

Este exemplar corresponde a redação  
final da tese defendida pelo aluno  
e aprovado pela comissão julgadora

ESPALHAMENTO RAMAN E TRANSIÇÃO DE FASE NO  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>

R S Katiyar

18-10-84

JOSUE MENDES FILHO

Orientador: Ram Sharan Katiyar

Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" da Universidade Esta -  
dual de Campinas como parte dos reque -  
sitos para obtenção do Título de Doutor  
em Ciências.

MARÇO/1984

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

A meus pais JOSUÉ

e

EVANGELINA

A minha mulher ANÉSIA,

e a meus filhos MAX

VANESSA

JOSUÉ

e

TAMARA.

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

. Ao Professor Ram Sharan Katiyar, pela sua dedicação nas discussões e a eficiência na orientação deste trabalho e pelo alto grau de estima, consideração e confiança com que sempre nos distinguiu.

. Ao Professor Fernando Cerdeira, pela sugestão do problema, pelo uso do seu laboratório nas medidas de pressão hidrostática, e nas discussões dos resultados do Raman com pressão e pela sua colaboração efetiva ao longo deste trabalho.

. Ao Professor Osvaldo Luiz Alves por sua amizade e colaboração eficaz, no desenvolvimento do processo de crescimento das amostras e outras discussões.

. A Professora Vólia Lemos pela sua colaboração incentivo e sua valiosa ajuda no laboratório.

. Ao Professor Francisco Erivan de Abreu Melo pelas discussões e ajuda no laboratório.

. Aos Professores Antonio Fernando Penna e Dimitrios' Bozinis por seu incentivo, confiança e apoio que sempre nos dedicou.

. Aos Professores Helion Vargas, José Carlos Valadão' e Artemio Scalabrin pela confiança, amizade e apoio tão necessários a realização deste trabalho.

. Aos Professores Carlos Lenz Cesar e José Antonio Roversi, companheiros de tantas horas pela ajuda valiosa na parte computacional e por discussões e sugestões neste campo.

. Ao Professor Alvin Kiel pela atenção e confiança com que sempre nos tratou e pelo suprimento de recurso necessário a realização do trabalho experimental.

. Ao corpo técnico da Oficina Mecânica na pessoa do Senhor Vanderley pela presteza e precisão com que atendeu.

. Ao corpo técnico da Oficina de Vidro na pessoa do Senhor José Cícero Martins Brandão pela atenção e alta qualidade dos serviços realizados para nós.

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

. A todos os técnicos do IFGW que participaram direta' ou indiretamente na realização deste trabalho.

. Ao pessoal do desenho na pessoa do Senhor Charles pelo excelente trabalho na confecção das figuras.

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

. Em especial ao Professor **Sérgio Pereira da Silva Porto** (saudososa memória) amigo e nosso primeiro orientador pelo incentivo, colaboração, confiança, apoio e dedicação e amizade com que sempre nos distinguiu e nos trouxe para esta Instituição de pesquisa.

. Ao **CNPq** e a **FAPESP** pelo apoio financeiro ao Grupo de Espectroscopia liderado pelo Professor **Ram Sharan Katiyar** e em particular ao **CNPq** pela ajuda financeira em forma de bolsa que nos concedeu ao longo deste trabalho.

. Aos Professores **R.M. Hazen** e **L.W. Finger** do Geophysical Laboratory pelas medidas de raio-X realizadas em colaboração conosco.

## A B S T R A C T

The temperature and pressure dependent Raman scattering experiments have been carried out in order to study phonon behaviour in  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>. A new method was discovered to grow single crystals of  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> in our laboratory. The crystals grown from the solution at 75°C were quite stable at all temperatures below melting point and they did not transform to  $\alpha$  or  $\gamma$ -phases. The polarized Raman spectra taken at 10K and their temperature dependence were used to classify phonon peaks of various symmetry. Accordingly we identified all 15 peaks of Bg symmetry, 14 peaks of Eg symmetry and 13 peaks belonging to Ag symmetry as against 15 modes of each symmetry predicted by group theory.

The temperature dependence of Raman active phonons did not show any anomalous behaviour in their frequencies in the temperature range 10K to 650K. However, the line widths of at least two Bg phonons with frequencies 344cm<sup>-1</sup> and 460cm<sup>-1</sup> and one Ag phonon with frequency 249cm<sup>-1</sup>, showed anomalous increase in their line widths with temperature. The pressure Raman scattering experiments in  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> were carried out at room temperature using sapphire anvil cell for hydrostatic pressures up to 95K bars. The analysis of the spectra show a discontinuous reversible change in the spectra for all orientations at about 50 Kbars. We have interpreted this as a new pressure phase transition in LiIO<sub>3</sub> at 50 Kbar. The Raman spectra of this new  $\delta$ -phase are quite different than the three other existing phases of LiIO<sub>3</sub> and reveal a lowering of symmetry on passing from  $\beta$  to  $\delta$  phase. Our high pressure X-ray measurements on  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> confirm

such a structural phase transition with monoclinic symmetry  $P_{2/n}$  for the new phase. The complex behaviour at high pressure appears to be analogous to that of some perovskite compounds, in which there exists a coupling between a and c of tetragonal phase.

The pressure and temperature dependence of Raman spectra of  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> were combined to analyse the explicit and implicit contributions to the isobaric temperature variation of phonons. The results show that at least two modes, namely Bg phonon at 460cm<sup>-1</sup> and Ag phonon at 249cm<sup>-1</sup> are highly anharmonic an increasing temperature. From pressure Raman data the mode Gruneissen parameter,  $\gamma_j$ , for each mode,  $\omega_j$ , was calculated and its variations with the mode frequency can be written for all modes as  $\gamma_j \propto \frac{-n}{\omega_j}$ . Where  $n = 1.3$ . This behaviour of mode Gruneissen parameter in  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> has been analyzed and compared with the values of  $n$  obtained in the case of covalent, ionic and molecular materials. It is concluded that the deviation of  $n$  from 2 represents the strength of mixing of internal and external modes in ionic-molecular materials, such a mixing of internal and external mode characters is also apparent from the study of fractional implicit and explicit contributions to the frequency variation of phonons with temperature.

We have also carried out the lattice dynamical calculations in  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> applying rigid ion model due to Born. The long range Coulomb sums were computed using Ewald's identity and the short range interactions were assumed to be axially symmetric. The seventeen equilibrium conditions against the structural parameters were used to determine the values of tangential force constant parameters. In order to reduce the number of variables further, the radial force constants

parameters were assumed to follow Born-Mayer potential. The remaining fifteen parameters were determined from a non-linear least squares fit of the observed Raman frequencies. The results of the analysis helped in computing the frequency and the eigenvectors of each mode including modes not observed in Raman spectra. The computed dipolar (infrared active) modes show negligibly small splitting between their TO and LO values.

The lattice dynamical calculations revealed that in both Bg mode at  $460\text{cm}^{-1}$  and Ag mode at  $249\text{cm}^{-1}$ , the lithium ions predominantly move against oxygens and  $\text{IO}_3$  groups respectively. The radial force constant parameters connecting iodine with its first three oxygens are one order of magnitude larger than any other interaction constant. The interaction parameters between lithium and oxygens confirm the existence of  $\text{LiO}_4$  tetrahedra. The effective charge obtained for iodine ion is practically zero. This shows that the bonding between iodine and first three oxygens is of covalent type. The value of exponent  $n$  for Pauling's potential for interactions among oxygens is found to be 7, which is same as given by Pauling.



## R E S U M O

Experiências de espalhamento Raman dependente da temperatura e da pressão foram realizadas para estudar o comportamento dos fonons no  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>. Descobriu-se um novo método para crescer monocristais de  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> em nosso laboratório. Os cristais crescidos em uma solução a 75 C são estáveis para temperaturas abaixo do ponto de fusão e não se transformam nas fases  $\alpha$  ou  $\gamma$ . A classificação dos fonons nas simetrias permitidas foi feita a partir de espectros Raman polarizados a temperatura de 10 K, como também da variação da frequência dos fonons óticos com a temperatura. Identificamos todos os 15 modos da simetria Bg, 14 da simetria Eg e 13 da simetria Ag, em um total de 15 modos preditos para cada simetria pela teoria de grupo.

A dependência dos fonons ativos no Raman não mostrou qualquer comportamento anômalo da frequência com a temperatura no intervalo de 10 K a 650 K. Entretanto a largura de linha de dois fonons da simetria Bg com frequências de 344 cm<sup>-1</sup> e 460 cm<sup>-1</sup> e um fonon da simetria Ag com frequência de 249 cm<sup>-1</sup>, mostraram um comportamento anômalo de suas larguras de linha com a temperatura. O espalhamento Raman em função da pressão no  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> foi feito a temperatura ambiente usando uma câmara de pressão com janela de safira capaz de operar até 95 Kbar. A análise dos espectros Raman polarizados dependentes da pressão mostrou uma mudança descontínua e reversível

no espectro para todas as simetrias a uma pressão de 50 Kbar. Interpretamos esta mudança abrupta nos espectros como uma nova transição de fase no  $\text{LiIO}_3$  na pressão de 50 Kbar que denominamos fase  $\delta$ . Os espectros Raman desta nova fase são bem diferentes das outras tres fase existentes no  $\text{LiIO}_3$  e revelaram uma redução de simetria na mudança da fase  $\beta$  para a  $\delta$ . Experiências de raio-X com pressão confirmaram uma transição de fase estrutural, tendo a nova fase estrutura monoclinica pertencente ao grupo de simetria espacial  $P_{2/n}$ . O comportamento complexo dos parâmetros a e c da fase tetragonal com a pressão são analogos ao de alguns compostos do tipo peroskivita, nos quais existe um acoplamento forte entre os parâmetros da rede.

Utilizou-se os resultados dos espectros Raman dependentes da pressão e temperatura do  $\beta\text{-LiIO}_3$  para analisar as contribuições explícitas e implícitas das variações das frequências dos fonons com temperatura a pressão constante. Os resultados desta análise mostraram que pelo menos dois fonons, um da simetria  $A_g$  e o outro da simetria  $B_g$ , com frequências de  $249 \text{ cm}^{-1}$  e  $460 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, se tornam anarmônicos com o aumento de temperatura. Calculou-se os parâmetros de Gruneissen  $\gamma$  para cada modo de frequência  $\omega_j$ , e todos podem ser escritos na forma

$$\gamma_j \propto \omega_j^{-n}$$

onde  $n = 1,3$ . Este comportamento dos parâmetros de Gruneissen no  $\beta\text{-LiIO}_3$  foram analisados e comparados com os valores de  $n$  obtidos nos casos de materiais covalentes, iônicos e moleculares. Concluimos que o valor de  $n = 1,3$  em lugar de  $n = 2,0$  representa a forte mistura entre modos externos e internos no

material iônico molecular, que também aparecem no estudo das contribuições explícitas e implícitas das variações das frequências dos fonons com a temperatura.

Realizamos cálculo de dinâmica de rede no  $\beta\text{-LiIO}_3$  usando o modelo do íon rígido de Born. A soma das contribuições Coulombianas de longo alcance foram calculadas usando a identidade de Ewald e fizemos a suposição de que as interações de curto alcance eram axialmente simétricas. As dezessete condições de equilíbrio dos parâmetros estruturais foram usadas para determinar os valores dos parâmetros de constante de força tangencial. Para reduzir o número de parâmetros do modelo fizemos a suposição que as constantes de força radial seguem o potencial de Born-Meyer. Os quinze parâmetros restantes foram determinados através de um ajuste de mínimos quadrados não linear das frequências observadas no espectro Raman. Os resultados desta análise nos ajudou no cálculo das frequências e autovetores de cada modo, inclusive dos modos não observados pelo espectro Raman. O cálculo das frequências dos modos dipolares, ativos somente no infravermelho, mostraram uma pequena e desprezível separação em frequência entre os modos TO e LO.

Os cálculos de dinâmica de rede revelaram que os modos de frequência de  $460\text{ cm}^{-1}$  da simetria Bg e o de  $249\text{ cm}^{-1}$  da simetria Ag, representam os movimentos dos íons de lítio contra os oxigênios e o íons  $\text{IO}_3$  respectivamente. Os valores dos parâmetros de constante de força radial entre o iodo e os três oxigênios mais próximos são uma ordem de grandeza maior que quaisquer outros parâmetros de constantes de força. Os parâmetros de interação entre o lítio e os oxigênios confirmam a existência do tetraedro  $\text{LiO}_4$ . A carga efetiva obtida para o íon de iodo é

praticamente zero<sup>4</sup>. Isto mostra que a ligação do iodo com os tres primeiros oxigênios é do tipo covalente. Achamos o valor  $n = 7$  para o expoente do potencial de Pauling nas interações entre os oxigênios, que é idêntico ao dado por Pauling.

## Í N D I C E

### CAPÍTULO I

1. PREFÁCIO .....	1
-------------------	---

### CAPÍTULO II

1. ESPALHAMENTO RAMAN .....	6
1.1. Conceitos Básicos - Secção Eficaz de Espalhamento Raman para Fonons .....	6
1.2. Parâmetros de Grüneissen .....	19
1.3. Espalhamento Raman e sua Aplicação em Estudo de Transição de Fase .....	21
2. FORMALISMO DE DINÂMICA DE REDE EM CRISTAIS .....	27
2.1. Introdução .....	27
2.2. Equações de Movimento da Rede Cristalina .....	28
2.3. Matriz Dinâmica .....	36
2.4. O Modelo do Íon Rígido .....	38
3. IODATO DE LÍTIO FASE $\beta$ .....	43
3.1. O Material $\beta$ -LiIO <sub>3</sub> .....	43
4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	54
4.1. Procedimento Experimental .....	54
REFERÊNCIAS .....	62

### CAPÍTULO III

1. TEORIA DE GRUPOS E MODOS NORMAIS DO $\beta$ -LiIO <sub>3</sub> .....	69
2. MONOCRISTAIS DE $\beta$ -LiIO <sub>3</sub> .....	86

2.1. Crescimento Caracterização dos Monocristais de $\beta\text{-LiIO}_3$ .....	86
3. ESPECTRO RAMAN COM A TEMPERATURA .....	91
3.1. Introdução .....	91
3.2. Espectro Raman e Classificação dos Modos Normais do $\beta\text{-LiIO}_3$ .....	91
3.3. Espectro Raman do $\beta\text{-LiIO}_3$ com a Temperatura .....	102
4. ESPECTRO RAMAN E RAIOS-X COM PRESSÃO HIDROSTÁTICA .....	108
4.1. Introdução .....	108
4.2. Espectro Raman Polarizado do $\beta\text{-LiIO}_3$ com a Pres- são Hidrostática .....	109
4.3. Raios-X com a Pressão Hidrostática do $\beta\text{-LiIO}_3$ .....	123
5. A DESCOBERTA DE UMA NOVA FASE $\delta\text{-LiIO}_3$ .....	127
5.1. Introdução .....	127
5.2. A Transição e a Nova Fase $\delta\text{-LiIO}_3$ .....	128
6. EFEITOS ANARMÔNICOS DO $\beta\text{-LiIO}_3$ .....	134
6.1. Introdução .....	134
6.2. Efeitos da Deformação nos Fonons Ativos no Espa- lhamento Raman do $\beta\text{-LiIO}_3$ .....	135
6.3. Separação das Contribuições Implícitas e Explícitas nas Variações das Frequências dos Modos com a Tempe- ratura .....	142
REFERÊNCIAS .....	164

#### CAPÍTULO IV

1. APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRUPO PARA ANALISAR OS VETORES BÁSICOS .....	168
1.1. Introdução .....	168
1.2. Grupos Espaciais .....	168

1.3. Aplicação da Teoria de Grupos as Vibrações da Rede Cristalina .....	169
1.4. Estudo do Cristal $\beta$ -LiIO <sub>3</sub> pelo Método da Teoria de Grupo .....	175
2. APLICAÇÃO DO MODELO DO ÍON RÍGIDO PARA O CÁLCULO DAS FREQUÊNCIAS E VETORES BÁSICOS .....	185
2.1. Estrutura e Potencial para o $\beta$ -LiIO <sub>3</sub> .....	185
2.2. Determinação das Frequências dos Modos Normais de Vibração do $\beta$ -LiIO <sub>3</sub> .....	192
REFERÊNCIAS .....	211
CAPÍTULO V	
1. CONCLUSÃO .....	213
1.1. Introdução .....	213
1.2. Síntese das Conclusões .....	213

## C A P Í T U L O I

1. PREFÁCIO

Esta tese descreve um estudo experimental e teórico dos modos normais de vibração do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> como também a nova transição de fase experimentada por este material a uma pressão de 50Kbar.

A parte experimental deste trabalho abrange o crescimento de monocristais de  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, a caracterização e orientação das amostras usadas nos experimentos de espalhamento Raman dependente da temperatura e pressão hidrostática, e de espalhamento de raio -X dependente da pressão hidrostática.

A parte teórica consta de um estudo da dinâmica de rede para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, usando-se o modelo do íon rígido de Born, para descrever as constantes de forças, as frequências de vibrações dos modos normais, os vetores básicos e o caracter de cada modo normal de vibração de cada simetria permitida para o referido cristal.

Dividimos esta dissertação em quatro capítulos como se segue. No capítulo dois contém uma breve descrição do espalhamento Raman de como atua a temperatura e a pressão nos sólidos e seus efeitos na seção de choque diferencial do espalhamento, e as mudanças nas frequências dos fonons observados nos sólidos. Estas mudanças podem ser separadas em duas contribuições distintas, que nos permite identificar mecanismo anarmônicos que estão presentes nestes materiais. Fazemos ainda neste ítem uma sucinta descrição do parâmetro de Grüneiss e em seguida descrevemos uma rápida aplicação da técnica de espalhamento Raman no estudo das transi -



ções de fase.

Em seguida fazemos uma rápida descrição dos modelos mais usados para cálculo da dinâmica de rede e apresentamos as equações de movimento da rede cristalina e do modelo do íon rígido. Descrevemos a energia potencial do cristal como a soma de um termo Coulombiano e outro de curto alcance e este último é descrito pela forma definida por Born.

