

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESPECTROSCOPIA RAMAN E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS DE

TESE DE MESTRADO

por

RAIMUNDO DE OLIVEIRA PAIVA

Orientador:

Dr. Josué Mendes Filho

Fortaleza - 1990

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)

---

P17e Paiva, Raimundo de Oliveira.  
Espectroscopia Raman e difração de raio - x em cristais de  $\text{LiNaSO}_4$  e  $\text{Li}_3\text{N}(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /  
Raimundo de Oliveira Paiva. – 1990.  
119 f. : il.

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

Orientação: Prof. Dr. Josué Mendes Filho .

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Cristais. 3. Raio - X. I. Título.

CDD 530

---

ESPECTROSCOPIA RAMAN E DIFRAÇÃO DE RAÍOS-X EM CRISTAIS DE  
 $\text{LiNaSO}_4$  E  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

RAIMUNDO DE OLIVEIRA PAIVA

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

Comissão julgadora:

Josué Mendes Filho      ORIENTADOR

Evangelista Carvalho Moreira  
UFC

Oswaldo Luiz Alves  
UNICAMP

Aprovada em: 07 de agosto de 1990

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais

Severino Pedro de Oliveira

e

Francisca Maria de Oliveira

À minha esposa

Iraci

aos meus filhos

Sheilla, Ralisson e Nadja.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Josuã Mendes Filho, pelas sugestões, discussões e dedicação aos trabalhos de orientação e também agradecer a atenção e amizade a mim dedicada durante a realização deste trabalho.

Ao professor José Evangelista de Carvalho Moreira, pelas sugestões e valiosa ajuda na orientação deste trabalho.

Ao Professor Francisco Erivan de Abreu Melo, pelo apoio e interesse mostrado na realização deste trabalho. Também quero agradecer a atenção a mim dedicada bem como a valiosa ajuda no laboratório.

Ao Professor Cleuton Freire, pelas medidas realizadas no laboratório de Raios-X.

Ao Professor Francisco Alcides Germano, pela a atenção a mim durante as medidas de Constante Dielétrica.

Aos Professores Júlio Zukerman Schpector da Universidade Federal de Alagoas e Eduardo Castelano da Universidade Estadual de São Carlos, pela valiosa ajuda na determinação da estrutura do Sulfato de Sódio Litio hidratado, estudado neste trabalho.

Ao Professor Lindberg Lima Gonçalves, na pessoa de Coordenador do Curso de Pós-Graduação.

Ao Professor Francisco Flávio Torres na pessoa de Pró-Reitor de pesquisa.

Ao Corpo técnico do Laboratório de Instrumentação Eletrônica, particularmente a Everton de Paiva Prata, pela valiosa ajuda na recuperação dos equipamentos do Laboratório de

Espalhamento Raman.

Ao Departamento de Ciências da FURRN, particularmente aos professores Francisco Hélio da Costa, Osório Barbosa de Menezes e João Sales dos Santos, pela amizade e incentivo durante o curso.

Aos meus colegas de mestrado Sanclayton, Paulinho, Marcos, Ribamar, Silas Lenz, Mônica Lenz, Ana Emília, Regina Celia, Simone, Jerfesson e Antônio Oliveira, pela convivência durante o curso.

Ao Amigo Ramos Gonçalves, pela assistência na automatização do Laboratório de Espalhamento Raman.

Ao pessoal de apoio da oficina Mecânica, Criogenia e Carpintaria, pela amizade e dedicação aos trabalhos a mim prestado. Nas pessoas de Sales, Antonio Barros, Ismael e Adauto.

Ao amigo Carlos Antônio (Batata), pela amizade e ajuda durante todo este trabalho.

Ao Dedê pelo excelente trabalho na confecção das figuras.

A Ana Cleide Cláutenis pelo excelente trabalho datilografia.

À Vera e Mariluse, pelo serviço prestado na Biblioteca, e a todos aqueles que participaram diretamente ou indiretamente na realização deste trabalho.

À Fátima, Creuza e Lindoura, pela amizade que tivemos durante o curso.

## SUMÁRIO

- RESUMO.....	01
- ABSTRACT.....	03
- CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	05
- CAPÍTULO II - OS MATERIAIS.....	08
II.1 - CRISTAIS DE $\text{LiNaSO}_4$ .....	08
II.2 - CRISTAIS DE $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	12
- CAPÍTULO III - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	13
III.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	13
III.2 - MEDIDAS DE RAIOS-X.....	16
III.3 - MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA.....	16
III.4 - MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	18
- CAPÍTULO IV - ESTRUTURA CRISTALINA E MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÕES DOS CRISTAIS DE $\text{LiNaSO}_4$ E $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	22
IV.1 - ESTRUTURA CRISTALINA DOS CRISTAIS DE $\text{LiNaSO}_4$ .....	22
IV.2 - ESTRUTURA CRISTALINA DOS CRISTAIS DE $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	26
IV.3 - MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÕES DOS CRISTAIS DE $\text{LiNaSO}_4$ .....	31
IV.4 - MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÕES DOS CRISTAIS DE $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	38
IV.5 - VIBRAÇÕES E ROTAÇÕES DO ION $\text{SO}_4^{2-}$ .....	47
IV.6 - VIBRAÇÕES E ROTAÇÕES DA MOLÉCULA DE $\text{H}_2\text{O}$ .....	50
- CAPÍTULO V - MEDIDAS DE RAIOS-X, MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA COM A TEMPERATURA E MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN COM	

A TEMPERATURA.....	53
V.1 - MEDIDAS DE RAIOS-X:	
DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X E MEDIDAS DE LAUE.....	53
V.2 - MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA COM A TEMPERATURA....	56
V.3 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN COM A	
TEMPERATURA.....	61
- CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	104
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	117

## RESUMO

Neste trabalho, sintetizamos e crescemos pela primeira vez monocristais de uma morfologia do sulfato de lítio e sódio hidratado. Nestes sulfatos hidratados descrevemos pela primeira vez, usando técnicas de espalhamento de raio-X em monocristais e no pó, sua fórmula química como sendo  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LNSH) e sua estrutura, os parâmetros da célula unitária, os sítios de cristalização dos íons e moléculas da fórmula química e número de moléculas na célula unitária.

Comparamos a estrutura determinada para LNSH que pertence ao grupo espacial com a estrutura do  $\text{LiNaSO}_4$  (LNS) que foi determinada por Morosim e Smith como sendo  $C_{3v}^4$ .

Realizamos medidas da constante dielétrica no LNSH e no LNS no intervalo de temperatura de 300K a 77K e fizemos um estudo rigoroso usando técnicas de espalhamento Raman polarizado em função da geometria de espalhamento e da temperatura no intervalo de 300K a 12K.

Estes estudos mostraram que ambos os sulfatos são estáveis neste intervalo de temperatura citado acima, o que os diferenciam de outros sulfatos do tipo  $\text{KLiSO}_4$  (KLS),  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  (LAS) e  $\text{LiCsSO}_4$  (LCS), que experimentam transições de fases no intervalo de temperatura descrito.

De nossos estudos de espalhamento Raman polarizado, realizamos uma identificação rigorosa dos valores das frequências dos modos normais de vibração ativos no Raman a uma temperatura de 12K, nas representações irredutíveis  $A_1$  e E do grupo pontual

para o LNSH para o LNS. Baseados em nossos estudos e comparando os resultados obtidos dos experimentos realizados no LNSH com outros sulfatos anidro como o LNS, KLS, LAS e LCS, propomos uma classificação dos modos normais de vibração ativo no Raman segundo sua natureza e tipo. Nesta classificação fomos capazes de determinar a frequência dos modos internos do tipo  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_4$  dos ions de  $SO_4^{-2}$  e  $\nu_1$  e  $\nu_3$  das moléculas de água, translações do tipo Li-O e ainda os modos das quatro pontes de hidrogênio existentes no LNSH. Realizamos ainda uma comparação de nossos resultados com os obtidos por Teeters e Frech no LNS, como também uma comparação entre os resultados obtidos usando todas as técnicas descritas acima para LNSH e LNS.

Todos os parâmetros da estrutura; a densidade, como os valores da constante dielétrica em função da temperatura e os valores das frequências dos modos normais de vibração ativos ao Raman para o LNSH, representam uma coleção de dados inéditos na literatura, como também resultados obtidos no LNS que completam o trabalho de Teeters e Frech.

## ABSTRACT

In this work we synthesized and grew, for the first time, monocrystals one morphology of hydrate Lithium Sodium Sulphate. For these hydrated sulphates we describe, also for the first time, by using X-ray scattering techniques in the powder and in monocrystals, its chemical formula as  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LNSH), its structure, the unit cell parameters, the crystalline sites of the ions and molecules and the number of molecules per unit cell.

We compared the LNSH structure, which belongs to the space group, to the structure of  $\text{LiNaSO}_4$  (LNS) that was determined by Morosim and Smith as belonging to the  $C_{3v}^4$  space group.

We measured the dielectric constant of LNSH and LNS, in the temperature interval from 77K to 300K and undertook a rigorous study of their Raman spectra in the range from 12K to 300K.

These studies showed that both sulphates are stable in this temperature range, a different behaviour from other mixed sulphates as  $\text{KLiSO}_4$  (KLS)  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  (LAS) and  $\text{LiCsSO}_4$  (LCS) which show phase transitions in the same range of temperatures.

From our polarized Raman scattering studies, we obtained a complete identification of the frequencies of the normal modes that are Raman active at 12K in the  $A_1$  and E irreducible representations of the  $C_{3v}$  point group, both for LNSH and LNS samples.

From these results and by comparing the obtained data from

LNSH to the results from LNS, KLS, LAS and LSC crystals, we propose a classification of the vibration normal modes that are Raman active according to their type and nature. In this classification we could determine the frequencies of the internal modes of type  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  and  $\nu_4$  from the  $\text{SO}_4$  ions and  $\nu_1$  and  $\nu_3$  from the water molecules, translations of the Li-O type and also normal modes from the four hydrogen bonds that exist in LNSH.

We compared our results with those obtained by Teeters and Frech for the LNS using the above cited experimental techniques.

The LNSH structure parameters; density, dielectric constant values and frequencies Raman active of normal modes as a function of the temperature were hitherto unpublished data while our results from the LNS crystals complete those of Teeters and Frech.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Neste trabalho fizemos um estudo dos monocristais de  $\text{LiNaSO}_4$  (LNS) e  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LNSH), através das técnicas de medidas de Raio-X, medidas de constante dielétrica em função da temperatura no intervalo de 300K a 77K e espalhamento Raman polarizado em função da geometria de espalhamento e da temperatura no intervalo de 300K a 12K.

Para os monocristais de LNSH, todas as propriedades físicas decorrentes do uso das técnicas descritas acima, tais como crescimento, formulação química, simetria, parâmetros de rede, estrutura, densidade, valores da capacitância em função da temperatura, e os valores das frequências dos modos normais de vibração ativos no Raman, bem como a identificação destes modos normais de vibração nas representações irredutíveis do grupo pontual da estrutura e a classificação destes modos, formam uma coleção inédita de resultados que são descritos pela primeira vez.

No capítulo II fizemos uma revisão dos trabalhos realizados no LNS, levantando os dados de maior interesse como sua estrutura cristalina, o grupo espacial a que pertence, a densidade, parâmetros de rede e propriedades óticas e dielétricas.

No capítulo III, descrevemos como foram crescidas preparadas as amostras dos monocristais de LNS e LNSH, usados nas experiências de Raio-X, medidas de constante dielétrica

espalhamento Raman polarizado em função da temperatura. Fizemos ainda, uma descrição dos equipamentos experimentais usados em nossas medidas acima citadas.

No capítulo IV apresentamos a estrutura cristalina do LNS e também a do LNSH descrita pela primeira vez, a temperatura ambiente, mostramos o grupo espacial a que cada um pertence como também seus parâmetros de rede. Mostramos os sítios de simetria ocupados pelos ions que compõem cada um destes materiais estudados e suas coordenações na estrutura cristalina. Fizemos um estudo de teoria de grupo para os materiais LNS e LNSH mostrando o número total de modos normais de vibração e sua distribuição nas representações irredutíveis do grupo pontual  $C_{3v}$  para cada material.

No capítulo V apresentamos os nossos resultados das medidas de Raio-X, constante dielétrica e espalhamento Raman polarizado nas diferentes geometria permitidas e representações irredutíveis do grupo pontual  $C_{3v}$ . Fizemos uma identificação e classificação dos modos normais de vibração ativos no Raman para o LNS e LNSH no intervalo de temperatura de 300K a 12K. Observamos a existência de modos normais de vibração na região de frequências de  $700\text{cm}^{-1}$  a  $970\text{cm}^{-1}$  para o LNSH, o que difere dos outros materiais já estudados como KLS, LAS, LCS, e LNS, pois os mesmos não apresentam modos normais de vibração nesta região de frequências considerada. Ainda observamos de nossos resultados, que os materiais LNS e LNSH estudados no intervalo de temperatura entre 300K a 12K, não experimentam nenhuma transição de fase.

No capítulo VI fazemos uma análise de todos os resultados

obtidos, comparamos os resultados das medidas efetuadas nos monocristais anidro com os resultados das medidas efetuadas nos monocristais hidratados. Fornecemos explicações razoáveis para nossos resultados e ainda propomos estudos nestes materiais para melhor caracterizar as propriedades físicas apresentadas.

## CAPÍTULO II

### OS MATERIAIS

#### II.1. Cristais de $\text{LiNaSO}_4$

O sulfato anidro de Lítio e Sódio foi isolado do diagrama de fase  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  por Cavalca e Nardelli (1) em 1952. Eles mostraram que a estrutura do  $\text{LiNaSO}_4$  (LNS) não era isomorfa a estrutura do  $\text{LiKSO}_4$  (LKS). Estudos preliminares de ressonância magnética nuclear foram realizados em 1961 por Anderson (2). Ambos os autores não determinaram evidência de ferroeletricidade e sugeriram que a estrutura para o LNS não é centro-simétrica.

A estrutura do LNS só foi perfeitamente determinada em 1966 por Morosin e Smith (3), usando técnicas de difração de Raio-X. Estes autores mostraram que o LNS cristaliza em uma estrutura pertencente ao grupo espacial  $P31c$  ou  $C_{3v}^4$  com seis moléculas por célula unitária, com densidade  $\rho=2.527\text{gcm}^{-3}$ , e parâmetros de rede  $a=7.6270\text{Å}$  e  $c=9.8579\text{Å}$ . Nesta estrutura trigonal cada dois íons de sulfato dos seis que compõem a célula unitária, situam-se em três sítios não equivalentes com simetria  $C_2$ . Os átomos de enxofre estão sobre os eixos  $C_3$  em coordenação tetraédrica quase perfeita com os oxigênios do ion  $\text{SO}_4^{-2}$ , com separação média entre o enxofre e cada oxigênio de  $1.469\text{Å}$ , e um ângulo médio de  $108.9^\circ$  entre as ligações de qualquer oxigênio da base do tetraedro O(4) com o enxofre e o oxigênio do topo do tetraedro O(1), e um ângulo médio de  $110.6^\circ$  entre o enxofre e qualquer par de oxigênios da base do

tetraedro. A posição dos seis enxofres na célula unitária, tomando-se como origem o eixo  $C_3$ , são descritas pelas coordenadas  $(0, 0, Z_1)$ ,  $(0, 0, 1/2+Z_1)$ ;  $(1/3, 2/3, Z_2)$ ,  $(1/3, 2/3, 1/2+Z_2)$  e  $(2/3, 1/3, Z_3)$ ,  $(2/3, 1/3, 1/2+Z_3)$ , onde os valores descritos acima são frações dos parâmetros de rede com  $Z_1=0$ ,  $Z_2=0,1976c$  e  $Z_3=0,2632c$ . Os oxigênios dos topos dos tetraedros que ocupam cada um dos sítios  $C_3$  não equivalentes, são descritos por coordenadas relativas aos parâmetros de rede na seguinte forma: O(1)  $(0, 0, 0,1528)$ ; O(2)  $(1/3, 2/3, 0,3449)$  e O(3)  $(2/3, 1/3, 0,1168)$ , enquanto os oxigênios da base de cada tetraedro estão situados nas posições O(4)  $(0,2125, 0,1108, -0,0460)$ ; O(5)  $(0,2218, 0,4557, 0,1468)$  e O(6)  $(0,4776, 0,1697, 0,3166)$ .

Os seis íons de Lítio ocupam sítios  $C_3$  como também os seis íons de Sódio, e suas posições podem ser descritos por coordenadas relativas aos parâmetros de rede da seguinte forma:  $(x, y, z)$ ;  $(\bar{y}, x-y, z)$ ;  $(y-x, \bar{x}, z)$ ;  $(y, x, 1/2+z)$ ;  $(\bar{x}, y-x, 1/2+z)$ , onde os valores de  $x$ ,  $y$  e  $z$  para o Lítio e Sódio são, respectivamente,  $0,0308$ ,  $0,2503$ ,  $0,2583$  e  $0,2517$ ,  $0,5468$ ,  $0,4881$ . Os íons de Lítio se ligam a quatro oxigênios formando um tetraedro distorcido, cujas distâncias entre as ligações do lítio com os oxigênios podem ser descritas da seguinte forma: Li-O(5)=1,872Å, Li-O(6')=1,881Å, Li-O(1)=2,082Å e Li-O(4)= 2,087Å. Os íons de sódio ligam-se aos oxigênios formando um antiprisma de Arquimedes como mostrado na figura II.1; e as distâncias entre as ligações do íon de sódio e os oxigênios podem ser descritas como: Na-O(6)=2,383Å, Na-O(4)=2,398Å, Na-O(3)=2,414Å, Na-O(2)=2,491Å, Na-O(5')=2,512Å, Na-O(5)=2,683Å, Na-O(4')=2,951Å e Na-O(6')=2,979Å.

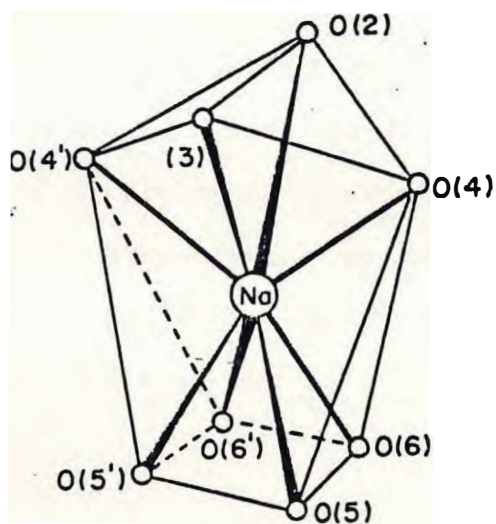


Figura II.1 - Antiprisma de Arquimedes mostrando as separações dos átomos.

Em 1958, Forland e Moe (4) mostraram a existência de uma fase de alta temperatura, baseados em trabalhos de espalhamento de Raio-X.

Estudos de medidas de condutividade elétrica realizadas por Josefson e Kvist (5) mostram que o LNS experimenta uma fase superiônica para temperaturas acima de  $518^{\circ}\text{C}$ , indo sua estrutura permanecer em uma simetria cúbica de corpo centrado.

O estudo das propriedades óticas do LNS foi feito por Teeters e Frech (6), (7) e (8), através de técnicas de espalhamento Raman e infravermelho em função da temperatura no intervalo de 12K a 1000K.

Estudos recentes, realizados em 1986 por Gundusharma et al (9), estudaram a condutividade elétrica do LNS em função da temperatura, e concluíram de seus estudos que a fase superiônica que acontece para uma temperatura maior que  $518^{\circ}\text{C}$ , com estrutura cúbica de corpo centrado, é devida principalmente ao movimento de libração anômalo dos íons de  $\text{SO}_4^{-2}$ .

## II.2. Cristais de $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O sulfato hidratado de lítio e sódio é um material novo e sobre o qual ainda não existe nada na literatura. Foi crescido e caracterizado por nós em nossos laboratórios, onde determinamos sua estrutura cristalina e a que grupo espacial pertence, através de técnicas de Difração de Raios-X e medidas de Laue.

Fizemos ainda um estudo usando medidas elétricas com a temperatura no intervalo de 77K a 300K, como também um estudo com Raman polarizado em diferentes geometrias no intervalo de temperatura de 12K a 300K, como veremos nos capítulos seguintes.

## CAPÍTULO III

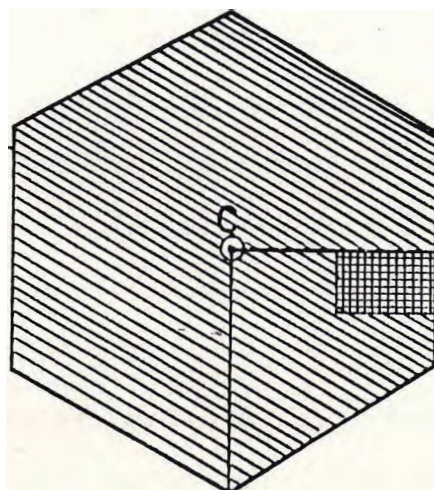
### DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, apresentaremos como foram preparadas as amostras usadas em cada experiência, e a realização das mesmas em função da temperatura. Faremos também uma descrição dos equipamentos usados nas medidas de Raio-X, Constante Dielétrica e Espectroscopia Raman.

#### III.1. Preparação das Amostras

Os cristais de  $\text{LiNaSO}_4$  e  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram crescidos a partir de uma solução aquosa com igual concentração estequiométrica de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Os cristais de  $\text{LiNaSO}_4$  foram crescidos por evaporação lenta à temperatura controlada de  $70^\circ\text{C}$  e  $\text{pH } 2.25(3)$ , enquanto os cristais de  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram crescidos por evaporação lenta à temperatura controlada de  $35^\circ\text{C}$  e  $\text{pH } 4.5$ . Ambos cristalizaram-se em forma pseudo-hexagonal conforme a figura III.1, apresentando uma boa qualidade ótica, verificada através de um microscópio com luz polarizada ao longo do eixo cristalográfico.

Os cristais de  $\text{LiNaSO}_4$  e  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  quando observados com um microscópio polarizador apresentavam um só domínio como mostra a figura III.1, o que significa serem monocristais. Ambos são uniaxiais, pois usando-se o método de polarizadores cruzados em noventa graus e girando-se o cristal de um ângulo qualquer,



b

a

Figura III.1 - Forma pseudo hexagonal dos cristais  $\text{LiNaSO}_4$  e de  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com detalhe do corte da amostra.

observamos que não há mudança da luz polarizada ao longo do eixo c, mas ao longo dos eixos a e b há uma mudança no estado da luz polarizada, quando girava o cristal de noventa graus.

As amostras foram preparadas de três maneiras: Amostras para medidas de Laue e pó para difratograma de Raio-X, amostras para medidas de capacitância e amostras para medidas de Espectroscopia Raman.

As amostras para as medidas de Laue foram cortadas com dimensões de aproximadamente 2,0mm, 2,0mm, 2,5mm e dado um polimento com pasta de diamante de 6 $\mu$ , e para o difratograma de Raio-X foi usado o pó dos monocristais.

Para as medidas de capacitância, foram feitas placas perpendiculares ao eixo c com espessura em torno de 0,4mm, e área aproximadamente de 15.0mm<sup>2</sup> no plano ab. Foi dado um polimento não ótico para facilitar o contato da tinta de prata da RS Components Limited com os fios flexíveis, na formação de um capacitor de placas paralelas.

Amostras para as medidas de Espectroscopia Raman, foram cortadas com dimensões de aproximadamente 2,5mm, 3,0mm, 3,5mm, e dado um polimento inicial com pasta de diamante de 6 $\mu$ , diminuindo em dimensão progressiva até 1 $\mu$ .

### III.2. Medidas de Raios-X

Na obtenção das medidas de Raios-X, foi utilizado um equipamento da Rigaku, Rigaku/New X-ray Diffractometer System "Geigerflex" D/max-B Series, padrão D/max-II B, operando com uma potência de 0,8KW. As medidas foram efetuadas mantendo-se constante a voltagem de 40KV e a corrente de 20mA. Na realização das experiências foi utilizado um tubo de Co, cujo comprimento de onda é de 1,790Å, com um ângulo de varredura de 2θ na faixa de 5 graus a 160 graus e uma velocidade de 2 graus por minuto, fazendo a leitura a cada 0.02 graus.

A figura III.2 mostra o esquema do equipamento usado para medidas de Raios-X.

### III.3. Medidas de Capacitância

Na obtenção das medidas de Capacitância, foi utilizado um equipamento fabricado pela General Radio Co, consistindo de uma ponte de capacitância do tipo 1615-A com faixa de 0.0001 pf a 1000 pf, um detetor de nulo do tipo 1332-P2, e um oscilador de audio do tipo 1311-A, com frequência variável de 50 Hz a 10 KHz. As medidas foram feitas no modo de três terminais, sendo que dois dos quais possibilitava a medida, e um terceiro proporcionava uma blindagem na capacitância a ser medida.

Para efetuar as medidas de Capacitância, foi aplicado um campo externo, e para isto usamos uma fonte controlada da Hickok

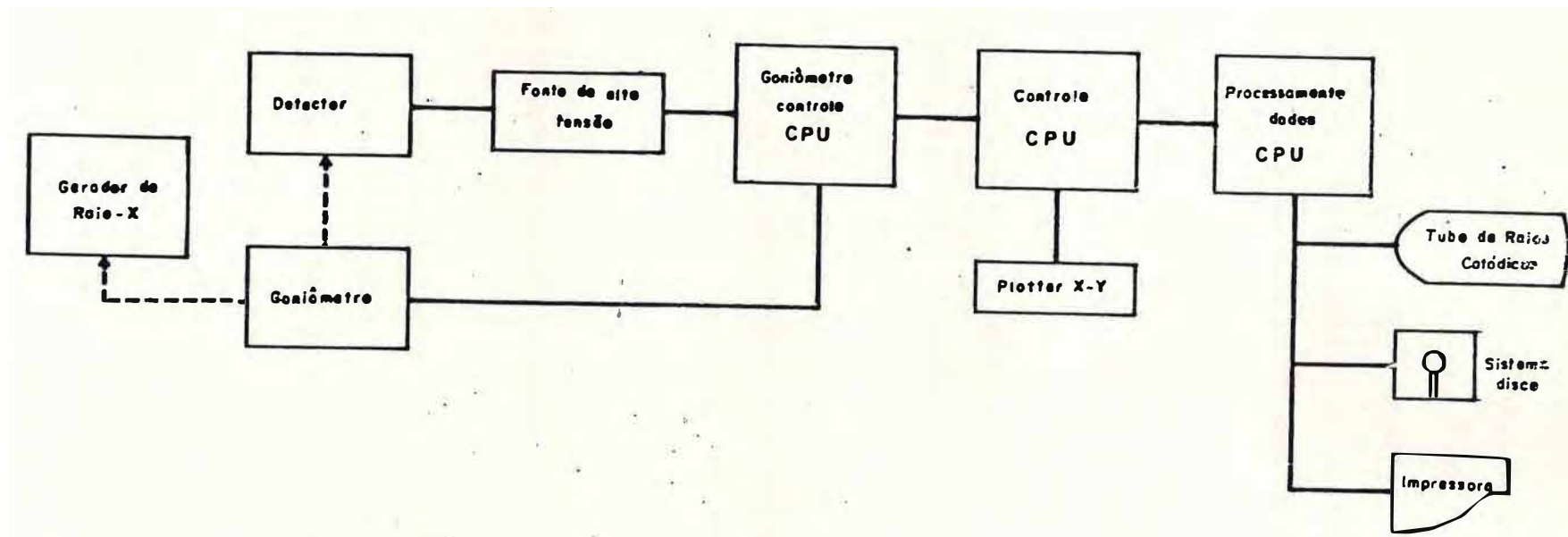


Figura III-2 - Descrição básica do equipamento usado para medidas de Raios-X.

Teaching Systems Inc, operando na faixa de 0 a 500 volts DC, sendo ligada em paralelo com o detetor de nulo.

Durante a realização das medidas de Capacitância, o equipamento usado na refrigeração da amostra, foi um criostato "Supervaritemp" para hélio líquido, modelo 8DT, da Janis Research Company, operando com nitrogênio líquido, e acoplado a um sistema de vácuo da Edwards do Brasil, consistindo de uma bomba de vácuo mecânico e uma bomba de difusão. Além disso foi usado um controlador de temperatura digital da Lake Shore Cryotomics, modelo DRC-80 com uma estabilidade de  $\pm 0,1K$ .

As experiências de medidas de Capacitância com a temperatura, foram realizadas com uma variação de 5K por cada medida efetuada, tanto no sentido decrescente como no sentido crescente, no intervalo de temperatura em 77K a 300K.

A descrição básica da montagem do equipamento usado para efetuar as medidas de Capacitância está mostrada na figura III.3.

#### III.4. Medidas de Espectroscopia Raman

Para obtenção das medidas de espectroscopia Raman, usamos uma aparelhagem que consiste de um laser de Argônio, um monocromador acoplado a uma fotomultiplicadora, um sistema de detecção eletrônica, constando de um eletrômetro ou um sistema de fotocontagem com ou sem memória multicanal, e saídas analógicas ou digital. destes sistemas descritos, foram usados periféricos óticos como prismas, espelhos, lentes focalizadoras, rodador de polarização, polarizadores e diafragmas.

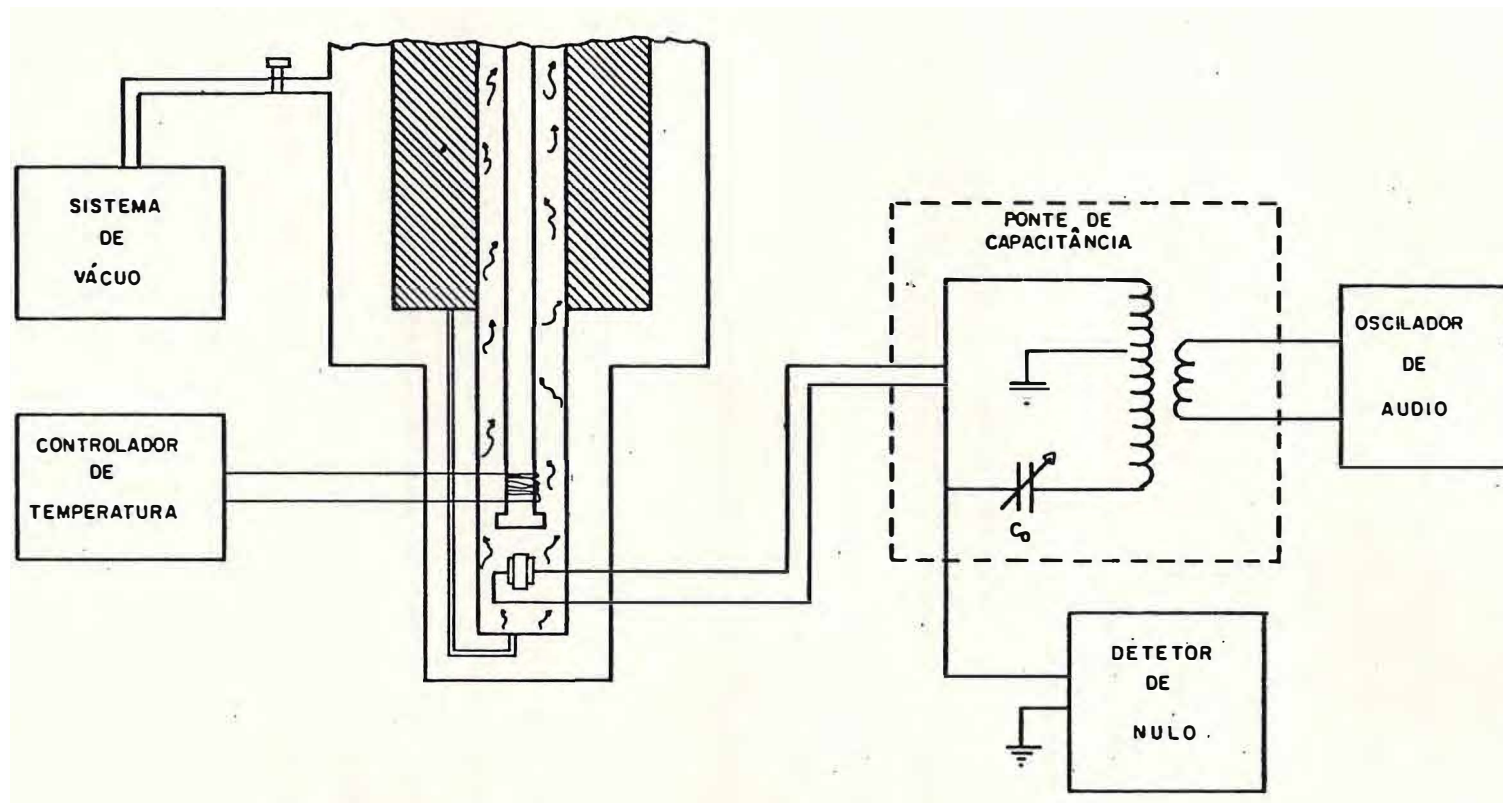


FIGURA III.3 - Descrição básica da montagem do equipamento usado para medidas de constante dielétrica.

