de diamante com granulões de 6, 3 e 1 μm respectivamente. Todas as amostras foram orientadas segundo os eixos cristalográficos.

4.3 Equipamentos

4.3.1 Difratorômetro de raios-x

O equipamento utilizado neste trabalho é um difratômetro de pó da marca Rigaku (DMAXB). Este equipamento é controlado por um computador PC que possibilita um alto processamento de dados com alta confiabilidade nas análises qualitativa e semi-quantitativa de substâncias.

Este difratômetro se utiliza da geometria focalizante *Bragg-Brentano* [20] mostrado na figura (4.3), onde o plano da amostra é colocado no centro do círculo do difratômetro, ou seja: a fonte de raios-x, a amostra e o foco estarão sempre tocando o círculo focalizante durante a medida. Numa varredura normal, o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra é θ , enquanto que o ângulo entre o feixe transmitido e o feixe difratado formam um ângulo 2θ . A relação da rotação dos dois eixos, entre o detetor e a amostra deve sempre ser mantida de 2:1. Um monocromador de grafite pirolítico curvo é posicionado entre a amostra e o detetor de cintilação com o objetivo de focalizar os feixes difratados, provenientes da amostra, no detetor.

4.3.2 Alinhamento do goniômetro e do monocromador

Para o alinhamento do goniômetro foram usadas as fendas DS - $0,05^\circ$ (divergência) e RS - 0,15 mm (receptora), e em SS (espalhamento) colocamos 2 absorvedores de alumínio (veja figura 4.3). Ajustamos a voltagem e a corrente em 20 kV e 10 mA respectivamente, e com o detector em modo manual. O alinhamento do goniômetro consiste em duas etapas. A primeira consiste em determinar da correção para 2θ obtida pela de-

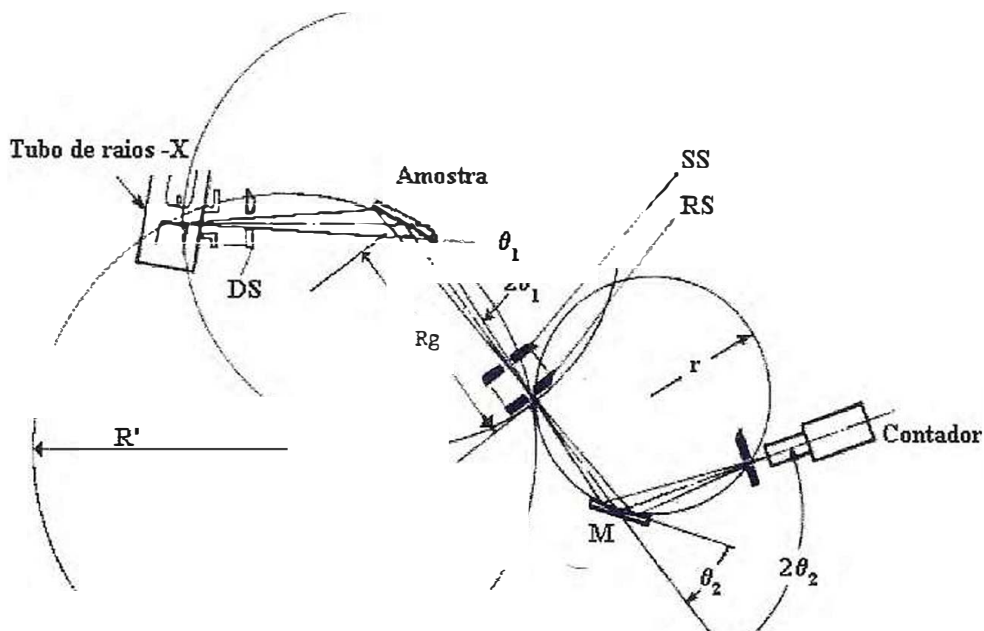


Figura 4.3- Geometria do difratômetro.

terminação da largura e a meia altura (*FWHM*) do pico central do feixe incidente. Na segunda etapa é determinada a correção para θ pelo corte da metade do feixe incidente por uma peça metálica fixada no eixo- θ .

O alinhamento do monocromador consiste nos seguintes passos:

1. Ajustamos a voltagem e a corrente em 30 kV e 10 mA respectivamente, deixando o detector em modo automático,
2. Fixamos o ângulo do monocromador e do detetor em 0° ,
3. Utilizando as fendas: $1,0^\circ$ em DS, $0,3^\circ$ em RS e $1,0^\circ$ em SS, veja figura (4.3), ajustamos a reflexão 104 ($2\theta_{104} = 35,139^\circ$) da amostra padrão Al_2O_3 do *National Institute of Standards & Technology*, nos eixos 2θ e θ .

4. Posicionamos o ângulo do monocromador de grafite e do detector em torno de $13,28^\circ$ e $26,57^\circ$, respectivamente, para a radiação da linha $K\alpha$ do cobre.

5. Em seguida ajustamos o monocromador pelos seus três graus de liberdade, e o detector até atingirmos o máximo de intensidade. Esse processo é feito em três etapas sucessivas utilizando as fendas $0,6$, $0,45$ e $0,6^\circ$ em RS (detector).

Com a finalidade de verificarmos a confiança de nossos resultados fizemos uma medida da amostra padrão de Al_2O_3 seguida de seu refinamento estrutural. Na figura (4.4) mostramos o padrão de difração experimental e simulado com o seu respectivo fator de confiança ($R - wp$).

A resolução de difratômetros convencionais de pó é relativamente baixa quando comparada com aqueles, de alta resolução, que usam fonte de radiação síncrotron. Na geometria Bragg-Brentano, usando feixes monocromatizados, chega-se a uma resolução de $0,062^\circ(2\theta)$ [36] e para difratômetros com fonte de radiação síncrotron chega-se até a uma resolução de $0,029^\circ(2\theta)$ [37]. Segundo Young[38], uma resolução de $0,08^\circ(2\theta)$ é considerada boa para um difratômetro com feixe difratado monocromatizado, que é o nosso caso. Obtivemos uma resolução de $0,079^\circ(2\theta)$ calculando a largura de pico da reflexão 104 da amostra padrão de Al_2O_3 .

4.3.3 Microscopia Raman

Nossas medidas foram realizadas usando a técnica de microscopia Raman. O espectrômetro utilizado foi da marca *Jobin Yvon* modelo T64000. A luz espalhada pela amostra é detectada por um sistema CCD (*charge-coupled device*) resfriado a nitrogênio

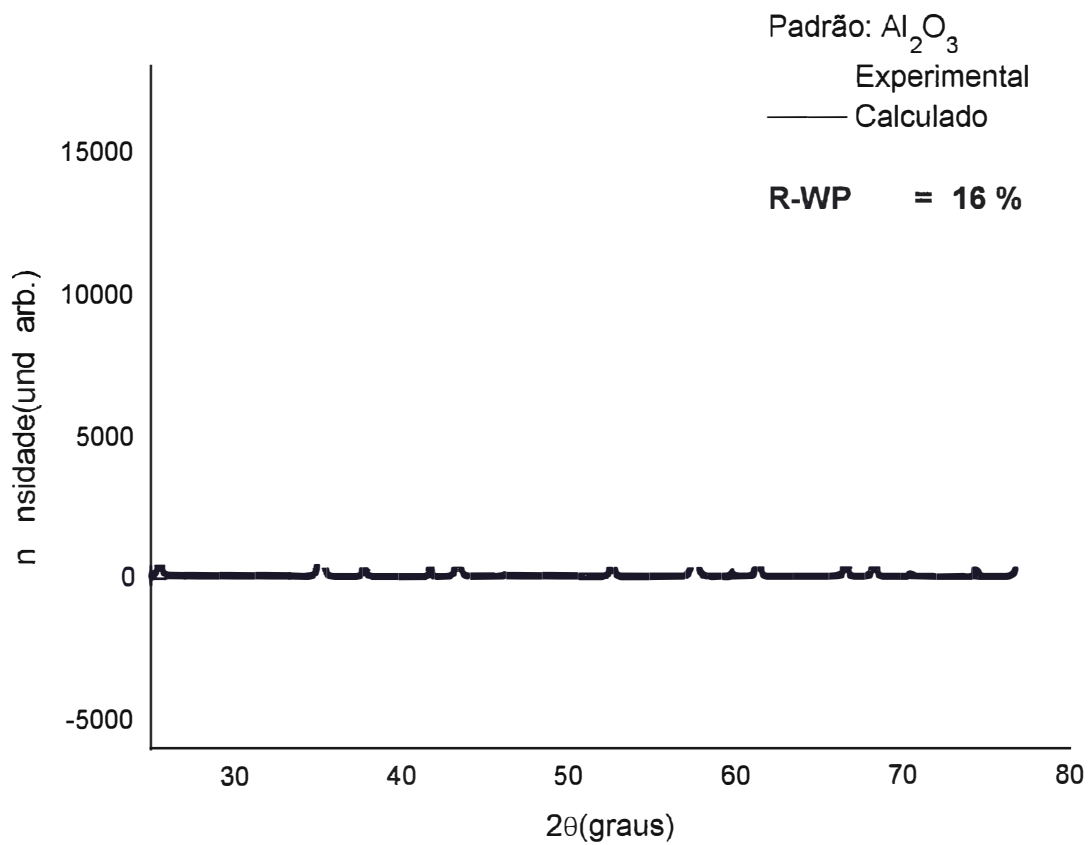


Figura 4.4- Refinamento do padrão de difração da amostra padrão de Al₂O₃ para a radiação K_α do cobre.

líquido com uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . Um microscópio *Olympus* permite uma focalização do feixe de laser com diâmetro em torno de $2 \mu\text{m}$. O sistema foi alinhado com uma amostra padrão de silício usando o modo de frequência de 521 cm^{-1} .

4.4 Condições experimentais das medidas de difração de raios-X e espalhamento Raman

As medidas de raios-x e espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente (20°C). Para raios-x usamos um passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos, as fendas utilizadas foram: 0.5° em DS, 1° em SS, 0.3° RS e 0.6° RS (detector), a voltagem de aceleração e corrente no filamento foram de 40 kV e 25 mA, respectivamente, e a radiação utilizada foi a da linha $K\alpha$ do Cobre. Para espalhamento Raman usamos um tempo de aquisição da ordem de 15 s e lente com distância focal de 20,5 mm e aumento de 20 vezes. Como fonte de excitação usamos um laser de argônio operando na linha 5145 \AA com potência de saída de aproximadamente 1 watt.

Capítulo 5

Resultados das Fases Monoclínica e Ortorrômbica

5.1 Difração de raios-X

5.1.1 Fase monoclínica ($0 < x \leq 0,40$)

No intervalo $0 \leq x \leq 0,40$ os cristais de $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$ apresentam estrutura monoclínica e pertencem ao grupo espacial $C_{2h}^5(\text{P}112_1/n)$, ou seja, nesse intervalo de concentração os cristais permanecem na mesma estrutura do RLS ($x = 0$). O aumento da concentração do íon Cs^+ não altera a estrutura desses cristais nesse intervalo. Apresentamos na figura(5.1), os padrões de difração para esse intervalo de concentração usando a linha $K\alpha$ do cobre (Cu) no intervalo angular de 18° até 47° , nas condições de varredura discutidas no capítulo anterior.

Apesar de não haver mudanças estruturais, a substituição $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$ afeta de forma clara os padrões de difração. Na figura (5.2) mostramos algumas regiões ampliadas dos padrões de difração para somente três concentrações, $x = 0$; $0,20$ e $0,40$. Observa-se que os picos de difração são visivelmente deslocados com o aumento da concentração de Cs. Na figura (5.3) mostramos a variação do ângulo de Bragg ($\Delta 2\theta_{hkl}$) em função da concentração para algumas reflexões mais intensas.

Analisamos nossas medidas com o programa DBWS-9411[18] que utiliza o método de Rietveld[1] de refinamento de estrutura, já discutido no capítulo 3, para determinar alguns parâmetros estruturais desses materiais. Para isso utilizamos a estrutura proposta por Kruglik *et al.*[7] do RLS. Foram refinados os parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetros instrumentais, fator de temperatura e fator de ocupação dos íons Rb^+ e Cs^+ . Para $x \neq 0$ verificamos uma melhora no refinamento ao introduzir o íon Cs^+ na estrutura como átomo substitucional, na posição do íon Rb^+ , dando um bom indicativo da substituição do Rb pelo Cs. Nas figuras (5.4)-(5.9) mostramos os padrões de difração experimentais e simulados obtidos para cada concentração com seu respectivo fator de confiança ($R - wp$). Os valores dos parâmetros de rede obtidos ao final de cada refinamento são mostrados na tabela (5.8).

Os deslocamentos dos picos de difração para baixo ângulo em função do aumento da concentração de Cs no $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$ ($x \leq 0,40$), são mostrados na figura (5.2). Deslocamentos estão diretamente relacionados com o aumento dos parâmetros de rede, e, conseqüentemente, com o volume da célula unitária. Na figura (5.10) mostramos esse aumento dos parâmetros de rede em função da concentração. De fato, os parâmetros de rede, ou a distância entre os planos e os ângulos de Bragg (θ_{hkl}), para uma dada reflexão (hkl), que definem a posição dos picos de difração, estão relacionados pela lei de Bragg (equação 2.16). Em uma estrutura com simetria monoclinica a distância entre os planos (hkl) é dada pela expressão

$$d_{hkl} = \left[\frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} h^2 - \frac{\cos \beta}{a c \sin^2 \beta} hl + \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} l^2 + \frac{1}{a^2 k^2} \right]^{-1/2}, \quad (5.1)$$

onde a , b e c são os parâmetros de rede e β o ângulo monoclinico. Quando os picos de difração deslocam-se para baixo ângulo, reduzindo assim o valor de $\text{sen}\theta_{hkl}$, pela lei de Bragg e pela equação (5.1) os parâmetros de rede devem aumentar. Como podemos observar na figura (5.10) esse aumento ocorre nas três direções \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} . A variação aproximadamente constante dos parâmetros c/a e c/b em função da concentração, mostrado na figura (5.12), é um indicativo de que a substituição de $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$, nessa fase, provoca um aumento aproximadamente constante nas distâncias interplanares das famílias de planos $\{h00\}$, $\{0k0\}$ e $\{00l\}$.

O aumento do volume da célula unitária com a concentração de Cs, mostrado na figura (5.11), é forçado pela diferença entre os raios iônicos do Cs^+ (1,67 Å) e do Rb^+ (1,47 Å). O aumento da concentração de Cs no cristal de $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$ ($x \leq 0,40$) faz com que a célula unitária se expanda permitindo assim uma maior acomodação dos íons de Cs^+ . Em termos de dinâmica molecular [2] isso ocorre devido a falta de simetria nos potenciais entre os íons quando a impureza é introduzida na estrutura. Para que a estrutura fique mais estável necessariamente, as distâncias interatômicas devem aumentar.

Um interessante sistema em que há esse comportamento é o cristal misto de $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_2$ [39]. Este cristal apresenta a mesma estrutura em todo o intervalo de concentração, $0 \leq x \leq 1$. Seus parâmetros de rede variam de forma aproximadamente linear com a concentração de Sr.

Katkanant[2] estudou, através de simulações de dinâmica de rede e dinâmica molecular, o comportamento dos parâmetros de rede dos cristais de $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$ no

x	0	0,10	0,20	0,25
a(Å)	9,1019±0,0003	9,1179±0,0007	9.129±0,001	9.1400±0,0003
b(Å)	5,2845±0,0002	5,2918±0,0003	5,2976±0,0005	5,3047±0,0004
c(Å)	8,7265±0,0003	8,7401±0,0005	8,7460±0,0008	8,7609±0,0003
β (graus)	89,913±0,007	89,917±0,005	90,091±0,009	89,870±0,001
x	0,30	0,40		
a(Å)	9.1424±0,0008	9.1542±0,0004		
b(Å)	5,3074±0,0006	5,3102±0,0002		
c(Å)	8,7725±0,0006	8,7727±0,0003		
β (graus)	89,921±0,006	89,833±0,003		

Tabela 5.8. Parâmetros de rede para cada concentração da fase monoclinica

regime de baixa temperatura. Observou que os parâmetros de rede aumentam em todas as três direções em função do aumento da concentração de Cs. Pelo modelo, uma substituição de um átomo de Rb por um de Cs na célula unitária, que resulta numa concentração de 25% de impureza no cristal, provocou o aparecimento de potenciais adicionais seguida de uma *relaxação estática*, obtendo ao final uma célula unitária com volume maior. Entretanto a estrutura relaxada do cristal misto ainda apresentava a mesma estrutura com uma concentração de até 75% de Cs ($x = 0,75$). Nossos resultados experimentais à temperatura ambiente mostraram que os cristais de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ apresentam a mesma estrutura no intervalo de $0 \leq x \leq 0,40$.

5.1.2 Fase ortorrômbica ($0,70 \leq x \leq 1,00$)

No intervalo de $0,70 \leq x \leq 1,00$ os cristais de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ apresentam uma estrutura ortorrômbica e pertencem ao grupo espacial Pcmn (D_{2h}^{16}), ou seja, nesse intervalo de concentração os cristais permanecem na mesma estrutura do CLS ($x = 1,00$). Portanto, o aumento da concentração do dopante, nessa fase o Rb, não altera a estrutura

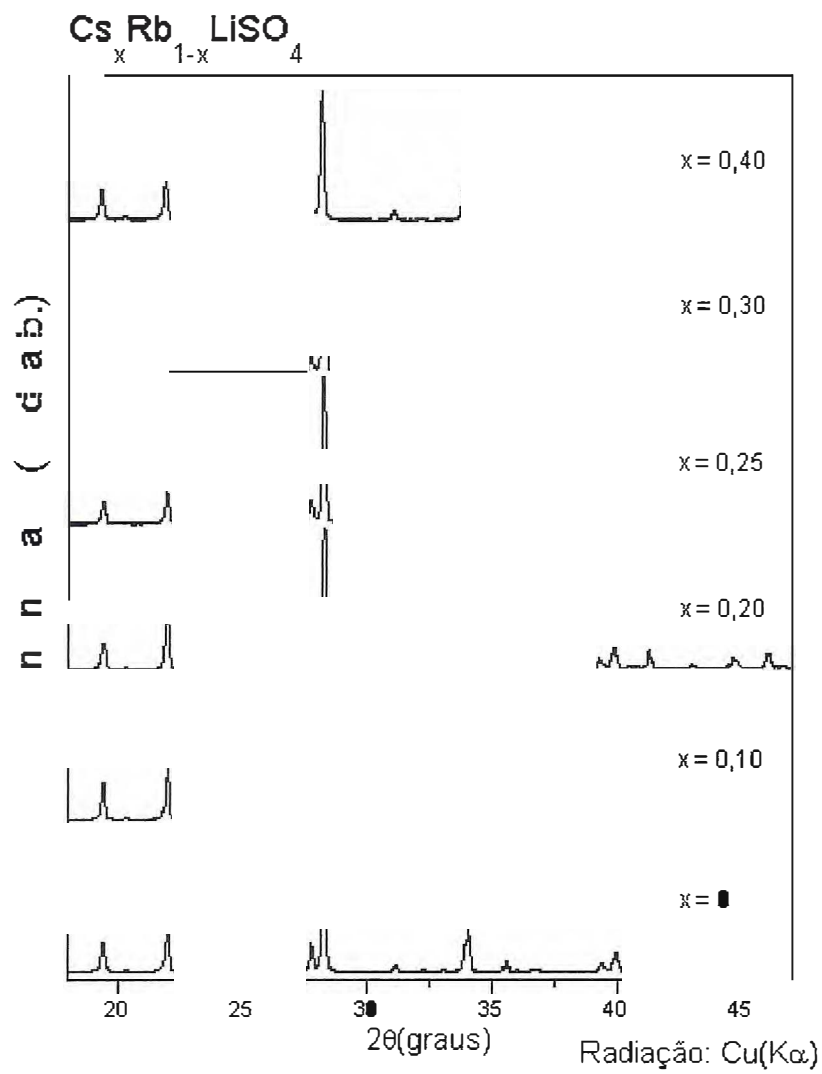


Figura 5.1- Padrões da difração da fase Monoclínica.

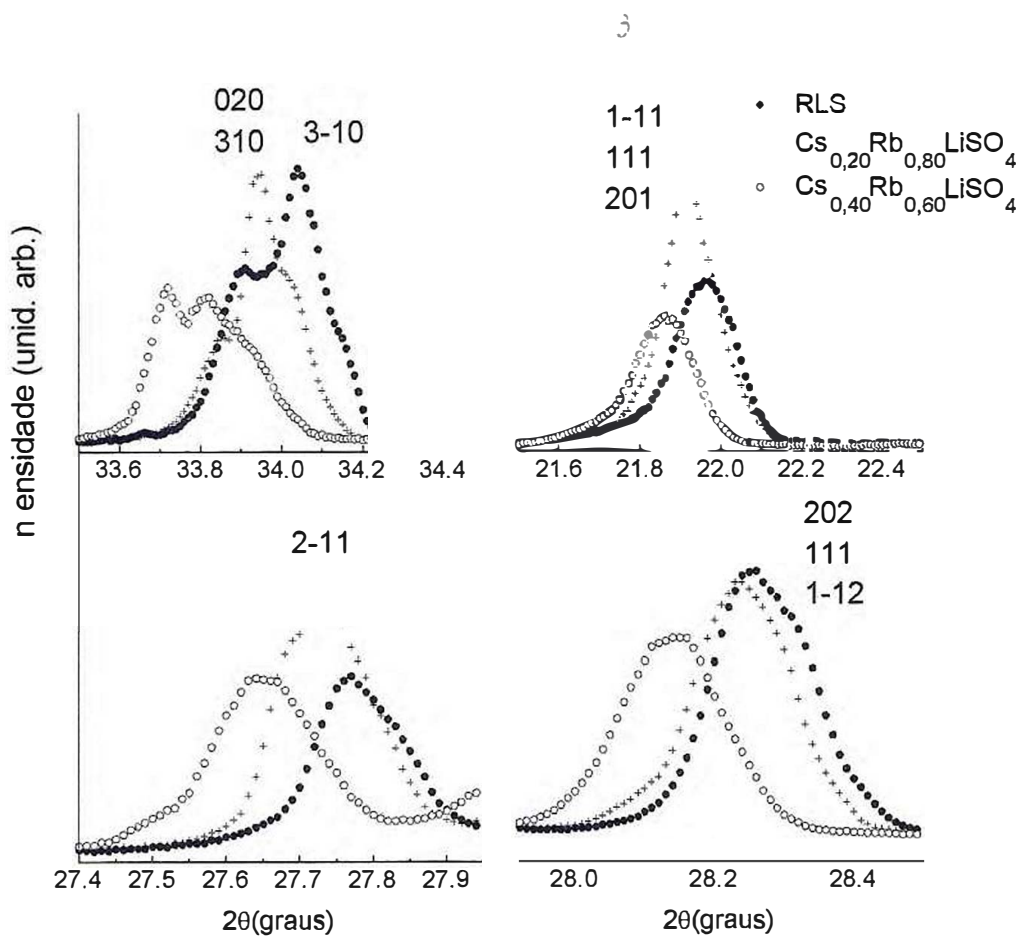


Figura 5.2- Deslocamentos de alguns picos de difração com o aumento da concentração de Cs.

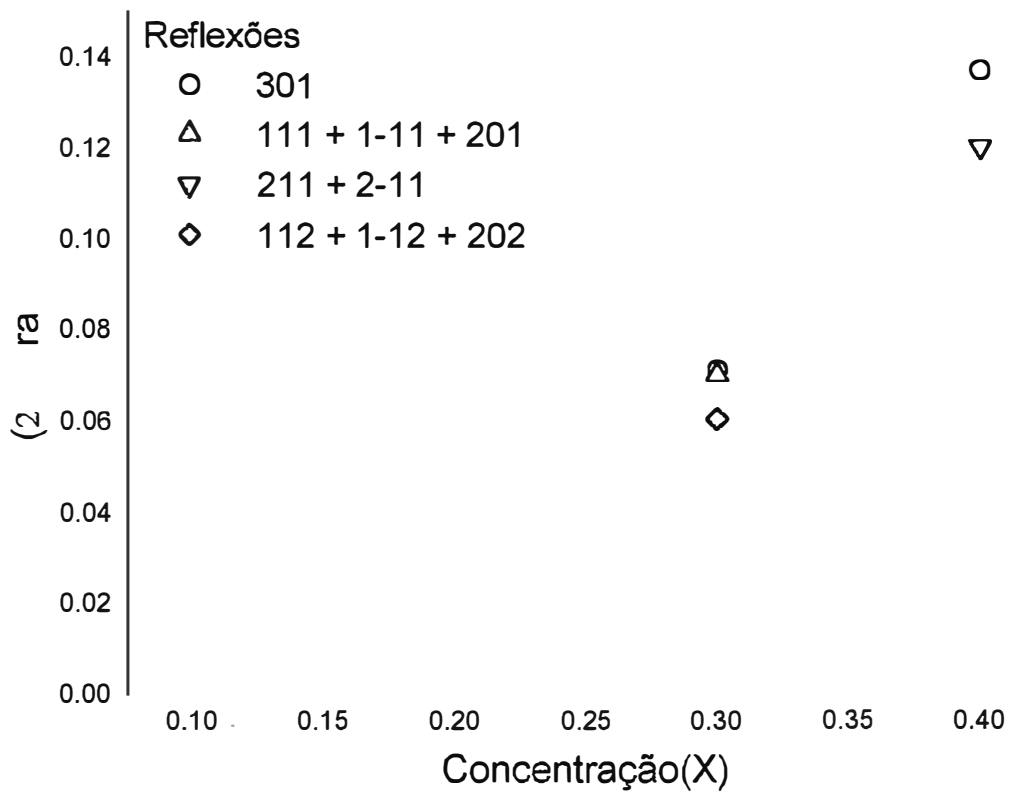


Figura 5.3- Variação do ângulo de Bragg para algumas reflexões na fase monoclinica.

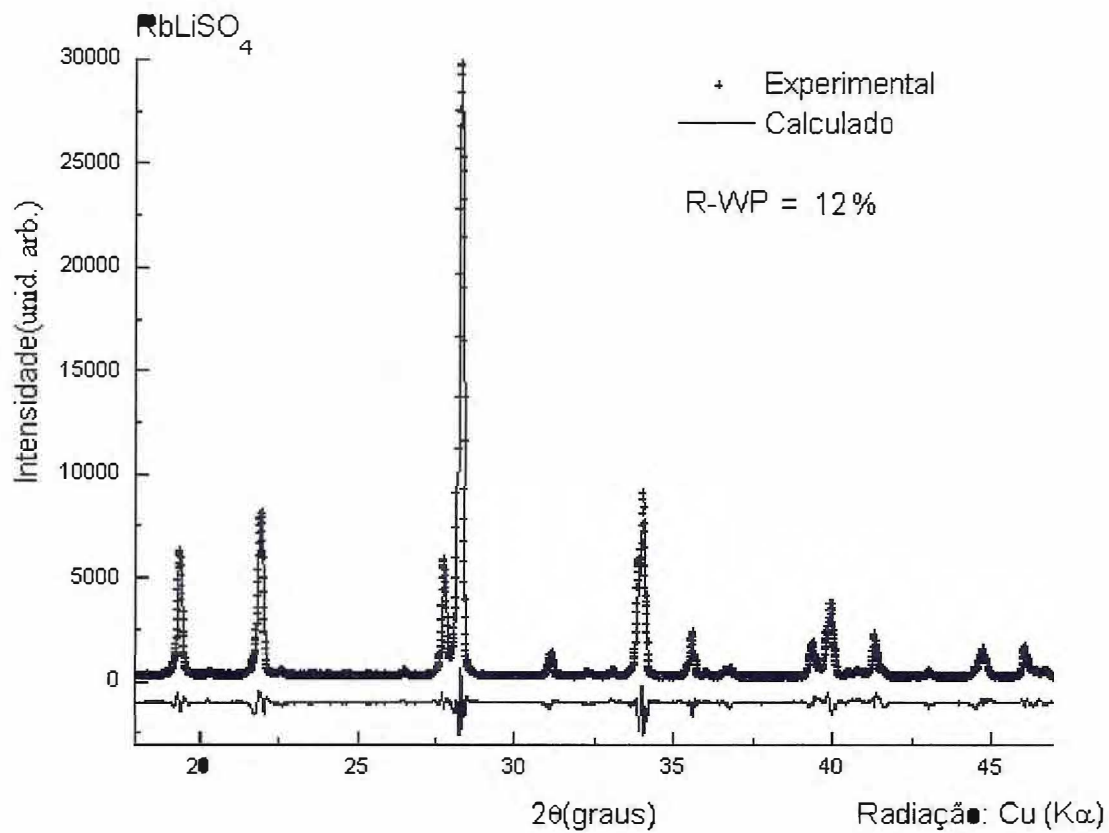


Figura 5.4- Refinamento do padrão de difração do RLS.

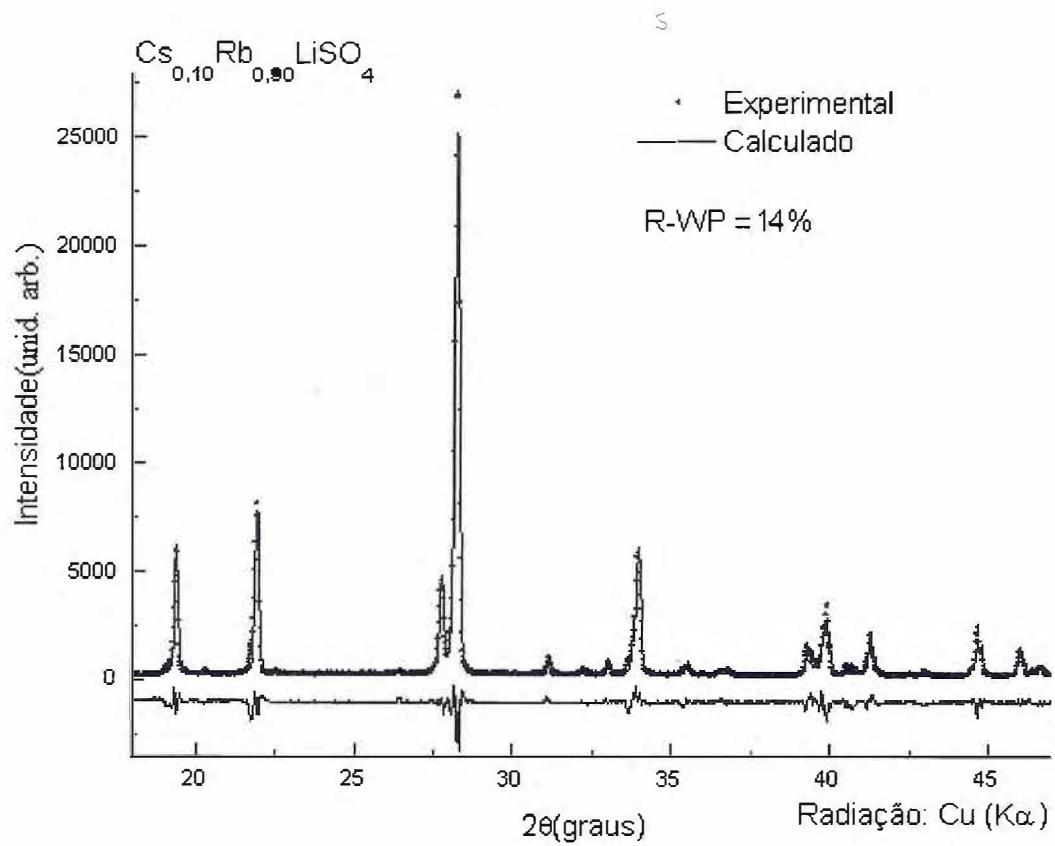


Figura 5.5- Refinamento do padrão de difração do cristal com $x = 0,10$.

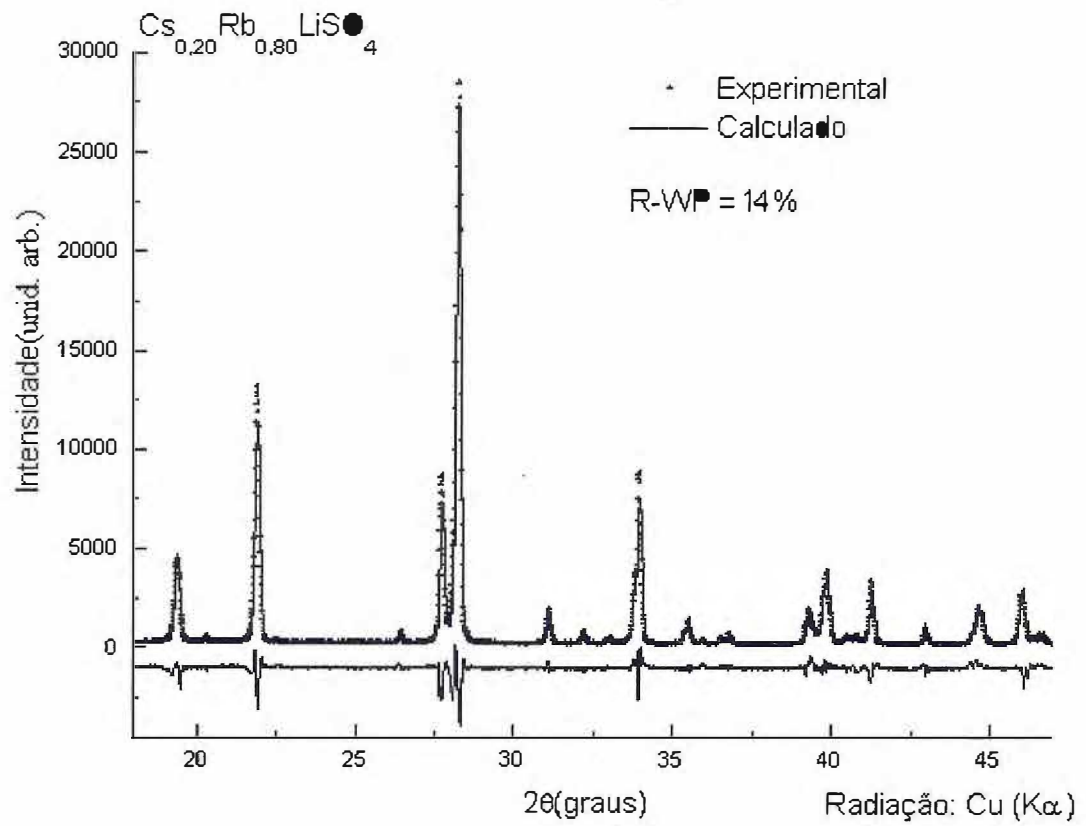


Figura 5.6- Refinamento do padrão de difração do cristal com $x = 0,20$.

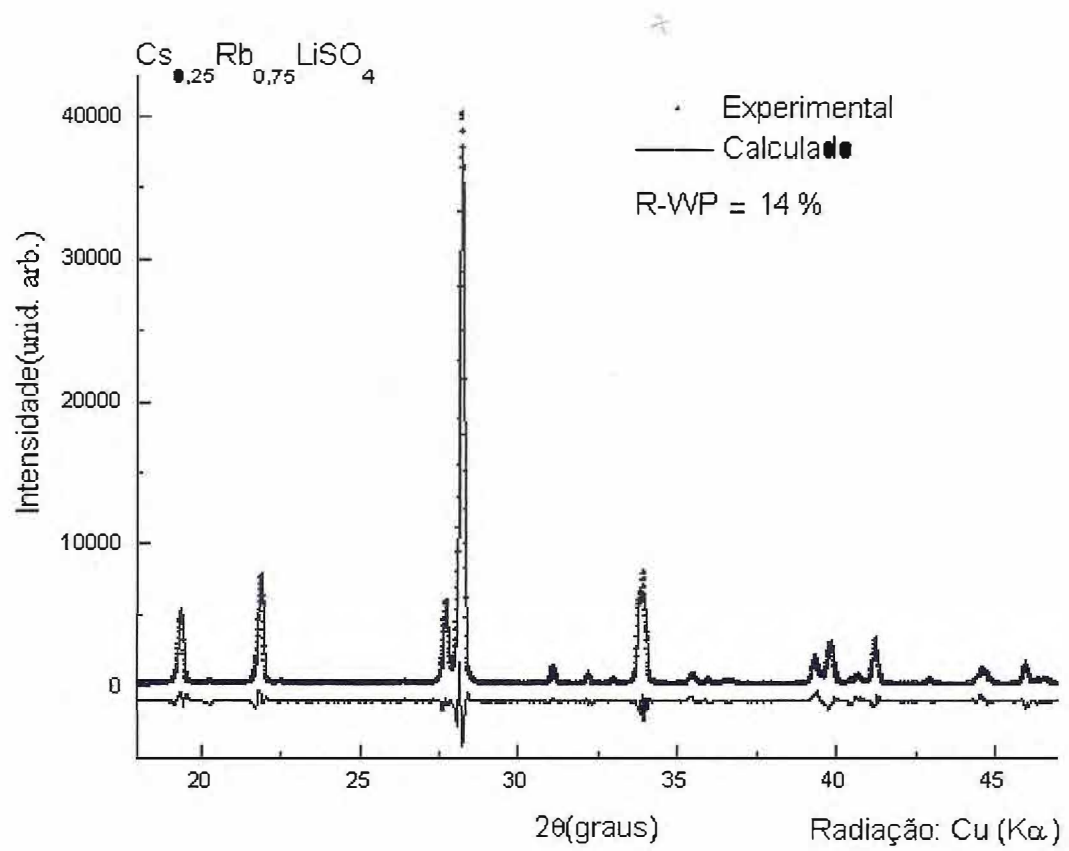


Figura 5.7- Refinamento do padrão de difração do cristal com $x = 0,25$.