O item seguinte apresentamos uma discussão sobre o material  $\text{LiIO}_3$  focando nossa atenção, especificamente na fase  $\beta$  deste material, onde apresentamos resultados dos trabalhos realizados por outros autores no material  $\text{LiIO}_3$  nas três modificações cristalinas conhecidas até bem recentemente e finalmente apresentamos de forma bem compacta alguns dos resultados de nossos estudos, onde salientamos de forma explícita a descoberta de uma nova e inédita fase no  $\text{LiIO}_3$  que ocorre a uma pressão de 50 Kbar quando comprimimos o  $\beta\text{-LiIO}_3$  a temperatura ambiente.

Finalmente apresentamos o procedimento experimental usado tanto na preparação das amostras usadas nos experimentos como a aparelhagem necessária para a realização destes experimentos e os equipamentos periféricos de controle.

No capítulo três iniciamos com a análise por teoria de grupo dos cento e vinte modos normais de vibração do  $\beta\text{-LiIO}_3$ , onde por comparação com a fase  $\alpha$  do  $\text{LiIO}_3$  fazemos uma previsão da distribuição das frequências dos modos de esticamento do íon  $\text{IO}_3$  e dos outros modos de vibração presentes no material. Em seguida apresentamos um procedimento novo para o crescimento de monocristais de  $\beta\text{-LiIO}_3$  sua caracterização e orientação. No item seguinte apresentamos o estudo das frequências dos fonons óticos ativos ao Raman em função da temperatura. Este experimentos nos per

mitiu classificar e determinar pela primeira vez a frequência dos modos normais de vibração de cada simetria para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> e nos -  
sos resultados confirmou a nossa previsão inicial citada acima .  
Além disto estudamos a variação da frequência e da largura de li-  
nha dos fonons com a temperatura. Continuando nossa descrição '  
apresentamos os espectros Raman polarizados em função da pressão.  
Além do estudo da variação da frequência dos fonons com a pressão  
hidrostática, do cálculo dos parâmetros de Grüneissen de cada mo-  
do e da discussão da variação do parâmetro de Grüneissen com fre-  
quência de cada modo e do comportamento dos parâmetros da rede '  
com variação da pressão hidrostática vista por espalhamento de '  
raio x, apresentamos pela primeira vez a descoberta da nova fase  
experimentado pelo  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, à uma pressão de 50Kbar, através da  
análise dos espectros Raman deste material, e posteriormente con-  
firmada pelos resultados de raio-X. Discutimos a natureza da tran-  
sição de fase que tem caracter reversível e não destrutiva e de -  
terminamos a nova estrutura de cristalização do LiIO<sub>3</sub>, como sendo  
monoclínica com oito moléculas por célula unitária.

Tendo em mãos os resultados dos experimentos realizados  
acima tanto com temperatura e com pressão hidrostática fizemos '  
uma análise em busca de identificar a presença de efeitos anarmô-  
nicos de terceira e quarta ordem presentes nas ligações entre os  
íons que compõem este material. Identificamos dois modos onde es-  
te efeito são predominantes e não podemos acoplar estes efeitos '  
no mecanismo de transição de fase do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> por não termos feito  
um cálculo de dinâmica de rede deste material quando sujeito a  
pressão hidrostática, visto que este cálculo seria muito complica-  
do de se realizar e o uso de aproximação tornaria tal cálculo bas

tante discutível.

No capítulo quatro apresentamos uma aplicação da teoria de grupo para analisar os vetores básicos dos modos normais de vibração de cada simetria seguindo o tratamento descrito por Montgomery. Em seguida fazemos a aplicação do modelo do íon rígido de Born para calcular as frequências dos modos normais de vibração do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>. O número de parâmetros do modelo foi reduzido impondo as condições de estabilidade da rede e tomando o potencial de curto alcance na forma descrita pelo formalismo de Born Meyer e de Pauling. Com isto fomos capazes de calcular as frequências de três fonons que não foram possíveis de serem identificados em nossos experimentos, e de determinar o caracter dos modos normais de vibração do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> e as constantes de força das ligações entre os íons.

No capítulo V apresentamos uma síntese das conclusões dos dois capítulos anteriores como também sugerimos o uso de outras técnicas espectroscópica que poderiam elucidar o caracter da transição de fase sofrida pelo  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> e explicar o comportamento anômalo apresentados por algumas constantes físicas deste material.

Gostaria de salientar que parte deste trabalho já se encontra publicado ou submetido a publicação em revistas especializadas citados abaixo:

1. A Raman Study of the  $\beta$ -Phase of LiIO<sub>3</sub> Solid State Comm. 45, 331 (1983).
2. Pressure Induced Phase Transition in  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> Phys. Rev. B28, 2985 (1983).

3. An Improved Procedure for Crystal Growth of  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> -  
submetido ao Crystal Growth (1984).
4. Raman and X-ray studies of high Pressure Phase Transition  
in  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> and the study of anharmonic effects,  
submetido ao Phys.Rev. 1984

## CAPÍTULO II

### 1. ESPALHAMENTO RAMAN

#### 1.1. Conceitos-Básicos - Secção eficaz de Espalhamento Raman para Fonons.

Dos processos de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, o Espalhamento Raman é certamente um dos mais interessantes. Como a luz incidente utilizada em geral em medidas deste espalhamento corresponde ao espectro visível, e as frequências próprias de fonons estão na região de infravermelho, a interação da radiação eletromagnética incidente se realiza indiretamente através do acoplamento não linear elétrons - fonons.

Do ponto de vista quântico, o espalhamento Raman é visto como um processo de terceira-ordem<sup>1</sup>, no qual o foton incidente excita um par elétron-buraco virtual; então o elétron é espalhado por um fonon e, finalmente, decai de volta ao buraco para emitir o foton espalhado.

Qualitativamente pode-se falar que a flutuação da susceptibilidade eletrônica está modulada pelo movimento dos íons.

Como consequência desta modulação, aparecem bandas laterais  $\omega_L - \omega$  (Stokes) e  $\omega_L + \omega$  (Anti Stokes), obedecendo leis de conservação de energia e quasi momentum como se segue:

$$\left\{ \begin{array}{l} h\omega_{\ell} - h\omega = h\omega' \\ h\vec{k}_{\ell} - h\vec{k} = h\vec{k}' \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(Stokes)} \\ \end{array} \quad \text{(II-1)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h\omega_{\ell} + h\omega = h\omega'' \\ h\vec{k}_{\ell} + h\vec{k} = h\vec{k}'' \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(Anti Stokes)} \\ \end{array} \quad \text{(II-2)}$$

onde  $\omega_{\ell}$ ,  $\omega'$  e  $\omega''$  corresponde a frequência da luz incidente e da luz espalhada respectivamente,  $\omega$  as frequências próprias dos fônons,  $\vec{k}_{\ell}$ ,  $\vec{k}'$  e  $\vec{k}''$  são os vetores de onda das quasi-partículas da radiação incidente e espalhada;  $\vec{k}$  é o vetor de onda do fonon ótico.

De (II-1) e (II-2) tem-se que o módulo do vetor de onda do fonon ótico, que toma parte no espalhamento, tem a mesma ordem de magnitude do vetor de onda do foton, ou seja  $|\vec{k}| \ll \frac{\pi}{d}$ , onde  $d$  é a dimensão linear da célula unitária. Portanto, no espalhamento Raman de primeira ordem (onde um único fonon participa), somente fônons óticos do centro da zona de Brillouin estão envolvidos, ou seja ( $|\vec{k}| \sim 0$ ).

Outras quasi-partículas do cristal, como polaritons, fônons acústicos, magnons, plasmons, etc., podem participar no processo de espalhamento no lugar do fonon ótico.

Como as vibrações da rede tomam parte no espalhamento Raman, importantes informações em relação à dinâmica dos íons no cristal, tornaram-se possíveis de serem obtidas. A grande vantagem desta técnica sobre as demais (Infravermelho, espalhamento de neutrons, etc) é o uso de luz visível. Entretanto, a observa-

ção do espalhamento Raman em cristais torna-se difícil em virtude da pequeníssima secção de choque efetiva, que é da ordem de grandeza de  $10^{-27}$  a  $10^{-28}$  cm<sup>2</sup> por célula unitária<sup>2</sup>, e da potência de radiação espalhada que atinge o sistema de detecção que é de  $10^{-11}$  a  $10^{-12}$  W. Desta forma são necessárias fontes monocromática e detetores bastantes sensíveis. Os primeiros trabalhos usaram como fonte lâmpada de mercúrio. O advento do Laser, trouxe novas possibilidades e a espectroscopia Raman foi novamente intensificada, e processos de segunda ordem foram obtidos em muitas substâncias, assim como o espalhamento Raman estimulado.

O mecanismo para o espalhamento inelástico de luz pode ser visto como uma modulação da susceptibilidade dielétrica por alguma excitação elementar do sólido<sup>3</sup>. A secção de choque diferencial para o espalhamento por unidade de ângulo sólido  $d\Omega$  e de frequências  $\omega_s$  é dado por<sup>4</sup>:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_s} = vV \frac{\omega_s^4}{c^4} |\hat{\epsilon}_s \cdot \chi' \cdot \epsilon_\ell| \langle uu^+ \rangle_\omega \quad (\text{II-3})$$

onde  $\chi'$  é o tensor susceptibilidade apropriado a excitação elementar de amplitude  $u$ ,  $\hat{\epsilon}_\ell$  e  $\hat{\epsilon}_s$  são os vetores unitários de polarização da luz incidente e espalhada,  $v$  é o volume de interação e  $V$  é o volume da amostra. O termo  $\langle uu^+ \rangle_\omega$  representa o espectro de potência de  $|u|^2$ .

A secção de choque diferencial dada na forma da equação (II-3), apresenta a vantagem de separar a secção de choque,

em um fator de forma dado por  $\langle uu^+ \rangle_\omega$ , que descreve o espectro da frequência da excitação estudada, e um fator de "eficácia" (strength)  $|\epsilon_s \cdot \chi' \cdot \epsilon_\rho|^2$ , que contém a contribuição da interação da luz com a excitação elementar, através das possíveis excitações intermediárias no sólido. Assim para um fonon do processo stoke temos que:

$$\langle uu^+ \rangle_\omega = \frac{h}{2N\omega_i} (\eta_i + 1) g_i(\omega) \quad (\text{II-4})$$

onde  $N$  é o número de osciladores no sólido,  $\eta_i = |\exp(h\omega_i/KT) - 1|^{-1}$  é o fator de população térmica de Bose, e  $g_i(\omega)$  é a função resposta, que para o caso de osciladores desacoplados é dada por:

$$g_i(\omega) = \frac{2\Gamma_i \omega \omega_i}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \quad (\text{II-5})$$

ou tomada como Lorentziana para os casos em que  $\Gamma_i \ll \omega_i$ , ou seja para linhas estreitas é dada por:

$$g_i(\omega) = \frac{\Gamma_i/2}{(\omega_i - \omega)^2 + (\Gamma_i/2)^2} \quad (\text{II-6})$$

Vejamos agora como fatores externos atuam nos sólidos.



A pressão atua da seguinte maneira: ela altera o espaçamento interatômico do equilíbrio dos sólidos. Assim sendo a pressão pode causar mudanças na energia e na interação das excitações dentro de um sólido e mudanças no espectro Raman deste sólidos, acontecerão com a variação de pressão sobre os mesmos.

Grande parte destas mudanças que acontecem com o aumento de pressão no espectro Raman, estão ligadas com mudanças nas frequências de vibração da rede  $\omega_i$ .

Estas mudanças apresentam-se como deslocamento espectral da linha Raman, ou na estrutura da densidade de estado. Se a vida média deste fonon é afetada pela variação da pressão através de interações anarmônicas, então além do deslocamento desta linha é observado mudança na forma da linha. Assim mudanças fortes podem ocorrer com a largura de linha  $\Gamma_i$  ou com a intensidade integrada.

As regras de seleção para o espalhamento Raman estão contidas dentro do produto interno  $\hat{\epsilon}_s \cdot \chi' \cdot \epsilon_\ell$ , que seleciona as específicas componentes do tensor  $\chi'$  frequentemente chamado de Tensor Raman. A forma deste tensor geralmente simétrico é determinada pela simetria do cristal. No nosso caso, para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, que tem estrutura tetragonal do grupo pontual  $C_{4h}$ , os componentes do tensor Raman transformam-se como as representações irredutíveis deste grupo e dado por **London** <sup>1</sup>:

$$A_g = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

$$B_g = \begin{vmatrix} c & d & 0 \\ d & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$E_g = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \ell \\ 0 & 0 & f \\ \ell & f & 0 \end{vmatrix}$$

$$E_g = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{vmatrix}$$

Somente excitações elementares tendo funções de onda que se transformam como estas representações serão ativos ao Raman, ou seja somente contribuirão componentes do tensor Raman associado com suas representações. Se a variação pressão causar uma transição de fase estrutural, envolvendo uma mudança no grupo de simetria pontual, então mudanças na regra de seleção também acontecerão. Suas manifestações no espectro Raman se fará, por aparecimento de novas linhas antes proibidas ou levantamento de degenerescência. Para estes caso a nova fase sempre será de maior densidade que a fase anteriormente observada.

- A intensidade da componente do tensor Raman permitido, pode também ser afetada pela pressão sem que aconteça uma transição de fase.

- Consideremos por exemplo, o espalhamento Raman em semicondutores. Nestes materiais, podemos descrever pictoricamente este processo como na figura abaixo:

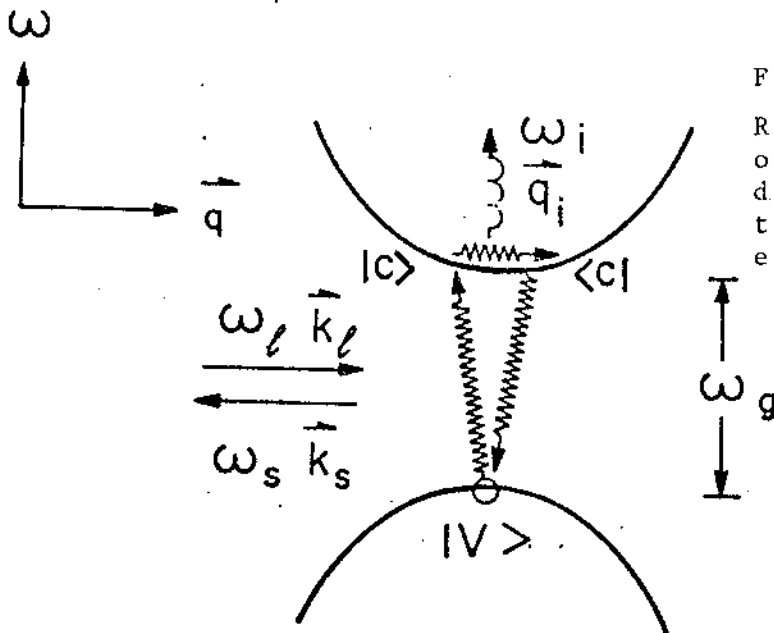


Fig. II-1 - Espalhamento Raman em um semicondutor, onde  $|C\rangle$  é o estado na banda de condução e  $|V\rangle$  é o estado na banda de valência, e  $\omega_g$  é a energia do "gap".

Neste processo as duas bandas contribuem para o termo  $\epsilon_s \cdot \chi' \cdot \epsilon_\ell$ , e tem a forma dada por <sup>5</sup>:

$$\hat{\epsilon}_s \cdot \chi' \cdot \hat{\epsilon}_\ell \sim \frac{\langle V | \vec{\epsilon}_s \cdot \vec{p} | c \rangle \langle c | H_{ep}^{(1)} | c \rangle \langle c | \vec{p} \cdot \epsilon_\ell | V \rangle}{(\omega_g + \omega_i - \omega_\ell) (\omega_g - \omega_\ell)} \quad (\text{II-7})$$

onde  $p$  é o momento do elétron,  $H_{ep}^{(1)}$  a parte da Hamiltoniana relevante na interação elétron-fonon, e  $|V\rangle$ ,  $|c\rangle$  definem os estados na banda de valência e condução e  $\omega_g$  é a energia de separação das bandas (energia do "gap").

A pressão pode modificar ou os elementos das matrizes ou a energia no denominador da equação (II-7). Mudanças nos elementos das matrizes não tem sido estudadas com detalhes. Um recente cálculo estimou ser este efeito bastante pequeno, e mostrados em observações feitas no  $S_i$ .<sup>6</sup> Em contraste, um forte aumento no espalhamento Raman causado pela ressonância, pode ser produzido pela variação da energia do "gap" com a pressão, modificando de forma sensível o valor do termo  $\hat{\epsilon}_s \cdot \chi' \cdot \epsilon_\ell$ , pelo quase aumento do denominador da equação (II-7). Ou seja

$$\omega_g \approx \omega_\ell - \omega_i.$$

Resumindo os quatro efeitos de maior importância que a variação de pressão provoca no espalhamento Raman são: deslocamento da frequência das excitações elementares, mudanças na forma da linha Raman destas excitações, quebra da regra de sele

ção acompanhando variação de fase e espalhamento Raman resonante.

Assim como efeitos de mudança de pressão, provocam ' modificações sensíveis no espalhamento Raman, o mesmo acontece com a variação de temperatura. Os efeitos de mudança de temperatura são mais pronunciados que os da pressão. A temperatura atua nos sólidos da seguinte maneira: ela altera o espaçamento interatômico de equilíbrio, via expansão térmica e também muda a amplitude de vibração de cada átomo em torno das posições de equilíbrio, isto é, o número de ocupação de fonons.

Os efeitos de aumento de temperatura provocam nos espectros Raman, um deslocamento espectral das linhas Raman na direção de baixas frequências na maioria do caso, aumento das larguras de linhas Raman, e também mudanças estrutural de fase e Raman resonante.