A nossa aparelhagem básica para obtenção dos espectros Raman foram: Um laser de Argônio da Spectra Physic modelo 170, operando na linha 4880Å com potência de 400mW a 3,0W; um monocromador duplo Spex modelo 1402, acoplado a uma fotomultiplicadora da RCA modelo C 31034-RF, resfriada a  $-25^{\circ}\text{C}$ ; um registrador da Hewlett-Packard 7100B e uma impressora RIMA XT 180. Toda aparelhagem era acoplada a um microcomputador CP 500 com placa de alta resolução que permitia a automatização do espectrômetro, a aquisição de dados e saída para o registrador e impressora.

Na refrigeração das amostras, foi utilizado um sistema duplex de ciclo fechado de hélio, modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals tipo GGI, possibilitando a temperatura chegar até 10K. Para isto também foi usado um sistema de vácuo da Edwards do Brasil, constituído de uma bomba de vácuo mecânico e uma bomba de difusão.

As medidas de temperatura foram efetuadas com um termopar de cromo-ouro-0,07 ferro, e lidas através de um multímetro digital da Hewlett-Packard modelo 3465A. A temperatura foi controlada e mantida constante dentro de uma aproximação de  $\pm 0,5\text{K}$ , através de um controlador da Research Inc. modelo 625-60A.

Os espectros Raman foram obtidos nas diferentes polarizações no intervalo de temperatura de 12K a 300K, tanto no resfriamento como no aquecimento das amostras.

Uma esquematização básica para as medidas dos espectros Raman está mostrada na figura III.4.

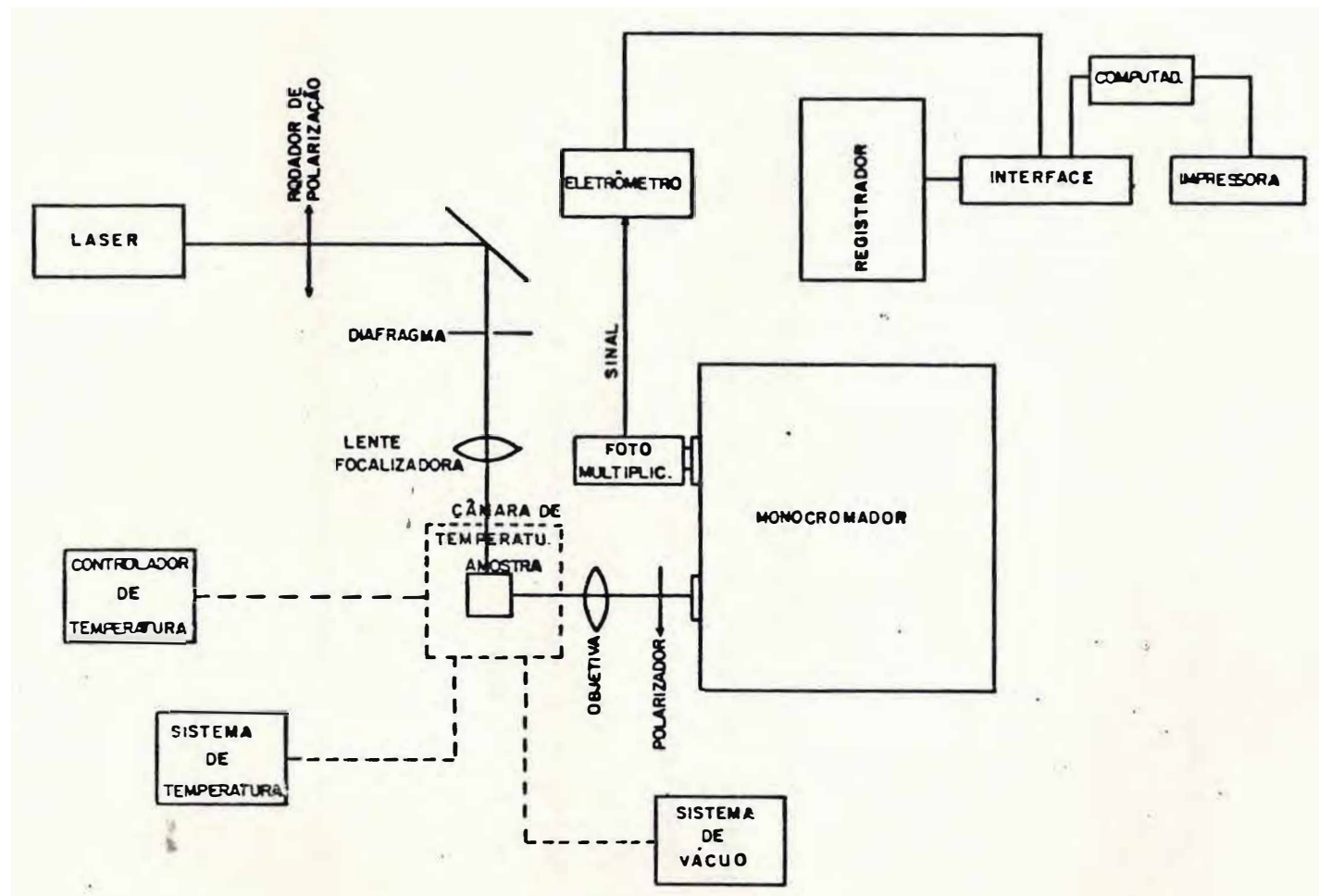


Figura II. 4 - Esquemática e montagem de equipamentos para Espectroscopia Raman.

## CAPÍTULO IV

ESTRUTURA CRISTALINA E MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÕES DOS CRISTAIS DE  $\text{LiNaSO}_4$  (LNS) E  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LNSH).

Faremos neste capítulo uma descrição da estrutura cristalina dos cristais de  $\text{LiNaSO}_4$  (LNS) e  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LNSH) a temperatura ambiente, mostrando suas coordenadas atômicas. Em seguida encontraremos, através da análise de teoria de grupos, a distribuição dos modos normais de vibração nas representações irredutíveis dos grupos de simetria dos monocristais LNS e LNSH, a temperatura ambiente. Também apresentaremos as tábuas de correlação entre o grupo de simetria do ion isolado e o grupo fator do LNS e LNSH, como também apresentaremos a tábua de correlação da molecula de  $\text{H}_2\text{O}$  isolada e o grupo fator LNSH, através dos respectivos sítios.

### IV.1 - Estrutura cristalina dos cristais de $\text{LiNaSO}_4$ (LNS).

A estrutura cristalina do LNS, a temperatura ambiente, foi determinada em 1966 por Morosin e Smith (3), usando técnicas de Difração de Raio-X.

Os cristais de LNS apresentam uma estrutura cristalina trigonal, a temperatura ambiente, e pertence ao grupo espacial  $P31c$  ou com seis moléculas por célula unitária e densidade  $\rho=2,527 \text{ gcm}^{-3}$ , cujos parâmetros de rede  $a=b=7,627\text{\AA}$   $c=9,8579\text{\AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$   $\gamma=120^\circ$ . As distâncias e ângulos

interatômicos dos átomos na célula unitária, foram obtidas através de técnicas de Difração de Raio-X e estão mostrados na tabela IV.1 (3).

A figura IV.1 mostra a estrutura cristalina do LNS a temperatura ambiente, (a) vista ao longo do eixo c e (b) vista ao longo do eixo a. Os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  ocupam três sítios de simetria  $C_3$  não equivalentes, enquanto os íons  $\text{Na}^+$  ocupam sítios de simetria  $C_1$ , como já foi descrito no capítulo II deste trabalho.

TABELA IV.1

Distâncias e ângulos interatômicos no  $\text{LiNaSO}_4$ .

Grupos Sulfatos.

S(1)	O(1)	1,506Å	O(1)	S(1)	O(4)	107,9°
S(1)	O(4)	1,476Å	O(4)	S(1)	O(4')	111,0°
S(2)	O(2)	1,453Å	O(2)	S(2)	O(5)	109,2°
S(2)	O(5)	1,482Å	O(5)	S(2)	O(5')	109,8°
S(3)	O(3)	1,454Å	O(3)	S(3)	O(6)	107,7°
S(3)	O(6)	1,444Å	O(6)	S(3)	O(6')	111,2°

Tetraedro distorcido em torno do ion lítio.

Li	O(5)	1,872Å	O(6')	Li	O(4')	94,5°
Li	O(6')	1,881Å	O(1)	Li	O(5)	99,1°
Li	O(1)	2,082Å	O(1)	Li	O(4')	104,0°
Li	O(4)	2,087Å	O(6')	Li	O(5)	111,6°
O(4')	O(6')	2,916Å	O(4')	Li	O(5)	120,0°
O(1)	O(5)	3,011Å	O(1)	Li	O(6)	129,4°
O(5)	O(6')	3,103Å				
O(4')	O(5)	3,217Å				
O(4')	O(1)	3,286Å				
O(1)	O(6')	3,584Å				

Vizinhos mais próximos ao sódio

Na	O(6)	2,383Å	Na	O(5)	2,512Å
Na	O(4)	2,398Å	Na	O(5')	2,683Å
Na	O(3)	2,414Å	Na	O(4')	2,951Å
Na	O(2)	2,491Å	Na.	O(6')	2,979Å

Oxigênio no poliedro do sódio.

O(6)	O(6')	2,348Å	O(5)	O(6)	3,293Å
O(5)	O(5')	2,416Å	O(4)	O(5)	3,430Å
O(2)	O(3)	2,680Å	O(4)	O(3)	3,402Å
O(4)	O(6)	2,916Å	O(2)	O(6)	3,434Å
O(2)	O(4)	3,187Å	O(2)	O(6')	4,454Å
O(4')	O(5')	3,238Å	O(3)	O(5)	3,865Å
O(4')	O(6')	3,269Å	O(3)	O(5')	3,955Å

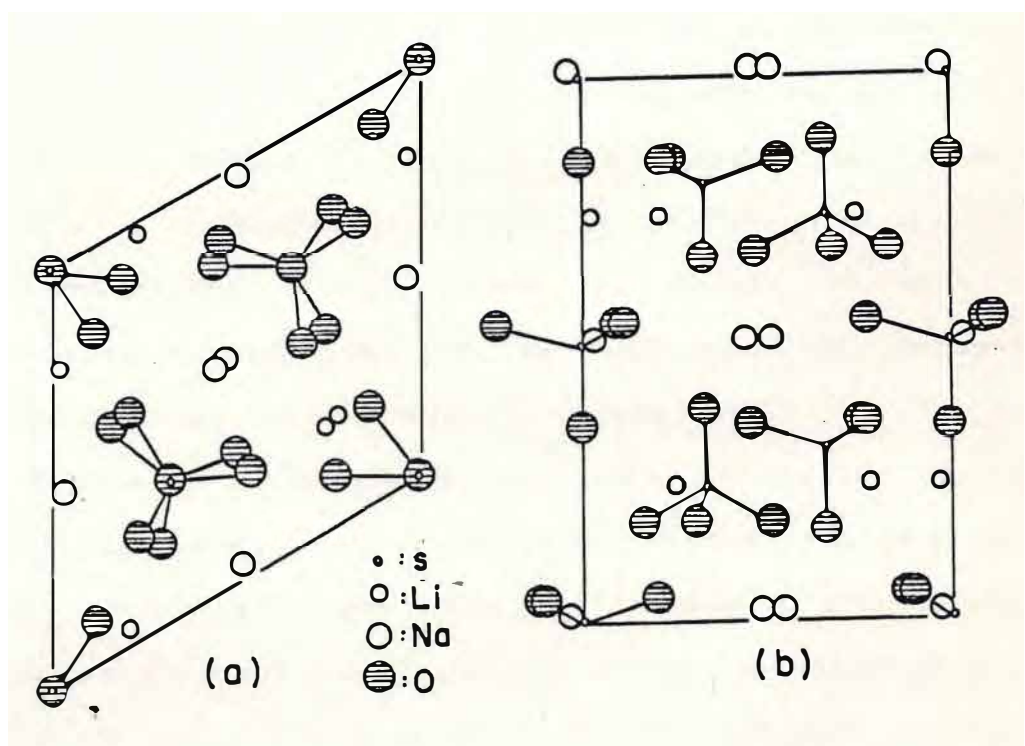


Figura IV.1 - Mostra a estrutura cristalina do LNS a temperatura ambiente, (a) vista ao longo do eixo c e (b) vista ao longo do eixo a.

#### IV.2 - Estrutura cristalina dos cristais de $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (LNSH).

A estrutura cristalina do LNSH a temperatura ambiente, foi determinada por nós através de técnicas de difração de Raios-X e medidas de Laue.

Os cristais de LNSH, a temperatura ambiente, apresentam uma estrutura cristalina trigonal romboédrica e pertence ao grupo espacial  $R\bar{3}c$  ou com seis moléculas por célula unitária e densidade  $\rho = 1,935 \text{ g.cm}^{-3}$ , cujos parâmetros rede são:  $a = b = 8,5161 \text{ \AA}$  e  $c = 30,2656 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . As distâncias e ângulos interatômicos dos átomos na célula unitária, foram obtidas através de técnicas de Difração de Raios-X em monocristais, e estão mostradas na tabela IV.2.

A figura IV.2 mostra a estrutura cristalina do LNSH a temperatura ambiente. Nesta estrutura trigonal romboédrica, cada seis ions de sulfato, dos doze que compõem a célula unitária, situam-se em dois sítios não equivalentes com simetria e os seis ions de lítio que compõem a célula unitária, situam-se em três sítios equivalentes com simetria  $C_3$ . No entanto os dezoito ions de sódio que compõem a célula unitária estão situados no sítio com simetria  $C_1$ , e cada dezoito moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , das trinta e seis que compõem a célula unitária, situam-se em dois sítios não equivalentes com simetria  $C_1$ .

Os átomos de enxofre estão sobre os eixos formando tetraedros distintos e quase perfeitos com os oxigênios formando  $\text{SO}_4^{2-}$ . Para um tipo de tetraedro, a separação entre o

TABELA IV.2

Ângulos interatômicos nos poliedros de coordenação.

O(1)-S(1)-O'(1)	110,4(1)°
O(1)-S(1)-O(1)	108,6(1)°
O(2)-S(2)-O'(2)	109,9(1)°
O(2)-S(2)-O(2)	109,1(1)°
H(W <sub>1</sub> )-O(W <sub>1</sub> )-H'(W <sub>1</sub> )	101,6(2)°
H(W <sub>2</sub> )-O(W <sub>2</sub> )-H'(W <sub>2</sub> )	104,8(2)°
O'(1)-Li-O(W <sub>2</sub> )	110,8(2)°
O(W <sub>2</sub> )-Li-O'(W <sub>2</sub> )	108,1(2)°

Distâncias interatômicas

S(1)-O(1)	1,478(2) Å
S(1)-O'(1)	1,443(5) Å
S(2)-O(2)	1,478(2) Å
S(2)-O'(2)	1,476(4) Å
O(W <sub>1</sub> )-H(W <sub>1</sub> )	0,705(2) Å
O(W <sub>1</sub> )-H'(W <sub>1</sub> )	0,847(2) Å
O(W <sub>2</sub> )-H(W <sub>2</sub> )	0,781(2) Å
O(W <sub>2</sub> )-H'(W <sub>2</sub> )	0,799(2) Å
Li-O'(1)	1,890(9) Å
Li-O(W <sub>2</sub> )	1,949(3) Å
O(1)-O(W <sub>1</sub> )	2,810(3) Å
O(1)-O(W <sub>2</sub> )	2,841(3) Å
Na-O(1)	2,356(3) Å
Na-O'(2)	2,657(3) Å
Na-O(W <sub>1</sub> )	2,384(3) Å
Na-O(W <sub>2</sub> )	2,362(2) Å

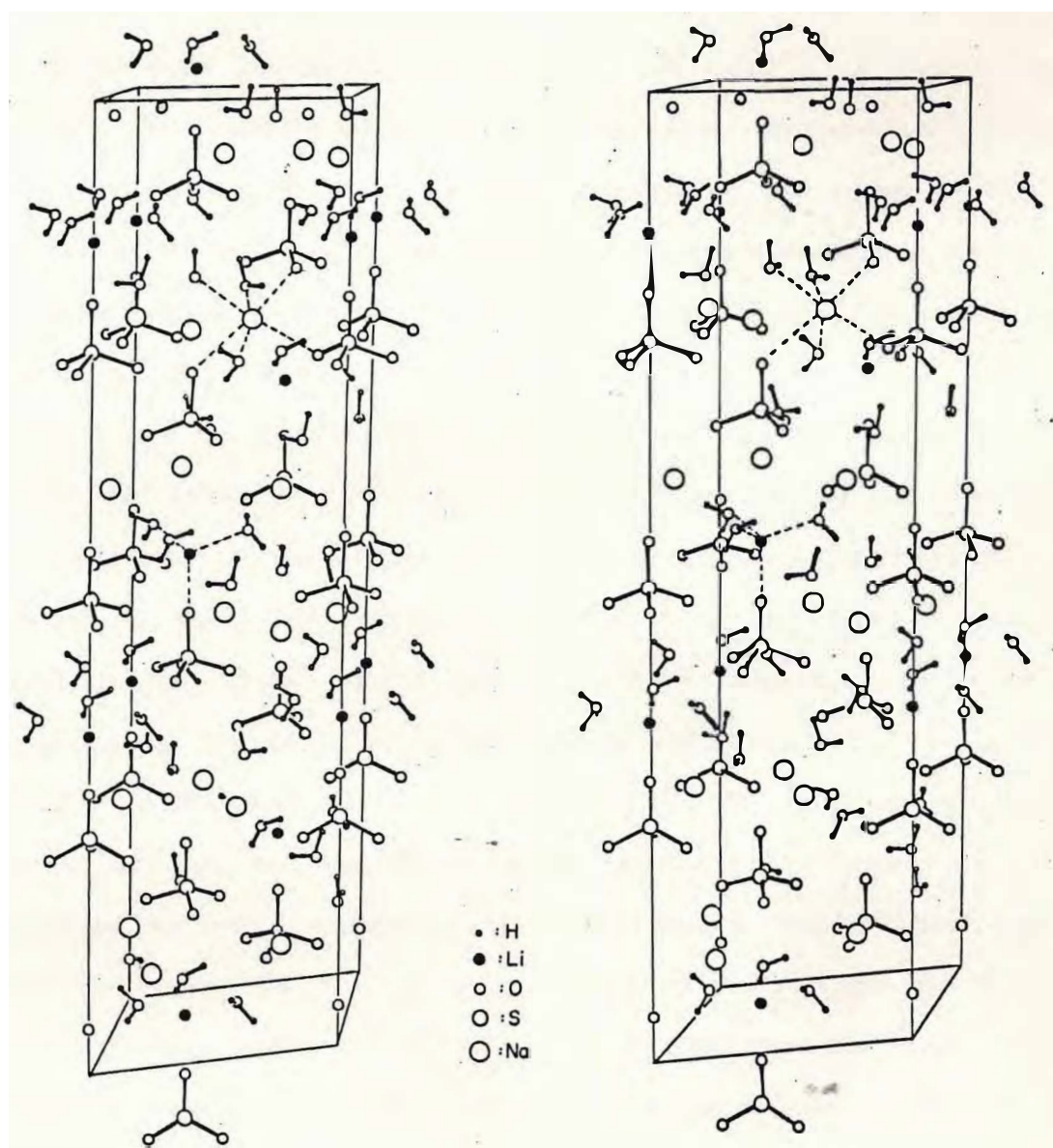


Figura IV.2 - Mostra a estrutura cristalina do LNSH a temperatura ambiente, vista ao longo do eixo a.

enxofre e o oxigênio do topo e  $1,443(5)\text{\AA}$ , e o enxofre a cada oxigênio da base e  $1,478(2)\text{\AA}$ . O ângulo entre as ligações do enxofre com o oxigênio do topo é  $110,4(1)^\circ$  e entre as ligações do enxofre a cada oxigênio da base e  $108,6(1)^\circ$ . O outro tipo de tetraedro tem separação entre o enxofre e o oxigênio do topo de  $1,476(4)\text{\AA}$ , e do enxofre a cada oxigênio da base e  $1,478(2)$ , sendo que o ângulo entre as ligações do enxofre com o oxigênio do topo é de  $109,9(1)^\circ$  e entre as ligações do enxofre com qualquer oxigênio da base é de  $109,1(1)^\circ$ .

Os ions de lítio estão em sítios de simetria  $C_3(2)$ , cada um com dois ions ligando-se a três oxigênios de três águas e um oxigênio de um sulfato, formando um tetraedro perfeito, onde o oxigênio do topo do tetraedro pertence a um sulfato e os três oxigênios da base pertencem as águas, cujos ângulos interatômicos no tetraedro de coordenação são:  $O'(1)-Li-O(W_2) = 110,8(2)^\circ$  e  $O(W_2)-Li-O'(W_2) = 108,1(2)^\circ$ . Os ions de sódio estão em três sítios de simetria  $C_1(6)$  cada sítio como seis ions, ligando-se a três oxigênios de três águas que também estão em sítios de simetria  $C_3$  e a um oxigênio do topo do tetraedro formado pelos sulfatos e a dois oxigênios da base de dois tetraedros também formados pelos sulfatos e que estão em sítios de simetria  $C_3$ , formando assim um octaedro destorcido, cujos ângulos interatômicos no octaedro de coordenação são dados da seguinte forma:

$$\begin{array}{ll}
 O(1)-Na-O(2)=88,13(8)^\circ, & O(1)-Na-O'(2)=102,99(8)^\circ, \\
 O(1)-Na-O(W_1)=94,63(9)^\circ, & O(2)-Na-O(W_1)=83,97(8)^\circ, \\
 O(2)-Na-O(W_1)=104,15(9)^\circ, & O'(2)-Na-O(W_1)=84,76(8)^\circ,
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 O'(2)-Na-O(W_1) &= 85,26(8)^\circ, & O(W_1)-Na-O(W_1) &= 87,46(9)^\circ, \\
 O(W_2)-Na-O(1) &= 94,42(8); & O(W_2)-Na-O(2) &= 91,53(8)^\circ, \\
 O(W_2)-Na-O'(2) &= 77,71(7)^\circ & \text{e} & O(W_2)-Na-O(W_1) &= 85,69(8)^\circ
 \end{aligned}$$

As moléculas de H<sub>2</sub>O formam pontes de hidrogênio com os oxigênios dos sulfatos da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 O(1)-H'(W_1)-O(W_1) &= 171(5)^\circ, & O(W_1)-H(W_1)-O(2) &= 158(5), \\
 O(W_2)-H'(W_2)-O(1) &= 155(3) & \text{e} & O(W_2)-H(W_2)-O(2) &= 167(4).
 \end{aligned}$$

#### IV.3 - Modos Normais de Vibração dos Cristais de $\text{LiNaSO}_4$ (LNS)

Como vimos anteriormente, os cristais de LNS, a temperatura ambiente, apresentam uma estrutura cristalina trigonal pertencente ao grupo espacial  $P31c$  ou  $C_{3v}^4$ , com seis moléculas por célula unitária ( $z=6$ ) e densidade  $\rho=2,527 \text{ g.cm}^{-3}$ , cujos parâmetros de rede são  $a=b=7,6270\text{\AA}$  e  $c=9,8579\text{\AA}$ ;  $\alpha=\beta=90^\circ$  e  $\gamma=120^\circ$ .

Segundo as distribuições dos átomos na célula unitária, mostrada na figura IV.1, tanto os seis íons de Lítio como os seis íons de Sódio ocupam sítios de simetria  $C_1(6)$ , enquanto os seis íons de Sulfato  $\text{SO}_4^{-2}$  ocupam três sítios de simetria sendo dois íons por cada sítio  $C_3(2)$  equivalentes, como mostra a figura IV.3(3).

As posições de cada íon em cada sítio de simetria contém seis íons da mesma classe, podem ser descritas por coordenadas relativas aos parâmetros de rede da seguinte forma:  $(x, y, z)$ ;  $(\bar{y}, x-y, z)$ ;  $(y-x, \bar{x}, z)$ ;  $(y, x, 1/2+z)$ ;  $(\bar{x}, y-x, 1/2+z)$ ;  $(x-y, \bar{y}, 1/2+z)$  onde os valores de  $x, y$  e  $z$  para o lítio e Sódio respectivamente:  $0,0308, 0,2503, 0,2583$  e  $0,2517, 0,5468, 0,4881, (3)$ .

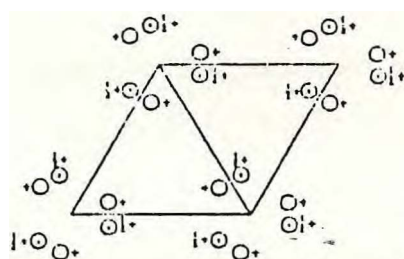
As posições de cada íon em cada sítio de simetria  $C_3$ , que contém dois íons da mesma classe em sítios de simetria não equivalentes, tomando-se como origem o eixo  $C_3 (10)$ , são descritas pelas coordenadas  $(0, 0, z_1)$ ,  $(0, 0, 1/2+z_1)$ ;  $(1/3, 2/3, z_2)$ ,  $(1/3, 2/3, 1/2+z_2)$  e  $(2/3, 1/3, z_3)$ ,  $(2/3, 1/3, 1/2+z_3)$  onde os valores descritos acima são funções parâmetros de rede com  $z_1=0$ ,  $z_2=0,1976c$  e  $z_3=0,2632c$ . (3)

Trigonal  $31m$

$P31c$

Nu. 159

$P31c$   
 $C_{3v}^4$



Origin on 3

Figura IV.3 - Sítios de simetria na célula primitiva para o  $\text{LiNaSO}_4$  na temperatura ambiente.

Para descrever a distribuição dos 126 modos normais do LNS nas representações irredutíveis do grupo pontual  $C_{3v}$ , faremos em seguida uma análise da simetria do grupo. A tabela de caracteres do grupo pontual (11) e a análise vibracional LNS, são mostradas na tabela IV.3.1, onde  $n_i$  é o número total de modos de cada representação,  $T$  é o número dos modos acústicos de cada representação,  $T'$  o número total de modos externos translacionais,  $R'$  o número total de modos libracionais de cada representação e  $n_i'$  o número total de modos internos de cada representação.  $\Phi_G$  é o ângulo para cada operação de simetria do grupo,  $w_G$  é o número de átomos que permanecem invariantes para cada operação do grupo,  $w_G(s)$  o número de grupos estruturais que permanecem invariantes para cada operação do grupo e  $w_G(s-p)$  o número de grupos poliatômicos que permanecem invariantes para cada operação do grupo. Para cada operação do grupo temos os caracteres  $X(T)$ ,  $X(T')$ ,  $X(n_i)$  e  $X(R')$  que são dados por:  $X(T) = \pm 1 + 2\cos\Phi_G$ ,  $X(T') = X(T) |w_G(s) - 1|$ ,  $X(n_i) = X(T) \cdot w_G$  e  $X(R') = \pm |w_G(s-p)| (1 \pm 2\cos\Phi_G)$ , onde o (+) é usado nas rotações próprias e o (-) nas rotações impróprias.

Para obtermos o número de vezes cada representação irredutível ( $T_k$ ), está contida numa redutível, usamos seguinte expressão:  $n(T_k) = 1/h_G \sum h_k X_k(G) X^k(G)$  onde  $h$  é o número de operações de simetria do grupo pontual,  $X_k(G)$  é o caráter da representação irredutível para um número  $h_k$  de operações  $G$  e  $X^k(G)$  é o caráter da representação redutível para a operação  $G$ . Assim teremos que os 126 modos normais de vibração do LNS, estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo pontual

Tabela IV.3.1

Tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{3v}$  e a análise vibracional do LNS

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$n_i$	T	T'	R'	$n_{i'}$	I.R	Raman
$A_1$	1	1	1	21	1	8	3	9	$T_z$	z z z + α ; xx yy zz
$A_2$	1	1	-1	21	0	9	3	9	$R_z$	
	2	-1	0	42	1	17	6	18	$\left\{ \begin{array}{l} T, T \\ x, y \\ R, R \\ x, y \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} y, y, x \\ \alpha - \alpha ; \\ xx, yy, xy \\ \alpha ; - \\ xz, z \end{array} \right.$
$\mathbb{I}_G$	0	120	0							
$W_G$	42	18	0							
$W_G(s)$	18	12	0							
$W_G(s-p)$	6	6	0							
X(T)	3	0	1							
X(T')	51	0	-1							
X( $n_i$ )	126	0	0							
X(R')	18	0	0							

$C_{3v}$  da seguinte forma:  $\Gamma_{LNS} = \Gamma_{Li} + \Gamma_{Na} + \Gamma_{SO_4} = 21A_1 + 21A_2 + 42E$  e que os modos acusticos estão distribuidos um para a representação  $A_1$ , e dois para a representação  $E$  da seguinte maneira:  $\Gamma_{AC} = 1A_1 + 1E$ . Então os modos ativos no Raman são num total de 102 e estão distribuidos da seguinte maneira,  $\Gamma_{RLNS} = 20A_1 + 41E$ , e os modos ativos no infravermelho são num total de 123 e estão distribuidos da forma:  $\Gamma_{I.R.LNS} = 20A_1 + 21A_2 + 41E$ , pois os modos de todas as representações do grupo pontual  $C_{3v}$  são ativos no infravermelho.

Dos 21 modos da representação  $A_1$ , um é acustico, oito são translacionais externos, três são libracionais externos e nove são modos internos dos ions  $SO_4^{-2}$ . Na representação  $A_2$  não temos modos acústicos, tendo assim nove modos translacionais externos, três modos libracionais externos e nove modos internos dos ions  $SO_4^{-2}$ . Já na representação  $E$ , temos dois modos acústicos, trinta e quatro modos translacionais externos, doze modos libracionais externos e trinta e seis modos internos dos ions  $SO_4^{-2}$ .

Em síntese, temos os 126 modos normais de vibração distribuidos da seguinte maneira:  $\Gamma_{LNS} = (1A_1 + 1E)_{AC} + (8A_1 + 9A_2 + 17E)_{Trans.} + (3A_1 + 3A_2 + 6E)_{Lib} + (9A_1 + 9A_2 + 18E)_{Int.}$

Faremos em seguida uma análise de correlação, para melhor entender a natureza dos modos de cada representação irredutível do grupo pontual  $C_{3v}$ , para o cristal LNS.

Sabemos que o íon livre  $SO_4^{-2}$  tem estrutura tetraédrica de simetria  $Td(12)$ , e que seus modos de vibração estão distribuidos da seguinte maneira (12):  $\Gamma_{SO_4^{-2}} = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + F_1(R) + F_2(\nu_3, \nu_4, T)$  onde  $\nu_1$  e  $\nu_3$  são as frequências do tipo

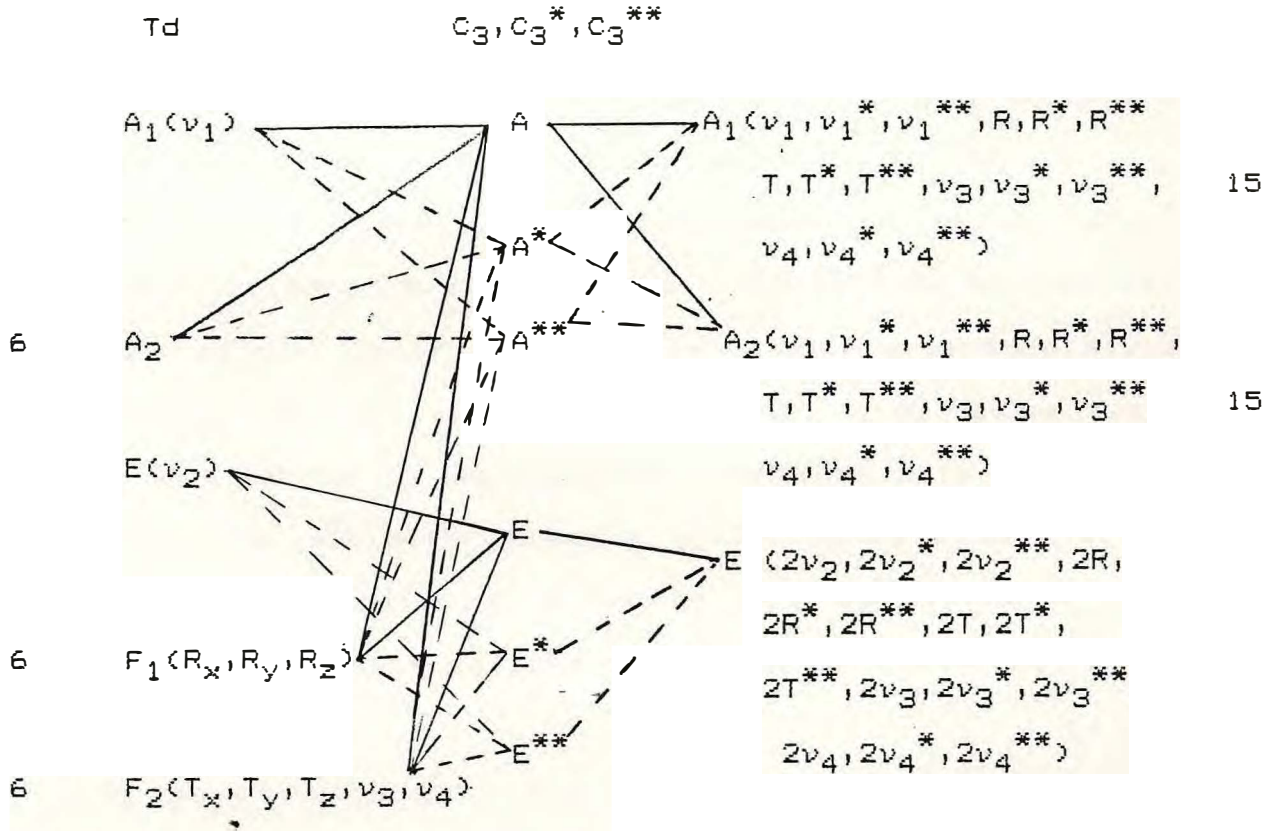
"stretching",  $\nu_2$  e  $\nu_4$  do tipo "bending", R as três rotações e T as translações.