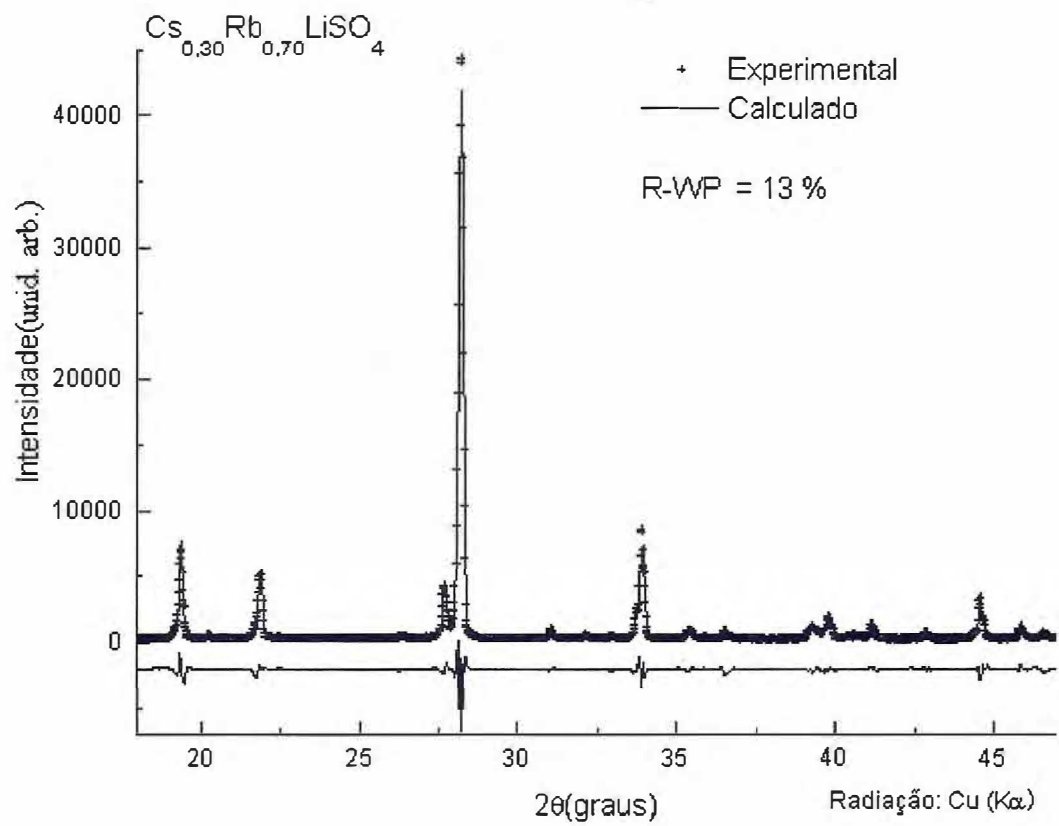


Figura 5.8- Refinamento do padrão de difração do cristal com $x = 0,30$.

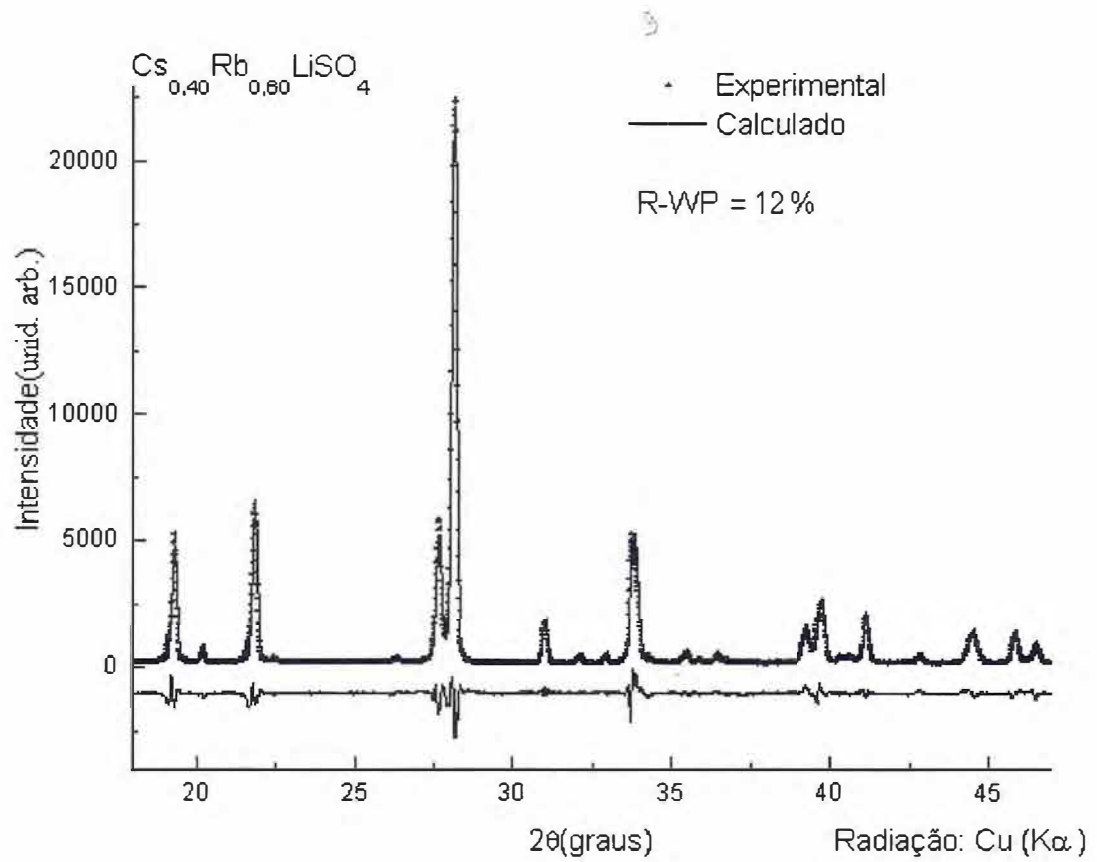


Figura 5.9- Refinamento do padrão de difração do cristal com $x = 0,40$.

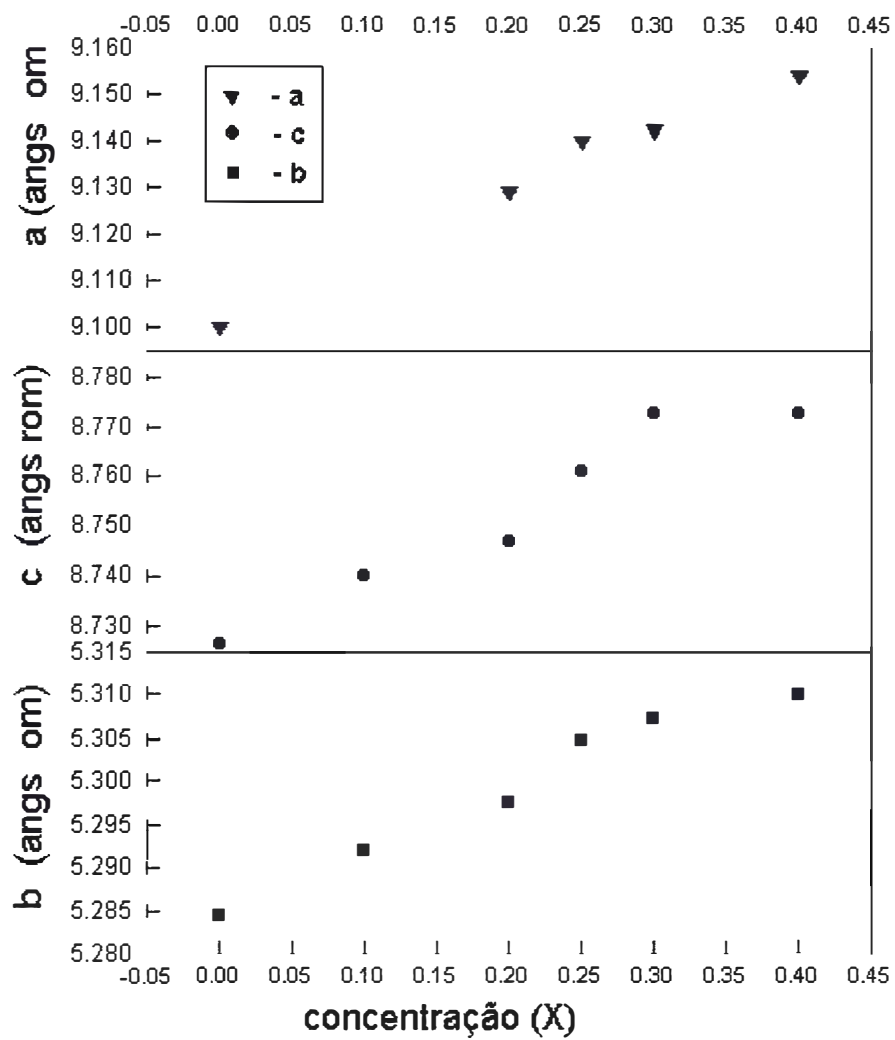


Figura 5.10- Evolução dos parâmetros de rede em função da concentração da fase monoclinica.

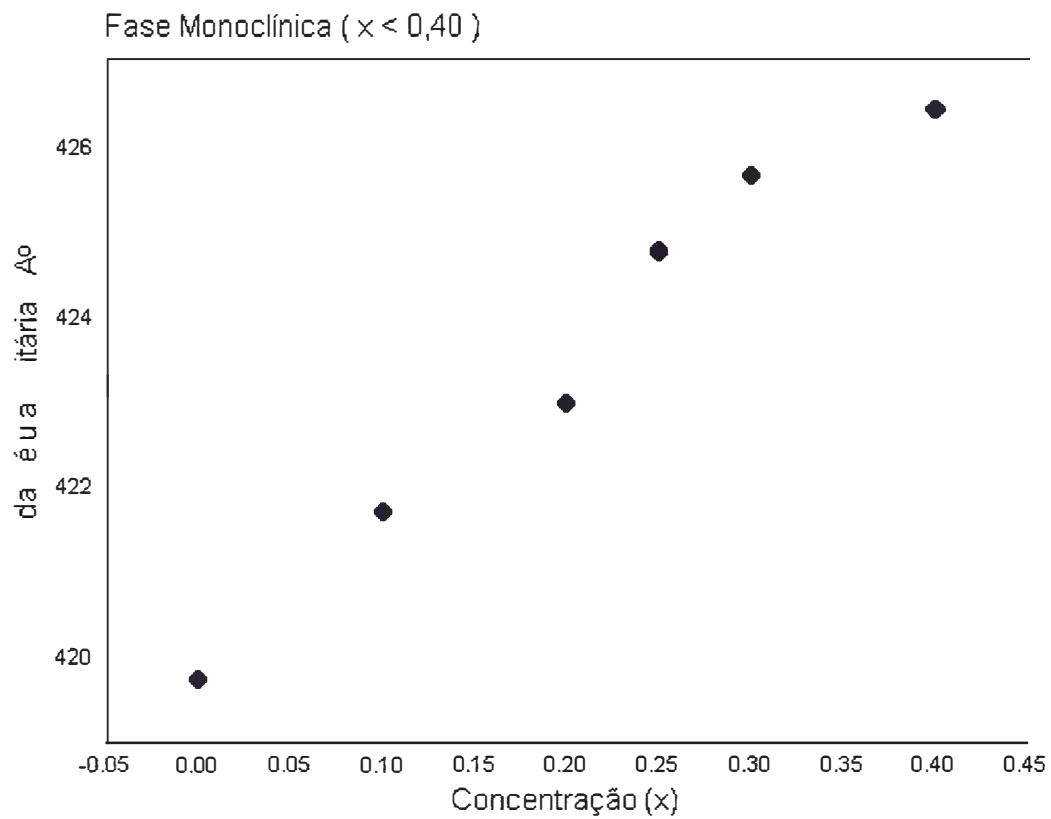


Figura 5.11- Evolução do volume da célula unitária em função da concentração.

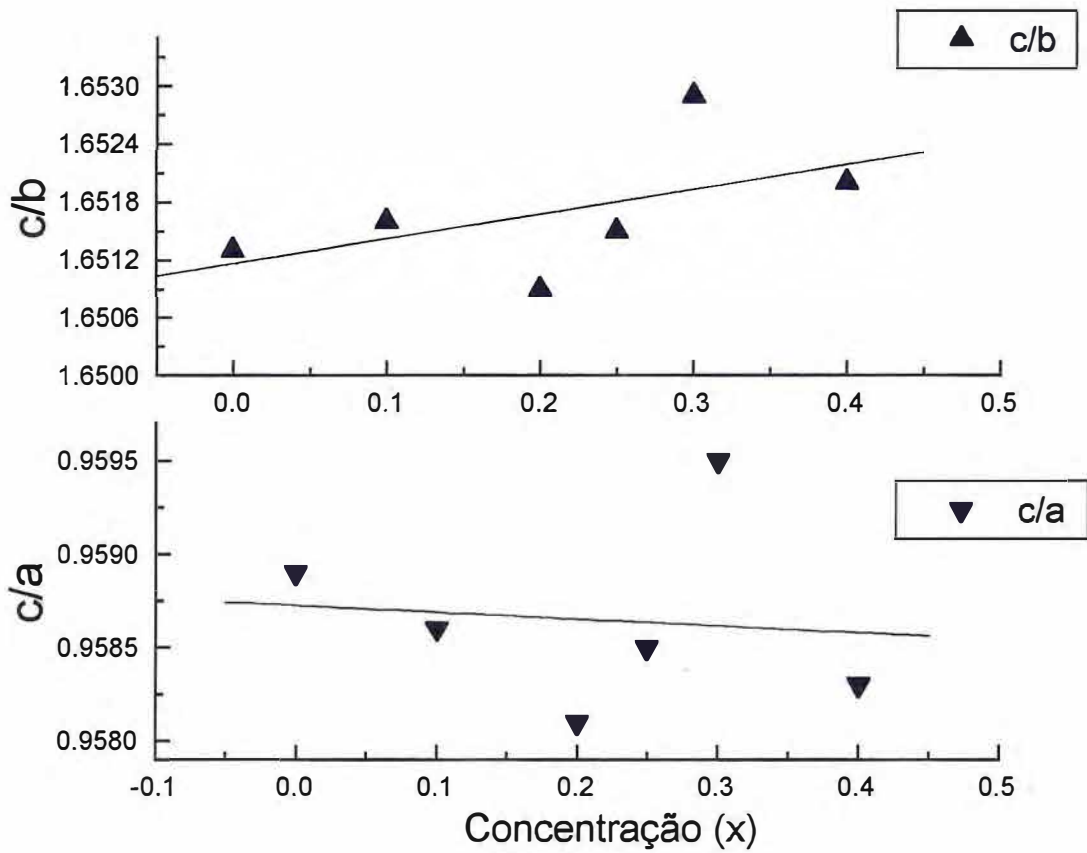


Figura 5.12- Variação das relações c/a e c/b em função da concentração na fase monoclinica.

desses cristais nesse intervalo. Apresentamos na figura (5.13), os padrões de difração para esse intervalo de concentração, no intervalo angular de 18° até 50° . Também nessa fase o aumento da concentração de Cs na estrutura afeta de forma clara os padrões de difração. Na figura (5.14) mostra algumas regiões ampliadas dos padrões de difração com $x = 0,70$; $0,80$ e $1,00$ e na figura (5.15) mostramos a variação do ângulo de Bragg ($\Delta 2\theta_{hkl}$), em relação ao cristal puro de CLS($x = 1,00$), em função da concentração para algumas reflexões mais intensas.

O refinamento das medidas desta fase foram feitos a partir da estrutura proposta por Kruglik *et al.*[10] para o CLS($x=1$). Assim como na fase monoclinica, refinamos os parâmetros de rede, posições atômicas, fator de temperatura e de ocupação, além de parâmetros instrumentais. Para $x \neq 1$ verificamos uma melhora no refinamento ao introduzir o íon Rb^+ na estrutura como átomo substitucional. Nas figuras (5.16) e (5.19) mostramos os padrões de difração experimentais e simulados obtido para cada concentração com seu respectivo fator de confiança ($R - wp$). Os valores dos parâmetros de rede a, b e c, obtidos ao final do refinamento são mostrados na tabela (5.9). Apresentamos na figura (5.20) o gráfico dos parâmetros de rede em função da concentração e na figura (5.21) mostramos a dependência do volume da célula unitária em função da concentração. Na figura (5.22), mostramos a evolução das razões c/a e c/b em função da concentração.

Assim como na fase monoclinica os deslocamentos dos picos de difração para baixo ângulo, mostrados na figura (5.14), demonstra claramente que o aumento da concentração de Cs no $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ ($x \geq 0,70$) está diretamente relacionado com o au-

x	0,70	0,75	0,80	1,00
a(Å)	9,3770±0,0005	9,3888±0,0006	9,4146±0,0004	9,4408±0,0001
b(Å)	5,4191±0,0002	5,4227±0,0002	5,4358±0,0002	5,4453±0,0005
c(Å)	8,8047±0,0004	8,8054±0,0004	8,8064±0,0003	8,8062±0,0005

Tabela 5.9. Parâmetros de rede para cada concentração da fase ortorrômbica

mento dos parâmetros de rede, e conseqüentemente com o aumento do volume da célula unitária. Esse comportamento é melhor mostrado na figura (5.20). Para estruturas com simetria ortorrômbica a distância entre os planos hkl é dada pela expressão:

$$d_{hkl} = \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (5.2)$$

Assim como na fase monoclinica também houve um aumento dos parâmetros de rede nas três direções a, b e c. Entretanto, agora não temos uma variação quase que constante, como na fase monoclinica. Se as relações c/a e c/b diminuem em função da concentração, como podemos observar na figura (5.22), isto é um indicativo de que a substituição $Rb \rightarrow Cs$, nessa fase, não provoca um aumento por igual nas distâncias interplanares das famílias $\{h00\}$, $\{0k0\}$ e $\{00l\}$. Para acomodar mais íons de Cs^+ , a célula unitária deforma-se mais nas direções a e b do que na direção c. Isso ocorre devido ao fato do plano-ac ser o plano de base dos tetraedros de SO_4 , como mostramos no capítulo 1. Os átomos desse plano devem sofrer uma influência maior do aumento da concentração de Cs forçando assim a célula unitária a deformar-se mais naquelas direções.

O aumento do volume da célula unitária com a concentração de Cs, mostrado na figura (5.21), ocorre pela mesma razão da fase monoclinica, pela diferença entre os raios iônicos do Cs^+ (1,67 Å) e do Rb^+ (1,47 Å).

5.2 Espalhamento Raman

5.2.1 Fase monoclinica ($0 < x < 0,40$)

5.2.1.1 Análise do grupo fator para o RLS

Como foi descrito no capítulo 1, os íons Rb^+ , Li^+ e SO_4^{-2} ocupam sítios do tipo $[eC_1(4)]$. Pelos dados estruturais do RLS cada sítio é ocupado por quatro íons de Rb^+ , quatro íons de Li^+ e quatro íons de SO_4^{-2} por célula unitária. O número de modos translacionais para cada classe de íons, considerando que cada íon contribui com três graus de liberdade translacional, são distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo fator C_{2h} da seguinte forma[19]

$$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u.$$

Pela presença de três classes distintas de íons, o número total de modos translacionais (36) podem ser distribuídos então como:

$$\Gamma_{trans} = 9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u.$$

Para o íon de SO_4^{-2} , sua simetria isolada pertence ao grupo pontual T_d , e seus três modos rotacionais estão distribuídos no grupo fator da seguinte forma[19]

$$\Gamma_{rot} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u.$$

Os 36 modos internos estão distribuídos no grupo fator como mostra a carta de correlação da figura(5.23).

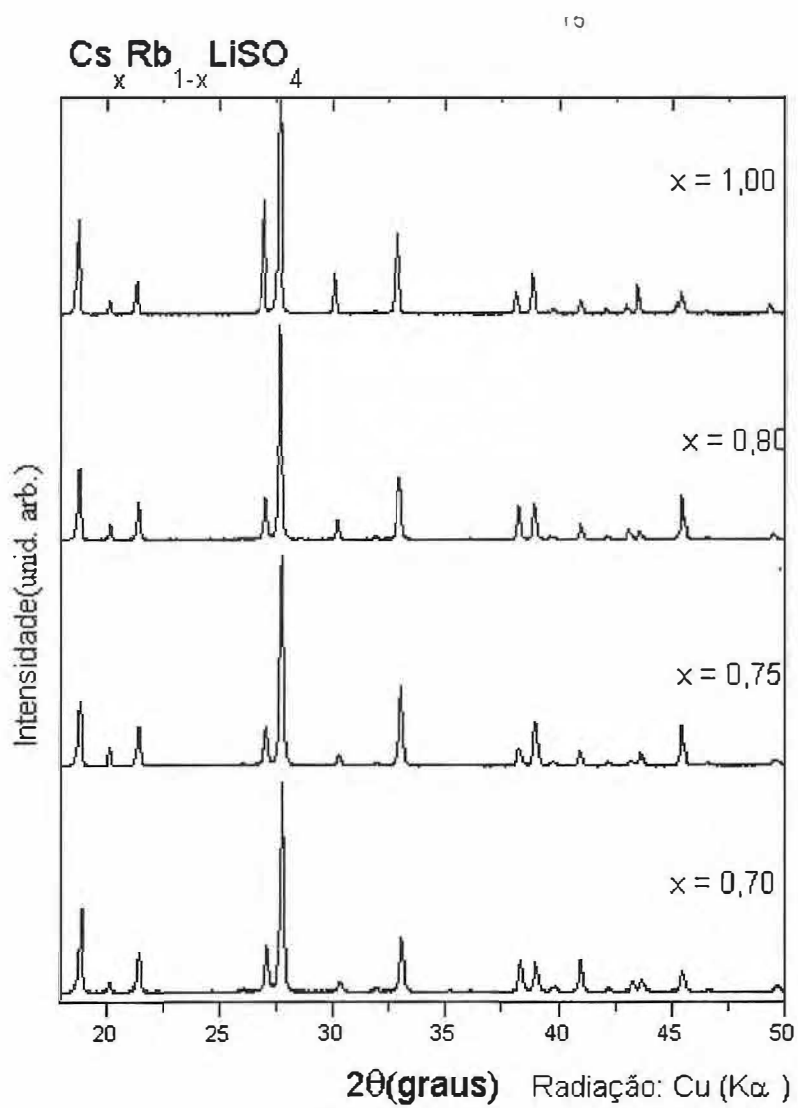


Figura 5.13- Padrões da difração da fase ortorrômbica.

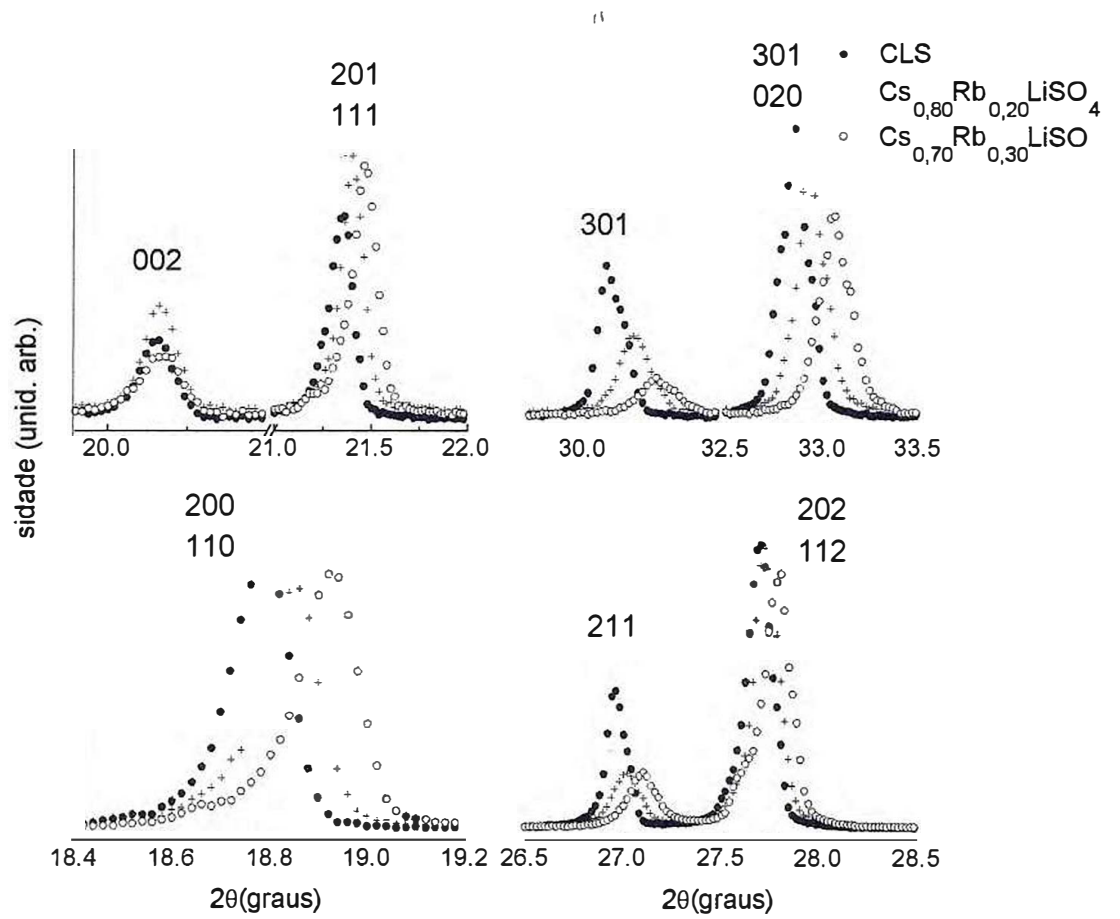


Figura 5.14- Deslocamentos dos picos de difração com o aumento da concentração de Rb.

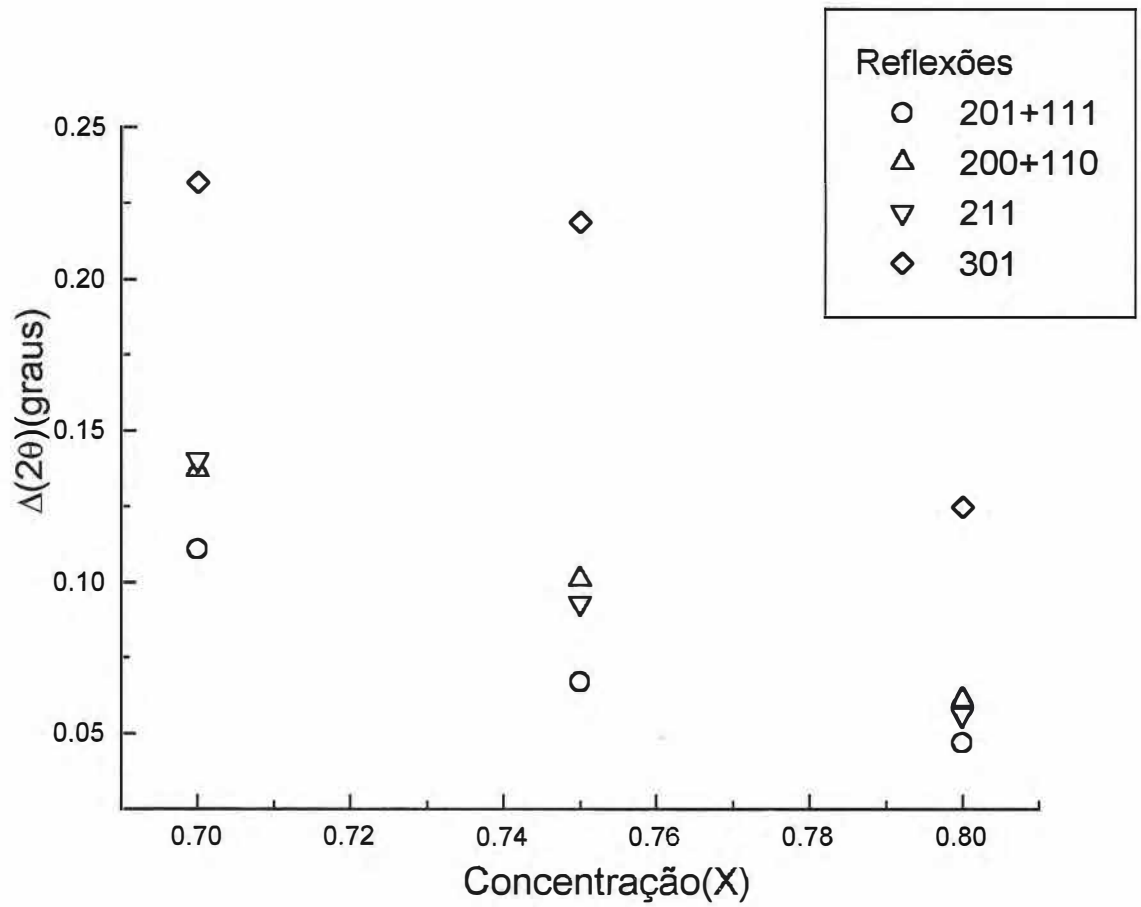


Figura 5.15- Variação do ângulo de Bragg para algumas reflexões na fase ortorrômbica, em relação ao cristal puro de CLS(x=1,00).

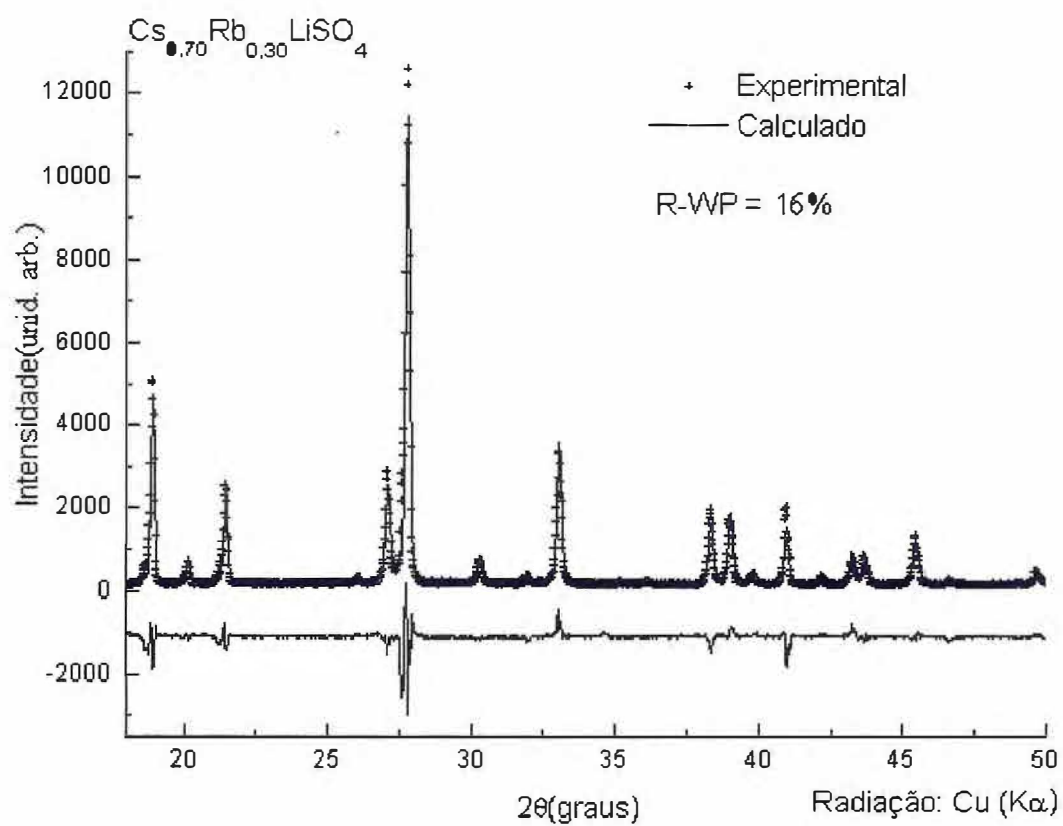


Figura 5.16- Refinamento do padrão de difração do cristal com $x = 0,70$.

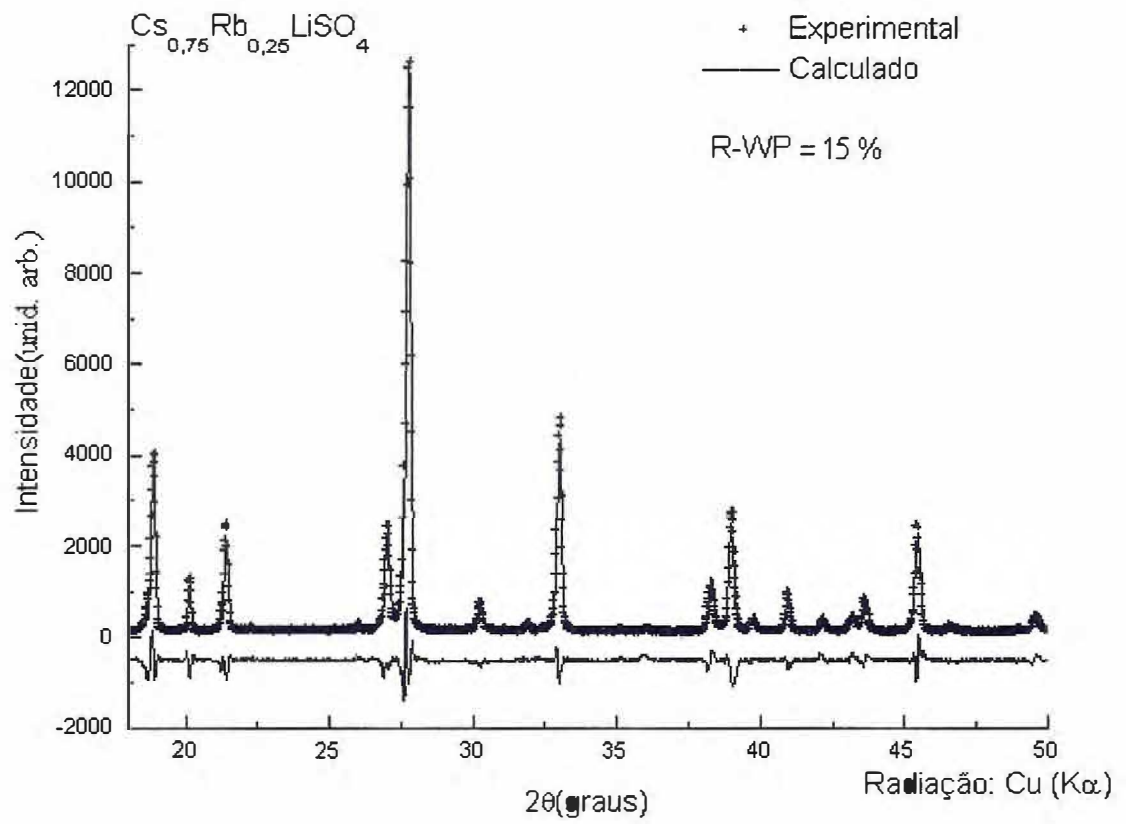


Figura 5.17- Refinamento do padrão de difração do cristal com $x = 0,75$.

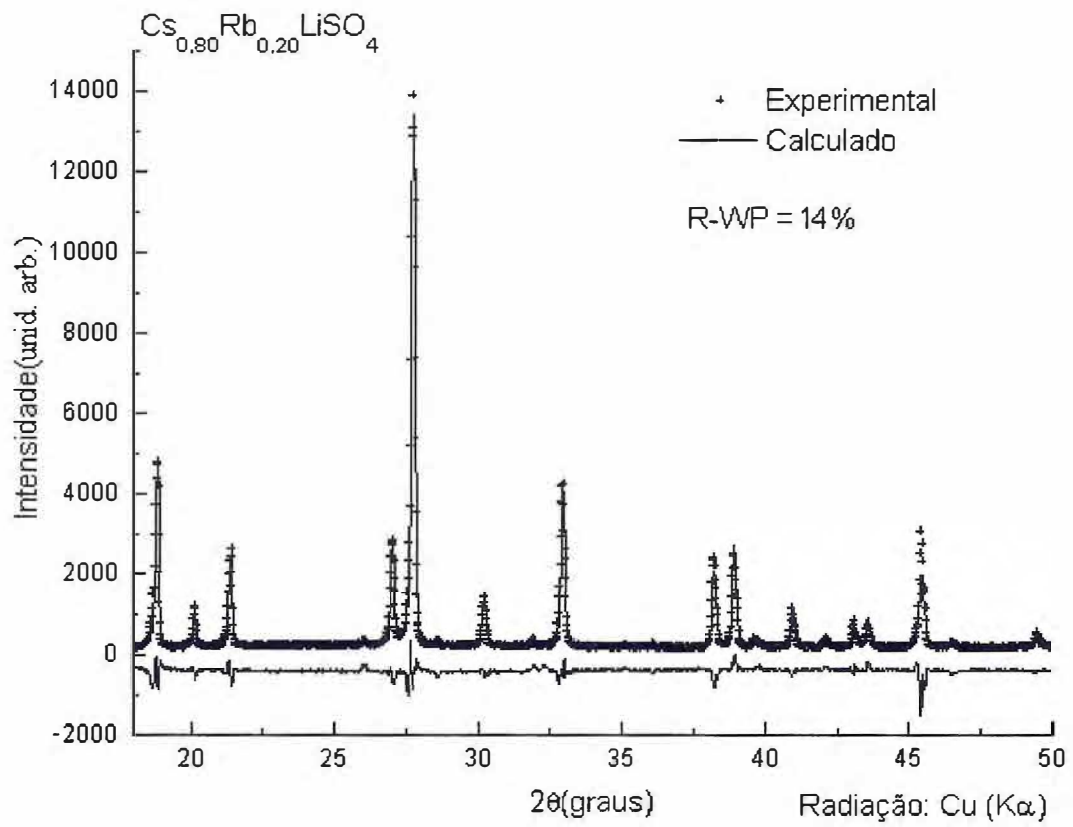


Figura 5.18- Refinamento do padrão de difração do cristal com $x = 0,80$.

