

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

TRANSIÇÕES DE FASE EM KCN

Jarbas Caiado de Castro Neto



Trabalho apresentado ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador:

Prof.Dr.Milton Ferreira de Souza

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS  
IFQSC  
1977

A Beth e ao velho Miguel

## ÍNDICE

	Pág.
AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO .....	III
ABSTRACT.....	IV
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
I.1 O Cristal de KCN.....	1
I.2 Fases do KCN.....	2
I.3 Outros Aspectos das Transições de Fase do KCN.....	12
CAPÍTULO II- MÉTODO EXPERIMENTAL E ESPECTROSCOPIA INFRATER MELHO	
II.1 Técnica Experimental.....	17
II.2 Espectro Infravermelho.....	18
II.3 O Radical Cianeto ( $\text{OCN}^-$ ).....	18
CAPÍTULO III- RESULTADOS E DISCUSSÕES	
III.1 KCN Puro.....	23
III.2 Cristais Mistos KCN:KCl.....	37
III.3 Aplicação de Pressão nos Cristais.....	43
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES.....	
	56
CAPÍTULO V - SUGESTÕES.....	
	61
REFERÊNCIAS.....	62

Os meus Agradecimentos,

Ao Prof.Milton Ferreira de Souza pela orientação e atitude científica transmitida,

Ao colega Heitor Cury Basso pela valiosa colaboração nos trabalhos,

Ao colega e amigo Máximo Siu Li pelo constante apoio e incentivo,

Aos Profs.Roberto Lobo e Guilherme F.L.Ferreira pelas discussões e sugestões,

A Beth pelo carinho e boa vontade com que manuscreveu essa disse  
tação,

Ao amigo Bob Zimmerman pelos voos de fim de semana,

Ao colega Orlando Fatibello F9 pela sua contribuição nas análises químicas,

Ao Miguel Cunha Filho pela proveitosa contribuição para minha formação pessoal e científica,

Ao Sr.João e demais técnicos pela ajuda na parte técnica,

Aos colegas e demais pessoas do Departamento de Física e Ciência dos Materiais pelo ótimo ambiente de trabalho,

A todos que direta ou indiretamente contribuiram para a concretização deste trabalho,

II

A FAPESP pelo apoio financeiro (processo 75/397),

A CAPES por me proporcionar bolsa de estudo.

### III

#### RESUMO

As transformações de fase em cristais de cianeto de potássio ( $KCN$ ) a  $168^{\circ}K$  e  $83^{\circ}K$  e suas ligas com  $KCl$ , foram estudadas através da absorção ótica no infravermelho do íon de impureza  $OCN^-$  e dos íons  $CN^-$  da rede. Por aplicação de tensão uniaxial foram obtidos pela primeira vez cristais únicos, de  $KCN-KCl$ , nas duas fases de mais baixa temperatura.

A absorção ótica dícrônica devida à vibração interna do íon  $CN^-$  nesses monocristais, permitiu a determinação de seu arranjo estrutural direcional, de forma inequívoca, como também correções a modelo recentemente proposto para esse arranjoamento, baseado em experiências com cristais de muitos domínios.

O estudo do modo de flexão da impureza  $OCN^-$  permitiu o seguimento das transformações de fase anteriormente observadas por meio de medidas de calor específico em cristais puros de  $KCN$ . A evolução dessas transformações em função da concentração do íon esférico de  $Cl^-$  em substituição do íon elipsoidal  $CN^-$  foi estudada numa larga faixa de concentrações.

Um modelo para a fase de mais baixa temperatura é proposto com arranjo antiferroelétrico dos dipolos  $CN^-$  e com distinção na sub-rede dos íons positivos.

Em vista do modelo proposto, duas alternativas para as duas transições de fase poderiam ocorrer. Na transição de mais alta temperatura ( $168^{\circ}K$ ), ocorreria o alinhamento ferroelástico e antiferroelétrico, dos dipolos  $CN^-$ , e a transição de mais baixa temperatura ( $83^{\circ}K$ ) corresponderia somente à distorção na sub-rede dos íons positivos (e possivelmente dos negativos). Na outra possibilidade, a  $168^{\circ}K$  ocorreria somente um arranjo ferroelástico e a  $83^{\circ}K$  o arranjo antiferroelétrico e a distorção na rede.

## ABSTRACT

The phase transformations in potassium cyanide crystals (KCN) at  $168^{\circ}\text{K}$  and  $83^{\circ}\text{K}$  and in KCN-KCl mixed crystals, were studied through the i-r optical absorption of the  $\text{CN}^-$  stretching mode and the  $\text{OCN}^-$  impurity bending mode and Fermi resonance application of uniaxial stress in KCN-KCl mixed crystals gives, by the first time, oriented single crystals in the lower temperature phases. The dichroic optical absorption of the  $\text{CN}^-$  stretching mode in these oriented single crystals allowed the explicit determination of the structural arrangement of the  $\text{CN}^-$  dipole. The results of our measurements are not in agreement recently proposed by Julian and Lüty based on electrical experiments with polidomain crystals.

The bending mode and Fermi resonances of the substitutional  $\text{OCN}^-$  impurity give further information in agreement with previous specif heat measurements. The evolution of the phase transformation was studied as a function of the spheroidal  $\text{Cl}^-$  ion concentration replacing the  $\text{CN}^-$  ellipsoidal ion.

A model for the lower temperature phase is proposed with antiferroelectric ordering of the  $\text{CN}^-$  dipoles and additional distortion on positive and negative sub lattices. As a consequence of the proposed model the phase transitions, may occur in two different ways that can not be distinguished with the used techniques. In the first possibility during the higher temperature phase transition ( $168^{\circ}\text{K}$ ) would occur the ferroelastic and anti-ferroelectric alignement of the  $\text{CN}^-$  dipoles and the lower phase transition ( $83^{\circ}\text{K}$ ) would be due to a lattice distortion as necessary to explain our results. In the other possibility the  $168^{\circ}\text{K}$  phase transition would occur only the ferroelastic transition and at  $83^{\circ}\text{K}$  the antiferroelectric ordering of the  $\text{CN}^-$  Ions and the lattice distortion would occur.

## I - INTRODUÇÃO

### I.1 O cristal de KCN

O cristal de KCN faz parte de um grande grupo de compostos iônicos tipo  $M^+(XY^-)_n$ , cujas estruturas cristalinas a altas temperaturas são cúbicas de face centrada, tipo NaCl. Outros exemplos deste grupo são: NaCN, RbCN, KSH e outros. O cristal de NaCN especialmente, tem propriedades bastante próximas do KCN.

A estrutura, dinâmica e transições de fase do KCN e NaCN tem sido estudadas extensivamente por vários métodos incluindo difração de raio X<sup>(1),(2),(3),(4)</sup>, medidas termodinâmicas (calor específico)<sup>(5),(6),(7)</sup>, medidas de constante dieletrica<sup>(8)</sup>, espectroscopia Raman<sup>(9)</sup>, difração de neutrons<sup>(10),(14)</sup>, absorção infra-vermelho do centro U<sup>(11)</sup>, EPR<sup>(15),(16)</sup> etc. e neste trabalho através dos modos de vibração do íon de  $OCN^-$  em KCN.

A temperatura de  $168^0K$  o KCN ( $288^0K$  para o NaCN) apresenta uma transição de fase estrutural para um arranjo ortorrombico<sup>(1),(2)</sup> dos íons, onde o dipolo  $CN^-$  está alinhado elásticamente no maior eixo do ortorrombo<sup>(1),(2)</sup>. Nesta transição de fase, o cristal forma domínios que faz com que torne-se opaco à luz visível.

Em torno de  $83^0K$ , o KCN ( $172^0K$  para o NaCN) sofre uma nova transição de fase, observada inicialmente nos estudos do calor específico<sup>(5),(6),(7)</sup>. A esta transição, foi atribuído o alinhamento elétrico do dipolo  $CN^-$  ferro ou antiferroelétricamente. Os resultados dos estudos de difração de neutrons<sup>(13),(28)</sup>, dão alguns indícios de um alinhamento antiferroelétrico dos dipolos  $CN^-$ . Os estudos de raio X, mostraram uma não usual contração do eixo b da célula ortorrômica na região de temperatura correspondente a essa transição de fase<sup>(1)</sup> (essa observação foi feita para o NaCN supondo-se um equivalente para o KCN ainda não estudado).

Cristais de KCN podem ser crescidos, em ligas com

KCl em quaisquer proporções. Nessas ligas, encontramos as mesmas transições de fase que o KCN puro, pelo menos até concentrações de 30% de KCl.

### I.2 Fases do KCN

Nesta seção faremos um resumo das propriedades e dados das fases do KCN.

#### a) Fase cúbica

Como citado anteriormente, à temperaturas logo abaixo do ponto de fusão e à pressões baixas (atmosférica), o KCN apresenta estrutura cúbica de face centrada<sup>(1),(2)</sup> do tipo NaCl, simetria  $O_h^5$  com parâmetro de rede igual a  $6,51\text{\AA}$ . Interessante no entanto é que, sendo o  $\text{CN}^-$  um íon com forma elipsoidal, para esta estrutura apresenta-se com simetria efetiva cúbica. Para explicar tal fato três hipóteses foram propostas:

- i) o íon  $\text{CN}^-$  gira livremente dentro de seu sítio cúbico;
- ii) o íon  $\text{CN}^-$  situa-se caoticamente distribuído em posições fixas dando um efeito cúbico apenas macroscopicamente, sendo que localmente a estrutura não seria cúbica;
- iii) o íon  $\text{CN}^-$  salta caoticamente entre direções de mínima energia dentro do sítio cúbico não acoplando com as vibrações da rede (rotor impedido).

Os resultados de difração de raio X<sup>(1),(2),(3),(4)</sup>, difração de neutrons<sup>(10),(14)</sup>, EPR do centro F<sup>(15),(16)</sup> e vibração localizada do centro U<sup>(11)</sup>, mostraram uma simetria local cúbica, eliminando a hipótese (ii).

As medidas termodinâmicas<sup>(4),(5),(6)</sup>, mostram que a hipótese do rotor livre não condiz com o comportamento do calor

específico na fase cúbica a altas temperaturas. No entanto cálculos baseados na hipótese (iii) do rotor impedido concordam satisfatoriamente com os resultados experimentais<sup>(12)</sup>. Outra evidência de rotação não livre do CN<sup>-</sup> é dada nos trabalhos de ressonância magnética nuclear (NMR)<sup>(17), (18)</sup>. A hipótese do rotor livre foi definitivamente abandonada com os trabalhos recentes de difração de neutrons<sup>(10), (14)</sup>. Na referência (14), os dados de difração de neutrons, foram analisados em um modelo no qual a orientação angular média do íon CN<sup>-</sup>, foi expandida em uma série de esféricos harmônicos. Esta análise mostra uma distribuição angular do CN<sup>-</sup>, em KCN e NaCN, não simétrica, variável com a temperatura, dando predominância no caso do KCN à direção <111> como mostrado na Fig.1.

Conclui-se portanto que na fase cúbica do KCN o íon CN<sup>-</sup> encontra-se saltando entre posições de mínima energia com distribuição angular dada pela Fig.1 e portanto com a simetria efetiva cúbica.

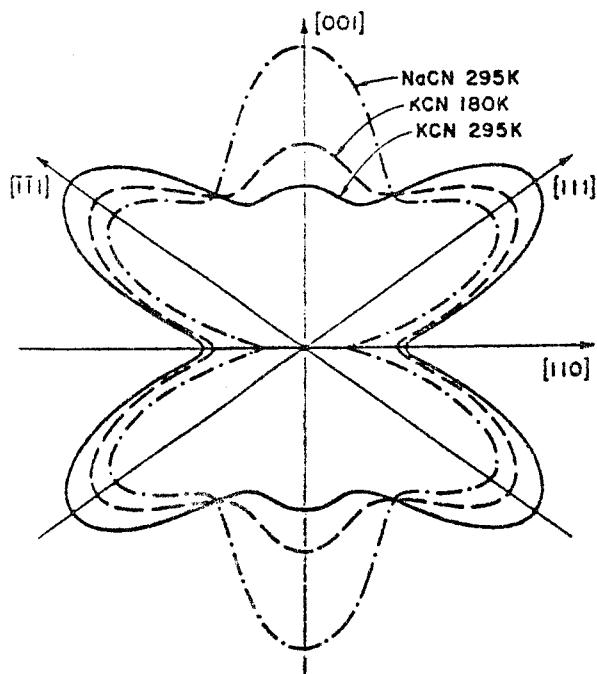


Fig.1 - Dependência angular, no plano [110] do cristal, da densidade de átomos de C e N numa esfera de raio igual à metade do comprimento da ligação C≡N. Os erros de ajuste nessa figura são da ordem de 10% nas regiões mais sensíveis ([111], [100] e [110]). (referência 14).

Este modelo do rotor impedido foi também proposto nos trabalhos de NMR<sup>(17), (18), (20)</sup>. No entanto os valores estimados para a energia de reorientação ( $E_r$ ) e o tempo de correlação ( $\tau_0$ ) da fórmula de Arrhenius ( $\tau = \tau_0 e^{E_r/kT}$ ) dos vários trabalhos são contraditórios (Tabela 1).

Tabela 1

	$E_r$ (kcal/mol)	$\tau_0$ (seg)	Ref.	Método Experimental	Observações
NaCN	6,0	$3 \times 10^{-14}$	(17)	NMR	errado
	1,8		(21)	IR	correção do valor da referência (17)
	2-3		(6)	$C_p$	
KCN	$1,41 \pm 0,2$	$(1,1 \pm 0,3) \pm 10^{-11}$	(18)	NMR	
	1,3-1,35		(5)	$C_p$	
	1,25		(26)	$C_p$	teórico
	$1,2 \pm 0,2$		(20)	NMR	errado
	$0,5 \pm 0,25$	$(1,0 \pm 0,4) \times 10^{-10}$	(18)	NMR	corrige (20)

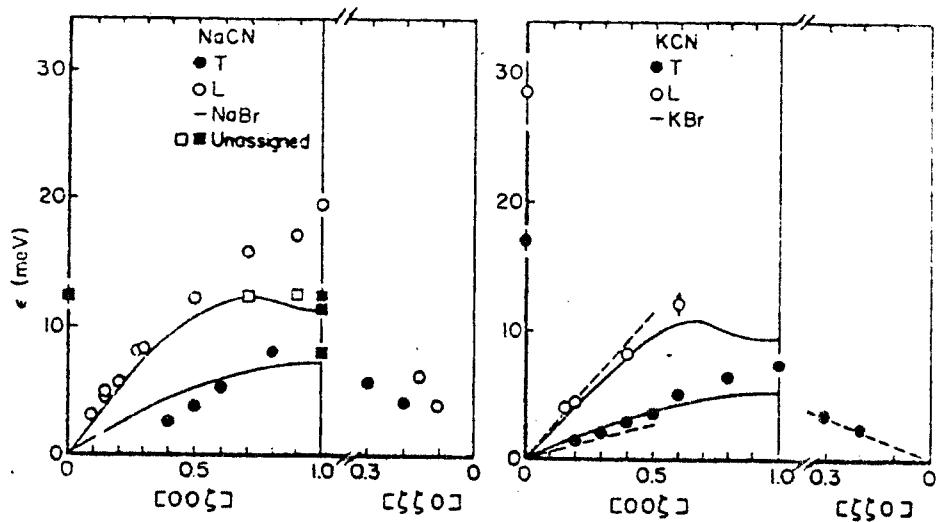
Vale salientar os valores obtidos com NMR do nitrogênio-14 de D.E.O'Reilly, e outros<sup>(18)</sup> para a energia de reorientação e tempo de correlação como os mais confiáveis. Esses valores são obtidos nos trabalhos termodinâmicos, através de um processo muito indireto, dando portanto uma boa idéia da ordem de

grandeza, perdendo no entanto muito em precisão com relação ao trabalho de O'Reilly.

As medidas das constantes elásticas do KCN<sup>(22)</sup>, no intervalo de temperatura desde a transição de fase, 168°K, até 454°K, fase cúbica, mostram um comportamento termoelástico anômalo, com a constante  $C_{44}$  variando drasticamente com a temperatura, em contraste com os resultados típicos de halogenetos alcalinos. Este comportamento é atribuído à vibrações libracionais do CN<sup>-</sup>, bem como saltos entre as posições de mínima energia. A constante elástica  $C_{44}$  (que mede a velocidade de ondas transversais na direção <100>) tende a zero, quando se aproxima da temperatura crítica, criando uma instabilidade mecânica na rede. Desta forma a transição de fase em 168°K pode ser vista como consequência do baixo valor de  $C_{44}$ . Uma onda elástica transversal, com velocidade nula, corresponde a uma onda com frequência nula, portanto uma de formação transversal permanente na rede cristalina.

Vale salientar também o estudo da dinâmica do KCN e NaCN na fase cúbica através de espalhamento inelástico de neutrons<sup>(19)</sup>. Esses resultados mostram espalhamentos difusos quando comparados com KCl ou KBr, principalmente para altas energias e vetores de onda finitas. No KCN o espalhamento é tão difuso que só foi possível medir a relação de dispersão até o vetor de onda igual a 0,6 do vetor da zona de Brillouin ( $\xi=0.6$ ). Não foram encontrados fonons óticos em nenhum dos dois cianetos através de espalhamento de neutrons. No entanto através do espectro de reflexão infra-vermelho foi possível obter-se para o KCN a energia de fonons óticos com vetor de onda nulo ( $q=0$ ). As relações de dispersão para o KCN e NaCN obtidas são mostradas na Fig.2.

Estes estudos da dinâmica de rede da fase cúbica, indicam que, fonons não existem como uma bem caracterizada excitação nos cianetos a altas energias e altos vetores de onda. Esta anomalia é explicada pela alta anarmonicidade da rede fazendo com que as interações fonon-fonon aumentem fortemente, principalmente para altas energias e altos vetores de onda, diminuindo drástica-



VETOR DE ONDA REDUZIDO

Fig.2 - Ramos acústicos de fonons, medidos para o NaCN e KCN. Note que vários picos presentes, não atribuídos a esplamento inelástico de neutrons, são plotados (quadradinhos abertos e fechados). As curvas de dispersão TA e LA para o NaBr e KBr (linhas sólidas) são mostradas para comparação, assim como a inclinação para longos comprimentos de onda dos ramos acústicos, determinados de medidas de constantes elásticas<sup>(22)</sup>. (referência (19)).

mente o tempo de vida do fonon. Esta alta anarmonicidade explica também o alto valor da amplitude média de vibração dos íons nas redes de KCN e NaCN<sup>(14)</sup>.

#### b) Fase ortorrômbica

A uma temperatura de 168,3°K o KCN (287,7°K para o NaCN) apresenta uma transição de fase estrutural observada inicialmente nos trabalhos pioneiros de raio X em KCN e NaCN<sup>(1),(2)</sup>. As linhas de raio X foram explicadas assumindo para ambos cristais uma estrutura ortorrômbica. A célula unitária da rede cúbica se deforma, de modo que as direções <100> agora fazem um ângulo de 79,5° e 90° entre si. Uma nova célula unitária de simetria ortorrômbica de corpo centrado ( $D_{2h}^{25}$ ) pode agora ser construída.

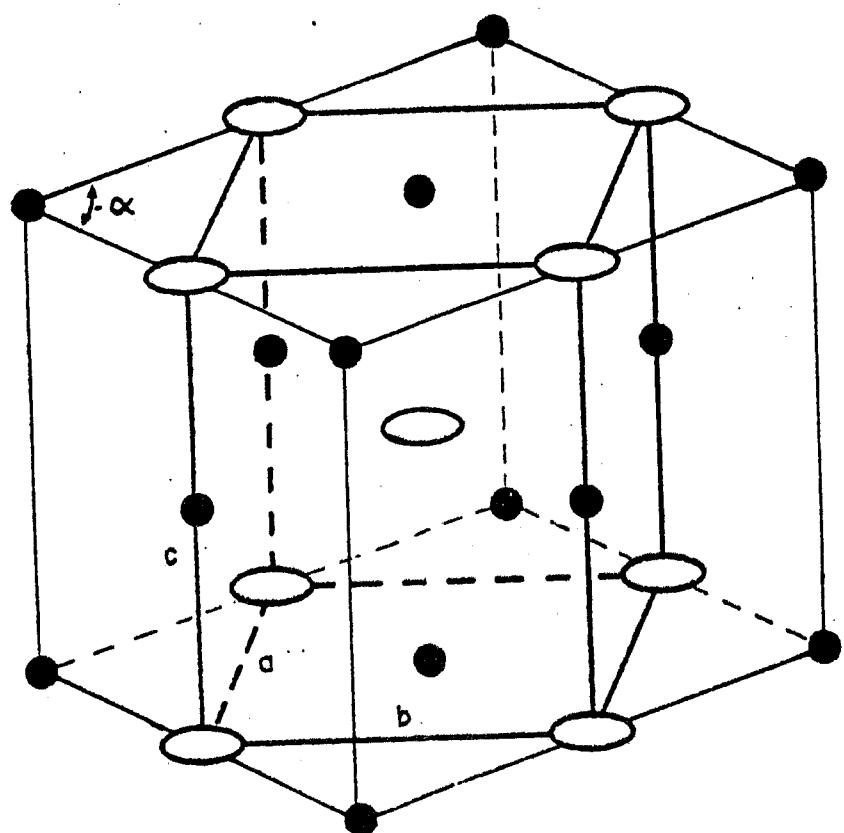
O volume da célula ortorrômbica é aproximadamente a metade do valor da célula cúbica. A difração de raio X também mostrou que o dipolo elástico do CN<sup>-</sup> está alinhado na direção <110> da célula pseudo-cúbica que equivale à direção <010>, direção do eixo maior, da célula ortorrômbica. Esses aspectos da estrutura ortorrômbica bem como seus parâmetros são mostrados na Fig.3.

Uma vez que a forma macroscópica cúbica do monocrystal é mantida, este assume uma forma de domínios, que dá origem a um forte espalhamento da luz visível, tornando-o opaco. Um cálculo termodinâmico muito simples mostrou que a dimensão média dos domínios é da ordem de 4000Å<sup>(5)</sup>; valor confirmado pela dependência do espalhamento com a frequência da luz espalhada<sup>(25)</sup>.