Como já vimos, os íons de sulfato  $\text{SO}_4^{-2}$  ocupam simetria local como mostra a figura IV.1(3) na estrutura trigonal do LNS. Portanto utilizamos a simetria local  $C_3$  como sítio de simetria do íon  $\text{SO}_4^{-2}$ , fazer a carta de correlação entre o grupo de simetria do íon  $\text{SO}_4^{-2}$  isolado, e o grupo de simetria do grupo fator do LNS. Apresentaremos a seguir a carta de correlação para o LNS a temperatura ambiente, tabela IV.4.2, onde  $z$  é o número de íons de  $\text{SO}_4^{-2}$  por célula unitária,  $n$  é o número de modos dos  $\text{SO}_4^{-2}$  isolados e  $a_\xi$  e o número de espécie  $\xi$  do grupo fator.

Desta análise podemos ver que os modos do tipo  $\nu_1$  para o íon são permitidos para as representações  $A_1$  e  $A_2$  e que os modos  $\nu_2$  não são permitidos para as representações  $A_1$  e  $A_2$ , sendo permitidos somente para a representação E. Os modos  $\nu_3$  e se distribuem entre as representações  $A_1$ ,  $A_2$  e E como visto na carta de correlação.

TABELA IV.3.2 Carta de Correlação

Simetria do íon $SO_4^{2-}$ isolado	Sítios de simetria dos íons $SO_4^{2-}$ , $Li^+$ e $Na^+$	Simetria do grupo fator do LNS.	Nº de modos da espécie do grupo fator.
-------------------------------------	---	---------------------------------	--



#### IV.4 – Modos Normais de vibração dos Cristais de $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (LNSH).

Como foi visto anteriormente, cristais de LNSH a temperatura ambiente, apresentam uma estrutura cristalina Trigonal Romboedral pertencente ao grupo espacial  $R\bar{3}c$  ou  $C_{3h}^6$ , com seis moléculas por célula unitária e densidade  $P = 1,935 \text{ g.cm}^{-3}$ , cujos parâmetros de rede são  $a=b= 8,5161\text{Å}$  e  $c=30,2656\text{Å}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  e  $\gamma= 120^\circ$ .

Segundo as distribuições dos átomos na célula unitária, mostrada na figura IV.2, temos que os doze ions de sulfato que compõem a célula unitária, situam-se em dois grupos de sítios de simetria  $C_3$  não equivalentes, sendo que cada grupo tem três sítios de simetria  $C_3$  equivalentes, contendo dois ions da mesma classe em cada sítio de simetria  $C_3(2)$ . Os seis ions lítio que compõem a célula unitária, situam-se em três sítios de simetria  $C_3$  equivalentes, contendo dois ions da mesma classe em cada sítio de simetria  $C_3(2)$ .

Os dezoito ions sodio que compõem a célula unitária, situam-se em três sítios de simetria  $C_1$  equivalentes, contendo seis ions da mesma classe em cada sítio de simetria  $C_1(6)$ . As trinta e seis moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que compõem a célula unitária, situam-se em dois grupos de sítios de simetria  $C_1$  não equivalentes, sendo que cada grupo tem três sítios de simetria  $C_1$  equivalentes, contendo seis ions da mesma classe em cada sítio de simetria  $C_1(6)$ , como mostra a figura IV.4.

Na tabela IV.4.1 são dadas as posições dos átomos na célula unitária em função dos parâmetros de rede.

TABELA IV.4.1

As posições dos átomos na célula unitária em função dos parâmetros de rede.

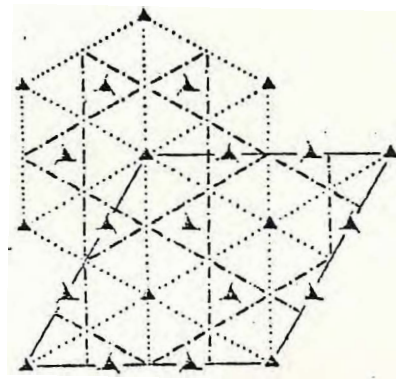
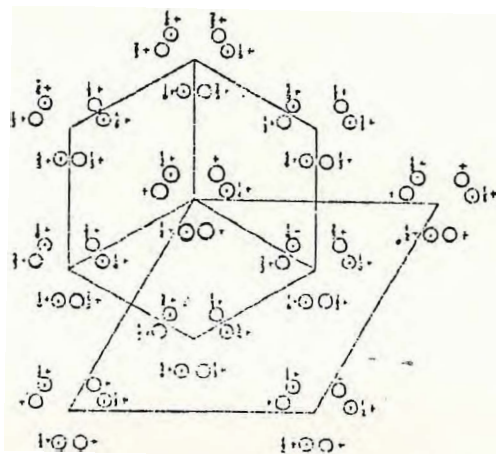
ATOM	X/A	Y/B	Z/C
S(1)	0	0	0,7494(0)
O(1)	0,0290(3)	0,1767(2)	0,7664(1)
O'(1)	0	0	0,7017(2)
S(2)	0	0	0,5
O(2)	-0,0579(3)	-0,1857(2)	0,5166(1)
O'(2)	0	0	0,4512(1)
NA	0,3012(1)	0,3997(1)	0,5654(1)
LI	0	0	0,6392(2)
O(W1)	0,0953(2)	-0,5409(2)	0,5244(1)
O(W2)	0,0492(3)	0,2361(2)	0,6163(1)
H(W1)	0,0187(0)	-0,6297(0)	0,5233(0)
H'(W1)	0,1217(0)	-0,5167(0)	0,4973(0)
H(W2)	0,0790(0)	0,3080(0)	0,6353(0)
H'(W2)	-0,0420(0)	0,2290(0)	0,6065(0)

Trigonal  $3m$

$R3c$

No. 161

$R3c$   
 $C_{3v}^6$



Origin en 3

Figura IV.4 - Sítios de simetria na célula primitiva para o  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na temperatura ambiente.

Para descrever as distribuições dos 576 modos normais do LNSH nas representações irredutíveis do grupo pontual faremos em seguida uma análise da simetria do grupo pontual  $C_{3v}$ . A tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{3v}(11)$  e a análise vibracional do LNSH, mostradas na tabela IV.4.1. Para construir a tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{3v}(11)$  e a análise vibracional do LNSH, usamos a teoria de grupo como já foi visto anteriormente.



Os 576 modos normais de vibração do LNSH estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo pontual  $C_{3v}$  da seguinte forma:  $\Gamma_{\text{LNSH}} = \Gamma_{\text{Li}} + \Gamma_{\text{Na}} + \Gamma_{\text{SO}_4} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 96A_1 + 96A_2 + 192E = 576$  modos. Os modos acústicos estão distribuídos um para a representação  $A_1$ , e dois para a representação  $E$  da seguinte forma:  $\Gamma_{\text{ac}} = 1A_1 + 1E$ . Assim temos que os modos ativos no Raman são num total de 477 e estão distribuídos da seguinte maneira:  $\Gamma_{\text{RLNSH}} = 95A_1 + 191E$ , e os modos ativos no infravermelho são num total de 573 e estão distribuídos da forma:  $\Gamma_{\text{I.R.LNSH}} = 95A_1 + 96A_2 + 191E$ .

Dos 96 modos da representação  $A_1$ , um é acústico, trinta e cinco são translacionais externos, vinte e quatro libracionais externos e trinta e seis são modos internos dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Dos 96 modos da representação  $A_2$ , trinta e seis são modos translacionais externos, vinte e quatro são modos libracionais externos e trinta e seis são modos internos dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Para a representação  $E$ , temos dois modos acústicos, cento e quarenta e dois modos translacionais externos, noventa e seis modos libracionais externos e cento e quarenta e quatro modos internos dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Temos assim os 576 modos normais de vibração distribuídos da seguinte forma:  $\Gamma_{\text{LNSH}} = (1A_1 + 1E)_{\text{AC}} + (35A_1 + 36A_2 + 71E)_{\text{Trans.}} + (24A_1 + 24A_2 + 48E)_{\text{Lib.}} + (36A_1 + 36A_2 + 72E)_{\text{Int.}}$

Em seguida faremos uma análise de correlação, para entender melhor a natureza dos modos de cada representação irredutível do grupo pontual  $C_{3v}$ , para o cristal de LNSH.

Já vimos neste capítulo que o íon livre  $\text{SO}_4^{2-}$  possui

estrutura tetraédrica de simetria  $T_d$ , e que seus modos de vibração estão distribuídos da seguinte maneira (12):  $\Gamma_{SO_4^{-2}} = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + F_1(R) + F_2(\nu_3, T)$ , onde  $\nu_1$  e  $\nu_3$  são as frequências do tipo "stretching",  $\nu_2$  e  $\nu_4$  do tipo "bending", R as três rotações e T as translações; portanto utilizamos a simetria local  $C_3$  como sítio de simetria do íon  $SO_4^{-2}$  para fazer a carta de correlação entre o grupo de simetria do íon  $SO_4^{-2}$  isolado, e o grupo de simetria do grupo fator do LNSH.

Procedimento semelhante faremos para a molécula de  $H_2O$  que tem simetria  $C_{2v}$ , e seus modos de vibração estão distribuídos da seguinte forma:  $\Gamma_{H_2O} = A_1(\nu_1, \nu_2, T_z) + A_2(R_z) + B_1(T_x, T_y) + B_2(T_y, R_x, \nu_3)$ , onde  $\nu_1$  e  $\nu_3$  são as frequências do tipo "stretching",  $\nu_2$  do tipo "bending"; R são as rotações e T as translações. Apresentaremos a seguir as cartas de correlação, veja tabela IV.4.2 e tabela IV.4.3.

Desta análise podemos ver que os modos do tipo  $\nu_1$  para o íon  $SO_4^{-2}$ , só são permitidos para as representações  $A_1$  e  $A_2$  e que os modos  $\nu_2$  não são permitidos para as representações  $A_1$  e  $A_2$ , sendo permitidos somente para a representação E.

Os modos  $\nu_3$  e  $\nu_4$  se distribuem entre as representações  $A_1$ ,  $A_2$  e E como visto na carta de correlação. No caso da molécula de estes se distribuem em todas as representações, ou seja,  $A_1$ ,  $A_2$  e E em virtude do sítio local da simetria ser  $C_1$ .

Então temos em cada representação a presença dos modos do tipo  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e

TABELA IV.4.3 - Carta de Correlação

Simetria do íon $SO_4^{2-}$ , isolado	Sítios de Simetria dos íons $SO_4^{2-}$ , $Li^+$ e $Na^+$ .	Simetria do grupo fator do LNSH.	Nº de Modos da espécie do grupo fator.
---------------------------------------	---	----------------------------------	--

Z.n Td

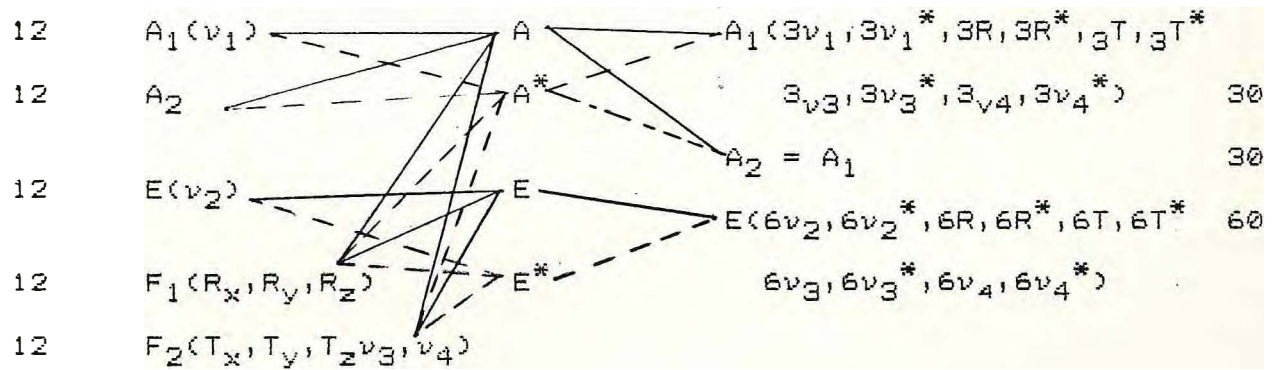
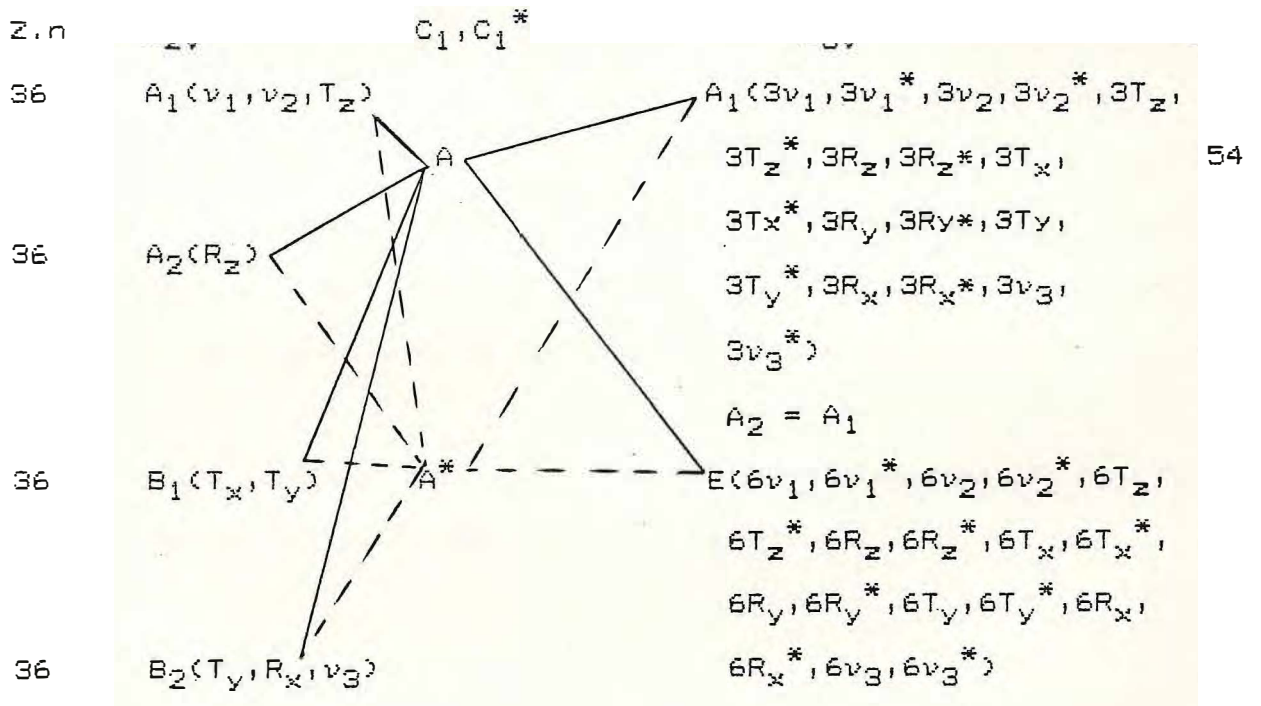


TABELA IV.4.4 - Carta de Correlação

Simetria da molécula de H <sub>2</sub> O isolada	Sítios de simetria da molécula H <sub>2</sub> O.	Simetria do grupo fator do LNSH.	N. <sup>o</sup> de Modos da espécie do grupo fator.
--	--	----------------------------------	---



#### IV.5. Vibrações e Rotações do íon $\text{SO}_4^{2-}$ .

Sabemos que o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  pertence ao grupo pontual  $T_d$  e este íon é uma molécula do tipo  $\text{XY}_4$  (12). O íon  $\text{SO}_4^{2-}$ , no estado livre, apresenta simetria tetraédrica, e seus modos de vibração estão distribuídos da seguinte maneira (12).  $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + F_2(\nu_3, \nu_4, T)$ , onde  $\nu_1$  e  $\nu_3$  são as frequências do "stretching",  $\nu_2$  e  $\nu_4$  são as frequências do tipo "bending", R as três rotações e T as três translações. A figura IV.5 mostra as coordenadas de simetria para as representações irredutíveis  $A_1$ , E e  $T_2$ .

Ainda de acordo com (12), as frequências das vibrações fundamentais do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  são dadas na tabela IV.5.

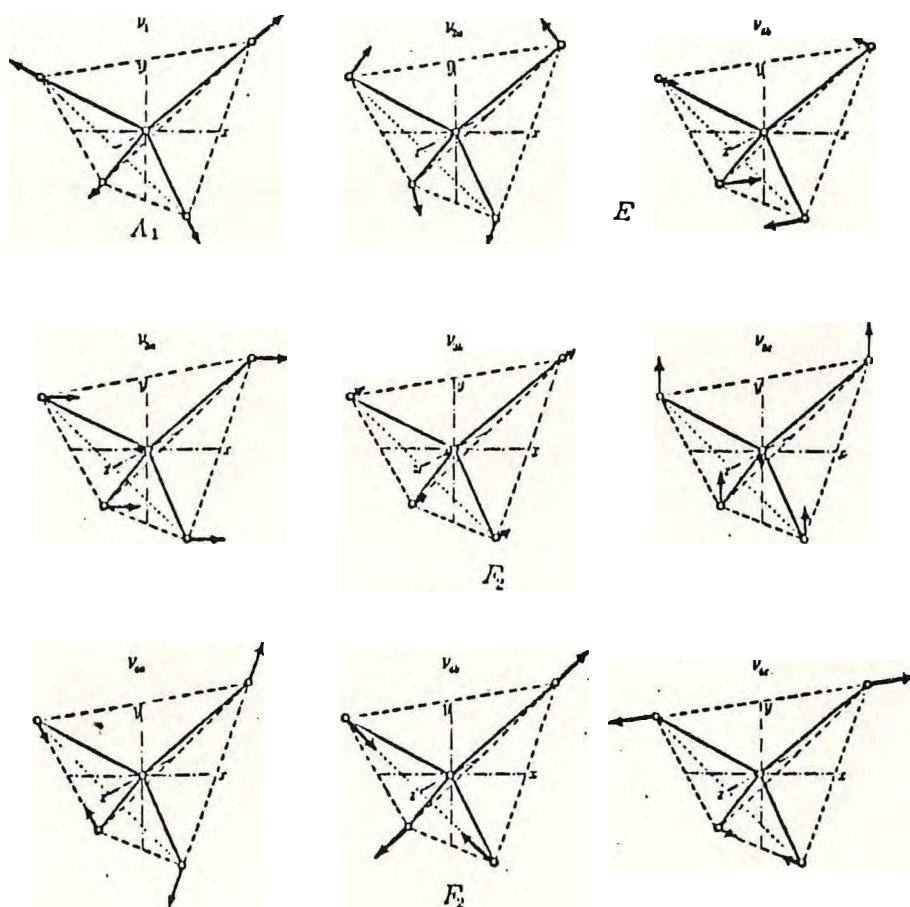


Figura IV.5 Modos normais de vibração da molécula  
 Coordenadas de simetria para representações  
 irredutíveis  $A_1$ ,  $E$  e  $T_2$ .

Tabela IV.5 - Modos Fundamentais do ion

$$\nu_1 = 981 \text{ cm}^{-1} - (\text{"stretching" simétrico})$$

$$\nu_2 = 451 \text{ cm}^{-1} - (\text{"bending" simétrico})$$

$$= 1104 \text{ cm}^{-1} = (\text{"stretching" antissimétrico})$$

$$= 613 \text{ cm}^{-1} = (\text{"bending" antissimétrico})$$

#### IV.6 - Vibrações e Rotações da Molécula de H<sub>2</sub>O

A molécula de H<sub>2</sub>O pertence ao grupo pontual C<sub>2v</sub>, com seus nove graus de liberdade distribuídos nas representações do grupo pontual como sendo 3A<sub>1</sub>+A<sub>2</sub>+2B<sub>1</sub>+3B<sub>2</sub>. Os três modos da representação A<sub>1</sub>(ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, T<sub>z</sub>) consistem de duas vibrações características, uma do tipo ν<sub>1</sub> que não deforma a molécula ("stretching"), outra do tipo ν<sub>2</sub> que deforma a molécula ("bending"), e uma translação do tipo T<sub>z</sub> ao longo do eixo z (13); o modo da representação A<sub>2</sub>(R<sub>z</sub>) consiste de uma rotação R<sub>z</sub> em torno do eixo z ("twisting") (13); os dois modos da representação B<sub>1</sub>(T<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>) consistem de uma translação T<sub>x</sub> ao longo do eixo x e uma rotação R<sub>y</sub> em torno do eixo y ("wagging") (13); e os três modos B<sub>2</sub>(T<sub>y</sub>, R<sub>x</sub>) consistem de uma vibração característica do tipo ν<sub>3</sub> que não deforma a molécula ("stretching"), uma translação T<sub>y</sub> ao longo do eixo y e rotações R<sub>x</sub> em torno do eixo ("rocking") (13).

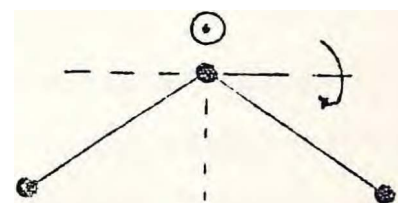
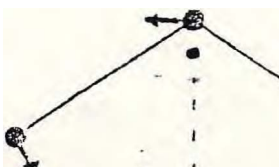
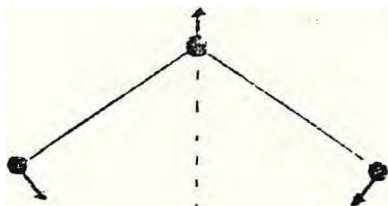
A tabela IV.6 (13) lista as frequências observadas, dos modos normais de vibração da molécula de H<sub>2</sub>O nos estados gasoso, líquido e sólido.

A figura IV.6 (13) mostra os modos normais de vibração e rotação da molécula de H<sub>2</sub>O.

Tabela IV.6

Frequências de vibrações da molécula de H<sub>2</sub>O nos estados gasosos, líquido e sólido

Vibrações	$\nu$ (gás) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (líquido) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (sólido) $\text{cm}^{-1}$
$\nu_2$	1595	1630	1640
$\nu_1$	3657	3260	3143
$\nu_3$	3756	3426	3552



Twist

$R_3(z)$



Rock

$R_1(x)$

$R_2(y)$

$B_1$

Figura IV.6 - Modos normais de vibração e rotação da molécula de

## CAPÍTULO V

MEDIDAS DE RAIOS-X, MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA COM A TEMPERATURA E MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN COM A TEMPERATURA.

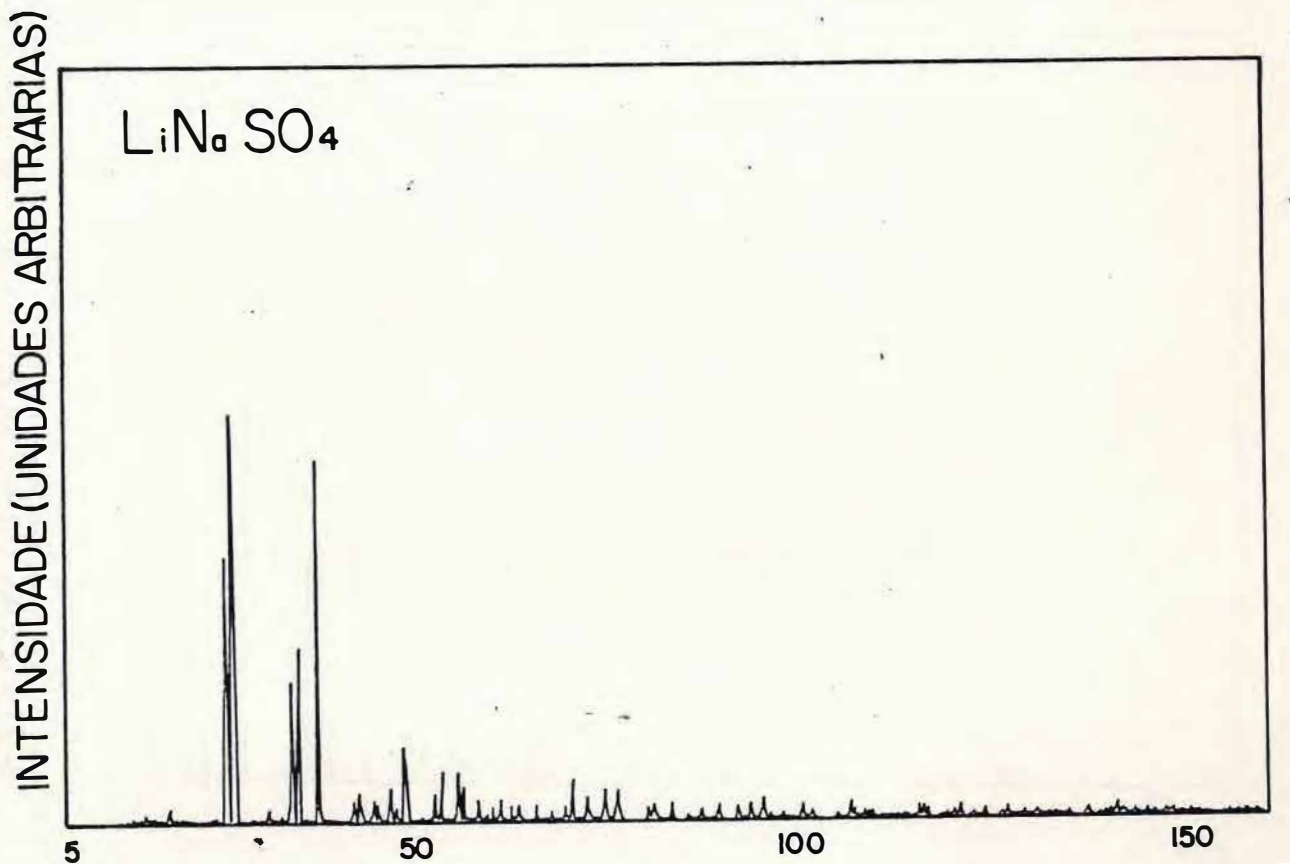
Neste capítulo, descrevemos os resultados obtidos em nossas medidas de Raios-X, medidas de Capacitância e Espectroscopia Raman com a temperatura, nos monocristais de  $\text{LiNaSO}_4$  e  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### V.1 - Medidas de Raios-X.

As medidas de Raios-X foram efetuadas em duas etapas, sendo uma delas as medidas de difratograma de Raios-X e a outra, as medidas de Laue.

As medidas de difratograma de Raios-X foram efetuadas no pó dos monocristais de LNS e LNSH, e os resultados estão mostrados nas figuras V.1.1 e V.1.2. Existe uma diferença fundamental no número de linhas para cada difratograma dos monocristais anidro e hidratado, porém se retirarmos a água do pó dos monocristais hidratado, elevando-se a temperatura deste material atingirmos 573k, recuperamos o espectro dos monocristais anidros.

medidas de foram efetuadas nas amostras dos monocristais de LNS e LNSH, fazendo-se o feixe de Raios-X incidir paralelo ao eixo c, ou seja, o eixo de maior simetria do cristal, e observamos que ambos os monocristais formam pseudo hexagonos com cada três pontos em planos diferentes, como mostram as figuras V.1.3 e V.1.4.



20

Figura V.1.1 - Medidas de difratograma de Raios-X do pó dos monocristais de  $\text{LiNaSO}_4$ .

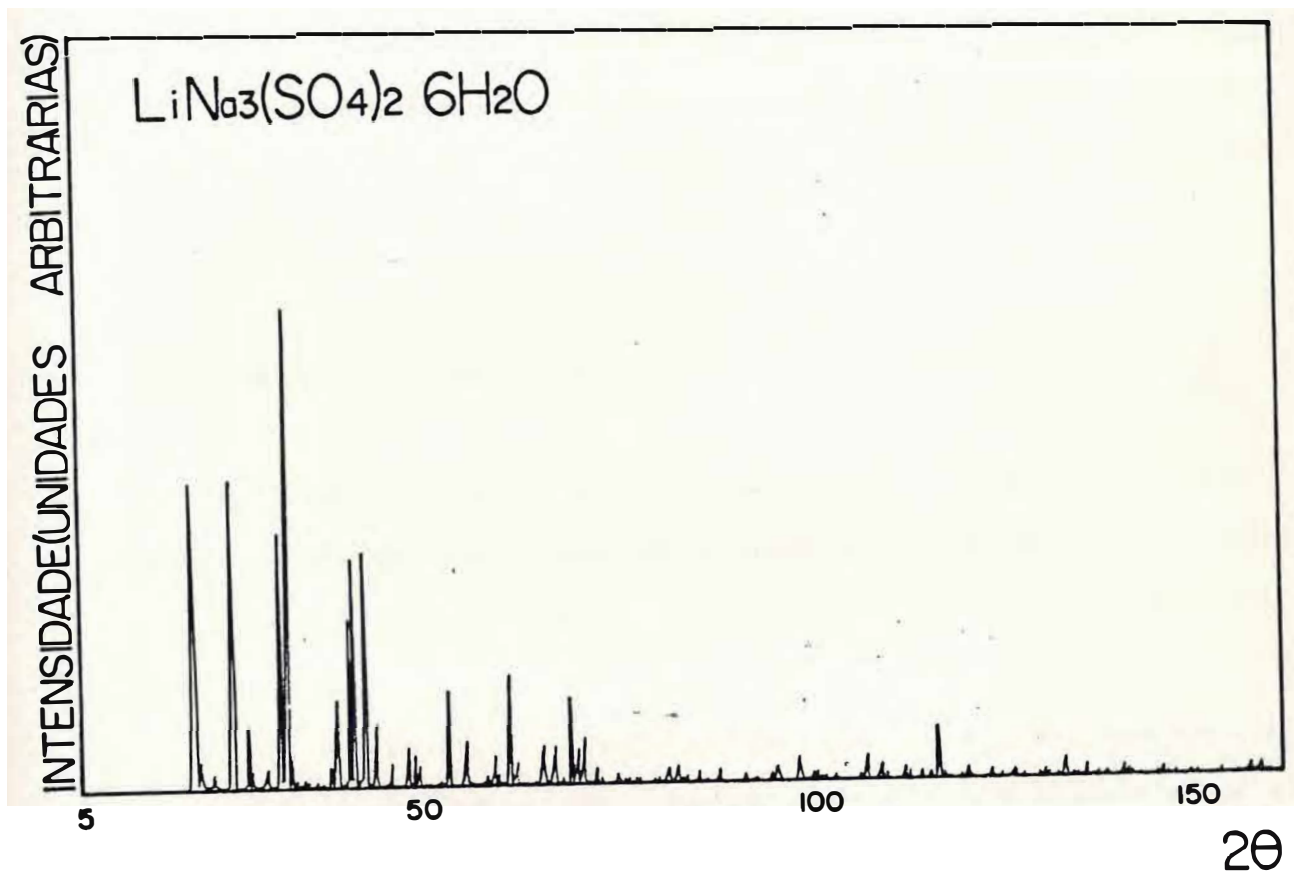


Figura V.1.2 - Medidas de difratograma de Raios-X do pó dos monocristais de  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Uma análise de espalhamento de Raios-X em monocristais hidratados, nos permitiu, a partir de informações de densidade e sítios ocupados pelos ions de  $\text{SO}_4^{2-}$  e pelas moléculas de levantar a estrutura descrita na figura IV.2, através de metodos interativos de minimos quadrados. Os dados produzidos por esta analise, foram representados no capítulo IV-2 deste trabalho, tais como parâmetros de rede, fórmula química, numero de moléculas por célula unitária, posição dos átomos e numero de moléculas de água.