Segundo **Zallen e Slade**<sup>7</sup>, a dependência das frequências dos fonons com a temperatura a pressão constante é devido a duas contribuições diferentes: (I) contribuição implícita, que a associada com a expansão térmica do cristal; (II) contribuição explícita, que poderia ocorrer se o volume do cristal fosse mantido constante. Ela está associada com a variação das amplitudes de vibração, isto é, com o número de ocupação dos fonons, se são mantidas as posições de equilíbrio. A separação da dependência das frequências com a temperatura a pressão constante entre as contribuições implícitas e explícitas, é feita combinando-se os resultados de  $\omega_j = \omega_j(T, P = \text{cte})$  com  $\omega_j = \omega_j(P, T = \text{cte})$ , juntamente com a expansão térmica volumétrica e a compressibilidade volumétrica isotérmica. Se tratar-

mos  $\omega_j$  como função do volume  $V$  e da temperatura  $T$ , isto é,  $\omega_j = \omega_j(V, T)$  e usarmos a regra da cadeia para a diferenciação podemos escrever:

$$\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V \quad (\text{II-8})$$

$$\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P = -\beta_V \gamma_j \omega_j + \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V \quad (\text{II-9})$$

onde  $\beta_V = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$  é o coeficiente de expansão volumétrica e

$\gamma_j = - \left( \frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V} \right)_T$  é o parâmetro de Gruneissen de cada modo. O primeiro termo do lado direito da eq.(II-9) é a contribuição implícita e o segundo é a contribuição explícita. Outra forma de escrever a equação (II-9) é dada por:

$$\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P = - \frac{\beta_V}{K_V} \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V \quad (\text{II-10})$$

onde

$K_V = - \left( \frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T$  é a compressibilidade volumétrica isotérmica.

Esta equação tem sido discutida em profundidade por **Zallen e Slade**<sup>7</sup>. Um ponto a ressaltar é que a equação (II-10) anula-se na ausência de efeitos anarmônicos. Assim para um sólido perfeitamente harmônico (dos quais existem nove), cada quantidade da equação anula-se, exceto  $K_V$ . Esta equação (II-10) é estritamente válida para cristais com simetrias cúbicas ou isotrópicas. Um tratamento adequado para cristais de simetria mais baixo do que a cúbica ou anisotrópicas foi desenvolvida por **Samara e Peercy**<sup>8</sup>, na análise das medidas de constantes dielétricas e dos fonons óticos ativos no Raman do  $TiO_2$ , e posteriormente descrito com maiores detalhes por **Fritz**<sup>9</sup> na análise das medidas das constantes dielétricas do rutilo. Para o caso de simetria mais baixa que cúbica ou anisotrópica (no nosso caso, o  $\beta$ - $LiIO_3$  é tetragonal com grupo espacial  $P_{4_2/n}$ ), a equação II-10 aparecerá modificada já que  $\omega$  é uma função da razão entre os parâmetros da rede cristalina, isto é,  $\omega = \omega(a, c, T)$ ; convém salientar que a equação (II-9) é válida em forma diferencial para um dado valor da temperatura, conhecendo-se os valores de  $\beta_V$ ,  $\gamma_j$  e  $\omega_j$ . Para integrarmos esta equação é preciso conhecermos as dependências deste parâmetros com a temperatura. Um resultado simples é obtido quando os parâmetros  $\beta_V$  e  $\gamma_j$  são considerados constantes, ou quando suas variações são pequenas no intervalo de temperatura considerado, podendo serem substituídos pelos valores médios tomados como constante. No caso do coeficiente de expansão térmica, esta aproximação ( $\beta_V \approx$  constante) não é válida para baixas temperaturas, onde  $\beta_V \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow 0$ , mas é satisfatória para muitos materiais para  $T > 200K$ .

As contribuições de puro volume e pura temperatura pode ser separadas se reescrevermos a equação (II-8) como:

$$(\Delta\omega_T)_P = - (\Delta\omega_P)_T + (\Delta\omega_T)_V \quad (\text{II-11})$$

onde  $(\Delta\omega_T)_P$  é a mudança em  $\omega$  vindo de  $T$  desde  $0^\circ\text{K}$  a  $T^\circ\text{K}$  a pressão constante de 1 bar,  $(\Delta\omega_T)_V$  é a mudança em  $\omega$  vindo de  $T$  desde  $0^\circ\text{K}$  a  $T^\circ\text{K}$  a volume constante e tomado em  $T = 0^\circ\text{K}$  e pressão 1 bar e  $-(\Delta\omega_P)_T$  é a mudança em  $\omega$  com  $P$  suficiente para descrever  $V$  de seu valor  $V(T)$  a  $T^\circ\text{K}$  com  $P = 1$  bar para o seu valor  $V(0)$  em  $0^\circ\text{K}$  com  $P = 1$  bar. A quantidade  $(\Delta\omega_T)_P$  é medida das experiências de Raman para diversas temperaturas mantendo-se a pressão constante ( $P = 1$  bar);  $(\Delta\omega_P)_T$  pode ser obtido de experimento Raman variando-se a pressão a uma temperatura fixa. A quantidade  $(\Delta\omega_T)_V$  é a diferença destas duas quantidades. Então para obtermos valores de  $(\Delta\omega_T)_V$  é necessário realizarmos medidas independentes das frequências dos fonons óticos em função da temperatura a pressão constante e em função da pressão a temperatura constante. Esta contribuição pode ser expressa em termos de anarmonicidade de terceira ordem (processos de três fonons) e de quarta ordem (processos de quatro fonons) no potencial iônico. Para entendermos sua origem é necessário tratarmos com a teoria de dinâmica de rede para cristais anarmônicos. Este tratamento é muito complicado e modelos aproximados foram desenvolvidos por **Maradudin**<sup>10</sup> e **Fein**<sup>11</sup> e por **Cowley** que conseguiram, a partir das anarmonicidades cúbicas e quarticas desenvolver expressões teóricas para as partes real ( $\Delta$ ) e imaginária ( $\Gamma$ ) da auto-energia dos fonons.

Dos cálculos desenvolvidos por **Cowley**<sup>11</sup> a frequência renormalizada  $\omega(\vec{q}j)$  de um modo de vetor de onda  $\vec{q}$  e ramo  $j$  pode ser reescrita como:

$$\omega^2(qj) = \omega_0^2(qj) + 2\omega_0(qj) D(qjj', \Omega) \quad (\text{II-12})$$

onde  $\omega_0(qj)$  é a frequência estritamente harmônica do modo normal e  $D(qjj', \Omega)$  é a contribuição anarmônica para a auto energia do modo. Esta contribuição depende da frequência aplicada  $\Omega$  cujo valor depende da técnica de medida. O termo anarmônico  $D(qjj', \Omega)$ , é uma quantidade complexa e pode ser escrita como:

$$D = \Delta - i\Gamma \quad (\text{II-13})$$

onde a parte real  $\Delta$  mede o deslocamento anarmônico da frequência e a parte imaginária  $\Gamma$  é o recíproco do tempo de relaxação do fonon. As contribuições  $\Delta$  são descritas por **Cowley**<sup>11</sup> como:

$$\Delta = \Delta_E + \Delta_3 + \Delta_4 \quad (\text{II-14})$$

onde  $\Delta_E$  representa o deslocamento na energia produzido pela expansão térmica e  $\Delta_3$  e  $\Delta_4$  são respectivamente as contribuições cúbicas e quarticas. Assim, as dependências dos espectros Raman com pressão e temperatura fornece uma medida direta destas contribuições, isto é:



$$(\Delta\omega_T)_V = \Delta_3 + \Delta_4 \quad (II-15)$$

Assim os resultados de experimentos Raman com temperatura e pressão, nos fornece informações qualitativas sobre as anarmonicidades de cada modo. Estes valores podem servir para descobrirmos fortes efeitos anarmônicos em alguns modos normais, que poderiam não aparecer em estudos isolados de  $\omega_j$  em função da temperatura e pressão. Com estes resultados poderíamos descrever que modos contribuem em uma transição de fase por mecanismos anarmônicos.

### 1.2. Parâmetro de Grüneissen

O parâmetro de Grüneissen  $\gamma_i$  para um modo quase harmônico e de frequência  $\omega_i$  é definido por<sup>12,13</sup> como sendo:

$$\gamma_i = - \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \Bigg|_T = \frac{1}{K} \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial P} \Bigg|_T \quad (II-16)$$

onde K é a compressibilidade volumétrica isotérmica. Essencialmente  $\gamma_i$  é um expoente na relação de proporção da frequência  $\omega_i$  com volume: Isto é

$$\frac{\omega_i(1)}{\omega_i(2)} = \left( \frac{V(2)}{V(1)} \right)^{\gamma_i} \quad (II-17)$$

onde  $\omega_i(1)$  e  $\omega_i(2)$  são os valores de  $\omega_i$  para o volume  $V_1$  e  $V_2$ .

A energia livre de Helmholtz na aproximação quase harmônica<sup>14</sup> é:

$$F = \phi(V) + \phi_D(T, V) - TS = \phi(V) + \sum_i KT \ln \left[ 1 - \exp(-h\omega_i/KT) \right] \quad (\text{II-18})$$

onde para  $T = 0^\circ\text{K}$ , a energia interna  $\phi(V)$  é independente da temperatura e  $S$  é a entropia. Da teoria de Debye  $\phi_D = Tf(\Theta/T)$  onde  $f$  é uma função universal de  $\Theta/T$  onde  $\Theta$  é a temperatura de Debye. Usando-se o fato de que  $-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P$ , nós encontramos a equação de Debye:

$$P = -\frac{\partial \phi}{\partial V} + \gamma_{av} \frac{\phi_D}{V} \quad (\text{II-19})$$

onde  $\gamma_{av} = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}\right)_T$ . Usando a relação  $-\frac{\partial^2 T}{\partial V \partial T} = \frac{\beta}{K}$ , onde  $\beta$  é o coeficiente de expansão térmica volumétrica temos:

$$\frac{V\beta}{C_V K} = \gamma_{av} = \frac{\sum_i \gamma_i C_V(i)}{C_V} \quad (\text{II-20})$$

aqui  $C_V$  é a capacidade calorífica do cristal e  $C_V(i) = \frac{\partial(n_i h\omega_i)}{\partial T}$

é a capacidade calorífica do modo  $i$ . Na aproximação de Grüneissen

$\gamma_{av} = \gamma_{av}(V)$  e independente da temperatura e justificado das seguintes situações. Para  $T \gg \Theta$ , nós temos  $C_V(i) \approx K$  e  $\gamma_{av} \sim \frac{1}{N} \sum_i \gamma_i$ . Para  $\gamma_i$  independente do modo a equação (II-20) reduz-se a  $\gamma_{av} = \gamma_i$  para qualquer temperatura. Para o caso no limite do contínuo de Debye, para o qual  $\gamma_i = \gamma_{av} = - \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}$ . Desde que  $\Theta = \frac{h}{K} \omega_D$  e  $\omega_D = \left( \frac{cV}{N} \right)^{1/2} q_D$  onde  $c$  é a constante elástica adiabática característica e  $q_D = \frac{2\pi N}{V^{1/3}}$ , nos esperamos  $\Theta \propto c^{1/2} V^{1/6}$ . Isto levou a Slater<sup>14</sup> propor que:

$$\gamma_{av} = - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \ln B}{\partial \ln V} \right)_T - \frac{1}{6} \quad (\text{II-21})$$

onde  $B$  é o módulo de Bulk. A equação (II-21) é um refinamento subsequente e tem sido empregada por muitos autores<sup>13, 15, 16</sup>. Sabemos que  $\gamma_{av}$  é um importante parâmetro geofísico. Para altas temperaturas e no limite adiabático, obtemos  $T \propto V^{-\gamma_{av}}$ . Esta equação de estado é pensada ser a equação de estado do cerne da Terra<sup>17</sup>.

### 1.3. Espalhamento Raman e sua Aplicação em Estudo de Transição de Fase.

Nos últimos anos o espalhamento Raman provou ser uma ferramenta poderosa e adequada para o estudo de transições de fase estrutural, movimento de íons em cristais, e as distorções de íons moleculares quando o cristal sofre uma transição de fase.

Um dos aspectos mais óbvios da utilidade do espalhamento Raman no estudo de transições estruturais, seria a observação da dependência com a temperatura ou pressão, da frequência de um modo "soft". A frequência de um modo ótico exibe uma descontinuidade em  $T_c$  ou  $P_c$  (transição de primeira ordem), ou a frequência do modo "soft" decresce para zero; (transição de segunda ordem) a medida que  $T_c$  ou  $P_c$  é alcançada por cima ou por baixo. Em 1940, **Raman** e **Nedungadi**<sup>16</sup> observarem o "amolecimento" de um fonon ótico totalmente simétrico na transição de fase  $\alpha - \beta$  do quartzo. Mais tarde, **Cochran**<sup>19,20</sup> e **Giuzburg**<sup>21</sup>, propuseram que, nas transições de segunda ordem, a frequência de um fonon ótico tenderia a zero, na forma abaixo:

$$\omega_{TO}^2 = A(T - T_c) \quad (\text{II-22})$$

ã medida que o ponto de transição fosse alcançado e sua intensidade cresceria se o ponto de transição fosse crítico. Esta equação pode ser derivada utilizando a relação de Lyddane-Sachs-Teller e Lei de Eurie Weiss. Coube **Burns** e **Scott**<sup>22</sup> a descoberta, na transição ferroelétrica exibida pelo  $\text{PbTiO}_3$ , do comportamento de um modo "soft" livre de efeito de interferência. Já no caso do (KDP)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , não foi observado um modo "soft" durante a transição devido o superamortecimento deste modo.

Os estudos de espalhamento Raman perto da transição<sup>23</sup> revelaram que o fonon de simetria  $B_2$  e de baixa frequência, é superamortecido e com constante de amortecimento  $\gamma$  dependente da temperatura.

Quando o modo "soft" interage com outros modos da rede, somente os casos dos limites extremos são considerados. No primeiro caso, a largura de linha de pelo menos um dos fonons é muito maior que a energia de separação entre eles, e neste caso o modo mais largo pode ser aproximado por um contínuo. **Scott**<sup>24</sup>, evidenciou este comportamento estudando o  $\text{BaTiO}_3$ . O segundo caso mostrado por **Worlock et al**<sup>25</sup>, para o modo "soft" do  $\text{SrTiO}_3$ , é aquele em que a largura de linha de cada fonon é muito menor que a energia de separação entre eles, neste caso, eles podem ser tratados como osciladores quase-harmônicos acoplados. Uma descrição geral que engloba os extremos acima, foi apresentado por **Barker e Hopfield**<sup>26</sup>, para o  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$ ; esse formalismo foi usado, entre outros, por **Katihar et al**<sup>27</sup> para  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ .

No caso de transições do tipo ordem-desordem (descrita por formalismo de pseudo-spin), ainda um modo "soft" se fará presente, embora ele geralmente tenha caracter de relaxação, em vez de ser oscilatório, caracterizando-se por um único parâmetro, o tempo de relaxação  $\tau$ , cuja dependência com a temperatura espera-se que tenha a forma de Curie:

$$\tau = \frac{A}{T - T_c} \quad (\text{II-23})$$

**Andrade et al**<sup>28</sup>, estudando o  $\text{NaNO}_2$ , mostraram que a frequência do modo "soft" libracional, relacionado com a transição para a elétrica ferroelétrica não alcançava  $\omega = 0$  no ponto crítico, mas atingia uma frequência finita diferente de zero (frequência de "hard-core"). O comportamento da constante dielétrica como função da temperatura é explicado pelos autores, considerando mecanismo de relaxação dielétrica proposto por **Mason**<sup>29</sup>.

Em cristais com transições do tipo ordem-desordem e não apresentam modo "soft", por exemplo, no  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ , as larguras de linha de dois modos crescem muito nas vizinhanças da transição<sup>30</sup>. Neste caso, este fato está relacionado com a redução da barreira de potencial que caracteriza o movimento browniano da água. Os autores usaram a teoria de **Mason**<sup>29</sup>, para correlacionar o comportamento da barreira com a temperatura, colocando a constante dielétrica como função da temperatura e frequência.

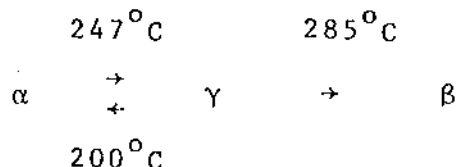
Os estudos de espalhamento Raman da transição iônico-superiônico, evidenciaram um fortíssimo alargamento da linha Raman como também o aparecimento de um "background". Este comportamento foi mostrada recentemente por **Burns et al**<sup>31</sup>, estudando a transição  $\beta \rightarrow \alpha$  AgI, que correlacionou a condutividade iônica com a intensidade de espalhamento Raman dos modos que são ativos simultaneamente ao Raman e ao infravermelho, acima e abaixo de  $T_c$ .

Ainda sobre a transição iônica-superiônica, caracter semelhante foi observado no  $PbCl_2$ <sup>32</sup>.

Em ambos os casos o alargamento das linhas Raman é explicado pelo aumento de pulos dos íons portadores no cristal, (de feitos Frenkel-Schottky), com o aumento da temperatura, causando desordem na sub-rede deste íons.

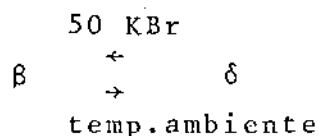
Em cristais moleculares, observa-se que em muitos casos, o espectro do íon molecular no cristal (modos internos) é bastante semelhante ao espectro da molécula quando está livre. Nestes casos, temos uma forte indicação de que os íons permanecem fortemente ligados no cristal. Mesmo assim, a frequência destes modos internos é afetada quando uma transição de fase estrutural do íon molecular sofre distorções, o que acarreta mudança em sua simetria. **Melo et al**<sup>33</sup>, recentemente, usando técnica de

espalhamento Raman, mostrou de forma conclusiva, as transições de fase com a temperatura que ocorrem no  $\text{LiIO}_3$ , esquematizada' como:



suas observações estão em completo acordo com trabalhos anteriores de raio-X e DTA<sup>34,35</sup>.

Coube a nós, analisando os estudos de espalhamento Raman em função da temperatura e pressão hidrostática em monocristais  $\beta\text{-LiIO}_3$ <sup>36,37</sup> mostrar de forma conclusiva que a fase  $\beta$  é estável com a temperatura. Os estudos com a pressão hidrostática, nos levou a descoberta de uma nova e inédita fase do  $\text{LiIO}_3$  que esquematizamos como:



Em ambos os casos, não foi observado a presença de nenhum modo "soft", em todas as transições de fase estrutural' do  $\text{LiIO}_3$ .

Em todas as fase a frequência dos modos internos (Stretching) do íon  $\text{IO}_3^-$  estavam no situadas entre 700 e 900  $\text{cm}^{-1}$  e os espectros tinham aproximadamente a mesma forma, ou seja existem duas regiões distintas: uma de baixa frequência  $\omega < 460\text{cm}^{-1}$  e a outra com  $700\text{cm}^{-1} < \omega < 900\text{cm}^{-1}$ .