A formação de domínios na transição cúbica-ortorrômbica (transição ferroelástica) é compatível com a observação de histeresis, com relação a temperatura, na transição<sup>(3),(4),(5)</sup>. A amplitude da curva de histeresis, é de aproximadamente 5°K. A entropia da transição cúbica-ortorrômbica foi medida a partir da curva de calor específico<sup>(5)</sup>. O valor obtido é de aproximadamente  $\Delta S = RLn4$ . Este resultado é explicado em termos da perda de graus de liberdade pelo CN<sup>-</sup> na transição. Suga<sup>(5)</sup> propõe que na fase cúbica os dipolos CN<sup>-</sup> estão saltando entre as 8 direções <111>, quatro direções, cada uma com dois sentidos, e quando da transição este passa a saltar somente entre os dois sentidos da direção <110>, portanto o número de graus de liberdade fica reduzido de quatro vezes, o que implica em  $\Delta S = RLn4$ . No entanto, a frequência de salto entre os dois sentidos da direção <110> ainda não pode ser medida.

Na fase ortorrômbica, o espalhamento Raman mostra três bandas difusas: uma muito fraca em torno de 45cm<sup>-1</sup>, outra bastante intensa em torno de 120cm<sup>-1</sup> e uma última, também bastante fraca em 180cm<sup>-1</sup><sup>(9),(27)</sup>. Observamos que Dultz<sup>(9)</sup>, descreve o espectro Raman na fase ortorrômbica, como se fosse apenas a banda de 120cm<sup>-1</sup>, o que não é correto, pois os próprios espectros apre-

[001]  
[110] / [110]



$$a = 4.22 \text{ \AA}$$

$$b = 5.07 \text{ \AA}$$

$$c = 6.13 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 79.5^\circ$$

●  $K^+$

○  $CN^-$

Fig. 3 - Estrutura ortorrômbica do KCN.

sentados em seu trabalho, mostram que a banda de  $180\text{cm}^{-1}$  evolui junto com a de  $120\text{cm}^{-1}$ . A banda de  $120\text{cm}^{-1}$  foi atribuída por Dultz, à libração do  $\text{CN}^-$ ; mas como será discutido na seção seguinte as duas bandas, de  $120\text{cm}^{-1}$  e  $180\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas à libração do  $\text{CN}^-$ , alinhado na direção  $<110>$ , paralela e perpendicularmente ao plano (001)<sup>(29)</sup>. A banda em  $45\text{cm}^{-1}$  é atribuída à rotação do  $\text{CN}^-$ .

O estudo detalhado da difração de raio X, na região da transição da fase cúbica-ortorrômbica, mostrou a existência de uma nova fase, intermediária às fases cúbicas e ortorrômbica<sup>(3),(4)</sup>. Esta nova fase é observada somente no sentido de altas-baixas temperaturas, e além disso o cristal deverá ter sido levado previamente à baixas temperaturas. Este procedimento, está de alguma forma relacionado com a pequena anomalia observada por Suga<sup>(5)</sup>, no calor específico em torno de  $190^{\circ}\text{K}$ , no sentido de baixas-altas temperaturas. Supõe-se que de alguma maneira o cristal tem uma memória da fase ortorrômbica, que se apaga em  $190^{\circ}\text{K}$ <sup>(5)</sup>. A nova fase é monoclinica<sup>(4)</sup>. As temperaturas de coexistência das fases cúbica (C), ortorrômbica (R) e a nova fase monoclinica (I), nos vários sentidos de aquecimento são mostradas na Fig.4.

A medida da constante dielétrica do KCN mostrou uma queda de 6% da constante dielétrica na transição cúbica-ortorrômbica<sup>(8)</sup>. Recentemente, Julian<sup>(25)</sup> estudou esta anomalia na constante dielétrica, em cristais mistos de KCN:KCl e mostrou que está relacionada de alguma forma com a formação de domínios. Esta afirmação vem do fato que, para concentrações superiores a um valor crítico de 20% de KCl, o cristal não forma mais domínios, e a anomalia na constante dielétrica desaparece.

Não é observada perda dielétrica na fase ortorrômbica, e também não é observada na transição de fase cúbica-ortorrômbica, para frequências menores que  $10^6\text{Hz}$ , em KCN, enquanto que no NaCN, perda dielétrica é observada na região de transição cúbico-ortorrômbica.

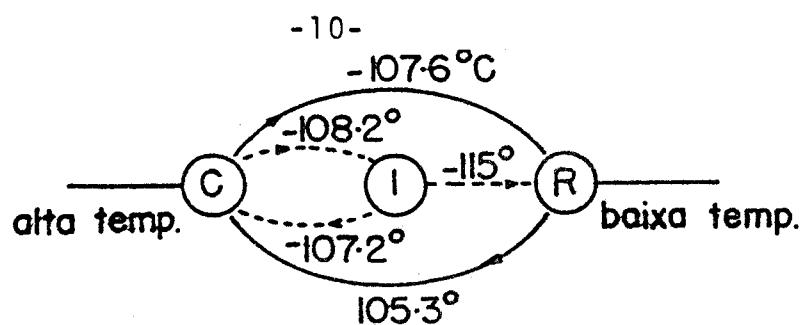


Fig.4 - Limite das temperaturas de transição do KCN, na região da transição cúbico-ortorrômica. (referência (3)).

### c) Fase de baixas temperaturas

À temperatura de  $83^0\text{K}$  o KCN, ( $170^0\text{K}$  para o NaCN) sofre uma nova transição de fase, observada pela primeira vez nos trabalhos termodinâmicos<sup>(5),(6),(7)</sup>. Esta transição, está relacionada com uma não usual contração do eixo b do ortorrombo, observada no NaCN por Verweyl<sup>(1)</sup>. A entropia da transição é  $\Delta S \approx \simeq RLn2^{(5)}$ . Este valor, levou Suga a propor, que esta transição corresponderia a um ordenamento dos dipolos  $\text{CN}^-$ , o que implica na perda de dois graus de liberdade e explica a entropia da transição. Resta então, ser explicado se a natureza do ordenamento é ferro ou antiferroelétrico.

Como o poder espalhador do nitrogênio e carbono são muito próximos, a difração de raios X não dā informação precisa sobre o alinhamento dos dipolos  $\text{CN}^-$ .

No estudo da dinâmica da rede do KCN na fase de baixas temperaturas, através de espalhamento Raman, Dultz<sup>(9)</sup> propôs o modelo anti-ferroelétrico para o KCN. O argumento de Dultz é que, o aparecimento de novas bandas Raman, ativas na transição de baixas temperaturas, é devido à duplificação da célula unitária, consequentemente diminuindo pela metade a zona de Brillouin, tornando permitidos novos fonons. Como nenhuma mudança apreciável de estrutura, foi observada por difração de raios X nesta transição, Dultz propôs que a duplificação da célula unitária é devido a um ordenamento anti-ferroelétrico. Esta explicação, foi posta em questão no subsequente trabalho de Raman, em cristais

mistas de KCN:KCl<sup>(29)</sup>. Observando a evolução das bandas do espectro Raman com a concentração de KCl, variando de 0 a 100%, Durand<sup>(29)</sup> pode concluir que as bandas em  $120\text{cm}^{-1}$  e  $180\text{cm}^{-1}$  são devidas às oscilações torsionais do dipolo  $\text{CN}^-$ , alinhado na direção  $<110>$ , paralela e perpendicularmente ao plano (001), respectivamente. Pode-se chegar facilmente a tais conclusões, dado que para concentrações de KCl superiores a um valor crítico de 20%, as transições de fase não formam domínios e a evolução do espectro Raman é contínua nesta concentração crítica. Desta observação, é possível seguir a evolução do espectro Raman, para concentrações superiores à crítica, e nesta região de concentração pode-se estudar a polarização do espectro e consequentemente descobrir a origem das bandas.

O modelo de Durand para o espectro Raman, torna mais claro o mesmo espectro na fase ortorrômbica. Como podemos observar nos espectros de Dultz<sup>(9)</sup>, a banda em  $180\text{cm}^{-1}$  evolui de modo semelhante à banda de  $120\text{cm}^{-1}$  na fase ortorrômbica; no entanto Dultz atribuia a banda em  $180\text{cm}^{-1}$  à fase de baixas temperaturas, explicando seu aparecimento acima da temperatura de transição como sendo devido à uma forte interação com o ordenamento da fase de baixas temperaturas. Com o estudo de Durand, torna-se claro que esta banda em  $180\text{cm}^{-1}$  existe realmente na fase ortorrômbica, sendo, juntamente com a banda de  $120\text{cm}^{-1}$ , devido à oscilação torsional do  $\text{CN}^-$ . É notável a concordância dos valores das energias de oscilação torsional ( $120\text{cm}^{-1}$  e  $180\text{cm}^{-1}$ ), obtidos do espectro Raman, com um único valor de  $180\text{cm}^{-1}$ , assumido para explicar o calor específico à baixas temperaturas, ( $T < 70^\circ\text{K}$ )<sup>(12)</sup>.

Com este resultado, concluímos que o espectro Raman do KCN, também não dá informações sobre o alinhamento dos dipolos  $\text{CN}^-$ , na fase de baixas temperaturas.

Estudos recentes de difração de neutrons, na fase de baixas temperaturas, para o NaCN<sup>(13)</sup> e para o KCN<sup>(28)</sup> indicam uma duplificação da célula unitária, a qual pode ser explicada como

sendo devido ao ordenamento antiferroelétrico dos dipolos  $CN^-$ .

As medidas recentes da constante dielétrica em cristais de KCN:KCl, mostram uma outra queda de 12% no valor da constante dielétrica do KCN puro, na transição de baixas temperaturas. Essa anomalia, persiste no sistema misto KCN:KCl até concentrações de 20% de KCN. Essa queda no valor da constante dielétrica, é atribuída ao alinhamento dos dipolos  $CN^-$ . Desde que não é observada nenhuma divergência na constante dielétrica, mesmo para concentrações de KCl maiores que o valor crítico onde o cristal não forma domínios<sup>(25)</sup>, um ordenamento ferroelétrico é improvável.

Medidas de ITC (corrente termicamente estimulada) em cristais mistos KCN:KCl, mostram valores baixos de corrente termoestimulada<sup>(25),(30)</sup> na região da transição de baixas temperaturas, o que torna também improvável um alinhamento ferroelétrico.

Julian mediu também, uma perda dielétrica na região da transição de baixas temperaturas<sup>(25)</sup>, correspondente a uma energia de ativação de 0,16 eV (3,7 kcal/mol). Observou ainda que a área integrada da perda dielétrica, varia exponencialmente com a temperatura ( $\alpha \exp(-0.027/kT)$ ). Dado que a área integrada da perda dielétrica é proporcional ao número de dipolos, Julian propôs um modelo fenomenológico de coexistência de duas fases; uma fase rápida, na qual o dipolo contribui para a perda dielétrica e uma fase lenta, na qual o dipolo não contribui. A diminuição da área integrada da perda dielétrica, significaria a passagem dos dipolos da fase rápida à fase lenta.

### I.3 Outros aspectos das transições de fase do KCN

Uma transição de fase é dita de primeira ordem se a entropia sofre uma descontinuidade na transição, e é dita de segunda ordem se a entropia é contínua mas sua primeira derivada sofre uma descontinuidade na transição<sup>(31)</sup>.

Baseado nos valores da entropia do KCN e NaCN, obtidos por Suga e outros nos trabalhos termodinâmicos<sup>(5),(6)</sup>, plotamos a entropia em função da temperatura (Fig.5). Estes valores, extrapolados para a temperatura de transição, mostram claramente que na transição cúbico-ortorrômica há uma descontinuidade da entropia, enquanto que na transição de baixas temperaturas apenas a derivada da entropia é descontínua.

Assim sendo, concluimos que a transição cúbico-ortorrômica é de primeira ordem, e a transição de baixas temperaturas é de segunda ordem.

A partir das curvas de constante dielétrica nos cristais mistos de  $KCN_xKC1_{1-x}$ <sup>(25)</sup>, a temperatura de transição para a fase de baixas temperaturas foi plotada como função de  $x$  (Fig.6). Esta curva mostra, uma diminuição brusca da temperatura de transição, para  $x$  variando de 0,9 a 1,0. Este comportamento é análogo ao da energia de ativação da perda dielétrica (Fig.22, pg. 88 da ref.(25)). Esta diminuição brusca da temperatura de transição, talvez indique que uma interação de curto alcance contribua fortemente para a transição de baixas temperaturas, em KCN puro, pois um dos efeitos da introdução de KC1 é o aumento da distância média entre os  $CN^-$ .

Matsuo<sup>(6)</sup>, fez o cálculo do campo local

$$E = \sum_i \frac{3(\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i - \vec{r}_i^2 \vec{p}_i}{r_i^5}$$

para a estrutura ferroelétrica e duas antiferroelétricas usuais, como modelo da fase de baixas temperaturas para o KCN e NaCN. Estes cálculos, mostram que o campo local é maior na estrutura ferroelétrica. Supondo que a interação na fase de baixas temperaturas, é puramente elétrica, a teoria do campo médio mostra que a energia é mínima para o máximo valor do campo local, portanto para o arranjo ferroelétrico que Matsuo propõe.

Do parágrafo anterior, só podemos concluir que a

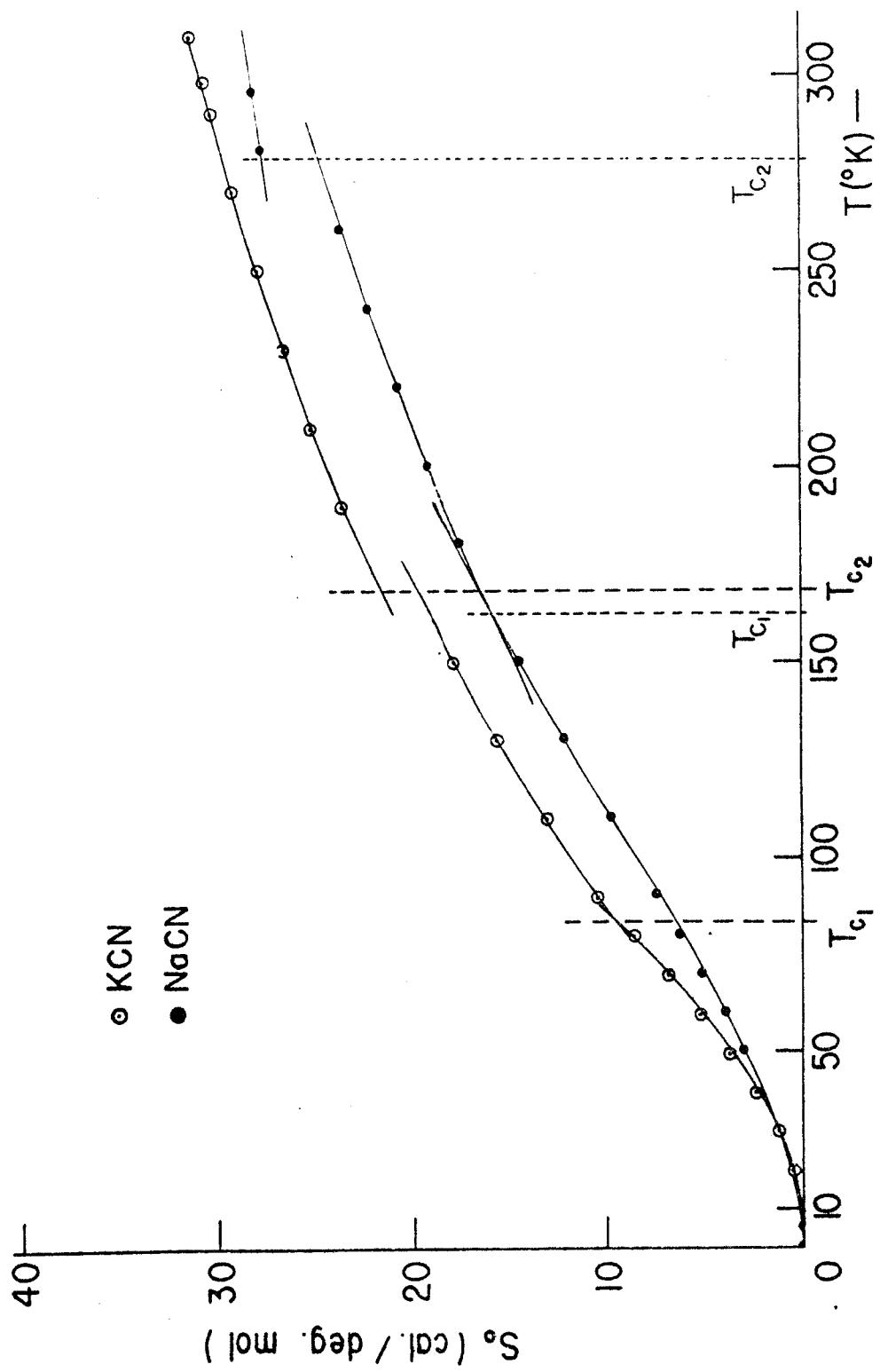


Fig. 5 - Entropia como função da temperatura:  $T_{c_1}$  ( $83^0\text{K}$  para o KCN e  $172^0\text{K}$  para o NaCN) é a temperatura da transição de baixas temperaturas.  $T_{c_2}$  ( $168^0\text{K}$  para o KCN e  $288^0\text{K}$  para o NaCN) é a temperatura de transição cúbica-ortorrômbica (Pontos experimentais das referências (5) e (6)).

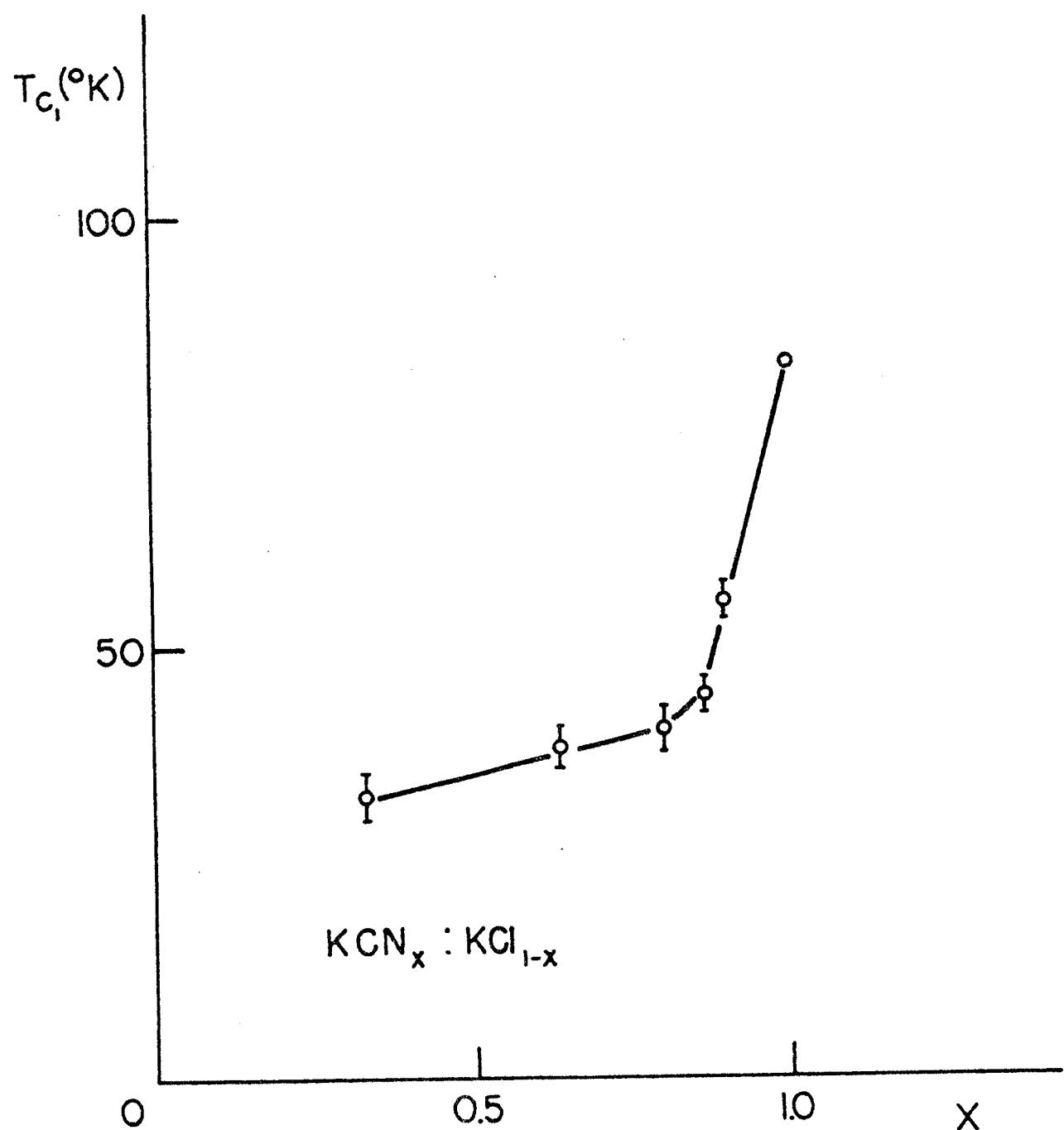


Fig. 6 - Temperatura de transição  $T_{C_1}$  (transição de baixas temperaturas) em função das concentrações de KCl e KCN em cristais mistos. (Pontos experimentais da referência (25)).

interação na fase de baixas temperaturas não é puramente dipolar elétrica, dada a forte evidência experimental, apresentada anteriormente, do improvável ordenamento ferroelétrico nesta fase.

## CAPÍTULO II

### MÉTODO EXPERIMENTAL E ESPEC- TROSCOPIA INFRA-VERMELHO

#### II.1 Técnica experimental

Cristais de KCN e KCN:KCl, foram crescidos em nossos laboratórios, pelo método usual de Kyroupoulos. Estes cristais são facilmente cliváveis nas direções  $<100>$ . As amostras usadas tinham dimensões de aproximadamente  $12\text{mm} \times 8\text{mm}$  e espessura variável.