#### V.2 - Medidas de Capacitância com a temperatura.

As medidas de constante dielétrica, foram efetuadas nos monocristais de LNS e LNSH em função da temperatura, no intervalo de temperatura de 300K a 77K, tanto no resfriamento como no aquecimento.

Para efetuarmos nossas medidas de constante dielétrica nos monocristais de LNS e LNSH, aplicamos um campo elétrico externo e fixamos uma frequência de 5KHz. As medidas foram realizadas com uma variação na temperatura de 5K em cada medida, tanto no resfriamento como no aquecimento. Nas figuras V.2.1 e V.2.2, mostramos os valores da capacitância em função da temperatura para os monocristais de LNS e LNSH, e observamos que não existe nenhuma anomalia no valor de  $\epsilon(t)$  como também no valor de  $d\epsilon(t)/dt$ , o que nos leva a crer a não existência de transição de fase nestes monocristais, no intervalo temperatura considerado. foi observado nenhuma histerese térmica,

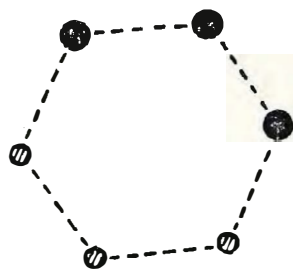


Figura V.1.3 – Medidas de Laue dos monocristais de  $\text{LiNaSO}_4$ .

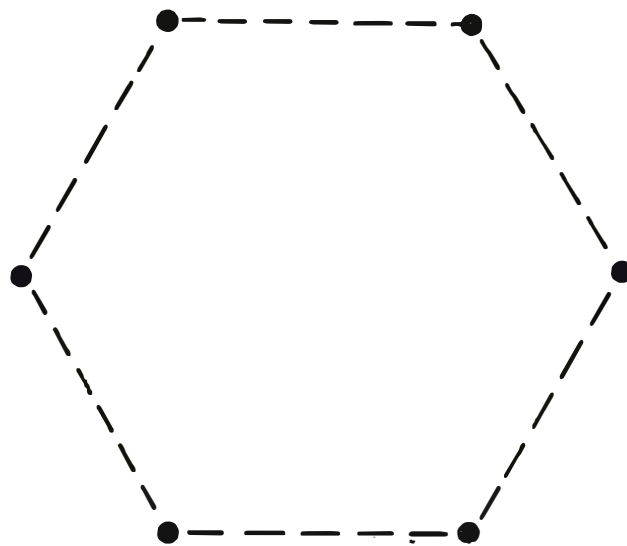


Figura V.1.4 - Medidas de dos monocristais de  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

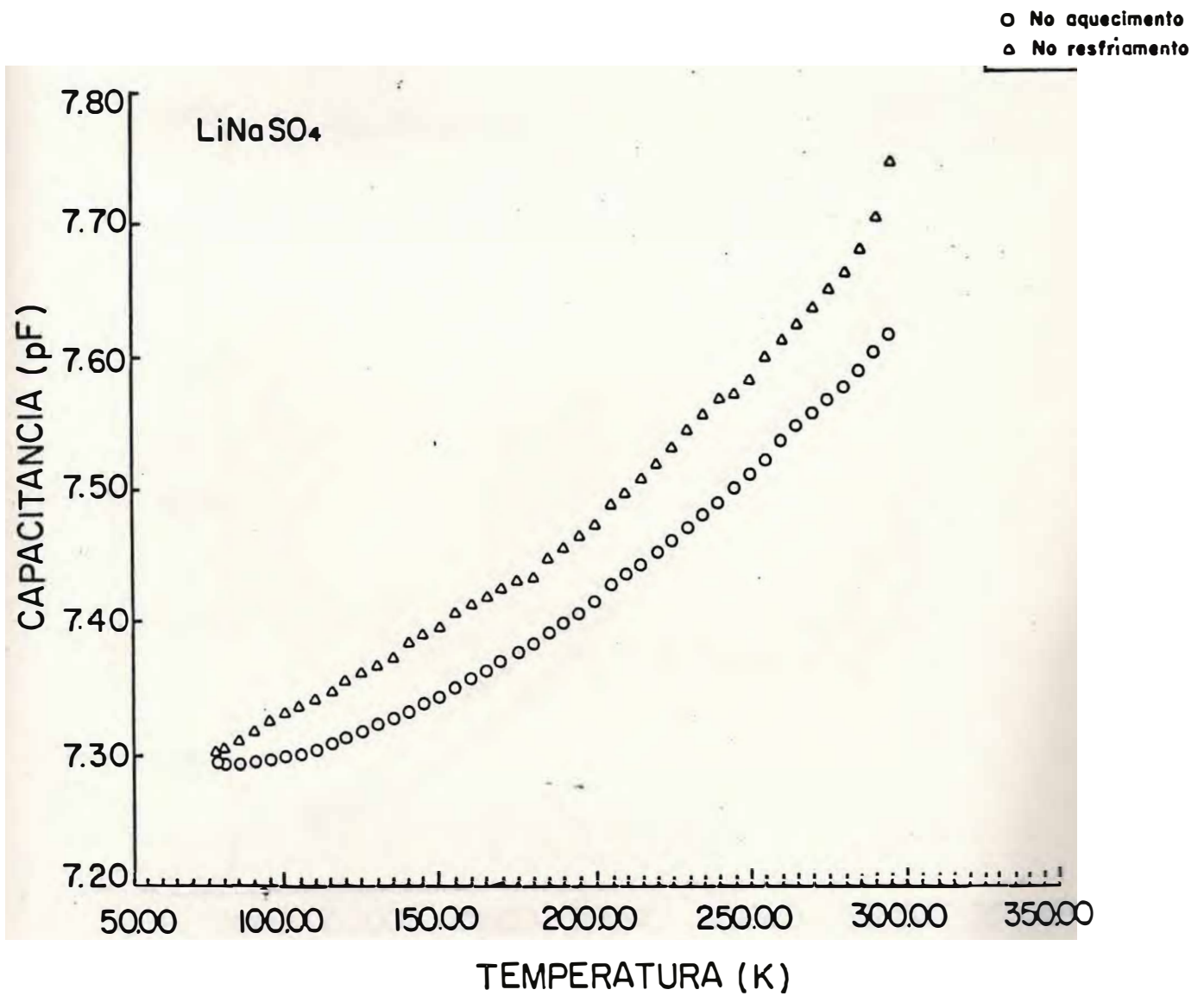


Figura V.2.1 - Medidas de capacitância feitas em cristais de  $\text{LiNaSO}_4$  no resfriamento e no aquecimento das amostras

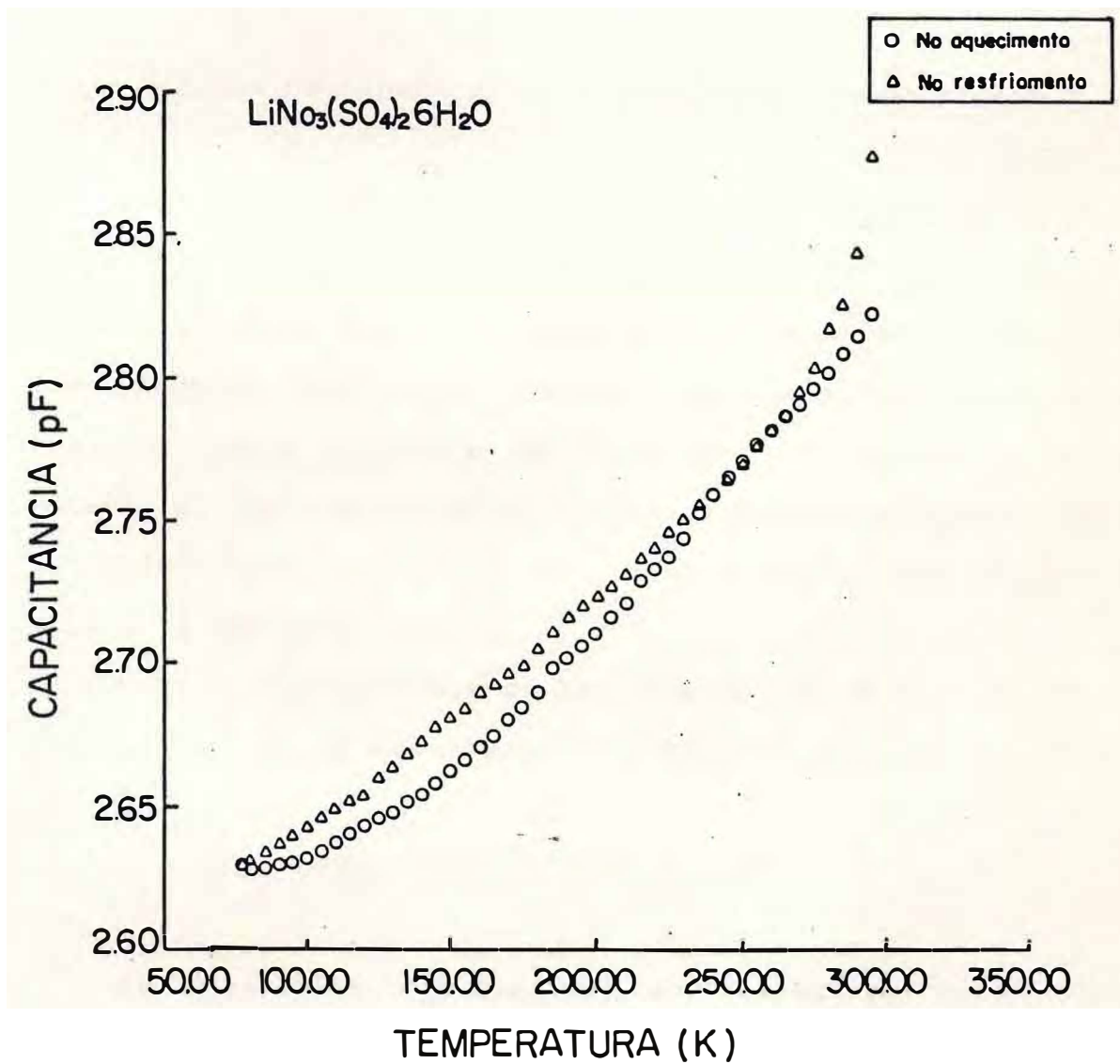


Figura V.2.2 - Medidas de capacitância feitas em cristais de  $\text{LiNa}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  no resfriamento e no aquecimento das amostras.

comprovando assim que os materiais estudados não apresentam nenhuma anomalia no intervalo de temperatura de 300K a 77K.

### V.3 – Medidas de Espectroscopia Raman com a Temperatura.

Realizamos medidas de espalhamento Raman polarizado em função da temperatura e da geometria de espalhamento nos materiais LNS e LNSH, no intervalo de temperatura entre 12K e 300K. Nossos resultados mostram que ambos os materiais são estáveis neste intervalo de temperatura. Fizemos em ambos os materiais, uma identificação e classificação dos modos normais de vibração ativos no Raman à uma temperatura de 12K, visto que os materiais são estáveis.

Para os monocristais de LNS comparamos os nossos resultados encontrados com os resultados mostrados por Teeters and Frech(8).

#### Espalhamento Raman no LNS.

Os resultados das medidas dos espectros Raman para as polarizações ZZ, XX e YY a temperaturas de 12K e 300K, são apresentados nas figuras V.3.1, V.3.2, V.3.3, V.3.4 e V.3.5, e mostram que para a representação  $A_1$  nos encontramos todos os vinte modos normais de vibração ativos no Raman, permitidos pela teoria de grupo. Para os modos internos nos observamos três modos do tipo  $\nu_1$  com frequências de  $971\text{cm}^{-1}$ ,  $1000\text{cm}^{-1}$  e  $1031\text{cm}^{-1}$ ; três do tipo  $\nu_3$  com frequências de  $1069\text{cm}^{-1}$ ,  $1142\text{cm}^{-1}$  e  $1176\text{cm}^{-1}$ , e três do tipo  $\nu_2$  com frequências de  $635\text{cm}^{-1}$ ,  $656\text{cm}^{-1}$  e  $664\text{cm}^{-1}$ .

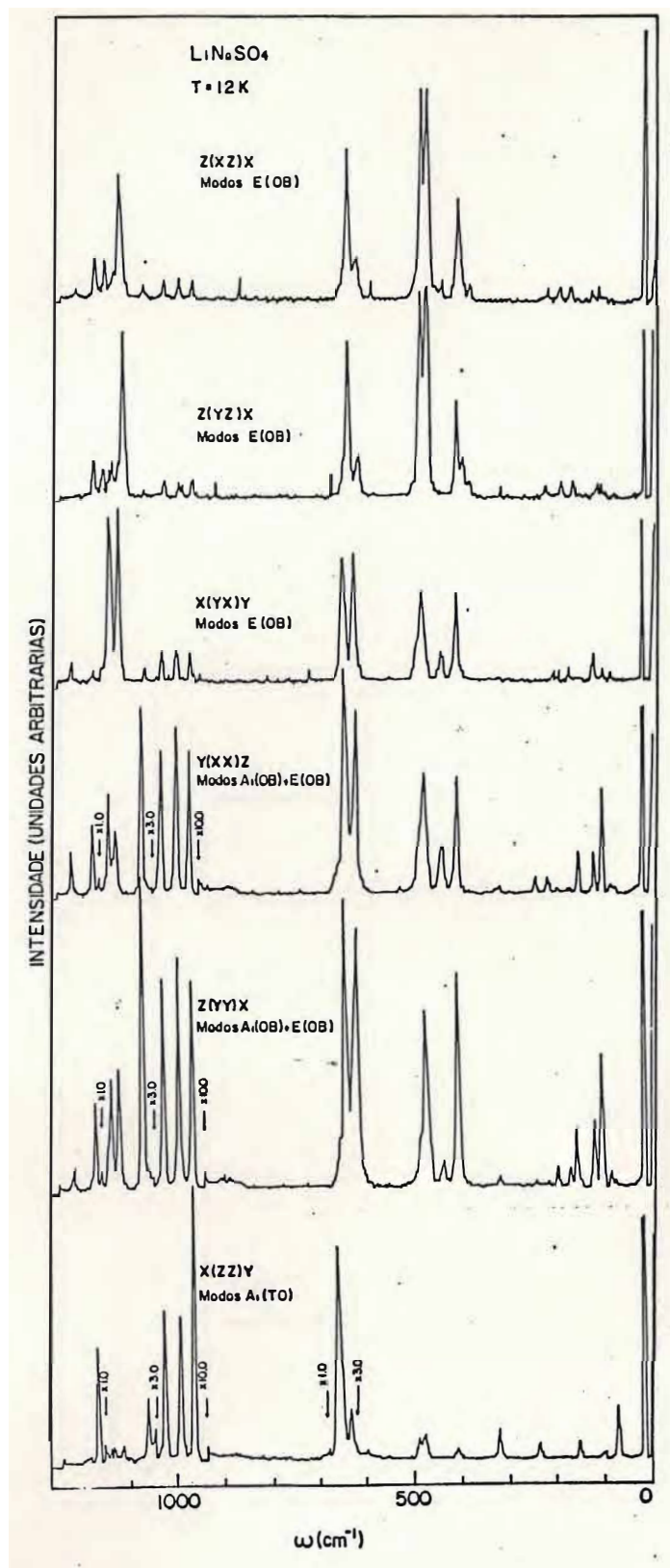


Figura V.3.1 - Espectros Raman do LNS nas polarizações ZZ, XX, YY, YX, YZ e XZ na temperatura de 12K.

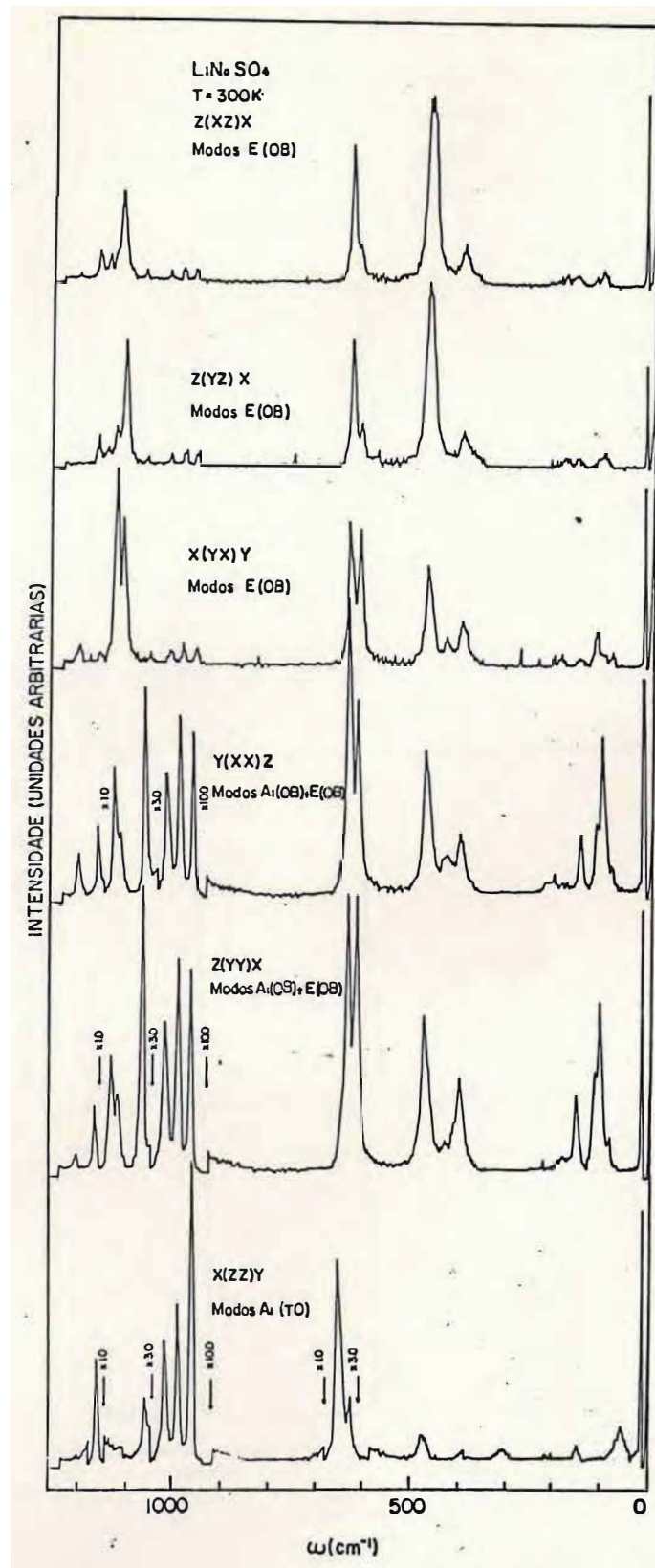


Figura V.3.2 Espectros Raman do LNS nas polarizações YY, YX, YZ e XZ na temperatura de 300K.

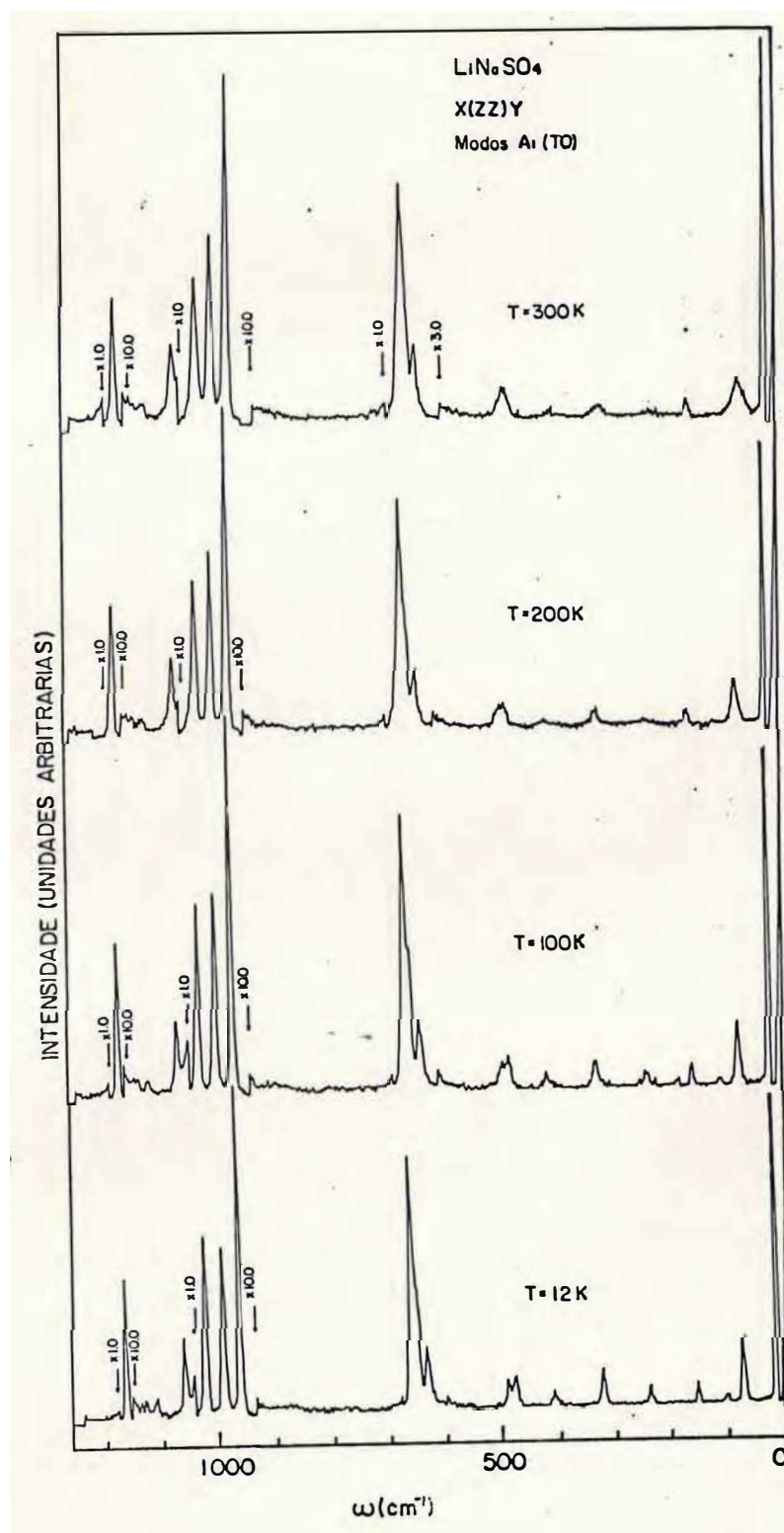


Figura V.3.3 - Espectros Raman do LNS na polarização ZZ em diferentes temperaturas.

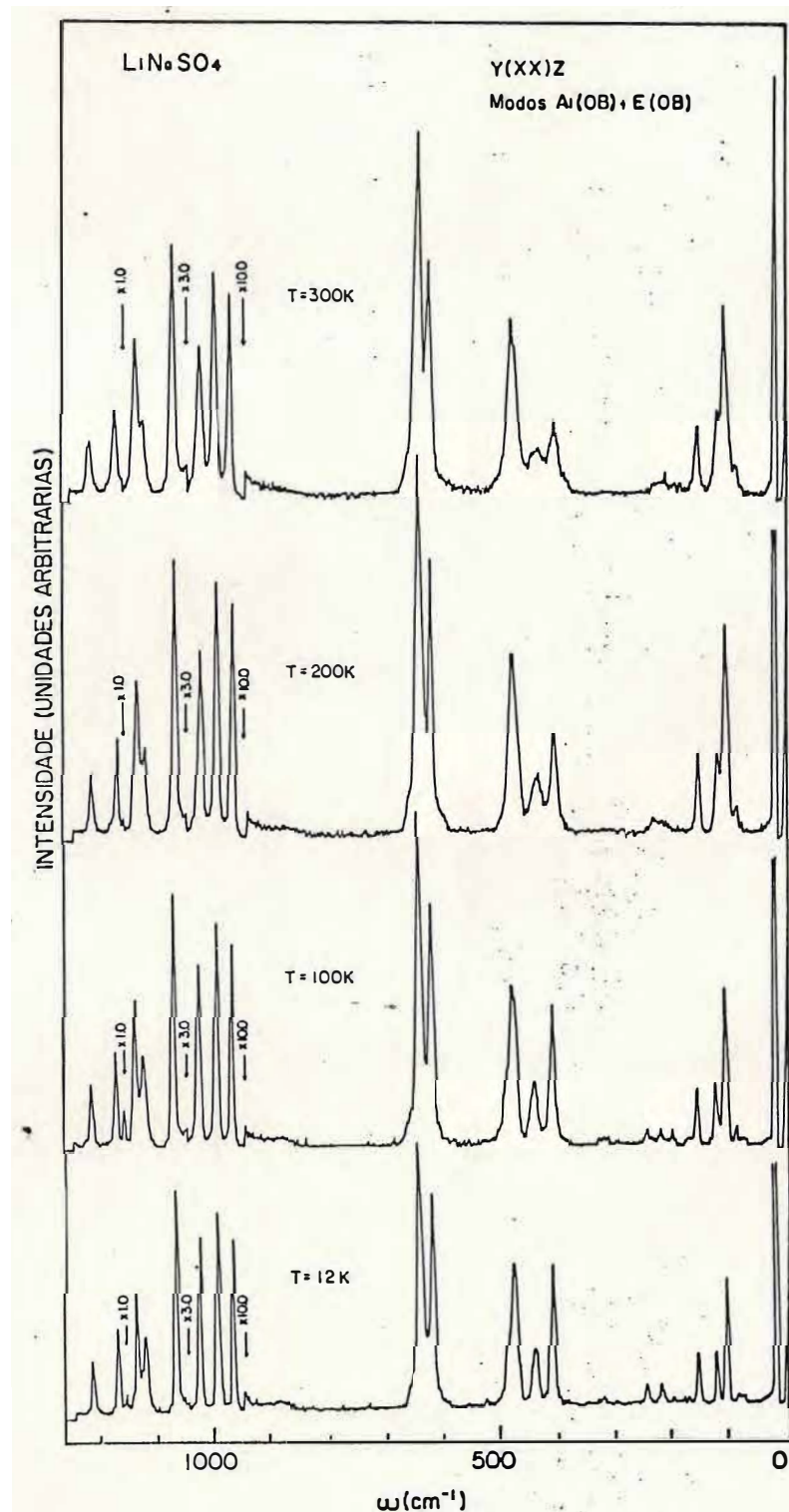


Figura V.3.4 - Espectros Raman do LNS na polarização XX em diferentes temperaturas.

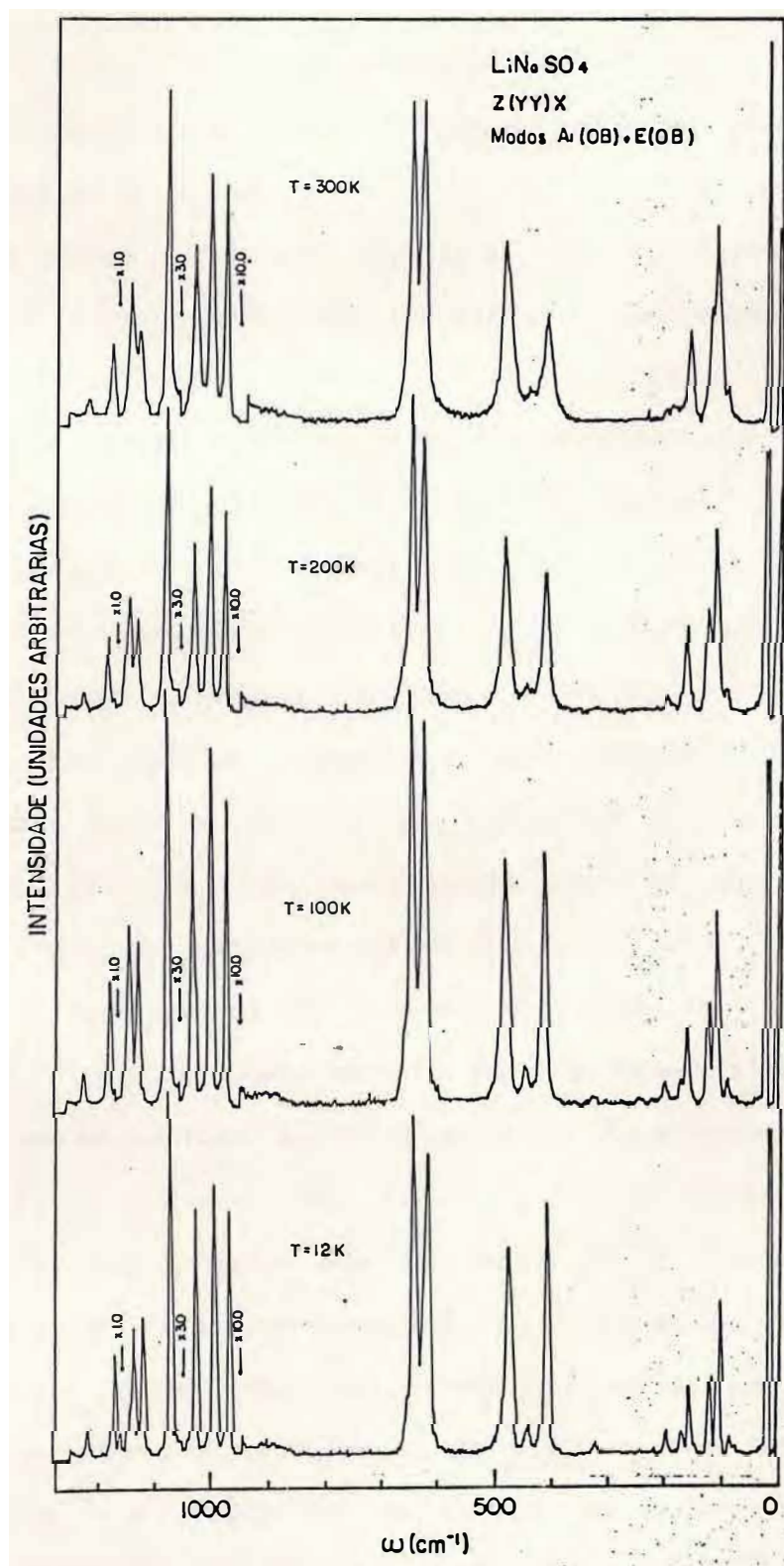


Figura V.3.5 - Espectros Raman do LNS na polarização YY em diferentes temperaturas.

todos pertencentes a representação  $A_1(TO)$ . Assim nesta representação observamos todos os modos internos previstos pela teoria de grupo para o LNS.

Dos onze modos externos previstos para a representação  $A_1$  nos observamos cinco modos pertencentes a representação  $A_1(TO)$  com frequências de  $74\text{cm}^{-1}$ ,  $103\text{cm}^{-1}$ ,  $154\text{cm}^{-1}$ ,  $324\text{cm}^{-1}$  e  $411\text{cm}^{-1}$ , e observamos seis modos pertencentes à representação  $A_1(OB)$  com frequências de  $102\text{cm}^{-1}$ ,  $124\text{cm}^{-1}$ ,  $174\text{cm}^{-1}$ ,  $221\text{cm}^{-1}$  e  $443\text{cm}^{-1}$ . Os modos de vibração com frequência de  $411\text{cm}^{-1}$  e  $443\text{cm}^{-1}$ , correspondem as vibrações tipo Li-O, observados em outros cristais tais como  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ ,  $\text{LiCsSO}_4$  e  $\text{KLiSO}_4$ , (14 a 16). Os modos com frequências menores que  $390\text{cm}^{-1}$ , representam translações dos íons de  $\text{SO}_4^{2-}$  e Na, rotações dos íons de  $\text{SO}_4^{2-}$  e modos do tipo Li-O. Os resultados desta análise são mostrados tabela V.3.1 para uma temperatura de 12K.

A análise dos espectros das polarizações XY, XZ e YZ em diversas geometrias de espalhamento para a temperatura de 12K e 300K, todas pertencentes a representação E e apresentadas nas figuras V.3.1, V.3.2, V.3.6, V.3.7 e V.3.8, mostram que nos identificamos vinte e sete dos quarenta e um modos normais de vibração pertencentes à representação E e ativos no Raman.

Dos dezoito modos internos, permitidos pela teoria de grupo, nos observamos três dos seis modos do tipo  $\nu_2$  com frequências de  $479\text{cm}^{-1}$ ,  $483\text{cm}^{-1}$  e  $492\text{cm}^{-1}$ , seis dos seis do tipo  $\nu_3$  com frequências  $1074\text{cm}^{-1}$ ,  $1119\text{cm}^{-1}$ ,  $1126\text{cm}^{-1}$ ,  $1132\text{cm}^{-1}$ ,  $1158\text{cm}^{-1}$  e  $1220\text{cm}^{-1}$ , e somente três dos seis modos do tipo  $\nu_4$  com frequências de  $622\text{cm}^{-1}$ ,  $625\text{cm}^{-1}$  e  $646\text{cm}^{-1}$ .

TABELA V.3.1

Os valores das frequências dos modos de cada polarização para as geometrias permitidas do LNS para a temperatura de 12K!