A simetria do íon  $\text{IO}_3^-$  é fortemente afetada em cada uma destas fases. Quando isolado, sua simetria fica no grupo  $C_{3v}$ , na fase  $\alpha$  no grupo  $C_{3v}$  porém localizados em sítios  $C_3$ . Já na fase  $\beta$ , o íon  $\text{IO}_3^-$  encontram-se em sítios  $C_1$  tendo sua simetria dentro do grupo  $C_s$ . Na fase  $\gamma$  embora com estrutura bem determinada por diversos autores<sup>34, 35, 38</sup> a simetria do íon  $\text{IO}_3^-$  ainda não foi esclarecida. Na fase  $\delta$  cuja estrutura é assunto ainda de nossos estudos, podemos adiantar que é monoclinica e contida no grupo espacial  $P_{2/n}$ .

Assim podemos concluir que o acompanhamento com a temperatura ou pressão da frequência dos modos internos, nos estudos de espalhamento Raman, em cristais moleculares é uma forma eficiente na observação de transições de fase que possam ocorrer, mesmo no caso destes íons moleculares estarem fortemente ligados.



## 2. FORMALISMO DE DINÂMICA DE REDE EM CRISTAIS

### 2.1. Introdução

No estudo da matéria condensada, fonons desempenham um importante papel. Propriedades físicas de cristais, tais como, supercondutividade, capacidade e condutividade térmica, resistividade, etc, são relacionadas diretamente com a densidade de estados' de fonons, enquanto que propriedades tais como, função dielétrica, propagação de ultra-som, potenciais interatômicos, estão ligadas aos modos normais de vibração do cristal.

Em cristais iônicos, os estudos dos fonons são em geral baseados no modelo do íon rígido, proposto por **Born**<sup>39</sup>. Este modelo foi aplicado pela primeira vez em cristais de NaCl, por **Keller**<sup>40</sup> **man**, tendo apresentado resultados bastante satisfatórios.

Com a finalidade de incluir a influência da polarizabilidade dos íons nas propriedades dinâmicas da rede, foram sugeridas modificações a este modelo<sup>41,42,43</sup>. Na década de 60, **Cachran** et al<sup>44,45</sup> propôs um modelo conhecido como Modelo de Camadas. Neste modelo cada íon seria composto de um cerne ("core" ou núcleo e elétrons fortemente ligados) e uma camada de elétrons relativamente livres. Os "cores" estavam ligados às camadas por forças consideradas intensas, se comparadas as forças que ligam os íons.

Com a introdução do modelo de camadas, o número de parâmetros a ser ajustado aumentou aproximadamente de quatro vezes em relação ao número de parâmetros do modelo do íon rígido, implicando na necessidade de se introduzir várias aproximações ao modelo.

Melhoramentos muito limitados foram acrescentados pelo modelo de camadas, o que levou a Schröder<sup>46</sup> a propor um novo modelo chamado "Breathing Shell Model". O número de parâmetros do modelo de Schröder tornou quase impossível sua aplicação a cristais complexos e com baixa simetria.

Considerando todos estes fatores optamos pelo modelo do íon rígidos, o qual é adequado para explicar a maioria das propriedades da rede cristalina.

## 2.2. Equações de Movimento da Rede Cristalina

Nos últimos vinte anos, importantes trabalhos de revisão da teoria de dinâmica de rede foram escritos, ressaltando-se os de Cochran<sup>47,48</sup>, Cowley<sup>49</sup>, Cochran e Cowley<sup>50</sup>, Maradudin<sup>51</sup> et al.

Faremos, a seguir uma sucinta revisão das equações ligadas à teoria de dinâmica de redes.

Consideremos um cristal composto de um número infinito de células unitárias, cada uma sendo um paralelepípedo definido por três vetores não coplanares  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$ . A posição de equilíbrio da  $l$ -ésima célula unitária, em relação a uma origem colocada sobre algum dos átomos do cristal é descrita pelo vetor:

$$\vec{r}^l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (\text{II-24})$$

onde  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$  são inteiros, aos quais ou referimos coletiva -

mente como  $\ell$ . Os vetores  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  são chamados vetores primitivos da rede. As diferentes partículas (átomos ou íons) em uma célula unitária são identificadas através do índice  $K = 1, 2, \dots, n$ , onde  $n$  é o número de partículas por célula. Assim qualquer partícula da rede cristalina será identificada através dos índices  $\underline{\ell}$  e  $\underline{K}$ .

A posição da partícula  $K$ , na célula base ( $\ell = 0$ ) será descrita por  $\vec{r}_K$  e a posição da partícula em qualquer outra célula será dada:

$$\vec{r}_K^{\ell} = \vec{r}^{\ell} + \vec{r}_K \quad (\text{II-25})$$

O vetor distância entre uma partícula  $K$ , situada na célula  $\ell$ , e uma partícula  $K'$  situada na célula  $\ell'$ , será dado por:

$$\vec{r}_{KK'}^{\ell\ell'} = \vec{r}_K^{\ell} - \vec{r}_{K'}^{\ell'} = r(K^{\ell-\ell'}_{k'}) \quad (\text{II-26})$$

Colocando a origem na célula  $\ell'$  (célula base) a equação (II-26) torna-se:

$$\vec{r}_{KK'}^{\ell\ell'} = \vec{r}_K^{\ell} - \vec{r}_{K'}^{\ell'} \quad (\text{II-27})$$

$$= \vec{r}_K - \vec{r}_{K'} + \vec{r}^{\ell}$$

Da equação (II-27) podemos concluir que:

$$\vec{r}_{KK'}^{\ell} = \vec{r}_{K'K}^{\ell} \tag{II-28}$$

Descreveremos o deslocamento de uma partícula (K) de sua posição de equilíbrio pelo vetor  $\vec{U}_K^{\ell}$ . O vetor distância entre duas partículas deslocadas de suas posições de equilíbrio será:

$$\vec{r} = \vec{r}_{KK'}^{\ell\ell'} + U_{KK'}^{\ell\ell'} \tag{II-29}$$

onde

$$U_{KK'}^{\ell\ell'} = U_K^{\ell'} - U_{K'}^{\ell'} \tag{II-30}$$

Seja  $\phi$ , a energia potencial total do cristal. Adotando a hipótese de <sup>51</sup>Maradudin et al, de que  $\phi$  depende apenas das posições instantâneas dos núcleos, e expandindo  $\phi$  em série de Taylor nos deslocamentos atômicos  $\vec{U}_K^{\ell}$  em torno das posições de equilíbrio temos:

$$\begin{aligned} \phi = \phi_0 + \sum_{\ell K \alpha} \phi_{\alpha}^{\ell} (K) U_{\alpha}^{\ell} (K) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell K \alpha \\ \ell' K' \alpha'}} \phi_{\alpha \alpha'}^{\ell \ell'} (KK') U_{\alpha}^{\ell} (K) U_{\alpha'}^{\ell'} (K') \\ + \dots \end{aligned} \tag{II-31}$$

onde os coeficientes  $\phi_{\alpha}^{\ell}(K)$  e  $\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK')$  são dados por:

$$\phi_{\alpha}^{\ell}(K) = \left. \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^{\ell}(K)} \right|_0 \quad (\text{II-32})$$

$$\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK') = - \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha}^{\ell}(K) \partial u_{\alpha'}^{\ell'}(K')} \right|_0 \quad (\text{II-33})$$

Como na configuração de equilíbrio a força que atua sobre qualquer partícula é nula temos que:

$$\phi_{\alpha}^{\ell}(K) = 0$$

A equação do movimento para a partícula  $(K)$  será escrita como:

$$m_K \ddot{u}_{\alpha}^{\ell}(K) = - \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^{\ell}(K)} \quad (\text{II-34})$$

Se restringirmos a expansão (II-31) a termos de segunda ordem nos deslocamentos atômicos, teremos a aproximação conhecida como harmônica, e a equação (II-34) será escrita como:

$$m_K \ddot{u}_\alpha^\ell(K) = - \sum_{\ell' K' \alpha'} \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK') u_{\alpha'}^{\ell'}(K') \quad (\text{II-35})$$

Os coeficientes  $\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK')$  receberam o nome de constantes de força atômicas. Em primeira aproximação,  $\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK')$  pode ser interpretado como a força com o sinal negativo, exercida na direção  $\alpha$  sobre a partícula (K), quando a partícula (K') é deslocada de uma distância unitária na direção  $\alpha'$ , enquanto todas as outras partículas são mantidas em suas posições de equilíbrio. Da equação (II-33), podemos ver que os coeficientes  $\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK')$  satisfazem a seguinte relação de simetria:

$$\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK') = \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(K'K) \quad (\text{II-36})$$

como  $\phi$  é invariante com respeito a translações infinitamente rígidas do cristal, as seguintes relações são válidas<sup>13</sup>

$$\sum_{\ell, K} \phi_\alpha^\ell(K) = 0 \quad (\text{II-37})$$

$$\sum_{\ell' K'} \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(K K') = 0 \quad (\text{II-38})$$

$$\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(K K) = - \sum_{\ell' K'} \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(K K') \quad (\text{II-39})$$

onde soma exclui termo:

$$\begin{matrix} \ell' & \ell \\ (K') & = (K) \end{matrix}$$

Como  $\phi$  é invariante com respeito a uma translação rígida do cristal igual a um vetor da rede  $\vec{r}^{\ell}$ , temos que  $\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK')$  depende de  $\ell$  e  $\ell'$  somente através de sua diferença  $\ell - \ell'$ , então:

$$\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK') = \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell-\ell'}(K \quad K') \quad (\text{II-40})$$

A equação (II-35) pode ser resolvida impondo-se solução do tipo onda plana. Assim:

$$U_{\alpha}^{\ell}(K) = \frac{1}{\sqrt{m_K}} \omega_{\alpha}(K) \exp | 2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}(K) - i\omega t | \quad (\text{II-41})$$

onde  $\vec{q}$  é um vetor do espaço recíproco que pode ser interpretado como vetor de onda  $|\vec{q}| = \frac{1}{\lambda}$ . Substituindo-se (II-41) na equação do movimento (II-35) e dividindo-se por  $\exp | 2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}(K) - i\omega t |$ , obteremos um sistema de  $3n$  equações lineares homogêneas a  $3n$  incógnitas  $\omega_{\alpha}(K)$ , a saber:

$$\omega_{\alpha}^2(K) - \sum_{K'\alpha'}^{\text{KK}'} \{ \alpha\alpha' \} \omega_{\alpha'}(K') = 0 \quad (\text{II-42})$$

onde

$$\begin{matrix} KK' \\ \{ \alpha \alpha' \} \end{matrix} = \frac{1}{(m_K m_{K'})^{1/2}} \begin{matrix} KK' \\ \alpha \alpha' \end{matrix} \quad (\text{II-43})$$

e

$$\begin{matrix} KK' \\ \alpha \alpha' \end{matrix} = \sum_{\ell'} \phi_{\alpha \alpha'}^{\ell \ell'} (KK') \exp \left[ 2\pi i q \cdot r_{K' K}^{\ell' \ell} \right] \quad (\text{II-44})$$

A condição para que o conjunto de equações (II-42) tenha solução não trivial é que o determinante dos coeficientes se anule. Então:

$$\det \left| \omega^2 \delta_{\alpha \alpha'} - \begin{matrix} KK' \\ \alpha \alpha' \end{matrix} \right| = 0 \quad (\text{II-45})$$

A equação (II-45) é uma equação de grau  $3n$  em  $\omega^2$  e para cada valor de  $\vec{q}$  ela fornece  $3n$  frequências expressas por  $\omega_j^2(\vec{q})$ . Se considerarmos as condições de contorno cíclicas propostas por **Born Van Karman**<sup>13</sup>, veremos que os vetores  $\vec{q}$  se restringem à primeira zona de Brillouin do espaço recíproco.

Para cada um dos  $3n$  valores  $\omega_j^2(\vec{q})$  correspondentes a um dado valor de  $\vec{q}$ , existe um vetor  $\vec{e}(K|\vec{q}_j)$ , cujas componentes são



solução do conjunto de equação (II-42), que podem ser reescritas como:

$$\omega_j^2(\vec{q}) \ell_\alpha(K|\vec{q}_j) - \sum_{K'\alpha'} \{ \alpha\alpha' \}^{KK'} e_{\alpha'}(K'|\vec{q}_j) = 0 \quad (\text{II-46})$$

Estas equações determinam os auto-vetores  $\vec{e}(K|\vec{q}_j)$  a menos de um fator constante e esse fator pode ser escolhido de tal forma que sejam satisfeitas as equações:

$$\sum_{K\alpha} e_\alpha(K|\vec{q}_j) \cdot e_\alpha^*(K|\vec{q}_j) = \delta_{jj'} \quad (\text{II-47})$$

$$\sum_j e_\alpha(K|\vec{q}_j) e_{\alpha'}^*(K'|\vec{q}_j) = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{KK'} \quad (\text{II-48})$$

Os auto-vetores  $\vec{e}(K|\vec{q}_j)$  podem ser escritos como:

$$\vec{e}(K|\vec{q}_j) = \vec{\rho}(K|\vec{q}_j) \exp | i\phi(K|\vec{q}_j) | \quad (\text{II-49})$$

onde  $\vec{\rho}$  é um vetor real.

Os coeficientes  $\left| \begin{smallmatrix} KK' \\ \alpha\alpha' \end{smallmatrix} \right|$ , para o caso em que  $K = K'$  podem ser calculados considerando-se a equação (II-39). Podemos escrever:

$$\begin{aligned} \left| \begin{smallmatrix} KK \\ \alpha\alpha' \end{smallmatrix} \right| &= \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK) \exp \left| 2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_{KK} \right|^{\ell\ell'} = \\ &= \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell}(KK) + \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK) \exp \left| 2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_{K K} \right|^{\ell'\ell} = \\ &= - \sum_{\ell'K''} \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK'') + \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK) \exp \left| 2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_{K K} \right|^{\ell'\ell} \end{aligned} \quad (\text{II-50})$$

### 2.3. Matriz Dinâmica

Os coeficientes de acoplamento  $\left\{ \begin{smallmatrix} KK' \\ \alpha\alpha' \end{smallmatrix} \right\}$  equação (II-43), definem uma matriz  $3n \times 3n$ , com índices  $(\alpha, K)$ ,  $(\alpha', K')$ . Esta matriz é conhecida como matriz dinâmica do cristal. Pode-se mostrar<sup>51</sup> facilmente que a matriz dinâmica é hermitiana. Este fato implica que os auto-valores  $\omega_j^2(\vec{q})$  são reais. Portanto, os  $\omega_j(\vec{q})$  ou são reais ou imaginários puros. Desde que um valor imaginário de  $\omega_j(\vec{q})$  levaria a uma instabilidade da rede cristalina, vemos que a condição microscópica para a estabilidade da rede é que cada  $\omega_j^2(\vec{q})$  seja positivo.

## 2.4. Modos Acústicos

Consideremos a equação (II-46), no caso em que o vetor de onda  $\vec{q} = 0$ :

$$\omega_j^2 \frac{e_\alpha(K|0_j)}{\sqrt{m_K}} = \sum_{\ell'K'\alpha'} \frac{\phi_{\alpha\alpha'}^{\ell\ell'}(KK')}{m_K} \cdot \frac{e_{\alpha'}(K'|0_j)}{\sqrt{m_{K'}}}$$

(II-51)

Consideremos a hipótese de que para cada  $\alpha'$ ,  $\frac{e_{\alpha'}(K'|0_j)}{\sqrt{m_{K'}}$  é independente de  $K'$ . Levando-se em conta a equação (II-38), veremos que o lado direito da equação (II-51) se anula, implicando que  $\omega_j^2(0) = 0$ . Este argumento é válido uma vez que a solução trivial  $\vec{e}(K|\vec{q}_j) = 0$  não está sendo considerada. Portanto para cada  $\alpha$ , existe uma solução  $\omega_j^2(0) = 0$ , quando  $\vec{q} = 0$ . Esses modos são chamados acústicos. O deslocamento de uma partícula  $\ell$  (K), para o caso dos modos acústicos é dado por:

$$U_\alpha(K) = \frac{1}{\sqrt{m_K}} e_\alpha(K|0_j) \quad (II-52)$$

que por hipótese é independente de K. Portanto todas as partículas se deslocam paralelamente e com amplitudes iguais. Este tipo de movimento é semelhante ao movimento de um meio elástico contínuo no qual é excitada uma onda sonora.

#### 2.4. O Modelo do Íon Rígido

No modelo do íon rígido, os íons são considerados rígidos ou indeformáveis. Isto implica que a polarização do cristal iônico é completamente determinada pelos deslocamentos dos íons de suas posições de equilíbrio. De acordo com este modelo, o cristal iônico, consiste de íons rígidos possuidores de cargas positivas ou negativas. A coesão do cristal resulta da atração Coulombiana entre os íons, sendo o cristal estabilizado por forças de curto alcance do tipo central, que atuam entre vizinhos próximos.

A energia potencial do cristal pode ser escrita como:

$$\phi = \phi^c + \phi^s \quad (\text{II-53})$$

onde os índices c e s identificam o termo Coulombiano e de curto alcance, respectivamente. Os coeficientes de acoplamento  $\begin{matrix} K \\ \alpha \end{matrix}, \begin{matrix} K' \\ \alpha' \end{matrix}$  podem ser escritos como:

$$\begin{matrix} KK' \\ \alpha\alpha' \end{matrix} = \begin{matrix} KK' \\ \alpha\alpha' \end{matrix}^c + \begin{matrix} KK' \\ \alpha\alpha' \end{matrix}^s \quad (\text{II-54})$$

O coeficiente  $\begin{matrix} KK' \\ \alpha\alpha' \end{matrix}^s$  pode ser calculado de diversas formas, dependendo do particular problema a ser resolvido. Em geral, faz-se uso do modelo de forças axialmente simétricas <sup>52, 53</sup> definidas

através das equações

$$\left. \frac{1}{r_{KK'}} \frac{\partial \phi_{KK'}^s}{\partial r_{KK'}} \right|_0 = \frac{e^2}{2V} B_{KK'} \quad (\text{II-55})$$

$$\left. \frac{\partial^2 \phi_{KK'}^s}{\partial r_{KK'}^2} \right|_0 = \frac{e^2}{2V} A_{KK'} \quad (\text{II-56})$$

Costuma-se também atribuir à energia potencial de curto alcance uma das seguintes formas definidas por <sup>39</sup> **Born** :

$$\phi_{KK'}^s = \beta_{KK'} e^{-\alpha_{KK'} r_{KK'}} \quad (\text{II-57})$$

$$\phi_{KK'}^s = \frac{\beta_{KK'}}{(r_{KK'})^n} \quad n = n_{KK'} \quad (\text{II-58})$$

Os índices  $KK'$  que ocorrem nas equações anteriores indicam pares de átomos, separado pela distância  $r_{KK'}$ .