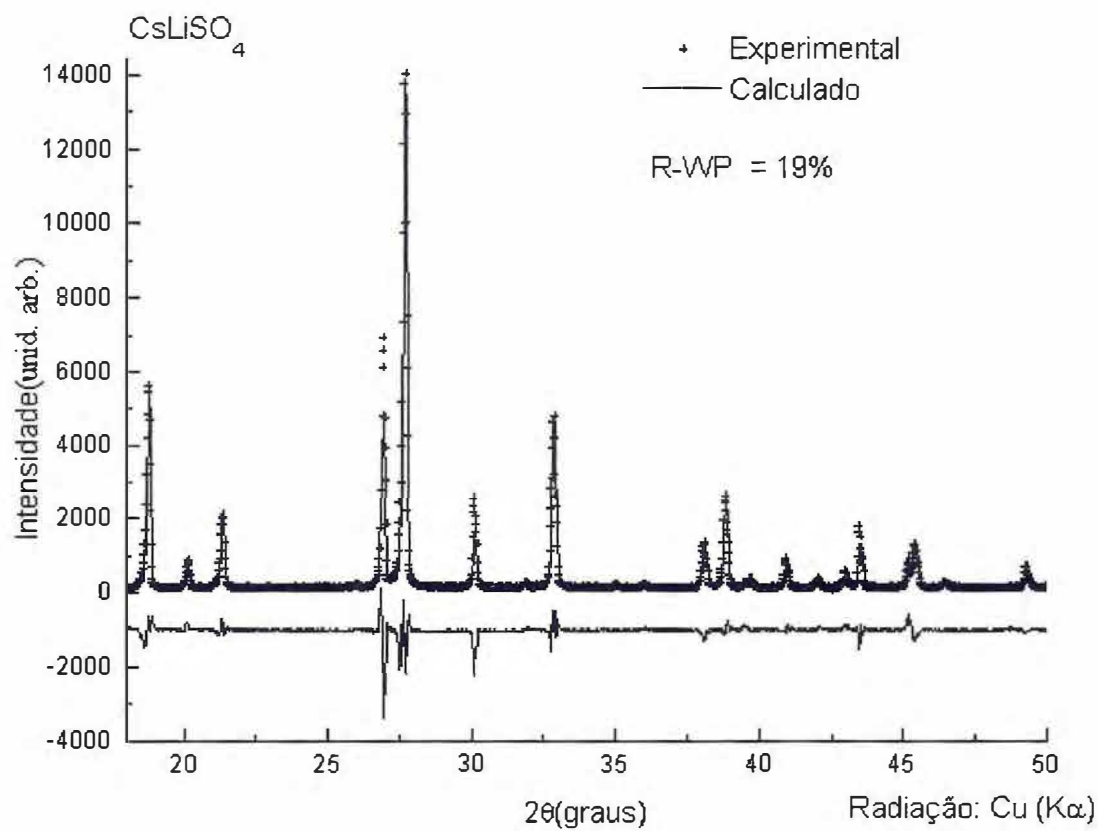


Figura 5.19- Refinamento do padrão de difração do cristal puro de CLS.

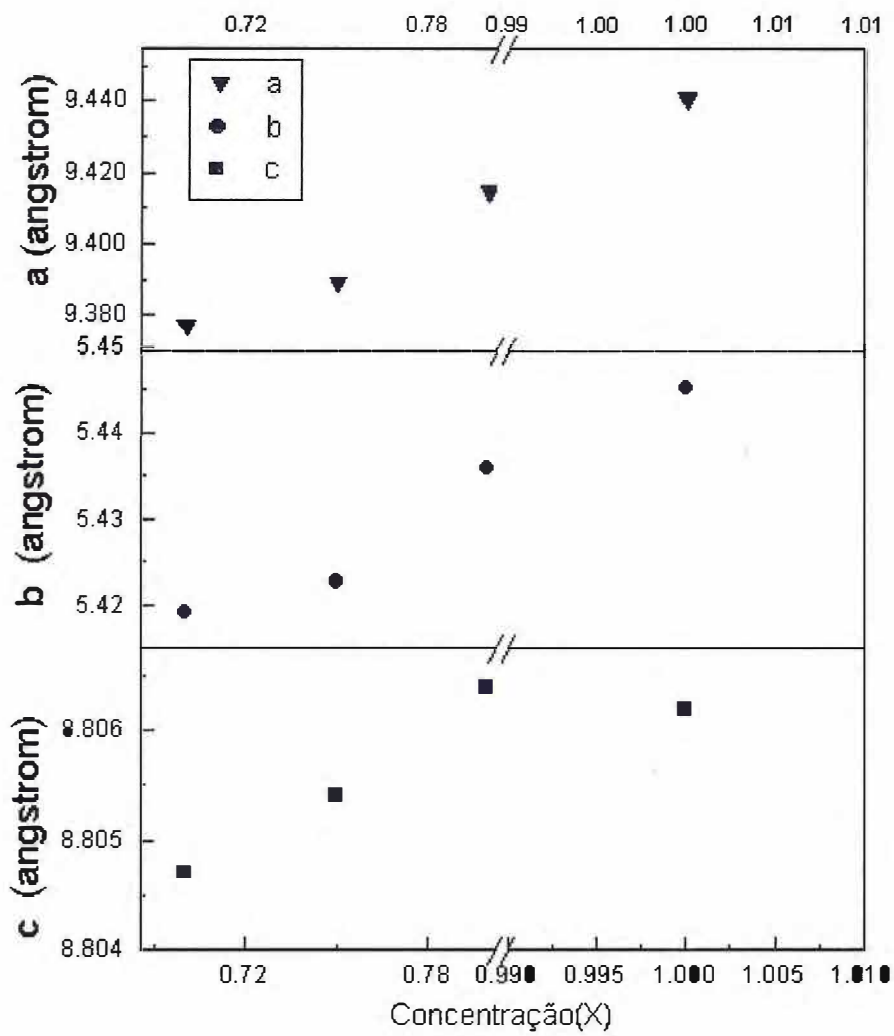


Figura 5.20- Dependência dos parâmetros de rede da fase ortorrômica em função da concentração.

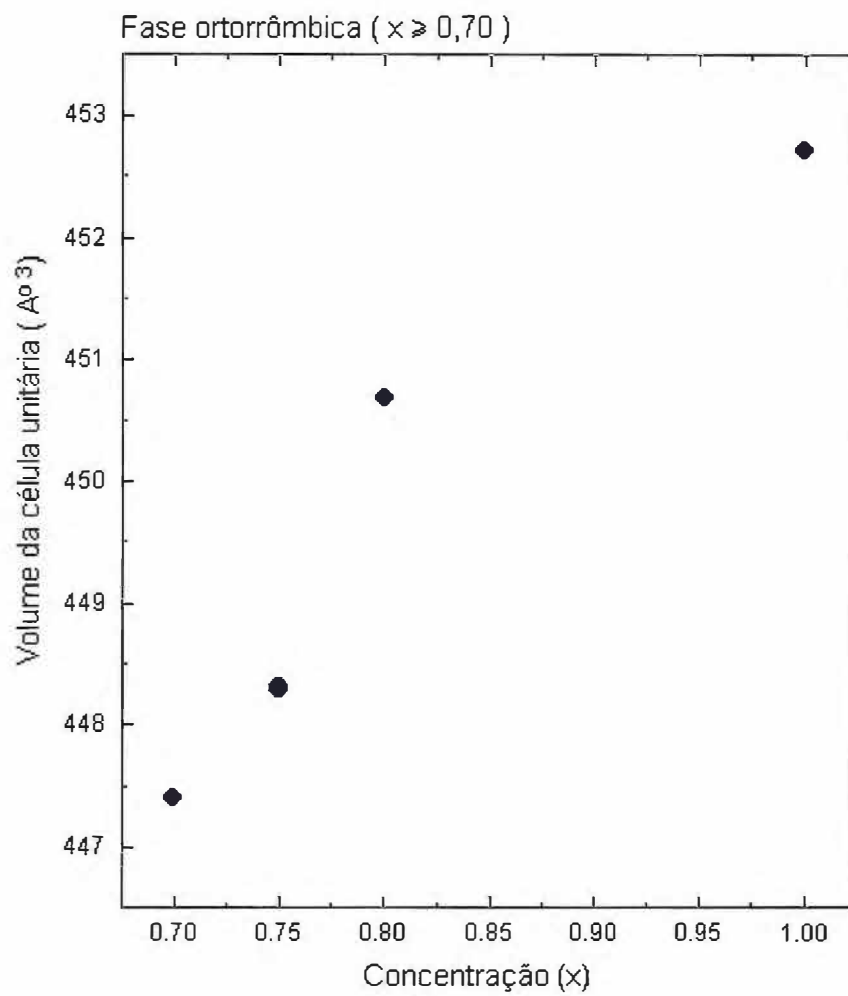


Figura 5.21- Dependência do volume da célula unitária da fase ortorrômbica em função da concentração.

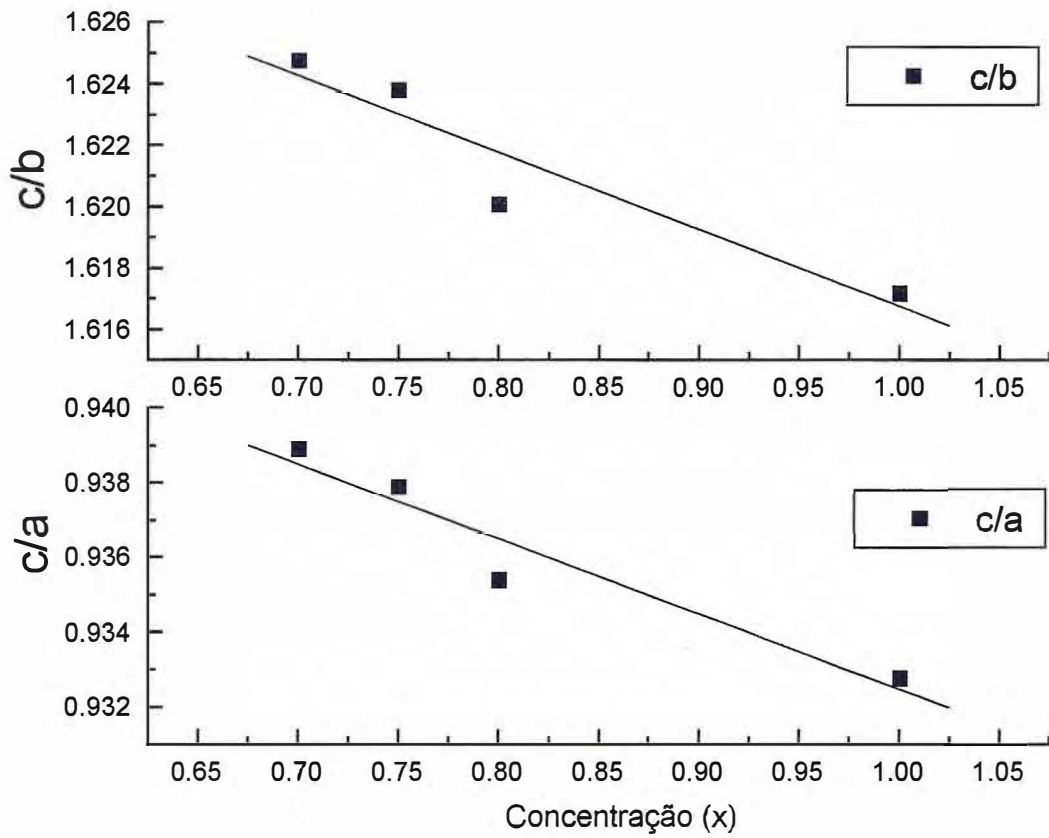


Figura 5.22- Variação das relações c/a e c/b em função da concentração na fase ortorrômbica.

$C_{2h}(2/m)$	E	C_2	ι	σ_h	Regras de seleção
A_g	1	1	1	1	R_z, x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y, xz, yz
	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x, y

Tabela 5.10. Tábua de caracteres do grupo pontual C_{2h}

Assim, os modos internos estão distribuídos entre as representações irreduzíveis do grupo fator da seguinte forma:

$$\Gamma_{int} = 9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u.$$

Logo, os 84 modos normais de vibração (modos translacionais + modos rotacionais + modos internos) do RLS à temperatura ambiente estão distribuídos entre as representações irreduzíveis do grupo fator da seguinte forma

$$\Gamma_{total} = 21A_g + 21A_u + 21B_g + 21B_u.$$

Como podemos observar, pela tábua de caracteres do grupo pontual $C_{2h}(2/m)$ mostrada na tabela (5.10), os três modos acústicos podem ser distribuídos nas representações irreduzíveis da seguinte forma

$$\Gamma_{ac} = A_u + 2B_u.$$

Logo a distribuição dos modos óticos para o RLS será

$$\Gamma_{RLS} = 21A_g + 20A_u + 21B_g + 19B_u, \quad (5.3)$$

onde os modos das representações A_g e B_g são ativos no Raman.

Em cada representação irreduzível do grupo fator, os modos normais de vibração tem a seguinte distribuição por sua natureza. Dos 21 modos da representação A_g , temos

nove modos internos do tipo ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 e três modos rotacionais do SO_4^{-2} , nove modos translacionais dos íons Rb^+ , Li^+ e SO_4^{-2} e nenhum modo translacional acústico. Essa mesma distribuição acontece para a representação B_g . Para a representação A_u os 21 modos são distribuídos da seguinte forma: nove modos internos do tipo ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 e três modos rotacionais do SO_4^{-2} , oito modos translacionais dos íons Rb^+ , Li^+ e SO_4^{-2} e um modo translacional acústico. Finalmente os 21 modos da representação B_u são distribuídos da seguinte forma: nove modos internos do tipo ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 e três modos rotacionais do SO_4^{-2} , sete modos translacionais dos íons Rb^+ , Li^+ e SO_4^{-2} e dois modos translacionais acústicos. A distribuição dos modos normais de vibração para o RLS é resumida na tabela (5.11), onde N é o número total de modos, T o número de modos acústicos, T' o número de modos translacionais, R' é o número de modos rotacionais e n o número de modo internos do íon SO_4^{-2} . Os símbolos ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 são frequências das vibrações internas (modos normais) do íon livre SO_4^{-2} , cuja simetria pontual pertence ao grupo Td, cujos valores são 981 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} , 451 cm^{-1} e 613 cm^{-1} respectivamente[41]. As frequências ν_1 e ν_3 são referentes aos modos de estiramento (*stretching*) simétrico e antisimétrico e as frequências ν_2 e ν_4 são referentes aos modos de dobramento (*bending*). Os modos de vibração bem como as representações associadas são visualizados na figura (5.24), em coordenadas de simetria para as representações irredutíveis A_1 , E e E_2 do grupo pontual Td, conforme referência [40]

Os valores das frequências de vibração dos modos internos do SO_4^{-2} são aproximadamente os mesmos para os cristais de KLiSO_4 , CsLiSO_4 , $\text{Li}(\text{NH})_4\text{SO}_4$, NaLiSO_4 , $\text{Na}_3(\text{LiSO}_4)6\text{H}_2\text{O}$, mesmo que cristalizem em estruturas pertencentes a grupos espaciais

Representações	N	T	T'	R'	n	Atividade
A_g	21	0	9	3	$1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$	x^2, y^2, z^2, xy (ativos no Raman)
B_g	21	0	9	3	$1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$	xz, yz (ativos no Raman)
A_u	21	1	8	3	$1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$	z (ativos no infravermelho)
B_u	21	2	7	3	$1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$	x, y (ativos no infravermelho)

Tabela 5.11. Distribuição de modos para o RLS

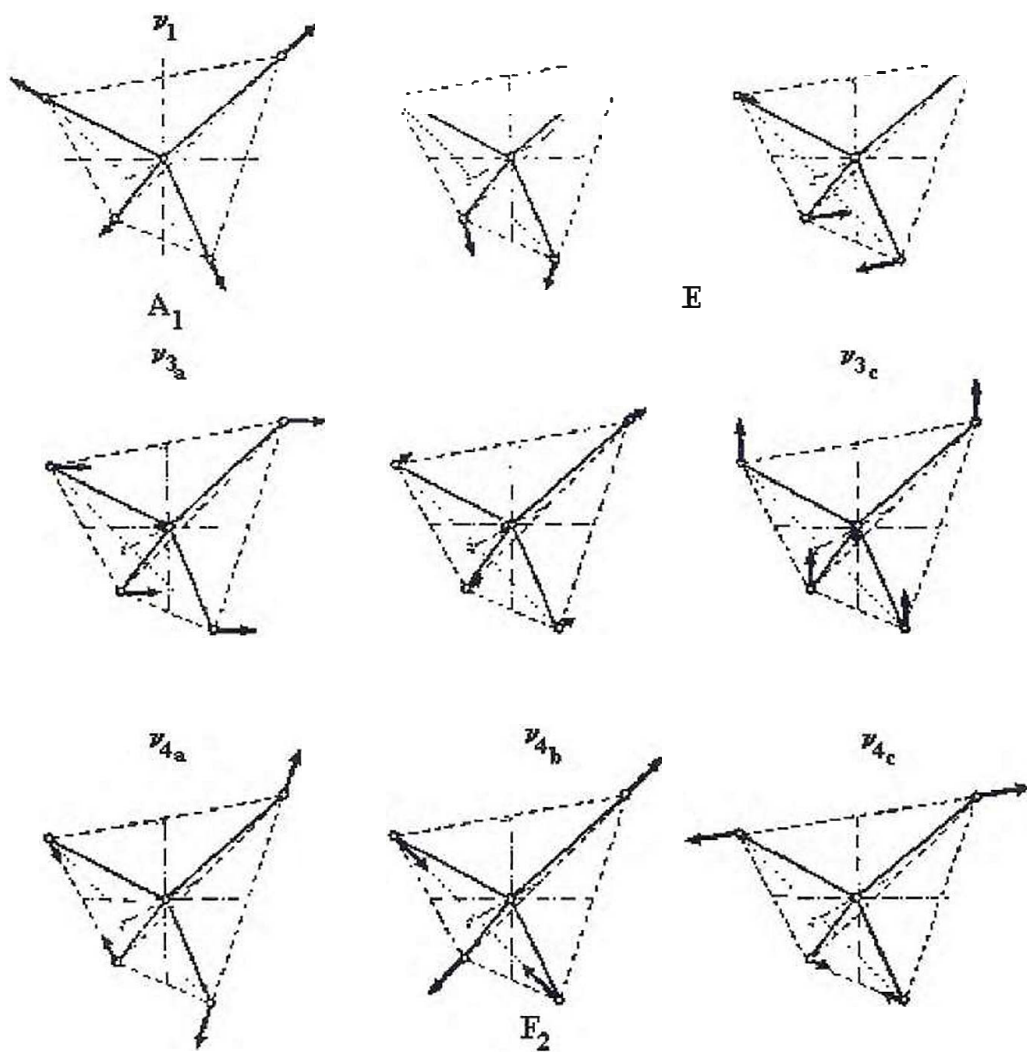


Figura 5.24- Modos normais de vibração do íon SO_4

distintos, que são respectivamente: C_6^6 , D_{2h}^{16} , C_{2v}^9 , C_{3v}^9 e C_{3v}^6 , à temperatura ambiente [41]. Outra característica que é comum aos sulfatos anidros de lítio e um íon monovalente, é a ausência de modos de vibração na região de frequência de 700 cm^{-1} e 950 cm^{-1} . [42], [43], [44] e [45].

5.2.1.2 Espectros Raman

Apresentamos nas figuras (5.25) a (5.28) os espectros Raman na temperatura ambiente do RLS ($x = 0$) e do $\text{Cs}_{0,04}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$, como também as geometrias de espalhamento. Os valores das frequências dos modos observados nas figuras (5.25) a (5.28) são mostrados nas tabelas (5.12) e (5.13), onde são classificados de acordo com os critérios dados por Acharya e Narayana [46] para cristais da família MLiSO_4 onde $M = \text{K}, \text{Na}, \text{Cs}, \text{Rb}$ e NH_4 [41]. Nas figuras (5.29) mostramos os espectros Raman dos cristais com $x = 0,10; 0,20; 0,30$ e $0,40$ na região de baixa frequência, onde usamos a geometria a(bb)a. Nesses espectros denotamos como P as *linhas de plasma*.

Dos nove modos translacionais e três rotacionais externos previstos para a representação A_g com frequências menores que 440 cm^{-1} , observamos no RLS seis modos na geometria a(bb)a e cinco na a(cc)a. No $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$ observamos cinco na a(bb)a e sete na a(cc)a. Nas geometrias b(aa)b e b(cc)b observamos seis modos em cada uma dessas polarizações no RLS e no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$. De acordo com os critérios dados por Acharya e Narayana [46], os modos com frequências no intervalo de 40 cm^{-1} a 85 cm^{-1} correspondem às translações do Rb e do SO_4^{-2} , o mesmo valendo para o CLS.

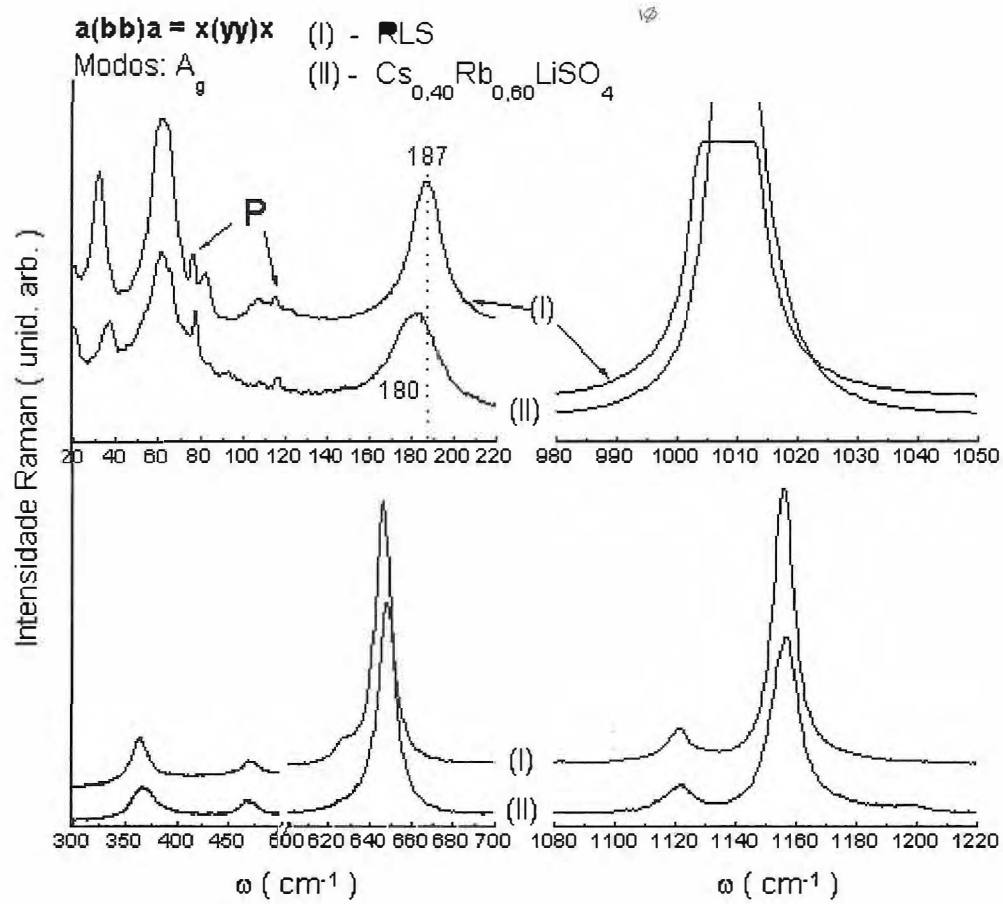


Figura 5.25- Espectros Raman da fase monoclinica na geometria a(bb)a.

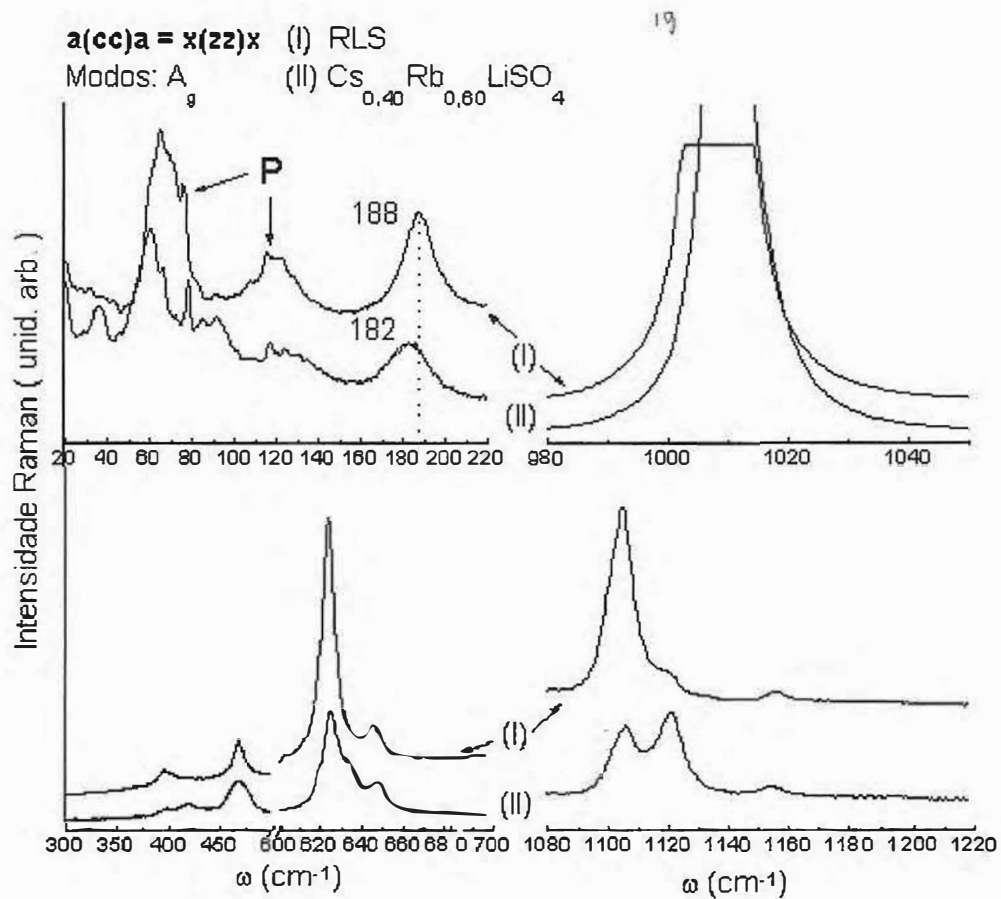


Figura 5.26- Espectros Raman da fase monoclinica na geometria a(cc)a.

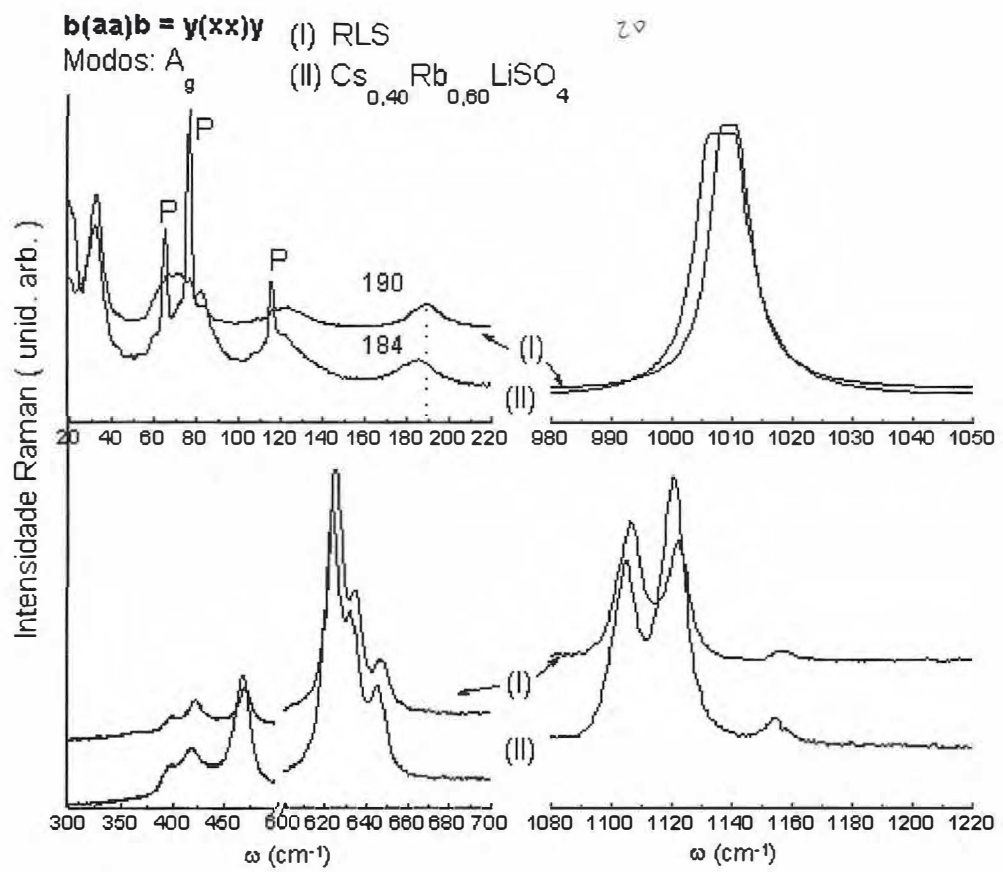


Figura 5.27- Espectros Raman da fase monoclinica na geometria b(aa)b.

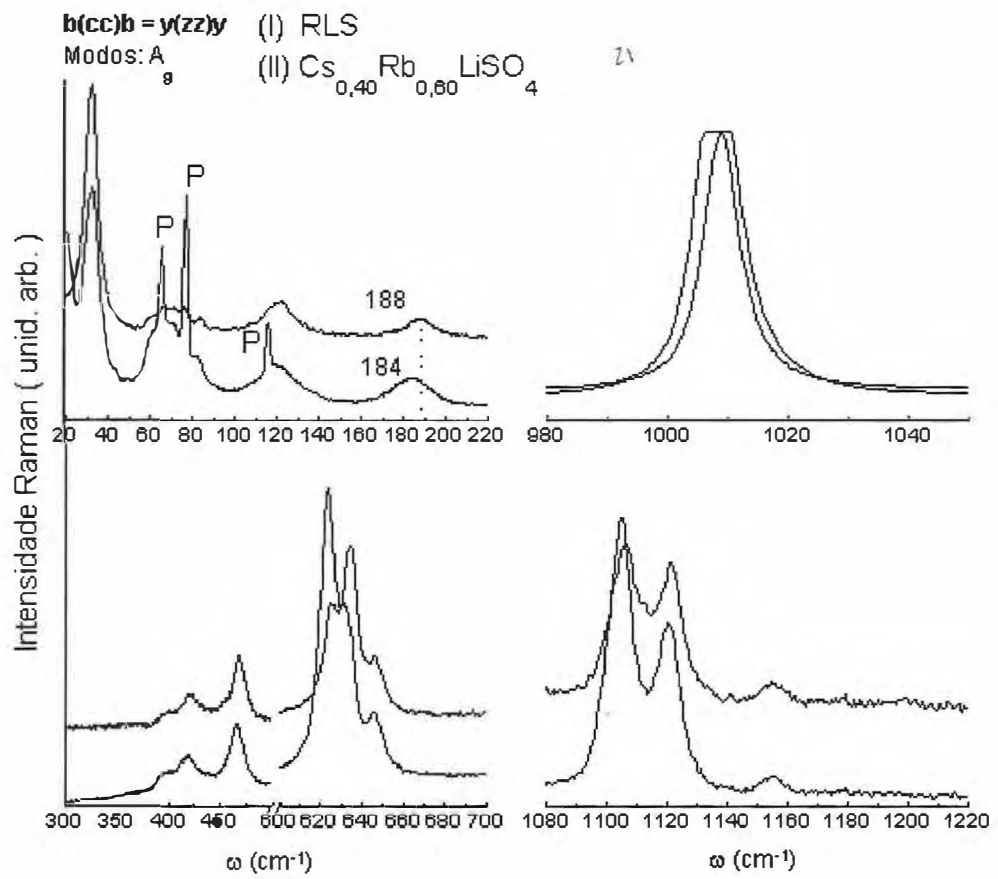


Figura 5.28- Espectros Raman da fase monoclinica na geometria b(cc)b.

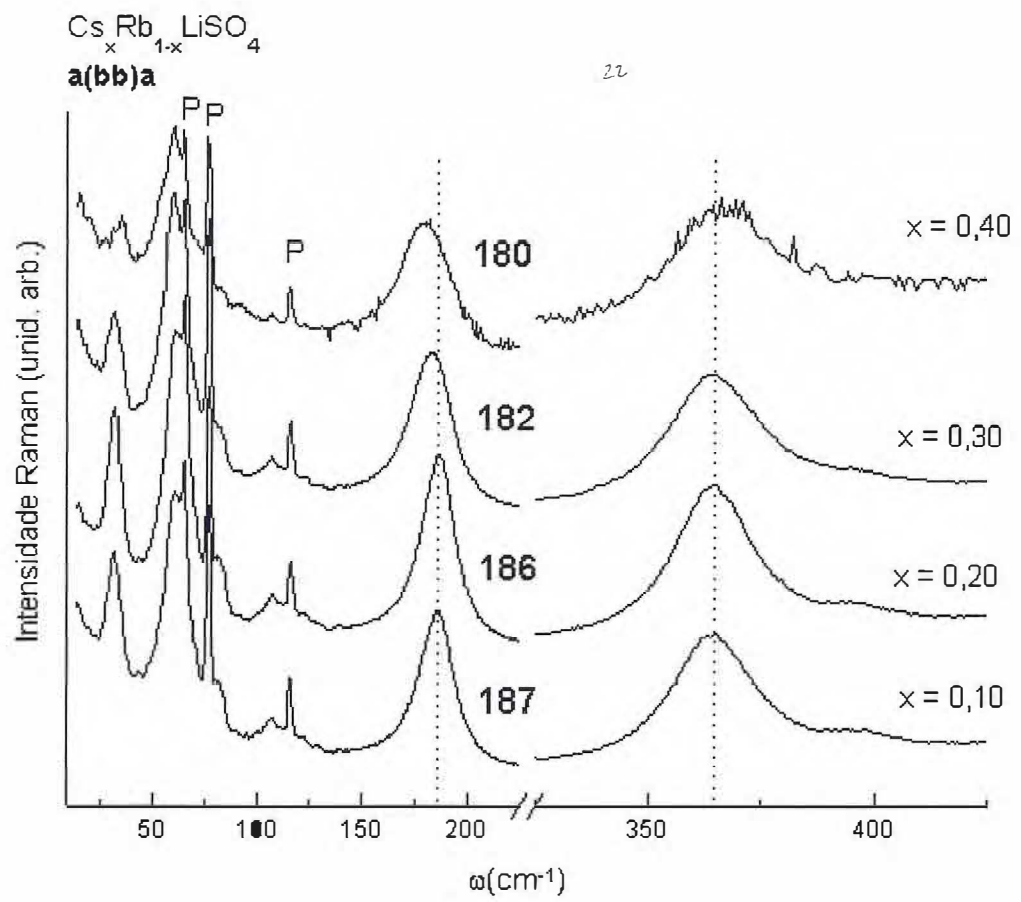


Figura 5.29- Espectros Raman da fase monoclinica na região de baixa frequência.

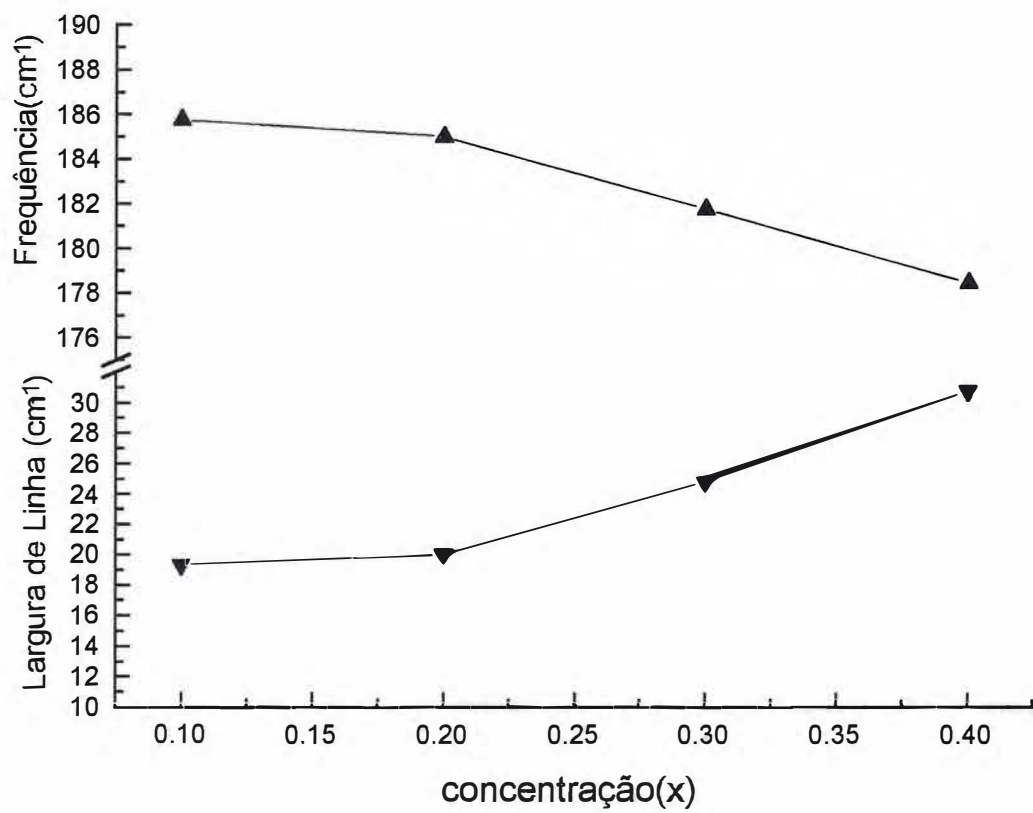


Figura 5.30- Dependência da largura de linha e da frequência do modo rotacional do íon SO_4^{-2} .