X(ZZ)Y A <sub>1</sub> (TO)	Y(XX)Z A <sub>1</sub> (OB)+E(OB)		X(YY)Z A <sub>1</sub> (OB)+E(OB)		Classificação
74	74	86	74	86	Transl. do SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ou Na <sup>+1</sup>  Rot. do SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
103	108	109		109	
	124		124		
154	174		174		
	221	198	221	198	
	246		246		
324	323		323		Li-O
411	413	413	413	413	
	443	443			
		483		483	v <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )
		493		493	
635		622		622	v <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )
656	654	646		646	
664	663		663		
971	971		971		v <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> )
1000	1000		1000		
1031	1031		1031		
1069		1126		1126	v <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )
1142	1142		1142		
		1158			
1176	1176		1176		
		1220		1220	

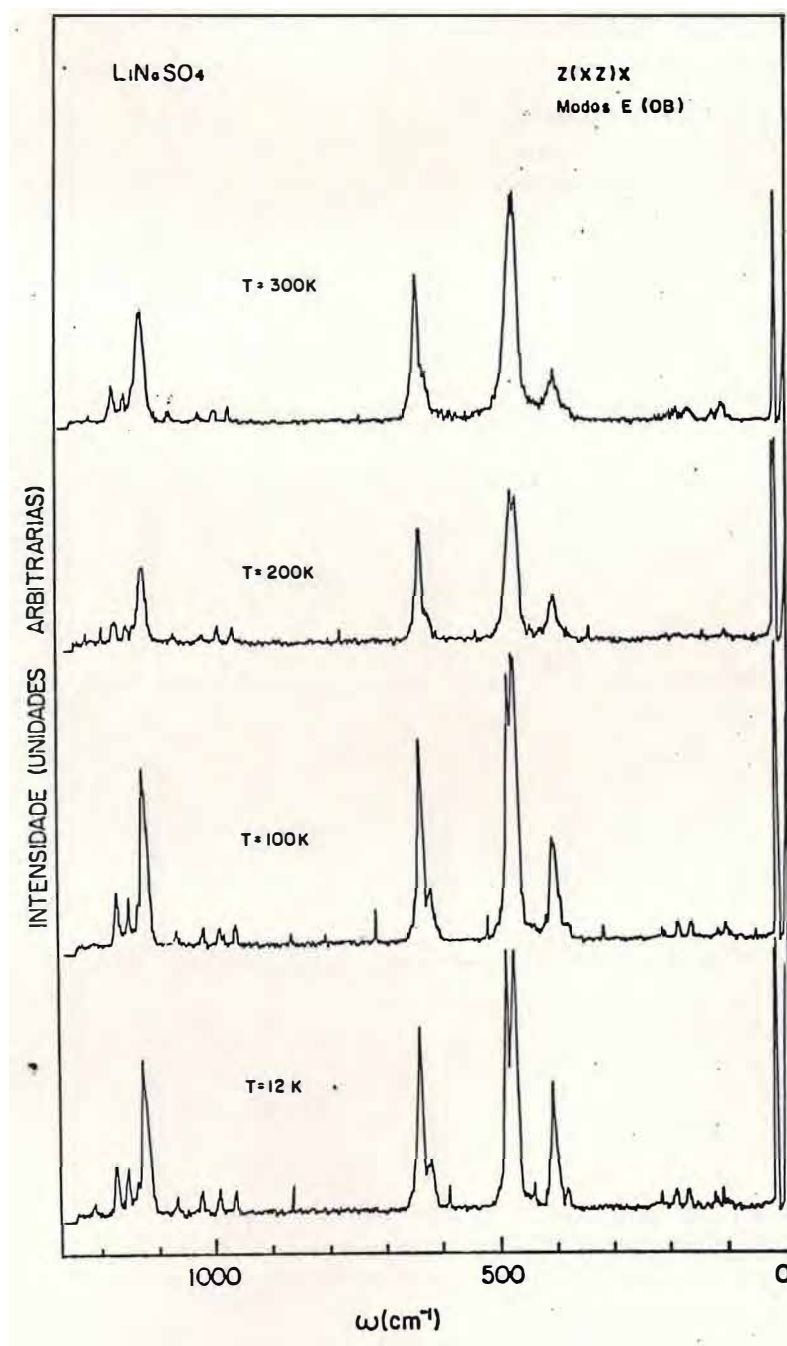


Figura V.3.6 - Espectros Raman do LNS na polarização XZ em diferentes temperaturas.

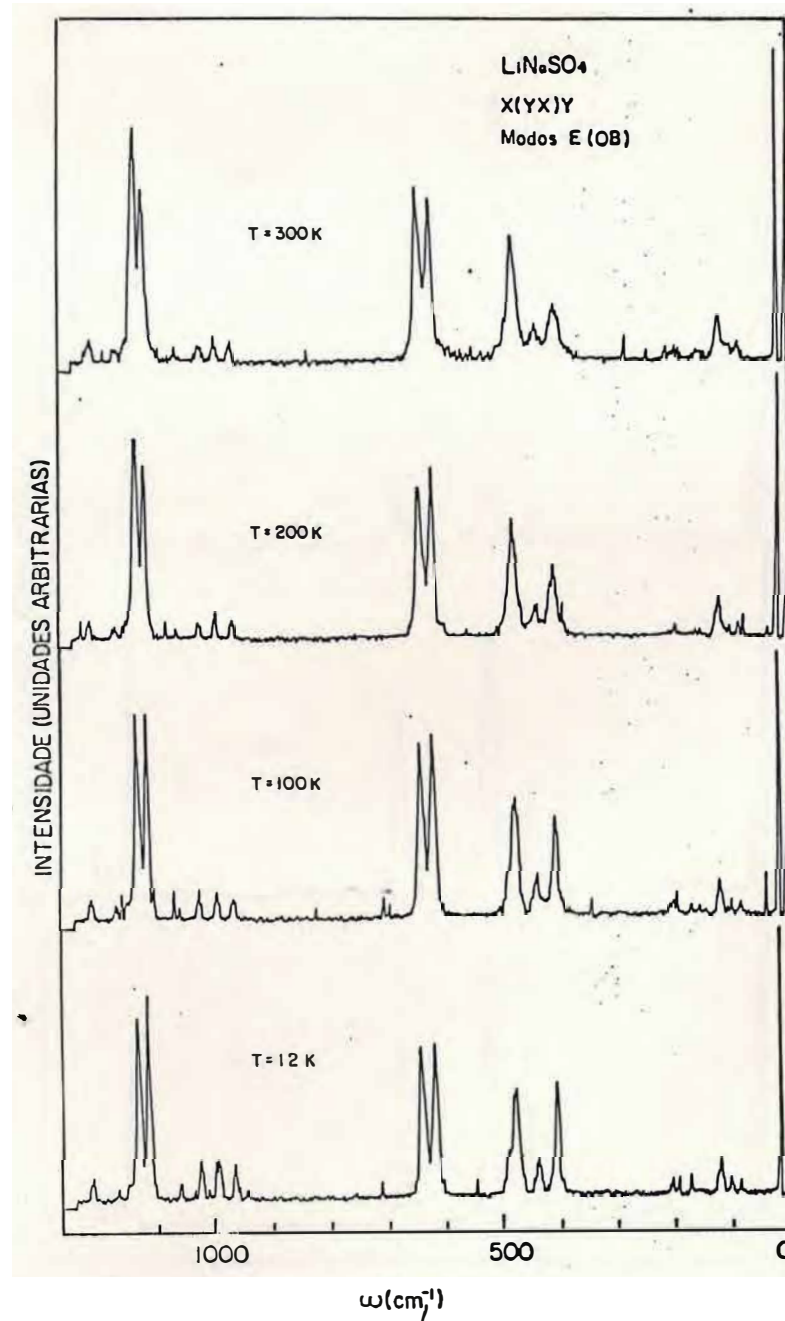


Figura V.3.7 - Espectros Raman do LNS na polarização YX em diferentes temperaturas.

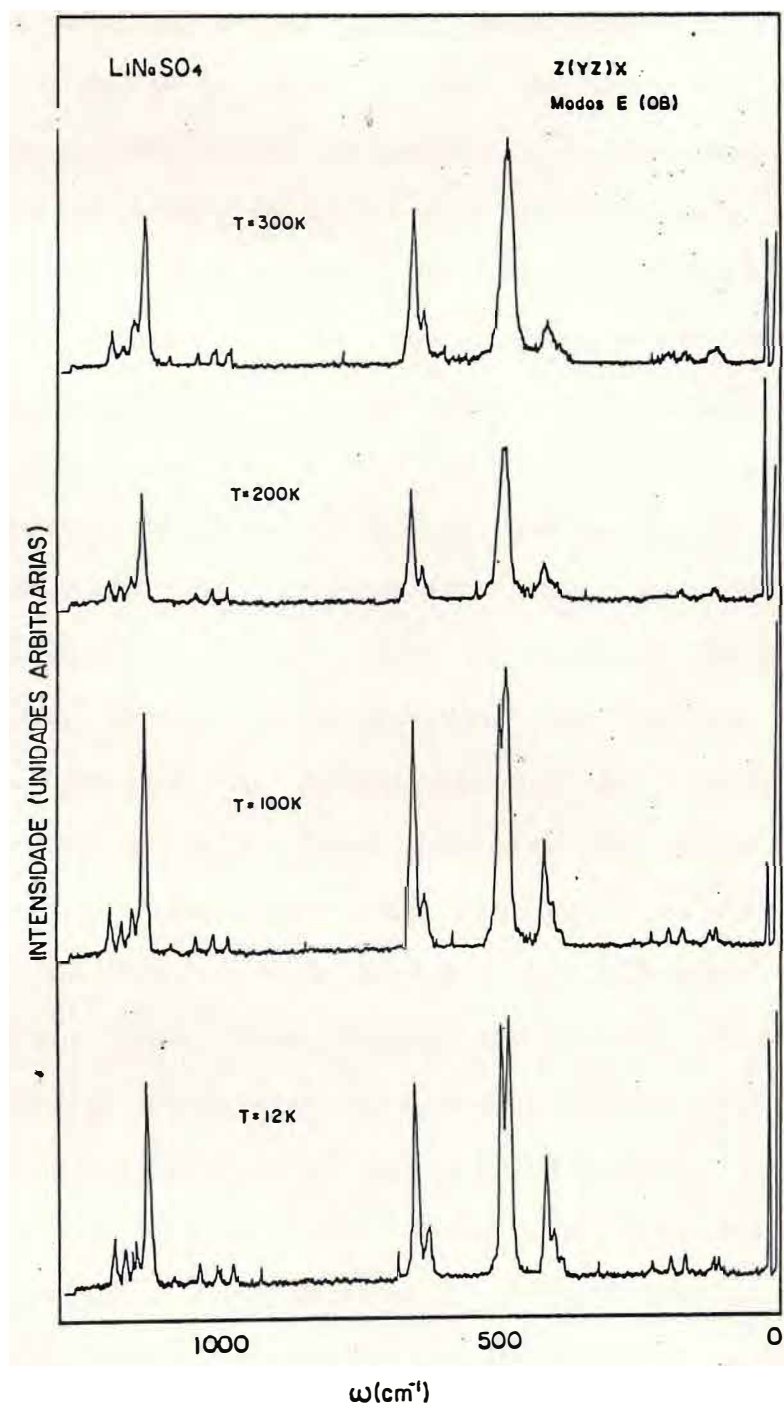


Figura V.3.8 - Espectros Raman do LNS na polarização YZ em diferentes temperaturas.

Como os modos do tipo  $\nu_2$  dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$  livre pertencem à representação E do grupo Td, os seis modos do tipo  $\nu_2$  previstos pela teoria de grupo para o LNS, correspondem a dois modos do tipo  $\nu_2$  para cada sítio de simetria  $C_3(2)$ . Como no LNS existem três sítios de simetria  $C_3(2)$  não equivalentes, os dois modos do tipo  $\nu_2$  dos dois íons de  $\text{SO}_4^{-2}$  em cada sítio  $C_3(2)$  são degenerados em energia, de tal forma que o número de modos do tipo  $\nu_2$  observados correspondem a um modo do tipo  $\nu_2$  para cada sítio  $C_3(2)$  não equivalentes.

Os modos do tipo  $\nu_3$  e  $\nu_4$  pertencem à representação  $F_2$  (tridimensional) do grupo Td, que se desdobra em duas representações  $A_1$  e E para cada sítio  $C_3(2)$  do grupo pontual  $C_{3v}$  para o LNS. Assim a degenerescência destes modos pode ser levantada, devido ao desdobramento da representação  $F_2$  nas representações  $A_1$  e E, como mostrado na carta de correlação e observado nos espectros Raman das polarizações XY, XZ, e YZ, mostrados nas figuras V.3.6, V.3.7 e V.3.8 para os modos do tipo  $\nu_3$ . Assim nós observamos somente doze modos internos dos dezoito modos internos previstos pela teoria de grupo para o LNS. Dos vinte e três modos externos previstos, nós observamos quinze modos externos, sendo três modos com frequências de  $401\text{cm}^{-1}$ ,  $413\text{cm}^{-1}$  e  $440\text{cm}^{-1}$  correspondendo a vibrações do tipo Li-O (14 a 16). Os doze modos restantes com frequências menores que  $390\text{cm}^{-1}$  representam translações dos íons de  $\text{SO}_4$  e Na, e rotações dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$  e modos do tipo LI-O. Estes modos externos observados pertencentes a representação E têm frequências de  $84\text{cm}^{-1}$ ,  $100\text{cm}^{-1}$ ,  $109\text{cm}^{-1}$ ,  $119\text{cm}^{-1}$ ,  $154\text{cm}^{-1}$ ,  $168\text{cm}^{-1}$ ,  $192\text{cm}^{-1}$ ,  $198\text{cm}^{-1}$ ,

203 $\text{cm}^{-1}$ , 223 $\text{cm}^{-1}$ , 323 $\text{cm}^{-1}$ , 386 $\text{cm}^{-1}$ , sendo que o modo de 223 $\text{cm}^{-1}$  é observado nas polarizações Y(XY)Z e X(ZY)Z com intensidade muito pequena; o mesmo acontece com o modo de frequência de 192 $\text{cm}^{-1}$  presente nas polarizações X(ZX)Y, X(ZX)Z e Y(ZX)Z. Os resultados desta análise são mostrados na tabela V.3.2 para uma temperatura de 12K.

Na tabela V.3.3 nos comparamos os nossos resultados da identificação e classificação dos modos normais de vibração ativos no Raman a uma temperatura de 12K para o LNS, com os resultados obtidos por Teeters and Frech (8). Nesta tabela as representações em asterisco são os dados reportados por estes autores. Em princípio, nossos resultados têm boa concordância com os resultados de Teeters and Frech (8). Dos vinte modos de vibração ativos no Raman para a representação  $A_1$ , estes autores identificaram somente dezesseis modos, enquanto nos identificamos todos os vinte modos permitidos pela teoria de grupo para o LNS. Tanto Teeters e Frech como nós, fomos capazes de identificar todos os modos internos de vibração dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  do tipo  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  permitidos para esta representação. Dos modos externos de vibração, estes autores identificaram somente sete modos, com apenas um do tipo Li-O com frequência de 404 $\text{cm}^{-1}$ .

Dos quarenta e um modos de vibração ativos ao Raman pertencente a representação E para o LNS, Teeters and Frech identificaram dezoito modos enquanto fomos capazes de identificar para esta representação, vinte e sete modos normais de vibração. Teeters and Frech identificaram somente dois modos do tipo  $\nu_2$  e nos identificamos três destes; dos seis modos do

TABELA V.3.2

Os valores das frequências dos modos de cada polarização para as geometrias permitidas do LNS para a temperatura de 12K.

Modos - E(TO)+E(LO)

Y(XY)Z	X(YX)Z	X(YX)Y	Y(ZY)Z	X(ZY)Z	X(YZ)Y	Y(ZX)Z	X(ZX)Z	X(ZX)Y	Classificação
109	84 100	84 100	84	100 109	100			71 100 109	Transl do $SO_4^{2-}$ ou $Na^+$
119	119 154 168	119 168	119	119 168		168 192	192	168 192 203	
223	198	198 202	198	198 223					Rot. do $SO_4^{2-}$
386	322			386	386	386	386	386	Li-O
401	401		401	401	401			401	
413	413	413 440	413	413	413 440	413	413	413	
479	479			479	479	479	479	479	$\nu_2(SO_4)$
493	483 493	483 493	483 493	493	493	493	493	493	
622	622	622	622	622	622				$\nu_4(SO_4)$
646	646	646	646	646	646	625 646	625 646	625 646	
1074	1074		1073	1120	1119		1074	1119	$\nu_3(SO_4)$
1126	1126	1126	1126			1125 1132	1132		
1160	1161		1156	1159	1154	1158	1158	1158	
		1221							

TABELA V.3.3

Os valores as frequências dos modos normais de vibração do LNS a 12k, para cada representação irredutível do grupo  $C_{3v}$ .

Modos $A_1$	Modos $A_1^*$	Modos E	Modos $E^*$	Classificação
74	63	84	87	Transl. do $SO_4^{-2}$ ou $Na^{+1}$ Rot do $SO_4^{-2}$
103		100	100	
108	109	109	108	
124		119	119	
154	155	154	156	
174	182	168	167	
221	223	192	196	
246		198		
		203		
		233		
324	314	322		Li-O
		386		
411	401	401	401	Li-O
		413		
443		440	440	
		479	476	$\nu_2(SO_4)$
		483	483	
		492		
635	635	622		$\nu_4(SO_4)$
656	653	625	625	
664	662	646	645	
971	972			$\nu_1(SO_4)$
1000	998			
1031	1026			
1069	1066	1074	1075	$\nu_3(SO_4)$
		1119	1120	
		1126	1125	
1142	1146	1132	1138	
1176	1173	1158	1153	
		1220	1220	

\* Valores obtidos por Teeters et al.

tipo  $\nu_3$ , eles identificaram cinco e nós identificamos os seis modos. Teeters and Frech não conseguiram observar um modo do tipo  $\nu_3$  com frequência  $1220\text{cm}^{-1}$ . Este modo é observado nos sulfatos de  $\text{LiKSO}_4$ ,  $\text{LiCsSO}_4$  e  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  (16 a 18). Este modo no caso do  $\text{LiKSO}_4$ , é responsável pela transição experimentada por este material a temperatura de 204K, e sua existência logo após a transição indica que a estrutura do  $\text{LiKSO}_4$  deve pertencer ao grupo pontual  $C_{3v}$  e não ao  $C_{6v}$  como proposta por estudo de Raios-X (19). Dos modos do tipo  $\nu_4$ , estes observaram dois e nós observamos três modos. Estes autores identificaram dois modos do tipo Li-O com frequências de  $406\text{cm}^{-1}$  e  $440\text{cm}^{-1}$ , enquanto nós observamos três modos com frequências de  $401\text{cm}^{-1}$ ,  $413\text{cm}^{-1}$  e  $440\text{cm}^{-1}$ . Na região de translação dos íons  $\text{SO}_4$  e Na, e rotações do íon  $\text{SO}_4^{-2}$  e modo do tipo Li-O, nós observamos somente sete modos. Assim na região dos modos externos, Teeters and Frech identificaram nove modos enquanto nós identificamos quinze modos dos vinte e três modos normais de vibração ativos ao Raman.

Um fato notável é que o LNS como os demais cristais da família, tais como KLS, LAS, LCS (16 a 18) não apresentam nenhum modo normal de vibração ativo ao Raman no intervalo de frequência entre  $700\text{cm}^{-1}$  e  $970\text{cm}^{-1}$ , e os espectros, quanto a intensidade, se comportam também semelhantes ao daqueles materiais onde os modos do tipo  $\nu_1$  dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$  são bastante intensos, ou seja, cerca de trinta vezes mais intensos que qualquer outro modo. Por outro lado observamos um comportamento anômalo no que diz respeito à instabilidade apresentada por aqueles materiais. Sombra et al e Oliveira et al (17,20) reportam a existência de três transições de fase no KLS, Martins et al (18) reportam a existência de três transições de fase no LAS e J.R.Pereira

(16), reporta a existência de uma única transição de fase para o LCS no intervalo de temperatura entre 300K e 15K.

O LNS não exibe nenhuma transição de fase neste intervalo, e nos podemos esperar que os íons de  $\text{SO}_4^{-2}$  não possam girar anormalmente em torno do eixo de maior simetria, como ocorre nestes materiais, provocando instabilidade na rede e conseqüentemente transições de fase. Nestes três materiais estudados, todos experimentam uma transição de fase provocada por mudanças das posições dos oxigênios no plano da base do tetraedro dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$  em conseqüência das rotações anômalas dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$  em torno do eixo de maior simetria.

A classificação dos modos translacionais, libracionais externos e do tipo Li-O com frequências menores que  $400\text{cm}^{-1}$ , devem ser mistura de modos externos dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$  e modos translacionais do Na e modos do tipo Li-O, visto que os íons de Na e Li se encontram em sítios de simetria  $C_1$ , que certamente contribuíram em todos os modos nesta região (21). Já os modos de frequência maiores que  $400\text{cm}^{-1}$ , certamente são modos do tipo Li-O, reportados por Teeters and Frech, Chaplot et al e Acharya and Narayana (8,14,15).

## Espalhamento Raman o LNSH

Realizamos medidas de espalhamento Raman polarizado em função da geometria de espalhamento e em função da temperatura no LNSH no intervalo de 300K a 12K, no sentido crescente e decrescente da temperatura, em intervalos de dez graus entre medidas. A análise destes resultados mostrou que o LNSH não experimenta nenhuma transição de fase neste intervalo, visto que somente mudanças quantitativas ocorreram nos espectros obedecendo aos efeitos normais de variação de temperatura.

Os resultados das medidas dos espectros Raman polarizados para as polarizações ZZ, XX e YY a uma temperatura de 12K e 300K são mostrados nas figuras V.3.9, V.3.10, V.3.11, V.3.12, V.3.13, V.3.17, V.3.18, V.3.19, V.3.20 e V.3.21. A análise dos espectros pertencentes a representação  $A_1$  do LNSH revelam que dos noventa e cinco modos normais de vibração ativos ao Raman, previstos pela teoria de grupo para esta representação, nós fomos capazes de identificar trinta e três modos normais de vibração, com a seguinte distribuição. Dos trinta e seis modos internos previstos pela teoria de grupo para a representação  $A_1$ , nós identificamos doze modos, sendo oito modos internos dos íons  $SO_4^{2-}$  e quatro modos das moléculas de  $H_2O$ , um total de doze modos internos.

Para os íons de  $SO_4^{2-}$  os valores das frequências e os tipos de modos são:  $\nu_1 = 974\text{cm}^{-1}$  e  $1000\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_3 = 1121\text{cm}^{-1}$ ,  $1200\text{cm}^{-1}$  e  $1223\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_4 = 606\text{cm}^{-1}$ ,  $619\text{cm}^{-1}$  e  $681\text{cm}^{-1}$ . Para as moléculas de  $H_2O$ , os valores das frequências e os tipos de modos são:  $\nu_1 = 3232\text{cm}^{-1}$  e  $3330\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_3 = 3360\text{cm}^{-1}$  e  $3410\text{cm}^{-1}$ . Não observamos nenhum modo do tipo "bending"

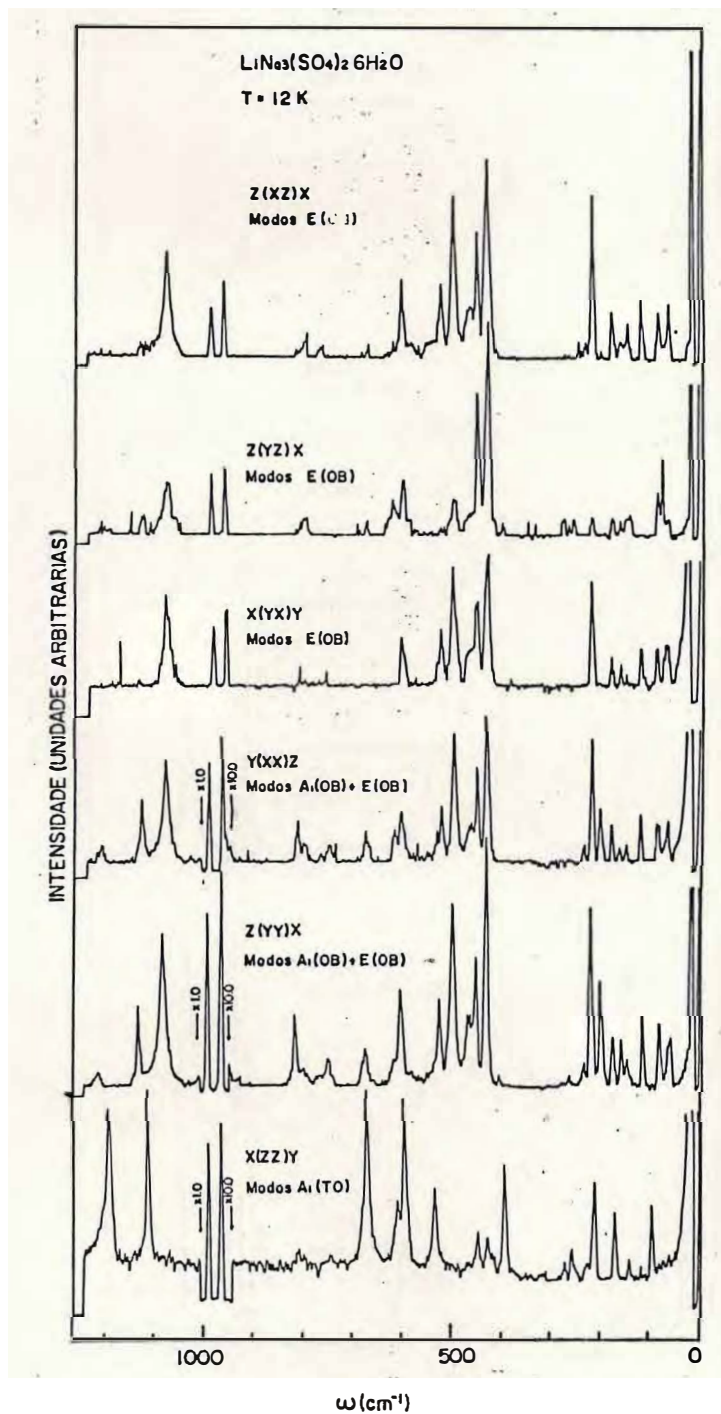


Figura V.3.9 - Espectros Raman do LNSH nas polarizações ZZ, YY, YX, YZ e XZ na temperatura de 12K.

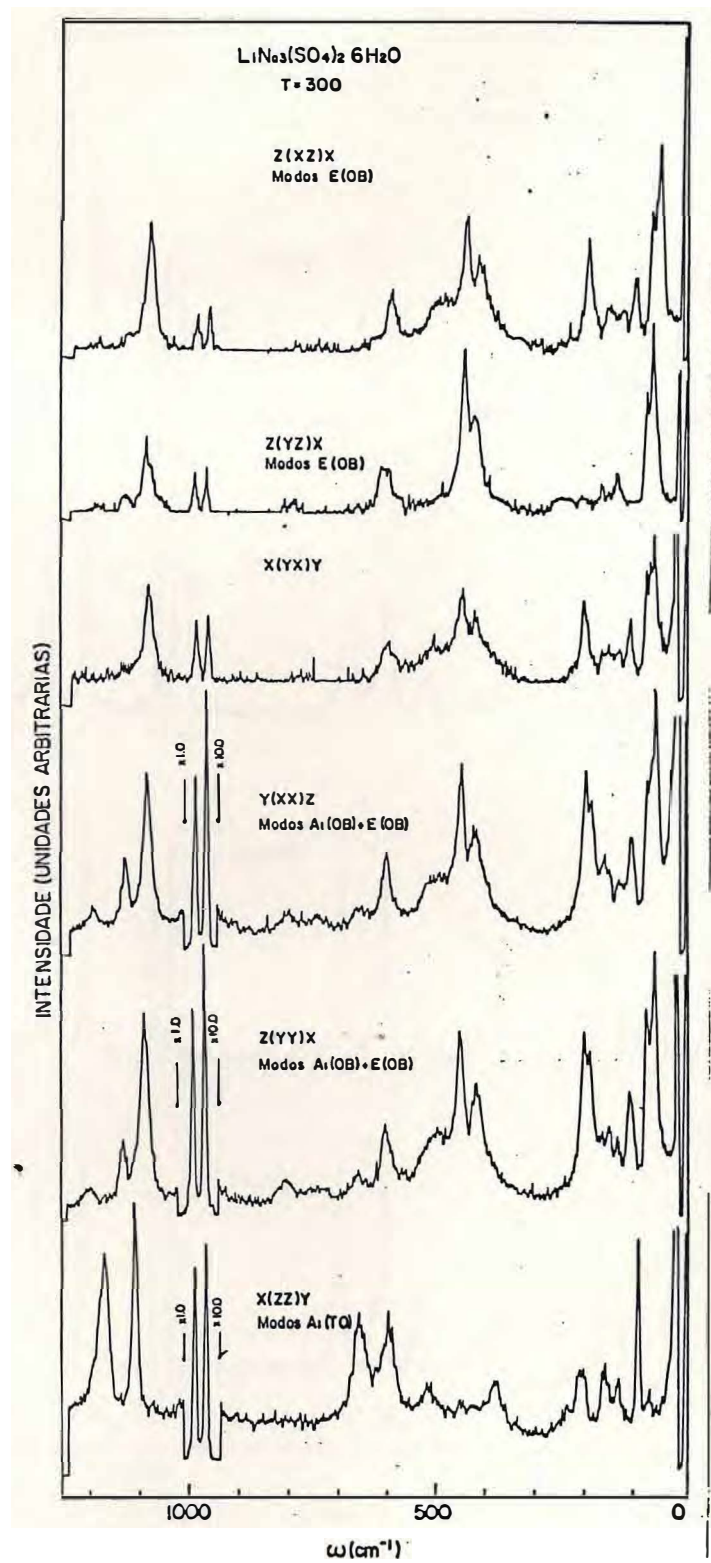


Figura V.3.10 - Espectros Raman do LNSH nas polarizações YX, YZ e XZ na temperatura de 300K.

YY,

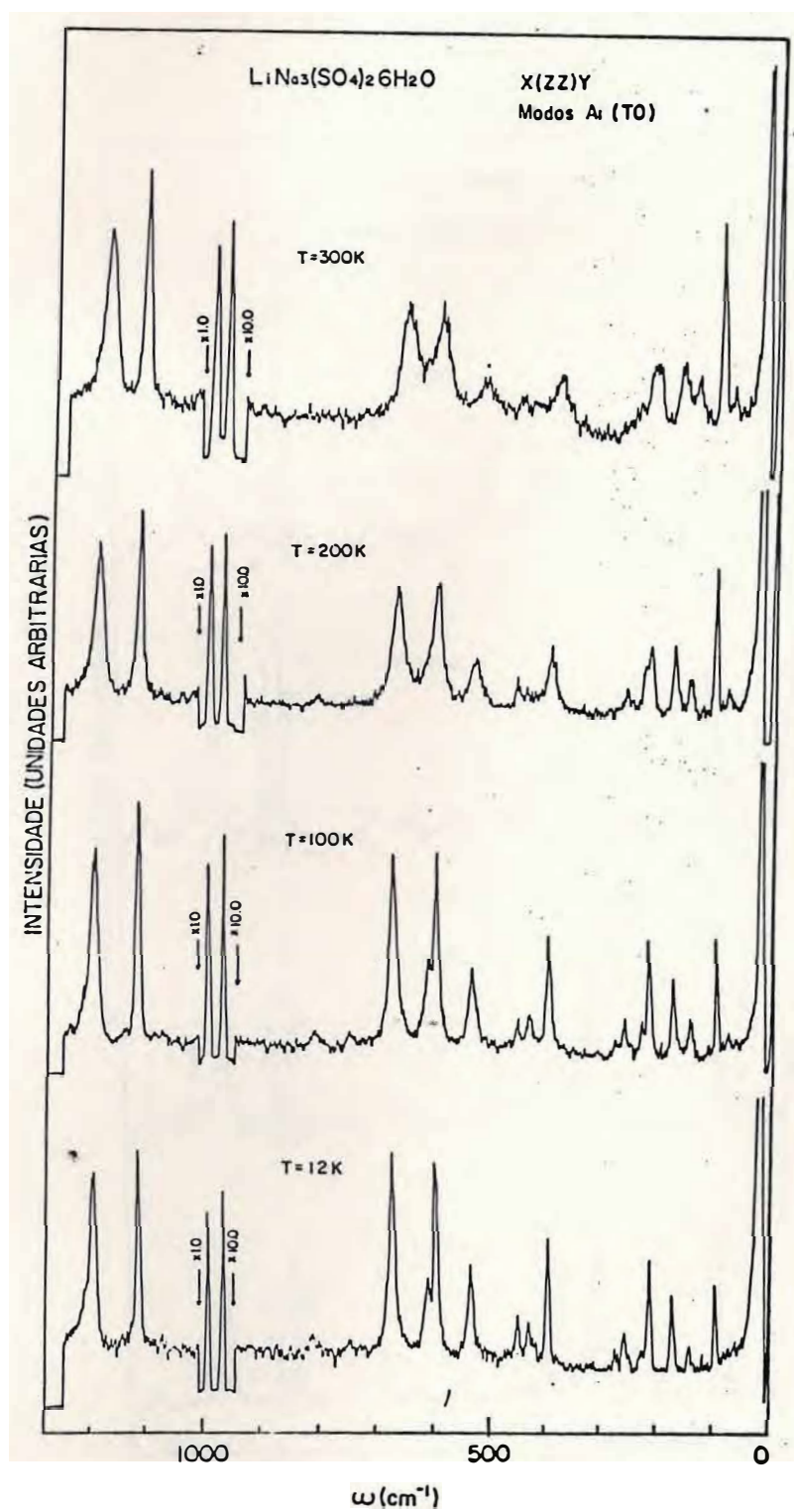


Figura V.3.11 - Espectros Raman do LNSH na polarização ZZ em diferentes temperaturas.