As medidas de absorção ótica na região de infra-vermelho próximo, foram obtidas com o uso do espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 180, com duplo feixe operando na região de 300 a  $4200\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros dícrôicos foram obtidos com polarizadores de grade de ouro depositados sobre substrato de AgBr ( $4000-285\text{cm}^{-1}$ ).

Usando um criostato Janis, a temperatura do cristal pode ser controlada desde a temperatura ambiente até  $4,2^{\circ}\text{K}$  (temperatura de hélio líquido). As janelas utilizadas no criostato foram de CsI. Um sistema para aplicação de pressão uniaxial (perpendicular à direção do feixe de luz), no cristal, equipava o criostato. Este sistema nos permitiu aplicar pressões uniaxiais, a qualquer temperatura.

As temperaturas foram medidas através de um termopar, de cobre-constantan, Leeds-Northrup, introduzido na amostra. A referência do termopar foi posta a nitrogênio líquido ( $77,4^{\circ}\text{K}$ ). A tabela de Powell<sup>(32)</sup> foi utilizada para o termopar.

Nos cristais de KCN:KCl, as concentrações foram medidas por redução com nitrato de prata, usando o método potenciométrico<sup>(33)</sup>. Para tal utilizamos um registrador, no qual foi registrado o potencial da solução, e uma bureta automática, com o

fim de manter o fluxo da solução constante. Desta forma, acreditamos que o erro nas medidas de concentração de KCl, nos cristais mistos KCN:KCl, sejam da ordem de 1%.

## II.2 Espectro infra-vermelho do KCN

O espectro de absorção infra-vermelho do KCN, à temperatura ambiente, mostra duas fortes bandas centradas em 2080 e  $4140\text{cm}^{-1}$ . Essas absorções correspondem às energias do primeiro e segundo harmônicos, respectivamente, da vibração longitudinal (stretch) do  $\text{CN}^-$ .

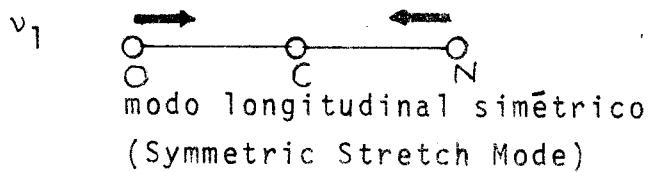
Também estão presentes, no espectro infra-vermelho absorções devido a outras impurezas que, de alguma forma entraram no cristal durante seu crescimento. As principais são: Carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ) que origina uma banda bastante larga em torno de  $1400\text{cm}^{-1}$ , e Cianeto ( $\text{OCN}^-$ ) que origina várias bandas estreitas, que serão descritas na próxima seção.

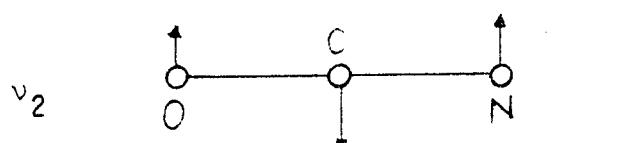
Em baixas temperaturas, a formação de domínio, provoca um forte espalhamento de luz no KCN. A intensidade de luz espalhada é proporcional a  $\omega^{1.6}$ , tornando difícil o estudo do espectro para energias maiores que  $2000\text{cm}^{-1}$ , em temperaturas baixas.

## II.3 O radical Cianeto ( $\text{OCN}^-$ )

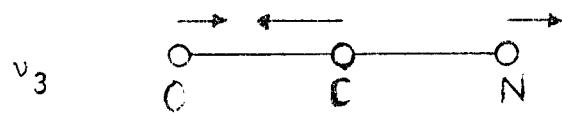
### a) Modos normais de vibração do $\text{OCN}^-$

O radical  $\text{OCN}^-$  é linear com o carbono, ocupando a posição central. Os modos normais de vibração do  $\text{OCN}^-$  são três, e se encontram esquematizados abaixo.





$v_2$   
modo de flexão  
(Bending Mode)



$v_3$   
modo longitudinal antissimétrico  
(Antisymmetric Stretch Mode)

Cada modo normal de vibração tem uma energia bem caracterizada. A região de energia característica de cada modo é a seguinte:

$$v_1 ; 1100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_2 ; 600 - 700 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_3 ; 2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$$

O modo  $v_2$  é duplamente degenerado. Essa dupla degenerescência vem do fato que o  $\text{OCN}^-$  pode vibrar em dois planos ortogonais equivalentes. Para esclarecer, vamos supor que o  $\text{OCN}^-$  esteja situado no eixo z do sistema carteziano. Nessa posição, o  $\text{OCN}^-$  poderá vibrar (Vibração de flexão) nos planos xz e yz equivalentes.

b)  $\text{OCN}^-$  em  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  e  $\text{KI}$

Um estudo detalhado do radical  $\text{OCN}^-$ , como impureza, em cristais iônicos ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  e  $\text{KI}$ ), foi feito por Decius<sup>(34)</sup> e posteriormente por Schettino<sup>(35)</sup>. Várias bandas de absorção, são

observadas no espectro infra-vermelho, cada uma correspondendo a um modo de vibração, (modos normais, combinações e harmônicos desses). Concentraremos nossa atenção, apenas nas absorções correspondentes aos modos normais de vibração.

Modo de flexão ( $v_2$ ): A dupla degenerescência do modo  $v_2$ , não é levantada na simetria cúbica dos cristais de KCl, KBr e KI. A energia de  $v_2$  para os vários cristais são apresentados na tabela 2. A largura das bandas de absorção de  $v_2$ , variam de 1,0 a  $1,8\text{cm}^{-1}$ , dependendo da matriz cristalina, na qual o OCN<sup>-</sup> está contido.

Modo de vibração longitudinal simétrico ( $v_1$ ): Um fato interessante acontece com  $v_1$ . Sua energia é próxima à energia do segundo harmônico do modo de flexão ( $2v_2$ ). Como os modos  $v_1$  e  $v_2$  possuem mesma simetria, podem combinar-se; acontecendo uma ressonância entre o modo longitudinal simétrico,  $v_1$ , e o segundo harmônico do modo de flexão,  $2v_2$ . Essa ressonância, foi explicada pela primeira vez por Fermi<sup>(36)</sup>, recebendo então o seu nome.

O cálculo da ressonância de Fermi é uma simples diagonalização da matriz das energias.

$$\det \begin{pmatrix} w_1^0 - \lambda & w_{21} \\ w_{12} & w_2^0 - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (1)$$

onde  $w_n^0$  são as energias não perturbadas,  $\lambda$  a energia perturbada e  $w_{12}=w_{21}$  são os termos de interação entre os níveis de energia. Uma forma geral para o termo de interação foi deduzida por Dennison<sup>(37)</sup>. Para o nosso caso essa fórmula resulta  $w_{12}=b/\sqrt{2}$  onde  $b$  é um parâmetro ajustável. Realmente o presente caso é a mais simples possível ressonância de Fermi, a qual em um caso mais geral pode acontecer com mais de dois níveis e harmônicos de ordem superiores<sup>(34), (35)</sup>. Da diagonalização da matriz obtém-se:

$$\lambda = \left( \frac{w_1^0 + w_2^0}{2} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{w_1^0 - w_2^0}{2} \right)^2 - \frac{b^2}{2}} \quad (2)$$

No presente caso  $w_1^0 = v_1^0$  e  $w_2^0 = 2v_2^0$  onde os índices zero em  $v_1$  e  $2v_2$  indicam os valores não perturbados. A equação (2) explica a posição das bandas  $v_1$  e  $2v_2$ , observadas no espectro, ajustando-se o parâmetro  $b$ . As bandas em ressonância de Fermi apresentam formas iguais e intensidades aproximadamente iguais.

A meia largura da ressonância de Fermi ( $v_1$  e  $2v_2$ ) do  $\text{OCN}^-$ , varia entre 1,7 e 3,5  $\text{cm}^{-1}$ , dependendo da matriz cristalina em que está contido, à temperatura ambiente. A posição dessas nos cristais de KCl, KBr e KI é mostrada na tabela 2.

Modo de vibração longitudinal antissimétrico ( $v_3$ ): O modo  $v_3$  apresenta intensidade de absorção dez vezes maior que  $v_1$ . Este fato significa que os momentos de dipolo das ligações C-N e C-O são aproximadamente iguais e de sentidos opostos, em outras palavras, o momento dipolar total do radical  $\text{OCN}^-$  é muito menor que o momento dipolar das ligações C-N e C-O do próprio radical.

Os comprimentos das ligações (CN) e (OC) no radical  $\text{OCN}^-$ , como impurezas em cristais iônicos são 1,77 e 1,23 $\text{\AA}$  respectivamente<sup>(34)</sup>. O comprimento da ligação CN no radical  $\text{CN}^-$  é 1,18 $\text{\AA}$ <sup>(14)</sup>, valor muito próximo ao da mesma ligação no radical  $\text{OCN}^-$ . Esse fato mostra a semelhança entre as ligações (CN) no  $\text{OCN}^-$  e  $\text{CN}^-$ . Podemos portanto concluir, do parágrafo anterior, que o momento de dipolo do radical  $\text{OCN}^-$  é muito menor que o do  $\text{CN}^-$ .

A meia largura da absorção  $v_3$  varia entre 1,5 e 2,5  $\text{cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente. Suas posições para os cristais iônicos KCl, KBr e KI são mostrados na tabela 2.

### c) $\text{OCN}^-$ em KCN

O estudo do radical  $\text{OCN}^-$  como impureza em cristais de KCN, é um dos objetivos do presente trabalho e será discutido

Tabela 2

Energias , em  $\text{cm}^{-1}$ , dos modos normais de vibração do OCN<sup>-</sup> em cristais iônicos<sup>(34),(35)</sup>.

	$v_2$	$2v_2$	$v_1$	$v_3$
KCl	631,0	1297,3	1210,7	2181,8
KBr	629,4	1292,6	1205,5	2169,6
KI	628,0	1288,0	1200,8	2155,8
KCN <sup>*</sup> Fase cúbica	633,4	1301,5	1212,5	2181,5

(\*) Este trabalho

em detalhe nos capítulos seguintes. Na fase cúbica do KCN, o OCN<sup>-</sup> apresenta absorções semelhantes às absorções nos cristais de KCl, KBr e KI. Para referência as energias dos modos normais de vibração do OCN<sup>-</sup> em KCN na fase cúbica, são incluídos na tabela 2.

### CAPÍTULO III RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### III.1 KCN puro

##### a) Modo de flexão do OCN<sup>-</sup> em KCN

Nesta seção apresentamos os resultados do estudo do modo de flexão do OCN<sup>-</sup> ( $\nu_2$ ) em KCN puro.

Na fase cúbica, o modo  $\nu_2$  se apresenta como uma única banda de meia largura  $1,5\text{cm}^{-1}$ , semelhante à mesma em cristais de KCl, KBr e KI. A energia de  $\nu_2$ , à temperatura ambiente, é  $633,4\text{ cm}^{-1}$ . O espectro infravermelho nesta região, é mostrado na Fig.7.

Na transição de fase cúbico-ortorrômbica o modo de flexão do OCN<sup>-</sup> se desdobra em dois. Esse desdobramento é devido ao fato da dupla degenerescência, existente na fase cúbica do modo  $\nu_2$  ser levantada. Vale citar aqui que, em cristais de KCNO onde a estrutura não é cúbica, a dupla degenerescência do modo de flexão do OCN<sup>-</sup>, também encontra-se levantada. Dado que o desdobramento é para duas bandas apenas, podemos concluir que o OCN<sup>-</sup> ocupa somente uma posição não equivalente, na fase ortorrômbica do KCN. De fato, essa posição é a direção  $<110>$  (do pseudo cubo), descoberta nas medidas com pressão uniaxial, descrito na seção 3 deste capítulo. O espectro do modo  $\nu_2$ , na fase ortorrômbica, é mostrado na Fig.8. A banda de mais alta energia,  $637,6\text{cm}^{-1}$ , à temperatura próxima de  $T_{c1}$ , denominamos  $\nu_{2a}$ , e à outra,  $628,4\text{cm}^{-1}$ , à mesma temperatura, denominamos  $\nu_{2b}$ . A posição dessas bandas no espectro é aproximadamente simétrica com relação à  $\nu_2$ , da fase cúbica. A separação dessas bandas ( $\nu_{2a}-\nu_{2b}$ ), foi medida como função da temperatura (Fig.9). A presença da fase intermediária monoclinica, descrita no Capítulo I<sup>(3)</sup>, é evidente por uma separação menor entre os picos  $\nu_{2a}$  e  $\nu_{2b}$ . Esta fase intermediária, existe somente quando a temperatura decresce, como mostrado na Fig.9 e já observado por Amino<sup>(3)</sup>.

O comportamento da curva ( $\nu_{2a}-\nu_{2b}$ ), em função da tem-

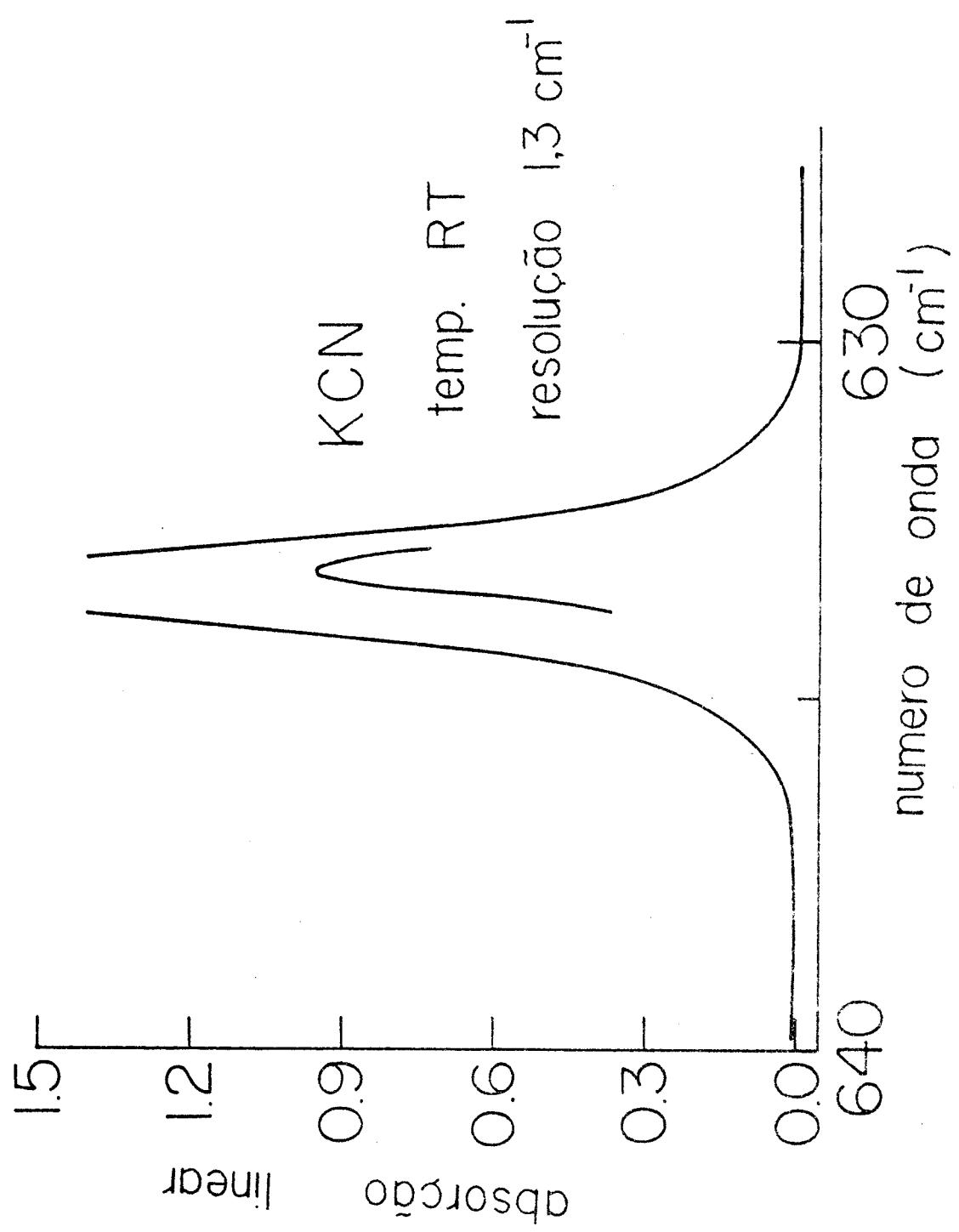


Fig. 7 Modo de flexão do OCN<sup>-</sup> em KCN na fase cúbica.

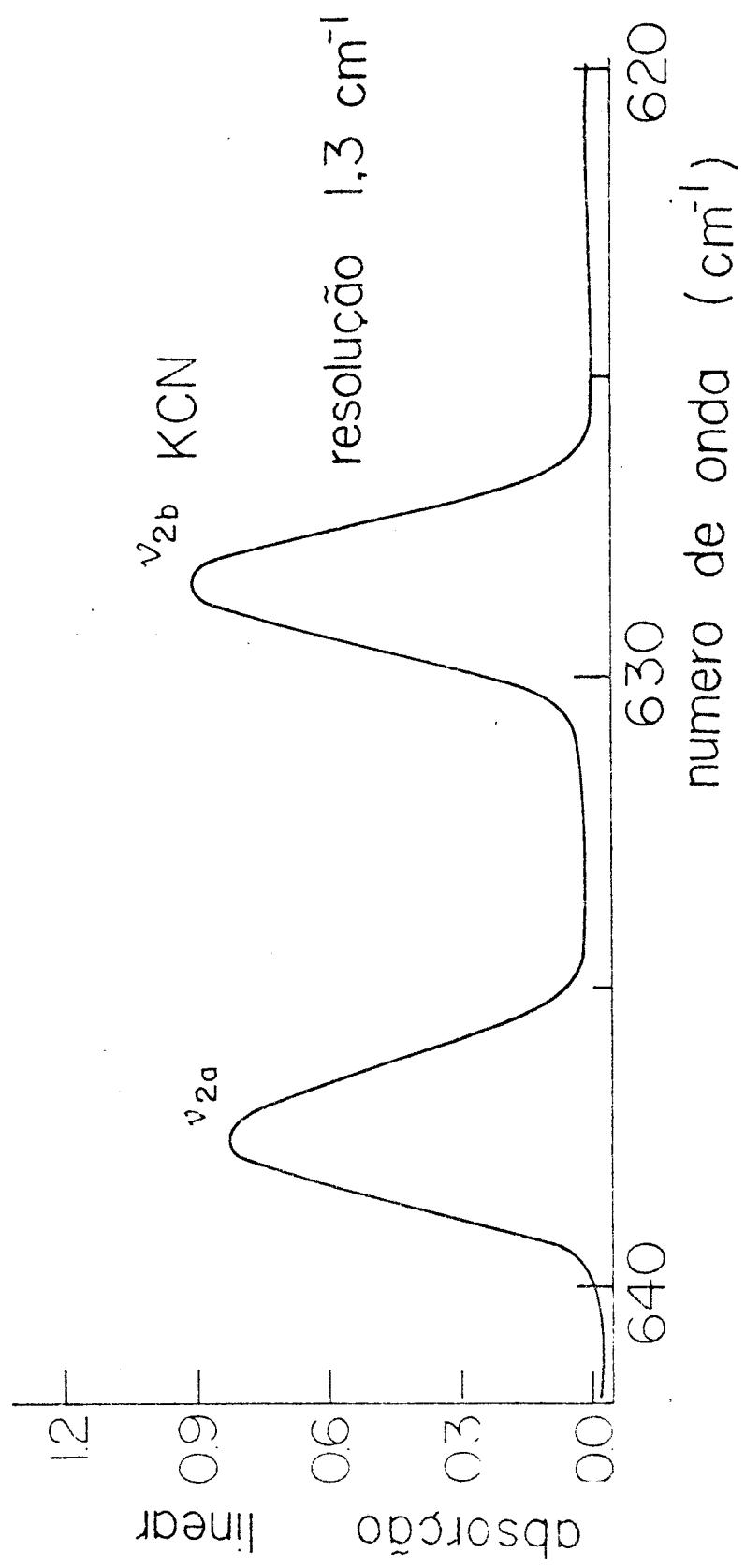


Fig. 8 Modo de flexão do  $\text{OCN}^-$  na fase ortorrômbica do KCN. A temperatura do espetro é bem próxima a  $T_{c_1}$  ( $83^\circ\text{K}$ ).