RLS	a(bb)a	a(cc)a	b(aa)b	b(cc)b
Transl. SO ₄ ou Rb	32	63	32	32
	62	70	71	69
	82			
Rot. SO ₄	120	119	122	118
	187	188	190	184
Transl. Li-O	365	397	399	399
			422	421
$\nu_2(\text{SO}_4)$	470	467	469	468
$\nu_4(\text{SO}_4)$	627	624	625	624
	646	645	646	634
			634	646
$\nu_1(\text{SO}_4)$	1008	1009	1009	1010
$\nu_3(\text{SO}_4)$	1121	1105	1106	1105
	1156	1120	1122	1120
		1156	1156	1155

Tabela 5.12. Valores das frequências observadas dos modos ativos no Raman no RLS.

Cs _{0,40} Rb _{0,60} LiSO ₄	a(bb)a	a(cc)a	b(aa)b	b(cc)b
Transl. SO ₄ ou Rb ou Cs	37	35	32	32
	63	60	79	69
	84	90		
Rot. SO ₄	180	126	120	121
		182	184	188
Transl. Li-O	368	397	397	396
		419	418	419
$\nu_2(\text{SO}_4)$	469	468	468	466
$\nu_4(\text{SO}_4)$	648	624	623	623
		633	632	634
		647	645	646
$\nu_1(\text{SO}_4)$	1009	1010	1008	1009
$\nu_3(\text{SO}_4)$	1122	1106	1105	1105
	1157	1121	1120	1120
	1198	1155	1154	1155

Tabela 5.13. Valores observados das frequências dos modos ativos no Raman no Cs_{0,40}Rb_{0,60}LiSO₄.

Os modos com frequências no intervalo de 350 cm^{-1} a 440 cm^{-1} correspondem as translações do tipo Li-O. Esses modos foram observados em outros sulfatos tais como aparecem no cristal de CLS. Como foi visto no capítulo 1, no cristal de RLS, os íons de Li estão ligados aos oxigênios do enxofre formando pirâmides tetragonais.

Observamos um dos dois *bendings* do tipo ν_2 previsto para a representação A_g em todas as geometrias de espalhamento tanto no RSL como no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$.

Os três *bendings do tipo* ν_4 , previstos para a representação A_g foram observados nas geometrias b(aa)b e b(cc)b tanto no RLS como no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$. Na geometria a(bb)a observamos dois no RLS e um no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$. Na geometria a(cc)a observamos dois no RLS e três no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$.

O *stretching* do tipo ν_1 previsto para a representação A_g , foi observado em todas as geometrias de espalhamento, tanto no RSL como no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$.

Os três *bending* do tipo ν_3 esperados para a representação A_g , foram observados nas geometrias a(cc)a, b(aa)b e b(cc)b tanto no RLS como no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$. Na geometria a(bb)a observamos dois no RLS e três no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$.

Nas regiões de altas frequências os espectros Raman do RLS e do $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$, apresentaram algumas mudanças. Na geometria a(bb)a, figura (5.25), o modo de 627 cm^{-1} que está presente no RLS desaparece no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$ e um modo de 1198 cm^{-1} , com uma intensidade muito fraca, que não existia no RLS aparece no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$. Na geometria a(cc)a, figura (5.26), aparecem dois modos, um em 419 cm^{-1} e outro em 633 cm^{-1} que não existiam no RLS. Estas mudanças podem estar

associadas a alguma influência do Cs. Nós acreditamos que são devidas à variações nas intensidades relativas das linhas, que podem variar de uma amostra para outra, ou então *vazamentos* de modos referentes a outras polarizações.

Na região de baixa frequência há um substancial deslocamento do modo relativo a rotação do sulfato, de 187 cm^{-1} no RLS para 180 cm^{-1} no $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,60}\text{LiSO}_4$ que ocorre na geometria a(bb)a, como mostra a figura (5.25). Esse efeito é observado nas outras geometrias de espalhamento, e está em destaque nas tabelas (5.12) e (5.13). A evolução desse modo com a concentração pode ser observada na figura (5.29). O modo de 187 cm^{-1} que observamos no cristal puro também foi observado por Chary *et al.* [49] fazendo espalhamento em 90° no RLS.

A frequência das vibrações rotacionais na banda ótica são proporcionais a $\sqrt{\frac{K_i}{I_i}}$, $i = x, y$ e z , onde K_i são combinações das constantes elásticas da rede e I_i são os momentos de inércia da molécula ao longo dos três eixos principais [27]. Quando as distâncias interatômicas aumentam, os valores de K_i diminuem, reduzindo assim sua frequência de vibração. Este efeito pode ser observado pelo deslocamento do modo rotacional do íon SO_4^{-2} para baixa frequência como é mostrado no gráfico da figura (5.30).

No regime de temperatura constante a largura de linha Raman, δ , está relacionada com a barreira de potencial, U_b , para mudanças na orientação molecular, pela expressão- [27]

$$\delta = a + b \exp[-cU_b], \quad (5.4)$$

onde a , b e c são constantes. Como é mostrado no gráfico da figura (5.30) a largura de linha aumenta com a concentração. Pela equação (5.4) esse aumento da largura de linha está associado à redução da barreira de potencial U_b do íon SO_4^{-2} .

Como nossos resultados de difração de raios-x relativos aos cristais dessa fase mostraram um progressivo aumento do volume da célula unitária, e conseqüentemente das distâncias interatômicas, decorrente da substituição $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$, concluímos que nesse processo o íon SO_4^{-2} ganha liberdade rotacional. Isto pode ser observado pelo deslocamento de seu modo rotacional para baixa freqüência e pelo aumento da largura de linha em função da concentração.

Portanto, nossos resultados concordam com os trabalhos de Katkanant[2] e de Hasebe e Asahi[15], no que se refere à diminuição da barreira de potencial rotacional decorrente da substituição $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$ na estrutura monoclinica do RLS. É esse fato que motiva uma drástica queda na temperatura de transição do $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{LiSO}_4$ ($x \leq 0,40$) relativamente ao cristal puro de RLS[8] [9]. A liberdade rotacional adquirida com essa substituição faz com que o cristal dopado transite a uma temperatura menor que o cristal puro, onde a primeira transição ocorre em 438K[3]. Na primeira transição do RLS, Pietraszko [3] observou uma queda de 61K para $x = 0,25$ e Hasebe e Asahi[15] 18K para $x = 0,14$.

5.2.2 Fase ortorrômbica ($x = 0,75$ e $1,00$)

5.2.2.1 Análise do grupo fator para o CLS

Nesta seção faremos um procedimento análogo ao que foi feito para o RLS. O grupo espacial $D_{2h}^{16}(\text{Pnma})$ tem um plano de espelho perpendicular ao eixo-b, isto é, o eixo-c não é o eixo de maior simetria. Assim para estarmos de acordo com a tábua de caracteres e a tábua de correlação de Wilson, Decius e Cross[50] , que são descritas tendo como eixo de maior simetria o eixo-c, devemos girar os eixos de forma a fazer com que c seja o eixo principal. Para o grupo espacial D_{2h}^{16} devemos variar: $b \rightarrow c$, $c \rightarrow a$ e $a \rightarrow b$ conforme a referência [51] . Agora a tábua de correlação pode ser usada diretamente, já que $\sigma_{ac} \rightarrow \sigma_{ab}$ o qual corresponde a C_s^{xy} na tábua de correlação de Wilson, Decius e Cross[50] .

Conforme foi dito no capítulo 1, no cristal de CLS cada sítio C_s é ocupado por quatro íons de Cs^+ , Li^+ e SO_4^{-2} , contribuindo cada um com 12 modos translacionais, distribuídos no grupo fator D_{2h} da seguinte forma[19]

$$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}.$$

Logo, teremos 36 modos translacionais distribuídos no grupo fator como segue

$$\Gamma_{trans} = 6A_g + 3A_u + 6B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 6B_{2u} + 3B_{3g} + 6B_{3u}.$$

Para o íon de SO_4^{-2} seus modos rotacionais estão distribuídos no grupo fator D_{2h} da seguinte forma[19] :

$$\Gamma_{rot} = A_g + 2A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + 2B_{3g} + B_{3u}.$$

Os 36 modos internos estão distribuídos no grupo fator D_{2h} como mostra a carta de correlação da figura(5.31)

23

T_d	C_s	D_{2h}	ATIVIDADE
$A_1 (v_1)$	A'	A_g	x^2, y^2, z^2
$E (v_2)$		B_{1g}	xy
$F_2 (v_3, v_4)$	A''	B_{2u}	y
		B_{3u}	x
		A_u	
		B_{1u}	z
		B_{2g}	xz
		B_{3g}	yz

Figura 5.31- Tábua de correlação para o CLS.

Assim os modos internos estão distribuídos entre as representações irreduzíveis do grupo fator da seguinte forma:

$$\Gamma_{int} = 6A_g + 3A_u + 6B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 6B_{2u} + 3B_{3g} + 6B_{3u}.$$

Portanto, os 84 modos normais de vibração do CLS à temperatura ambiente estão distribuídos entre as representações irreduzíveis do grupo fator da seguinte maneira:

$$\Gamma_{total} = 13A_g + 8A_u + 13B_{1g} + 8B_{1u} + 8B_{2g} + 13B_{2u} + 8B_{3g} + 13B_{3u}.$$

Em seguida apresentamos na tabela (5.14) a tábua de caracteres do grupo pontual

Como podemos observar os três modos acústicos estão distribuídos nas representações irreduzíveis da seguinte forma

$$\Gamma_{ac} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}.$$

$D_{2h}(mmm)$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Regras de Seleção
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_z, yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Tabela 5.14. Tabela de caracteres para o grupo pontual D_{2h}

Observa-se que nos modos acústicos somente um modo é distribuído para cada representação B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} , que não são ativos no Raman.

Logo, a distribuição dos modos óticos (modos normais de vibração menos os modos acústicos) para o CLS será

$$\Gamma_{CLS} = 13A_g + 8A_u + 13B_{1g} + 7B_{1u} + 8B_{2g} + 12B_{2u} + 8B_{3g} + 12B_{3u}, \quad (5.5)$$

onde somente os modos das representações A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} são ativos no Raman.

Portanto, em cada representação irredutível do grupo fator do CLS os modos normais de vibração tem a seguinte distribuição por sua natureza. Dos 13 modos da representação A_g , temos seis modos internos ($1\nu_1$, $1\nu_2$, $2\nu_3$ e $2\nu_4$) e um modo rotacional do SO_4^{-2} , seis modos translacionais dos íons Cs^+ , Li^+ e SO_4^{-2} e nenhum modo translacional acústico. O mesmo acontecendo para a representação B_{1g} . Dos oito modos da representação B_{2g} , temos três modos internos ($1\nu_2$, $1\nu_3$ e $1\nu_4$) e dois modos rotacionais do SO_4^{-2} , três modos translacionais dos íons Cs^+ , Li^+ e SO_4^{-2} e nenhum modo translacional acústico, o mesmo acontecendo para a representação B_{3g} e A_u . Dos oito modos da representação B_{1u} , temos três modos internos ($1\nu_2$, $1\nu_3$ e $1\nu_4$) e dois modos rotacionais do SO_4^{-2} , três modos translacionais dos íons Cs^+ , Li^+ e SO_4^{-2} e um modo translacional acústico. Dos 13 modos da representação B_{2u} , temos seis modos internos ($1\nu_1$, $1\nu_2$, $2\nu_3$, $2\nu_4$) e um modo rotacional do SO_4^{-2} , seis modos translacionais dos íons Cs^+ , Li^+ e SO_4^{-2} e um modo translacional acústico. A mesma distribuição acontece para a representação B_{3u} . A distribuição de modos para o CLS é sumarizada na tabela (5.15).

Representações	N	T	T'	R'	n	Atividade
A_g	13	0	6	1	$1\nu_1, 1\nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$	x^2, y^2, z^2 (ativos no Raman)
B_{1g}	13	0	6	1	$1\nu_1, 1\nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$	xy (ativos no Raman)
B_{2g}	8	0	3	2	$1\nu_2, 1\nu_3, 1\nu_4$	xz (ativos no Raman)
B_{3g}	8	0	3	2	$1\nu_2, 1\nu_3, 1\nu_4$	yz (ativos no Raman)
A_u	8	0	3	2	$1\nu_2, 1\nu_3, 1\nu_4$	
B_{1u}	8	1	3	2	$1\nu_2, 1\nu_3, 1\nu_4$	z (ativos no infravermelho)
B_{2u}	13	1	6	1	$1\nu_1, 1\nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$	y (ativos no infravermelho)
B_{3u}	13	1	6	1	$1\nu_1, 1\nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$	x (ativos no infravermelho)

Tabela 5.15. Distribuição de modos para o CLS

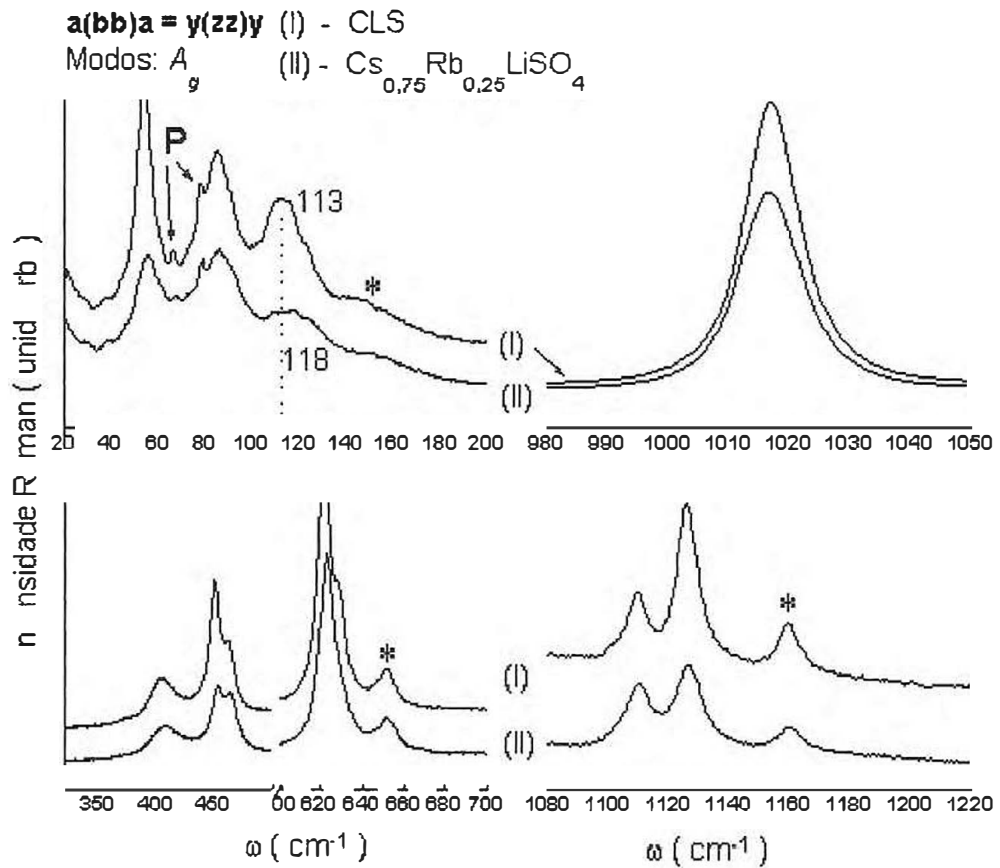


Figura 5.32- Espectros Raman da fase ortorrômbica na geometria a(bb)a.

5.2.2.2 Espectros Raman

Apresentamos nas figuras (5.32) a (5.35) os espectros Raman, para cada geometria de espalhamento, na temperatura ambiente do CLS ($x = 1,00$) e do $\text{Cs}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{LiSO}_4$. Os asteriscos representam vazamentos de modos que pertencem a outras polarizações. Os valores das frequências dos modos observados são mostrados nas Tabelas (5.16) e (5.17), onde são classificados de acordo com os critérios dados por Acharya e Narayana [46].

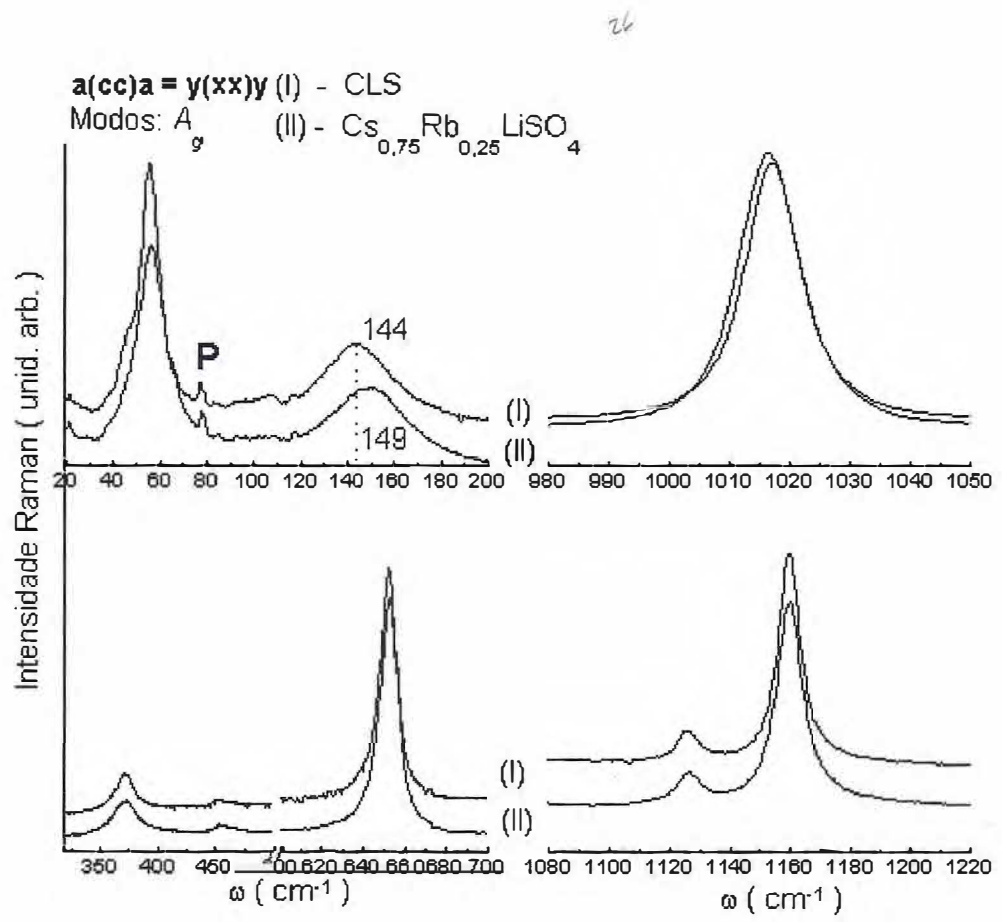


Figura 5.33- Espectros Raman da fase ortorrômbica na geometria a(cc)a.

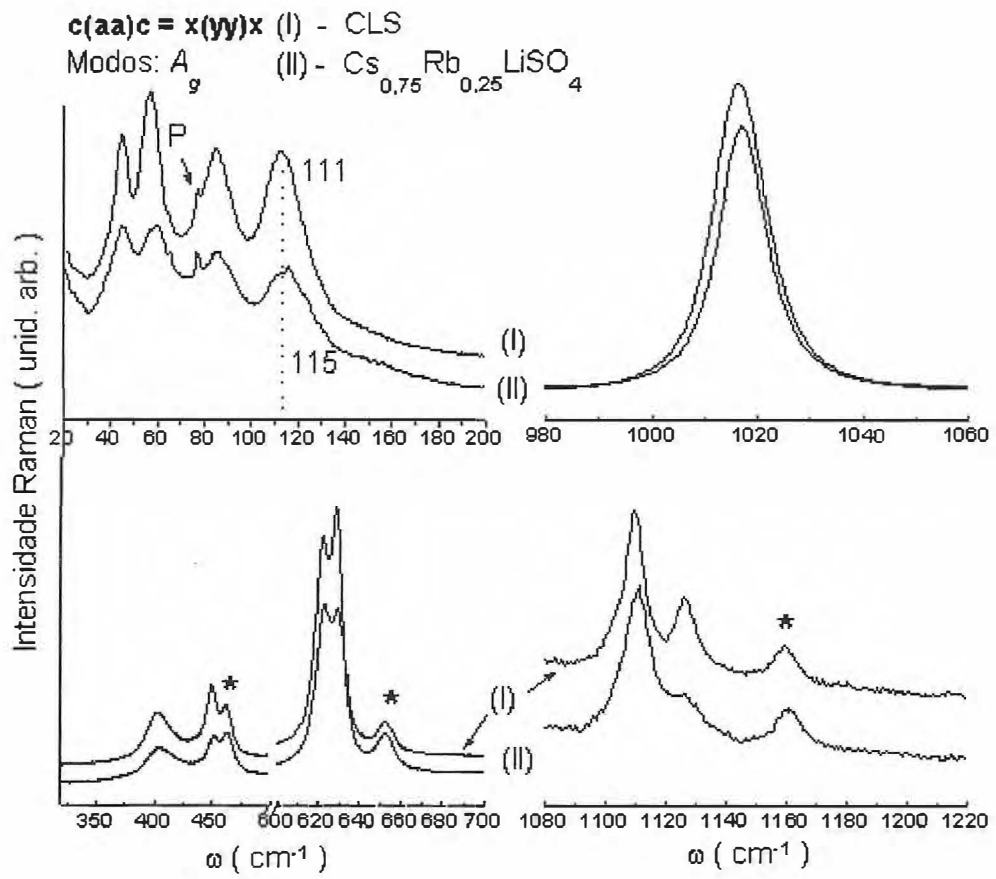


Figura 5.34- Espectros Raman da fase ortorrômbica na geometria c(aa)c.

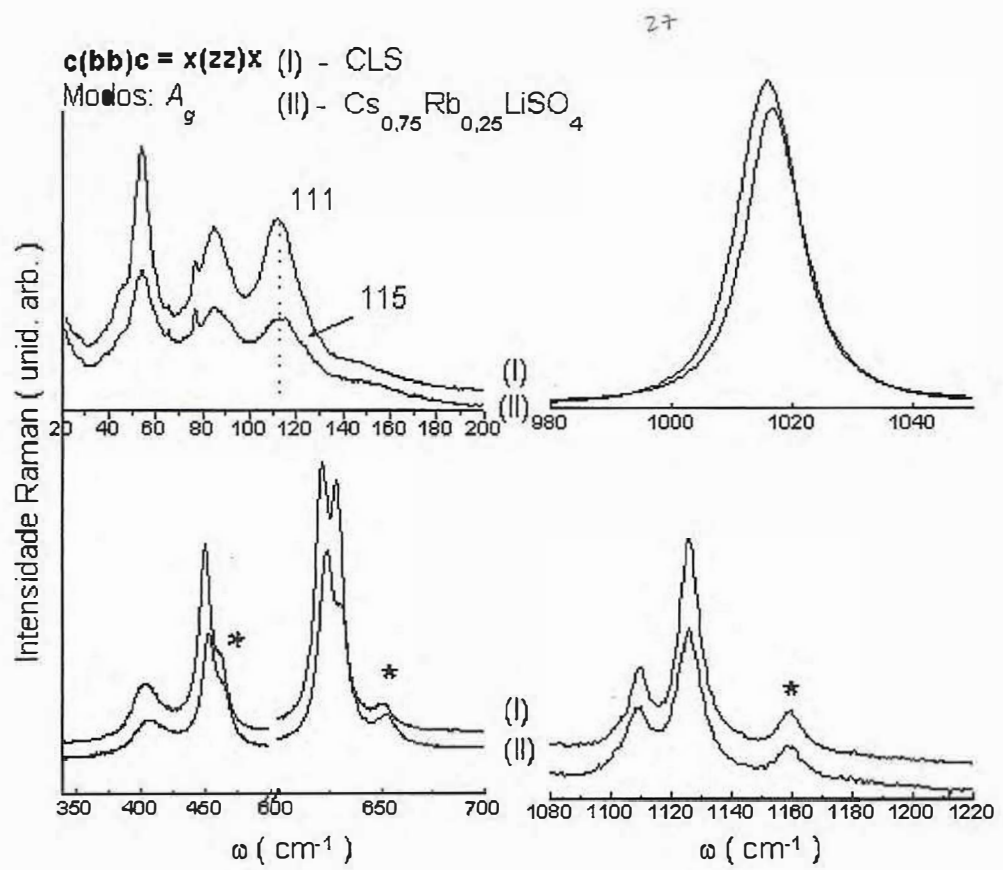


Figura 5.35- Espectros Raman da fase ortorrômbica na geometria $c(bb)c$.

CLS	a(bb)a	a(cc)a	c(aa)c	c(bb)c
Transl. SO ₄ ou Cs	44	45	43	42
	54	55	56	52
	85	84	83	83
Rot. SO ₄	113	144	111	111
Transl. Li-O	404	371	401	403
ν_2 (SO ₄)	450	453	448	448
ν_4 (SO ₄)	622	652	620	620
	629		627	627
ν_1 (SO ₄)	1017	1017	1015	1016
ν_3 (SO ₄)	1109	1126	1108	1109
	1126	1160	1125	1126

Tabela 5.16. Valores observados das frequências dos modos ativos no Raman do CLS.

Cs _{0,75} Rb _{0,25} LiSO ₄	a(bb)a	a(cc)a	c(aa)c	c(bb)c
Transl. SO ₄ ou Cs	45	46	44	43
	56	56	59	54
	85	84	84	85
Rot. SO ₄	118	148	115	114
Transl. Li-O	409	372	404	405
ν_2 (SO ₄)	452	457	450	452
ν_4 (SO ₄)	623	652	622	622
	630		629	629
ν_1 (SO ₄)	1017	1016	1016	1017
ν_3 (SO ₄)	1110	1127	1109	1109
	1127	1160	1125	1126

Tabela 5.17. Valores observados das frequências dos modos ativos no Raman do Cs_{0,75}Rb_{0,25}LiSO₄.

Dos seis modos translacionais e um rotacional externo previstos para a representação A_g com frequências menores que 420 cm⁻¹, foram observados cinco modos no CLS e no Cs_{0,75}Rb_{0,25}LiSO₄. Somente um modo foi observado no CLS e no Cs_{0,75}Rb_{0,25}-LiSO₄ que correspondem a translação do Li-O em todas as geometrias de espalhamento.

Todos os modos internos do SO₄ previstos para a representação A_g foram observados. O *bending* do tipo ν_2 aparece em todas as geometrias. Os dois *bendings do tipo* ν_4 , previstos para a representação A_g foram observados nas geometrias a(bb)a, c(aa)c e

c(bb)c e um na a(cc)a, figuras (5.32), (5.34), (5.35) e (5.33) respectivamente. O *stretching* do tipo ν_1 e os dois *bendings* tipo ν_3 foram observados em todas as geometrias.

Na região de altas frequências, os espectros Raman do CSL e do $\text{Cs}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{LiSO}_4$ não apresentaram nenhuma mudança qualitativa.

Na região de baixa frequência ocorre um efeito inverso ao observado na fase monoclinica. O modo correspondente à rotação do sulfato, no cristal dopado, desloca-se para alta frequência. Esse efeito é observado em todas as geometria de espalhamento. Esse modo também foi observado por Chary *et al.*[52] e por Pereira[51] fazendo espalhamento em 90° no cristal puro de CLS.

Portanto, agora o sulfato perde liberdade rotacional. Essa perda é motivada pela substituição $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$, na estrutura ortorrômbica do CLS. Essa substituição, como mostramos através do refinamento de estrutura, causa a contração da célula unitária dos cristais de $\text{Cs}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{LiSO}_4$ relativamente ao cristal puro de CLS.

Nossos resultados também concordam com os resultados teóricos de Katkanant [2] sobre o aumento da barreira de potencial associada ao movimento rotacional do íon SO_4^{-2} .

Essa perda de liberdade rotacional é responsável pela elevação da temperatura de transição de fase experimentada pelo cristal dopado em relação ao cristal puro CLS. Na única transição de fase do CLS, Pietraszko[3] observou um aumento de 52K na temperatura para uma amostra de $x = 0,75$.

O íon SO_4^{-2} é o responsável pelas mudanças estruturais que ocorrem, em função da temperatura, tanto no RLS como no CLS. Kruglik *et al.*[14], usando a técnica de espa-

lhamento de raios-x, propôs que a transição de fase que ocorre no CLS é decorrente das chamadas *rotações anômalas* dos íons SO_4^{-2} . Essas rotações anômalas também são responsáveis pelas transições do RLS[53]. É interessante ainda destacar que a dinâmica do íon SO_4^{-2} , da mesma forma, é responsável pelas transições de fase apresentadas pelo RLS[54] e pelo CLS[55] quando submetido a altas pressões. No caso do RLS um complexo conjunto de mudanças de fase que ocorre é observado, enquanto que no CLS uma mudança na orientação dos íons SO_4^{-2} produz uma transição em 3,8 GPa.

Portanto, é de se esperar que o mecanismo básico nas transições de fase em função da temperatura seja significativamente influenciado pela mudança na forma do potencial rotacional do SO_4^{-2} . Essas mudanças são decorrentes das substituições $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$ e $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ nas matrizes de RLS e CLS respectivamente. Na estrutura monoclinica do RLS a presença do Cs provoca uma diminuição na barreira de potencial rotacional. Essa diminuição da barreira de potencial faz com que diminua a temperatura de transição do cristal dopado. Isto significa que é preciso fornecer uma menor energia para o íon SO_4^{-2} para que possa mudar a sua estrutura cristalina. O processo inverso acontece na estrutura ortorrômbica do CLS pela substituição $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$.

Capítulo 6

Resultados da Fase Intermediária

6.1 Difração de Raios-X

Apresentamos na figura (6.1) os padrões de difração à temperatura ambiente dos cristais com $x = 0,50$ e $x = 0,60$. Podemos observar que os padrões de difração são bastante semelhantes a menos de uma ligeira variação na intensidade relativa. Algumas diferenças podem ser vistas em alguns picos que apresentam intensidades muito fracas. No padrão do cristal $\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$ observamos a presença de dois picos que não estão presentes no padrão do cristal com $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$, tendo os seguintes ângulos de Bragg: 24,39 e 44,73 graus, e que podem ser melhor visualizados na figura (6.2). Também, em 27,87 e 35,00 graus, dois picos que aparecem no padrão do $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ não são visíveis no padrão do $\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$. Esses picos apresentam pouca intensidade e possivelmente estão associados a variações na intensidade relativa, natural de ser visto em grande parte dos difratômetros de pó, ou a fases espúrias. Acreditamos que os cristais de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ e $\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$ apresentam a mesma estrutura cristalina com concentrações reais aproximadamente iguais de Rb e Cs. A reprodutibilidade de nosso experimento foi testada pelo crescimento de novos cristais de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ e $\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$. Os cristais obtidos reproduziram os mesmos padrões de difração da figura (6.1).

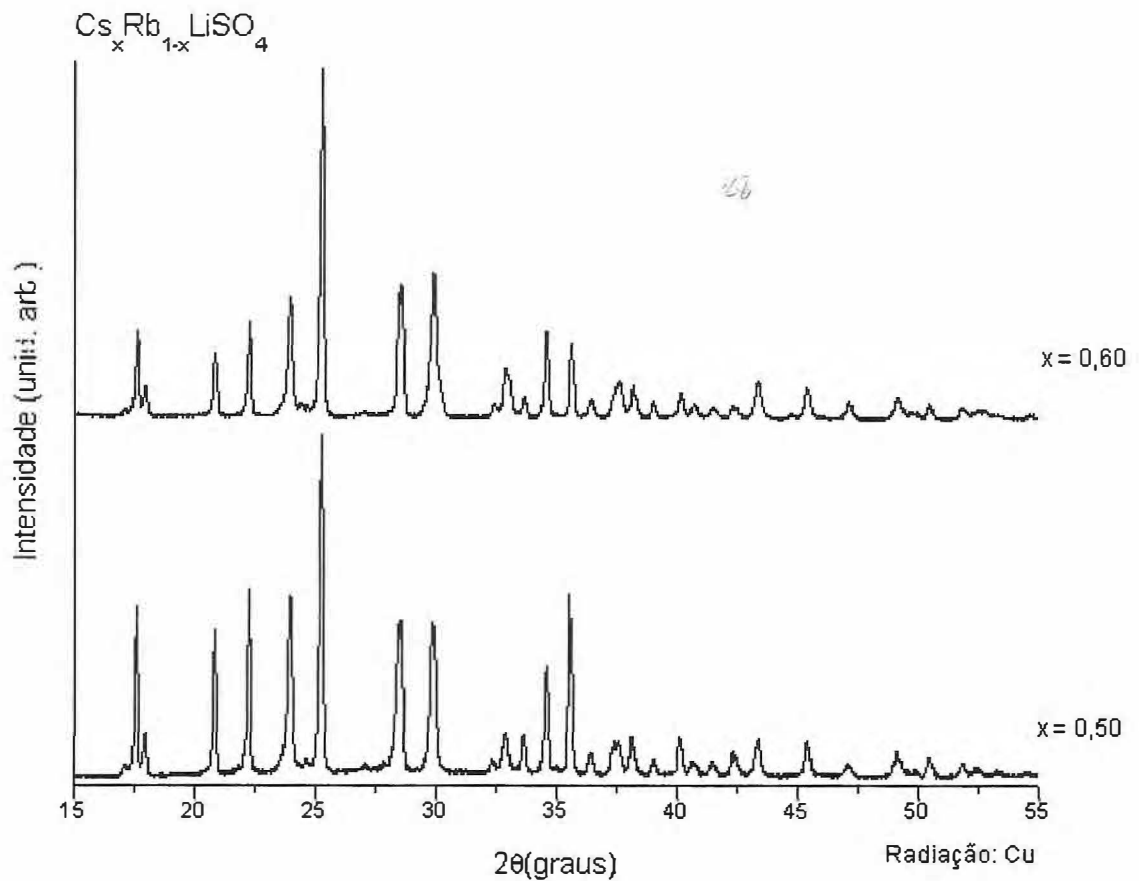


Figura 6.1- Padrões de difração da fase intermediária.

Na figura (6.3), mostramos os padrões de difração dos cristais puros de RLS($x = 0$) e CLS($x = 1,00$) e das concentrações intermediárias. Pode-se observar na figura que os padrões da fase intermediária são completamente diferentes dos padrões de difração das fases monoclinica(RLS) e ortorrômbica(CLS).

Fizemos um processo de identificação rigoroso com a finalidade de verificar a presença de possíveis fases coexistindo no padrão de difração. As fases mais prováveis, que poderiam ser atribuídas aos picos observados no padrão de difração, poderiam

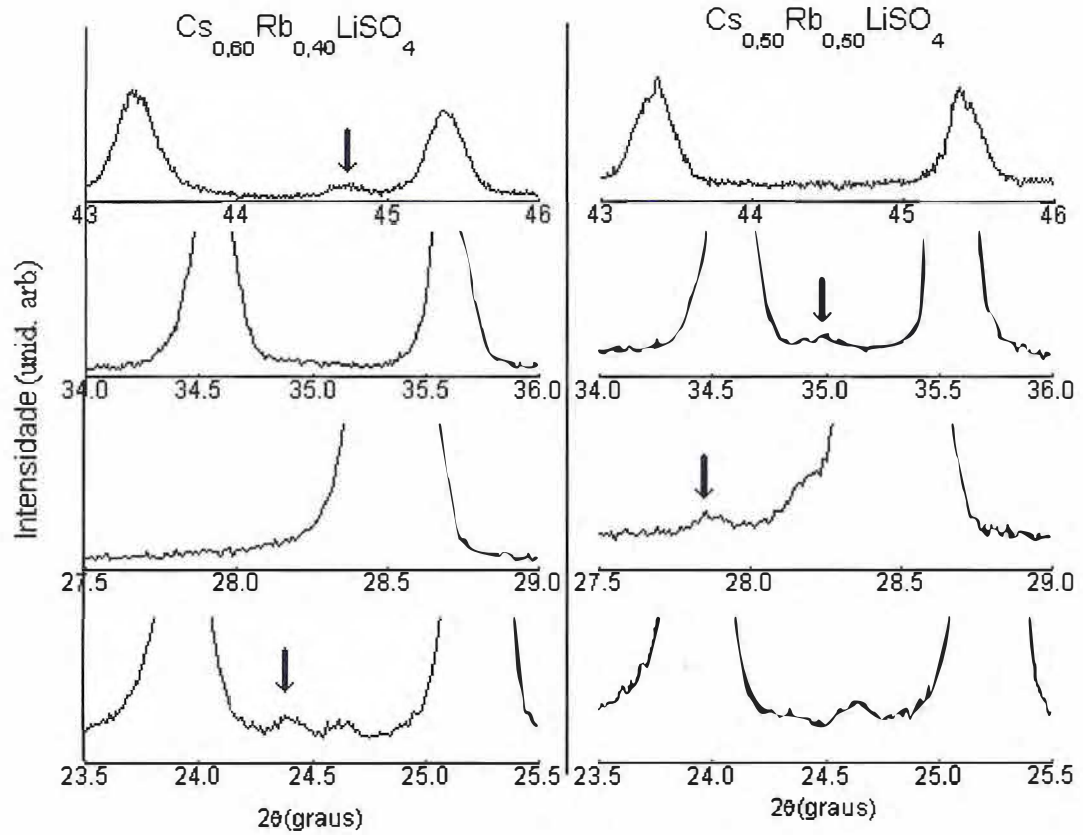


Figura 6.2- Diferenças entre os padrões de difração dos cristais com $x = 0,50$ e $x = 0,60$.