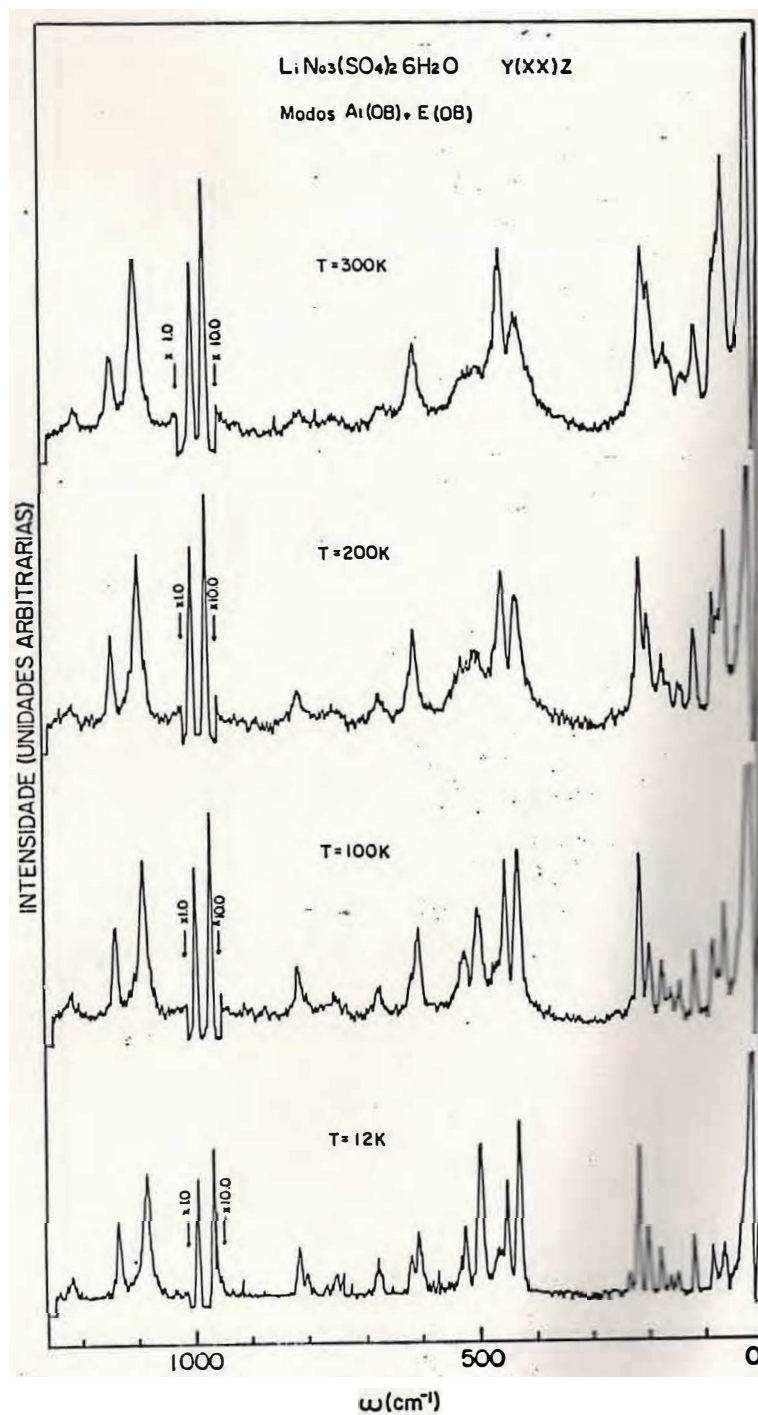


Figura V.3.12 - Espectros Raman LNSH na polarização em diferentes temperaturas.

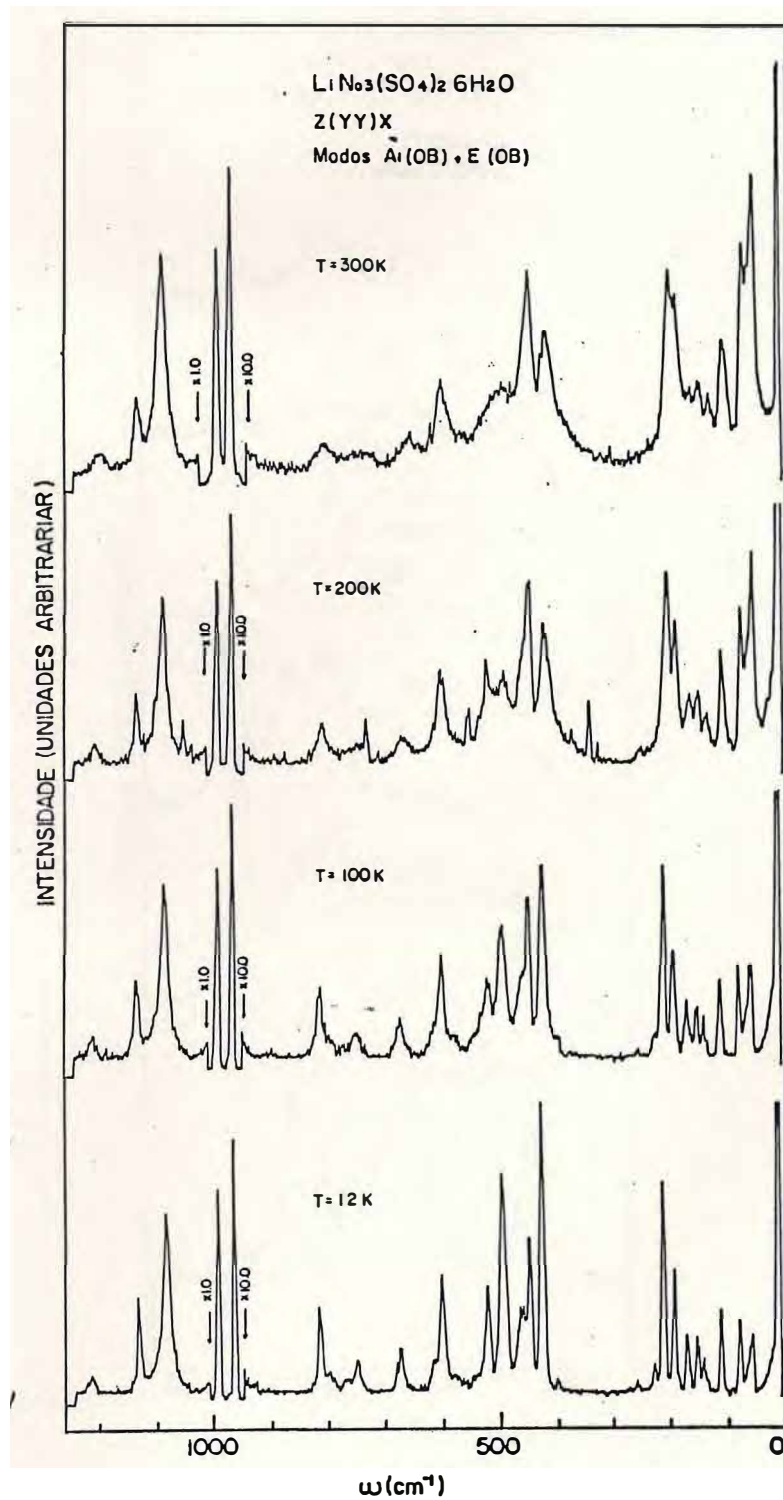


Figura V.3.13 - Espectros Raman do LNSH na polarização YY em diferentes temperaturas.

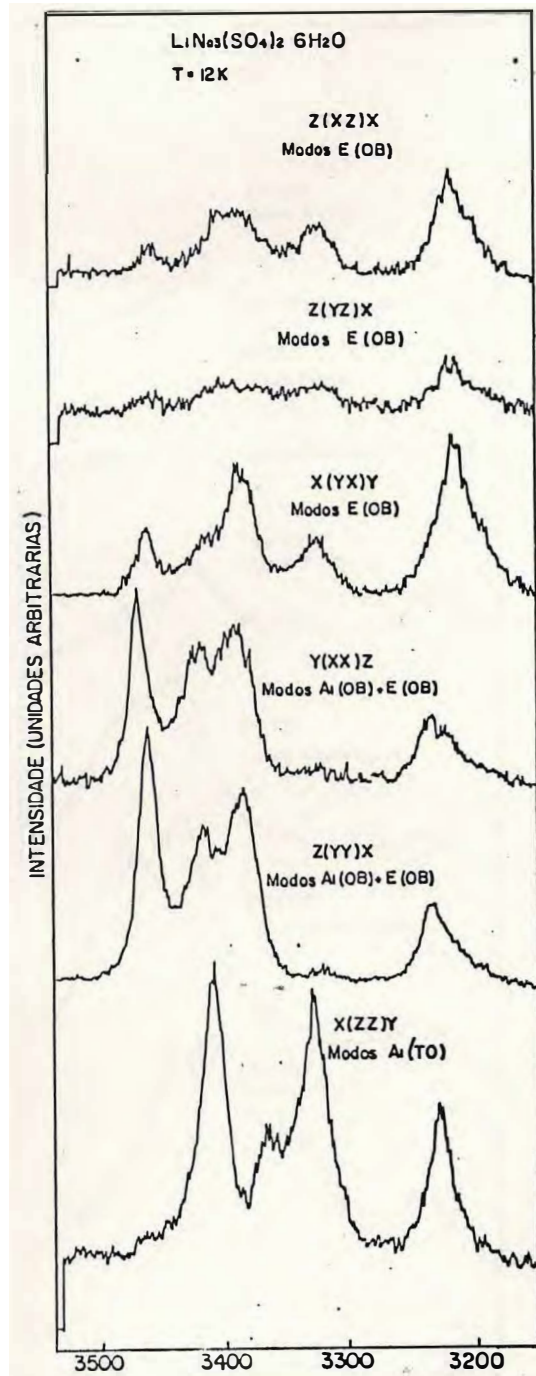


Figura V.3.17 - Espectros Raman do LNSH na região da água, nas polarizações ZZ, XX, YY, YX, YZ e XZ na temperatura de 12K.

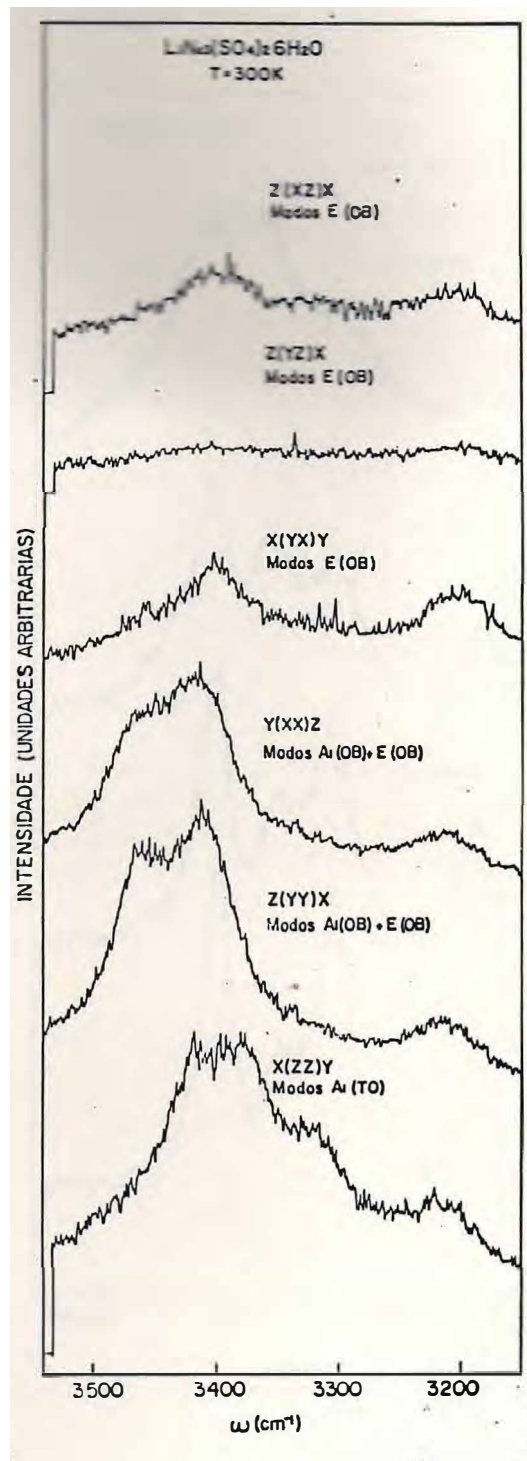


Figura V.3.18 - Espectros Raman do LNSH na região da água, nas polarizações ZZ, XX, YY, YZ e XZ na temperatura de 300K.

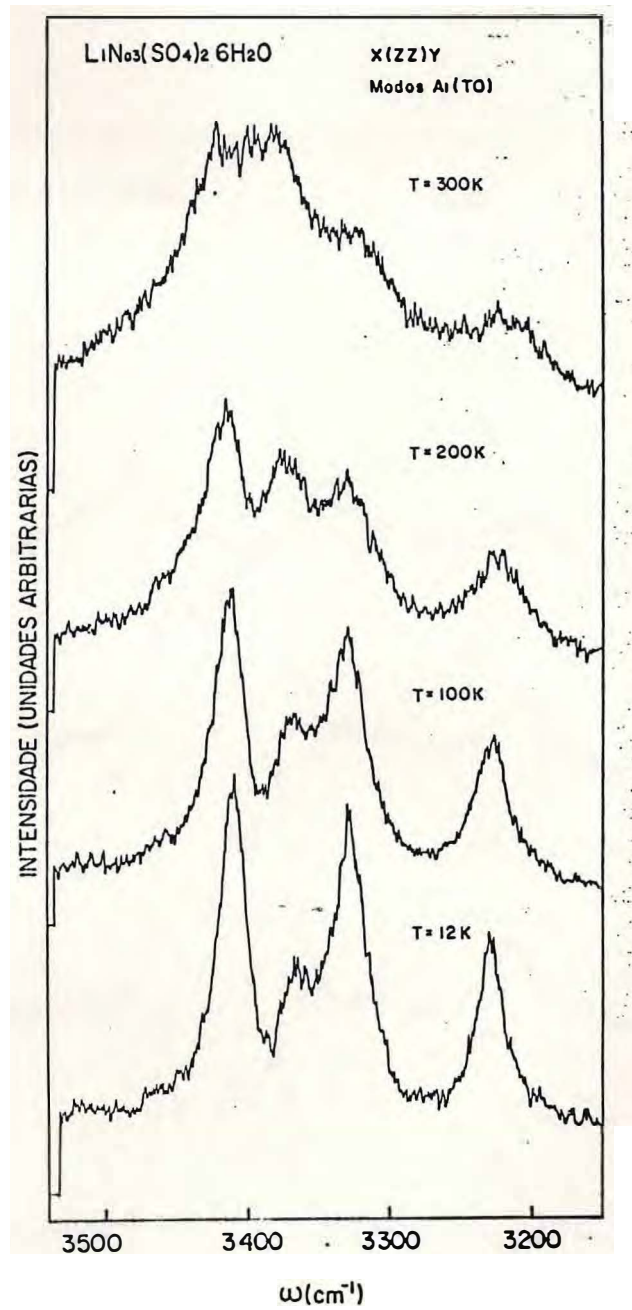


Figura V.3.19 - Espectros Raman do LNSH na região da água, na polarização ZZ em diferentes temperaturas.

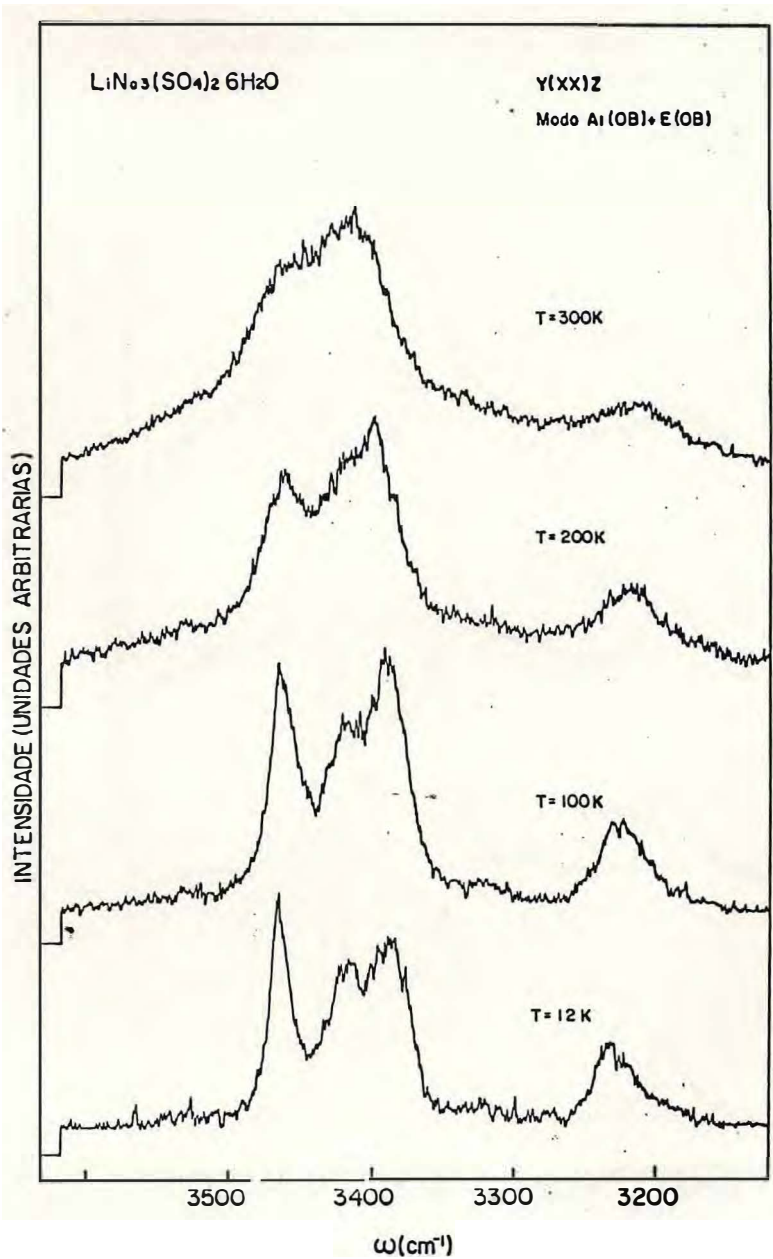


Figura V.3.20 - Espectros Raman do LNSH na região da água, na polarização XX em diferentes temperaturas.

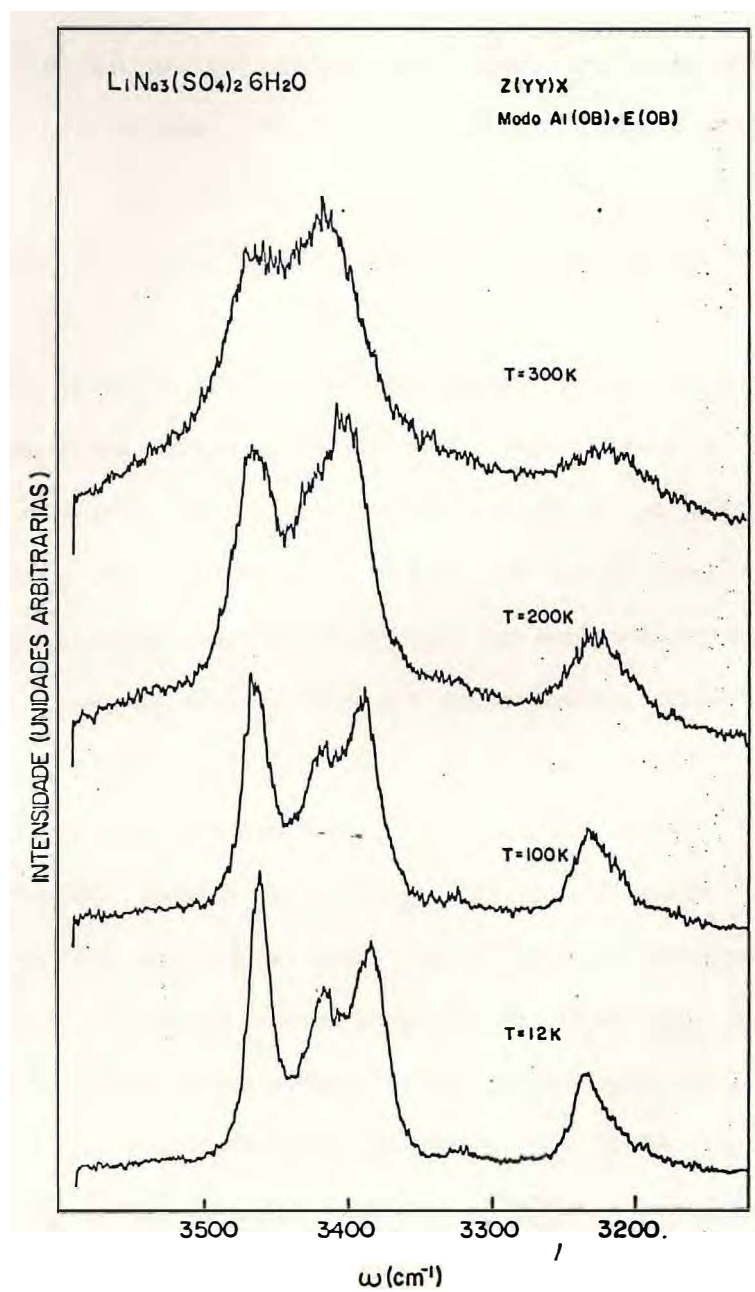


Figura V.3.21 - Espectros Raman do LNSH na região da água, na polarização YY em diferentes temperaturas.

das moléculas de  $H_2O$  que deveriam acontecer por volta de  $1600\text{cm}^{-1}$ . Embora a carta de correlação para os íons livre  $SO_4^{2-}$  tenha previsto três modos do tipo  $\nu_2$  para cada sítio de simetria  $C_3(2)$  equivalentes, nós só poderíamos observar um dos conjuntos de três sítios  $C_3(2)$  equivalentes. Como existem dois conjuntos de sítios não equivalentes, cada um destes com três sítios de simetria  $C_3(2)$  equivalentes, nós só poderíamos observar dois modos distintos do tipo

Argumento semelhante pode ser usado para os modos do tipo  $\nu_1$  e  $\nu_3$  observados para as moléculas de  $H_2O$ . As trinta e seis moléculas de  $H_2O$  na célula unitária se distribuem em dois conjuntos de sítios de simetria  $C_1(6)$  não equivalentes, cada conjunto com três sítios  $C_1(6)$  equivalentes. Como cada conjunto de sítio equivalente contribui com os mesmos modos do tipo  $\nu_1$  e  $\nu_3$ , nós só poderíamos observar dois modos do tipo  $\nu_1$  e dois do tipo  $\nu_3$ .

Para o caso dos modos do tipo  $\nu_2$  "bending" nós só poderíamos observar dois modos deste tipo  $\nu_2$ , um para cada conjunto de três sítios do tipo  $C_1(6)$  equivalentes. Esta degenerescência reduz bastante o número de modos internos observados. No caso dos modos do tipo  $\nu_3$  e  $\nu_4$  dos íons  $SO_4^{2-}$ , nós observamos três modos de cada um do tipo  $\nu_3$  e

Isto se deve ao fato de que os modos do tipo  $\nu_3$  e  $\nu_4$  pertencem a representação  $A_1$  do grupo pontual  $T_d$ , que se desdobra nas representações  $A_1$  e  $E$  do grupo  $C_3(2)$  levantando portanto a degenerescência. Para os modos externos, a teoria de grupo prevê cinquenta e nove modos, sendo trinta e cinco translacionais e vinte e quatro rotacionais para a representação  $A_1$ . Nossos espectros revelaram a existência de somente vinte e um modos externos translacionais nas

seguintes frequências:  $64\text{cm}^{-1}$ ,  $70\text{cm}^{-1}$ ,  $88\text{cm}^{-1}$ ,  $102\text{cm}^{-1}$ ,  $123\text{cm}^{-1}$ ,  $148\text{cm}^{-1}$ ,  $152\text{cm}^{-1}$ ,  $180\text{cm}^{-1}$ ,  $183\text{cm}^{-1}$ ,  $200\text{cm}^{-1}$ ,  $203\text{cm}^{-1}$ ,  $236\text{cm}^{-1}$ ,  $264\text{cm}^{-1}$ ,  $279\text{cm}^{-1}$ ,  $402\text{cm}^{-1}$ ,  $473\text{cm}^{-1}$ ,  $543\text{cm}^{-1}$ ,  $750\text{cm}^{-1}$ ,  $760\text{cm}^{-1}$ ,  $806\text{cm}^{-1}$  e  $824\text{cm}^{-1}$ .

Nós classificamos os modos de  $402\text{cm}^{-1}$ ,  $473\text{cm}^{-1}$  e  $543\text{cm}^{-1}$ , todos pertencentes a polarização ZZ, como sendo modos do tipo Li-O, e os modos de frequências de  $750\text{cm}^{-1}$ ,  $760\text{cm}^{-1}$ ,  $806\text{cm}^{-1}$  e  $824\text{cm}^{-1}$  como modos das quatro pontes de hidrogênio, como mostrado no capítulo IV.2. Existem quatro pontes de hidrogênio, sendo que duas destas estão ligadas ao oxigênio do topo do tetraedro dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$  e dos íons de  $\text{LiO}_4$ , sendo que a ponte mais alinhada O-H-O tem menor distância interatômica que a ponte menos alinhada. As outras duas estão ligadas somente aos oxigênios da base dos tetraedros dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$ , sendo que a ponte mais alinhada O-H-O tem distâncias interatômicas menores que a ponte menos alinhada. Por outro lado as pontes de hidrogênio ligadas aos dois tetraedros de  $\text{LiO}_4$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ , por efeito de massa, terão as frequências dos seus modos normais de vibração maiores que as frequências dos modos normais de vibração das pontes de hidrogênio ligadas ao oxigênios da base dos tetraedros. Por outro lado existem duas pontes mais alinhadas, que por sua vez estarão na mesma classe de ponte de hidrogênio em relação ao tipo de oxigênio a que estão ligados com menor valor das frequências do modo normal de vibração. Então, os modos de frequências de  $806\text{cm}^{-1}$  e  $824\text{cm}^{-1}$  pertencem a pontes de hidrogênio ligadas aos oxigênios do topo do tetraedro dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$  e  $\text{LiO}_4$ , e os modos de frequências  $760\text{cm}^{-1}$  e  $750\text{cm}^{-1}$  pertencem a pontes de hidrogênio ligadas aos oxigênios da base dos tetraedros dos íons  $\text{SO}_4^{-2}$ . Os quatorze modos restantes são todos translacionais e

libracionais dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , rotações e librações das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e translações dos íons de Na.

Os modos de frequências de  $102\text{cm}^{-1}$ ,  $148\text{cm}^{-1}$ ,  $180\text{cm}^{-1}$ ,  $200\text{cm}^{-1}$ ,  $236\text{cm}^{-1}$ ,  $264\text{cm}^{-1}$  e  $279\text{cm}^{-1}$ , são modos da polarização ZZ, portanto modos  $A_1(\text{TO})$ , enquanto que os modos de frequências  $64\text{cm}^{-1}$ ,  $70\text{cm}^{-1}$ ,  $88\text{cm}^{-1}$ ,  $123\text{cm}^{-1}$ ,  $152\text{cm}^{-1}$ ,  $183\text{cm}^{-1}$  e  $203\text{cm}^{-1}$  são modos das polarizações XX e YY pertencentes a representação  $A_1(\text{OB})$ . Estes modos de baixa frequência são de baixa intensidade na maioria das vezes em qualquer das polarizações pertencentes a representação  $A_1$ .

Para a representação E a teoria de grupo prevê para o LNSH, um total de cento e noventa e um modos normais de vibração ativos no Raman. As análises dos resultados das medidas dos espectros Raman polarizado para as polarizações XX, YY, XZ, YX e YZ para as temperaturas de 12K e 300K e apresentados nas figuras V.3.12, V.3.13, V.3.14, V.3.15, V.3.16, V.3.20, V.3.21, V.3.22, V.3.23 e V.3.24, mostram que para a representação E, só conseguimos observar trinta e três modos normais ativos no Raman para esta representação.

Dos setenta e dois modos internos previsto pela teoria de grupo para a representação E, observamos somente treze modos com a seguinte distribuição: dois modos do tipo  $\nu_2$  com frequências de  $437\text{cm}^{-1}$  e  $457\text{cm}^{-1}$ , três modos do tipo  $\nu_3$  com frequências de  $1075\text{cm}^{-1}$ ,  $1092\text{cm}^{-1}$  e  $1142\text{cm}^{-1}$  e três modos do tipo  $\nu_4$  com frequências de  $604\text{cm}^{-1}$ ,  $612\text{cm}^{-1}$  e  $624\text{cm}^{-1}$ , sendo todos modos internos dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Para os modos internos das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , observamos dois modos do tipo  $\nu_1$  com frequências  $3222\text{cm}^{-1}$  e  $3330\text{cm}^{-1}$  e três do tipo  $\nu_3$  com frequências de  $3384\text{cm}^{-1}$ ,  $3396\text{cm}^{-1}$  e  $3461\text{cm}^{-1}$ . Não foi observado nenhum modo do tipo  $\nu_2$  "bending" para esta representação. A redução do

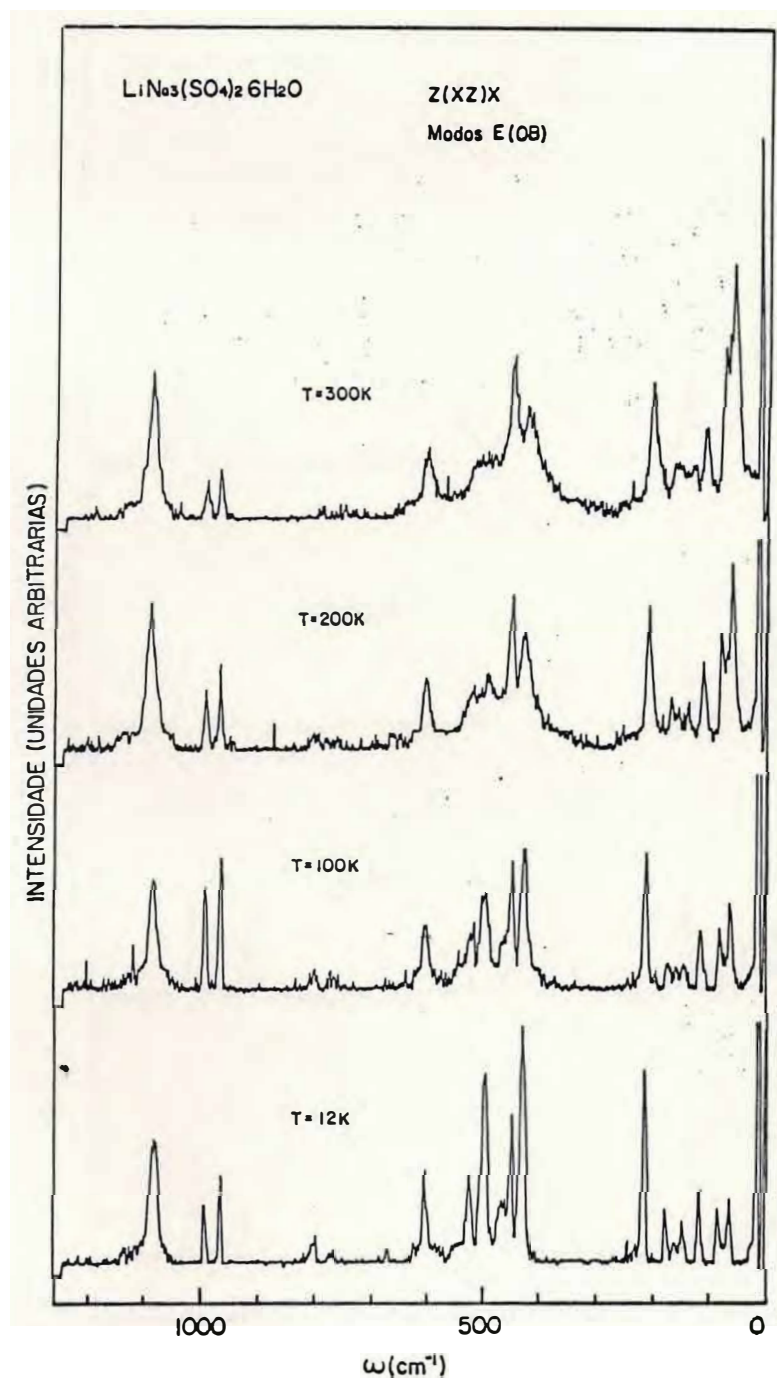


Figura V.3.14 - Espectros Raman do LNSH na polarização em diferentes temperaturas.