Os coeficientes  $|\alpha_{KK'}|$  para o caso Coulombiano podem ser calculados, utilizando-se a transformação proposto por <sup>54</sup> **Ewald** como sendo:

$$\frac{1}{|\vec{r}^{\ell} - \vec{r}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\rho e^{-\rho^2} |\vec{r}^{\ell} - \vec{r}|^2 \quad (\text{II-59})$$

Através dessa transformação, podemos obter os coefi-  
cientes de Coulomb<sup>54</sup>

$$C_{\alpha\alpha'}(\vec{q}_{KK'}) = -c^3 s \sum_{\ell} H_{\alpha\alpha'}(|\frac{c}{r} r(K'K)|) \exp | 2\pi i q \cdot r(K'K) |$$

$$- \frac{4}{3} \frac{c^3}{\sqrt{\pi}} s \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{KK'} + \frac{4\pi^3 r^2}{c^2} \sum_h |\vec{b}(h) + \vec{q}|_{\alpha} \times$$

$$\times |\vec{b}(h) + \vec{q}|_{\alpha'} \times G\{ \frac{\pi^2 r^2}{c^2} |\vec{b}(h) + \vec{q}|^2 \} \exp | 2\pi i \{ \vec{b}(h) \cdot \vec{r}(KK') \} |$$

(II-60)

onde

$$H_{\alpha\alpha'}(|\vec{f}|) = \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha'}} H(|\vec{f}|) \quad (\text{II-61})$$

$$H(f) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{f} \int_f^{\infty} \exp(-\rho^2) d\rho \quad (\text{II-62})$$

$$f = \frac{c}{r} \left| \vec{r} \begin{matrix} 1 & 0 \\ (K'K) & \end{matrix} \right| \quad (\text{II-63})$$

$$G(p) = \frac{e^{-p}}{p} \quad (\text{II-64})$$

$$p = \frac{\pi^2 r^2}{c^2} |\vec{b}(h) + \vec{q}|^2 \quad (\text{II-65})$$

onde  $r$  é alguma dimensão característica da rede e  $c$  é um número que fornece uma convergência tão rápida quanto possível.

A quantidade  $s$  é definida a partir do volume da célula unitária,  $v = sr^3$ . Podemos notar que o termo  $(K) = (K')$  é omitido do primeiro somatório em (II-60).

Os coeficientes de acoplamento  $|\alpha\alpha'|$  podem ser relacionados aos  $C_{\alpha\alpha'}^{(KK')}$  através da expressão:

$$\frac{v}{e^2} |\alpha\alpha'|^c = Z_{K'} C_{\alpha\alpha'}^{(KK')} Z_K - \delta_{KK'} \sum_{K''} Z_{K'} C_{\alpha\alpha'}^{(KK'')} Z_{K''} \quad (\text{II-66})$$

onde  $Z_K$  e  $Z_{K'}$  são as cargas efetivas dos íons  $K$  e  $K'$  respectivamente.

O termo com  $h = 0$ , à direita da equação (II-60) é ambíguo para o caso em que  $\vec{q} = 0$ .

Este termo pode ser associado ao campo macroscópico e que pode ser calculado tomando-se o limite  $\vec{q} \rightarrow 0$  em uma partícula

lar direção.

Os coeficientes de acoplamento para o caso não coulombiano podem ser escritos como:

$$| \begin{matrix} KK' \\ \alpha\alpha' \end{matrix} |^s = N_{\alpha\alpha'}^{\vec{q}}(KK') - \delta_{KK'} \sum_{K''} N_{\alpha\alpha'}^0(KK'') \quad (\text{II-67})$$

onde

$N_{\alpha\alpha'}^{\vec{q}}(KK')$  é dado por:

$$N_{\alpha\alpha'}^{\vec{q}}(KK') = - \frac{e^2}{2V} \sum \left\{ \frac{r_{\alpha} r_{\alpha'}}{r^2} | A(r) - B(r) | + \right. \\ \left. + B(r) \delta_{\alpha\alpha'} \right\} \exp \left[ 2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}(K'K) - \ell \right] \quad (\text{II-68})$$

onde

$$\vec{r} = \vec{r}_{KK'}^{\ell}$$

$r_{\alpha}$  e  $r_{\alpha'}$  são componentes cartesianos do vetor  $\vec{r}$ .



### 3. IODATO DE LÍCIO FASE $\beta$

#### 3.1. O Material $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>

O material LiIO<sub>3</sub> apresenta quatro modificações cristalinas diferentes <sup>34-38, 56, 58</sup>. Historicamente, a primeira manifestação cristalina do LiIO<sub>3</sub>, conhecida por fase  $\alpha$ , estável à temperatura e pressão ambientes, crescida de solução aquosa saturada de LiIO<sub>3</sub> à temperatura ambiente, foi descrita por A. Rosenzweig <sup>56</sup> et al <sup>56</sup>, como tendo estrutura hexagonal, pertencente ao grupo  $P_{6_3}(C_6)$ , contendo duas moléculas por célula unitária, com constantes de rede  $a = 5,481 \text{ \AA}$  e  $c = 5,1709 \text{ \AA}$  e densidade  $d_\alpha = 4,45 \text{ gcm}^{-3}$ .

Esta fase, exibe comportamento bastante interessante, tanto no que tange a propriedades piezoelétricas e de ótica não linear <sup>59-63</sup> (SHG), como também no estudo de transições de fase. Entre estes estudos salientamos o de S. Matsumura <sup>34</sup> e M. Czank et al <sup>35</sup>, que usando técnicas de raio X e análise térmica diferencial (DTA) identificaram o caracter da transição  $\alpha \rightarrow \gamma$ , como sendo de primeira ordem, endotérmica, reversível e ocorrendo num intervalo de  $215^\circ\text{C}$  à  $260^\circ\text{C}$ , coexistindo no intervalo de temperatura de  $215^\circ\text{C}$  à  $340^\circ\text{C}$ , a uma pressão ambiente, e dependendo das condições de crescimento da amostra  $\alpha$  e história térmica da amostra <sup>35, 38</sup>.

Matsumura <sup>34</sup> concluiu que a fase  $\gamma$ , tinha uma estrutura ortorrômbica derivada da hexagonal, com parâmetros de rede  $a = 19,1 \text{ \AA}$   $b = 11,14 \text{ \AA}$  e  $c = 10,44 \text{ \AA}$ , com 32 moléculas por célula unitária e densidade  $d = 4,35 \text{ g cm}^{-3}$ , sendo vista como um dobramento da periodicidade da célula hexagonal.

Czank et al <sup>35</sup>, descreveram a fase  $\gamma$  como ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 5,48 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,42 \text{ \AA}$  e  $c = 5,82 \text{ \AA}$ . Ne-

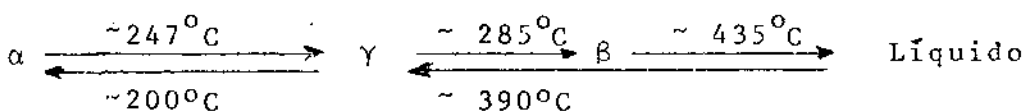
nhum dos autores conseguiu determinar a distribuição atômica da célula unitária da fase  $\gamma$ .

No intuito de esclarecer as propriedades do material  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$ , vários aspectos de suas propriedades óticas foram largamente estudadas. Espalhamento Raman e Infravermelho desta fase, foram estudados por vários autores <sup>64-70</sup>. W. Otaguro et al <sup>65</sup> identificaram todos os modos ativos ao Raman, e estabeleceram a ausência de um modo mole (soft) próximo a transição  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ . Outros autores, usando técnicas de espalhamento Raman <sup>66, 68</sup> e de Infravermelho <sup>70</sup>, dependentes da temperatura, sustentaram esta afirmação. Nenhum destes autores observaram <sup>ou</sup> mudanças significativas nos espectros Raman, o que estaria em contradição com os trabalhos de Matsumura <sup>34</sup> e Czank et al <sup>35</sup>. Coube a Melo et al <sup>33</sup>, estudando a dependência da frequência dos fonons óticos do  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  com temperatura esclarecer de forma clara e definitiva esta contradição, e estabelecer que a fase  $\gamma$  ocorre a uma temperatura definida de  $T = 220^\circ\text{C}$  mantida por alguns minutos. Lemos et al <sup>71</sup> mostraram que a fase  $\alpha$  é estável com a pressão no intervalo de 1bar a 70Kbar.

A segunda forma de cristalização do  $\text{LiIO}_3$ , conhecida por  $\beta$ , estável a temperatura e pressão ambiente, crescida de solução aquosa supersaturada de  $\text{LiIO}_3$ , a uma temperatura maior que  $75^\circ\text{C}$ , foi descrita por Liebertz <sup>57</sup>, como tendo estrutura tetragonal, pertencente ao grupo espacial  $P_{42}/n (C_{4h}^4)$ , com oito moléculas por célula unitária, com constantes de rede  $a = 9.712 \text{ \AA}$  e  $c = 6.146 \text{ \AA}$  e de densidade  $d_\beta = 4.10 \text{ gcm}^{-3}$ . Ao contrário da fase  $\alpha$ , esta fase não apresenta propriedades piezoelétricas e nem de ótica não linear.

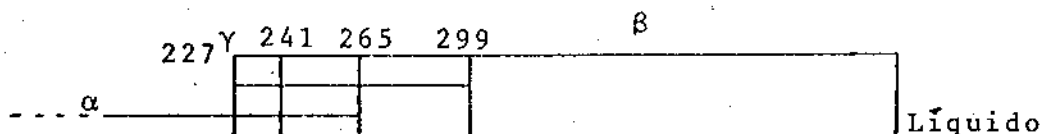
Matsumura<sup>34</sup> e Czank et al<sup>35</sup>, esclareceram de forma definitiva, a questão do poliformismo do  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> com a temperatura, resolvendo de uma vez por todas, o aspecto contraditório das observações feitas por Liebinst<sup>57</sup> e Herlach<sup>58</sup>. Ambos autores mostraram que no limite superior da fase  $\gamma$ , esta transforma-se em  $\beta$ , numa transição de primeira ordem, irreversível e exotérmica, para uma temperatura superior a 340°C. Esta fase é estável em toda temperatura menor que 435°C, que é a temperatura de fusão do material LiIO<sub>3</sub>. Resfriado o material até a temperatura ambiente, após ter sido fundido, ele retorna a fase  $\alpha$ . Existe uma forte histerese em todas estas transições.

A transição  $\gamma \rightarrow \beta$  é também dependente da história térmica do cristal e das condições de crescimento do cristal<sup>34,38</sup>. Das observações de DTA, Matsumura<sup>34</sup> resumiu o comportamento térmico do  $\alpha$  e  $\beta$  LiIO<sub>3</sub>, como se segue:

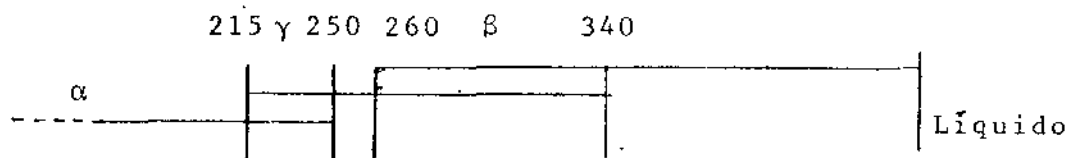


Enquanto que Czank et al<sup>35</sup> obtiveram para as medidas de raios-x e DTA em amostras de pó e monocristais um intervalo de existência das três fases na forma mostrada na Fig. II-2:

difração de raios-X  
em pó.



difração de raios-X  
em monocristal.



medidas de DTA  
em pó.

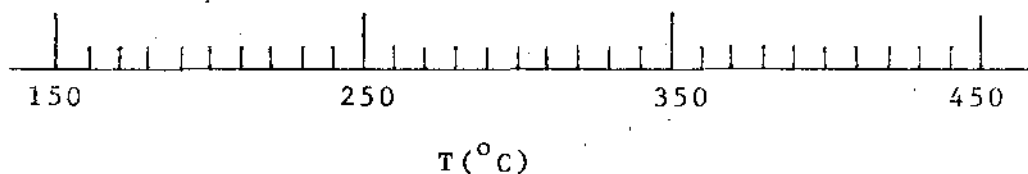
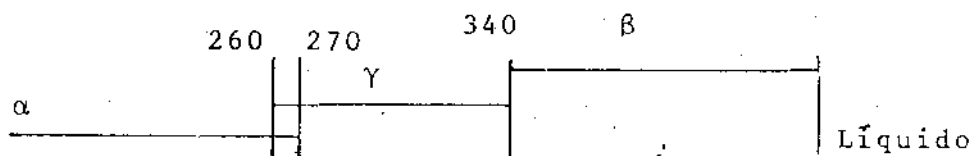


Fig.II-2 - Intervalo de existência das três fases do  $\text{LiIO}_3$  obtido de medidas diferentes. As temperaturas indicadas são valores médios de várias séries de medidas e tomadas do primeiro ciclo de aquecimento.

A influência do pH das soluções, suas concentrações e temperatura de crescimento das amostras, como também o tipo de semente usadas, foram alvo de estudos por diversos

autores <sup>34, 38, 72</sup>, no crescimento das formas  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{LiIO}_3$ .

Podemos resumir estes estudos, descrevendo-se um comportamento comum usado para crescer estas duas formas em soluções aquosas e neutras ( $\text{pH} = 7.0$ ) como sendo: os cristais hexagonais são crescidos a uma temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , a partir de soluções saturadas contendo de 76g a 78g de pó de  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  em 100g de água. O uso de sementes hexagonais aumenta a velocidade de crescimento desta forma. Os cristais tetragonais são obtidos de soluções supersaturadas contendo de 81g a 82g de pó de  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  em 100g de água, como sementes foram usados cristais hexagonais. A temperatura de crescimento desta forma será necessariamente maior ou igual a  $70^\circ\text{C}$ .

Poucos são os trabalhos dedicados exclusivamente a fase  $\beta$ - $\text{LiIO}_3$  na literatura. Normalmente eles aparecem como uma extensão de trabalhos da fase  $\alpha$  com a temperatura ou descrevem procedimentos de crescimento destas formas estáveis. O único trabalho dedicado exclusivamente à fase  $\beta$ , produzido por <sup>73</sup>**Schulz**, descreve de forma detalhada a estrutura dos monocristais  $\beta$ - $\text{LiIO}_3$ . <sup>73</sup>**Schulz** usando técnicas de raio-X, fornece as posições dos 40 átomos na célula unitária com respeito a origem  $\bar{1}$ , a distância entre os íons vizinhos mais próximos, os sítios ocupados por cada átomo, e a simetria dos íons  $\text{IO}_3$  dentro da célula unitária, e ainda propõe um modelo para o arranjo dos íons nesta estrutura.

Segundo <sup>73</sup>**Schulz** as posições dos cinco átomos que compõem a molécula de  $\text{LiIO}_3$  com respeito a origem  $\bar{1}$  são dadas por:

Átomo	X	Y	Z
Li	0.4260	0.2360	0.4260
I	0.0343	0.7576	0.1150
O(1)	0.8360	0.1210	0.5000
O(2)	0.0940	0.2090	0.0940
O(3)	0.8470	0.5520	0.1720

Como cada íon ocupa sítio  $C_1$ , a coordenação dos 40 íons que formam as oito moléculas na célula unitária e descrita por Wychoff<sup>74</sup>. Como se segue:

Fórmula Unitária	Coordenação		
1	$X_i$	$Y_i$	$Z_i$
2	$1/2 - X_i$	$1/2 - Y_i$	$Z_i$
3	$-Y_i$	$1/2 + X_i$	$1/2 + Z_i$
4	$1/2 + Y_i$	$-X_i$	$1/2 + Z_i$
5	$-X_i$	$-Y_i$	$-Z_i$
6	$1/2 + X_i$	$1/2 + Y_i$	$-Z_i$
7	$Y_i$	$1/2 - X_i$	$1/2 - Z_i$
8	$1/2 - Y_i$	$X_i$	$1/2 - Z_i$

onde  $X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$  são as coordenações nas unidades de parâmetros de rede (a, b e c), de cada átomo que compõe a fórmula unitária (LiIO<sub>3</sub>) descrita acima.

Segundo Schull<sup>73</sup> os íons IO<sub>3</sub> formam pirâmides trigonais distorcidas com simetria  $C_s$ , ocupando sítios  $C_1$ . Assim cada íon de iodo forma seis ligações com o oxigênio sendo três

curtas (I-O) e três longas (I--O). As ligações I - O tem distância entre 1,77 Å e 1,92 Å, enquanto que as I -- O entre 2,73 Å e 3,25 Å.

Cada íon de Li liga-se a quatro oxigênios formando um tetraedro distorcido onde as distâncias das ligações estão entre 1,87 Å a 2,13 Å e formam ângulos entre 92° e 123°. As figuras II de 3 a 6 mostram de forma sintética, os arranjos dos íons na célula unitária em várias projeções seus resultados explicam a forte anisotropia no coeficiente de expansão térmica medidos por Matsumura<sup>34</sup> como sendo  $5.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e  $3.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , paralelo e perpendicular ao eixo C, respectivamente.