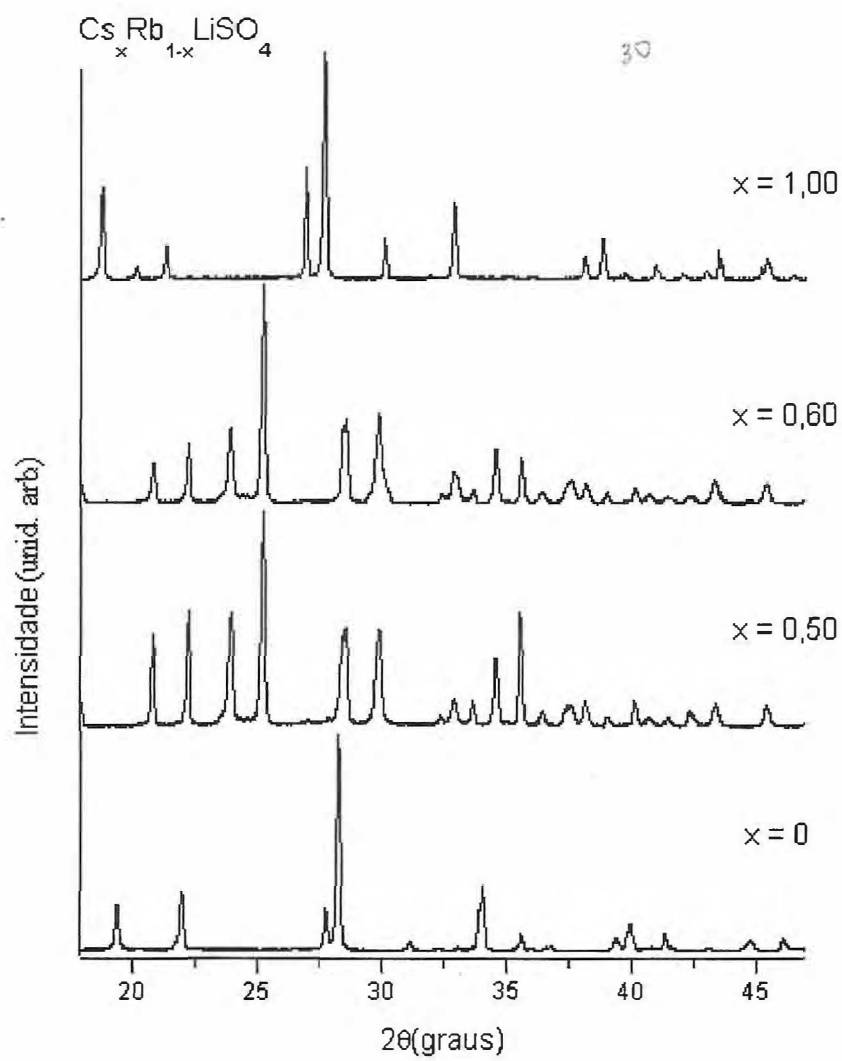


Figura 6.3- Padrões de difração das fases monoclinica, intermediária e ortorrômbica.

ser: o sulfato de rubídio (Rb_2SO_4), o sulfato de céσιο (Cs_2SO_4) e o sulfato de lítio (Li_2SO_4). No banco de dados da *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS)⁶ encontram-se sete padrões diferentes de Cs_2SO_4 , seis de Rb_2SO_4 e sete de Li_2SO_4 . Observamos que, de acordo com os princípios de identificação⁷[56], os picos de difração dos sulfatos não se encontram presentes nos padrões de difração dos cristais de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ e $\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$. Os picos de difração que são mostrados na figura (6.2) também não são atribuídos aos picos desses sulfatos.

A determinação dos parâmetros de rede (a , b , c , α , β , e γ) a partir dos ângulos de Bragg (θ_{hkl}) das reflexões, obtidos com o padrão de difração, consiste na solução de um sistema de equações do tipo $Q(hkl) = h^2A + k^2B + l^2C + klD + hlE + hkF$, para os valores A , B , C ... que são funções dos parâmetros de rede e que satisfazem a equação de Bragg, equação (2.16), onde $d_{hkl} = [Q(hkl)]^{-1/2}$. Esse sistema é resolvido através do método dos *minimos-quadrado* descrito no apêndice A. Para esse estudo usamos dois programas independentes: o *DICVOL91* [5] [6] e o *ITO* [4]. Foram determinados os ângulos de Bragg da maioria dos picos de difração dos cristais de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ e $\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$, através do programa *PeakFit*TM versão 4[57], usando a função Pearson IV. Na tabela (6.18) mostramos os parâmetros de rede fornecidos pelos dois programas.

⁶Nesse banco de dados estão catalogadas informações de mais de 90.000 materiais (até o ano de 1997), em CD-ROM, distribuídos nos 15 seguintes sub-grupos: inorgânicos, orgânicos, minerais, metais e ligas, fases comuns, NBS, foresinc, educação, zeolitas, materiais explosivos, materiais supercondutores, cimentos, produtos da corrosão, polímeros e pigmentos.

⁷O problema da identificação dos vários componentes puros de uma amostra policristalina segue os seguintes princípios[56]: o padrão de difração é característico de cada substância; cada substância em uma mistura produz seu padrão independentemente dos outros componentes.

Figuras de mérito (ou fatores quantitativos de qualidade) são fatores que avaliam a confiança dos valores obtidos pelos programas. A figura de mérito $F(N)$, usada no programa *DICVOL91*, é definida por Smith e Snyder[58] como:

$$F(N) = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \frac{N_{obs}}{N_{poss}}, \quad (6.1)$$

onde N_{poss} é o número das possíveis reflexões para a N reflexões observadas e $|\Delta 2\theta|$ é a diferença média absoluta entre o valor observado e calculado de 2θ . Quanto mais preciso são os dados fornecidos pela medida, maior é o valor de $F(N)$. A outra figura de mérito, $M(N)$, usada pelos dois programas, também é definida por Smith e Snyder[58], é uma generalização da figura de mérito de Wolff definida como:

$$M(N) = \frac{Q_N}{2|\Delta Q|} \frac{N_{obs}}{N_{poss}}, \quad (6.2)$$

onde $Q_N = 1/d^2$ para N reflexões observadas e $|\Delta Q|$ é a diferença média absoluta entre o valor observado e calculado de Q . O valor $\langle \Delta (2\theta_{hkl}) \rangle$ na tabela (6.18) corresponde a média entre os valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$.

Como podemos observar na tabela (6.18), os resultados numéricos obtidos com os dois programas estão consistentes, considerando que o nosso equipamento não é de alta resolução. A indexação das reflexões observadas para cada reflexão hkl , fornecida pelos dois programas, é mostrada nas tabelas (6.19) e (6.20), para o cristal $CS_{0,50}Rb_{0,50}LiSO_4$. O sistema cristalino encontrado em cada programa diverge. O programa *DICVOL 91* propõe uma simetria ortorrômbica e o *ITO* uma simetria monoclinica, com um ângulo monoclinico aproximadamente igual 90° . A partir dessas reflexões propostas pelos dois

$\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$	<i>DICVOL91</i>	<i>ITO</i>
a(Å)	15,98±0,01	15,98
b(Å)	5,184±0,003	5,19
c(Å)	5,042±0,003	5,05
β (graus)	90	90,23
Volume da cel. unit(Å ³)	417,64	418,97
Figuras de mérito	M(20)=15,10 F(20)=28,60	28,8
$ \Delta(2\theta_{hkl}) $	0,027	-
$\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$	<i>DICVOL91</i>	<i>ITO</i>
a(Å)	15,97±0,01	15,99
b(Å)	5,185±0,003	5,19
c(Å)	5,037±0,003	5,05
β (graus)	90	90,21
Volume da cel. unit(Å ³)	417,13	419,23
Figuras de mérito	M(20)=17,70 F(20)=25,90	20,10
$ \Delta(2\theta_{hkl}) $	0,025	-

Tabela 6.18. Parâmetros de rede da fase intermediária

métodos podemos montar uma tabela que poderá fornecer uma regra de extinção para as reflexões permitidas do possível grupo espacial desse material. Por esses dois métodos, podemos perceber que grande parte das reflexões que são permitidas pelo sistema ortorrômbico (*DICVOL91*) também se encontram no sistema monoclinico (*ITO*) exceto algumas reflexões que aparecem a mais devido ao ângulo monoclinico.

Podemos perceber que pela grande quantidade de reflexões obtidas por difratometria de pó, os possíveis grupos espaciais pertencem à rede primitiva P pois esta rede não apresenta muitas regras de extinção.

Em posse do grupo espacial e dos parâmetros de rede, aplicamos o programa FULL-PROF.98[59] para obter os padrões de difração simulados que são mostrados nas figuras (6.4)-(6.8) juntamente com seu respectivo fator de Bragg (*R – Bragg*)(ver equação 3.4).

A indexação do padrão de difração mostrado abaixo de cada figura, são obtidos pela regra de extinção de cada grupo espacial, e que se encontram na tabela internacional de cristalografia[25].

Os grupos espaciais para os dois sistemas cristalinos para os quais as reflexões observadas estão de acordo com as condições de extinção das reflexões das tabelas (6.19) e (6.20) que limitam as possíveis reflexões, são as seguintes(veja apêndice B):

$$C_2^1(P121), C_s^1(P1m1), C_{2v}^4(Pma2), C_{2v}^1(Pmm2) \text{ e } D_2^1(P222).$$

Para o grupo espacial $C_{2v}^4(Pma2)$ a reflexão observada 500 não é permitida, entretanto ainda vamos considerar esse grupo como possível pelo fato dessa reflexão ser pouco intensa.

A seta indicada nas figuras corresponde a reflexão que não é permitida pela regra de extinção dos grupos espaciais que são propostos, e que possivelmente corresponda a uma fase espúria.

A presença de fases espúrias em pequenas concentrações também foram observadas em outras amostras. Na figura (6.9) mostramos a presença de fases espúrias, indicadas por setas, nos cristais de $\text{Cs}_{0,80}\text{Rb}_{0,20}\text{LiSO}_4$ e $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,20}\text{LiSO}_4$. A presença dessas fases espúrias pode ser um forte motivo para um futuro desenvolvimento de um sistema de crescimento de cristais mais controlado.

Fizemos uma procura rigorosa no sentido de identificar a fase espúria que apareceu no padrão de difração em $32,40^\circ$ ($d = 2,761\text{\AA}$). Pela procura automática no banco de dados da *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), encontramos 128 materiais, cujos elementos constituintes são Rb, Cs, Li, S, O e H, e que apresentam uma reflexão intensa nessa região. Observamos que o hidróxido de lítio (LiOH) apresenta sua reflexão mais intensa em $d = 2,75\text{\AA}$. Em outras amostras do cristal de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ identificamos claramente a presença da reflexão mais intensa do cristal de CLS no padrão de difração, mas não observamos a presença da referida fase espúria em $32,40^\circ$. Portanto, acreditamos que a reflexão que aparece nas nossas medidas não é permitida pelos grupos espaciais que estamos propondo e que seja realmente uma fase espúria.

hkl	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	$\Delta 2\theta$
010	17,091	17,090	0,01
001	17,572	17,575	-0,03
110	17,957	17,974	-0,017
201	20,826	20,815	0,010
400	22,251	22,237	0,013
310	23,946	23,935	0,012
011	24,637	24,609	0,028
111	25,246	25,241	0,005
211	27,057	27,055	0,003
500	27,861	27,897	-0,036
401	28,418	28,484	0,066
401	28,555	28,484	0,071
311	29,871	29,850	0,021
510	32,895	32,899	-0,003
600	33,639	33,627	0,012
020	34,555	34,576	-0,021
020	34,640	34,576	0,064
120	34,985	35,042	-0,058
002	35,523	35,581	-0,058
002	35,617	35,581	0,036

Tabela 6.19. DICVOL91

hkl	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cat}$
010	17,091	17,07
001	17,572	17,55
110	17,957	17,95
201	20,826	20,83
400	22,251	22,23
310	23,946	23,92
011	24,637	24,57
11-1	25,246	25,19
111		25,22
211	27,057	27,05
500	27,861	27,89
40-1	28,418	28,41
401	28,555	28,52
311	29,871	29,86
510	32,895	32,88
600	33,639	33,62
020	34,555	34,53
-	34,640	-
120	34,985	35,00
002	35,523	35,52
-	35,617	-

Tabela 6.20. ITO

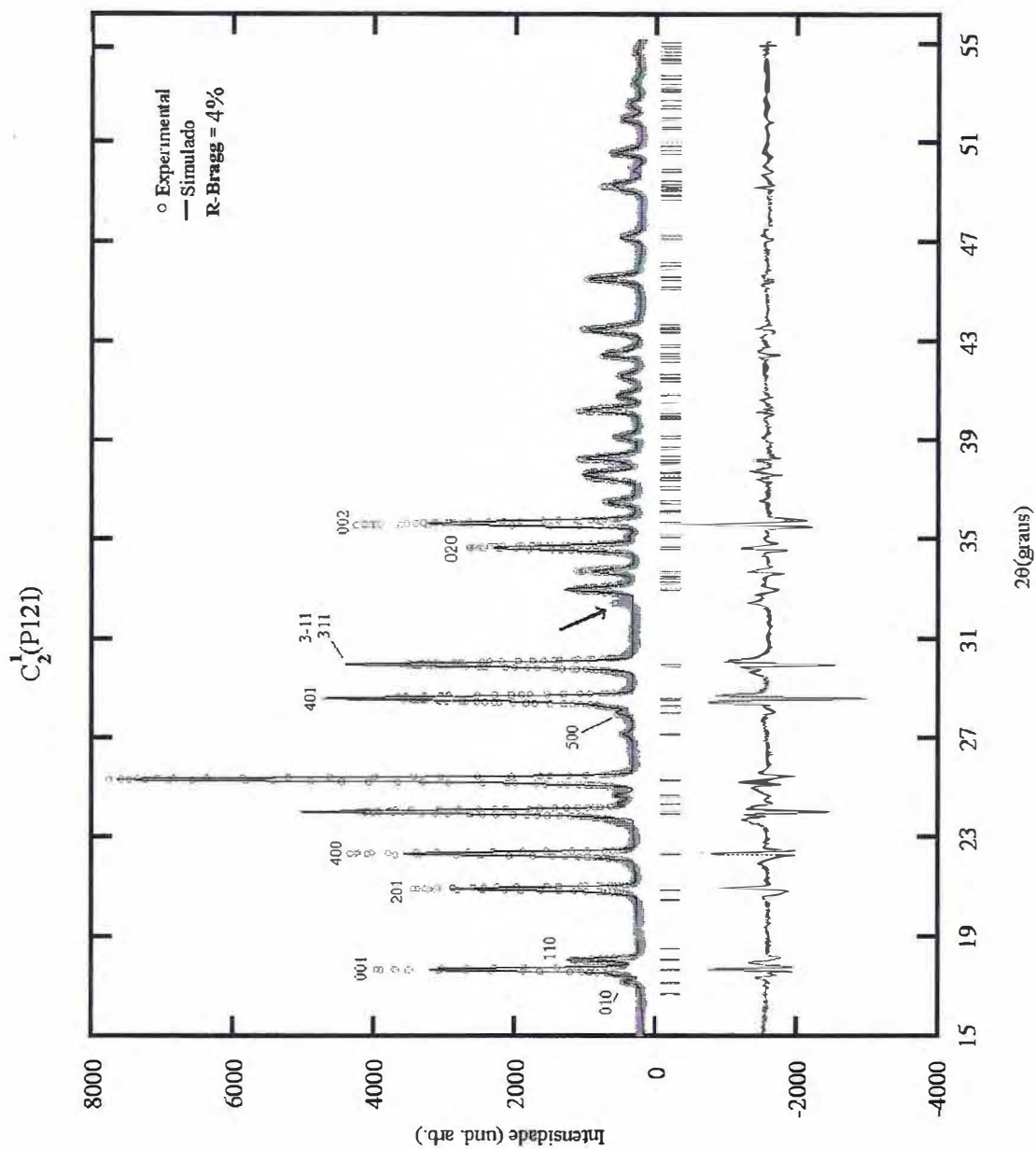


Figura 6.4- Simulação do padrão de difração da fase intermediária com o grupo espacial $C_2^1(P121)$.

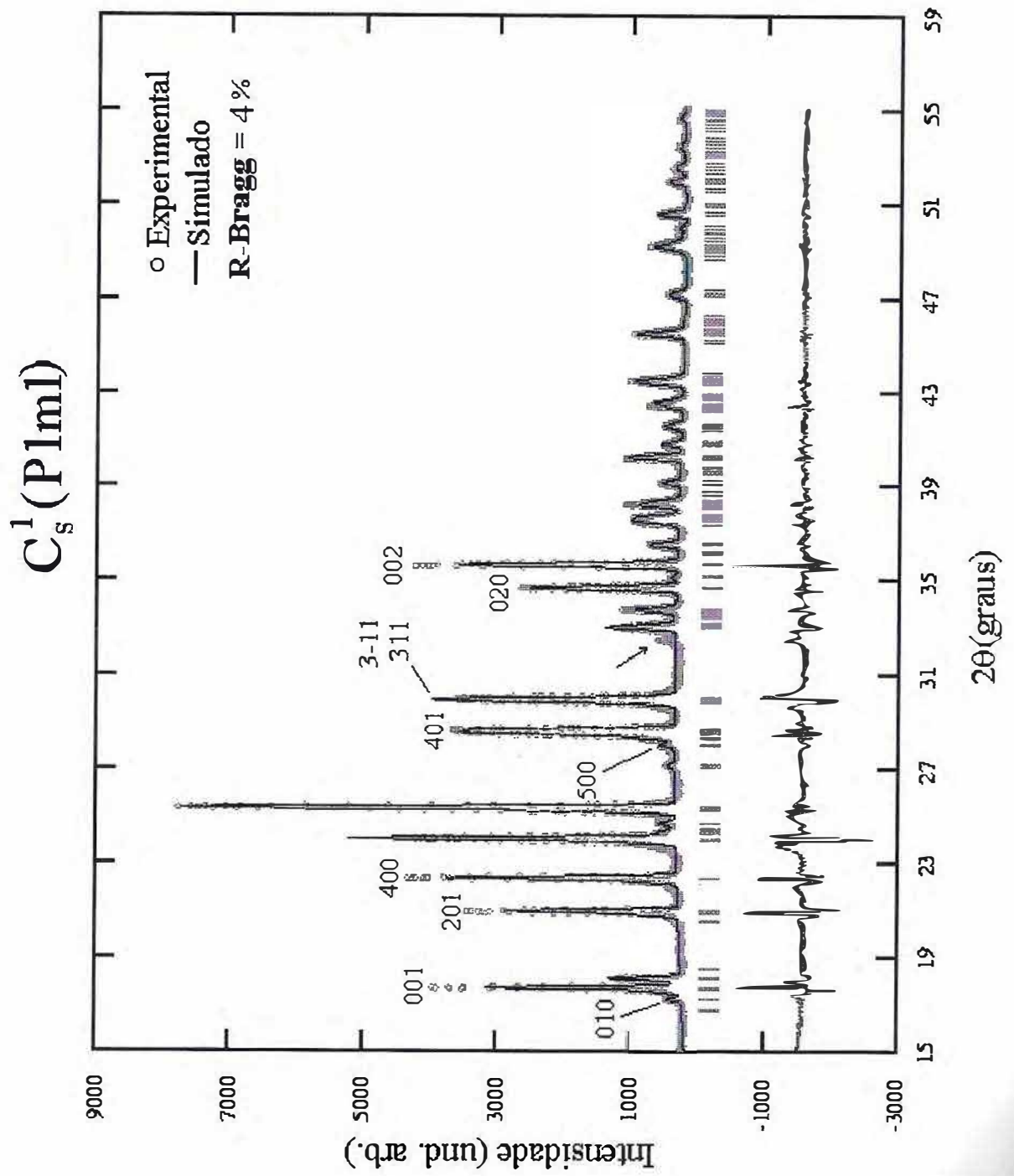


Figura 6.5- Simulação do padrão de difração da fase intermediária com o grupo espacial $C_s^1 (P1m1)$.

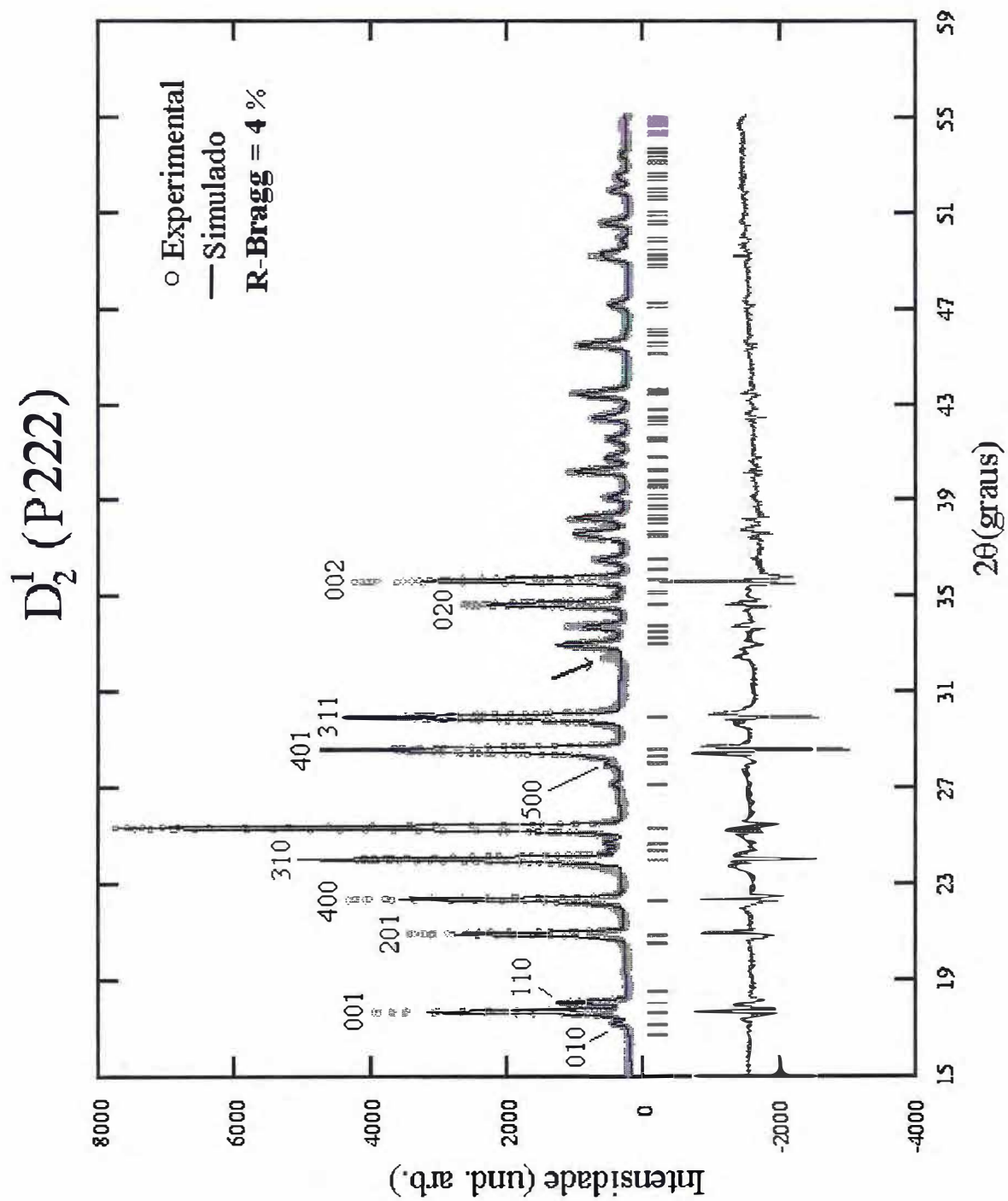


Figura 6.6- Simulação do padrão de difração da fase intermediária com o grupo espacial D_2^1 (P1m1).

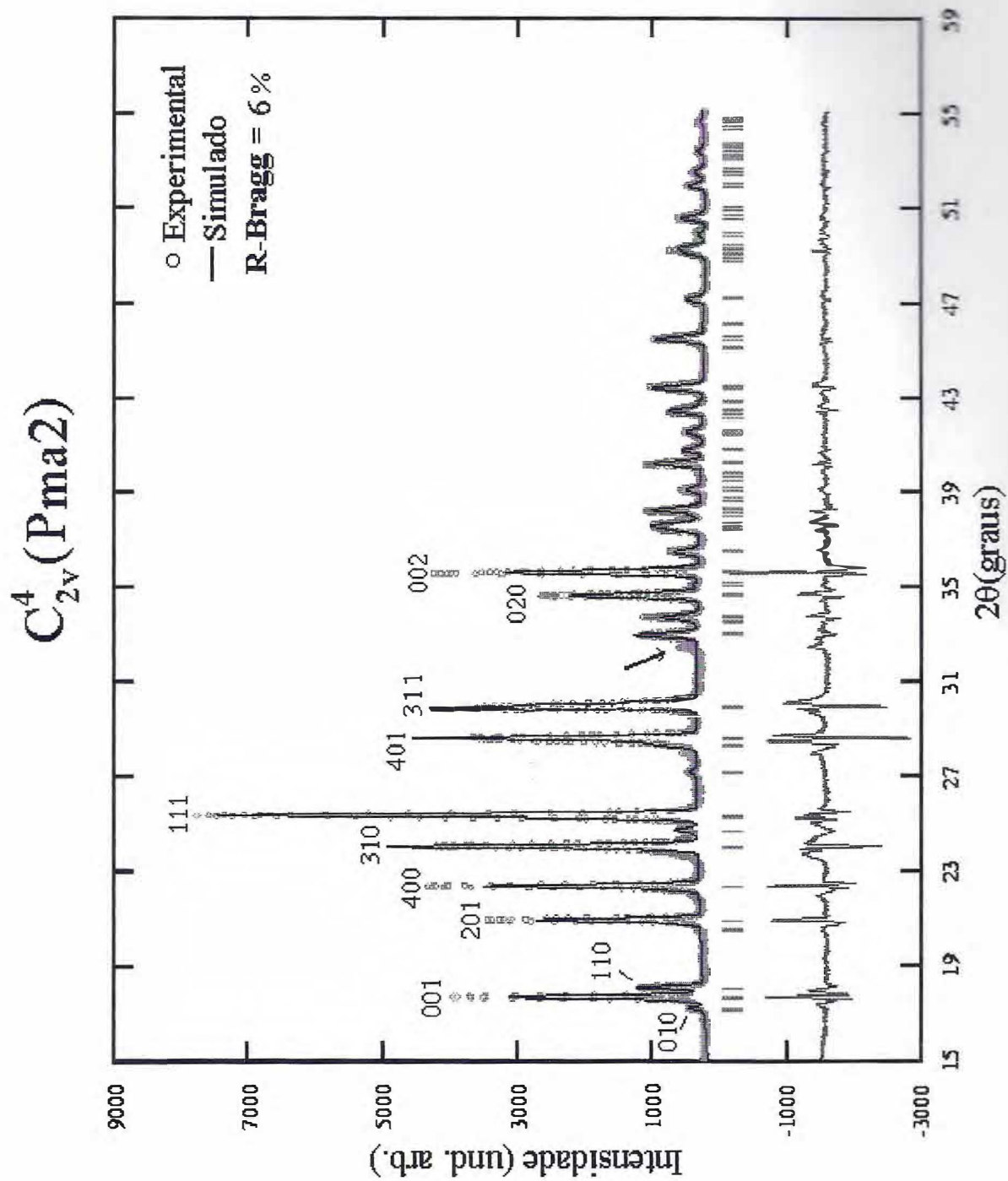


Figura 6.7- Simulação do padrão de difração da fase intermediária com o grupo espacial C_{2v}^4 (Pma2).

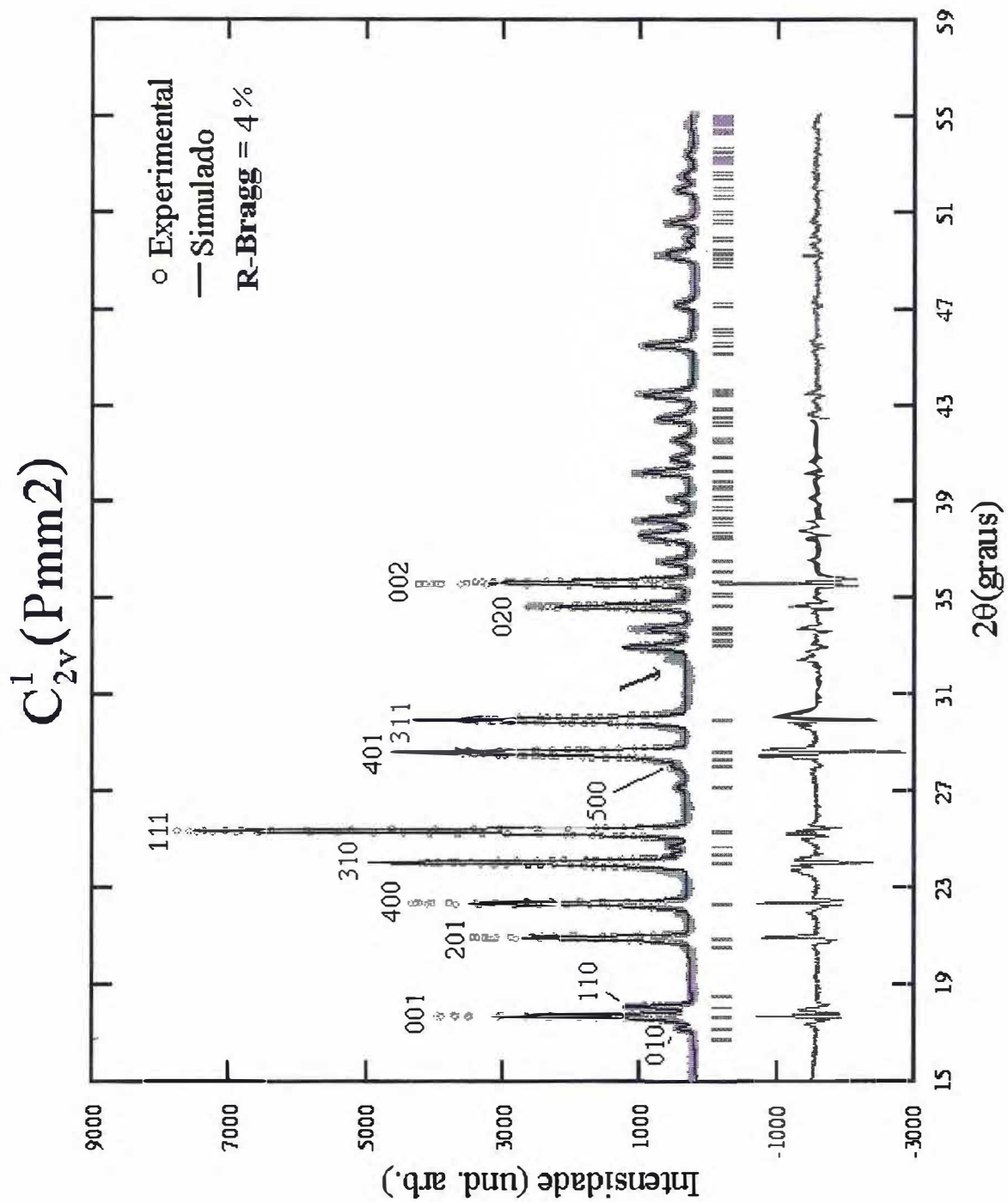


Figura 6.8- Simulação do padrão de difração da fase intermediária com o grupo espacial C_{2v}^1 (Pmm2).

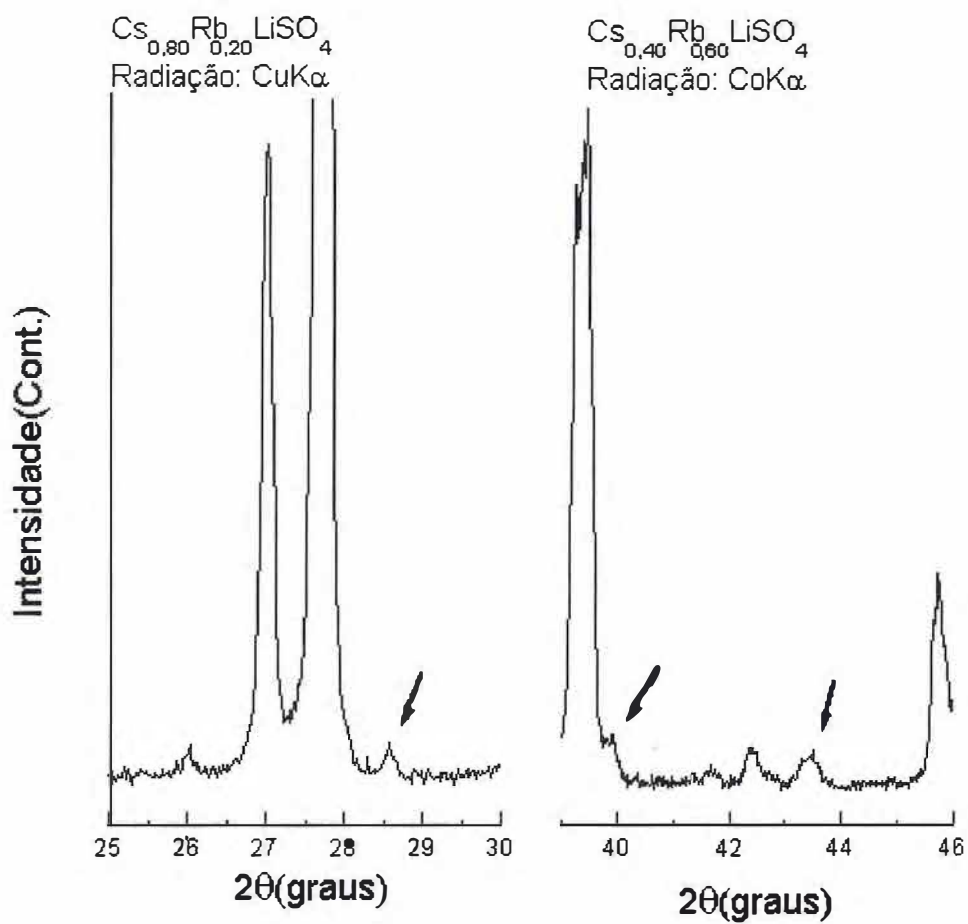


Figura 6.9- Fases espúrias presentes nos padrões de difração dos cristais de $\text{Cs}_{0,80}\text{Rb}_{0,20}\text{LiSO}_4$ e $\text{Cs}_{0,40}\text{Rb}_{0,20}\text{LiSO}_4$.

$\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4(\text{cm}^{-1})$	$\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4(\text{cm}^{-1})$
37	38
59	58
95	95
158	157
182	181
227	227
402	402
437	438
453	451
606	608
631	632
648	649
999	998
1014	1014

Tabela 6.21. Tabela com os modos observados na geometria a(cc)a.

6.2 Espalhamento Raman

Nas figuras (6.10), (6.11) e (6.12) mostramos os espectros Raman dos cristais de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ e $\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$ nas geometrias de espalhamento a(cc)a, a(bc)a e a(bb)a, respectivamente. Como podemos observar, estes espectros são bastante semelhantes quanto aos modos observados. Com o objetivo de mostrar esse fato apresentamos nas tabelas (6.21) e (6.22) os valores das frequências dos modos observados nas geometrias a(cc)a e a(bc)a. Estes resultados estão consistentes com aqueles obtidos com raios-x onde os cristais de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ e $\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$ apresentam o mesmo padrão de difração.

Como mostramos no capítulo 5, nos cristais de RLS e CLS os quatro íons SO_4^{-2} estão em sítios equivalentes com simetria C_1 e C_s , respectivamente. Em ambos os casos estes íons encontram-se degenerados em energia. Este fato é expresso principalmente pela presença de um modo do tipo ν_1 nas representações onde este é permitido. Como

$\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4(\text{cm}^{-1})$	$\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4(\text{cm}^{-1})$
27	--
38	39
56	55
62	63-76
83	87
91	--
106	106
116	115
131	131
141	141
159	156
179	177
205	204
311	--
338	337
365	366
400	399
437	437
455	455
503	501
630	629-614
644	644
999	999
1013	1014
1101	1102
1118	1118
1139	1141
1190	1191
1202	1200

Tabela 6.22. Tabela com os modos observados na geometria a(bc)a.

podemos observar nas figuras (6.10), (6.11) e (6.12), entre 980 e 1030 cm^{-1} , a fase intermediária apresenta dois modos do tipo ν_1 do íon SO_4^{-2} . Podemos então dizer que os íons SO_4^{-2} estão em sítios não equivalentes, isto é, não estão degenerados em energia como nos cristais de RLS e CLS. Na figura (6.13) mostramos a diferença entre os espectros da fase monoclinica, ortorrômbica e intermediária na geometria $a(bc)a$. O asterisco indica vazamento do modo ν_1 no espectro do cristal de CLS. Podemos observar nessa figura que ocorre um dobramento do número de modos na fase intermediária em relação às fases monoclinica e ortorrômbica. O dobramento do número de modos é um forte indicativo de que os íons estão em dois sítios não equivalentes na célula unitária.

Outros cristais também apresentam, sob determinadas condições, íons sulfato em sítios não equivalentes. Por exemplo, no cristal de $\text{NaLiSO}_4(\text{NLS})$ [60] que apresenta grupo espacial $P31c$ com seis moléculas por célula unitária, existem, em condições normais de temperatura e pressão, seis íons SO_4^{-2} ocupando três sítios não equivalentes com simetria C_3 , dois em cada sítio. Quando submetidos a uma pressão (hidrostática) de 9,66 GPa[60], todos os sulfatos passam a pertencer a sítios equivalentes.