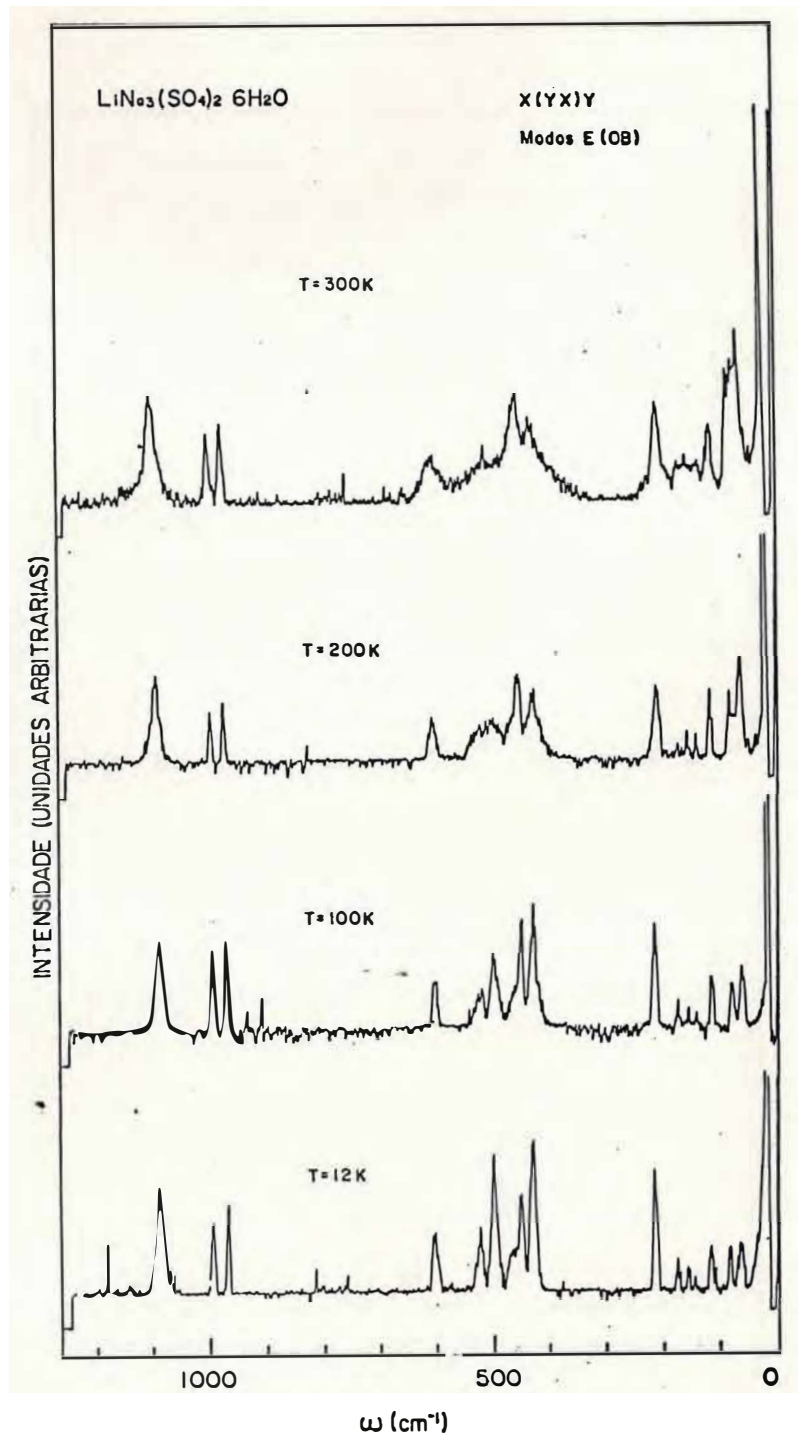


Figura V.3.15 - Espectros Raman do LNSH na polarização YX em diferentes temperaturas.

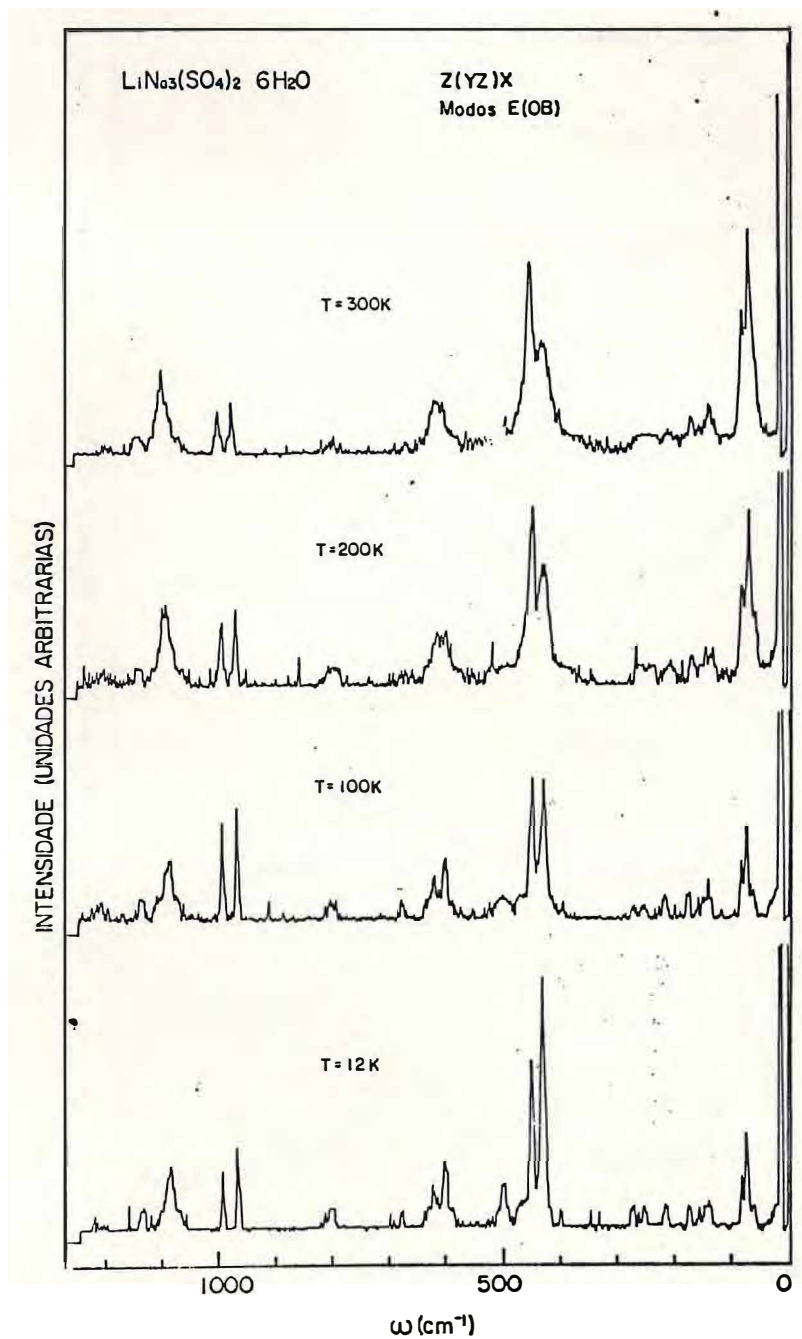


Figura V.3.16 Espectros Raman LNSH na polarização YZ em diferentes temperaturas.

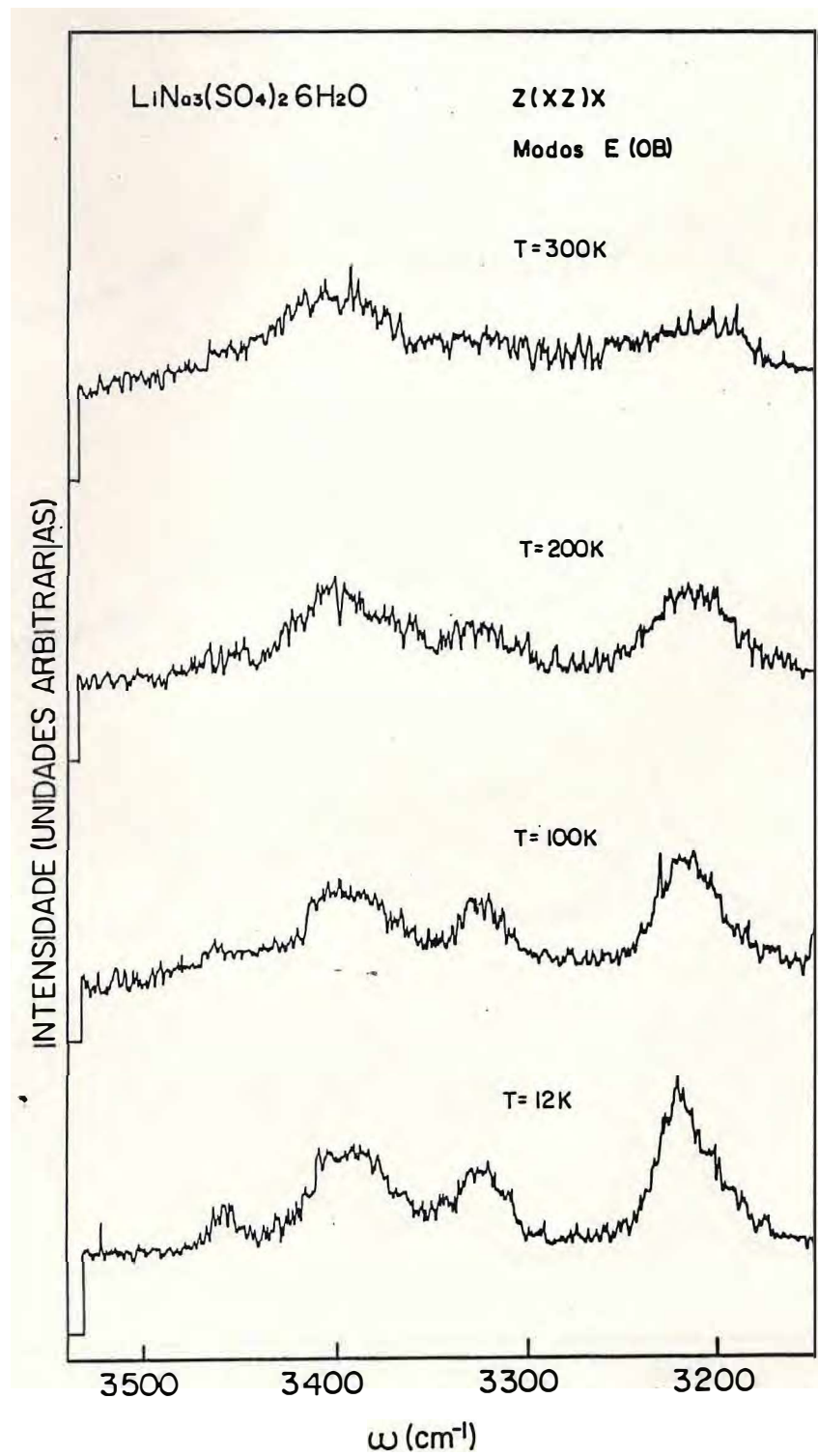


Figura V.3.22 - Espectros Raman do LNSH na região da água, na polarização XZ em diferentes temperaturas.

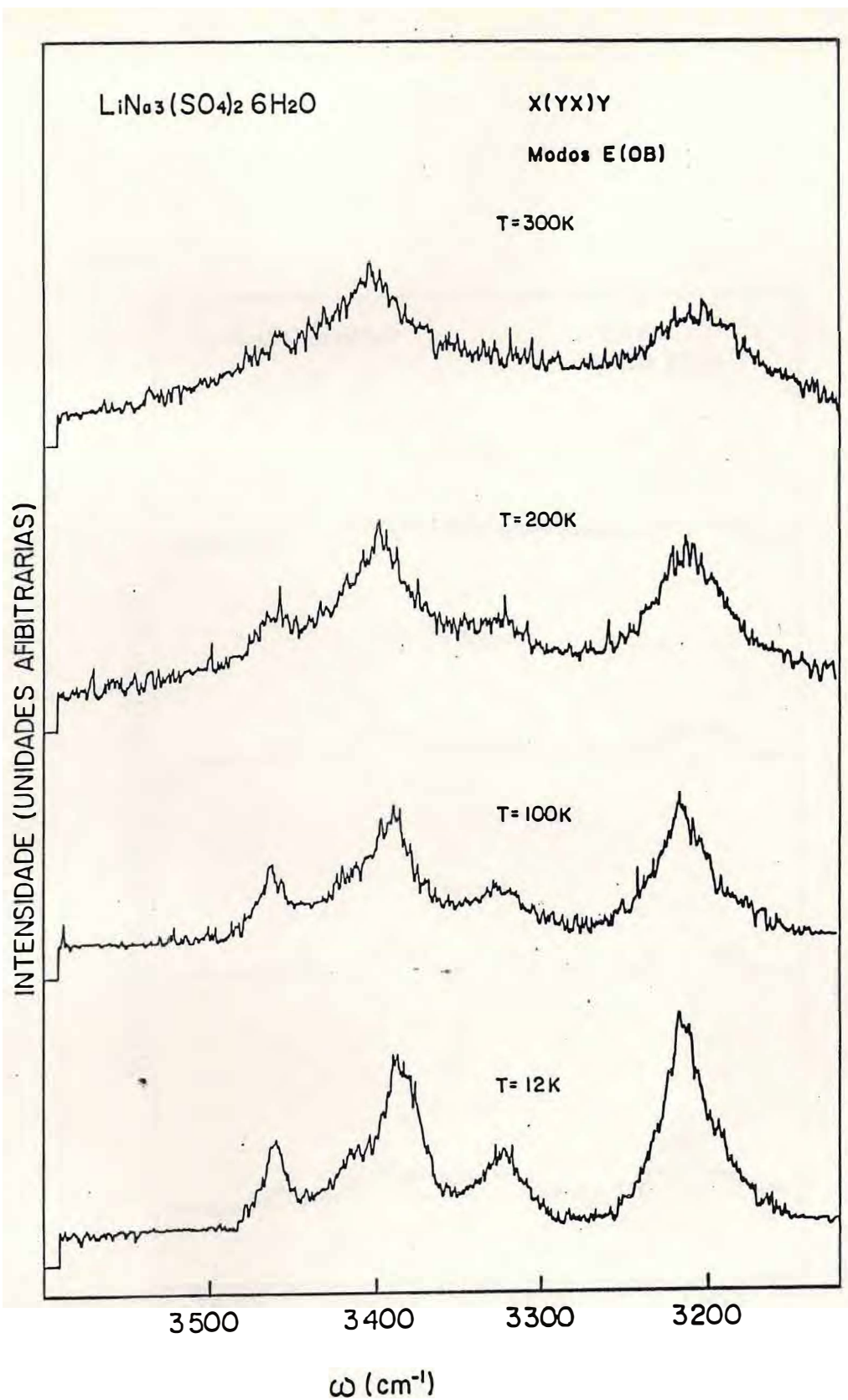


Figura V.3.23 - Espectros Raman do LNSH na região da água, na polarização YX em diferentes temperaturas.

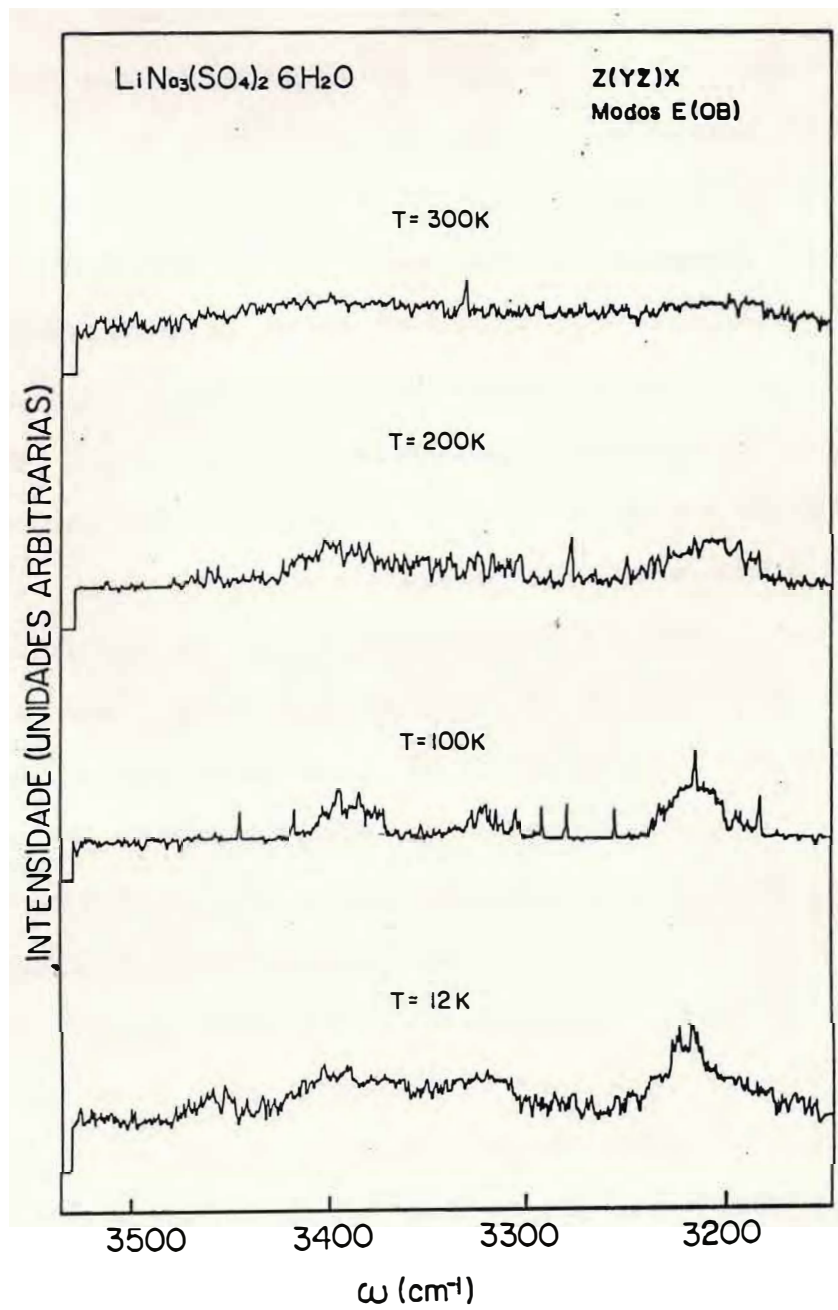


Figura V.3.24 - Espectros Raman do LNSH na região da água, na polarização YZ em diferentes temperaturas.

numero de modos entre os modos previstos e observados para esta representação, segue o argumento usado anteriormente para a representação  $A_1$ . Observe-se que embora a carta de correlação para os íons  $SO_4^{-2}$  proponha a existência de doze modos do tipo  $\nu_2$  somente dois são observados, o que significa um modo  $\nu_2$  por cada conjunto de três sítios  $C_3(2)$  equivalentes. Isto porque os modos do tipo  $\nu_2$  do ion livre de  $SO_4^{-2}$  pertencem à representação E do grupo Td e são levados para a representação E do grupo do sítio  $C_3$  e daí para a representação E do grupo  $C_{3v}$  e portanto sua degenerescência não é levantada.

Os modos  $\nu_3$  e  $\nu_4$  pertencentes à representação  $F_2$  do grupo Td, se distribuem nas representações A e E do grupo  $C_3$  podendo ter sua degenerescência levantada. Mesmo assim, dos doze modos do tipo  $\nu_3$  e  $\nu_4$  previstos na carta de correlação para a representação E somente observamos três do tipo  $\nu_3$  e três do tipo  $\nu_4$ , um total de seis modos.

Para os modos externos, são previstos pela teoria de grupo cento e dezenove modos normais de vibração para a representação E, sendo que setenta e um são modos translacionais externos e quarenta e oito são modos libracionais externos.

Destes modos externos, conseguimos observar somente vinte modos: modos do tipo Li-O com frequências de  $410\text{cm}^{-1}$ ,  $506\text{cm}^{-1}$  e  $530\text{cm}^{-1}$ , e quatro modos de frequências de  $760\text{cm}^{-1}$ ,  $775\text{cm}^{-1}$ ,  $804\text{cm}^{-1}$  e  $812\text{cm}^{-1}$  são modos das quatro pontes de hidrogênio. A ordem das frequências deve obedecer ao argumento usado anteriormente onde os maiores valores das frequências correspondem as frequências dos modos normais de vibração dos hidrogênios ligados aos oxigênios do topo do tetraedro do ions de  $SO_4^{-2}$  e  $LiO_4$ . Na mesma linha de argumento, o maior valor destas duas frequências corresponde a modos do hidrogênio da

parte mais alinhada. O menor valor da frequência destes modos, ou seja, frequência de  $760\text{cm}^{-1}$ , corresponde a frequência do modo de vibração do hidrogênio ligado ao oxigênio da base do tetraedro do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  na ponte de menor ângulo, ou seja, a menos alinhada.

Os treze modos restantes com frequências de  $66\text{cm}^{-1}$ ,  $70\text{cm}^{-1}$ ,  $77\text{cm}^{-1}$ ,  $88\text{cm}^{-1}$ ,  $123\text{cm}^{-1}$ ,  $146\text{cm}^{-1}$ ,  $152\text{cm}^{-1}$ ,  $162\text{cm}^{-1}$ ,  $180\text{cm}^{-1}$ ,  $222\text{cm}^{-1}$ ,  $258\text{cm}^{-1}$ ,  $266\text{cm}^{-1}$  e  $278\text{cm}^{-1}$  são modos do tipo translacional dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e Na e das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , e rotacionais dos íons de  $\text{SO}_4^{2-}$  e das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Estes modos são, na maioria, de baixa intensidade. Observando a carta de correlação, podemos ver que a existência de vários modos em sítios equivalentes provoca uma degenerescência muito grande no valor das frequências dos modos normais de vibração para cada representação irredutível do grupo pontual de tal forma que o número total de modos observados é bem menor que o previsto pela teoria de grupo. Os modos de frequência de  $760\text{cm}^{-1}$  e  $775\text{cm}^{-1}$  pertencem às polarizações XX, YY, e XZ, enquanto os modos de frequência  $812\text{cm}^{-1}$  e  $804\text{cm}^{-1}$  pertencem às polarizações YZ e são também de baixa intensidade.

Os resultados de nossas medidas Raman polarizado para o LNSH a uma temperatura de 12K são mostrados nas tabelas V.3.4 e V.3.5 para cada representação irredutível do grupo  $C_{3v}$  e para cada geometria de espalhamento permitidas por representação. Nestas tabelas apresentamos, além dos valores das frequências dos modos normais de vibração, uma proposta de classificação para todos os modos normais de vibração ativos no Raman para o LNSH. Na tabela V.3.6, apresentamos os valores das frequências dos modos normais de vibração ativos no Raman para uma temperatura de 12K para as representações  $A_1$  e E do grupo  $C_{3v}$ .

e a classificação dos modos normais em suas diversas classes  
natureza.

TABELA V.3.4

Os valores das frequências dos modos de cada polarização para as geometrias permitidas do LNSH para a temperatura de 12K.

X(ZZ)Y A <sub>1</sub> (TO)	Y(XX)Z A <sub>1</sub> (OB) + E(OB)		X(YY)Z A <sub>1</sub> (OB) + E(OB)		Classificação
	64	64	64	64	T(SO <sub>4</sub> ), R(SO <sub>4</sub> )
	70	70	70	70	
	88	88	88	88	T(Na), T(H <sub>2</sub> O)
100					
	123	123	123	123	R(H <sub>2</sub> O)
148	152	152	152	152	
180	183	180	183	180	
200	203		203		
236	236	222	236	222	
264					
279					
402					Li-O
		438		438	v <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )
		456		456	v <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )
473	473	473	473	473	Li-O
543		506-529		506-529	Li-O
606-619		611		611	v <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )
681	681	624	681	624	v <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )
750-760	775-760	775-760	750-760	775-760	Ponte H
806-824	806	806	806	806	Ponte H
974-1000	974-1000		974-1000		v <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> )
1121-1200		1092		1092	v <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )
	1223	1140	1223	1140	v <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )
3232-3330	3232		3232		v <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> O)
3360-3410	3410	3390		3390	v <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)
		3467		3467	v <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)

TABELA V.3.5

Os valores das frequências dos modos de cada polarização para as geometrias permitidas do LNSH para a temperatura de 12k

Modos - E(TO) + E(LO)

Y(XY)Z	XY(X)Z	X(YX)Y	Y(ZY)Z	X(ZY)Z	X(YZ)Y	Y(ZX)Z	X(ZX)Z	X(ZX)Y	Classificação
70	70	70	66	66	66	66	66	66	Transl. do $SO_4^{2-}$ ou $Na^+$
-	77	-	77	77	77	77	77	77	
88	88	88	88	88	88	88	88	-	
123	123	123	-	-	-	123	-	123	
-	146	-	146	146	146	146	-	146	
152	-	-	-	-	-	-	-	152	
162	162	162	-	-	-	162	162	162	
180	180	180	180	180	180	180	180	180	
220	220	220	220	220	220	220	220	220	
-	-	-	-	258	-	-	-	-	
-	266	-	-	-	-	266	266	-	Rot do $SO_4^{2-}$
-	278	-	-	278	-	278	278	-	
-	410	410	-	-	-	-	-	-	Li-O
437	437	437	437	437	437	437	437	437	$\nu_2(SO_4)$
457	457	457	457	457	457	457	457	457	$\nu_2(SO_4)$
506	506	506	506	506	506	506	506	506	Li-O
530	-	530	-	-	-	-	-	530	Li-O
-	604	604	604	604	604	604	604	-	$\nu_4(SO_4)$
612	612	-	-	-	-	-	612	612	$\nu_4(SO_4)$
-	-	-	624	624	624	-	624	624	$\nu_4(SO_4)$
804	804	-	804	804	804	804	804	804	Ponte H
-	-	-	812	812	-	-	-	-	Ponte H
-	1076	-	-	-	-	1076	1076	-	$\nu_3(SO_4)$
1092	1092	1092	1092	1092	1092	1092	1092	1092	$\nu_3(SO_4)$
-	-	-	1142	1142	1142	-	-	-	$\nu_3(SO_4)$
3222	3222	3222	3222	3222	3222	3222	3222	3222	$\nu_1(H_2O)$
-	-	3330	3330	3330	3330	3330	3330	3330	$\nu_1(H_2O)$
3384	3384	3384	-	-	-	3384	3384	3384	$\nu_3(H_2O)$
-	-	-	3396	3396	3396	-	-	-	$\nu_3(H_2O)$
3461	3461	3461	-	3461	3461	3461	3461	3461	$\nu_3(H_2O)$

TABELA V.3.6

Os valores das frequências dos modos normais de vibração do LNSH a 12K, para cada representação irredutível, do grupo  $C_{3v}$ .

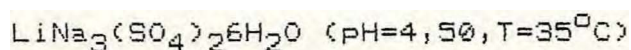
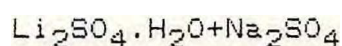
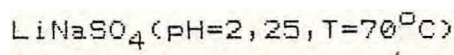
Modos $A_1$	Modos E	Classificação
64	66	
70	70	T(SO <sub>4</sub> ), R(SO <sub>4</sub> )
88	77-88	
102-123	123	
148	146	T(Na), T(H <sub>2</sub> O)
152	152	
180-183	162-180	
200-203	222	R(H <sub>2</sub> O)
236	258	
264	266	
279	278	
402		Li-O
	410	Li-O
	437	$\nu_2$ (SO <sub>4</sub> )
	457	$\nu_2$ (SO <sub>4</sub> )
473	506	Li-O
543	530	Li-O
606-619	604-612	$\nu_4$ (SO <sub>4</sub> )
681	624	$\nu_4$ (SO <sub>4</sub> )
750-760	750-775	Ponte H
806-824	804-812	Ponte H
974-1000		$\nu_1$ (SO <sub>4</sub> )
	1076-1092	$\nu_3$ (SO <sub>4</sub> )
1121	1142	$\nu_3$ (SO <sub>4</sub> )
1200		$\nu_3$ (SO <sub>4</sub> )
1223		$\nu_3$ (SO <sub>4</sub> )
3232	3222	$\nu_1$ (H <sub>2</sub> O)
3330	3330	$\nu_1$ (H <sub>2</sub> O)
3360	3384-3390	$\nu_2$ (H <sub>2</sub> O)
3410	3461	$\nu_2$ (H <sub>2</sub> O)

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

Neste capítulo apresentaremos em primeiro lugar comparação entre os sulfatos estudados nos neste trabalho, como também os valores de grandezas físicas determinadas pela primeira vez para os sulfatos em estudo. Apresentaremos também uma proposta para estudos futuros nos sulfatos estudados por nós e apresentamos ainda uma proposta para crescimento de outros sulfatos mistos hidratados.

Dos nossos estudos podemos concluir que ambos os sulfatos crescem a partir de evaporação de soluções com quantidades estequiométricas supersaturadas a uma temperatura controlada seguindo o esquema abaixo



Para se obter o pH = 2,25 adicionou-se ácido sulfúrico, enquanto que o pH = 4,50 é obtido naturalmente da solução, necessitar nenhuma titulação.

Os monocristais anidros crescem em pirâmides pseudo hexagonais com a altura bem maior que o diâmetro da circunferência na qual o hexágono da base está inscrito. Os monocristais hidratados crescem também em pirâmides pseudo hexagonais com altura menor que o diâmetro da circunferência que envolve o hexágono da base.

Ambos os materiais são uniaxiais como mostrou o exame da luz polarizada, e os monocristais de ambos os sulfatos crescem em um único domínio.

Os difratogramas de pó obtidos em cada um dos materiais mostram que se tratavam de dois materiais distintos. Aquecendo-se o material obtido dos cristais crescidos a uma temperatura de 35°C e pH=4,50, a uma temperatura de 300°C, recupera-se o difratograma do material obtido dos cristais crescidos com pH=2,25 e temperatura de 70°C. Nossas medidas de densidades e estudos de espalhamento de Raios-X e Raman polarizado, e medidas de constante dielétrica mostraram que estes materiais têm semelhanças e diferenças, que passaremos a descrever.

Ambos os materiais têm seis moléculas por célula unitária de densidade de  $\rho(\text{LNS})=2,527\text{g/cm}^3$  e  $\rho(\text{LNSH})=1,935\text{g/cm}^3$  e parâmetros de rede de  $a(\text{LNS})=7,627\text{\AA}$  e  $c(\text{LNS})=9,8579\text{\AA}$ ,  $a(\text{LNSH})=8,5161\text{\AA}$  e  $c(\text{LNSH})=30,2656\text{\AA}$  e pertencem aos grupos espaciais  $C_{3v}^4(\text{LNS})$   $C_{3v}^6(\text{LNSH})$ , com o mesmo grupo pontual  $C_{3v}$  e com a seguinte distribuição de íons por sítio e por material.

Para o LNSH os seis íons de Li ocupam sítios equivalentes do tipo  $C_3(2)$  cada um com dois íons de Li, formando um tetraedro perfeito com um oxigênio do topo dos íons três oxigênios da água. Assim as frequências dos modos do Li-O para o LNSH são de valores maiores que as frequências dos modos Li-O para o LNS, como mostrado no capítulo anterior. Isto provoca nos espectros Raman do LNSH a não existência de modos normais com frequências entre  $280\text{cm}^{-1}$  e  $400\text{cm}^{-1}$ , enquanto no LNS, estes modos aparecem nesta região e misturam-se contribuindo com

modos translacionais e rotacionais externos dos outros ions. No LNS os modos do tipo Li-O são bem mais "puros" e quase não devem contribuir com modos translacionais e rotacionais externos dos outros ions e moléculas.