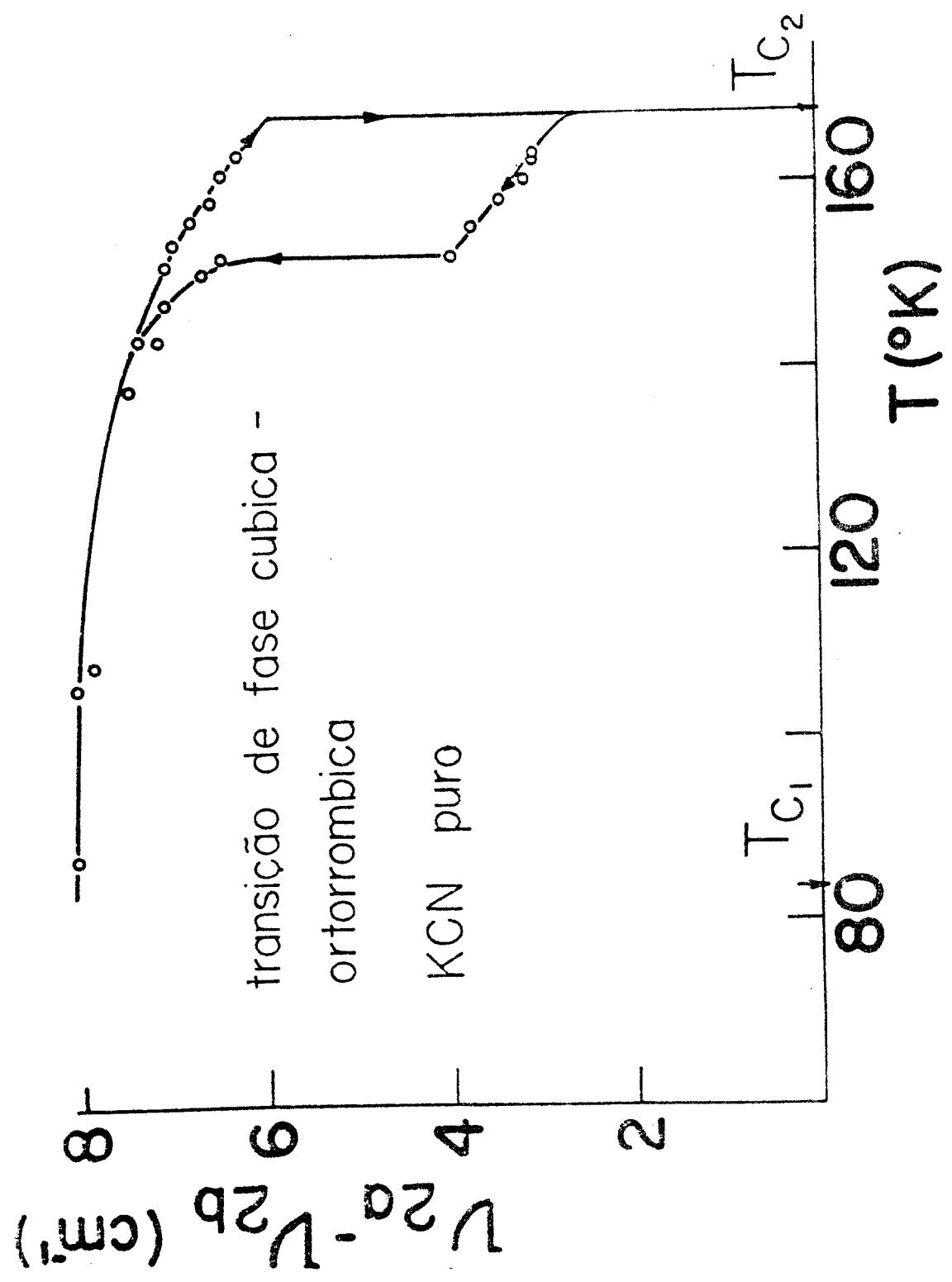


Fig.9 Desdobramento do modo de flexão ( $v_{2a} - v_{2b}$ ) em função da temperatura. A fase intermediária monoclinica aparece entre 168 e 155°K.

peratura, mostra a evolução da fase ortorrômbica com a temperatura. Assim, por exemplo, podemos concluir da Fig.9, que a partir da temperatura de transição,  $168^0\text{K}$  até aproximadamente  $120^0\text{K}$ , a rede ortorrômbica sofre uma variação contínua e sensível dos parâmetros da rede, os quais ficam aproximadamente constantes abaixo de  $120^0\text{K}$ .

Quando da transição em  $83^0\text{K}$ , os modos de flexão sofrem um novo desdobramento. O espectro do modo de flexão na fase de baixas temperaturas é mostrado na Fig.10. As denominações  $v_{2a_1}$ ,  $v_{2a_2}$ ,  $v_{2b_1}$  e  $v_{2b_2}$  para cada banda são mostradas nessa figura. Um resumo dos desdobramentos do modo de flexão do  $\text{OCN}^-$  em  $\text{KCN}$  é mostrado na Fig.11.

Aqui vale observar que a soma das áreas integradas de  $v_{2a_1}$ ,  $v_{2a_2}$ ,  $v_{2b_1}$  e  $v_{2b_2}$  é igual à área integrada de  $v_2$  na fase cúbica; o que era esperado. O espectro da Fig.10 mostra claramente uma correlação entre as bandas  $v_{2a_1}$  e  $v_{2b_1}$ , acontecendo o mesmo com as bandas  $v_{2a_2}$  e  $v_{2b_2}$ . O desdobramento do modo de flexão em  $T_{c1}$  ( $83^0\text{K}$ ) é devido aos dois sentidos que o  $\text{OCN}^-$  pode ocupar no eixo b do ortorrombo. Esta afirmação é baseada nos seguintes argumentos: O  $\text{OCN}^-$  está na mesma direção do  $\text{CN}^-$ ,  $\langle 110 \rangle$ . Como discutido no Capítulo II, o radical  $\text{OCN}^-$  tem um momento de dipolo muito menor que o do  $\text{CN}^-$ . Isso sugere que, um alinhamento dipolar dos  $\text{CN}^-$ , não seria seguido pelo  $\text{OCN}^-$ . Outro argumento é que, sendo o  $\text{OCN}^-$  mais alongado que o  $\text{CN}^-$ , perderá a capacidade de reorientar-se, à temperatura mais alta que a do  $\text{CN}^-$ .

Neste modelo, o  $\text{OCN}^-$  em um dos sentidos da direção  $\langle 110 \rangle$ , tem modos de flexão  $v_{2a_1}$  e  $v_{2b_1}$  e no sentido oposto tem modos de flexão  $v_{2a_2}$  e  $v_{2b_2}$ .

Esse ponto será discutido mais detalhadamente nos capítulos seguintes.

#### b) Ressonância de Fermi do $\text{OCN}^-$ em $\text{KCN}$

Na fase cúbica do  $\text{KCN}$ , a ressonância de Fermi dos ní-

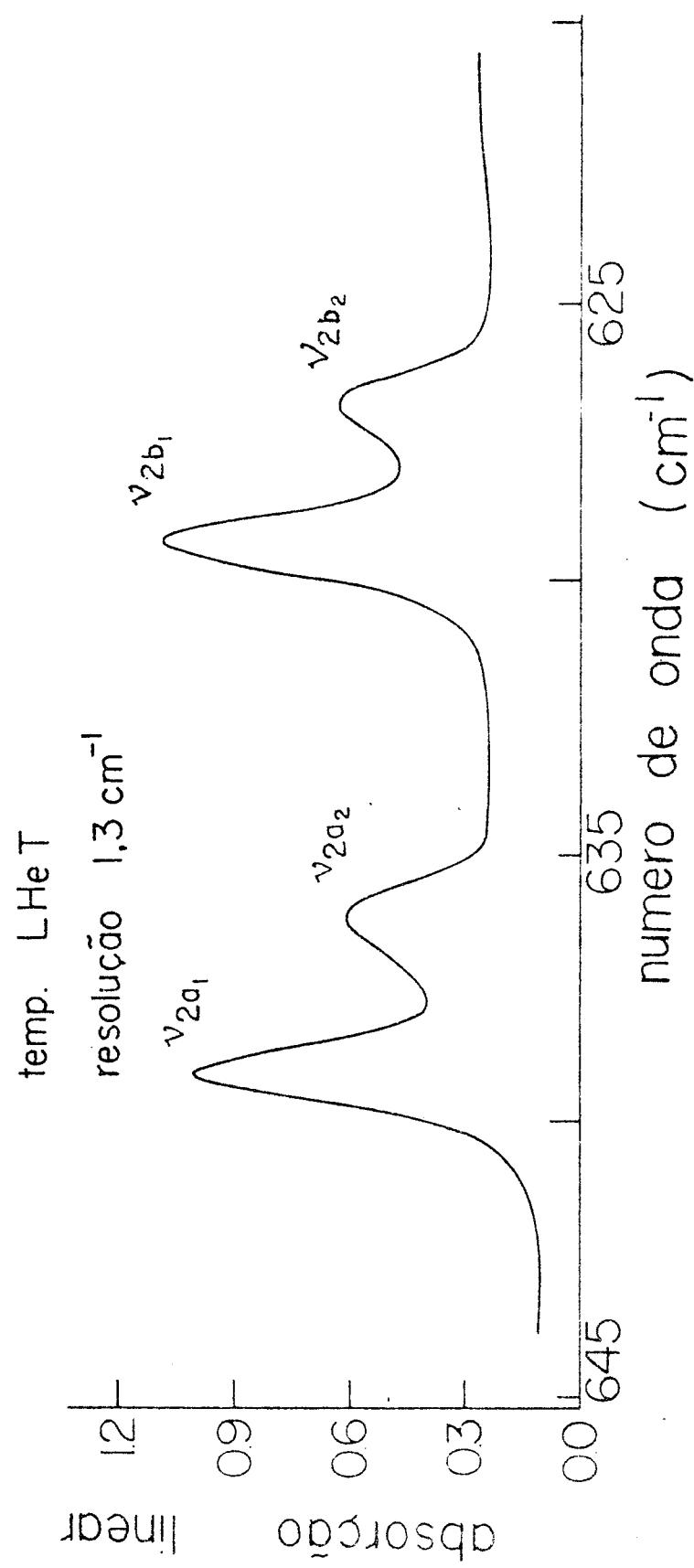


Fig. 10 Modo de flexão do OCN<sup>-</sup> na fase de baixas temperaturas do KCN.

modo de flexão do OCN<sup>-</sup> em KCN puro

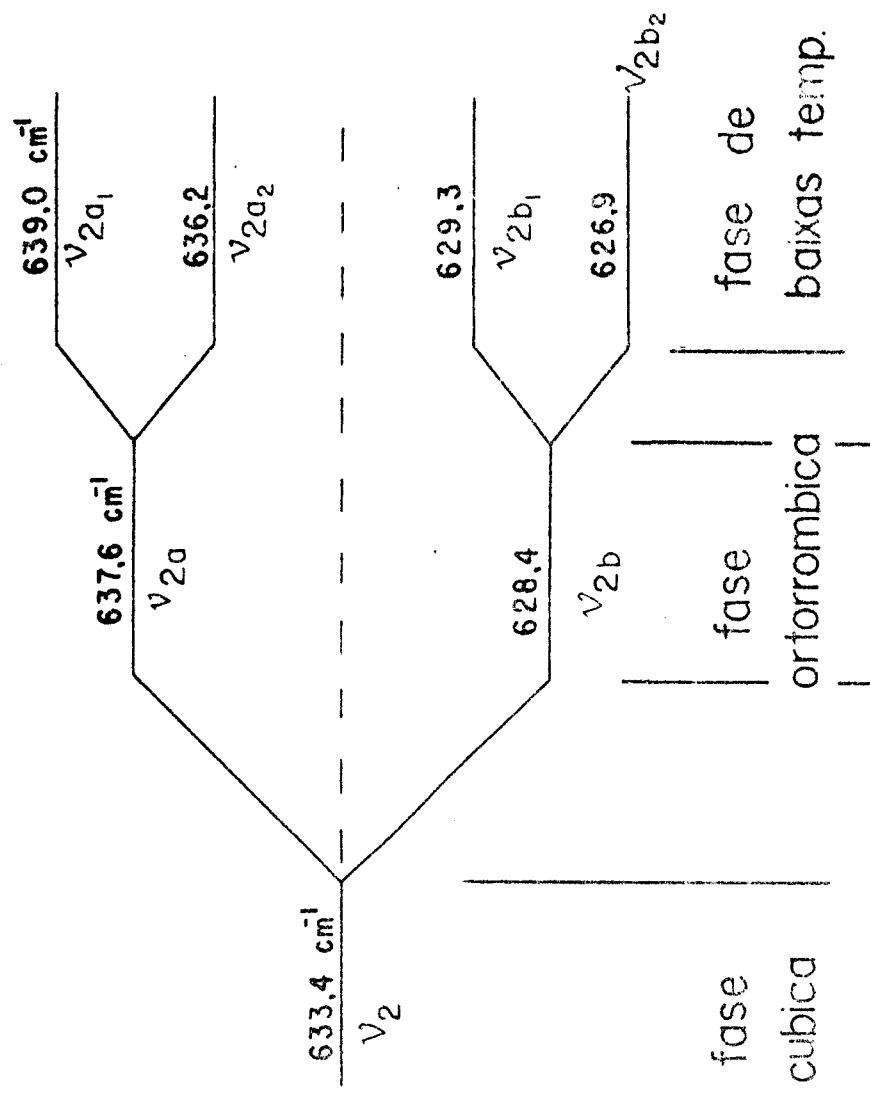


Fig. 11 Modo de flexão do OCN<sup>-</sup> em KCN puro

veis  $\nu_1$  e  $2\nu_2$  é semelhante à mesma no KBr, KC1 e KI. A equação 2, do Capítulo II pode ser usada aqui, para prever a posição de  $\nu_1$  e  $2\nu_2$ . O cálculo é o seguinte: O quociente  $\nu_3/\nu_1^0$ , é uma constante, característica da molécula<sup>(36)</sup>, no caso o radical OCN<sup>-</sup>, que independe da matriz cristalina. Essa afirmação pode ser confirmada a partir dos dados de Decius<sup>(34)</sup>. Dos valores de Decius temos:

$$\frac{\nu_3}{\nu_1^0} = 1,74 \pm 0,01$$

Para o KCN  $\nu_3 = 2181,5\text{cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente, resultando para  $\nu_1^0$  o valor de  $1253,7\text{cm}^{-1}$ .

O valor de  $2\nu_2^0$  pode ser obtido com o dobro de  $\nu_2$ , já que não existe praticamente anarmonicidade na vibração de flexão<sup>(34), (35)</sup>. Assim temos

$$2\nu_2^0 = 1266,8\text{cm}^{-1}$$

O valor do parâmetro ajustável, b, da equação (2), é praticamente independente do cristal<sup>(34)</sup>, no qual o OCN<sup>-</sup> está contido, desta forma o mesmo valor de  $b=61,6\text{cm}^{-1}$  do OCN<sup>-</sup> em KBr e KI<sup>(34)</sup> pode ser usado em KCN. Inserindo esses valores na equação (2) obtemos

$$\nu_1 = 1216,2\text{cm}^{-1}$$

$$2\nu_2 = 1304,2\text{cm}^{-1}$$

que estão em boa concordância com os valores experimentais

$$\nu_1 = 1212,5\text{cm}^{-1}$$

$$2\nu_2 = 1301,5\text{cm}^{-1}$$

A pequena discrepância entre os valores calculados e os experimentais

tais é devido à imprecisão no valor  $v_3/v_1^0 = 1,74 \pm 0,01$ . Um valor de  $v_3/v_1^0 = 1,75$ , que está dentro do erro, resulta

$$v_1 = 1212,0 \text{ cm}^{-1}$$

$$2v_2 = 1301,4 \text{ cm}^{-1}$$

que concorda quase que exatamente com o valor experimental.

A ressonância de Fermi não é sensível à transição de fase cúbico-ortorrômbica, continuando com a mesma energia, antes e depois da transição. Esse comportamento mostra que a ressonância de Fermi é na realidade, entre os níveis  $v_1$  e  $(v_{2a} + v_{2b})$ , na fase ortorrômbica pois  $2 \times v_2 \approx v_{2a} + v_{2b}$ . Os segundos harmônicos de  $v_{2a}$  e de  $v_{2b}$  aparecem no espectro infravermelho da fase ortorrômbica, entre as bandas de ressonância de Fermi. Suas intensidades são no entanto, bastante reduzidas,  $I(\text{ressonância de Fermi}) \approx I(2v_{2b}) \approx 30I(2v_{2a})$ , onde  $I$  indica a intensidade da banda.

Na transição de baixas temperaturas acontece um desdobramento da ressonância de Fermi.

As energias da ressonância de Fermi nas três fases do KCN são mostradas na Fig.12. O desdobramento da ressonância de Fermi em  $T_{c1}$ , é justamente devido ao desdobramento de  $v_{2a}$  e  $v_{2b}$  em  $T_{c1}$ . Pelo modelo proposto na seção anterior, esse desdobramento é devido ao radical  $\text{OCN}^-$  poder ocupar os dois sentidos da direção  $\langle 110 \rangle$ . Para o sentido em que os modos de flexão são  $v_{2a1}$  e  $v_{2b1}$  (observe aqui  $W_2^0 = v_{2a1} + v_{2b1}$ ), obtemos a partir da equação (2):

$$v_1' = 1304,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$2v_2' = 1216,2 \text{ cm}^{-1}$$

e para o sentido oposto ( $W_0^2 = v_{2a2} + v_{2b2}$ ) obtemos

$$v_1'' = 1301,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$2v_2'' = 1213,9 \text{ cm}^{-1}$$

onde o valor de  $v_3=2192,0 \text{ cm}^{-1}$  de baixas temperaturas foi usado.

Esses valores estão em boa concordância com os resultados experimentais, apresentados na Fig.12.

O espectro infra-vermelho da região da ressonância de Fermi é apresentado na Fig.13, para a fase de baixas temperaturas. A composição de cada pico é indicada. Observa-se também o desdobramento do segundo harmônico do modo de flexão  $v_{2b}$  (Fig.13). O segundo harmônico do modo de flexão  $v_{2a}$ , não aparece na figura 13 por causa de sua baixa intensidade.

O valor do desdobramento ( $\Delta=a'-b'$ ) da ressonância de Fermi  $v_1$  foi medido como função da temperatura (Fig.14). A vantagem de estudar o desdobramento da ressonância de Fermi, ao invés do desdobramento do modo de flexão, na fase de baixas temperaturas, é que, este é o maior e portanto mais facilmente medido. O comportamento dessa curva, mostra a evolução da fase com a temperatura, como será discutido no capítulo seguinte. Nesta figura podemos ver que o efeito de transição é sentido pela rede cristalina, desde a temperatura de transição,  $83^{\circ}\text{K}$ , até aproximadamente  $60^{\circ}\text{K}$ .

### c) Modo longitudinal antissimétrico

O modo longitudinal antissimétrico,  $v_3$ , não é sensível a nenhuma das transições de fase do KCN. A energia de  $v_3$  varia com a temperatura. Essa variação é semelhante à observada em KBr, KC1 e KI<sup>(35)</sup>. O espectro da região de  $v_3$  é mostrado na Fig.15. A espessura do cristal é bastante reduzida, devido ao fato de  $v_3$  estar na lateral da intensa banda de vibração do CN<sup>-</sup> em  $2080\text{cm}^{-1}$ . Observe que algumas pequenas bandas aparecem ao lado de  $v_3$ . Essas bandas são devidas ao CN<sup>-</sup>; por exemplo a banda em  $2210\text{cm}^{-1}$  é o acoplamento da vibração longitudinal do CN<sup>-</sup> ( $2080\text{cm}^{-1}$ ) com a sua libração ( $130\text{cm}^{-1}$  para  $T < T_{c1}$ <sup>(9)</sup>).

## Ressonância de Fermi do OCN<sup>-</sup> em KCN

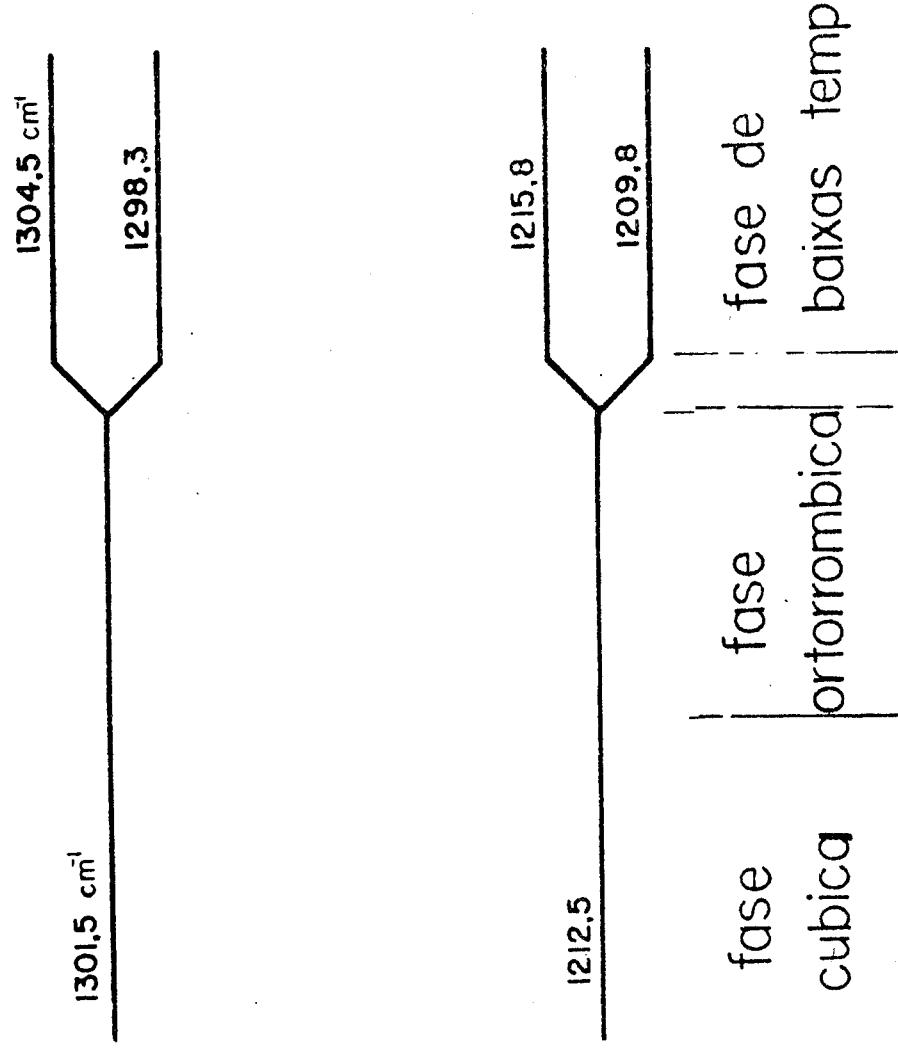


Fig.12 Ressonância de Fermi do OCN<sup>-</sup> em KCN.