O cristal $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4(\beta\text{-LAS})$ [45], à temperatura ambiente, possui grupo espacial $C_{2v}^9(P21cn)$ com quatro moléculas por célula unitária, com íons Li^+ , SO_4^{-2} e NH_4^+ ocupando sítios equivalentes de simetria C_1 . Em 100K, de acordo com os resultados de Mendes Martins[45], esse material passa a ter uma estrutura ortorrômbica pertencente a um dos grupos espaciais C_2^1 e C_2^2 , com quatro moléculas por célula unitária, onde cada tipo de íon passa a ocupar dois sítios não equivalentes com simetria C_1 .

Tanto no NLS como no β -LAS as conclusões sobre a equivalência dos sítios podem ser obtidas principalmente observando o comportamento da linha correspondente ao modo do tipo ν_1 do íon SO_4^{-2} .

O fato dos íons SO_4^{-2} estarem em sítios não equivalentes impossibilita essa estrutura de ser C_{2h}^5 como grupo espacial, como propôs Pietraszko[3]. Para este grupo são possíveis apenas sítios do tipo[19]: $\infty[C_1(4)]$ e $(d + c + b + a)C_i(2)$. Como não pode haver grupo molecular com simetria tetraédrica ocupando sítios com simetria C_i , deveria existir pelos menos oito íons SO_4^{-2} , quatro em cada sítio com simetria C_1 , o que é inconsistente com nossos resultados obtidos com raios-x. Eles indicam que o volume da célula unitária é da ordem de 417 \AA^3 (veja tabela 6.18), menor que nos cristais de RLS (421.8 \AA^3) e CLS (455.0 \AA^3), ambos apresentando quatro moléculas por célula unitária.

Na figura (6.14) mostramos os espectros com a mesma polarização e diferentes geometrias de espalhamento da fase intermediária $\text{Cs}_{0,60}\text{Rb}_{0,40}\text{LiSO}_4$, e dos cristais puros de RLS e CLS. Para estruturas onde o grupo pontual contém a operação de inversão, os espectros Raman com a mesma polarização e geometria de espalhamento diferente, são semelhantes. Esta particularidade ocorre nas estruturas dos cristais de RLS (C_{2h}^5) e CLS (D_{2h}^{16}). Ambos os grupos pontuais contêm a operação de inversão, como é mostrado nas tábuas de caracteres (5.10) e (5.14), respectivamente. Portanto, podemos dizer que o grupo pontual da fase intermediária não deve conter a operação de inversão. Esse fato vem confirmar nossos resultados de difração de raios-x no sentido

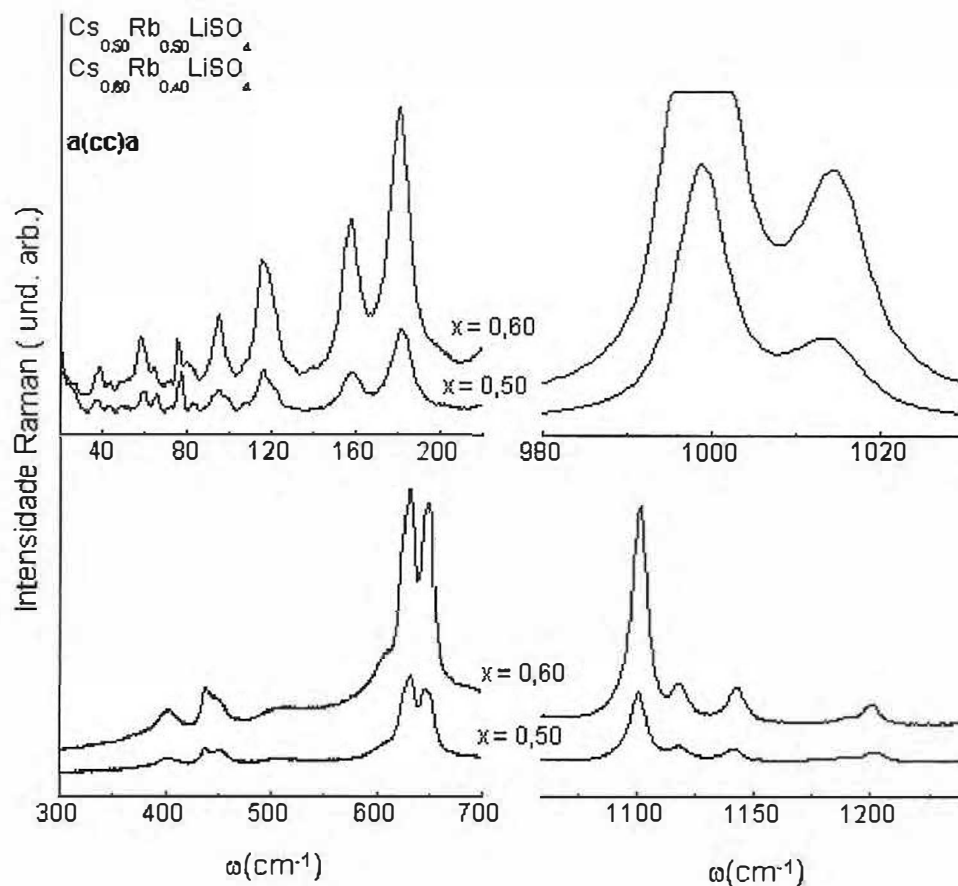


Figura 6.10- Espectros Raman da fase intermediária na geometria a(cc)a.

de rejeitar o grupo pontual C_{2h} como um possível grupo para a fase intermediária dos cristais $Cs_xRb_{1-x}LiSO$ ($x = 0,50$ e $0,60$), como foi proposto por Pietraszko[3] .

6.3 Transição de fase à baixa temperatura

As medidas de difração de raios-x no regime de baixa temperatura foram feitas utilizando uma câmara de baixa temperatura da marca Rigaku modelo CN2351B1/B3 tendo como fonte de resfriamento nitrogênio líquido.

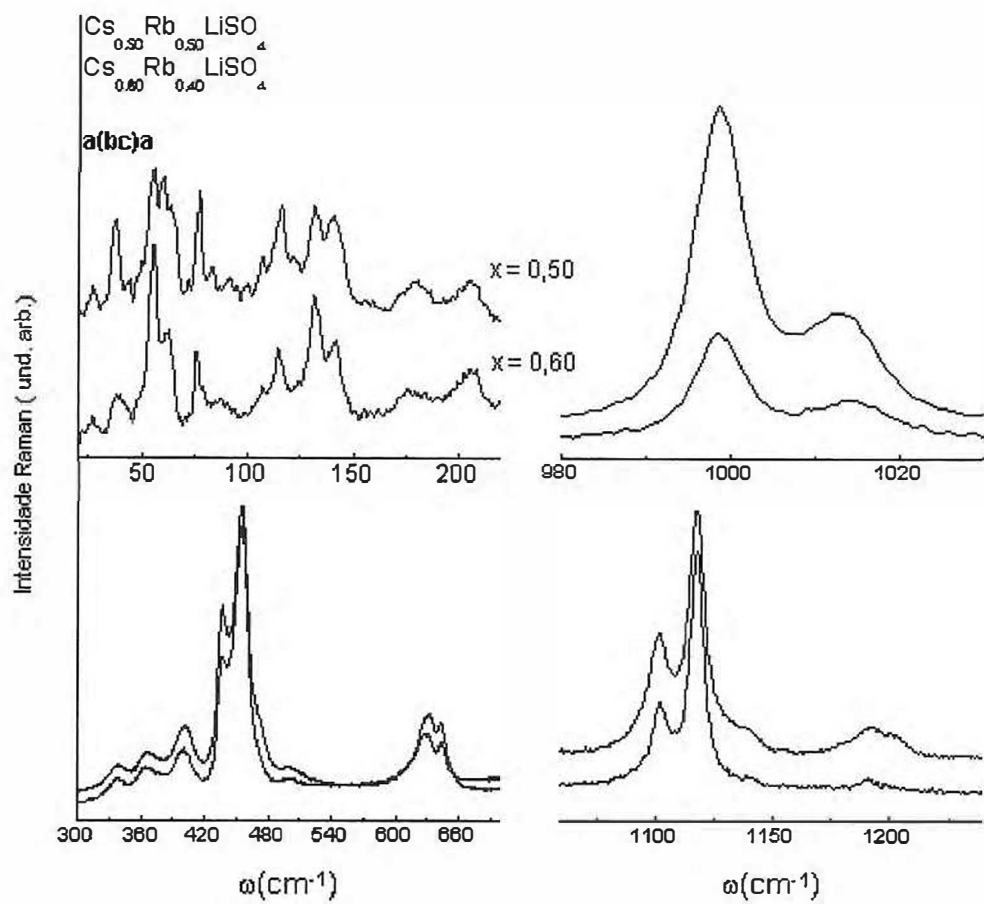


Figura 6. 11- Espectros Raman da fase intermediária na geometria a(bc)a.

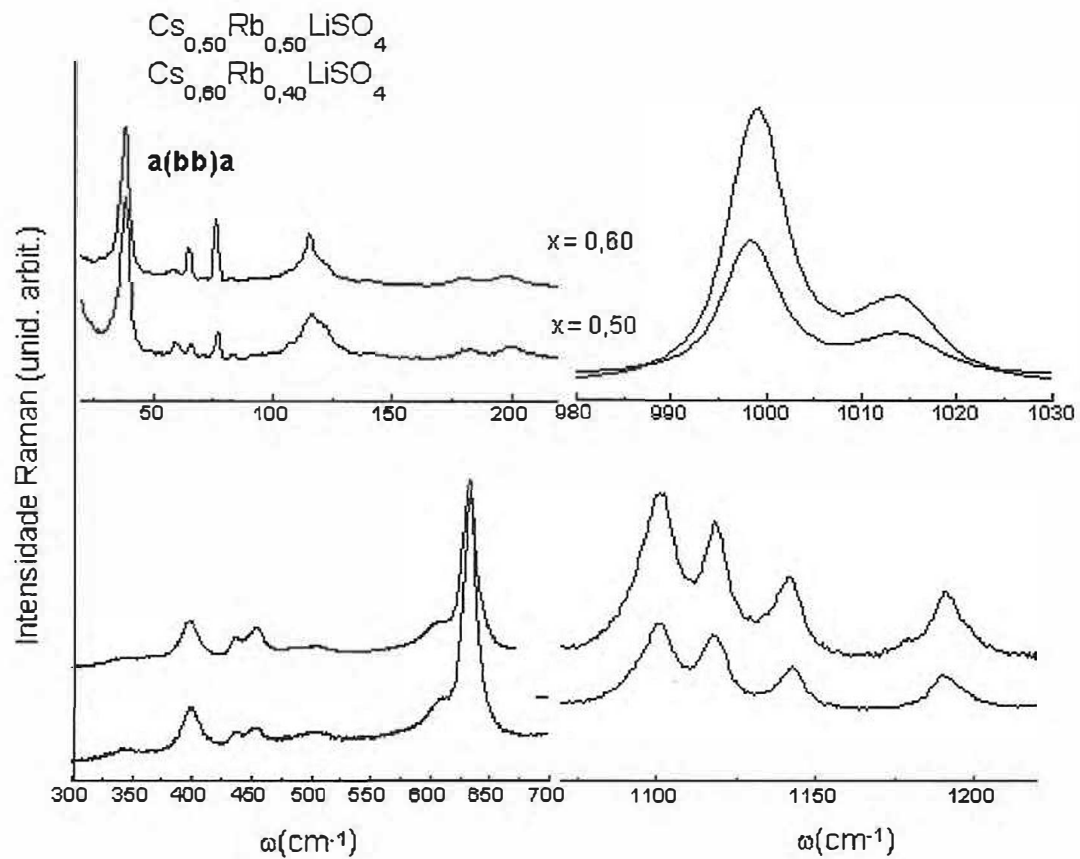


Figura 6.12- Espectros Raman da fase intermediária na geometria a(bb)a.

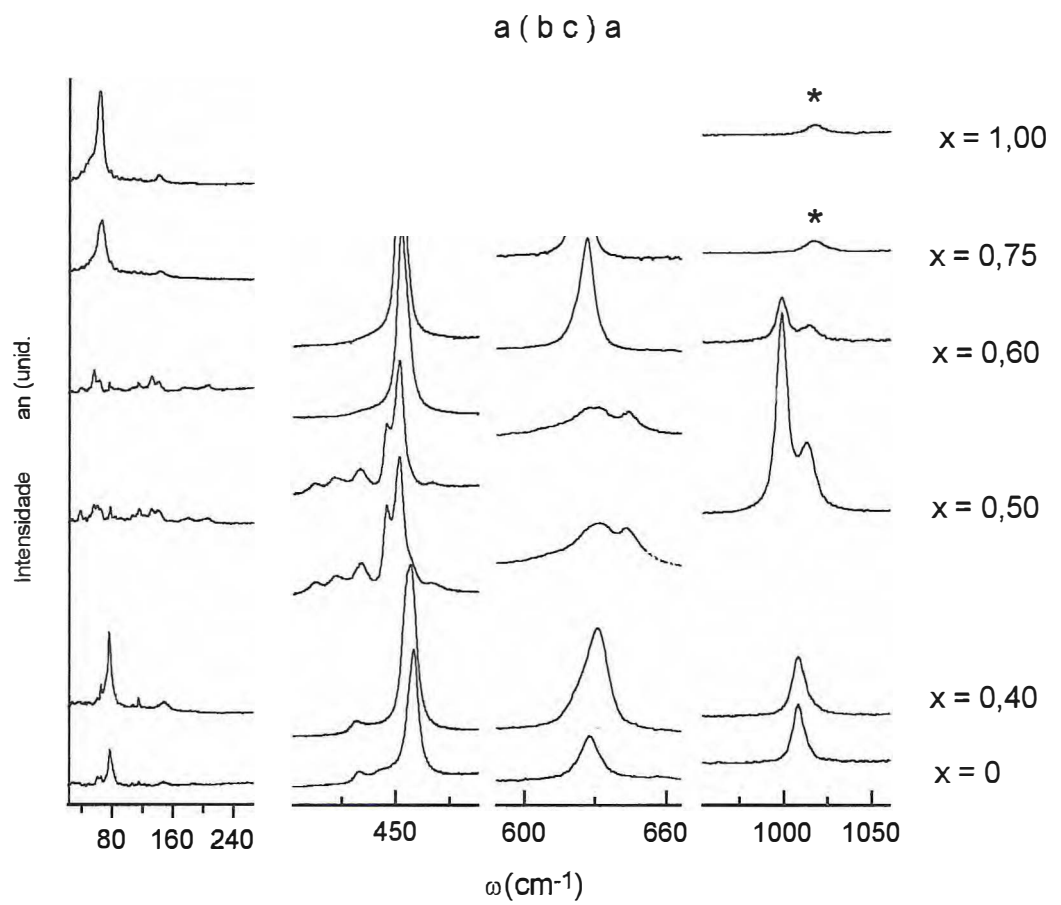


Figura 6.13- Espectros Raman da fase monoclinica ($x = 0$ e $0,40$), intermediária ($x = 0,50$ e $0,60$) e ortorrômbica ($x = 0,75$ e $1,00$) tomados na geometria $a(bc)a$.

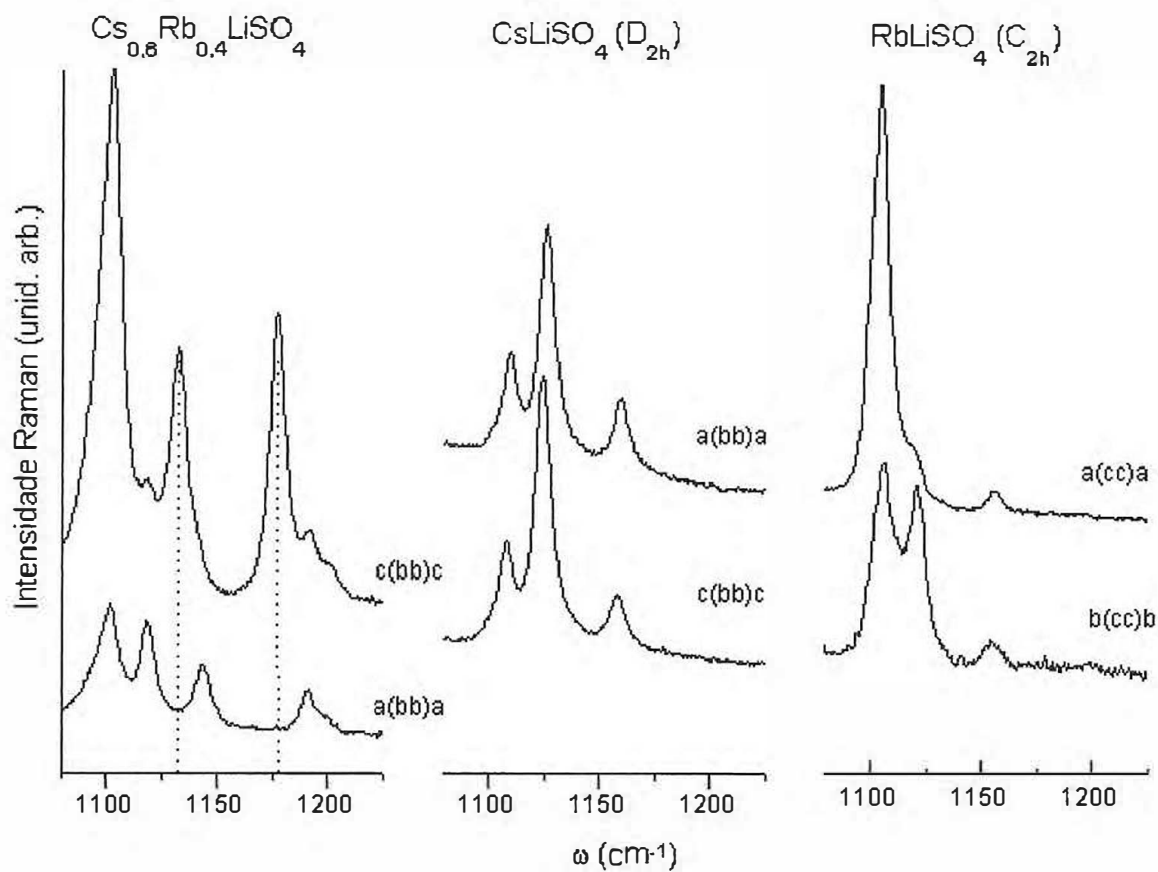


Figura 6.14- Espectros Raman com a mesma polarização e geometria de espalhamento diferente da fase intermediária, ortorrômbica e monoclinica.

Estudamos a fase intermediária ($x = 0,50$) no regime de baixa temperatura entre 102,5 e 290 K, no sentido crescente de temperatura. Na figura (6.15) mostramos algumas regiões ampliadas do padrão de difração em várias temperaturas. Observamos que no intervalo angular entre $29,50^\circ$ e $30,25^\circ$ ocorre uma brusca redução da intensidade integrada correspondente a reflexão 311, para os grupos P222, Pma2 e Pmm2; ou 3-11 e 311, para os grupos P121 e P1m1. Na figura (6.16) mostramos uma evolução mais fina da reflexão com a temperatura e na figura (6.17) mostramos a intensidade integrada e o ângulo de Bragg em função da temperatura.

No intervalo angular de $34,4$ a $34,80$ graus houve um deslocamento significativo do pico para alto ângulo. Isso demonstra que houve uma contração da célula unitária devido ao abaixamento de temperatura.

A intensidade integrada e o ângulo de Bragg dão uma boa idéia de qual temperatura está acontecendo a transição e pode-se inferir até se é uma transição de primeira ou de segunda ordem, como foi feito no cristal de CLS usando a técnica de difração de raios-x com monocristais[61].

Pelas discontinuidades nas curvas mostradas na figura (6.17), aparece pelo menos uma transição entre 125 e 155 K. Este resultado mostra que na fase intermediária do cristal de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ ocorre uma quebra na progressiva redução das temperaturas de transição de fase que existem na fase monoclinica[15] [3] e ortorrômbica[3] com o aumento da concentração de Cs até chegar na última transição em 202 K[11], para $x = 1,00$. Segundo Mel'nikova et al.[17] a fase monoclinica ($P112_1/n$) existente no regime

de baixa temperatura nos cristais puros de RLS ($x = 0$) e CLS($x = 1,00$) é rapidamente modificada quando pequenas quantidades de Cs ou Rb são introduzidas.

Em outra classe de cristais mistos, como os cristais de $Zn_xMn_{1-x}F_2$, a temperatura de transição de fase é progressivamente reduzida com o aumento da concentração(x). Para o cristal de $Zn_xMn_{1-x}F_2$ cai de 72 K, com $x = 0$, para 20 K, com $x = 0,50$. Nesses materiais existe um valor limite para a concentração, x_0 , onde a temperatura de transição cai para zero. Este valor crítico da concentração é chamado de *percolação* [39]. Para os cristais de $Zn_xMn_{1-x}F_2$ a concentração crítica de percolação é $x = 0,69$.

6.4 Grupo espacial

Vamos fazer uma análise dos espectros Raman, em várias polarizações, do cristal de $Cs_{0,50}Rb_{0,50}LiSO_4$ baseado na teoria de grupos com o objetivo de determinar quais dos grupos espaciais, propostos a partir das medidas de raios-x, são permitidos pelo Raman.

Mostramos nas figuras (6.28)-(6.30) os espectros Raman do cristal de $Cs_{0,50}Rb_{0,50}LiSO_4$ na região de frequência entre 200 e 1250 cm^{-1} . São mostrados na tabela (6.23) os valores das frequências, intensidade integrada e largura de linha dos modos do tipo ν_1 observados, com a respectiva geometria de espalhamento.

Nas figuras (6.32)-(6.34) mostramos os espectros no intervalo entre 1080 e 1230 cm^{-1} correspondentes aos modos do tipo ν_3 . Ainda se encontram nessas figuras os valores das frequências de cada modo observado.

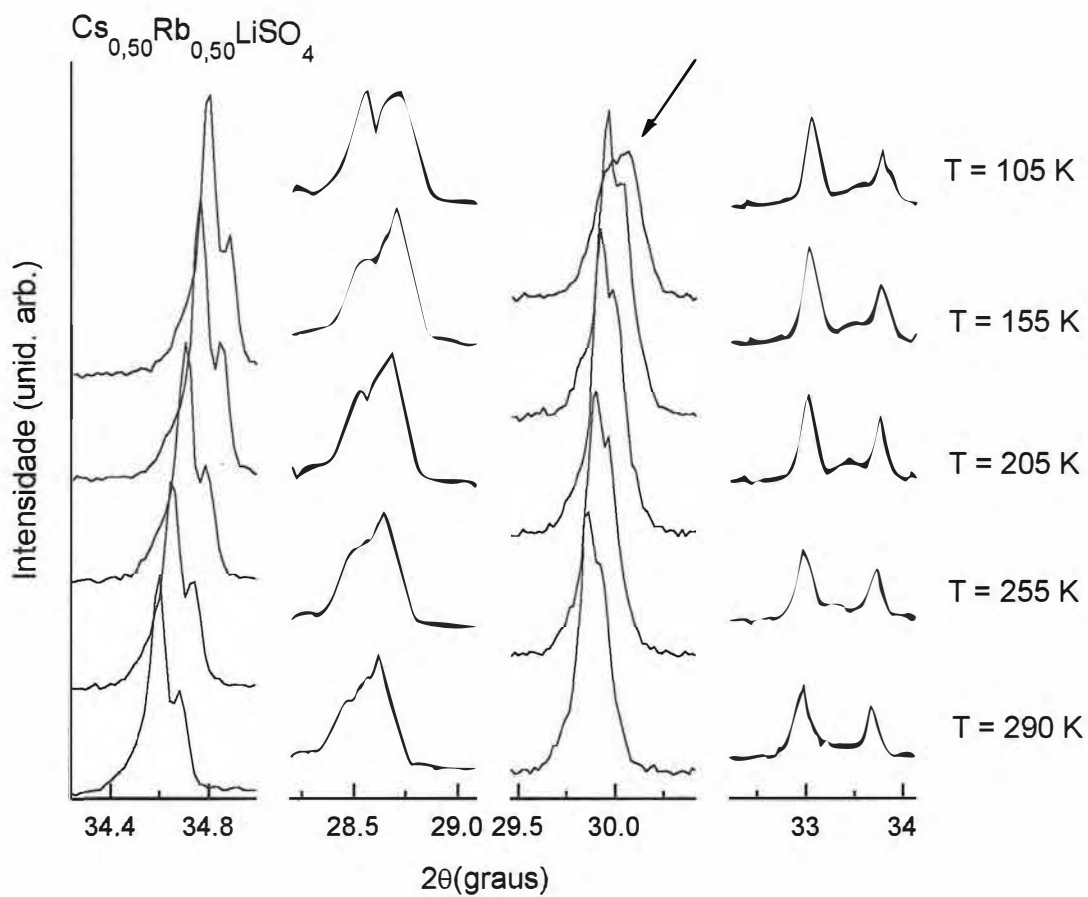


Figura 6.15- Evolução de algumas reflexões do cristal de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ com a temperatura.

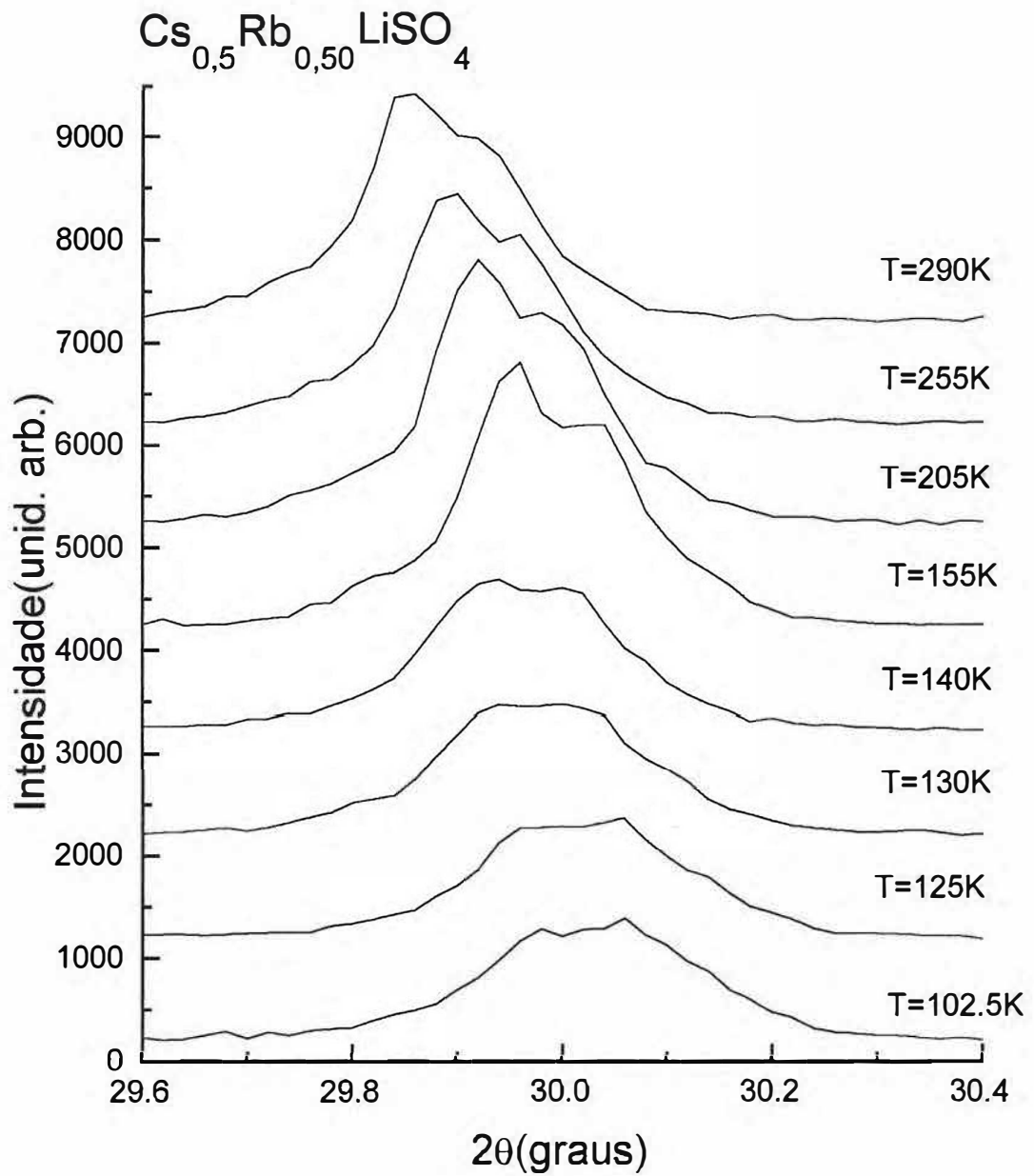


Figura 6.16- Variação da reflexão (3-11) e (311), para os grupos P121 e P1m1; ou (311), para os grupos P222, Pma2 e Pmm2; em função da temperatura.

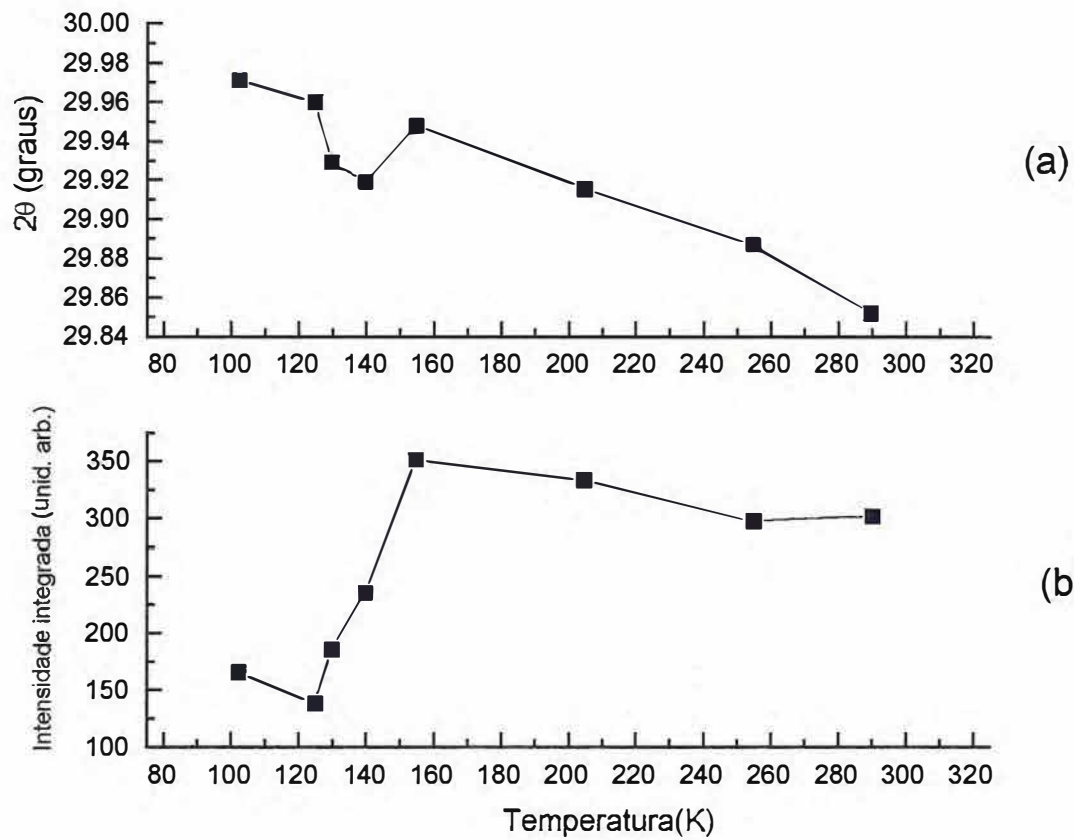


Figura 6.17- Variação do ângulo de Bragg (2θ), (a), e da intensidade integrada, (b), em função da temperatura.

Os modos do tipo ν_2 e ν_4 são mostrados nas figuras (6.37)-(6.39). Nessa região, entre 250 e 700 cm^{-1} , encontram-se os modos translacionais do tipo Li-O; também apresentamos as frequências de cada modo observado.

Pelos resultados obtidos com difração de raios-x e espalhamento Raman concluímos que o grupo espacial da fase intermediária é diferente dos grupos espaciais das fases monoclinica e ortorrômbica. Seu grupo pontual não contém a operação de inversão, os íons sulfatos estão em sítios não equivalentes, possui parâmetros de rede dados na tabela (6.1) e possui estrutura monoclinica ou ortorrômbica, diferente de C_{2h}^5 e D_{2h}^{16} .

Para o sistema monoclinico os grupos pontuais que não possuem a operação de inversão são os grupos C_2 e C_s .

Os grupos espaciais do sistema monoclinico com grupo pontual C_2 são: C_2^1 , C_2^2 e C_2^3 . Desses, somente para o grupo espacial C_2^1 as reflexões observadas no padrão de difração foram indexadas. Para esse grupo espacial temos sítios do tipo: $\infty[eC_1(2)]$ ou $\infty[(d+c+b+a)C_2(1)][19]$.

Para sítios do tipo $\infty[(d+c+b+a)C_2(1)]$ são permitidas apenas duas moléculas por célula unitária já que, como observar nas figuras (6.28)-(6.30), existem apenas dois modos do tipo ν_1 , ambos provenientes de sítios distintos. De acordo com a carta de correlação para este grupo, mostrada na figura (6.18), são permitidos dois modos do tipo ν_1 , quatro do tipo ν_2 , dois do tipo ν_3 e dois do tipo ν_4 nas polarizações x^2 , y^2 , z^2 e xy correspondentes à representação totalmente simétrica A. Para as polarizações yz e xz , correspondentes a representação B, são permitidos apenas quatro modos do tipo ν_3 e quatro modos do tipo ν_4 . Como podemos ver claramente nas figuras (6.28)-(6.30) obser-

vamos modos do tipo ν_1 em todas as geometrias. Na tabela (6.23) podemos perceber que os modos ν_1 observados nas geometrias a(bc)a e b(ac)b apresentam intensidade integrada relativamente menor que as observadas nas outras polarizações. Apesar dessa grande variação, não acreditamos que esses modos sejam vazamentos de outros, provenientes de polarizações diferentes.

Vazamentos de modos do tipo ν_1 são muito comuns. Pereira[51] estudando o cristal puro de CLS observou a ocorrência de vazamentos do modo do tipo ν_1 da geometria z(yx)y para as geometrias z(xz)y e z(yz)y, Mendes Filho[41] estudando o cristal de KLiSO₄(KLI) também observou vazamentos de modos do tipo ν_1 da geometria x(zz)y para a geometria x(yx)y e Silva[47], no cristal de LiK_{1-x}(NH₄)_xSO₄, também observou vazamentos deste modo em geometrias onde ele era proibido. Tanto nas geometrias z(xz)y e z(yz)y para o cristal de CLS como para a geometria x(yx)y no KLI o modo ν_1 não é permitido. Em nossas medidas no cristal puro de CLS também verificamos a ocorrência de vazamentos. Na representação totalmente simétrica Ag, correspondente às geometrias y(zz)y e x(yy)x, onde os modos do tipo ν_1 são permitidos, o valor obtido para a intensidade integrada, para cada geometria, foi de $9,38 \times 10^5$ e $7,43 \times 10^5$ u.a./cm⁻¹, respectivamente; para a geometria y(zx)y, representação B_{2g}, onde o modo do tipo ν_1 não é permitido o valor da intensidade integrada encontrado foi de 6165 u.a./cm⁻¹. Na figura (6.31) mostramos os espectros Raman do cristal puro de CLS, com a seta indicando o vazamento do modo ν_1 na geometria y(zx)y correspondente a representação B_{2g}.

Portanto, propomos que para todas as representações do grupo fator da fase intermediária sejam permitidos modos do tipo ν_1 . As variações na ordem de grandeza da intensidade integrada observadas na tabela (6.23) são decorrentes da mudança de polarização, pois como já dissemos no capítulo 5, os modos observados nas geometrias correspondentes a representação totalmente simétrica são mais intensos.

Outros argumentos podem ser usados para rejeitar sítios com simetria C_2 para o grupo espacial C_2^1 . Como o fato da representação B não admitir modos do tipo ν_2 e a representação A admitir apenas dois modos do tipo ν_2 , como podemos observar na carta de correlação da figura (6.18). Na figura (6.39) podemos observar a presença de dois modos com frequências de 483 e 504 cm^{-1} na geometria c(ab)c; na figura (6.38) observamos um modo com frequência de 496 cm^{-1} . Portanto, em pelo menos duas polarizações cruzadas observamos modos do tipo ν_2 . Pela carta de correlação mostrada na figura (6.18) deveríamos observar modos do tipo ν_2 em apenas uma polarização cruzada. A análise dos modos do tipo ν_2 é bastante delicada, visto que na região de baixa frequência próxima estão os modos translacionais do tipo Li - O. Entretanto, as frequências usadas na argumentação acima são confiavelmente atribuídas aos modos do tipo ν_2 . Nas outras geometrias, modos do tipo ν_2 são observados, entretanto, com intensidades muito baixas.

O outro argumento é baseado no fato de que a representação totalmente simétrica admite apenas dois modos do tipo ν_3 . Analisando a figura (6.32), podemos observar que existem três modos com frequências de 1099, 1120 e 1141 cm^{-1} e um mais fraco com uma frequência de 1191,5 cm^{-1} , na geometria de espalhamento a(bb)a, e quatro

modos com frequências: 1099, 1120, 1141 e 1199 cm^{-1} . O modo de 1191,5 cm^{-1} da geometria a(bb)a pode ser um vazamento do modo de 1191 cm^{-1} da geometria b(aa)b, figura (6.33).