Além do trabalho de Schulz<sup>73</sup> podemos encontrar ainda dois outros trabalhos. Um deles descreve o comportamento da constante dielétrica e condutividade iônica em função da temperatura. Neste trabalho Remoissenet et al<sup>75</sup>, mostra um comportamento anômalo da constante dielétrica do  $\alpha\text{-LiIO}_3$  nas proximidades da transição  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Para o  $\beta\text{-LiIO}_3$ , a constante dielétrica apresenta um valor praticamente constante e de valor muito baixo em todo intervalo de temperatura estudado. As medidas de condutividade iônica mostram que para o  $\beta\text{-LiIO}_3$  sua condutividade é menor que  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  em todo intervalo de temperatura estudado e não apresenta nenhuma anomalia. O outro trabalho, de autoria de Crettez et al<sup>69</sup> usando técnicas de Infravermelho, estudou os modos vibracionais do  $\beta\text{-LiIO}_3$  à temperatura ambiente. Crettez<sup>69</sup> não conseguiu identificar mais do que quatro modos dos quarenta e dois modos ativos. Seus espectros mostraram um grande número de modos, e ele identificou os modos de frequência  $325 \text{ cm}^{-1}$  de simetria Eu, de  $322 \text{ cm}^{-1}$  de simetria Au e o de  $765 \text{ cm}^{-1}$  e  $450 \text{ cm}^{-1}$  como as frequências dos modos internos do íon  $\text{IO}_3$ .

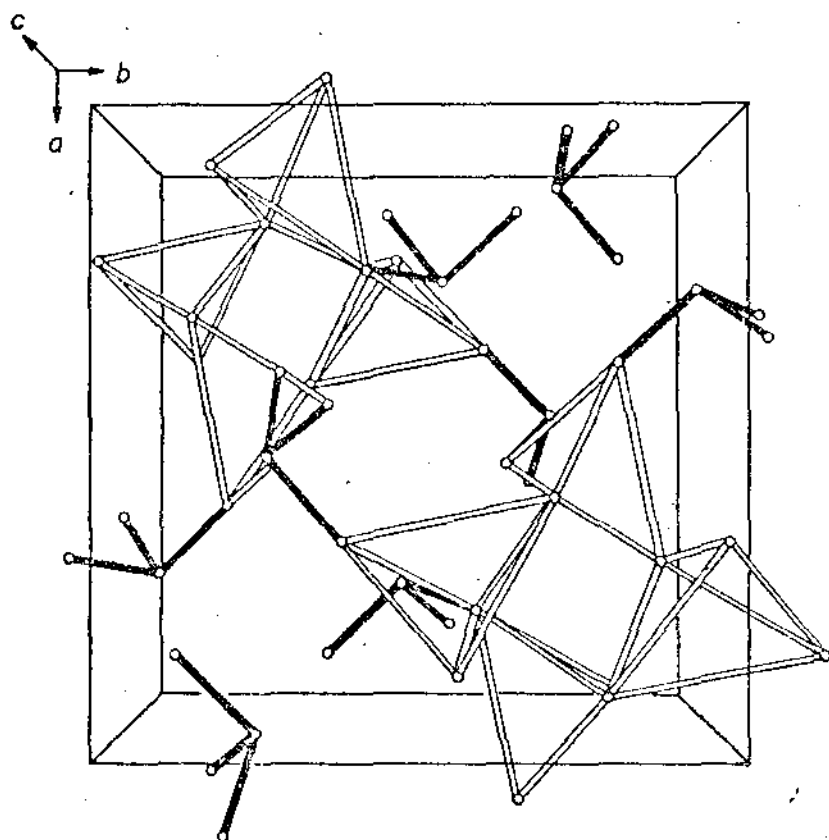


Fig. II-3 - Projeção cristal dos grupos  $\text{IO}_3$  e do tetraedro  $\text{LiO}_4$ . Os grupos  $\text{IO}_3$  são mostrados por linhas negras, e as ligações O-O do tetraedro  $\text{LiO}_4$  são mostradas por linhas claras. Origem tomada em  $\bar{1}$

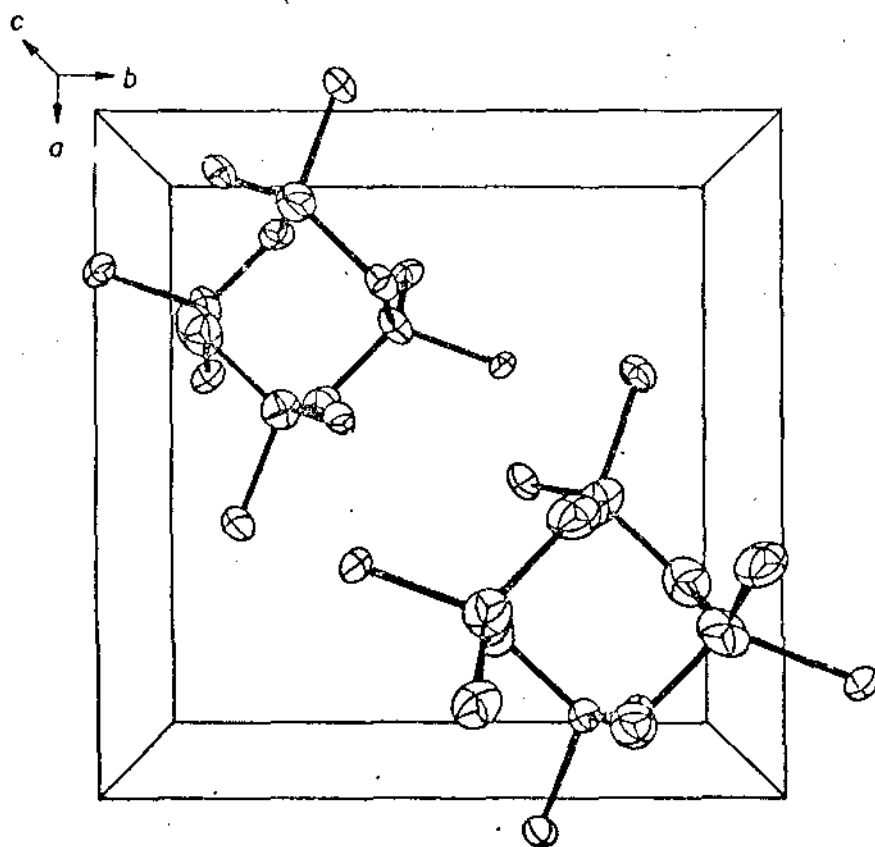


Fig. II-4 - Projeção central das ligações Li-O na direção  $|001|$ . origem tomada em  $\bar{1}$ .



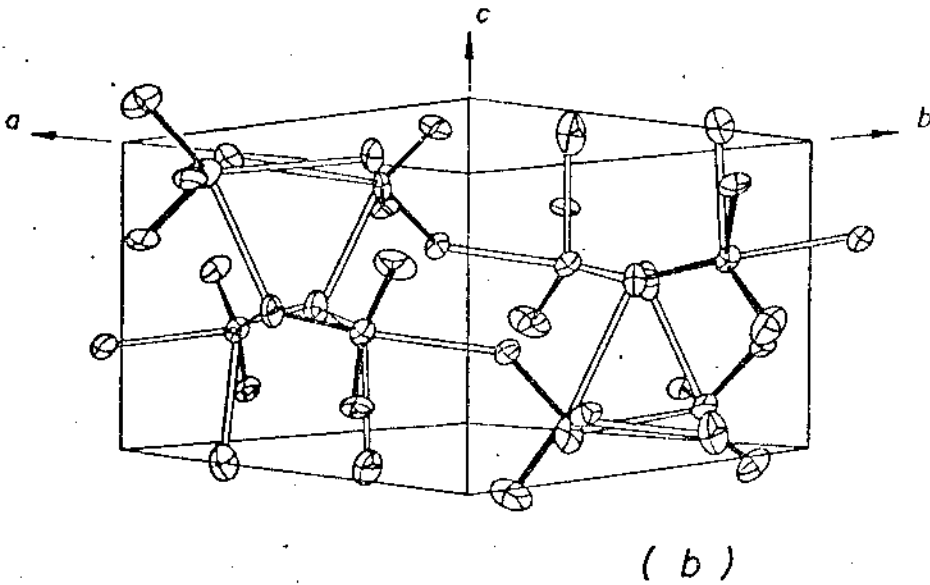
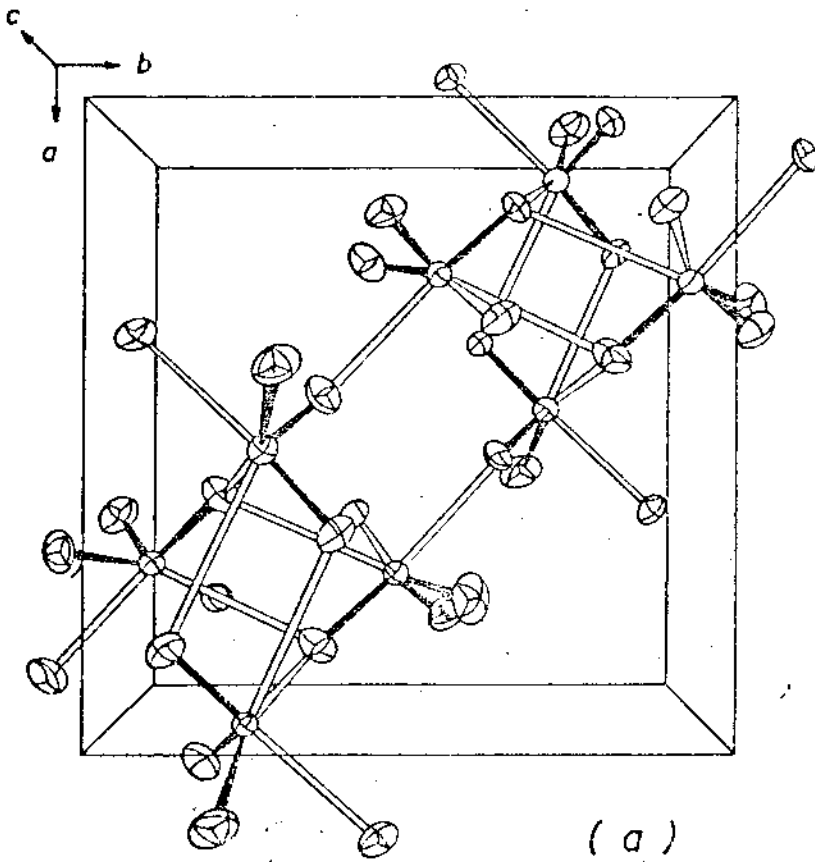


Fig. II-5 - A projeção central dos vizinhos formados pela ligação entre os iodo e os oxigênios. As ligações curtas I-O são mostradas pelas linhas negras e as ligações longas I-O por linhas claras. Origem tomada em  $\bar{1}$ , (a) Projeção central na direção  $|001|$ . (b) Projeção central na direção  $|110|$ .

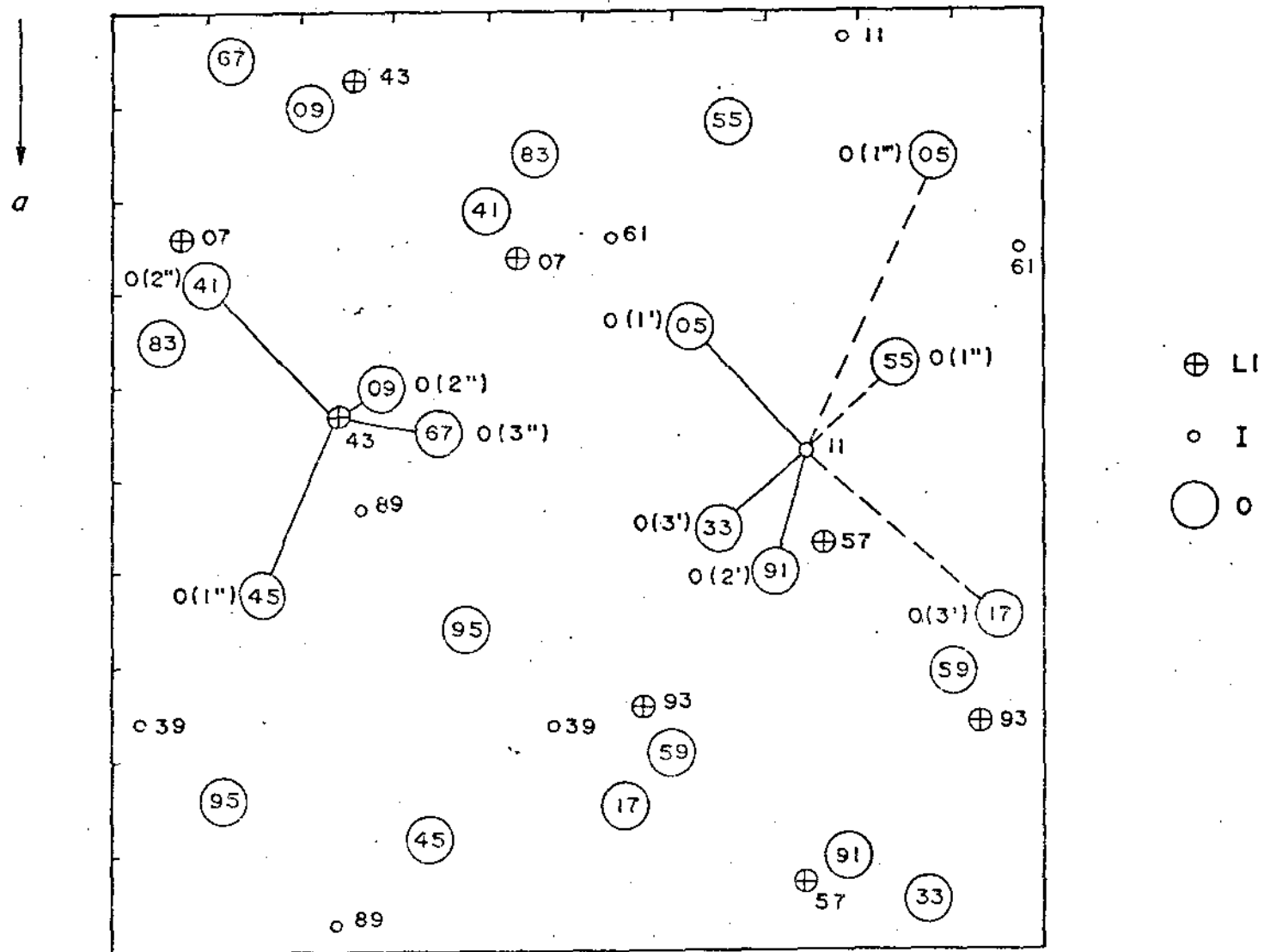
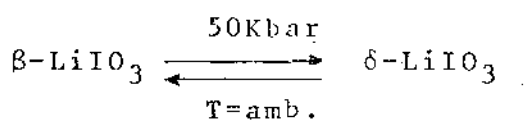


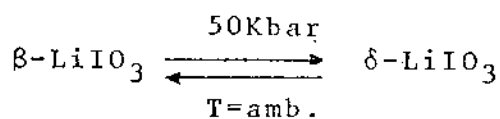
Fig. II-6 - Projeção paralela a direção  $[001]$  para o  $\beta\text{-LiIO}_3$ . Os números escuros são as coordenadas na direção  $Z$  multiplicadas por 100. Os átomos estão referidos na tabela anterior. Origem tomada em  $\bar{1}$ .

Coube a nós usando técnicas de espalhamento Raman <sup>36</sup> de-  
pendente com a temperatura e pressão hidrostática, descrever pe-  
la primeira vez quarenta e três dos quarenta e cinco modos ati-  
vos ao Raman e previstos na análise de teoria de grupo, como  
também descobrir a última das quatro fases do  $\text{LiIO}_3$  conhecidas  
até o presente. A nova fase, que chamamos de  $\delta$ , acontece a  
pressão de 50Kbar de pressão <sup>37</sup>, à temperatura ambiente. Esquema-  
ticamente podemos descrever a transição  $\beta \rightleftharpoons \delta$  como se segue:



A transição  $\beta \rightleftharpoons \delta$  é do tipo não destrutiva e reversí-  
vel, e não apresenta histerese. A fase  $\delta$  tem estrutura monoclíni-  
ca e sua estrutura jaz no grupo espacial  $P_{2/n} (C_{2h}^1)$  com 8 molécu-  
las por célula unitária.

Coube a nós usando técnicas de espalhamento Raman <sup>36</sup> de dependente com a temperatura e pressão hidrostática, descrever pela primeira vez quarenta e três dos quarenta e cinco modos ativos ao Raman e previstos na análise de teoria de grupo, como também descobrir a última das quatro fases do  $\text{LiIO}_3$  conhecidas até o presente. A nova fase, que chamamos de  $\delta$ , acontece a uma pressão de 50Kbar de pressão <sup>37</sup>, à temperatura ambiente. Esquemáticamente podemos descrever a transição  $\beta \rightleftharpoons \delta$  como se segue:



A transição  $\beta \rightleftharpoons \delta$  é do tipo não destrutiva e reversível, e não apresenta histerese. A fase  $\delta$  tem estrutura monoclinica e sua estrutura jaz no grupo espacial  $P_{2/n}(C_{2h}^1)$  com 8 moléculas por célula unitária.

## 4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 4.1. Procedimento Experimental

Neste ítem, descrevemos o equipamento experimental usado por nós, medidas de espalhamento Raman como função da temperatura e pressão hidrostática. Apresentamos também detalhes da preparação de amostras, usada em cada tipo de experimento, e por fim, projeto de um forno construído por nós e usado na parte de alta temperatura.