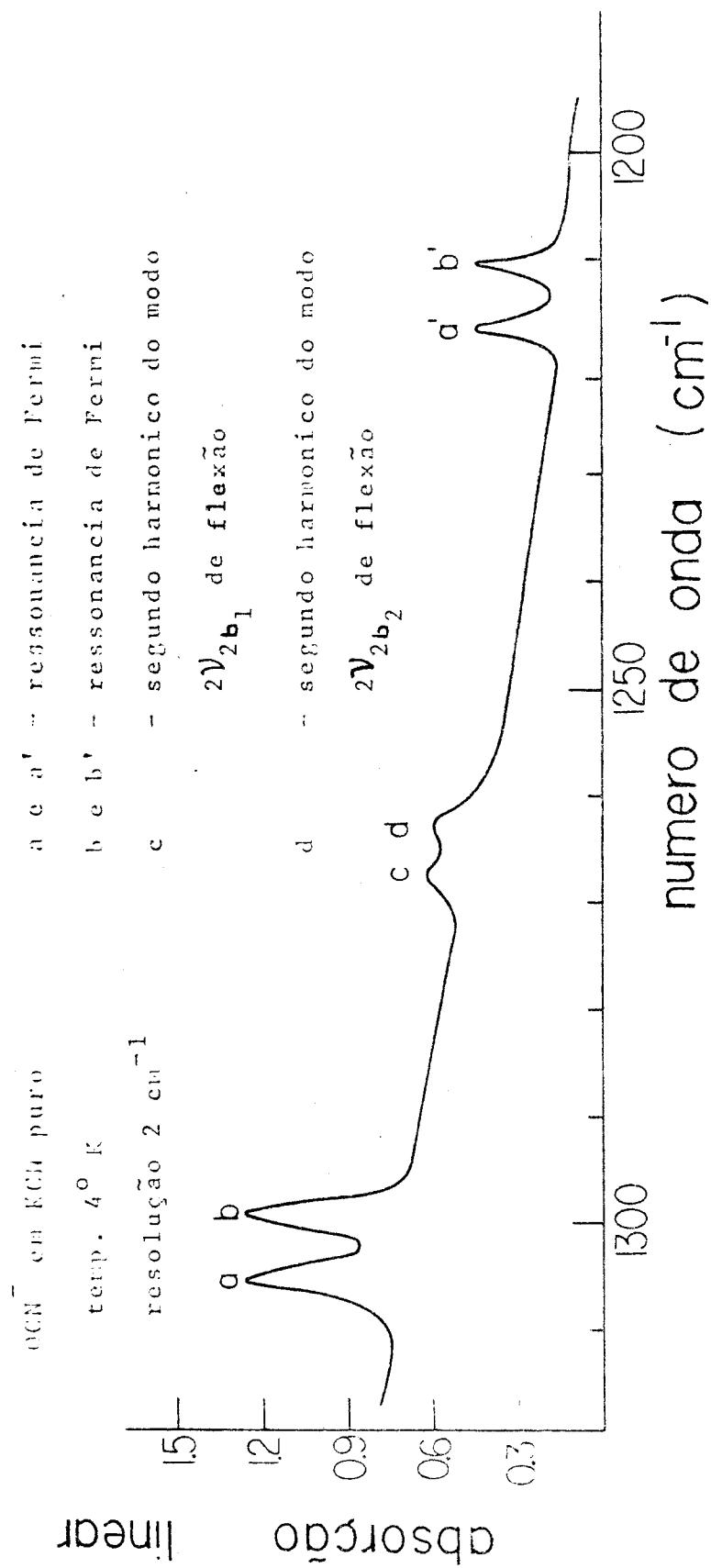


Fig. 13 Ressonância de Fermi do OCN<sup>-</sup> na fase de baixas temperaturas. O segundo harmônico das bandas  $\nu_2 b$  não são mostradas na figura devido a sua baixa intensidade. A inclinação no espectro é devido ao espalhamento provocado pelos domínios.

desdobramento ( $\Delta$ ) na ressonância de  
Fermi de  $1212,5 \text{ cm}^{-1}$  em KCN puro

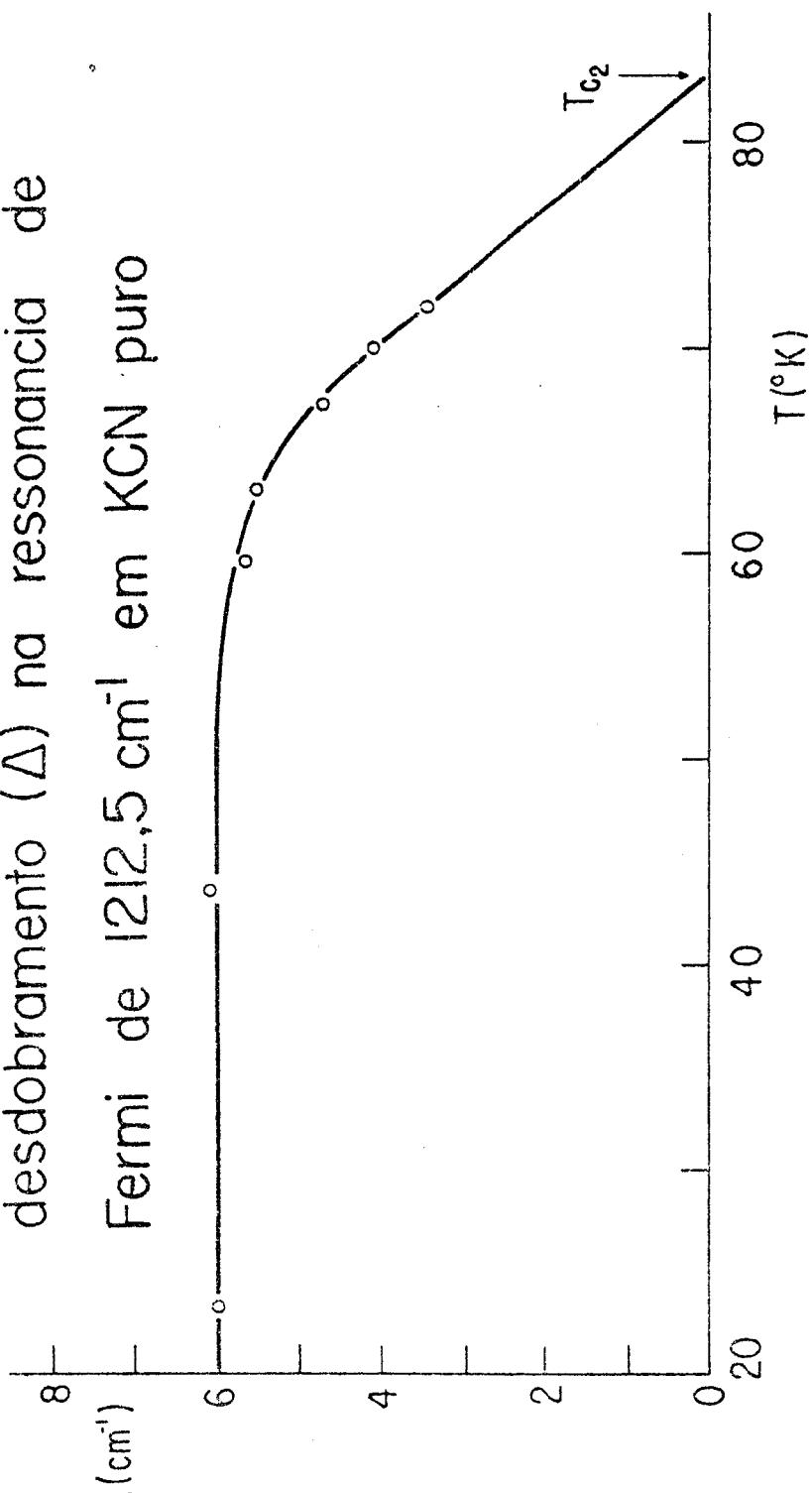


Fig.14 Desdobramento da ressonância de Fermi  $\nu_1$  em KCN puro. A temperatura de transição  $T_{c_2}$  é  $83^{\circ}\text{K}$ .

vibração longitudinal antissimétrica do OCN<sup>-</sup> em

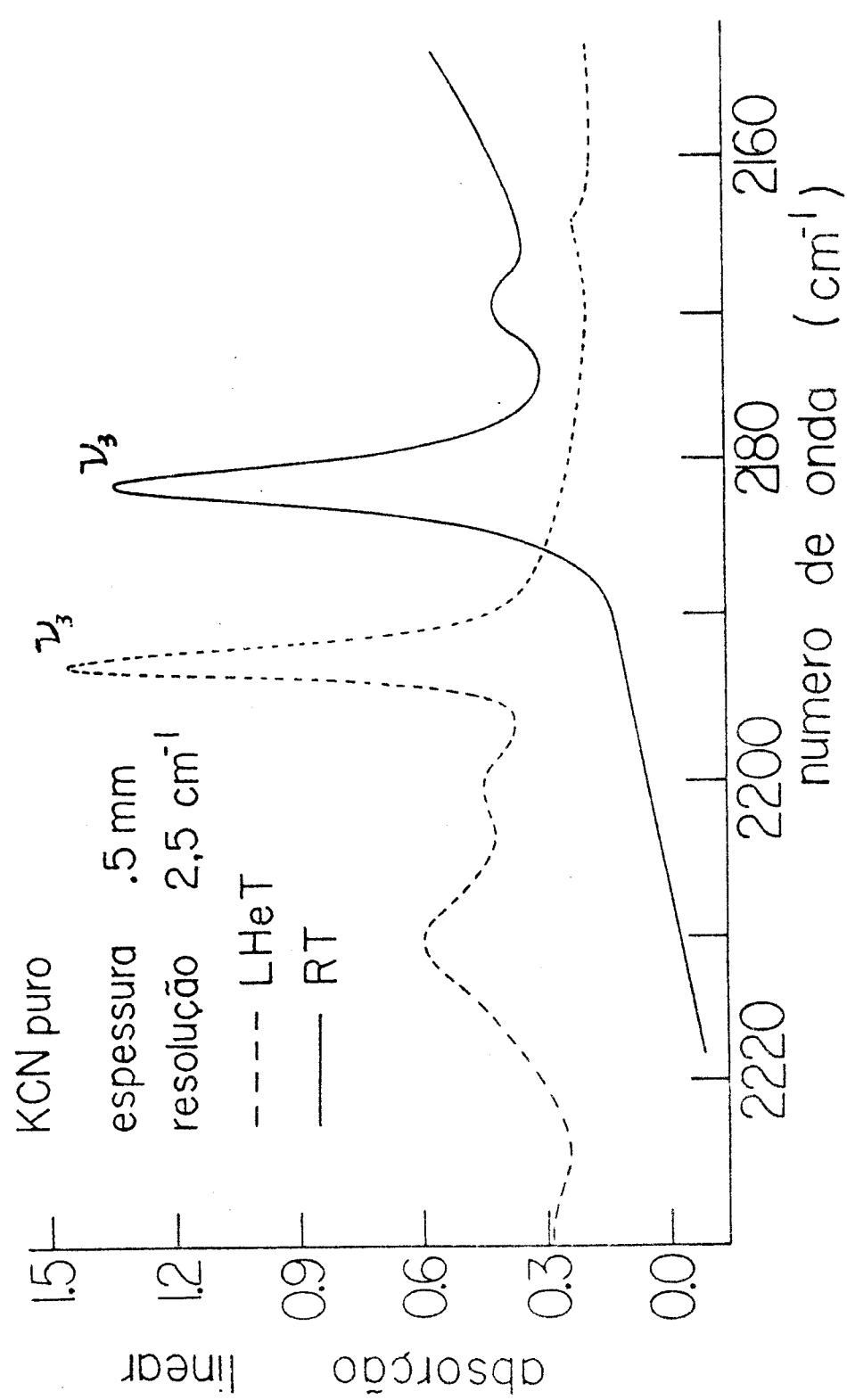


Figura 15

O deslocamento da banda com a temperatura é semelhante ao observado para outros cristais iônicos. Não se observa nenhum deslocamento de  $\nu_3$ . A banda em 2210 cm<sup>-1</sup> é explicada no texto. A espessura do cristal é bastante reduzida quando comparada com a dos outros espectros.

### III.2 Cristais mistos KCN:KCl

O modo de flexão e a ressonância de Fermi do OCN<sup>-</sup>, foram estudados também em cristais mistos de KCN:KCl.

As concentrações de KCl estudadas foram de 1; 3,5; 5,7; 18 e 32,8% de fração molar.

Nas concentrações de 1% e 3,5% de KCl os comportamentos dos modos de flexão e ressonância de Fermi são semelhantes aos comportamentos nos cristais de KCN puro. Os valores dos desdobramentos no entanto, diminuem sensivelmente com o aumento da concentração de KCl. A equação (2) continua prevendo, com bastante concordância as energias da ressonância de Fermi. A Fig.16 mostra o modo de flexão nas três fases do cristal de KCN+1%KCl. A Fig.17, mostra a ressonância de Fermi nas fases ortorrômbica e de baixas temperaturas do KCN+3,5%KCl.

No cristal de KCN+5,7%KCl a transição da fase cúbico-ortorrômbica continua sendo observada através do modo de flexão. O espectro do modo de flexão na fase ortorrômbica é mostrado na Fig. 18. O valor do desdobramento do modo de flexão, em função da temperatura (Fig.19), mostra o mesmo comportamento que o KCN puro. A fase intermediária monoclinica, também aparece neste cristal, quando a transição ocorre no sentido da diminuição da temperatura. O modo de flexão, neste cristal é pouco sensível a transição de baixas temperaturas. Na fase de baixas temperaturas, as bandas do modo de flexão deste cristal apenas se alargam, comparadas com as mesmas na fase ortorrômbica. (Fig.20)

Na ressonância de Fermi deste cristal, ainda ocorre um pequeno desdobramento na transição de fase de baixas temperaturas.

No cristal de KCN+18%KCl, o modo de flexão do OCN<sup>-</sup> continua sendo sensível à transição de fase cúbico-ortorrômbica. No entanto, a transição de baixas temperaturas, não altera o espetro do modo de flexão. Este espetro é mostrado na Fig.21. A res-

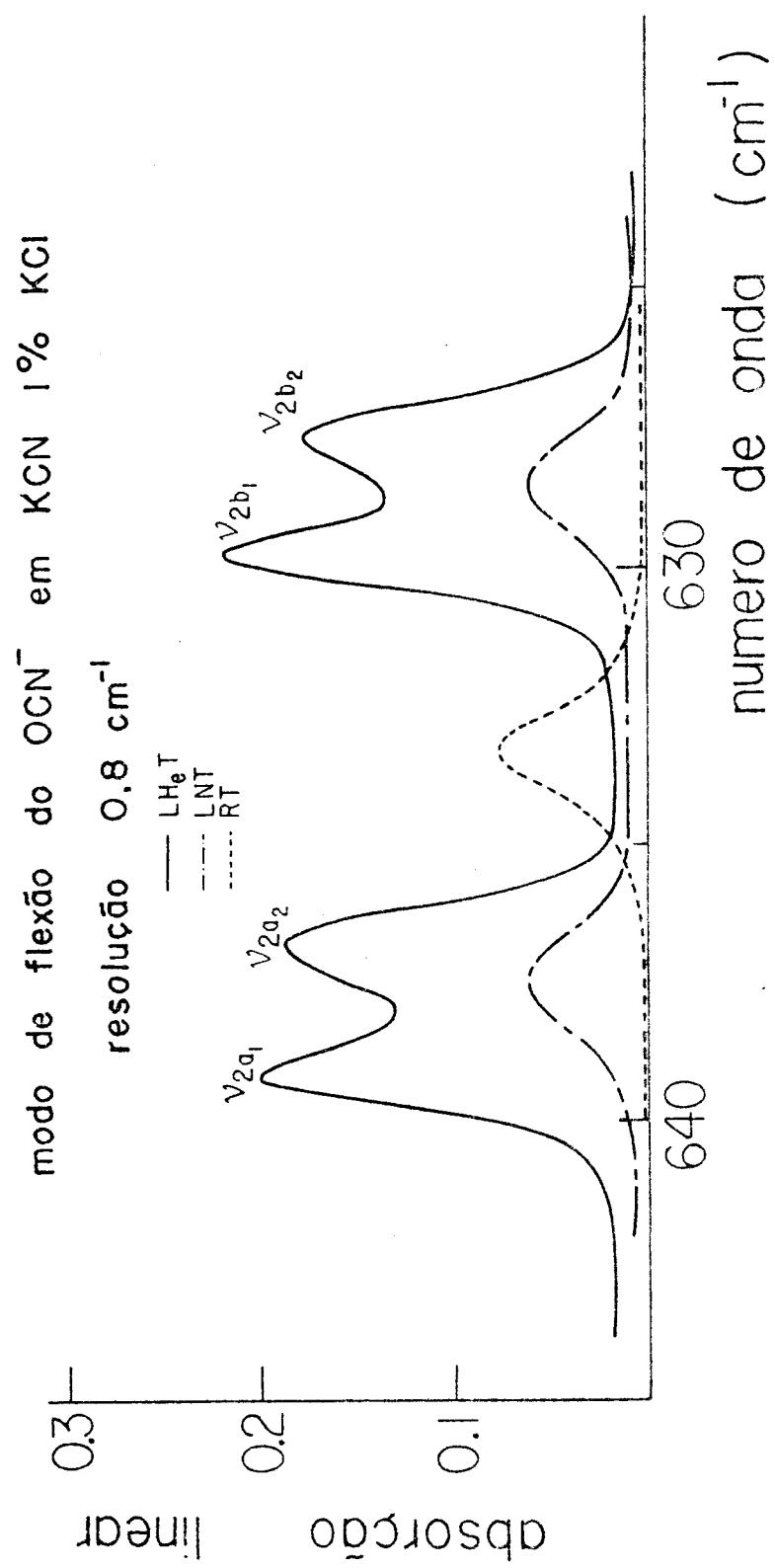


Fig. 16 Modo de flexão do  $\text{OCN}^-$  nas três fases do  $\text{KCN} + 1\% \text{KCl}$ . A escala do espectro à  $\text{LHeT}$  foi ampliada de cinco vezes.

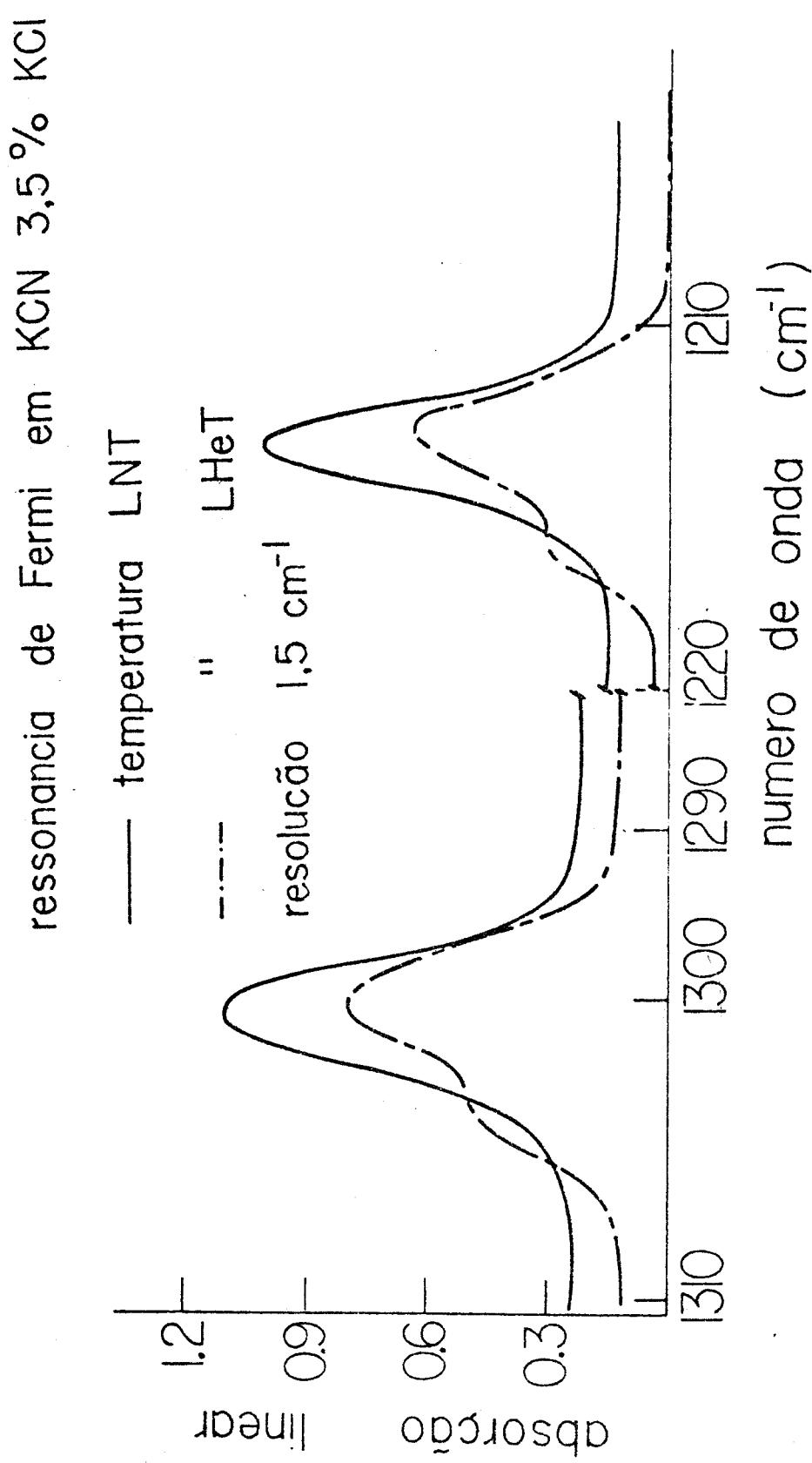


Fig.17 Ressonância de Fermi do  $\text{OCN}^-$  nas fases ortorrômbica e de baixas temperaturas do  $\text{KCN} + 3,5\% \text{KCl}$ . O espectro na fase cúbica é idêntico ao espectro da fase ortorrômbica.