Na geometria b(cc)b, figura (6.33), observamos a presença de pelo menos quatro modos com frequências 1099, 1110, 1136 e 1143 cm^{-1} . Nessa mesma geometria observamos também a presença de outros modos com intensidades muito fracas. Um com frequência 1189 cm^{-1} e outro com frequência de 1207 cm^{-1} . O modo com frequência de 1189 cm^{-1} pode ser atribuído a um vazamento do modo de 1191 cm^{-1} da geometria b(aa)b, mas para o modo de 1207 cm^{-1} não identificamos nenhum outro que possa ser atribuído como vazamento. Na geometria b(aa)b observamos modos com frequências de 1100, 1110 e 1191 cm^{-1} . Também nessa geometria observamos um modo muito fraco com frequência de 1206 cm^{-1} .

Na figura (6.34) podemos observar que a primeira linha em todas as geometrias apresentadas são bastante assimétricas, portanto, propomos que esta seja constituída de dois modos. Na geometria c(bb)c, observamos a presença de seis modos com frequências iguais a 1097, 1102, 1128, 1175, 1190 e 1201 cm^{-1} . Seis na geometria c(ab)c com frequências iguais a 1092, 1101, 1128, 1175, 1190 e 1201 cm^{-1} . Também na geometria c(aa)c observamos seis modos com frequências iguais a 1096, 1102, 1127, 1138, 1190 e 1201 cm^{-1} . O modo com frequência igual a 1138 cm^{-1} é bastante fraco e pode ser atribuído a um vazamento do modo com frequência de 1141 cm^{-1} da geometria a(bb)a, figura (6.32), ou do modo de 1137 cm^{-1} da geometria b(ac)b, figura (6.33).

Propomos que o grupo fator da fase monoclinica permita pelo menos seis modos do tipo ν_3 nas geometrias correspondentes a representação totalmente simétrica. Esta proposta, baseada nos argumentos discutidos acima, será de grande importância como critério de exclusão de grupos espaciais. Ela também, seria o último argumento para rejeitar sítios com simetria C_2 para o grupo espacial C_2^1 .

Os grupos pontuais das estruturas ortorrômbicas que não contêm a operação de inversão são: D_2 e C_{2v} . Dos nove grupos espaciais com grupo pontual D_2 apenas para o grupo D_2^1 as reflexões observadas são indexadas.

O grupo espacial D_2^1 apresenta os seguintes tipos possíveis de sítios: $\infty[C_1(4)]$, $\infty[(t + r + s + q)C_2^z(2)]$, $\infty[(p + o + n + m)C_2^y(2)]$, $\infty[(l + h + j + i)C_2^x(2)]$ e $\infty[(h + g + f + e + d + c + b + a)D_2(1)]$. Para sítios com simetria $D_2(1)$ devemos ter duas moléculas por célula unitária, devido a observarmos dois modos do tipo ν_1 . Pela carta de correlação mostrada na figura (6.22), considerando íons SO_4^{-2} em sítios com simetria D_2 , verificamos que são permitidos apenas dois modos do tipo ν_1 e dois modos do tipo ν_2 na representação totalmente simétrica A. Podemos descartar facilmente este sítio analisando os espectros mostrados nas figuras (6.32), (6.33) e (6.34). Neles, observamos a presença de modos do tipo ν_3 em todas as geometrias de espalhamento. Observamos também a presença do modo do tipo ν_1 em todas as geometrias e pela carta de correlação mostrada na figura (6.22) esse modo não é permitido nas representações B_1 , B_2 e B_3 .

Para sítios com simetria $C_2^z(2)$, $C_2^y(2)$, $C_2^x(2)$ devemos ter quatro moléculas por célula unitária pela presença de dois modos do tipo ν_1 . As cartas de correlação entre as representações do grupo molecular, grupo do sítio e o grupo fator são mostrados na

figura (6.23). Portanto, para sítios com essas simetrias são permitidos, conforme as cartas de correlação mostradas na figura (6.23), dois modos do tipo ν_1 , quatro modos do tipo ν_2 , dois modos do tipo ν_3 e dois modos do tipo ν_4 na representação totalmente simétrica A. Podemos excluir sítios com essas simetrias pela análise dos espectros mostrados nas figuras (6.32), (6.33) e (6.34), onde observamos a presença de mais de dois modos do tipo ν_3 nas polarizações cc, aa, e bb, que correspondem a representação totalmente simétrica A. Ainda de acordo com as cartas de correlação, figura (6.23), são proibidos modos do tipo ν_1 em duas representações de cada sítio. Como observamos modos do tipo ν_1 em todas as representações, podemos descartar esse sítio como um dos possíveis.

Portanto, para o grupo D_2^1 só restam sítios do tipo $\infty[uC_1(4)]$. Para esse sítio a célula unitária deveria possuir oito moléculas. O volume da célula unitária do cristal de $Cs_{0,5}Rb_{0,5}LiSO_4$, determinado a partir dos programas *DICVOL91* [5] [6] e o *ITO* [4], é da ordem de 417 \AA^3 , veja tabela (6.18). O número de moléculas por célula unitária pode ser calculado através da fórmula[20]

$$Z = \frac{\rho(g/cm^3) \times V(cm^3)}{M_{Cs_{0,5}Rb_{0,5}LiSO_4}(u.m.a.) \times 1,66 \times 10^{-24}(g/u.m.a.)} \quad (6.3)$$

onde ρ é a densidade, V é o volume da célula unitária e $M_{Cs_{0,5}Rb_{0,5}LiSO_4}$ é a massa da molécula em unidades de massa atômica (*u.m.a.*). Determinamos a densidade do cristal de $Cs_{0,5}Rb_{0,5}LiSO_4$ e obtivemos o valor de $2,66 \text{ g/cm}^3$. Substituindo esse valor na equação (6.3) encontramos o valor 3,15 para Z . Portanto, não acreditamos que possa haver mais de quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$) no cristal de $Cs_{0,5}Rb_{0,5}LiSO_4$.

Logo, rejeitamos o sítio $\infty[\text{uC}_1(4)]$ e o grupo espacial D_2^1 como um grupo possível para a fase intermediária.

Para o grupo pontual C_{2v} existem vinte e dois grupos espaciais. Destes, apenas para os grupos C_{2v}^1 e C_{2v}^2 as reflexões, observadas no padrão de difração, são indexadas.

O grupo espacial C_{2v}^1 apresenta os seguintes tipos possíveis de sítios: $\infty[(h + g)C_s^{yz}(2)]$, $\infty[(f + e)C_s^{xz}(2)]$ e $\infty[(d + c + b + a)C_{2v}(1)]$. Não vamos considerar os sítios do tipo $\infty[\text{iC}_1(4)]$ onde deveríamos ter oito moléculas por célula unitária. Para sítios com simetria $C_{2v}(1)$ devemos ter duas moléculas por célula unitária, devido a observarmos dois modos do tipo ν_1 . Pela carta de correlação mostrada na figura (6.24), considerando íons SO_4^{2-} em sítios com simetria C_{2v} , verificamos que são permitidos dois modos do tipo ν_1 , dois modos do tipo ν_2 , dois modos do tipo ν_3 e dois modos do tipo ν_4 na representação totalmente simétrica A_1 . Podemos excluir facilmente sítios com essa simetria analisando os espectros mostrados nas figuras (6.32), (6.33) e (6.34), onde observamos claramente a presença de mais de dois modos do tipo ν_3 nas polarizações cc, aa, e bb, que correspondem a representação totalmente simétrica A_1 . Outra abordagem para exclusão desses sítios é a presença de modos do tipo ν_1 em todas as geometrias. Pela carta de correlação mostrada na figura (6.24) não são permitidos modos do tipo ν_1 nas representações A_2 , B_1 e B_2 .

Para sítios com simetria $C_s^{yz}(2)$ e $C_s^{xz}(2)$ devemos ter quatro moléculas por célula unitária. As cartas de correlação entre as representações do grupo molecular, grupo do sítio e o grupo da célula unitária são mostrados na figura (6.25). Portanto, para sítios com essas simetrias são permitidos, conforme as cartas de correlação mostradas na

figura (6.25), dois modos do tipo ν_1 , dois modos do tipo ν_2 , quatro modos do tipo ν_3 e quatro modos do tipo ν_4 na representação totalmente simétrica A_1 . Aqui podemos usar tanto a argumentação de que existem mais de quatro modos na representação totalmente simétrica correspondentes às geometrias $c(bb)c$ e $c(aa)c$ mostradas na figura (6.34), como a presença de modos do tipo ν_1 em todas as geometrias, conforme mostra as figuras (6.28), (6.29) e (6.30). Assim, podemos excluir o grupo espacial C_{2v}^1 como um dos possíveis para a fase intermediária.

O grupo espacial C_{2v}^4 apresenta os seguintes tipos de sítio: $\infty[dC_1(4)]$, e $\infty[(b+a)C_2(2)]$, $\infty[cC_s^{yz}(2)]$. Para sítios do tipo $\infty[dC_1(4)]$ a célula unitária deveria possuir quatro moléculas. Para sítios com simetria $C_2(2)$ devemos ter quatro moléculas por célula unitária. Pela carta de correlação, mostrada na figura (6.26), verificamos que são permitidos dois modos do tipo ν_1 , quatro modos do tipo ν_2 , dois modos do tipo ν_3 e dois modos do tipo ν_4 na representação totalmente simétrica A_1 . Podemos excluir esse sítio com base nos argumentos já descritos nos parágrafos anteriores sobre os modos do tipo ν_1 e ν_3 observados.

Finalmente, para sítios do tipo $\infty[cC_s^{yz}(2)]$, com grupo espacial C_{2v}^4 , são possíveis quatro moléculas por célula unitária. Pela carta de correlação mostrada na figura (6.27), são permitidos na representação totalmente simétrica A_1 e na representação B_2 : dois modos do tipo ν_1 , quatro modos do tipo ν_2 , dois modos do tipo ν_3 e dois modos do tipo ν_4 . Também podemos excluir esse sítio com base nos argumentos sobre os modos do tipo ν_1 e ν_3 observados.

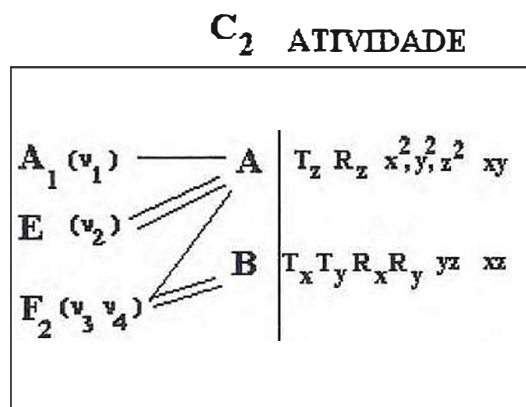


Figura 6.18- Carta de correlação da fase intermediária para o grupo C_2 com sítios moleculares C_2 .

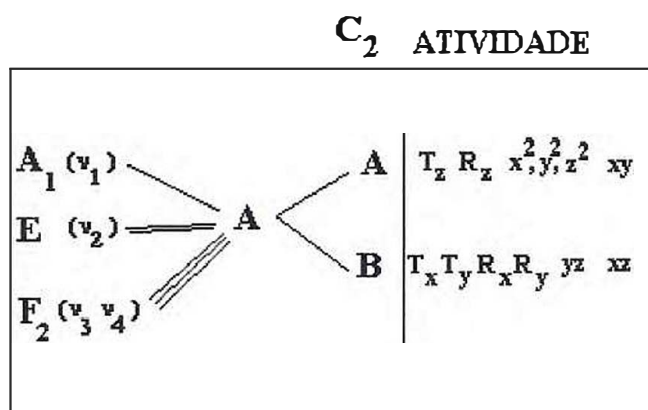


Figura 6.19- Carta de correlação da fase intermediária para o grupo C_2 com sítios moleculares C_1 .

Portanto, através de nossos resultados obtidos com espalhamento Raman e difração de raios-x podemos concluir, que a fase intermediária apresenta, como grupos possíveis, os grupos: $C_2^1(P121)$, com sítios do tipo $\infty[eC_1(2)]$, ou $C_s^1(P1m1)$, com sítios do tipo $\infty[cC_1(2)]$.

ATIVIDADE

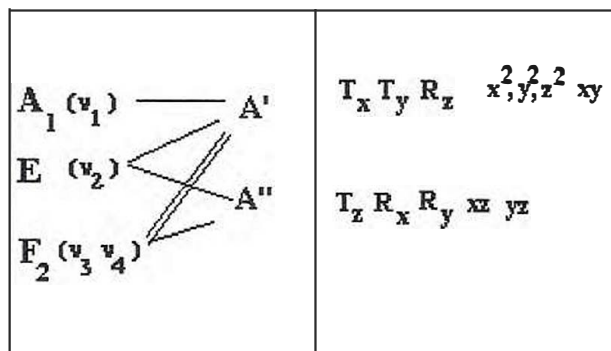


Figura 6.20- Carta de correlação da fase intermediária para o grupo C_s com sítios moleculares C_s .

ATIVIDADE

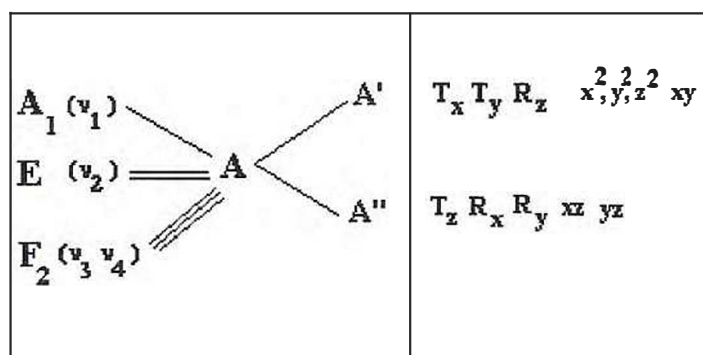


Figura 6.21- Carta de correlação da fase intermediária para o grupo C_s com sítios moleculares C_1 .

	Intensidade integrada(u.a./cm ⁻¹)	frequência(cm ⁻¹)	Largura de linha(cm ⁻¹)
a(bb)a	5,74x10 ⁵ - 2,35x10 ⁵	998 - 1013	6,7 - 9,5
a(bc)a	19459 - 8929,7	997,5 - 1012	6,9 - 9,9
a(cc)a	4,74x10 ⁵ - 2,08x10 ⁵	998 - 1013	6,9 - 10,3
b(aa)b	4,29x10 ⁵ - 2,32x10 ⁵	998 - 1013	6,8 - 10,3
b(ac)b	41102 - 21996	998 - 1013	6,8 - 10,4
b(cc)b	3,89x10 ⁵ - 1,95x10 ⁵	998 - 1012	6,8 - 10,2
c(aa)c	3,67x10 ⁵ - 1,83x10 ⁵	997 - 1011	6,8 - 9,9
c(ab)c	3,85x10 ⁵ - 2,11x10 ⁵	997 - 1011,5	6,7 - 10
c(bb)c	5,43x10 ⁵ - 2,68x10 ⁵	997 - 1011	6,9 - 11,2

Tabela 6.23.

T_d	D_2	ATIVIDADE
$A_1 (v_1)$	A	x^2, y^2, z^2
$E (v_2)$	B_1	T_z, R_z, xy
$F_2 (v_3, v_4)$	B_2	T_y, R_y, xz
	B_3	T_x, R_x, yz

Figura 6.22- Carta de correlação entre as representações do grupo da célula unitária D_2 com as representações do grupo do sítio molecular D_2 .

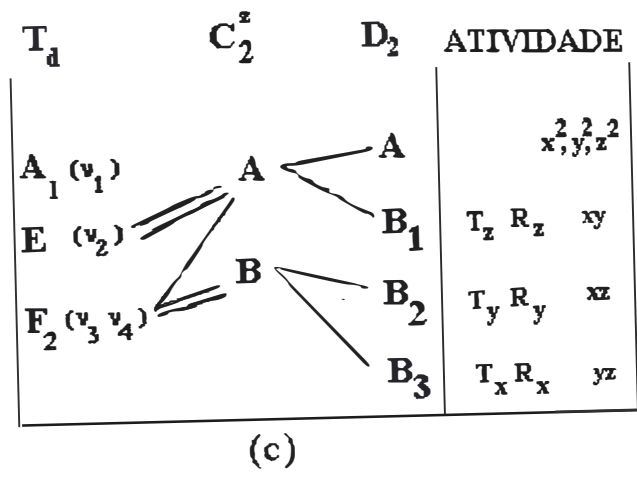
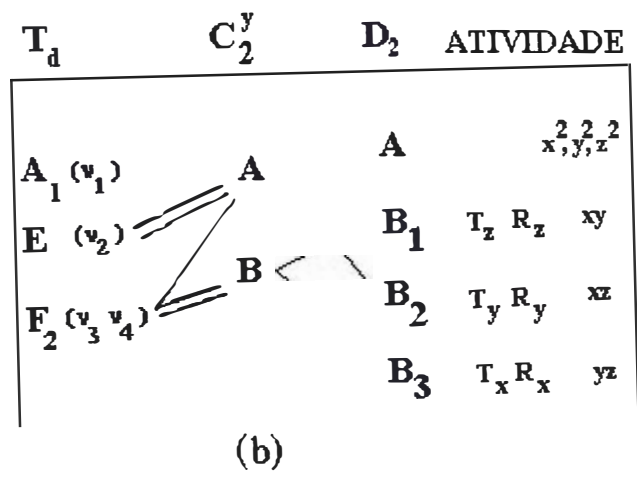
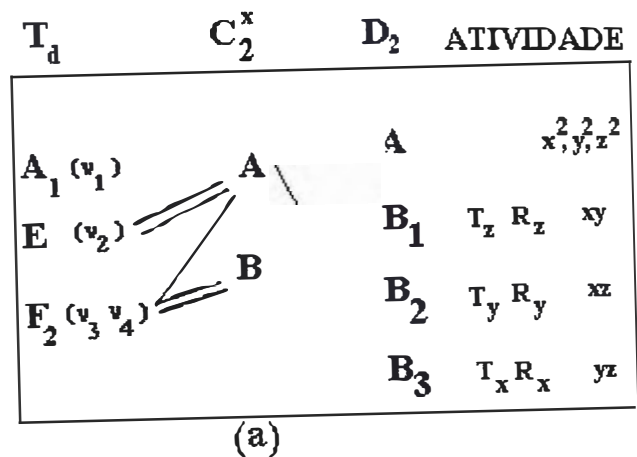
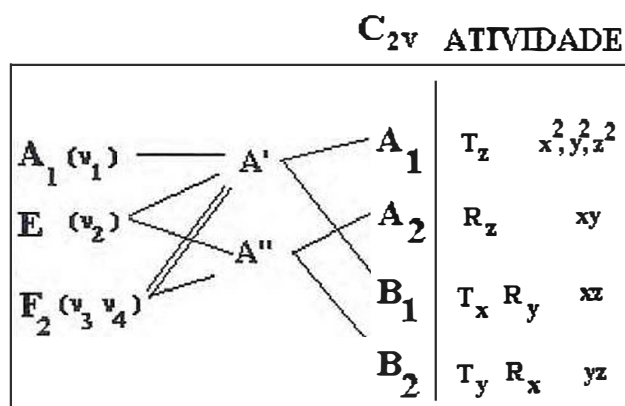


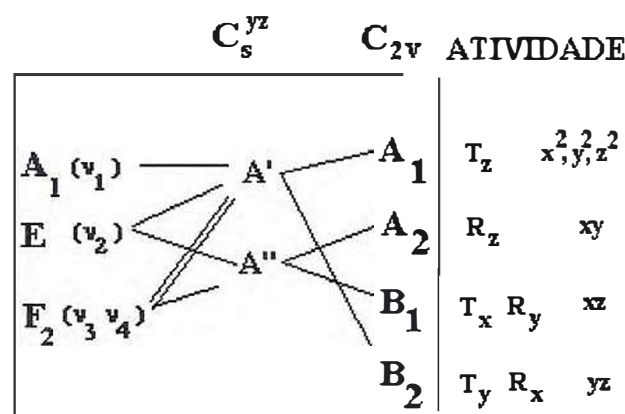
Figura 6.23- Carta de correlação da fase intermediária para o grupo D_2 com sítios moleculares C_2 .

T_d	C_{2v}	ATIVIDADE
$A_1 (v_1)$	A_1	$T_z \quad x^2, y^2, z^2$
$E (v_2)$	A_2	$R_z \quad xy$
$F_2 (v_3, v_4)$	B_1	$T_x, R_y \quad xz$
	B_2	$T_y, R_x \quad yz$

Figura 6.24- Carta de correlação da fase intermediária para o grupo C_{2v} com sítios moleculares C_{2v} .



(a)



(b)

Figura 6.25- Carta de correlação da fase intermediária para o grupo C_{2v} com sítios moleculares C_s .

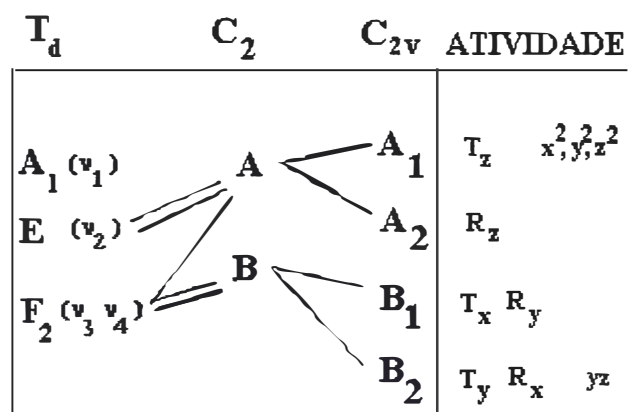


Figura 6.26- Carta de correlação da fase intermediária para o grupo C_{2v} com sítios moleculares C_2 .

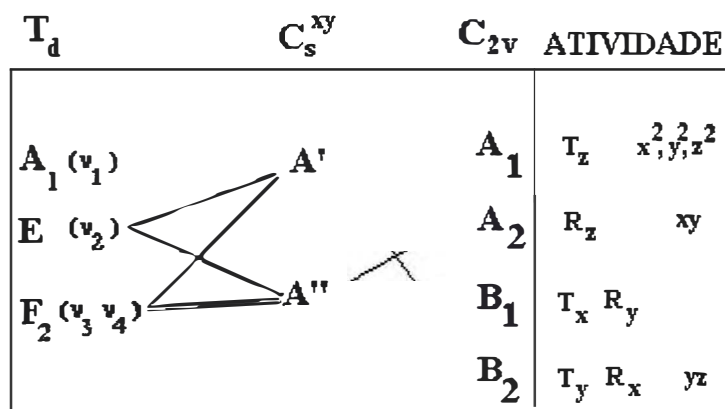


Figura 6.27- Carta de correlação da fase intermediária para o grupo C_{2v} com sítios moleculares C_s .

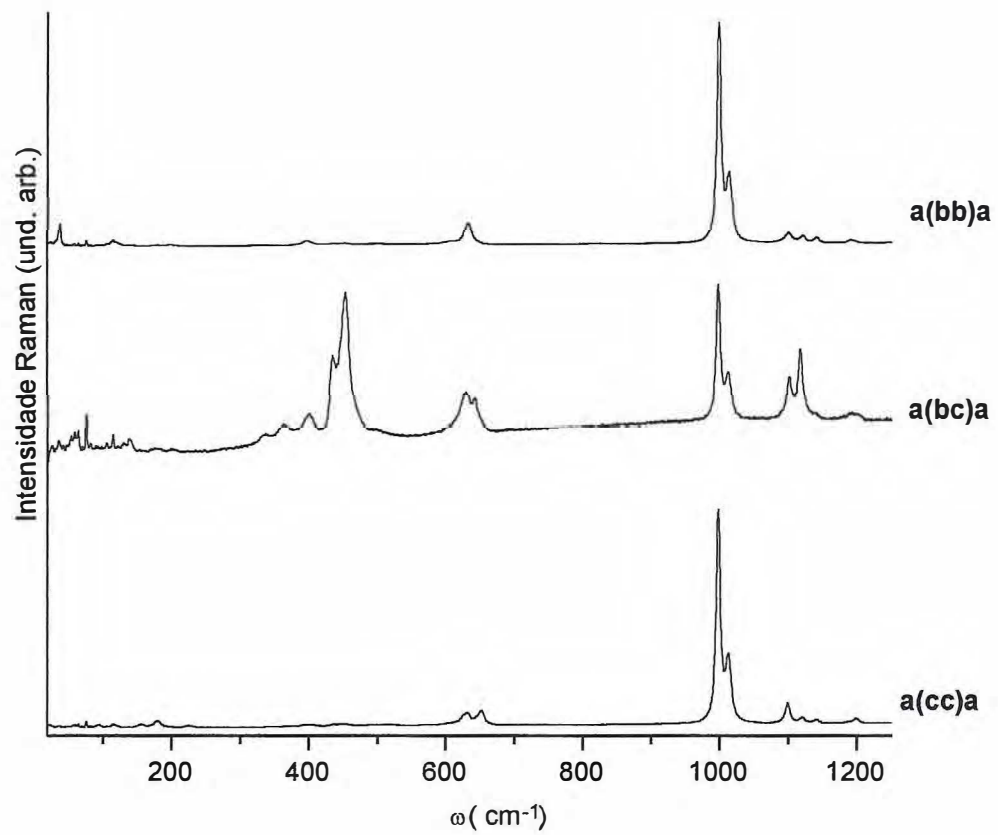


Figura 6.28- Espectros Raman do cristal de $\text{Cs}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{LiSO}_4$ nas geometrias a(bb)a, a(bc)a e a(cc)a.

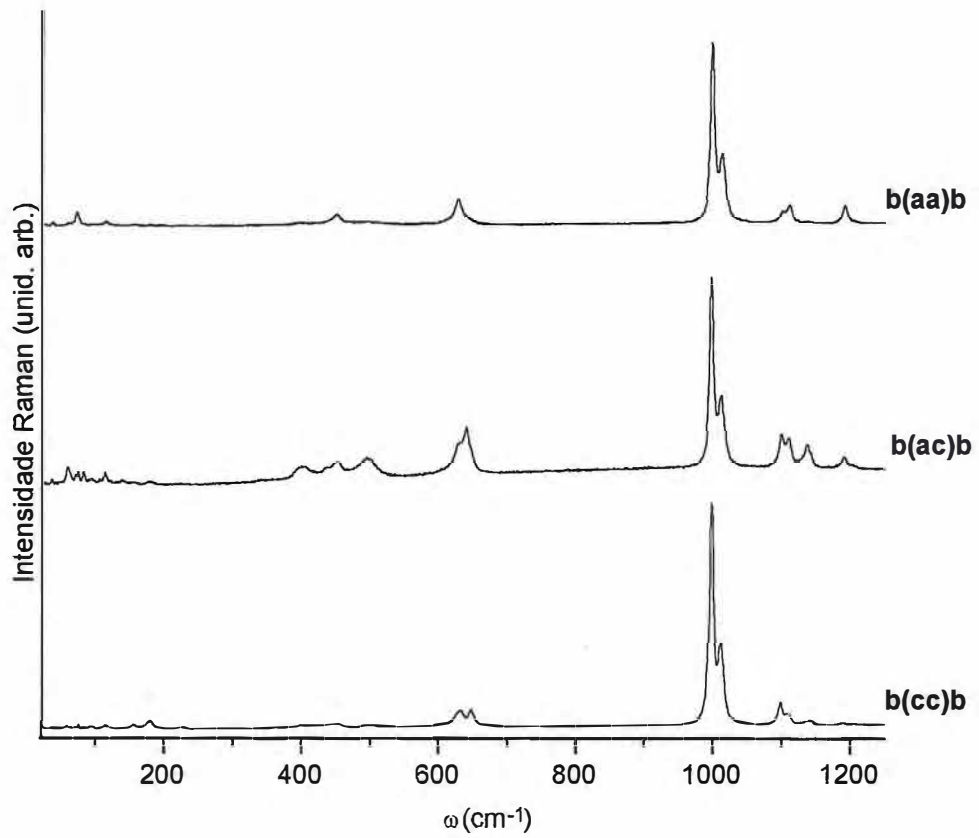


Figura 6.29- Espectros Raman do cristal de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ nas geometrias b(aa)b, b(ac)b e b(cc)b.

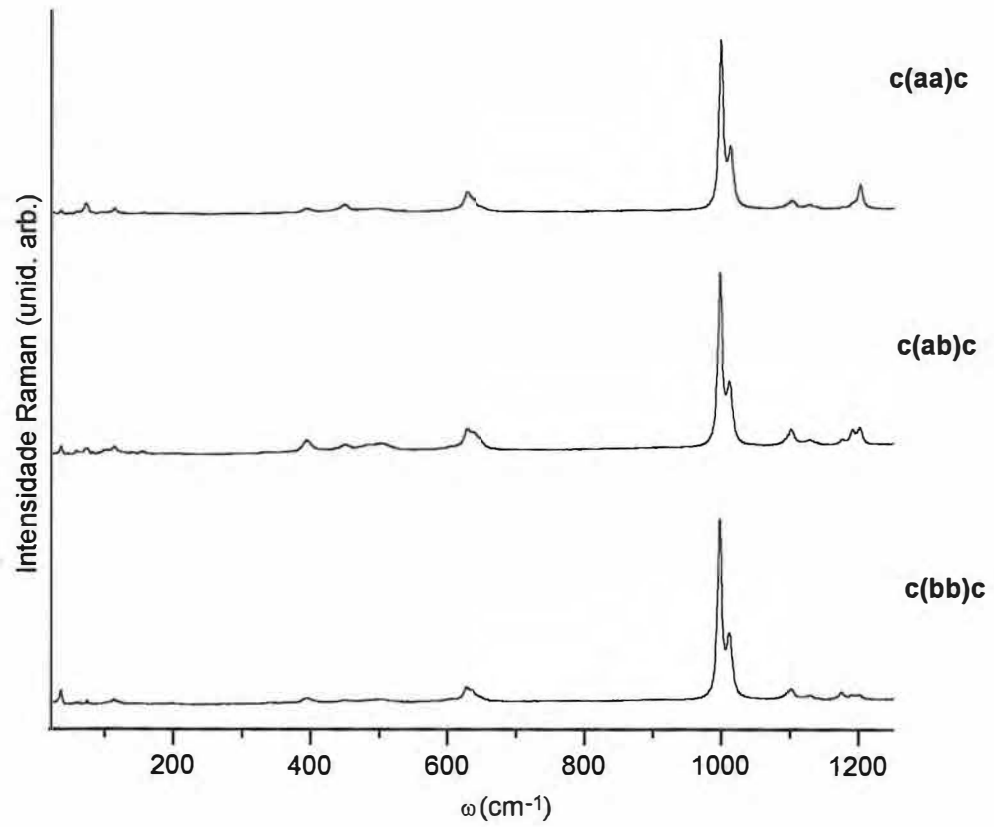


Figura 6.30- Espectros Raman do cristal de $\text{Cs}_{0,50}\text{Rb}_{0,50}\text{LiSO}_4$ $c(aa)c$, $c(ab)c$ e $c(bb)c$.

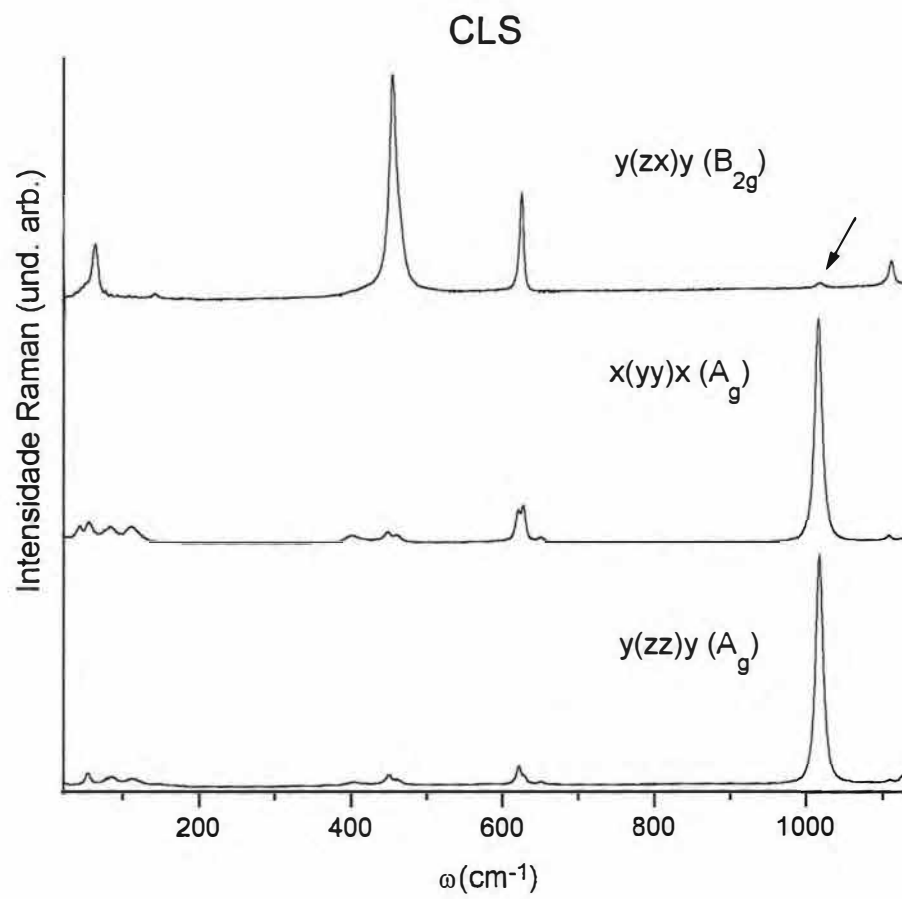


Figura 6.31- Espéctros Raman do cristal puro de CLS a seta indica o vazamento do modo do tipo ν_1 .

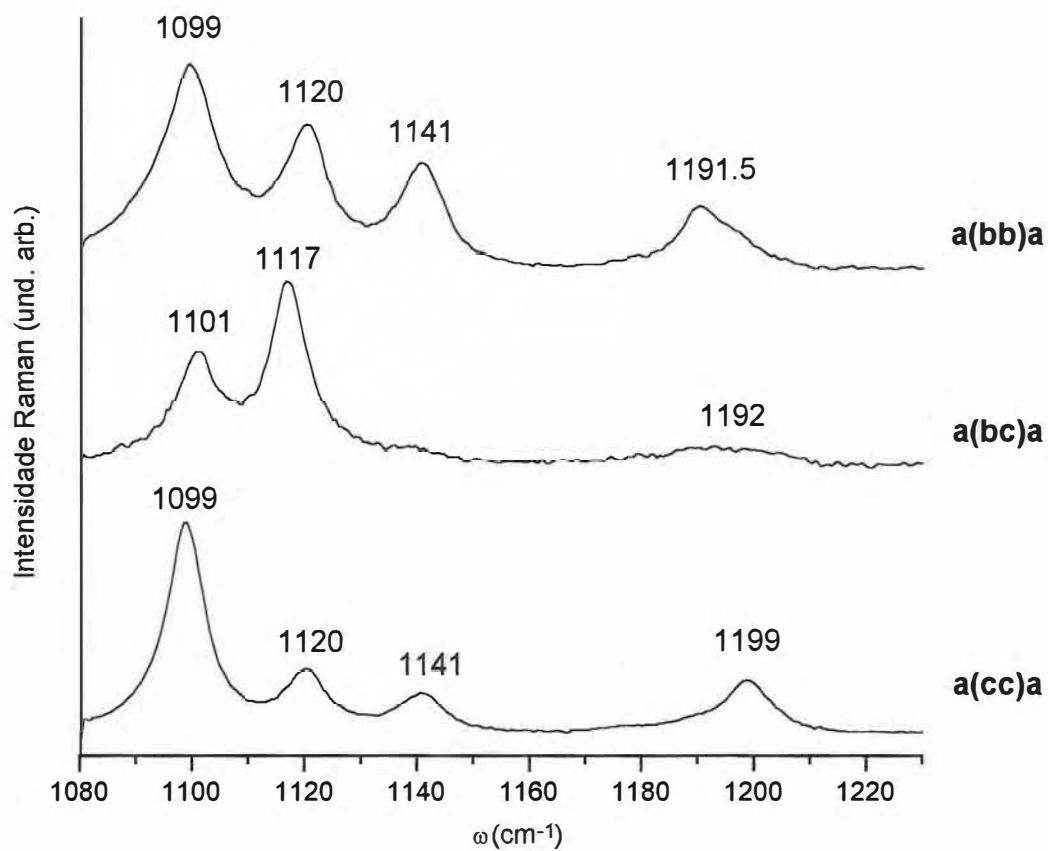


Figura 6.32- Modos ν_3 do íon SO_4^{2-} nas geometrias a(bb)a, a(bc)a e a(cc)a.