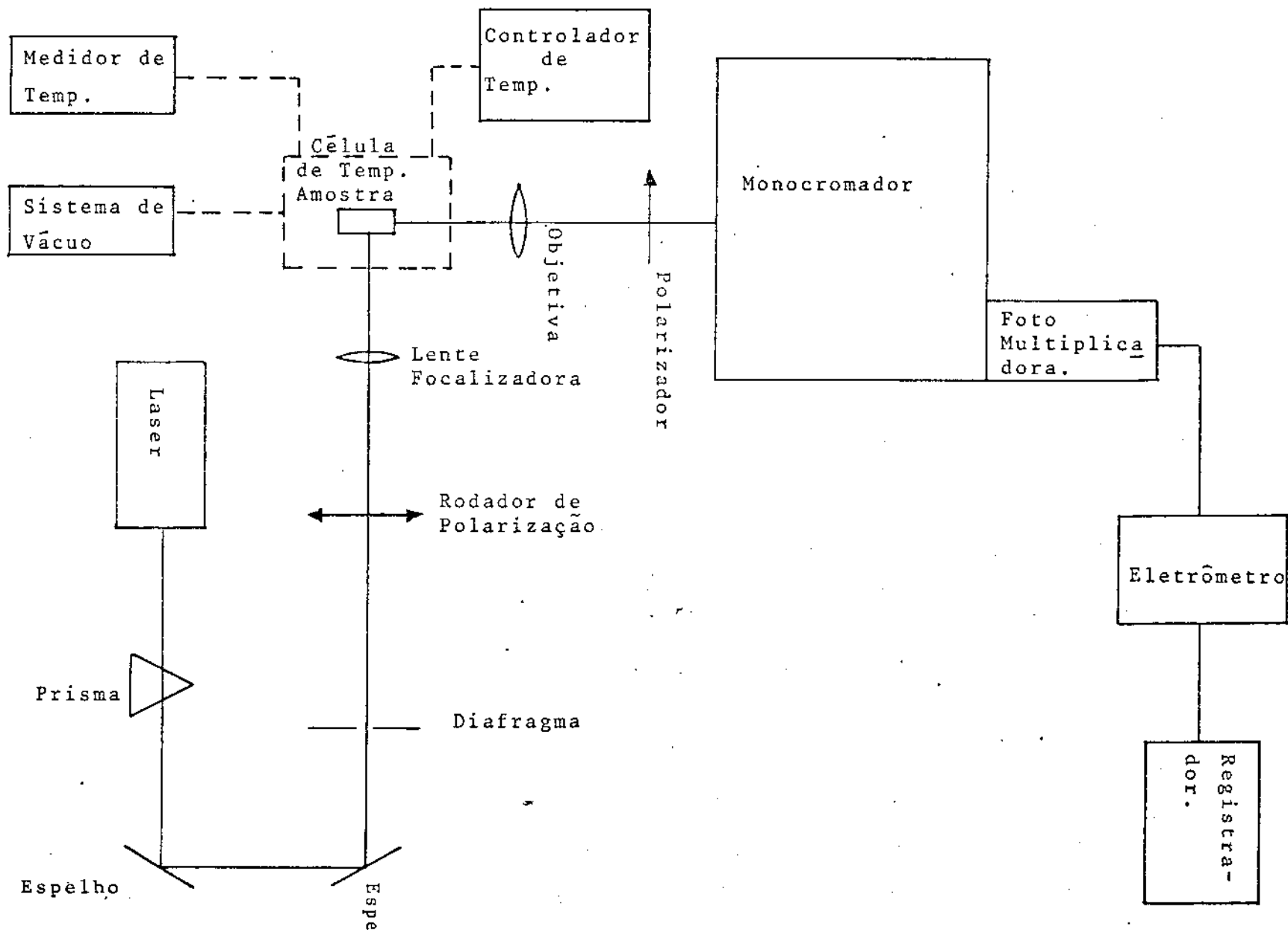
Uma típica aparelhagem básica para estudo de espalhamento Raman e obtenção dos espectros, consiste de um laser, um monocromador, acoplado a uma fotomultiplicadora e um sistema de detecção eletrônico, que pode ser, um eletrômetro ou um sistema de fotocontagem com ou sem memória multicanal, e saída analógicas ou digital.

Além destes descritos acima, periféricos óticos são usados como, espelhos, lentes focalizadoras, rodador de polarização, polarizador, prismas e diafragma. Em cada tipo de experiências realizadas, uma célula de variação de temperatura ou pressão hidrostática foram usadas, como também, sistema periférico de controle e medida destas grandezas. Em nosso caso em resolução instrumental de  $1\text{cm}^{-1}$  foi mantida constante durante todas as experiências realizadas.

A figura II-7 mostra uma versão típica da aparelhagem usada nas medidas de temperatura.

Para o caso de experimentos com a temperatura, dividimos nossas séries de medidas em duas: a primeira desde a temperatura de 10K à temperatura ambiente e a segunda, desde a temperatura ambiente até  $430^{\circ}\text{C}$ . A aparelhagem experimental básica em ambas as séries foram: Laser de Argônio, modelo 165, da Spectra

Figura II-7: Diagrama da montagem para espalhamento Raman.



Physics, operando na linha 5145 Å, com potência de 600mW, um monocromador duplo Spex, modelo 1402 fotomultiplicadora FW-130 da ITT, refrigerada a  $-25^{\circ}\text{C}$ . O sistema de detecção constava de um eletrômetro da Keithley e registrador da Hewlett Packard - 7100-B.

No primeiro caso, a célula de temperatura constava de refrigerador Displex CSA 202, do tipo ciclo fechado, da Air Products and Chemical, Inc. e acoplado a este um sistema de alto vácuo da Edwards. As temperaturas foram medidas por um termopar de Cromel Vs Ouro - 0.70 Ferro. A temperatura durante a medida foi mantida constante dentro  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ , com um controlador de temperatura Artronix Instrumentation, Modelo 5301-E.

No segundo caso, a célula de temperatura era um forno construído por nós e descrito posteriormente. As temperaturas foram medidas por um termopar de Ferro-Constantan colocado bem próximo à amostra e mantidas constantes em  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , com o controlador acima descrito.

Para o caso de experimentos com a pressão hidrostática, a temperatura foi mantida constante e igual ao ambiente. Como fonte de luz usou-se um laser de Argônio, CR-8 da Coherent Radiation operando na linha 5145 Å com potência de 600mW aproximadamente e o sistema de detecção eletrônica constava de um sistema Ortec para contagem de fótons, com memória multicanal e saída analógica já descrita anteriormente.

As amostras usadas nas medidas constavam de pequenas placas com 80 a 120µm de dimensões lineares, e aproximadamente 80µm de espessura. Essas placas foram obtidas de placas maiores com 3 a 4mm de dimensões lineares e de mesma espessura que as anteriores, que foram polidas de forma que o eixo  $C_4(c)$ , es-

tava contido ou era perpendicular às faces polidas.

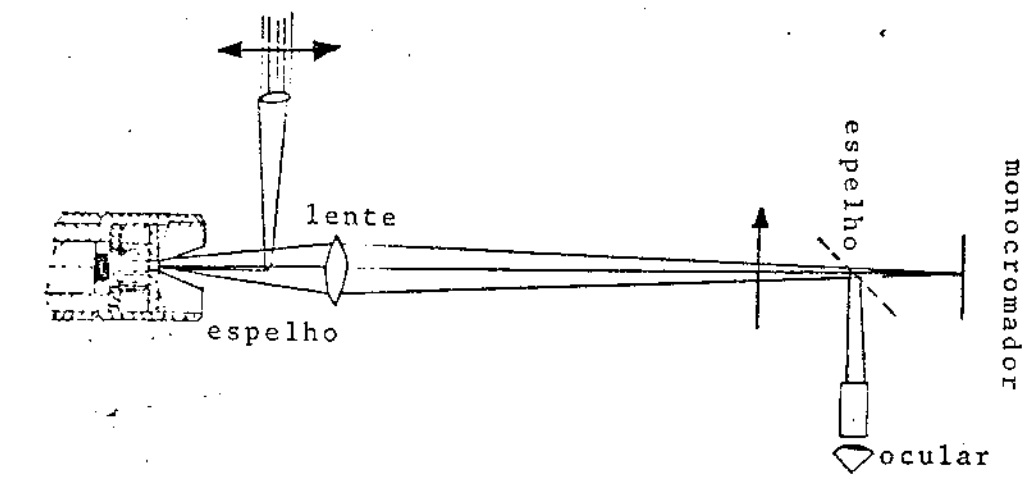
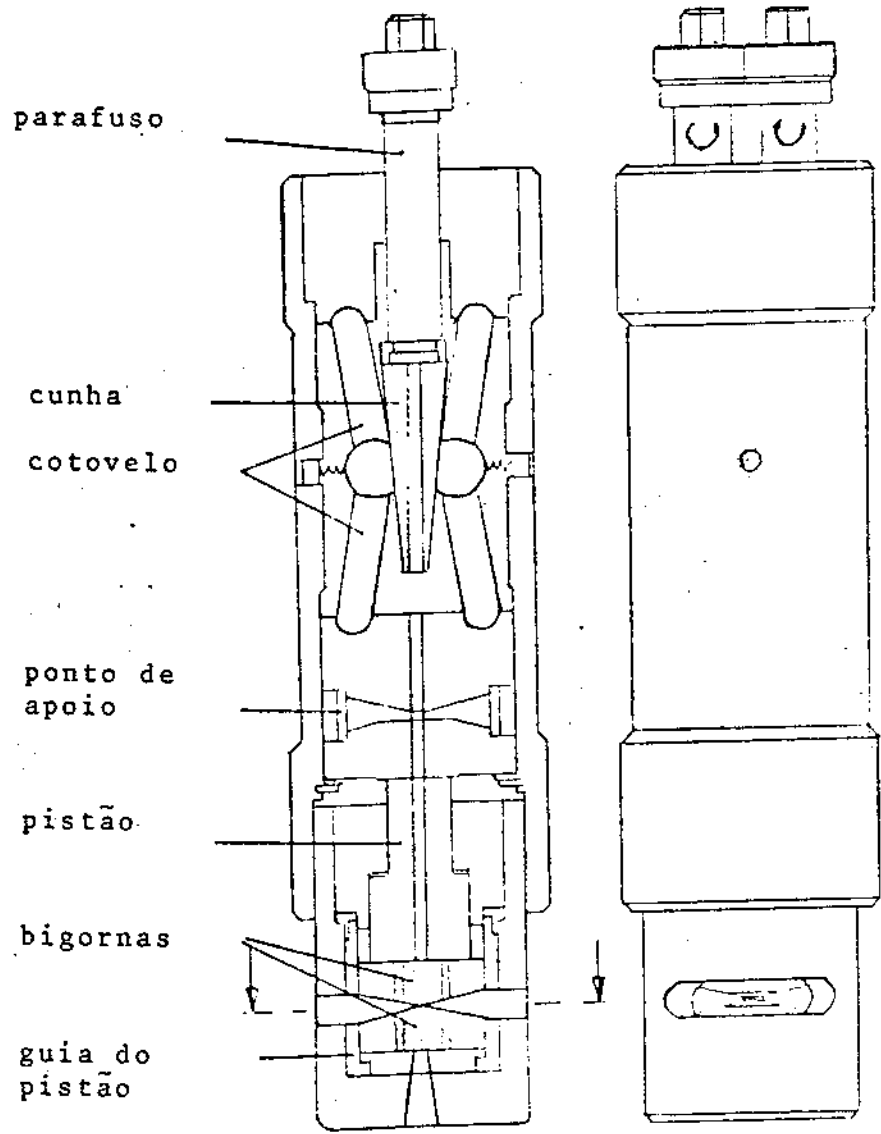
O aparelho usado nas medidas de pressão hidrostática é mostrado na figura II-8, juntamente com uma montagem típica para medir o espectro Raman e com um detalhe da célula de alta pressão hidrostática<sup>76</sup>.

A amostra e um pequeno rubi (com aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  de dimensão linear) que serve para calibrar a pressão, estão imersos em uma solução de 4:1 de metanol-etanol no compartimento da amostra. Este comportamento é uma cavidade de 300 $\mu\text{m}$  de diâmetro por 300 $\mu\text{m}$  de espessura em uma aruela de Cu-Be. A aruela mantém o líquido transmissor da pressão (solução metanol-etanol) entre as extremidades. Uma desta extremidade, é um bloco de safira polida e transparente, para possibilitar a passagem de luz, como visto no detalhe da figura II-8. Desde que a amostra flutua na solução transmissora de pressão, cuidados especiais, assim como várias remontagens foram feitas, e usadas somente aquelas em que o vetor de propagação da luz era paralelo ou perpendicular ao eixo C. Quando isto não acontecia, já que estávamos tomando espectros Raman polarizados, os espectros obtidos continham mistura de polarização que eram identificados facilmente na região de baixa frequência ( $\omega < 100\text{cm}^{-1}$ ) ou na região de alta frequência ( $740 < \omega < 850\text{cm}^{-1}$ ). A medição da pressão era feita através dos deslocamentos ( $0.7535\text{cm}^{-1}\text{Kbar}^{-1}$ ) das linhas de fluorescência  $14432\text{cm}^{-1}$  e  $14404\text{cm}^{-1}$  do cristal de rubi<sup>77, 78</sup>.

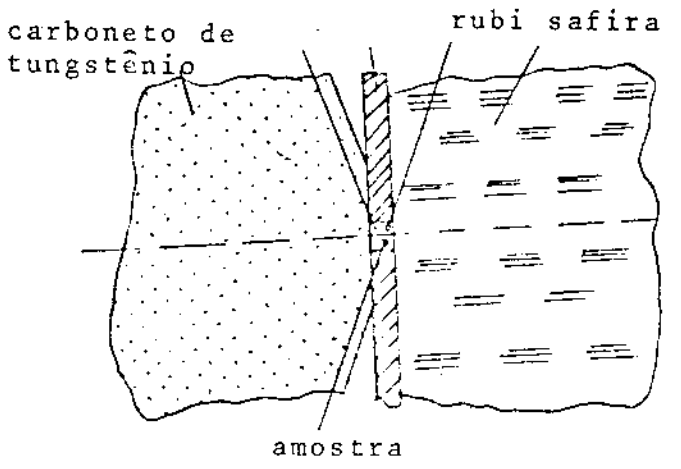
Os deslocamentos das frequências, em ambos os casos, nos espectros Raman, eram determinados em relação à linha de espalhamento elástico (Rayleigh).

Quanto às amostras, elas foram obtidas de amostras





(b) Montagem ótica para medida de espalhamento de luz



(c) Detalhe do comprimento da amostra.

(a) Aparelho de pressão hidrostática.

crescidas por nós, em nosso laboratório, cujo processo de síntese, crescimento e caracterização descrevemos no capítulo seguinte. Dos monocristais de  $\beta\text{-LiIO}_3$  obtidos, depois de orientados por Raio-X eram extraídos (método Laue de retro-reflexão) paralelepípedos de 4mm x 4mm x 3mm de dimensões lineares, cortando-se o monocristal mediante serra de fio de diamante, da Laser Technology Inc, e polidas com pasta de diamante. Como a amostra é bastante hidrocôpica, e a solução  $\beta\text{-LiIO}_3$  não é estável à temperatura ambiente, cuidados especiais foram tomados afim de controlar a unidade na superfície do cristal. A orientação do eixo  $C_4$  era confirmada em um microscópio polarizador da Nikon. Nossas amostras tinha o eixo C perpendicular a face de maior área. Destas amostras, retirou-se as amostras para pressão hidrostática, onde o eixo ou estava contido ou era perpendicular à face das placas de 80 $\mu$ m de espessura, através de polimentos cuidadosos.

Quanto ao forno construído por nós, para acompanhar a evolução das frequências dos fonons ativos ao Raman com a temperatura, a pressão constante de 1bar, constava basicamente das seguintes partes; e mostrada na figura II-9.

(I) Forno propriamente dito: é composto de um corpo de pedra sabão cozida a 900°C, aruelas de sustentação do forno feitas de cimento amianto, cimento refratário e lã de amianto, guias de termopares e guias do feixe de luz feitos de vidro pirex.

(II) Sistema de aquecimento: é constituído do aquecedor, que são duas resistências independentes de Ni-Cr cada com 60 $\Omega$  e 40 $\Omega$ , podendo dissipar uma potência máxima de 560 W com corrente máxima de 2,0A e 2,6A respectivamente. Estas resistências estavam ligadas ou em série ou em paralelo, a uma fonte de potência de 115 V com potência máxima de 2KVA, acoplado a um controlador de tempera-

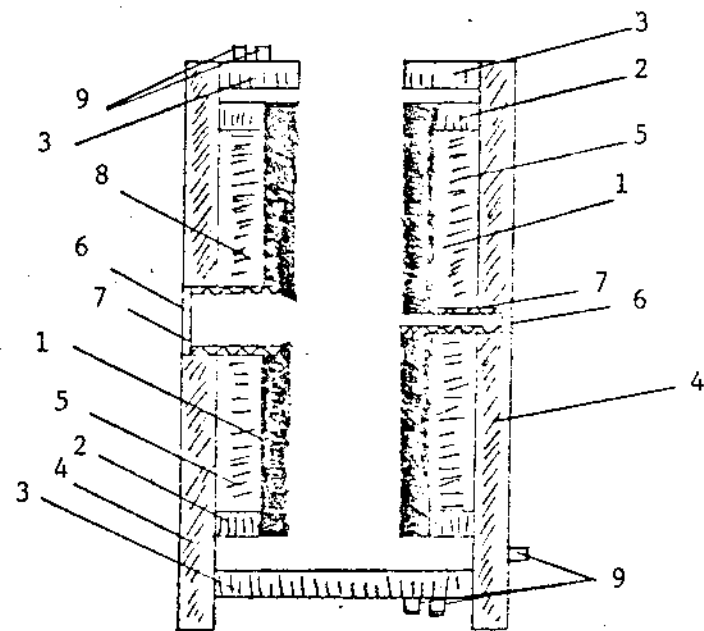


Figura II-9: Fornos utilizados nas medidas de espalhamento Raman.  
 1) - Corpo do forno de pedra sabão; 2) - Arruelas de sustentação do corpo do forno de amianto; 3) - Flanjas de amianto; 4) - Tubo envoltório de amianto; 5) - Material isolante de lã de amianto; 6) - Janelas de vidro pirex; 7) - Guias de termopares e feixe de luz de vidro pyrex; 8) - Resistências de Ni-Cr; 9) - Saídas das resistências.

tura, ambos da Artomix Instrumentation e um termopar de ferro - constatan para medida da temperatura, lida em milivolt em um multímetro de Keithley.

A temperatura máxima atingida por nosso forno foi de 600°C o que satisfazia as nossas exigências.