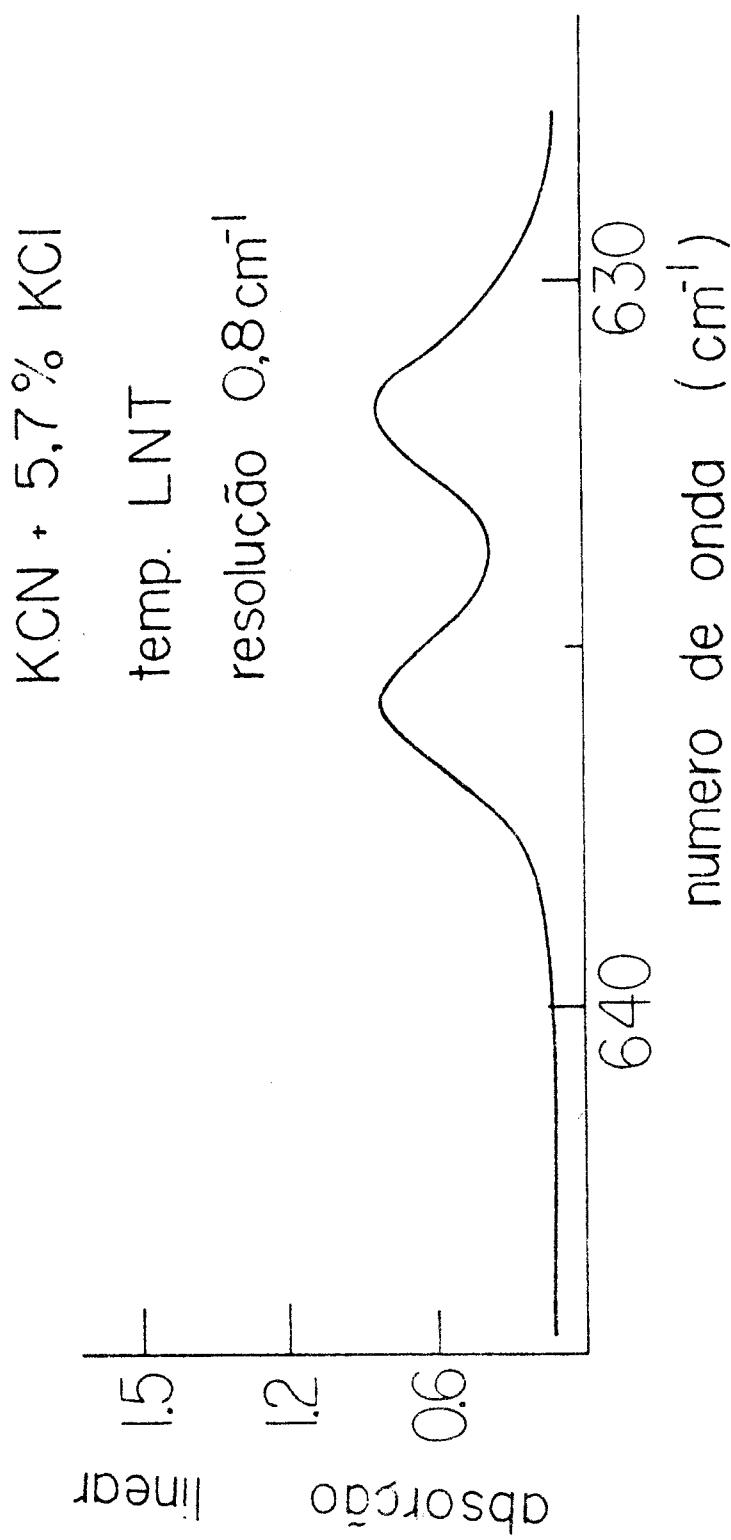


Fig.18 Modo de flexão do  $\text{OCN}^-$  na fase ortorrômbica do KCN + 5,7%KCl. Observa-se que a separação das bandas é menor que no KCN puro.

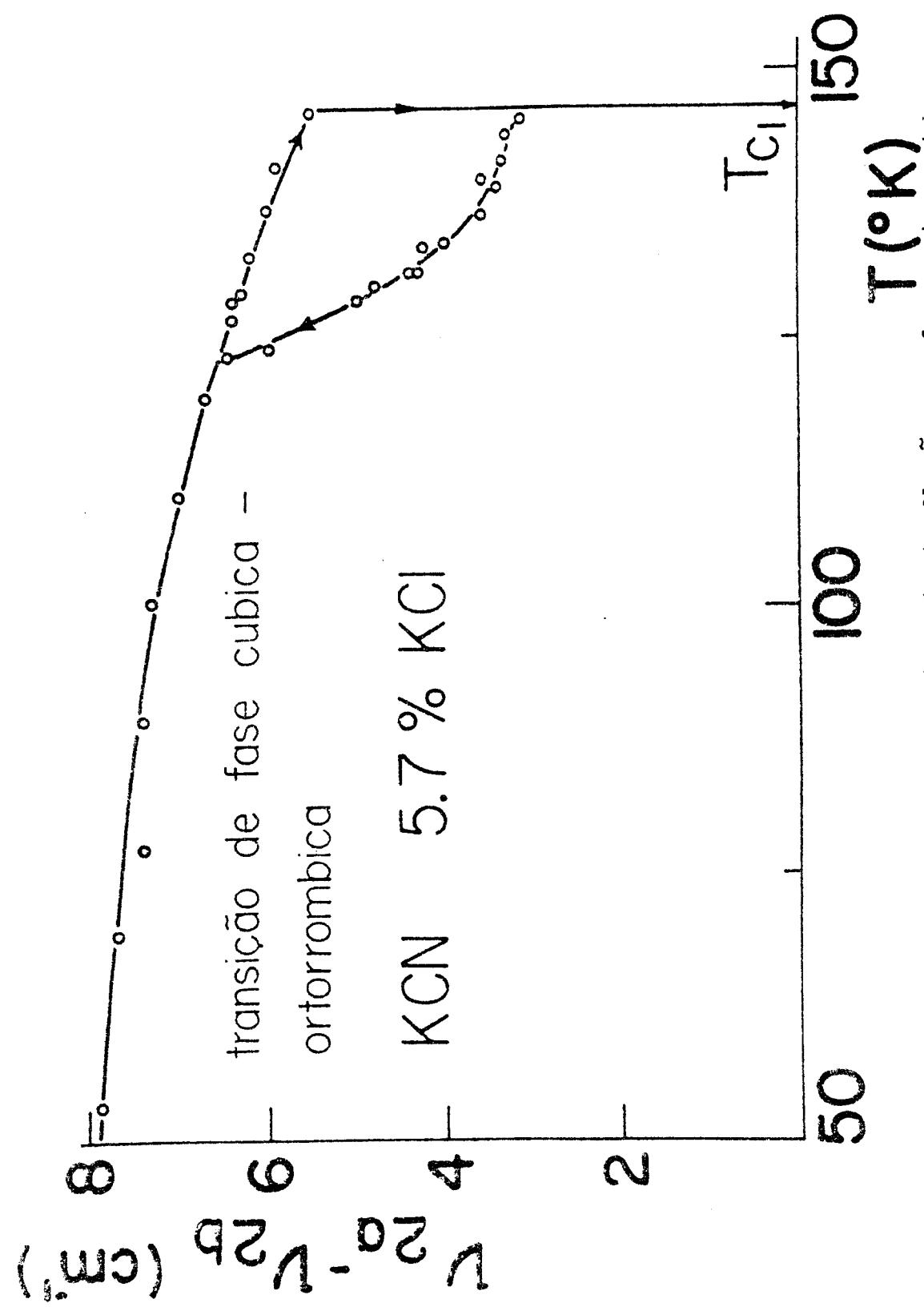


Fig. 19 Desdobramento do modo de flexão, na fase ortorrombica do  $\text{KCN} + 5.7\% \text{KCl}$ , em função da temperatura. A fase monoclinica aparece nesse cristal entre a temperatura de transição,  $147$  e  $121^{\circ}\text{K}$ .

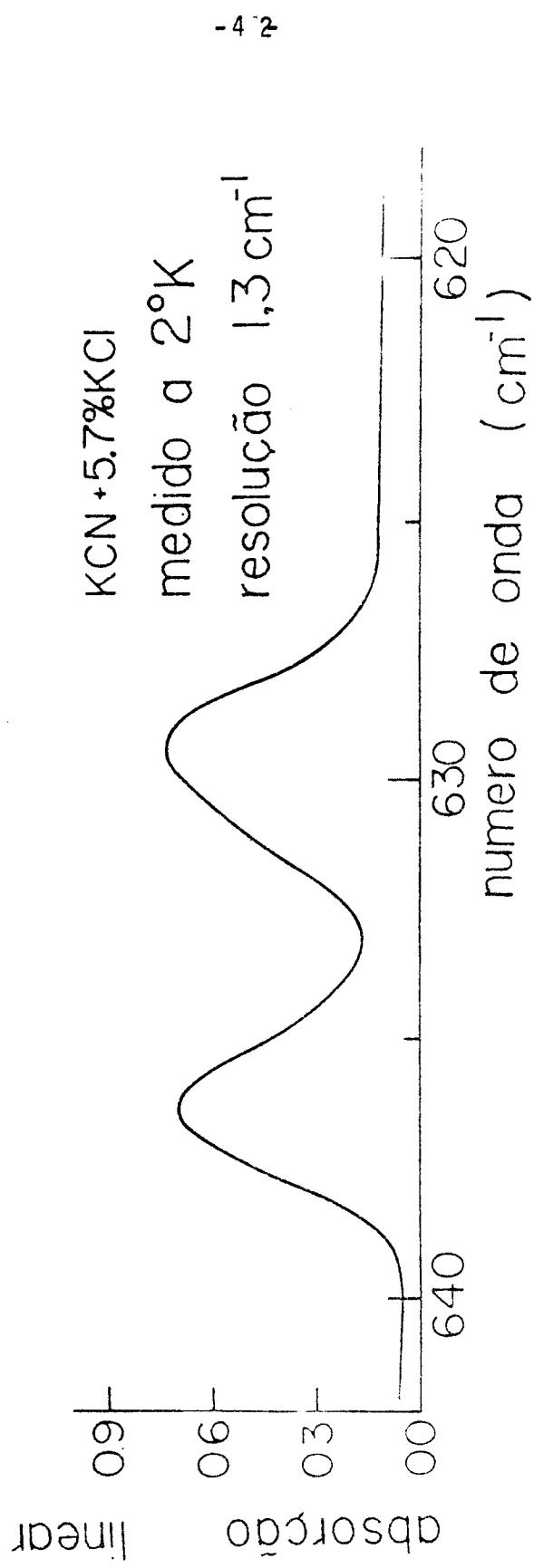


Fig. 20 Modo de flexão do OCN<sup>-</sup> na fase de baixas temperaturas do KCN+5,7%KCl. A temperatura de 2°K foi atingida utilizando um criostato de imersão em hélio líquido bombeado.

sonância de Fermi, sofre apenas, um alargamento na transição de baixas temperaturas.

No cristal de  $KCN+32,8\%KCl$ , não há formação de domínios, em nenhuma temperatura. Esse fato foi observado também, por Julian<sup>(25)</sup> e Durand<sup>(29)</sup>. No entanto, aproximadamente em  $130^{\circ}K$  o modo de flexão do  $OCN^-$  desdobra-se, mostrando que ainda existe a transição de fase cúbica ortorrômbica. Observe que o valor desse desdobramento,  $2,5\text{cm}^{-1}$ , exclui uma possível hipótese, desta transição ser cúbico-monoclínica. Uma conclusão que já podemos obter é que, a queda na constante dielétrica observada por Julian<sup>(25)</sup> na transição cúbico-ortorrômbica está diretamente relacionada com a formação de domínios e não com a transição. Tal conclusão baseia-se no fato que, nessa concentração de  $KCl$ , Julian não observou queda da constante dielétrica e não havendo formação de domínios, mas por nossas observações existe ainda a transição de fase cúbico-ortorrômbica. Os espectros de modo de flexão do  $OCN^-$  neste cristal são mostrados na Fig.22. O espectro na fase de baixas temperaturas, é idêntico ao espectro na fase ortorrômbica. Na Fig.23 é mostrada a dependência com a temperatura, do desdobramento de  $\nu_2$  na fase ortorrômbica do  $KCN+32,8\%KCl$ . Note que  $Tc_2 \approx 130^{\circ}K$ . A ressonância de Fermi nesse cristal,  $KCN+32,8\%KCl$ , não é sensível a nenhuma das transições da fase, o que era esperado (Fig.25).

As Figs.24 e 25 mostram a dependência, com a concentração de  $KCl$ , dos desdobramentos nos modos de flexão e ressonância de Fermi.

### III.3 Aplicação de pressão nos cristais

A aplicação de pressão uniaxial, na direção  $<100>$ , durante a transição de fase cúbico-ortorrômbica em  $KCN$  e  $KCN:KCl$ , mostra-se bastante eficaz na criação de dicroismo da fase ortorrômbica. Nesta seção serão descritos os resultados de tal procedimento.

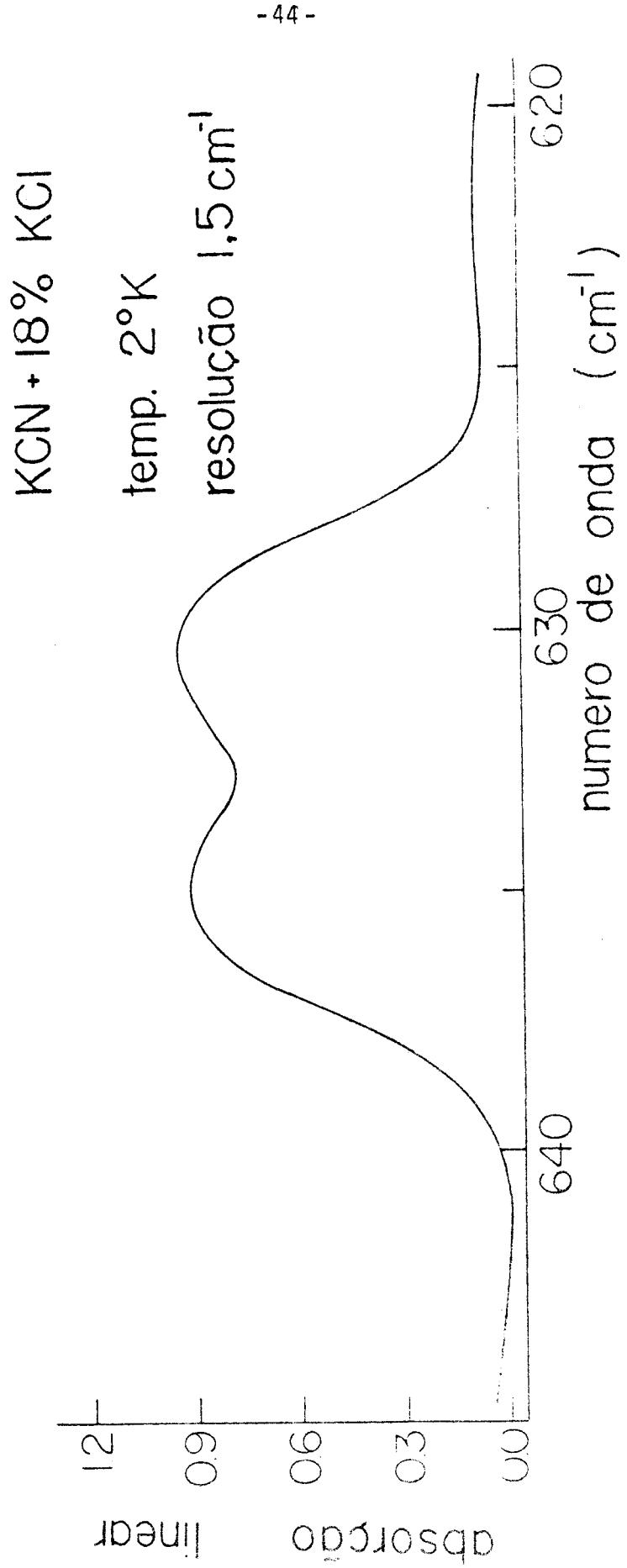


Fig. 21 Modo de flexão do  $\text{OCN}^-$  na fase de baixas temperaturas do KCN+18%KCl. O espectro na fase ortorrômbica é idêntico a esse. A temperatura foi atingida através do criostato descrito na Fig. 20.

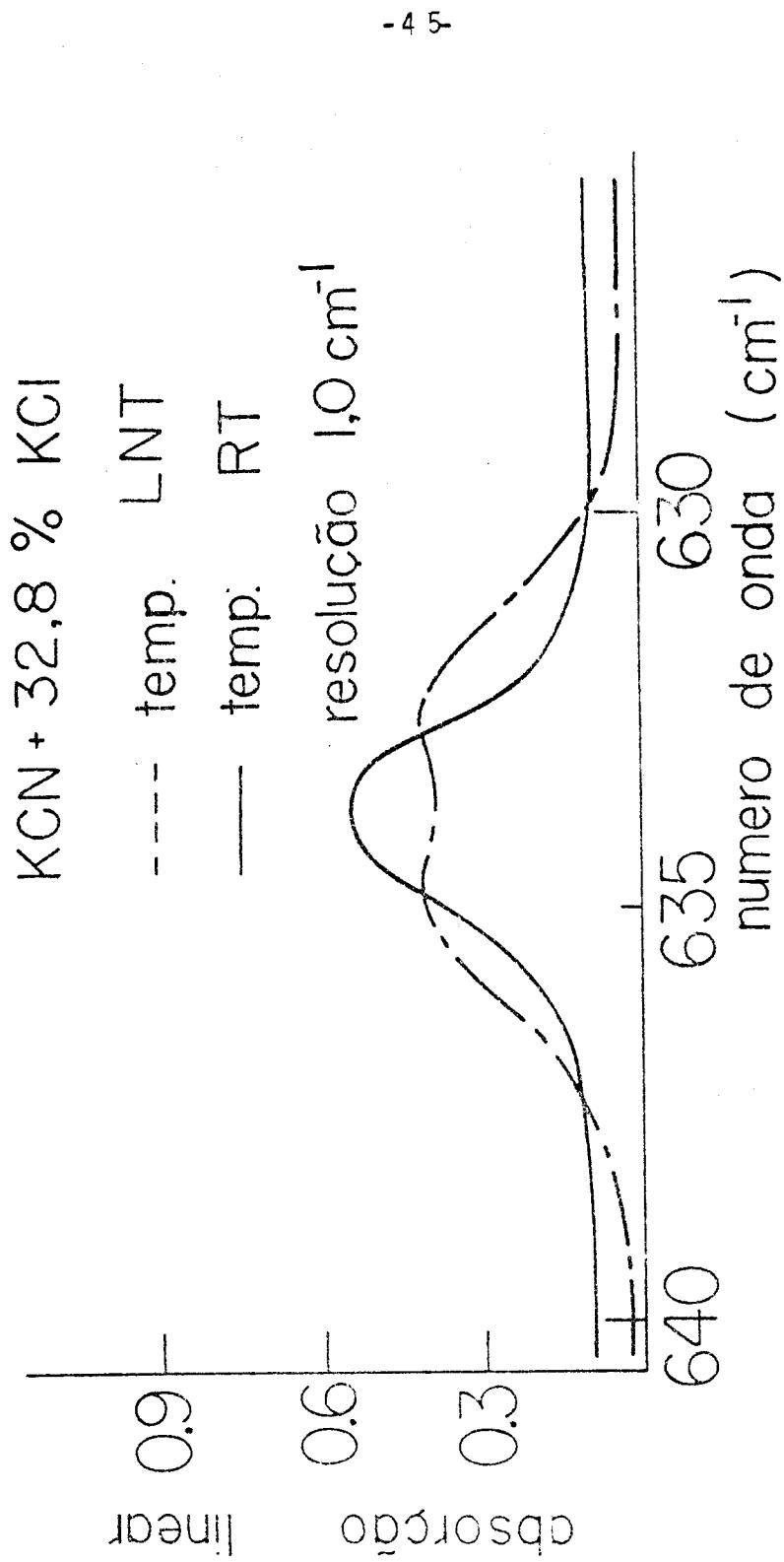


Fig. 22 Modo de flexão do  $\text{OCN}^-$  em KCN + 32,8%KCl, nas fases cúbica e ortorrômbica. Na fase de baixas temperaturas o espelho é idêntico ao da fase ortorrômbica.