Os seis íons de  $\text{SO}_4^{-2}$  no LNS ocupam três sítios não equivalentes do tipo  $C_3(2)$  com dois íons por cada sítio, implicando na existência de três modos distintos do tipo  $\nu_1$  do  $\text{SO}_4^{-2}$  para a representação do grupo  $C_{3V}$ , enquanto no LNSH doze ions de  $\text{SO}_4^{-2}$  ocupam dois conjuntos de sítios  $C_3(2)$  não equivalentes tendo cada conjunto três sítios  $C_3(2)$  equivalentes. Isto implica na existência de só dois modos do tipo  $\nu_1$  do  $\text{SO}_4^{-2}$  para o LNS para a representação  $A_1$  do grupo  $C_{3V}$ . Em ambos os cristais, os modos  $\nu_1$  são bastantes intensos. Uma outra diferença do LNSH com os demais sulfatos anidros é a existência de um modo  $\nu_3$  de frequência de  $1200\text{cm}^{-1}$  na representação  $A_1$ . Este modo costumeiramente nos outros sulfatos tais como KLS, LAS, LCS e LNS pertencem a representação E ou a outra representação que não seja totalmente simétrica.

As trinta e seis moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ocupam dois conjuntos de sítios  $C_1(6)$  não equivalentes e cada conjunto tem três sítios  $C_1(6)$  equivalentes com seis moléculas por sítio  $C_1(6)$ . Isto implica na existência de somente três modos do tipo  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$  da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  para a representação  $A_1$  do grupo  $C_{3V}$ . Como em ambos os cristais os íons de Na ocupam sítios  $C_1(6)$  com seis ions por sítio  $C_1$ , seus modos em ambos estão misturados com os modos translacionais e rotacionais dos sulfatos. Também, em ambos os cristais, não foi observado nenhum modo do tipo  $\nu_2$  ("bending") de

molécula de  $H_2O$ .

Mostramos a seguir nas figuras VI.1, VI.2, VI.3, VI.4, VI.5, VI.6 os espectros Raman polarizado para as diversas geometrias de retro espalhamento permitidas para as representações  $A_1$  e E, a uma temperatura de 12K para o LNSH e LNS, onde podemos observar semelhanças e diferenças descritas neste capítulo.

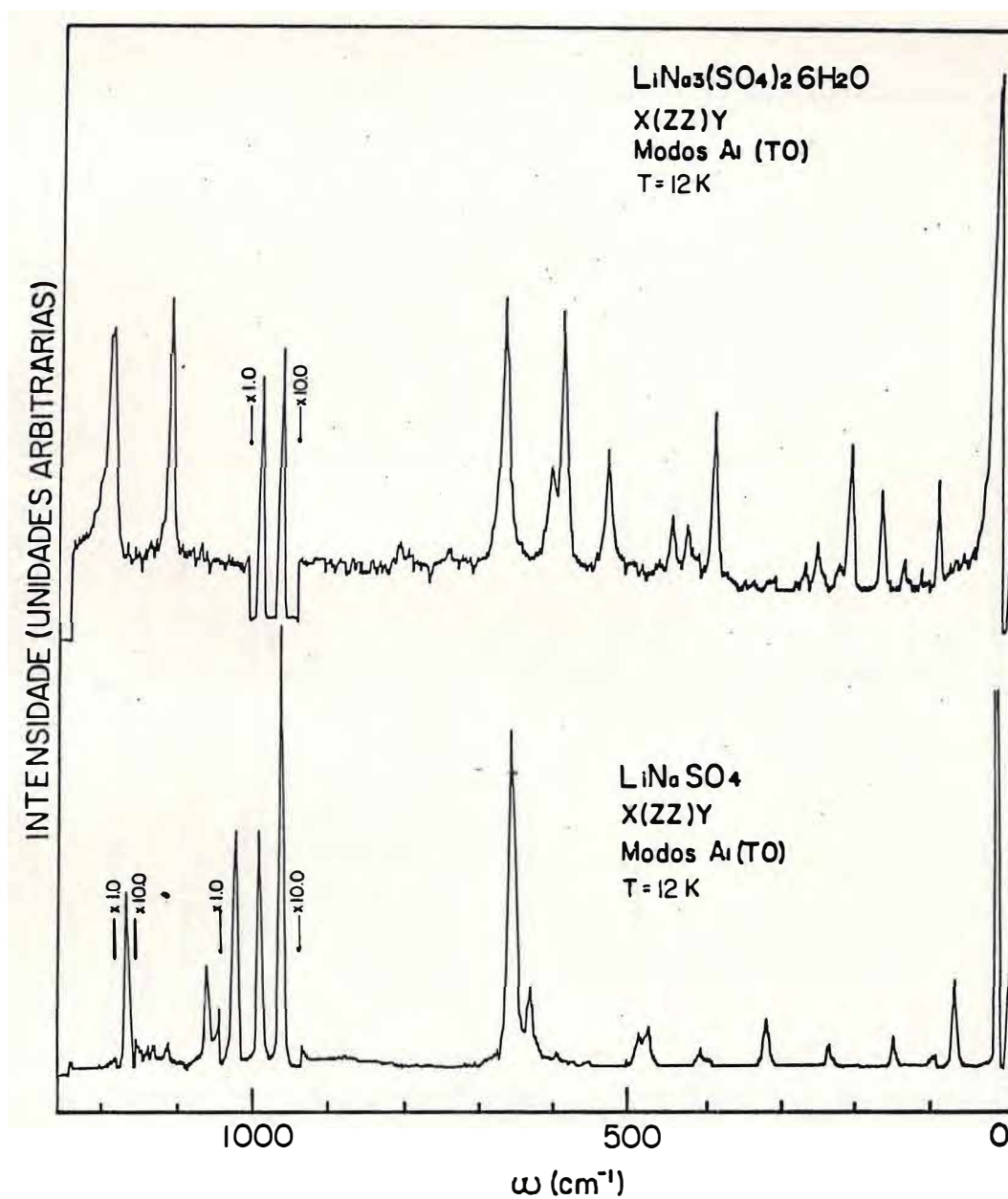


Figura VI.1 - Espectros Raman do LNS e LNSH na polarização ZZ, na temperatura de 12K.

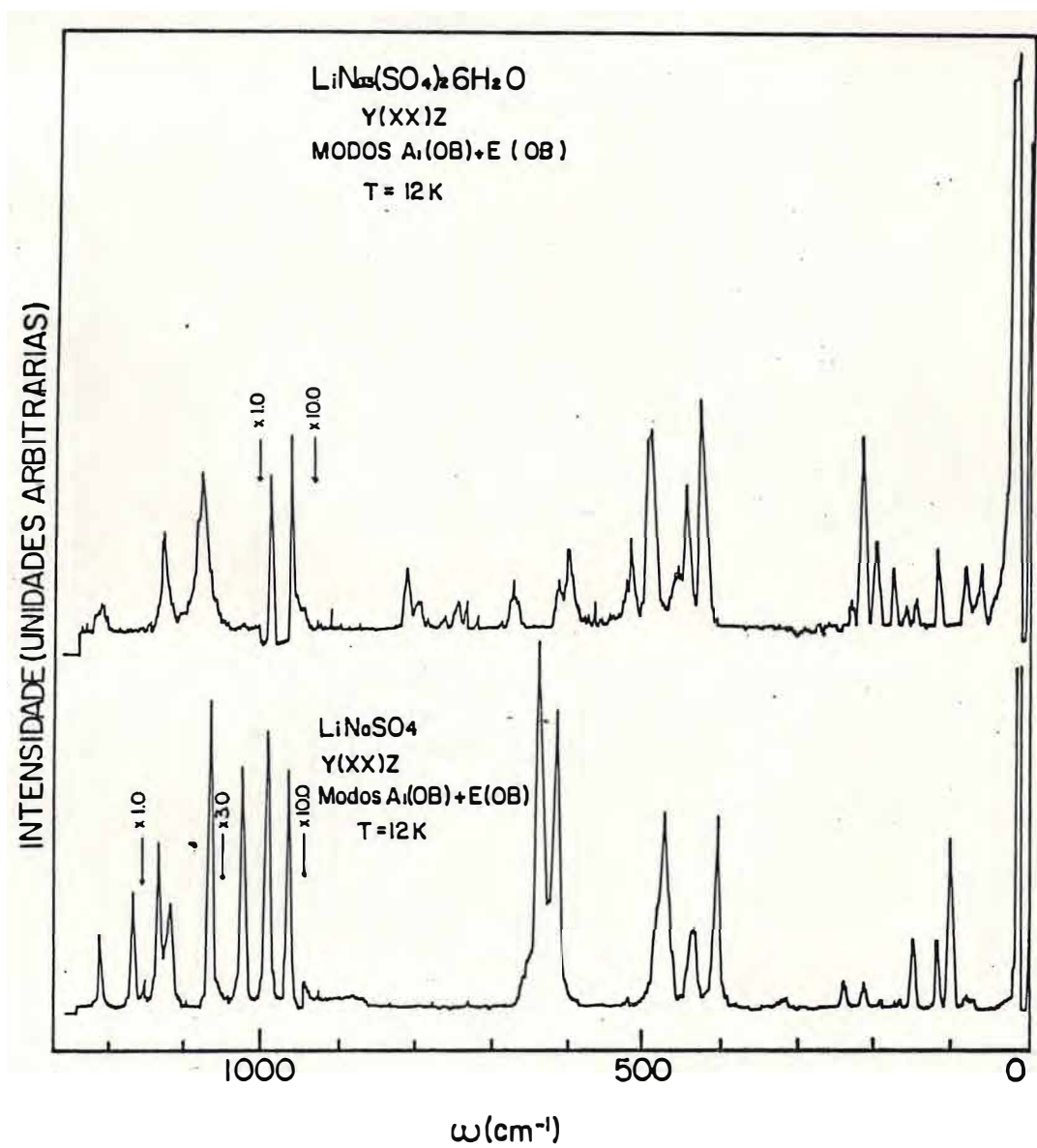


Figura VI.2 - Espectros Raman do LNS e LNSH na polarização XX, na temperatura de 12K.

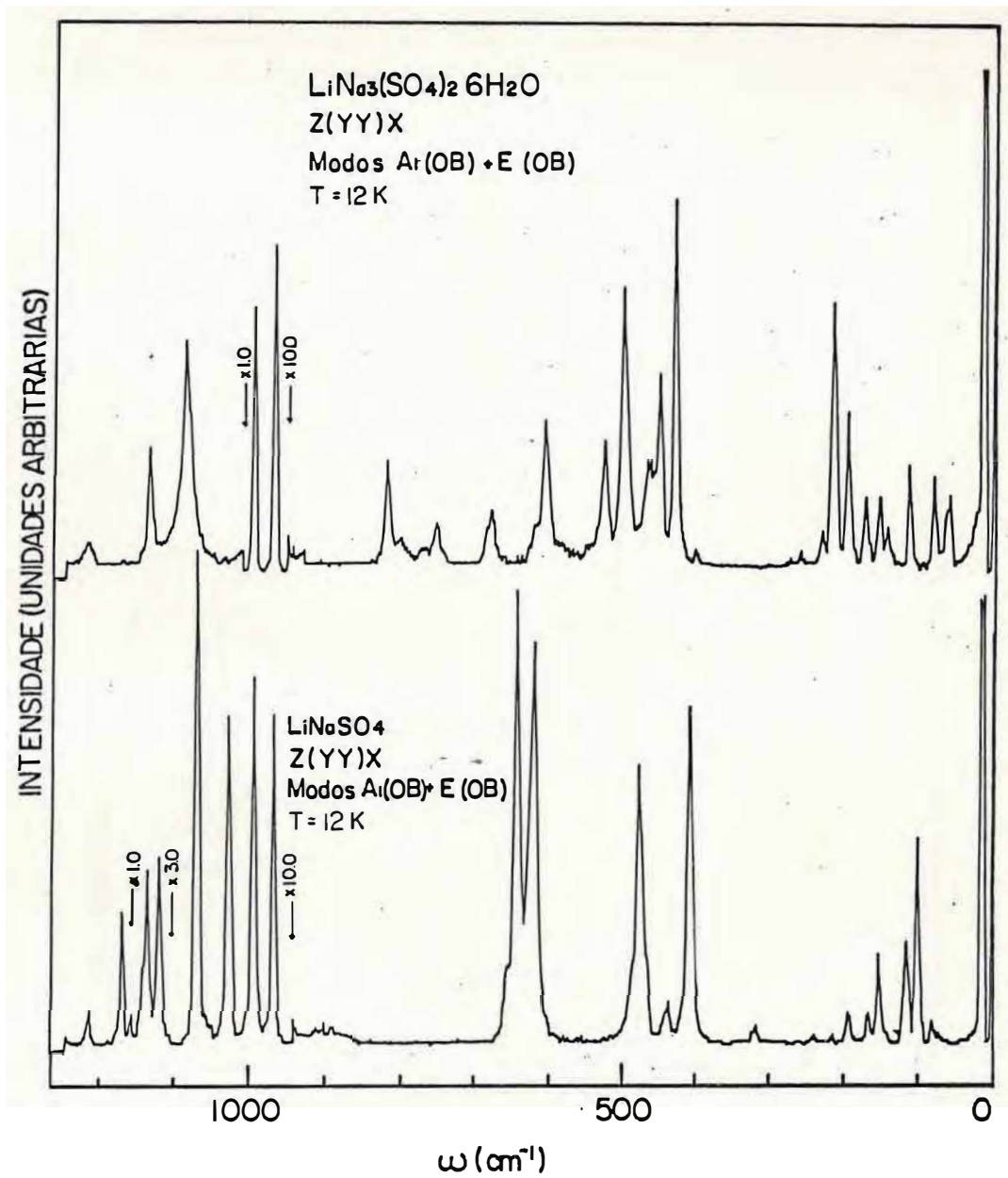


Figura VI.3 - Espectros Raman do LNS e LNSH na polarização YY, na temperatura de 12K.

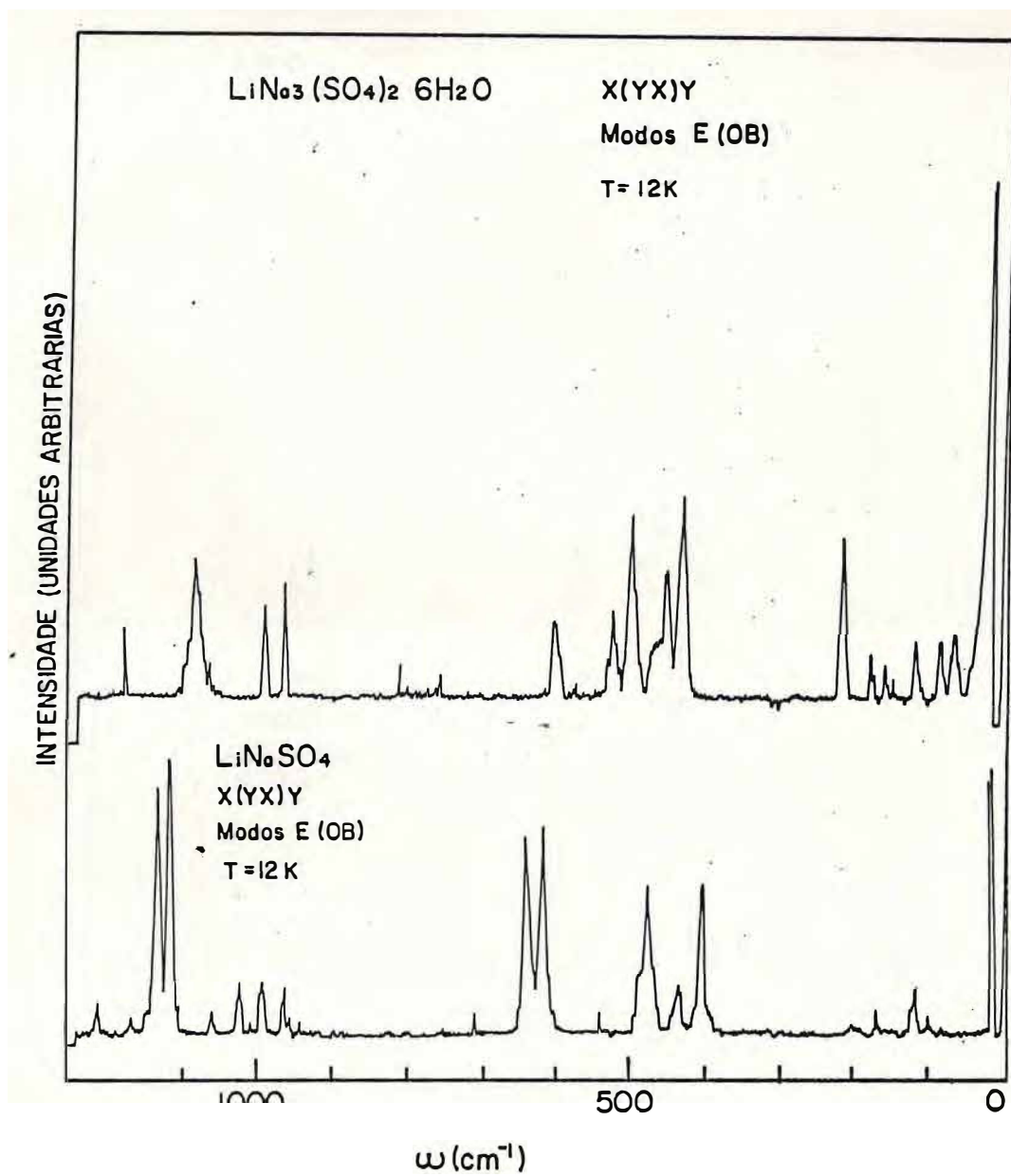


Figura VI.4 - Espectros Raman do LNS e LNSH na polarização YX, na temperatura de 12K.

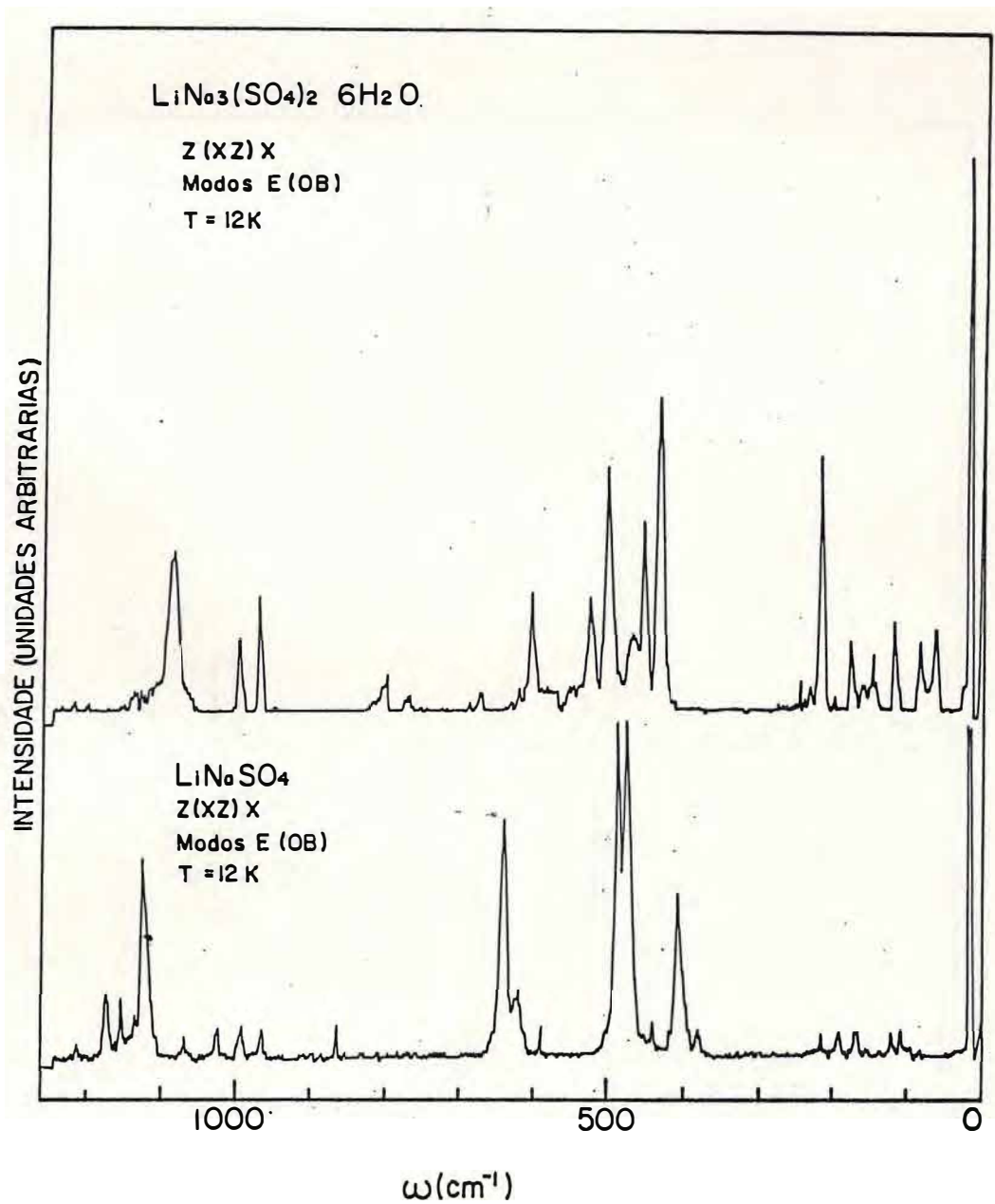


Figura VI.5 - Espectros Raman do LNS e LNSH na polarização na temperatura de 12K.

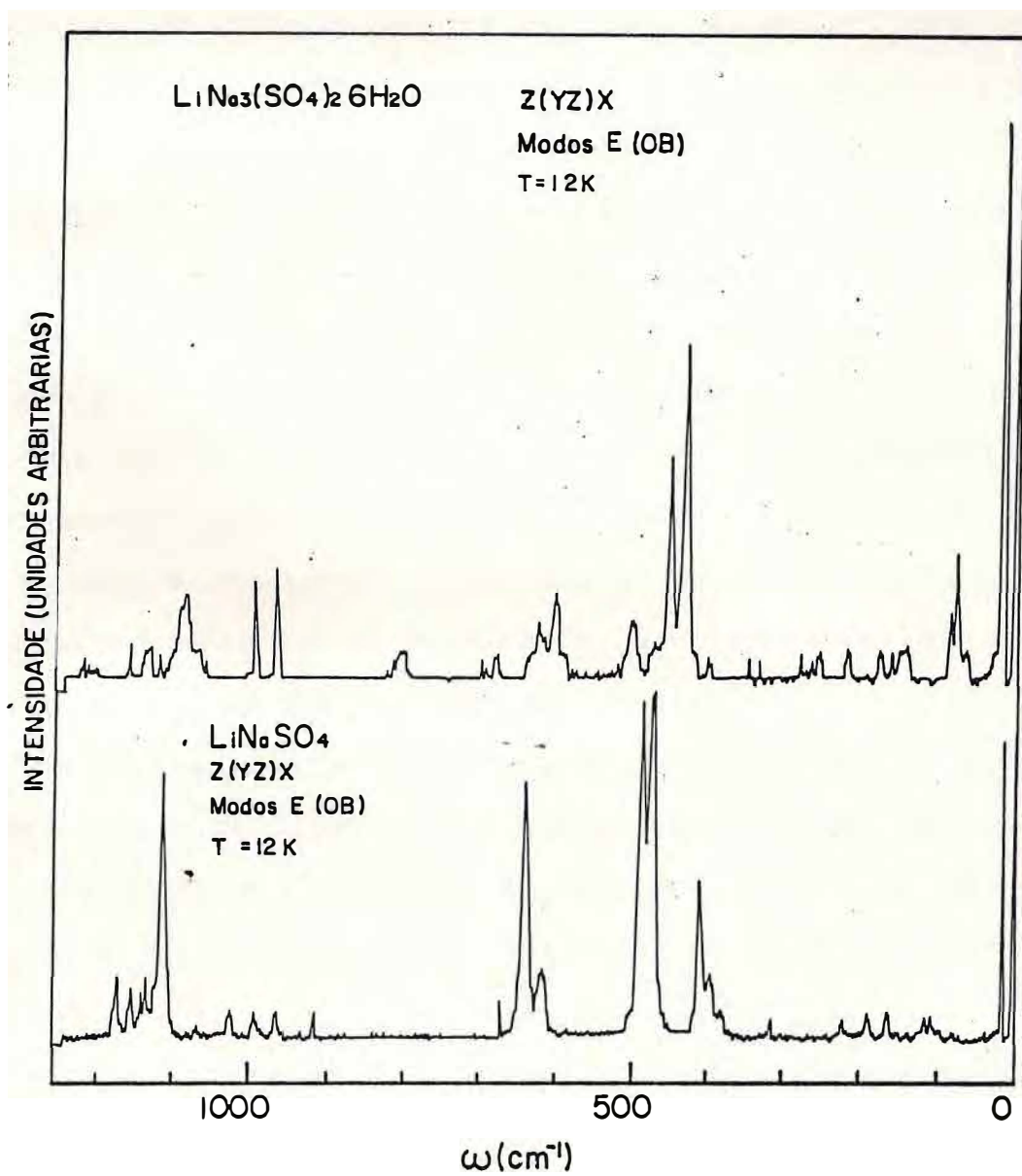


Figura VI.6 - Espectros Raman do LNS e LNSH na polarização YZ, na temperatura de 12K.

A grande diferença nos espectros Raman do LNSH para outros sulfatos anidros tais como LNS, KLS, LAS, LCS é a existência de modos normais de vibração entre a região de frequência de  $700\text{cm}^{-1}$  e  $970\text{cm}^{-1}$ . Estes modos devidos a presença de pontes de hidrogênio já discutidas no capítulo anterior o LNSH, enquanto que os monocristais anidros de KLS, LAS, LCS e LNS não apresentam nenhum nesta região. Podemos determinar a existência de pelo menos quatro modos da representação  $A_1$  e quatro modos da representação  $E$  que obedecem uma hierarquia nos valores das frequências de acordo com a natureza das pontes de hidrogênio. Quanto aos modos translacionais e rotacionais externos com frequência menor que  $280\text{cm}^{-1}$  eles apresentam um mesmo comportamento em ambos os cristais estudados, pois são de intensidade e frequência parecidas e representam sempre mistura de modos provenientes de translações e rotações de ions  $\text{SO}_4^{2-}$  e de e translações dos ions de Na.

Na tabela VI.1 apresentamos os valores das frequências dos modos normais de vibração ativos no Raman a uma temperatura de 12K para o LNS e LNSH, onde as discrepâncias e semelhanças são mostradas, também a classificação de seus modos normais de vibração.

No que diz respeito as medidas de capacitância apresentadas no capítulo V, figuras V.2.1 e V.2.2, ambos têm comportamento semelhante, evidência ambos são estáveis. Aliás, esta estabilidade da estrutura em tais sulfatos em questão diferenciam dos demais como KLS, LAS, LCS e LRS que experimentam transições de fase via rotações anômalas dos ions  $\text{SO}_4^{2-}$  entre as

temperaturas de 300K e 12K.

Finalmente, nossa contribuição foi crescer o LNSH, determinar a estrutura completa, densidade, medir a constante dielétrica, determinar e classificar modos normais de vibração ativos no Raman nas representações  $A_1$  e E do grupo  $C_{3v}$  pela primeira vez, como também mostrar que este material não experimenta nenhuma transição de fase no intervalo de temperatura de 300K a 12K, diversamente do KLS, do LAS, do LCS e do LRS. Além disto, fomos capazes de identificar e classificar os modos normais de vibração das quatro pontes de hidrogênio e postulamos uma hierarquia nos "Strength" dos osciladores, o que diferencia dos demais cristais da mesma família já estudados.

Propomos finalmente um estudo de infra vermelho neste material, como também estudo de espalhamento Raman em função da pressão uniaxial (27) e hidrostática, (23,24) e ainda um estudo da forma de cristalização de outros sulfatos em função do pH e da temperatura de crescimento como os realizados no  $\beta$ - $\text{LiIO}_3$  (25,26), com a finalidade de possibilitar outras formas hidratadas de sulfatos mistos de Li com outros ions alcalinos ou monovalentes ou fases meta estáveis destes sulfatos.

Como ambos os cristais de LNS e LNSH pertencem a uma estrutura que não possui centro de inversão, eles em potencial, materiais capazes de gerar segundo harmônico. Seria interessante medir a eficiência de geração de segundo harmônico nestes materiais.

TABELA VI.1

Os valores das frequências dos modos normais de vibração do LNS e LNSH a 12K, para cada representação irredutível do grupo

Modos A <sub>1</sub> (LNS)	Modos A <sub>1</sub> (LNSH)	Modos E (LNS)	Modos E (LNSH)	Classificação
74 103-108 124 154 174 221 246	64-70 88-102 123-148 152-180 183-200 203-236 264-279	84 100 109 119-154 168-192 198-203 233	66-70 77-88 123-146 152-162 180-222 258-266 278	Transl. do SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ou Na Rot <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
324		322 386		Li-O
411 443	401	401 413-440	410	Li-O
		479 483-492	437-457	v <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )
	473-543		506-530	Li-O
635-656 664	606-619 681	622-625 646	604-612 624	v <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )
	750-760 806-824		750-775 804-812	Ponte H
971-1000 1031	974-1000			v <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> )
1069 1142 1176	1121 1200 1223	1074-1119 1126-1132 1158-1220	1076 1092 1142	v <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )
	3232 3330		3222 3330	v <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> O)
	3360 3410		3384-3390 3461	v <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CAVALCA, L. & NARDELLI, M. - (1952) Gazz. Chim. Ital. 82, 394.
2. ANDERSON, D. H. - (1961). J. Chem. Phys. 35, 1353.
3. B. MOROSIN and D. L. SMITH - Acta Cryst. (1967). 22.906.
4. T. FORLAND and J. KROGH-MOE - Acta Crystallogr. 11,224 (1958).
5. A. JOSEFSON and A. KVIST - Z. Naturforsch. A 24, 466 (1969).
6. DALE TEETERS and ROGER FRECH - Phys. Rev. B. vol. 26, n.º 8 (1982) 4132.
7. DALE TEETERS and ROGER FRECH - Phys. Rev. B. vol. 26, n.º 10 (1982) 5897.
8. DALE TEETERS and ROGER FRECH - J. Chem. Phys. 76 (2), 15 jan. (1982).
9. U. M. GUNDUSHARMA, CHARLES MACLEAN and E. A. SECCO - Solid State Communications, vol. 57, n.º 7, pp. 479-481, (1986).
10. International Tables for X-ray Crystallography, published for the International Union of Crystallography, by the Kynoch Press Biruinharn, Englaand, (1969).
11. D. L. RÓUSSEAU, R. P. BAUMAN AND S. P. S. PORTO, J. Raman Spectrosc. 10, 253 (1981).
12. G. HERZBERG - Molecular Spectra and Moléculas Structure: Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Moléculas, D. Van Nostrand Company Inc. Princetom, N. J. (1945).
13. SILVA, J. A. F.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; GERMANO, F. A.; MOREIRA, J. E - J. Phys C: Solid State Phys. Vol. 19 p. 3797 (1986).
14. P. K. ACHARYA and P. S. NARAYANA - Ind. J. Pure Appl. Phys.

- 11, 514 (1973).
15. S. L. CHAPLOT, K. R. RAO, and A. P. ROY - Physical Review B, vol. 29, nº 8 (1984).
16. J. R. PEREIRA Transições de Fase no  $\text{LiCsSO}_4$  (Tese de Mestrado, 1990).
17. OLIVEIRA, J. A.; GERMANO, F. A.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A.; MOREIRA, J. E. - Phys. Rev. B, vol. 38, p. 12633 (1988).
18. LEMOS, V.; GOMES, P. A. P.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; MOREIRA, J. E. - Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 20, P. 155 (1989).
19. P. E. TOMASZEWSKI e K. LUKASZEWICZ - Phys. Stat. Sol. 71 (1982) K53.
20. MENDES FILHO, J.; MOREIRA, J. E.; MELO, F. E. A.; GERMANO, F. A.; SOMBRA, A. S. B. Solid State Comm. Vol. 60, p. 189 (1986).
21. LEMOS, V.; CENTODUCATTE, R.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; MOREIRA, J. E.; MARTINS, A. R. M. Phys. Rev. B, Vol. 37, p. 2262 (1988).
22. MENDES FILHO, J.; KATIYAR, R. S. J. Phys C: Solid State Phys., Vol. 18, P. 6463 (1985).
- MELO, F. E. A.; LEMOS, V.; CERDEIRA, F.; MENDES FILHO, J. - Phys Rev. B, Vol. 35, p. 3633 (1987).
24. MENDES FILHO, J.; LEMOS, V.; CERDEIRA, F.; KATIYAR, R. S.; HAZEN, R. M.; FINGER, L. W. - Phys. Rev. B, Vol. 30, p. 7212 (1984).
25. LEMOS, V.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A.; KATIYAR, R. S.;

- CERDEIRA, F. - Phys. Rev. B, Vol. 26, p. 2985 (1983).
26. ALVES, O. L.; MENDES FILHO, J. Química Nova, Vol. 9, p. 183, (1986).
27. S. G. C. MOREIRA Transições de Fase no  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Induzida por Pressão Uniaxial (Tese de Mestrado).