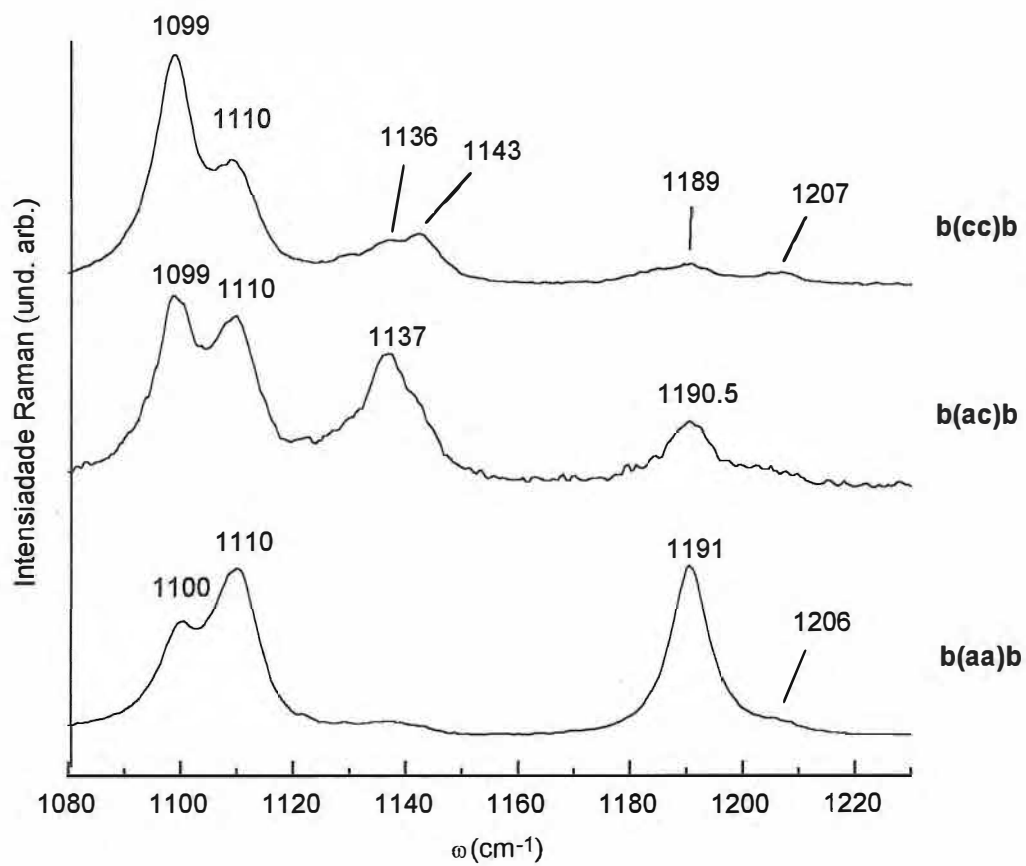


Figura 6.33- Modos ν_3 do íon SO_4^{2-} nas geometrias **b(cc)b**, **b(ac)b** e **b(aa)b**.

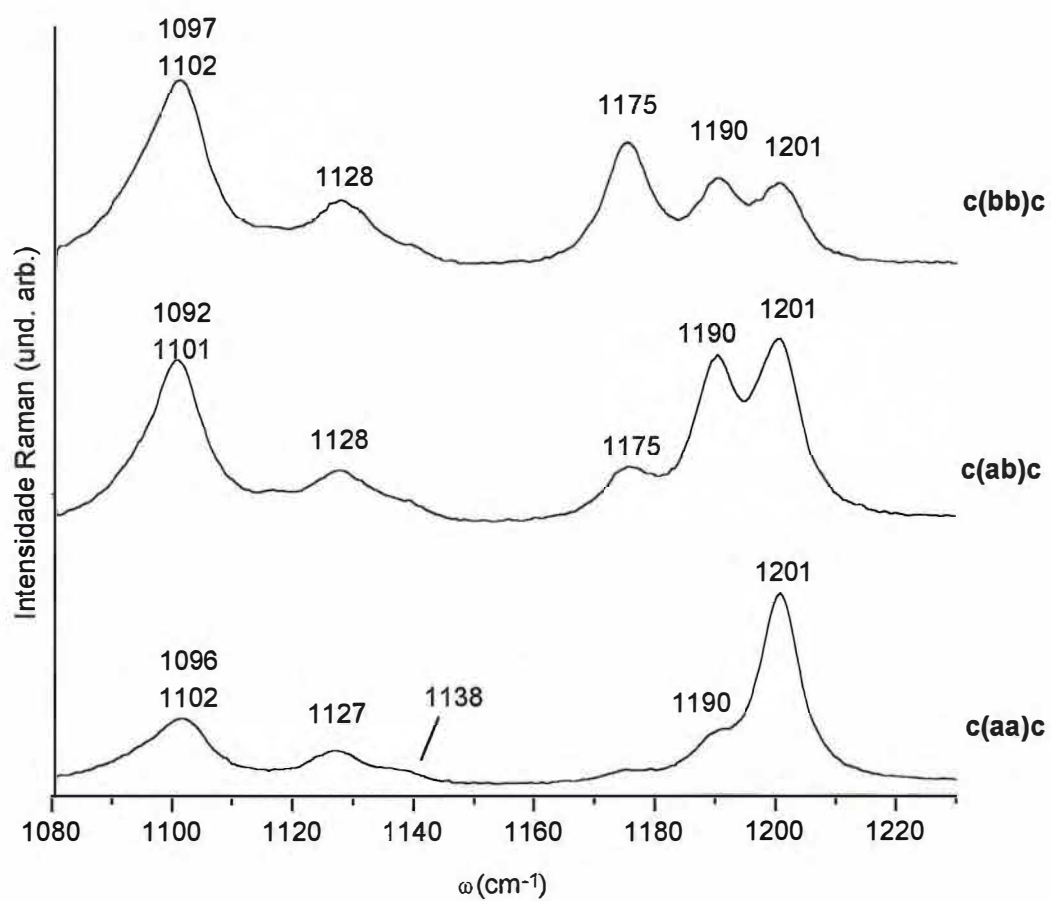


Figura 6.34- Modos ν_3 do íon SO_4^{2-} nas geometrias $c(bb)c$, $c(ab)c$ e $c(aa)c$.

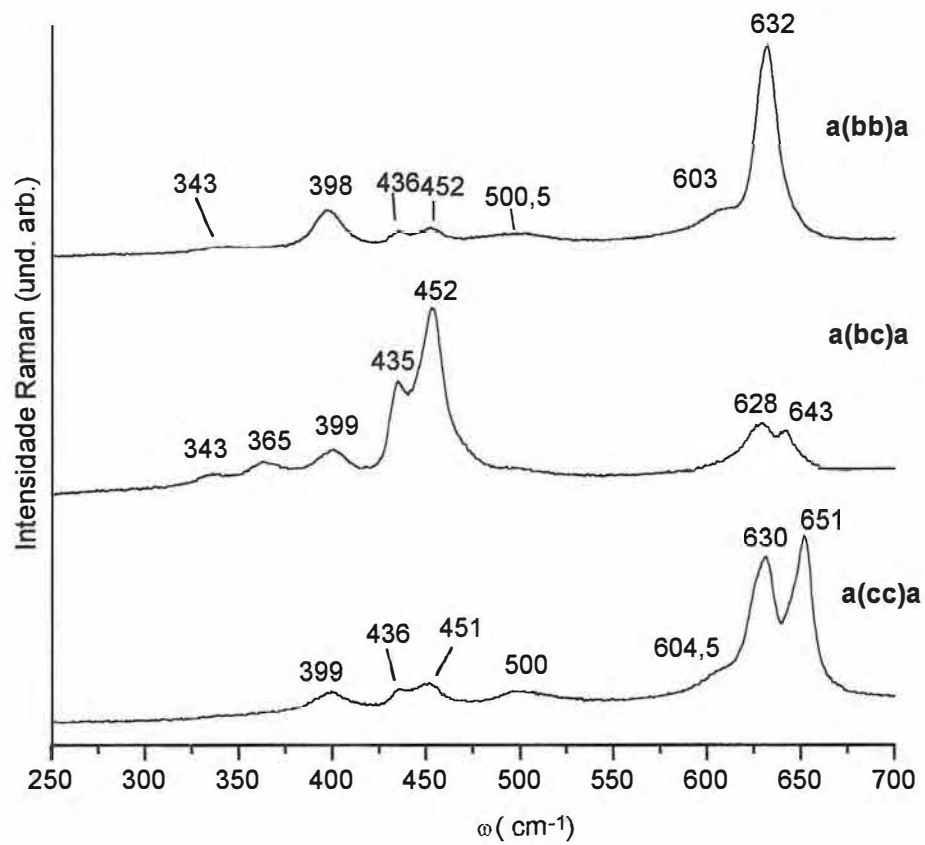


Figura 6.37- Modos do tipo ν_2 e ν_4 nas geometrias a(bb)a, a(bc)a e a(cc)a.

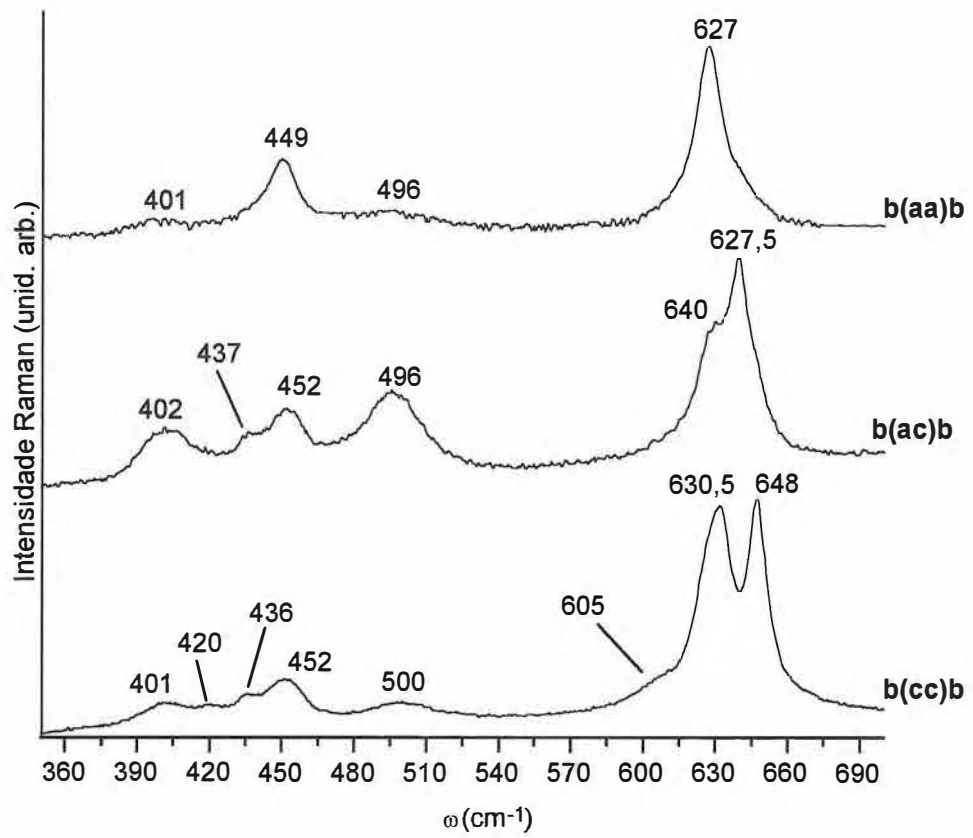


Figura 6.38- Modos do tipo ν_2 e ν_4 nas geometrias b(aa)b, b(ac)a e b(cc)b.

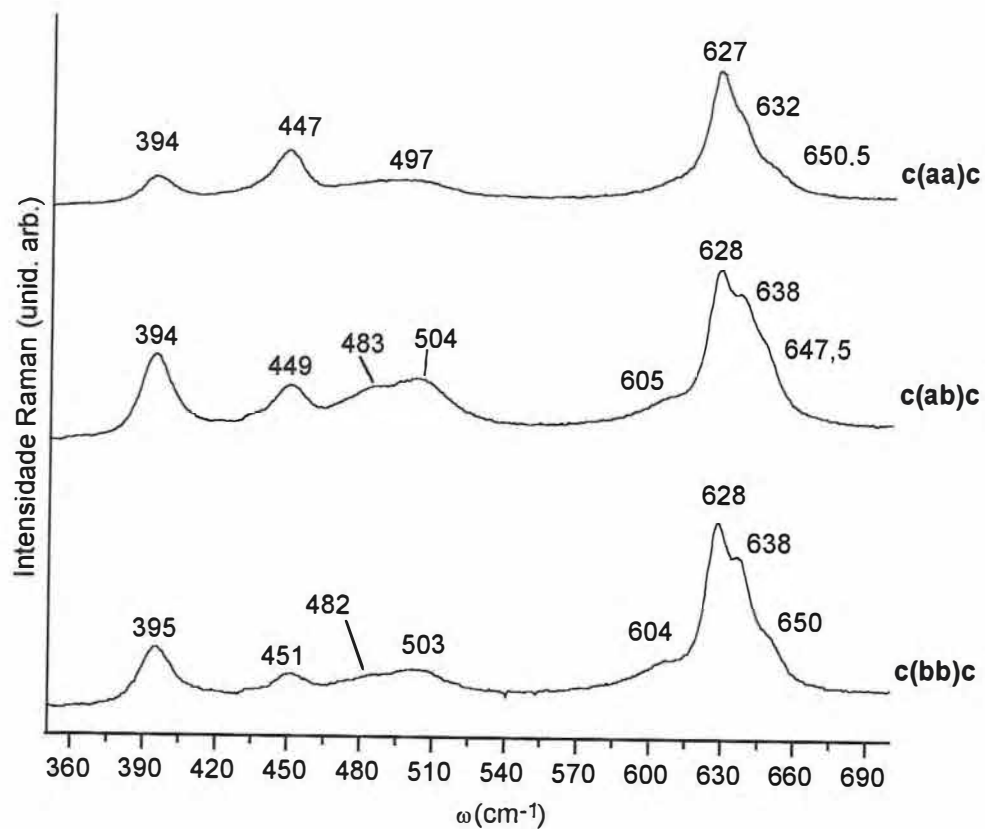


Figura 6.39- Modos do tipo ν_2 e ν_4 nas geometrias **c(aa)c**, **c(ab)c** e **c(bb)c**.

Capítulo 7

Conclusões

Vamos apresentar nesse capítulo as conclusões extraídas de nossos estudos de difração de raios-x e espalhamento Raman polarizado, ambos em função da concentração para as fases exibidas pelos cristais de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$.

Pelas medidas de difração de raios - x mostramos que os cristais, crescidos por solução supersaturada, de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ apresentaram três fases distintas.

a) - Na fase monoclinica ($0 \leq x \leq 0,40$) as substituições $Cs \rightarrow Rb$ acarretam um aumento nas dimensões da célula unitária nas três direções cristalográficas $\{100\}$, $\{010\}$ e $\{001\}$ em relação ao cristal puro de RLS.

b) - Na fase ortorrômbica ($0,70 \leq x \leq 1,00$) as substituições $Rb \rightarrow Cs$ provocam uma contração da célula unitária mais acentuada das direções $\{100\}$ e $\{010\}$, plano de base dos íons SO_4^{-2} .

c) - Na fase intermediária ($0,50 \leq x \leq 0,60$) ocorreu uma descontinuidade no progressivo aumento do volume da célula unitária dos cristais de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ com o aumento da concentração, apresentado tanto na fase monoclinica como na fase ortorrômbica. O volume da célula unitária dessa fase é relativamente menor do que nos cristais puros de RLS e CLS. Na figura (7.1) mostramos o gráfico do volume da célula unitária em função da concentração para estas três fases distintas.

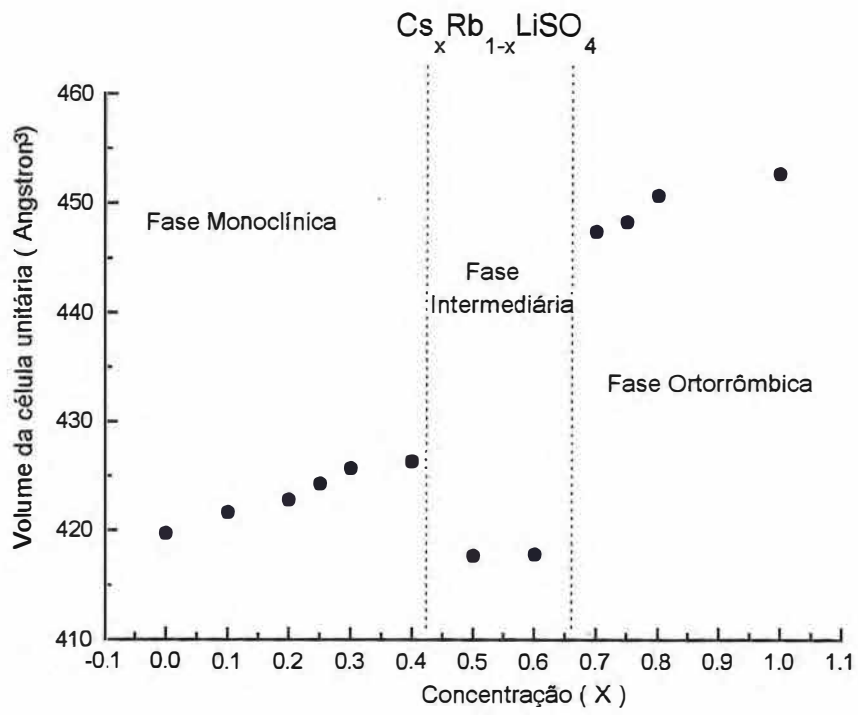


Figura 7.1- Volume da célula unitária em função da concentração.

d) - Nas fases monoclinica e ortorrômbica, a barreira de potencial, associada com a orientação do íon SO_4^{-2} , é afetada pelas substituições $\text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$ e $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$, respectivamente. Esses resultados foram observados por medidas de espalhamento Raman, no capítulo 5, e estão de acordo com os trabalhos de outros autores[2] [15]. Essa influência da concentração(x) sobre a barreira de potencial explica o mecanismo de transição de fase com a temperatura nessas duas fases.

e) - A fase intermediária apresentou uma estrutura completamente diferente daquela proposta por Pietraszko[3], de uma fase monoclinica pertencente ao grupo espacial $C_{2h}^5(P2_1/c)$. Nossas medidas de espalhamento Raman mostraram que o grupo pontual dessa fase não contém a operação de inversão e possui íons SO_4^{-2} em sítios não equivalentes. Para essa nova fase propomos uma estrutura monoclinica com dois possíveis grupos espaciais $C_2^1(P121)$ ou $C_s^1(P1m1)$, que também estão incluídos no conjunto dos possíveis grupos espaciais pelas medidas de difração de raios-x. Devido às limitações da difratometria de pó na determinação da estrutura desse novo cristal achamos necessário a utilização da difração de raios-x em monocristais para determinação absoluta dessa estrutura (grupo espacial e posições atômicas).

f) - Por difração de raios-x à baixa temperatura, a fase intermediária apresentou uma transição em torno de 140 K, bem abaixo da temperatura de transição do cristal puro de CLS que ocorre em 202K[11]. Esse resultado mostrou que houve uma quebra na tendência de redução das temperaturas de transição de fase com o aumento da concentração como foi proposto por Pietraszko[3] (com $x = 0,25; 0,50; 0,75$) e por Hasebe e Asahi[15] (com $x < 0,10$).

Este trabalho demonstrou que as técnicas de raios-x e espectroscopia Raman se complementam e contribuem muito para o estudo estrutural e de caracterização, e que podem ser extendidas a outros materiais.

O cristal puro de RLS($x = 0$) apresenta uma série de transições de fase a altas temperaturas[8] [9] e em altas pressões[54], enquanto que o cristal de CLS($x = 1,00$) apresenta uma transição de fase em 202 K[11], além de uma transição de fase a alta pressão[55]. Os cristais de $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ são sistemas que podem fornecer novos resultados promissores no estudo das transições de fase tanto com a temperatura e também com pressão (hidrostática ou uniaxial).

Esse trabalho também justifica enormemente a continuidade do estudo desse material usando outras técnicas de caracterização como, por exemplo; difração de monocristais por raios-x e nêutrons, microscopia eletrônica, medidas elétricas, medidas químicas, topografia e etc. Com relação ao crescimento desses cristais mistos, o desenvolvimento de sistemas de crescimento por evaporação ou por abaixamento de temperatura é extremamente indispensável para que possamos obter cristais de boa qualidade ótica e cristalina.

APENDICE A

Método de Mínimos-Quadrado

A base matemática desse método consiste na proposição de que a melhor concordância entre um grande número de pontos experimentais e um conjunto finito de equações funcionais corretamente relacionadas com esses pontos é obtido quando a soma dos quadrados das diferenças entre os valores calculados e observados é um mínimo. Supondo que existam um conjunto de s equações lineares com m variáveis desconhecidas x, y, z, \dots

$$a_1x + b_1y + c_1z + \dots = u_1, \quad (\text{A.1})$$

$$a_2x + b_2y + c_2z + \dots = u_2,$$

$$a_sx + b_sy + c_sz + \dots = u_s,$$

onde $a_1, b_1, \dots, a_s, b_s, \dots$ são constantes e $s > m$. Uma maneira de determinar os valores de x, y, z, \dots é fazendo com que as quantidades $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_s$, expressas por

$$\epsilon_1 = a_1x + b_1y + c_1z + \dots - u_1, \quad (\text{A.2})$$

$$\epsilon_2 = a_2x + b_2y + c_2z + \dots - u_2,$$

$$\epsilon_s = a_sx + b_sy + c_sz + \dots - u_s,$$

sejam as menores possíveis. Isso pode ser feito usando o princípio dos *minimos-quadrado*, minimizando a quantidade

$$\begin{aligned}
 R &= \sum_{i=1}^s w_i \epsilon_i^2 & (A.3) \\
 &- w_1 (a_1x + b_1y + c_1z + \dots - u_1)^2 + \\
 &w_2 (a_2x + b_2y + c_2z + \dots - u_2)^2 + \dots \\
 &+ w_s (a_sx + b_sy + c_sz + \dots - u_s)^2,
 \end{aligned}$$

onde w_i é o peso de um termo particular, u_i . A quantidade R assume um valor mínimo quando

$$\frac{\partial R}{\partial x} = \frac{\partial R}{\partial y} = \frac{\partial R}{\partial z} = \dots = 0. \quad (A.4)$$

Podemos reescrever essa condição da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^s w_i (a_i^2 x + a_i b_i y + a_i c_i z + \dots) &= \sum_{i=1}^s w_i a_i u_i & (A.5) \\
 \sum_{i=1}^s w_i (a_i b_i x + b_i^2 y + b_i c_i z + \dots) &= \sum_{i=1}^s w_i b_i u_i \\
 \sum_{i=1}^s w_i (a_i c_i x + c_i b_i y + c_i^2 z + \dots) &= \sum_{i=1}^s w_i c_i u_i
 \end{aligned}$$

etc.

Estas m relações são chamadas *equações normais* e determinam os valores das m quantidades desconhecidas x, y, z, \dots tal que R assume um valor mínimo.

Os dados obtidos experimentalmente a partir da difração de raios - x não são, em geral, expressos por um conjunto de equações lineares. Supondo que esses dados possam ser expressos na forma de s equações, temos:

$$f_1(p_1, p_2, p_3, \dots) \tag{A.6}$$

$$f_2(p_1, p_2, p_3, \dots) = u_2$$

$$f_s(p_1, p_2, p_3, \dots) = u_s.$$

onde: p_1, p_2, p_3, \dots são m parâmetros a serem ajustados conforme o modelo proposto da estrutura com $m < s$. As funções $f_1, f_2 \dots f_s$ são conhecidas e u_1, u_2, \dots, u_s são os valores correspondentes às quantidades observadas e estão sujeitas a erros acidentais. Se os valores dos parâmetros p_1, p_2, p_3, \dots estão sujeitos a certas correções $\Delta p_1, \Delta p_2, \Delta p_3, \dots$ podemos obter a seguinte relação aproximada com a função f_i

$$\begin{aligned} f_i(p_1 + \Delta p_1, p_2 + \Delta p_2, p_3 + \Delta p_3, \dots) &= f_i(p_1, p_2, p_3, \dots) \\ &+ \frac{\partial}{\partial p_1} f_i(p_1, p_2, p_3, \dots) \Delta p_1 \\ &+ \frac{\partial}{\partial p_2} f_i(p_1, p_2, p_3, \dots) \Delta p_2 \\ &+ \dots, \end{aligned}$$

Considerando que $f_i(p_1 + \Delta p_1, p_2 + \Delta p_2, p_3 + \Delta p_3, \dots) - f_i(p_1, p_2, p_3, \dots)$ é a diferença entre o valor calculado da quantidade que está sendo considerada e o seu

valor correspondente observado, u_i , Podemos então expressar essa diferença por Δu_i , obtendo assim um conjunto de s equações lineares da seguinte forma:

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial}{\partial p_1} f_1(p_1, p_2, p_3, \dots) \Delta p_1 + \frac{\partial}{\partial p_2} f_1(p_1, p_2, p_3, \dots) \Delta p_2 + \dots, \quad (\text{A.7}) \\ &= \frac{\partial}{\partial p_1} f_2(p_1, p_2, p_3, \dots) \Delta p_1 + \frac{\partial}{\partial p_2} f_2(p_1, p_2, p_3, \dots) \Delta p_2 + \dots, \end{aligned}$$

$$\Delta u_s = \frac{\partial}{\partial p_1} f_s(p_1, p_2, p_3, \dots) \Delta p_1 + \frac{\partial}{\partial p_2} f_s(p_1, p_2, p_3, \dots) \Delta p_2 + \dots,$$

Podemos aplicar às equações (A.7) o procedimento descrito a partir das equações (A.1) até as equações (A.5) e calcular os valores das correções $\Delta p_1, \Delta p_2, \Delta p_3, \dots$ a que podem fazer as diferenças $\Delta u_1, \Delta u_2, \Delta u_3, \dots$ o menor possível, ou seja, minimizar o residual expresso pela equação (3.1) (Método de Retveld). O resultado obtido nesse processo é

$$\Delta p_j = \sum_k M_{jk}^{-1} \frac{\partial R}{\partial p_j},$$

onde

$$M_{jk} = - \sum_i 2w_i \left[(I_{i(o)} - I_{i(c)}) \frac{\partial^2 I_{i(c)}}{\partial p_j \partial p_k} - \frac{\partial I_{i(c)}}{\partial p_j} \frac{\partial I_{i(c)}}{\partial p_k} \right], \quad (\text{A.8})$$

é o elemento da matriz de equação normal, $I_{i(o)}$ e $I_{i(c)}$ são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente.

As correções calculadas Δp_j são aplicadas para ajustar os parâmetros p_j do modelo proposto, e um novo padrão é calculado com esses novos parâmetros ajustados. O procedimento é repetido ciclicamente até que um critério de *conclusão* é encontrado. O critério usado é:

$$\Delta p_j < \frac{1}{3} \sigma_j,$$

onde

$$\sigma_j = \left[\frac{M_{jj}^{-1} \sum w_i (I_{i(o)} - I_{i(c)})^2}{N - P + C} \right]^{1/2}, \quad (\text{A.9})$$

N , P e C são definidos nas equações (3.4).

A equação (A.9) pode fornecer uma comparação mais apropriada sobre o valor dos parâmetros obtidos com o método de Rietveld e com os trabalhos feitos em monocristais, e está associado à precisão do refinamento.

APENDICE B

Tabela das reflexões permitidas para os grupos espaciais:

$C_2^1(P121)$, $C_s^1(P1m1)$, $C_{2v}^4(Pma2)$, $C_{2v}^1(Pmm2)$ e $D_2^1(P222)$

<i>DICVOL91</i>	<i>ITO</i>
<i>0kl</i>	<i>0kl</i>
<i>011</i>	<i>011</i>
<i>hk0</i>	<i>hk0</i>
<i>110, 310, 510, 120</i>	<i>110, 310, 510, 120</i>
<i>00l</i>	<i>00l</i>
<i>001, 002</i>	<i>001, 002</i>
<i>h0l</i>	<i>h0l</i>
<i>201, 401</i>	<i>201, 710, 401, 40-1</i>
<i>kh\bar{l}</i>	<i>kh\bar{l}</i>
<i>211, 311, 111</i>	<i>211, 311, 421, 111, 11-1</i>
<i>0k0</i>	<i>0k0</i>
<i>010, 020</i>	<i>010, 020</i>
<i>h00</i>	<i>h00</i>
<i>400, 500, 600</i>	<i>400, 500, 600.</i>

$C_2^1(P121)$	$C_s^1(P1m1)$
<i>0kl</i>	<i>0kl</i>
<i>011</i>	<i>011</i>
<i>hk0</i>	<i>hk0</i>
<i>1-10, 110, 2-10, 210, 3-10, 310, 4-10, 410, 5-10, 510, 1-20, 120</i>	<i>210, 510, 310, 110, 120, 410</i>
<i>00l</i>	<i>00l</i>
<i>001, 002</i>	<i>001, 002</i>
<i>h0l</i>	<i>h0l</i>
<i>101, 401, 501</i>	<i>10-1, 101, 20-1, 201, 30-1, 301, 40-1, 401, 50-1, 501,</i>
<i>kh\bar{l}</i>	<i>kh\bar{l}</i>
<i>1-11, 111, 2-11, 211, 3-11, 311, 4-11, 411</i>	<i>311, 3-11, 411, 4-11, 211, 2-11 111, 1-11</i>
<i>0h0</i>	<i>0h0</i>
<i>010, 020</i>	<i>010, 020</i>
<i>h00</i>	<i>h00</i>
<i>300, 400, 500, 600</i>	<i>300, 400, 500, 600</i>

$D_2^1(P222)$	$C_{2v}(Pmm2)$
<i>0kl</i> 011	<i>0kl</i> 011
<i>hk0</i> 110, 210, 310, 410, 510, 120	<i>hk0</i> 110, 210, 310, 410, 510, 120
<i>00l</i> 001, 002	<i>00l</i> 001, 002
<i>h0l</i> 101, 201, 301, 401, 501, 102	<i>h0l</i> 101, 201, 301, 401, 501
<i>kh0</i> 111, 211, 311, 411	<i>kh0</i> 111, 211, 311, 411,
<i>0h0</i> 010, 020	<i>0h0</i> 010, 020
<i>h00</i> 300, 400, 500, 600	<i>h00</i> 300, 400, 500, 600

$C_{2v}^4(Pma2)$
<i>0kl</i> 011
<i>hk0</i> 110, 210, 310, 410, 510, 120, 220
<i>00l</i> 001, 002
<i>h0l</i> 201, 401
<i>kh0</i> 111, 211, 311, 411
<i>0h0</i> 010, 020
<i>h00</i> 400, 600

Referências

- [1] Rietveld, H. M., *Acta Cryst.*, **22**, 151 (1967).
- [2] Katkanant, V., *Phys. Rev.*, **B51**, 146 (1995).
- [3] Pietraszko, A., *Acta Cryst.*, **A37**, C109 (1981).
- [4] Visser, J. W., *J. Appl. Cryst.*, **2**, 89 (1969).
- [5] Louer, D. & Louer, M., *J. Appl. Cryst.*, **5**, 271-275(1972).
- [6] Boultif, A. & Louer, D., *J. Appl. Cryst.*, **24**, 987-993(1991).
- [7] Kruglik, A.I.; Misjul's, V.; Siminov, M. A.; *Kristallografiya*, **24**, 5 82-585(1979).
- [8] Shiroishi, Y, e Sawada, S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 148 (1979).
- [9] Kunishige, A., e Mashiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 3189 (1987).
- [10] Kruglik, A. I.; Siminov, M. A.; Zhelezin E. P.; Belov N. V., *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **247**, 1384-1387 (1979).
- [11] Aleksandrov, K. S., Zherebtsova, L. I., Iskornev, I. M., Kruglik, A. I., Rozanov, O. V e Flerov, I. N., *Sov Phys. Solid State*, **22**, 2150 (1980).
- [12] Pakulski, G.; Breczewski, T.; Mróz, B. and Krajewski, T., *Ferroelectrics*, **74**, 375,(1987).
- [13] Mashiyama, H.; Hasebe K.; Tanisaki, S.; Shiroishi, Y.; Sawada, S.; *J. Phys. Soc. Japan*, **47**, 1198 (1979).
- [14] Kruglik, Siminov, M. A., Zhelezin E. P., and Academician N. V. Belov. *Sov Phys.* **24**(8), August,(1979).
- [15] Hasebe, K., Asahi, T., *Ferroelectrics*, **96**, 63 (1989).
- [16] Mel'nikova, S. V., Grankina, V. A., Voronov, V. N., *Phys. Solid State*, **36**, 612 (1994).
- [17] Mel'nikova, S. V., Vasil'ev, A. D., Voronov, V. N. e Bovina, A. F., *Phys. Solid State*, **37**, 1387-1388 (1995).
- [18] Young, RA, Sakthivel, A, Moss, TS, Paiva-Santos, CO, " *Program DBWS-9411 - Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns* ", User's Guide (1995).
- [19] Rousseau, D. L., Bauman, R. P e Porto S. P., *J. Raman Spectrosc.*, **10**, (1981).
- [20] Azároff, L. V., " *Elements of X - ray Crystallography* ", McGraw-Hill (1968).
- [21] Cullity, B.D., " *Elements of X - Ray Diffraction* ", Addison-Wesley (1978).
- [22] *International tables for x-ray crystallography* (Birmingham, England: Kynoch Press, for the International Union of Crystallography), Vol. III, (1962).
- [23] Lipson H. e Steeple, " *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns* ", Macmillan & St. Martin's (1970).
- [24] Warren, B.E., " *X - Ray Diffraction* ", Dover (1990).
- [25] *International tables for x-ray crystallography* (Birmingham, England: Kynoch Press, for the International Union of Crystallography), Vol. I, (1952).
- [26] Willett C. S., *Introduction to Gas Lasers*, Pergamon Press(1974).
- [27] Sushchinskii, M. M., " *Raman Spectra of Molecules and Crystals* ", Israel Program for Scientific Translations (1972).

- [28] Wiles, D. B., e Young, R.A., *J. Appl. Cryst.*, (1981).
- [29] Mackie, P.E. and Young, R. A., *Acta Cryst.*, **A31**: S198 (1975).
- [30] Malmros, G. and Thomas, J. O., *J. Appl. Cryst.*, 10:7 (1977).
- [31] Young, R. A.; Mackie, P.E.; and Von Dreele, R. B., *J. Appl. Cryst.*, **10**, 262 (1977).
- [32] Khattak, C. P. and Cox, D. E., *J. Appl. Cryst.*, **10**, 404 (1977).
- [33] Jenkins, R. e Snyder, R.L., " *Introduction to X-Ray Diffractometry* ", John Wiley & Sons (1996).
- [34] Hill R. J. e Flack H. D., *J. Appl. Cryst.*, **20**, 467-474 (1987).
- [35] Sparks C. J., Kumar R., Specht E. D., Zschack P e Ice G. E., *Adv. in X-Ray Analysis*, **35**, 57-62(1992)
- [36] Louër, D. and Langford, J. I., *J. Appl. Cryst.*, **21**, 430 (1988).
- [37] Cox, D. E.; Hastings, J. B., Thomlinson, W. and Prewitt, C. T., *Nucl. Instrum. Methods*, **208**, 573 (1983).
- [38] Young, R. A., Using the Rietveld Method AT RSS-92, CPB Publication 129 (1992).
- [39] Hayes, W. and Loudon, R., " *Scattering of Light by Crystals* ", John Wiley & Sons (1978).
- [40] Herzberg, G., " *Molecular Spectra and Molecular Structures: Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* ", D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, N. Y (1945).
- [41] Mendes-Filho, J., " *Modelo Fenomenológico para as transições de Fase no $KLiSO_4$* ". Concurso para prof. titular da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (1991).
- [42] Teeters, D., and French, *Phys. Rev.*, **B26**, 4132 (1982)
- [43] Lemos, V, Silveira, E. S., Melo, F. E. A., Mendes Filho, J., and Moreira, J. E., *Physica Status Solidi (b)*, **164**, 2 (1991).
- [44] Lemos, V, Gomes, P. A. P., Melo, F. E. A., Mendes Filho, J., and Moreira, J. E., *J. Raman of Spectrosc.*, **20**, 155 (1989)
- [45] Martins, A.R.M. *Transições de Fase no β - $LiNH_4SO_4$* , *Dissertação de Mestrado*, Universidade federal do Ceará, Fortaleza (1989).
- [46] Acharya, P.K. and Narayana, P. S., *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, **11**, 514 (1973).
- [47] Silva, P. A.; " *Estudo das Transições de Fase Bansal e Tomaszewski em Cristais de $LiK_{1-x}(NH_4)_xSO_4$* ", *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (1998).
- [48] Oliveira, A. J.; Germano, F. A.; Mendes Filho, J.; Melo, F. E. A. and Moreira, J. E.; *Phys. Rev* **B38**, 1, 12633 (1988).
- [49] Chary, B. R.; Bhat, H. L.; Chandrasekhar P and Marayanan P. S., *J. of Raman Spectrosc.*, **17**, 59-63 (1986).
- [50] Wilson Jr, E. B.; Decius, D. e Cross, P. C.; " *Molecular Vibrations* ", McGraw-Hill, New York, (1955).
- [51] Pereira, J. R., " *Transições de Fase no $LiCsSO_4$* ", *Dissertação de Mestrado*. Dept.º de Física da Universidade federal do Ceará, Fortaleza (1990).
- [52] Chary, B. R.; Bhat, H. L., Chandrasekhar and Narayanan, *Pramana*, **24**, 4, 545-557(1985).
- [53] Cowley, R. A., *Physical Review*, **B13**, 11, (1980).
- [54] Lemos, V; Camargo, F; Hernandes, A. C. and Freire, P. T. C., *J. Raman Spectrosc.*, **24**, 133 (1993).
- [55] Silveira, E. S.; Freire, P. T. C.; Pilla, O. and Lemos, V, *Phys. Rev* **B51**, 593 (1995).

- [56] Velasquez, E. L. Z., "Métodos de análise de fases cristalinas por difração de raios-x", Tese de Mestrado, Instituto de Física da UNICAMP (1990).
- [57] AISN Software INC, copyright (1991-1995).
- [58] Smith, G. S. and Snyder, R. L., *J. Appl. Cryst.*, **12**, 60-65 (1979).
- [59] J. Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz and J.L. Martinez, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **3**, 3215-3234 (1991).
- [60] Freire, P. T. C., Pilla O., Lemos V, Melo F. E. A., Guedes, I. and Mendes Filho, *J. Rev. High Pressure Technol.*, **7**, 137-138 (1998).
- [61] Asahi, A. and Hasebe, K., *J. Phys. Soc. Japan*, **57**, 12, 4184-4190 (1988).