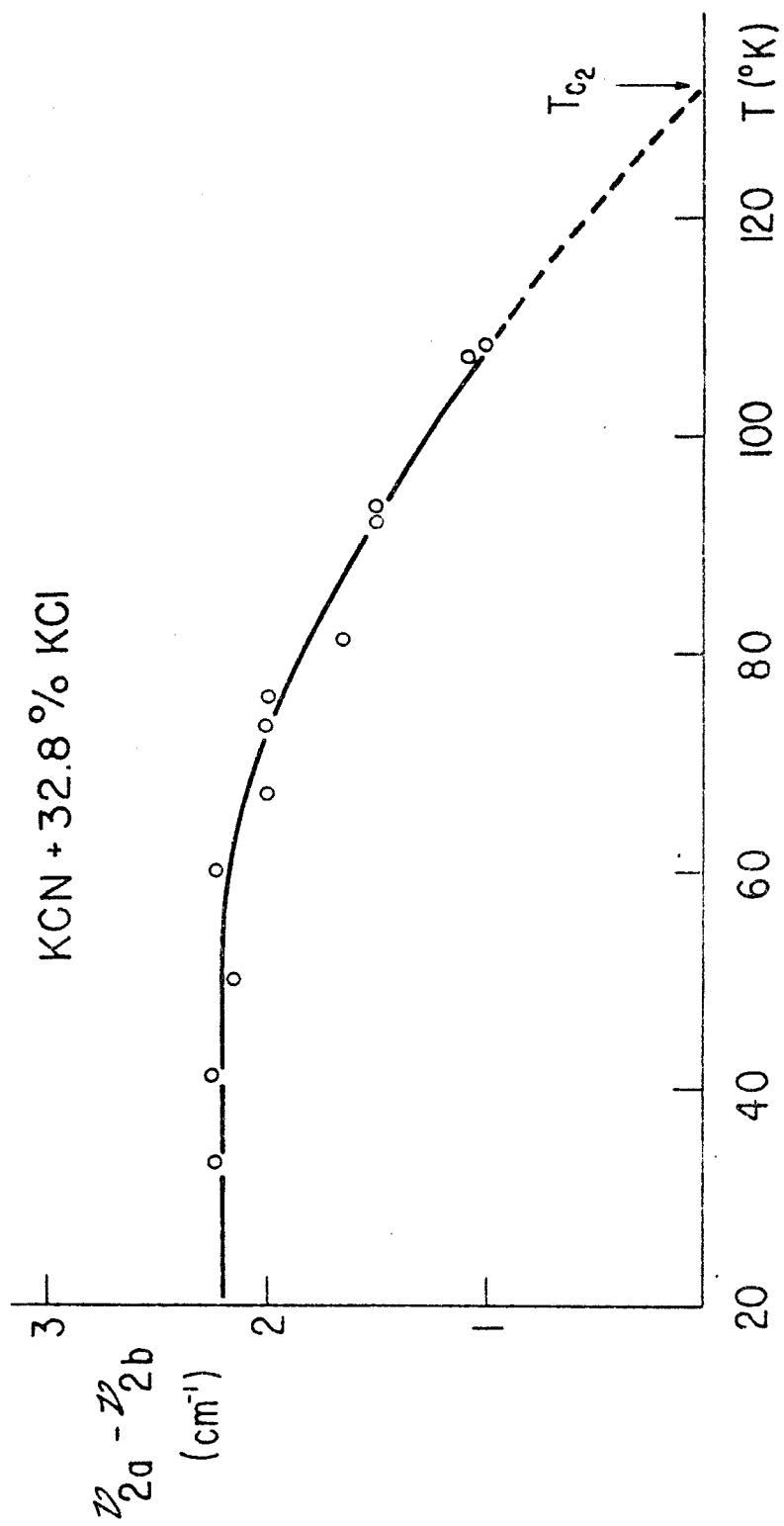


Fig. 23 Dependência com a temperatura do desdobramento no modo de flexão do  $\text{OCN}^-$  na fase ortorrômbica do  $\text{KCN} + 32,8\% \text{KCl}$ . Note que  $T_{c_2} = 130^{\circ}\text{K}$ .

a) KCN+18%KCl

Como já foi citado, esse cristal forma domínios na transição de fase cúbico-ortorrômbica, tornando-se opaco à luz visível. No entanto, com a aplicação de uma leve pressão uniaxial, na temperatura de transição,  $T_{c_2} \approx 130^0\text{K}$ , o cristal torna-se completamente transparente na fase ortorrômbica. A transparência do cristal indica a formação de só domínio em todo cristal. A observação do segundo harmônico do  $\text{CN}^-$ , em  $4140\text{cm}^{-1}$ , mostra que a banda é quase totalmente polarizada na direção perpendicular à direção  $<100>$  da pressão, (Fig.26). A razão entre a intensidade absorção na direção perpendicular à pressão,  $I_\perp$ , e a na direção da pressão,  $I_{//}$ , é

$$\frac{I_\perp}{I_{//}} \approx 15$$

Esse resultado mostra que o  $\text{CN}^-$  está estritamente no plano perpendicular à pressão. Sendo que, na estrutura da fase ortorrômica, o  $\text{CN}^-$  está na direção  $<110>$ , essa observação mostra que, a pressão está na direção  $<001>$ , a qual corresponde à direção do eixo c do ortorrombo. Alguns cálculos podem ser feitos para precisar a direção em que o  $\text{CN}^-$  se localiza neste plano. Um resultado clássico e quântico, é que a absorção de radiação eletromagnética, por um modo longitudinal de uma molécula é proporcional à  $\cos^2\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre as direções da molécula e do campo elétrico da radiação; em outras palavras, a absorção é proporcional ao quadrado da projeção do campo elétrico da radiação na molécula.

Desse resultado,

$$\cos^2\theta = \frac{(I_\perp - I_{//})}{(I_{sp} - I_{//})} \cdot \left(\frac{1}{3}\right) \quad (\text{III.3})$$

onde as direções são definidas no esquema abaixo.

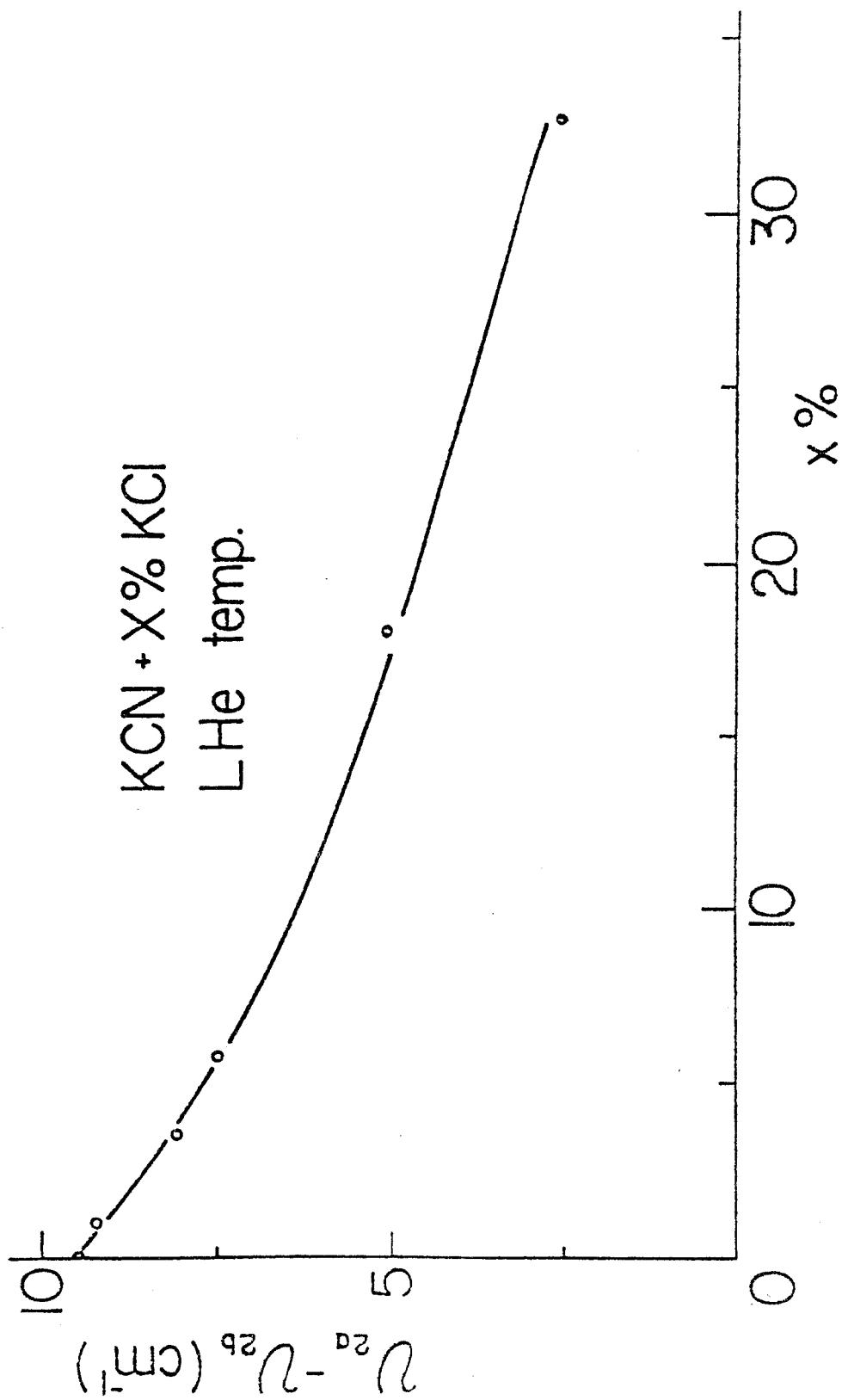


Fig.24 Dependência com a concentração de KCl do desdobramento do modo de flexão. A temperatura de medida é a do hélio líquido. Nas concentrações em que há desdobramento do modo de flexão em  $T_{c1}$  o valor medido é  $v_{2a_1} - v_{2b_1}$  que é igual à  $v_{2a_2} - v_{2b_2}$ .

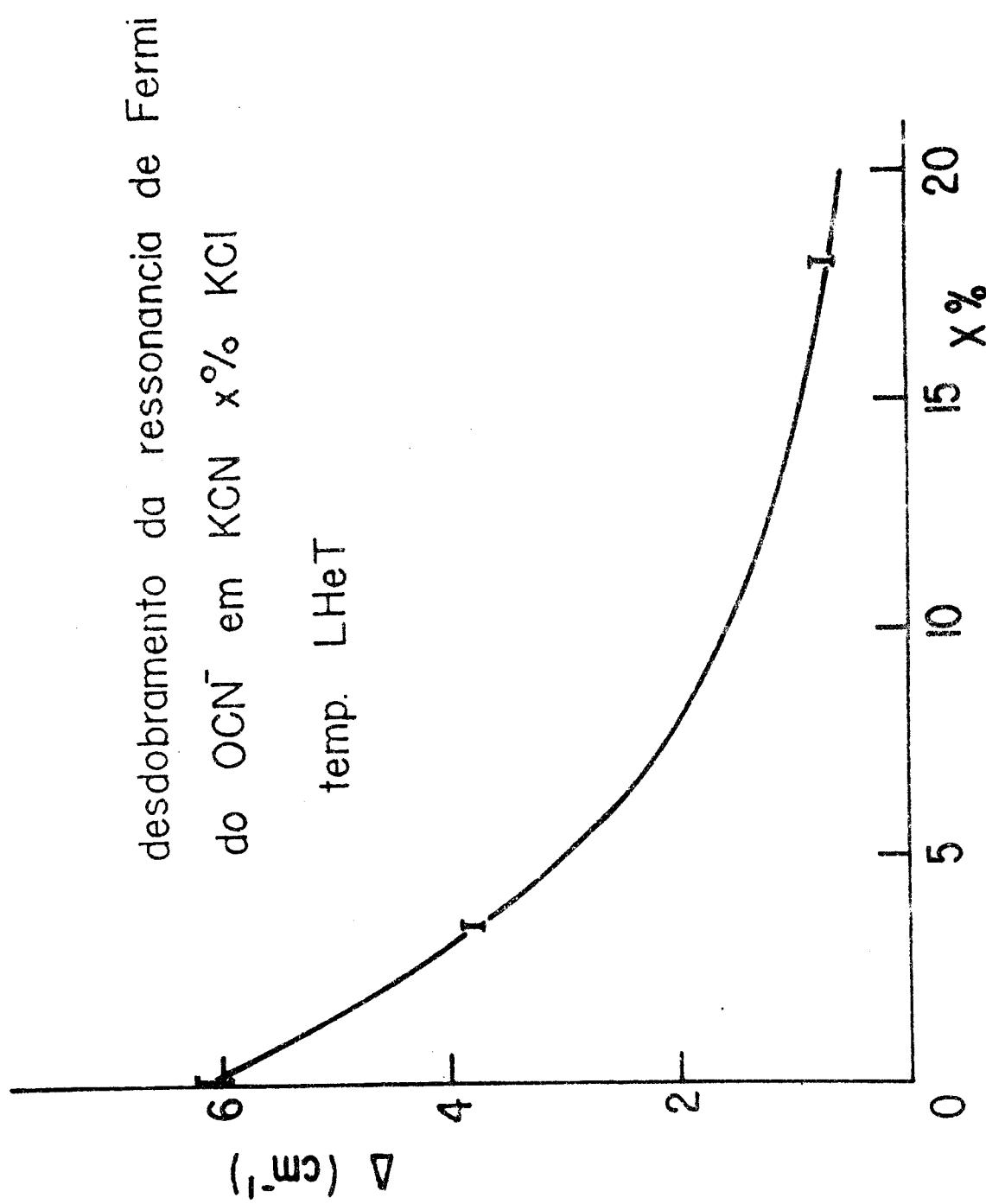
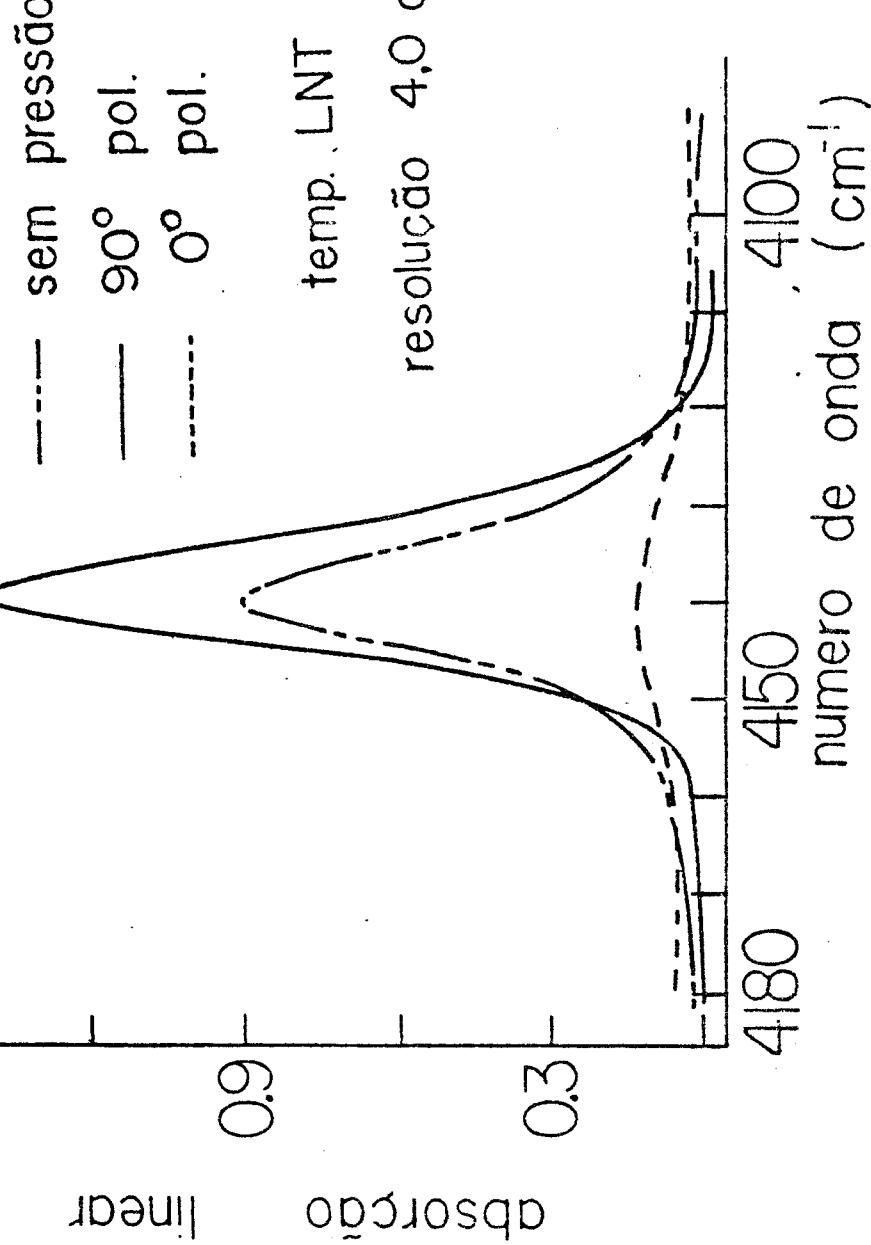


Fig. 25 Dependência com a concentração de KCl, do desdobramento na ressonância de Fermi. A temperatura de medida é a do hélio líquido. Observa-se que o valor deste, vai à zero em concentrações baixas de KCl.

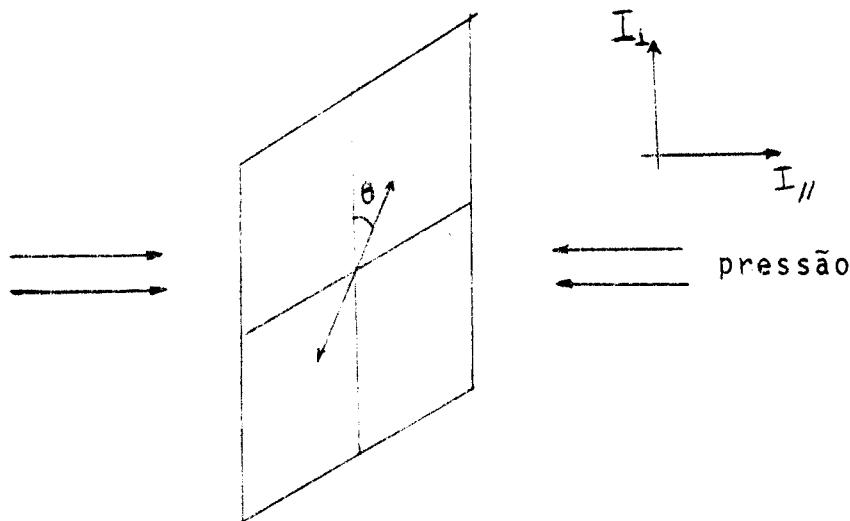
polarização da luz relativa a direção [100]

|5| da pressão.



-50 -

Fig. 26 Segundo harmônico do modo longitudinal do  $\text{CN}^-$  em  $\text{KCN} + 18\% \text{KCl}$ . O espetro é dicroíco pela aplicação de pressão uniaxial durante a transição cúbico-ortorrômbica. A polarização da banda mostra que o  $\text{CN}^-$  está realmente na direção <110>.



O dipolo está contido no plano perpendicular à direção da pressão.

$I_{sp}$  é a absorbância sem pressão aplicada no cristal. Sem pressão aplicada, os dipolos estão em direções caóticas, aparecendo portanto um fator  $1/3$  (média de  $\cos^2 \theta$  em três dimensões). A absorção na direção da pressão,  $I_{//}$ , é subtraída de  $I_{\perp}$  e de  $I_{sp}$  porque supusemos que  $I_{//}$  é devido a uma região, do cristal, que não ficou polarizada.

O valor de  $\theta$  obtido em três experiências, variou entre  $48$  e  $49^{\circ}$ , que está em bastante concordância com o previsto pela estrutura do KCN.

A Fig.27 mostra o modo de flexão do  $OCN^-$ , no cristal de  $KCN+18\%KCl$ , com pressão uniaxial. O espectro é completamente polarizado. As primeiras conclusões que obtemos da Fig.27 é que:

i) O modo de flexão  $v_{2a}$ , corresponde à flexão no plano paralelo às direções da pressão, correspondendo no ortorrombo, ao plano (bc);

ii) O modo de flexão  $v_{2b}$ , corresponde a flexão no plano perpendicular à direção da pressão, correspondendo no ortor-

polarização da luz relativa a direção [100] de pressão

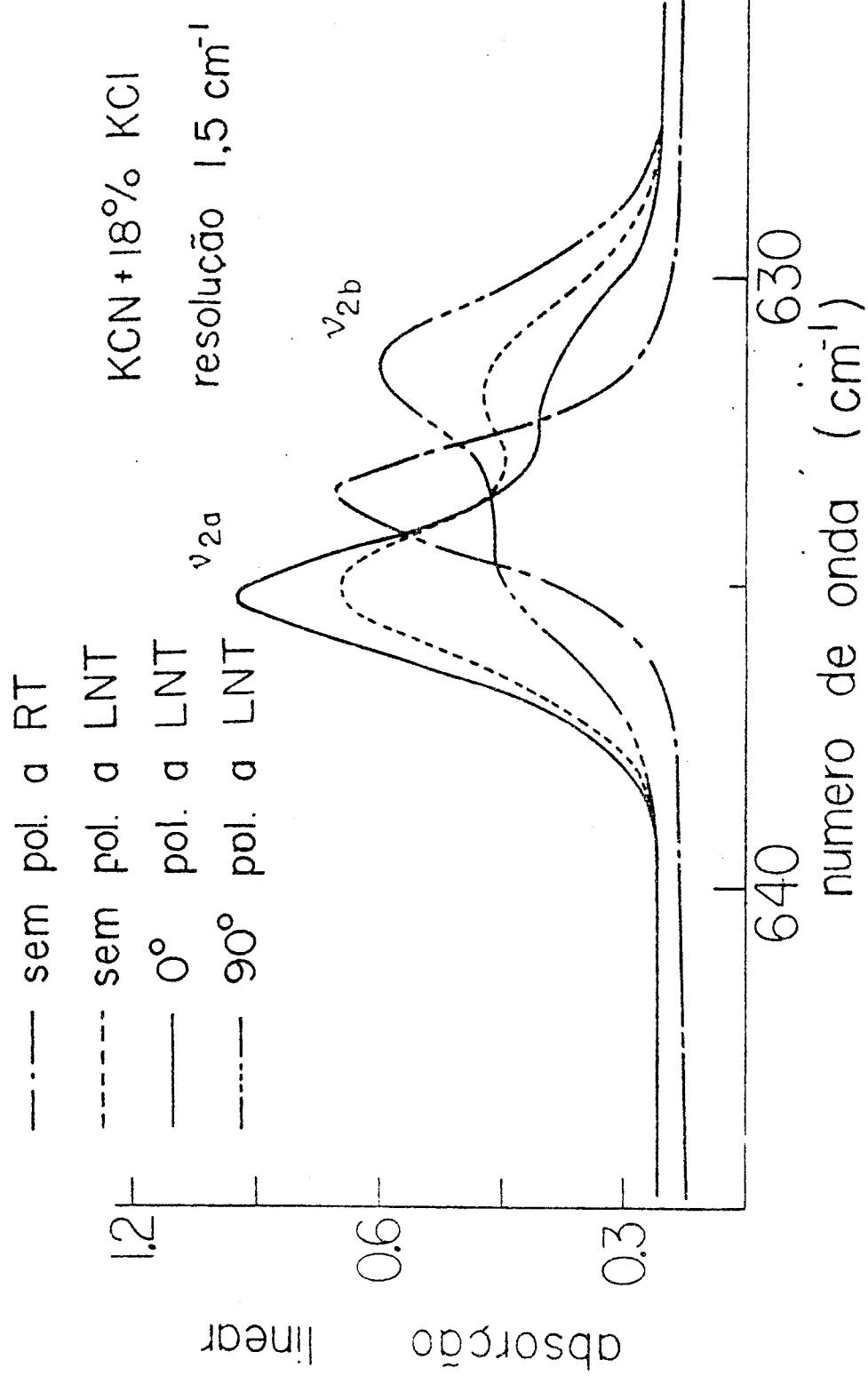


Fig. 27 Espectro dicroico pela aplicação de pressão uniaxial, na direção <110>. Desta figura mostra-se que o  $\text{OCN}^-$  está na direção <110>, que é a mesma do  $\text{CN}^-$ .

rombo, ao plano (ab).

A determinação da direção do OCN<sup>-</sup>, aqui, se faz através da equação,

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{I_{\perp}(v_{2a}) - I_{\perp}(v_{2b})}{I_{//}(v_{2b}) - I_{//}(v_{2a})} \quad (\text{III.4})$$

dado que:- a vibração aqui é perpendicular à direção da molécula.

- na banda  $I_{//}v_{2b}$  o vetor a polarização da radiação é paralelo à vibração.

Observe que  $I_{\perp}v_{2b} \approx I_{//}v_{2a}$  na equação (III.4), em vista à suposição de serem devidas a uma região não polarizada do cristal.

Os dados experimentais substituídos na equação (III.4), resultam em valores de  $\theta$ , precisamente iguais aos valores obtidos para o CN<sup>-</sup>, entre 48 e 49°. Concluimos então, que a direção do OCN<sup>-</sup> é a mesma que a direção do CN<sup>-</sup>, <110>. É interessante notar que, a pressão uniaxial pode ser retirada na fase ortorrômbica do cristal, sem que seja alterado o espectro dicroíco.

Também notamos que na fase de baixas temperaturas, o mesmo dicroismo continua a ocorrer.

b) KCN+5,7%KCl e KCN puro

O cristal de KCN+5,7%KCl, quando da aplicação de pressão uniaxial durante a transição de fase torna-se também bastante dicroíco. A Fig.28 mostra o modo de flexão do OCN<sup>-</sup> neste cristal com a aplicação de pressão uniaxial.

O dicroismo também existe no cristal de KCN puro quando da aplicação da pressão uniaxial durante a transição de fase cúbico-ortorrômica. O espectro dicroíco do modo de flexão do OCN<sup>-</sup> em KCN é apresentado na Fig.29.

modo de flexão do  $\text{OCN}^-$  em  $\text{KCN} + 5,7\% \text{ KCl}$   
temp. LNT resolução  $1,0 \text{ cm}^{-1}$

polarização da luz relativa a direção [100] da  
pressão.

-54-

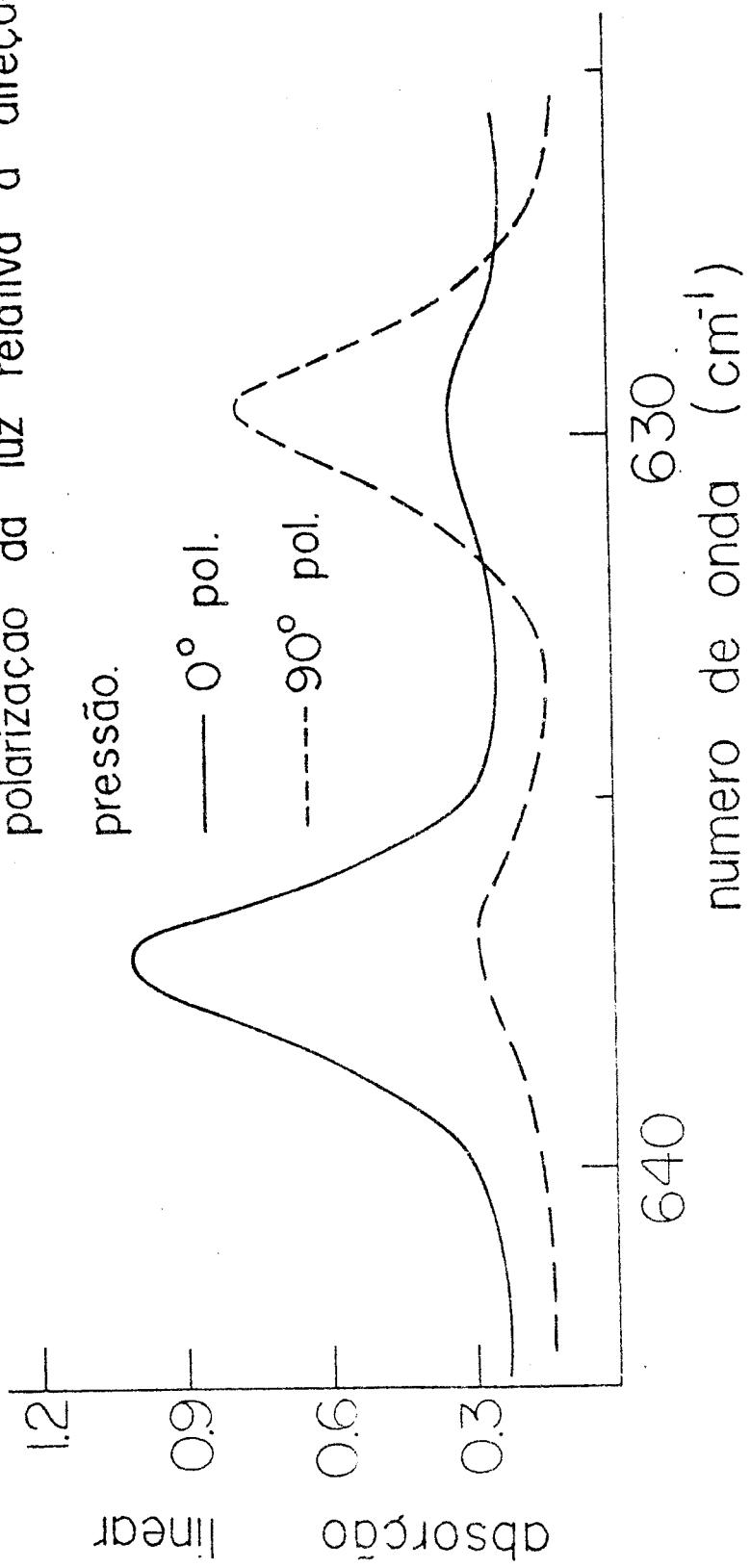


Fig. 28

modo de flexão do OCN<sup>-</sup> em KCN puro  
temp. LNT resolução 1,5 cm<sup>-1</sup>

polarização da luz relativa à direção [100]

da pressão.

— sem pol.  
--- 0° pol.  
---- 90° pol.

absorção linear

630  
640  
numero de onda (cm<sup>-1</sup>)

Fig. 29

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÕES

As medidas com aplicação de pressão uniaxial, mostram que o OCN<sup>-</sup> alinha-se na direção <110> na fase ortorrômbica do KCN ou dos cristais mistos KCN:KCl. Assim sendo, o desdobramento das bandas de flexão, e consequentemente da ressonância de Fermi, na transição de fase de baixas temperaturas, só pode ser causada pelos dois sentidos que o OCN<sup>-</sup> pode ocupar na direção <110>. Como explicado no Capítulo III é razoável que o OCN<sup>-</sup> possa ocupar os dois sentidos da direção <110> por duas razões: primeiro que o momento de dipolo do OCN<sup>-</sup> é muito menor que o do CN<sup>-</sup> e segundo que o momento elástico do OCN<sup>-</sup> é muito maior que a do CN<sup>-</sup>. Uma evidência experimental que o desdobramento é devido a ocupação dos dois possíveis sentidos na direção <110>, é que a intensidade relativa das linhas  $\nu_{2a_1}$  e  $\nu_{2a_2}$  depende da maneira de resfriamento do cristal, o que indica um processo caótico. Assim sendo, chegamos à conclusão que na fase ortorrômbica o cristal tem simetria de inversão, perdendo-a na fase de baixas temperaturas.

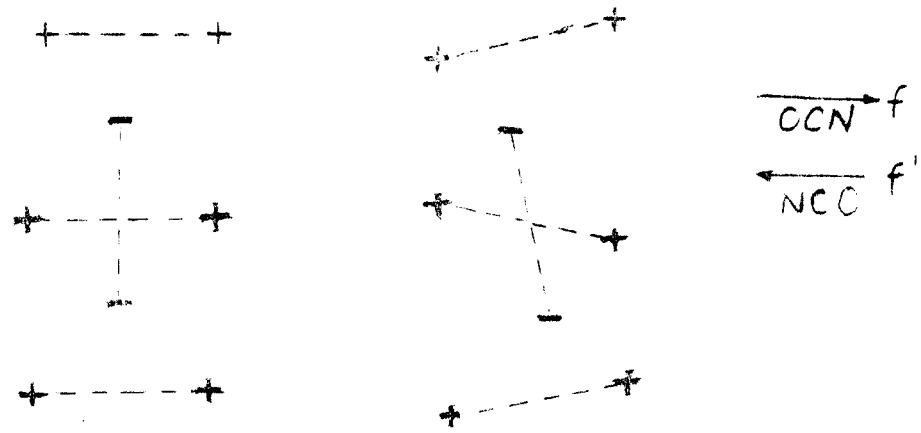
Uma perda de simetria de inversão da rede cristalina, pode se fazer sentir pelo OCN<sup>-</sup> através de duas maneiras:

- i) um campo elétrico local
- ii) uma deformação da rede dos potássios, que são os seus primeiros vizinhos.

A primeira hipótese é excluída pois o modo de vibração  $\nu_3$  do OCN<sup>-</sup>, que dos modos é o que tem maior momento de dipolo de transição, portanto interagindo mais fortemente com campo elétrico, não se desdobra na transição de fase. Essa não interação com o campo elétrico, apenas reflete a alta harmonicidade dos modos de vibração do OCN<sup>-</sup>(34).

A segunda hipótese é portanto a mais plausível. Realmente, a única maneira de explicar o desdobramento do modo de flexão em baixas temperaturas, é a suposição de uma deformação na rede dos potássios. Para que uma deformação da rede dos potássios seja

sentida pela inversão do OCN<sup>-</sup>, a deformação não deve ter simetria de inversão. Uma deformação desse tipo, possível de explicar nos resultados, seria aquela em que os íons de potássio se dispusessem espacialmente como esquematizado abaixo, onde representamos o plano (001).



Assim o íon OCN<sup>-</sup> poderá ocupar a posição do íon CN<sup>-</sup> de duas formas distintas, f e f' como indica a figura. Como o íon CN<sup>-</sup> tem uma forma oval, como está indicado na figura 30 de forma exagerada, essa deformação na rede dos potássios fica elasticamente compatível com o ordenamento dos íons CN<sup>-</sup> antiferroelétricamente. Na realidade o arranjo dos íons CN<sup>-</sup>, mostrado na figura 30, que conduz a deformação da sub-rede dos íons positivos e negativos além de ser compacta foi a única por nós encontrada.

Neste modelo o ordenamento é antiferroelétrico, em concordância com as recentes medidas de difração de neutrons na fase de baixas temperaturas<sup>(28)</sup>, como também explica os resultados, para o modo de flexão do OCN<sup>-</sup> nas fases do NaCN<sup>(38)</sup>.

O modelo não está em contradição com as medidas de raio-X na fase de baixa temperatura<sup>(15)</sup> porque a distorção da rede dos potássios, proposta, é muito pequena e a baixa resolução dos métodos de raio-X usados (Debye-Scherrer), não a detectariam. A existência de simetria de inversão, na fase ortorrômbica de nosso modelo,

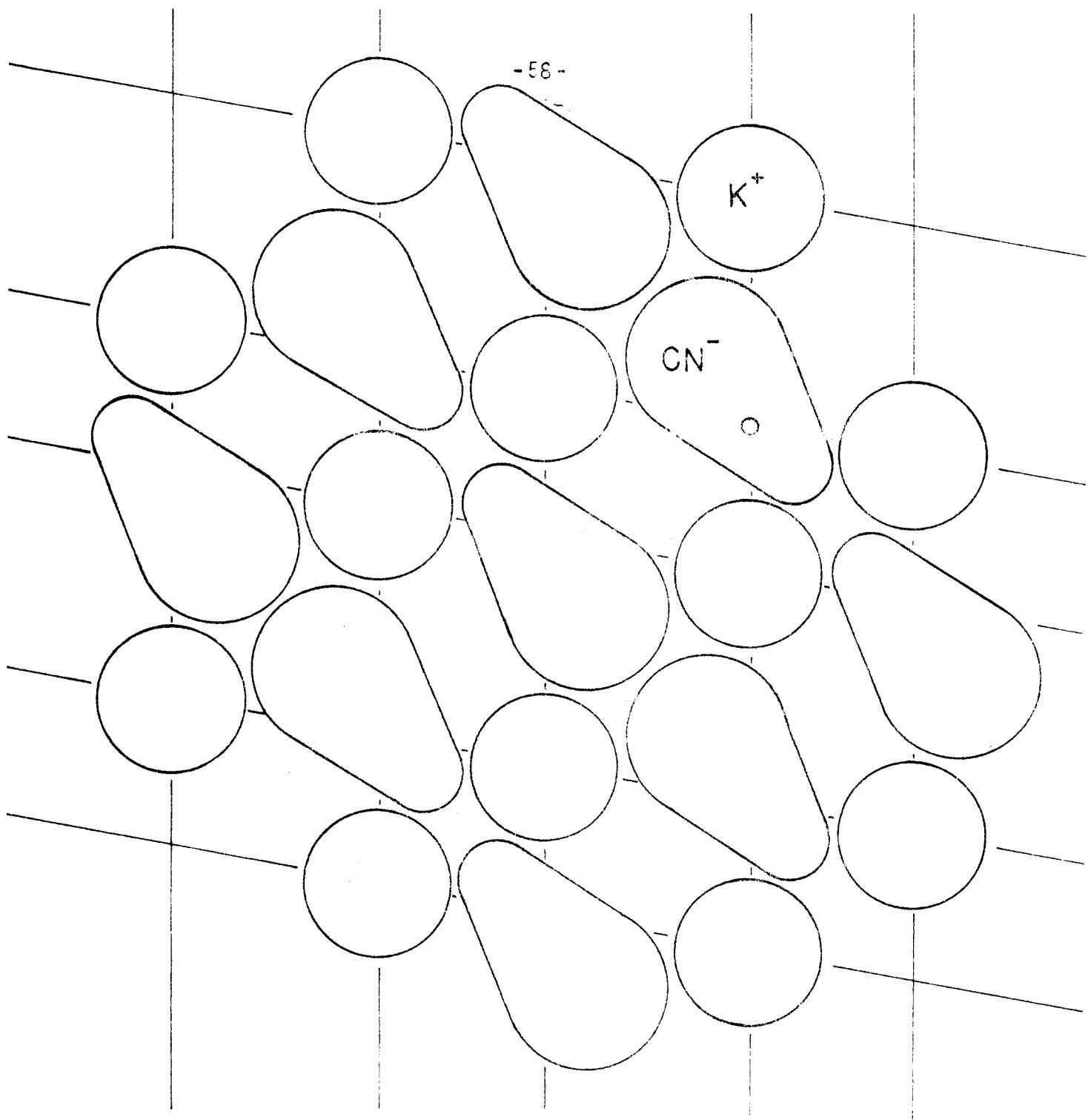


Figura 30

Plano (001) da estrutura cristalina proposto para a fase de baixas temperaturas do KCN. No plano superior o potássio se localiza sobre o dipolo  $\text{CN}^-$  na posição indicada por um pequeno círculo.

implica em que o íon CN<sup>-</sup> nessa fase tem forma elipsoidal aparente. No modelo proposto por Suga<sup>(5)</sup>, o dipolo CN<sup>-</sup> está fazendo oscilações de 180° entre 83° e 168°K, o que destruiria o seu caráter elástico oval. O modelo de Suga, entretanto, não é essencial para esse fim, se levarmos em conta a possibilidade de alta amplitude de libração que o íon CN<sup>-</sup> possa ter como já foi observado em outros trabalhos<sup>(11)</sup>.

Recentemente o modelo de Suga foi posto em questão por Julian<sup>(25)</sup>. Esse modelo não explica os resultados de perda dieletrica e ITC, observados. No modelo proposto por Julian, o dipolo CN<sup>-</sup> estaria precessando em um cone de aproximadamente 60°, tendo como eixo a direção <110>, na fase ortorrômbica. Na transição de baixas temperaturas a pressão cessaria. Nesse modelo, a transição de mais baixa temperatura não é aquela onde ocorreria o ordenamento antiferroelétrico. Tal ordenamento se daria juntamente com a ordenação ferroelástica. Entretanto a precessão do dipolo CN<sup>-</sup>, é incompatível com nossas observações no cristal mono domínio na fase ortorrômbica.

Nossas medidas diretamente no segundo harmônico do modo longitudinal do CN<sup>-</sup>, mostraram que o CN<sup>-</sup> está estritamente em uma direção na fase ortorrômbica, e se houver precessão o ângulo máximo admissível com nossos resultados é da ordem de aproximadamente 10°.

Entretanto a hipótese da antiferroeletricidade aparecer na transição cúbico-ortorrômbica não deve ser excluída. Se supuermos que o dipolo CN<sup>-</sup> tem uma grande amplitude de libração na fase ortorrômbica, a forma elipsoidal necessária nessa fase seria obtida. Nessa hipótese a transição ocorreria quando a temperatura fosse tal que o grau de libração diminuisse sensivelmente, ocorrendo assim, a deformação da rede dos potássios.

Vale notar que o movimento dos potássios, durante a transição de baixas temperaturas, pode ser a causa da relaxação dieletrica observada por Julian, e não explicada pelo modelo de Suga.

Este trabalho, propõe um modelo para de baixa tempe

ratura, porém não trata de dinâmica da transição de fase, devido aos métodos experimentais usados. Entretanto, as teorias que se propuseram a tratar da transição de mais baixa temperatura, não poderão considerá-la como uma simples interação dipolar.

Certamente outros trabalhos com cristais mono domínio, poderão ser feitos, que levarão à elucidação da dinâmica da transição de fase, isto é, em que temperatura ocorre o alinhamento antiferroelétrico.

CAPÍTULO V - SUGESTÕES

- 1) Tratamento teórico da transição de baixa temperatura pela teoria de Landau com dois parâmetros de ordem.
- 2) Estudo de cristais mono domínios com relação à polarização da vibração do íon CN<sup>-</sup> e de efeitos cristalinos durante a transição de baixa temperatura.
- 3) Medidas elétricas AC e DC em mono domínios.
- 4) EPR e relaxação spin rede do centro F em mono domínios.

REFERENCIAS

- (1) H.J.Verweij e J.M.Bijvoet. Z.Krist.100, 201(1938).
- (2) J.M.Bijvoet e J.A.Lely. Rec.Trav.Chim.Pays.Bas.,59, 908 (1940).
- (3) A.Cimino, G.S.Parry e A.R.Ubbelohde. Proc.Roy.Soc.A,252 , 445(1959).
- (4) G.S.Parry. Acta Cryst.15, 601(1962).
- (5) H.Suga, T.Matsuo e S.Seki. Bull.Chem.Soc.Jap.38, 1115(1965).
- (6) T.Matsuo, H.Suga e S.Seki. Bull.Chem.Soc.Jap.41, 583(1968).
- (7) C.E.Messer e W.T.Zeigler. J.Am.Chem.Soc.63, 2703(1941).
- (8) K.Gesi. J.Phys.Soc.Japan 33, 561(1972).
- (9) W.Dultz. Sol.Stat.Comm.15, 595(1974).
- (10) D.L.Price e outros. J.Chem.Phys.56, 3697(1972).
- (11) J.C.Castro, H.C.Basso e M.F.deSouza. Phys.Stat.Sol.77(1976).
- (12) David Smith. J.Phys.Chem.Solids 29, 525(1968).
- (13) A.Sequeira. Acta Crystallogr.18, 3514 (1965).
- (14) J.M.Rower e outros. J.Chem.Phys.58, 2039(1973).

- (15) H.Panepucci, R.Robert, H.A.Farach e M.F.de Souza. Solid State Comm.16, 1147(1975).
- (16) L.C.S.do Carmo e S.C.Ribeiro. J.Phys.C 8, L527(1975).
- (17) C.G.Coogan e H.S.Gutowsky. J.Chem.Phys.40, 3419(1964).
- (18) D.E.O'Reilly e outros. J.Chem.Phys.58, 3018(1973).
- (19) J.M.Rowe e outros. J.Chem.Phys.62, 4551(1975).
- (20) E.Fukushima. J.Chem.Phys.49, 4721(1968).
- (21) Y.Sato. J.Phys.Soc.Japan 20, 275(1965).
- (22) S.Hausihl. Solid State Comm.13, 147(1973).
- (23) J.P.Von der Weid. Tese de Doutoramento, PUC, Rio de Janeiro, março de 1976.
- (24) L.C.Scavarda do Carmo. Tese de Doutoramento, PUC, Rio de Janeiro, março de 1976.
- (25) M.D.Julien. PhD thesis, University of Utah, August of 1976.
- (26) D.Smith. J.Phys.Chem.Solids 29, 525(1968).
- (27) D.Fontaine e H.Poulet. Phys.Stat.Sol.(b),58, K9(1973).
- (28) J.M.Rowe e outros. 1975, International Conference on Lattice Vibrational Modes, San Juan, Puerto Rico (a ser publicado em Ferroelectrics).

- (29) D.Durand e F.Lüty. Evolution of order-disorder phase transition in the mixed system  $KCN_x:KCl_{1-x}$ : II Raman Studies. International Conference on Low Lattice Vibration Modes, San Juan, Puerto Rico, Dezembro de 1975.
- (30) M.F.de Souza. Comunicação pessoal.
- (31) H.B.Callen. Thermodynamics . J.Wiley & Sons.Inc. 1960, pág.172.
- (32) R.L.Powell e outros. Cryogenics March, 1961, pág.139.
- (33) Livros de análise inorgânica por exemplo: Text book of quantitative inorganic analysis, I.M.Kolthoff e E.B.Sandell , THE MACMILLAN COMPANY, terceira edição, 1962 (pág.483 e seq.).
- (34) A.Maki e J.C.Decius. J.Chem.Phys.31, 772(1959).
- (35) W.Schettino e I.C.Hisatsune. J.Chem.Phys.52, 9(1970).
- (36) E.Fermi. Zeits f.Physik 71, 250(1931).
- (37) A.Adel e D.Dennison. Phys.Rev.43, 716(1933).
- (38) H.C.Basso e M.F.de Souza. Comunicação pessoal.