REFERÊNCIAS

1. R.LONDON, Adv. Phys. 13, 423 (1964).
2. V.S.GORELIK and M.M.SUSHCHINSKII, Sov. Phys. Uspekhi, 12, Nº3, 399 (1969).
3. M. CARDONA: Surface Sci. 37, 100 (1973); M.CARDONA: In Atomic Structure and Properties of Solids, ed. by E.BRUSTEIN (Academic Press, New York 1972), pp. 514-580.
4. W.HAYES, R.LONDON: Scattering of Light by Crystals (J.Wiley and Sons, New York 1978) chap.1 ✓
5. R.M.MARTIN, L.; FALICOV: In Light Scattering in Solids, ed. by M.Cardona (Springer-Verlag Berlin 1973) chap. 3. ✓
6. H.WENDEL, Solid State Comm. 31, 423 (1979).
7. R.ZALLEN and M.SLADE, Phys. Rev. B18, 5775 (1978).
8. G.A.SAMARA and F.S.PEERCY, Phys. Rev. B7, 1131 (1973).
9. I.J.FRITZ, J. Phys. Chem. Solids 35, 817 (1974).
10. A.A.MARADUDIN and A.E.FEIN, Phys. Rev. 128, 2589 (1962).
11. R.A.COWLEY, Philos. Mag. 11, 673 (1965); Adv. Phys. 12, 421 (1963). ✓

12. M.BLACKMAN; Proc. Phys. Soc. Lond. B70, 827 (1957). ✓
13. W.B.DANIELS: In Lattice Dynamics, ed by R.F.WALLIS (Pergamon Oxford, 1965) pp.273. ✓
14. J.C.SLATER: Introduction to Chemical Physics (McGraw-Hill, New York 1939)pp. 217-240.
15. J.S.DUGDALE, D.K.MACDONALD, Phys. Rev. 89, 832 (1953).
16. T.SOMA, Solid State Comm. 34, 375 e 927 (1980).
17. O.L.ANDERSON, Science, 213, 7611981.
18. C.V.RAMAN and T.M.K.NEDUNGADE, Nature (London) 145, 147 (1940).
19. W.COCHRAN, Adv. Phys. 9, 387 (1960).
20. W.COCHRAN, Adv. Phys. 10; 401 (1961).
21. V.L.GIUZBURG and A.P.LEVANYUK, Sov. Phys. JEPT 12, 138 (1961).
22. G.BURNS and B.A.SCOTT, Phys. Rev. Lett. 25, 167 (1970):
23. I.P.KAMINOV and T.C.DANREN, Phys. Rev. Lett. 20, 1105 (1968).
24. J.F.SCOTT, Phys. Rev. Lett. 24, 1107 (1970).

25. J.M.WORLOCK, J.F.SCOTT e P.A.FLEURY, in "Light Scatt. Spectra of solids". Editado por G.B.Wright - Springer Verlag, New York 689 (1969).
26. A.S.BOOKER and J.J.HOPFIELD, Phys. Rev. A, 135, 1732 (1964).
27. R.S.KATIYAR, J.F.RYAN and J.F.SCOTT, Phys. Rev. B4, 2635 (1971).
28. P.R.ANDRADE, A.D.PRASAD RAO, R.S.KATIYAR and S.P.S.PORTO Solid State Comm. 12, 847 (1973).
29. W.P.MASON, Phys. Rev. 72, 854 (1947).
30. I.SAVATINOVA and E.ANACHKOVA, Phys. Status Solidi (b), 84, 401 (1977).
31. G.BURNS, F.H.DACOL, and M.W.SHAFER, Phys. Rev. B16, 1416 (1977).
32. F.E.A.MELO, K.W.GARRET, J.MENDES FILHO and J.E.MOREIRA, Solid State Comm, 31, 29 (1979).
33. F.E.A.MELO, F.CERDEIRA and V.LEMOS, Solid State Comm. 41, 281 (1982).
34. S.MATSUMURA, Mat. Res. Bull. 6, 469 (1971).
35. H.CSAKK, H.SCHULZ and E.G.WIEDEMENN, I. Kristall. 143, 99 (1976).

36. J.MENDES FILHO, V.LEMOS and F.CERDEIRA, Solid State Comm. 45 331 (1983).
37. V.LEMOS, J.MENDES FILHO, F.E.A.MELO, R.S.KATIYAR and F.CERDEIRA, Phys. Rev. B28, 2985 (1983).
38. H.AREND, M.REMOISSENET and W.STACHLIN, Mat. Res. Bull. 7 869 (1972).
39. M.BORN and K.HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Internat. Ser. of Monographs on Physics (Oxford University Press, 1966).
40. E.W.KELLERMAN, J.Phys. C.Solid. St. Phys. 3, 1963 (1970).
41. J.YAMASHITA and J.KUROSAWA, J.Phys. Soc. Japan 10, 610 (1965).
42. B.J.DICH and A.W.OVERHAUSER, Phys. Rev. 112, 90 (1958).
43. J.E.HAULOU and A.LAWSON, Phys. Rev. 113, 472 (1959).
44. A.D.WOODS, W.COCHRAN and B.N.BROCKHOUSE, Phys. Rev. 119, 980 (1960).
45. R.A.COWLEY, W.COCHRAN, B.N.BROCKHOUSE and A.D.WOODS, Phys. Rev. 131 1030 (1963).
46. U.SCHRÖDER, Solid State Comm. 4, 347 (1966).
47. W.COCHRAN, Rep. Progr. Phys. 26, 1 (1963).



48. W.COCHRAN, Lattice Dynamics of Ionic and Covalent Crystals, C.R.C. Critical Reviews in Solid State Science, 2, 1 (1971).
49. R.A.COWLEY, Proc. Roy. Soc. A268, 109, 1962.
50. W.COCHRAN and R.A.COWLEY, Handbuch der Physik 2512a, 59 (Springer-Verlag 1967).
51. A.A.MARADUDIN, E.W.MOUTROL, G.H.WEISS and J.P.IPATOVA, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation (Academic Press, New York, 1971).
52. G.H.LEHMAN, T.WOFFRAN and R.E. DE WAMES, Phys. Rev. 128, 1593 (1962).
53. R.A.COWLEY, Phys. Rev. 134A, 981 (1964).
54. R.A.COWLEY, Acta Cryst. 15, 687 (1962) - P.P.EWALD, Ann.der Phys. 54, 519 (1917).
55. R.S.KATIYAR and R.S.KRISHMAN, can. J. Phys. 45, 3079 (1967).
56. A.ROSENZWEIG and B.MOROSIN, Acta Cryst. 20, 758 (1966).
57. J.LIEBERTZ, Zeit Phys. Chem. N.F. 67, 94 (1966).
58. F.HERLACH, Helv. Acta 34, 305 (1961).
59. F.R.NASH, J.G.BERGMAN, G.D.BOYD and E.H.TURNER, J.Appl.Phys. 40, 5201 (1969).
60. G.NATH and NAUSSUHL, Appl. Phys. Letters 14, 154 (1969).

61. **A.J.CAMPILLO** and **C.L.TANG.**, Appl. Phys. Letters 16, 242 (1970).
62. **J.JERPHAGNON**, Appl. Phys. Letters 16, 298 (1970).
63. **G.NATH**, **H.MEHMANESCH** and **M.GSANGER**, Appl. Phys. Letters 17, 286 (1970).
64. **W.OTAGURO**, **C.A.ARGUELLO** and **S.P.S.PORTO**, Phys. Rev. B1, 28212 (1970).
65. **W.OTAGURO**, **E.WIENER-AVNEAR**, **C.A.ARGUELLO** and **S.P.S.PORTO**, Phys. Rev. B4, 4542 (1971).
66. **G.N.GUALBERTO** and **C.A.ARGUELLO**, Solid State Comm. 14, 911 (1974).
67. **J.P.MISSET** and **M.REMOISSENET**, Solid State Comm. 20, 443 (1976).
68. **K.E.KBALLER**, **E.M.YARVEKYULG** and **L.A.REBANE**, Sov. Phys.Solid State 18, 814 (1976).
69. **J.M.CRETTEZ**, **R.GARD** and **M.REMOISSENET**, Solid State Comm. 11, 951 (1972).
70. **M.PEYRARD**, **J. GARANDET** and **M.REMOISSENET**, Solid State Comm. 16, 227 (1975).
71. **V.LEMOS**, **F.E.A.MELO** and **F.CERDEIRA**, Solid State Comm. 40, 1035 (1981).

72. J.M.DESVIGNES and M.REMOISSENET, Mat. Res. Bull. 6, 705 (1971).
73. H.SCHULZ, Acta Cryst. B29, 2285 (1973).
74. R.W.G.WYCKOFF - "Crystals Structures, "Interscience Publishers (1964).
75. M.REMOISSENET and J.GARANDET, Mat. Res. Bull. 10, 181 (1975).
76. R.S.HAWKE, K.SYASSEN and W.B.HOLZAPFEL, Rev. Sci.Instrum. 45, 12 (1974).
77. J.D.BARERETT, S.BLOCK and G.I.PIERMARINI, Rev. Sci.Instrum. 44, 1 (1973).
78. G.J.PIERMANINI, S.BLOCK and J.D.BARNETT, J. Appl. Phys. 44, 5377 (1973).

## CAPÍTULO III

### 1. TEORIA DE GRUPO E MODOS NORMAIS DO $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>

Neste ítem, faremos em primeiro lugar uma breve descrição do método que usaremos, para decompor os cento e vinte modos normais de vibração do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> nas representações irredutíveis do seu grupo de simetria. Em seguida aplicaremos o método para o nosso cristal.

Qualquer estrutura cristalina pode ser descrita por um dos 230 grupos espaciais. Um grupo espacial é o produto de um grupo de translação pelo grupo fator ou grupo da célula unitária, geralmente isoformo, com um dos 32 grupos pontuais que definem as várias classes cristalinas. Assim, a tabela de caracteres de qualquer grupo fator é idêntica à do grupo pontual correspondente, embora o grupo fator possa conter operações de simetria que não são puramente operações de ponto, como sendo aquelas induzidas por planos de deslizamento e eixos de parafuso.

Tomamos a célula unitária com o menor volume do cristal, que por translações ao longo de eixos convenientemente escolhidos irá gerar toda rede cristalina.

Como os únicos modos que podem ocorrer como fundamentais nos espectros vibracionais dos cristais são aqueles para os quais  $K = 0$ , devido a conservação do quase momentum, então precisamos considerar apenas as transições que correspondem a movimentos em fase de átomos e grupos estruturais equivalentes. Então, a célula unitária pode ser tratada, como uma grande molécula e

podemos aplicar os procedimentos usuais de Teoria de Grupo para classificar as simetrias e atividades óticas dos modos fundamentais .

O procedimento consiste em obter para todas as operações de simetria (R) do grupo pontual, o caracter  $\chi(R)$  das representações irreduzíveis correspondentes aos vários graus de liberdade dos átomos ou grupos estruturais na célula unitária . O número de vezes (n) que cada representação irreduzível ( $\Gamma_k$ ) está contida numa redutível é:

$$n(\Gamma_k) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi^k(R) \quad (\text{III-1})$$

onde h é o número de operações de simetria do grupo pontual,  $\chi^k(R)$  é o caracter da representação redutível para a operação R e  $\chi(R)$  é o caracter de representação irreduzível para a operação R.

Os caracteres de uma representação redutível  $\chi_k(R)$  são dadas por:

$$\chi^k(R) = N(R) C(R) \quad (\text{III-2})$$

onde, N(R) é o número de unidades (átomos, moléculas ou íons) que permanecem invariantes, quando operados por R, e C(R) é a contribuição dessa unidade, ao caracter. Quando consideramos os três graus de liberdade de uma unidade, essas contribuições são:

$$C(R) = \pm 1 + 2 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) \quad (\text{III-3})$$

onde, o sinal (+) é usado para rotações próprias ( $C_n^k$ ), e (-) para rotações impróprias ( $S_n^k$ ).

Quando lidamos com a representação para os modos libracionais do cristal a contribuição por unidade invariante (poli-atômica), pode ser obtida da matriz de transformação do vetor momento angular. Para unidades não lineares temos:

$$C_L(R) = 1 \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) \quad (\text{III-4})$$

e no caso de unidades lineares temos:

$$C_L(R) = \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) \quad (\text{III-5})$$

onde o sinal (+) e (-) significam o mesmo que na equação (III-3).

A equação (III-5) só não é válida para rotações  $C_2$  perpendiculares ao eixo molecular  $C_\infty$  e reflexões em planos que contenha este eixo, para os quais  $C_L(R) = 0$ .

A fim de obter a representação total da célula unitária como todo, cada átomo é tomado como uma unidade. A dimensão da representação redutível então obtida, é três vezes o número de átomo por célula, como é visto do produto  $N(R)C(R)$  para a operação identidade E. O momento de vezes ( $n_i$ ) que cada representação irredutível do grupo pontual está contida na representação total, é facilmente obtido das equações (III-1), (III-2) e (III-3).

Para se obter as operações de translações incluindo os modos acústicos, procederemos da mesma forma, só que cada grupo estrutural é tomado como uma unidade. Em cristais moleculares essa unidade será uma molécula, mas o procedimento pode ser aplicado em cristais iônicos. Os modos acústicos pode ser caracterizados diretamente das equações acima, tomando a célula unitária como uma unidade; então  $\chi(R) = C(R)$ .

Para os modos libracionais, os caracteres das representações irredutíveis são obtidos da equação (III-2), fazendo  $N(R)$  igual ao número de moléculas invariantes sob as operações  $R$  ou íons poliatômicos, invariantes em cristais iônicos. As contribuições por unidades invariantes, são obtidas das equações (III-4) e (III-5).

Portanto chamando:

$N_a(R)$ : número de átomos que permanece invariante sob  $R$ .

$N_s(R)$ : o número de grupos estruturais invariantes sob  $R$ .

$N_p(R)$ : o número de grupos poliatômicos invariantes sob  $R$  nos sólidos moleculares  $N_s(R) = N_p(R)$ .

$C(R)$  e  $C_L(R)$ : contribuição ao caracter por unidade invariante, então, os caracter das várias representações serão:

$\chi(R) = N_a(R) C(R)$ : para todos os modos da célula unitária.

$\chi(R) = N_s(R) C(R)$ : para todos os modos de translação (inclusive os acústicos).

$\chi(R) = C(R)$ : para os modos acústicos.

$$\chi(R) = |N(R) - 1| C(R): \text{modos puramente translacionais.}$$

$$\chi(R) = N_p(R) C_L(R): \text{modos libracionais.}$$

Podemos obter facilmente os números de modos totais ( $n$ ), modos translacionais ( $T'$ : acústicos e  $T$  óticos), e modos libracionais a partir dos caracteres das várias representações, e da tabela de caracteres do grupo pontual apropriado usando a equação (III-1).

Para se obter o número de modos internos ( $n'$ ) de cada espécie, subtrai-se o número de modos translacionais e o número de modos libracionais do número total de modos ( $n$ ).

Como foi tido no início o grupo espacial é o produto de um grupo de translação pelo grupo da célula unitária. As operações do grupo espacial formam um espaço  $S_v^q$  de dimensões  $3n$  e podemos olhar o espaço,  $S_v^q$ <sup>2,3</sup> como o produto de um espaço da célula  $S_c$ , gerado por uma base  $\{|K\rangle\}$ , formado pela operação do grupo da célula unitária de dimensões  $n$ , por um espaço Euclidiano  $S_E$  tridimensional e complexo, gerando pelo grupo de translação, onde  $n$  é número de unidade por célula unitária. Podemos decompor o espaço  $S_v^q$  em sub-espacos irreduzíveis, decompondo separadamente  $S_c$  e  $S_E$ . A decomposição de  $S_E$  pode ser encontrada com facilidade em textos elementares de teoria de grupo<sup>4</sup>, ou no trabalho de Rousseau et al<sup>5</sup>, ou usando as equações (III-3) e (III-4) sabendo que  $S_E$  representa subespaço Euclidiano ou axial. Assim temos que:

$$\chi(S_E) = C(R) \quad (III-6)$$



O caracter das representações redutíveis de  $S_c$  são dados por  $N(R)$  que descreve o número de unidades que permanece invariante com as operações do grupo fator, ou seja

$$\chi(S_c) = N(R) \quad (\text{III-7})$$

como

$$S_v^{\vec{q}} = S_c \otimes S_E \quad (\text{III-8})$$

temos que, multiplicando o caracter das representações redutíveis de  $S_c$  pelo caracter das representações irreduzíveis de  $S_E$  encontramos o caracter das representações redutíveis de  $S_v^{\vec{q}}$ . Então temos:

$$\chi(S_v^{\vec{q}}) = \chi^k(R) = \chi^c(R) \otimes \chi_E(R) \quad (\text{III-9})$$

ou

$$\chi_{120}^k(R) \equiv \chi_{40}^c(R) \otimes \{\chi_E(T_z) + \chi_E(T_{x,y})\} \quad (\text{III-10})$$

Aplicando o procedimento acima para o  $\beta\text{-LiIO}_3$  teremos como sabemos o  $\beta\text{-LiIO}_3$  é tetragonal pertencente ao grupo espacial  $P_{42/n} (C_{4h})^6$  tendo oito moléculas por célula unitária seus quarenta átomos ocupam sítios de simetria  $C_1^7$ . Seu grupo pon -

tual isoformo com o grupo espacial  $\bar{C}_{4h}$ , e as coordenações dos quarenta átomos está descrita na Tabela de Cristalografia<sup>8</sup> e dados na tabela III-1, onde  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  são as coordenações nas unidades dos parâmetros da rede (a,a,c), medidas a partir da origem  $\bar{1}$ , para cada um dos átomos que compõem a fórmula unitária. Os valores de  $x_i$ ,  $y_i$  e  $z_i$  são dados na tabela III-2 para cada átomo que compõe a fórmula unitária. Na tabela III-3 encontramos a tabela de caracteres do grupo  $C_{4h}$  e a análise vibracional do cristal  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> segundo o procedimento descrito acima.

O número de ocorrência de cada uma das representações irreduzíveis será dado pela equação III-1 e descrito como sendo:

$$n(Ag) = 1Li_z + 1I_z + 30_z + 2Li_{x,y} + 2I_{x,y} + 60_{x,y}$$

$$= 15(Li, I, 0)_{z,x,y}$$

$$n(Au) = 1Li_z + 1I_z + 30_z + 2Li_{x,y} + 2I_{x,y} + 60_{x,y}$$

$$= 15Au (Li, I, 0)_{z,x,y}$$

$$n(Bg) = 1Li_z + 1I_z + 30_z + 2Li_{x,y} + 2I_{x,y} + 60_{x,y}$$

$$= 15Bg (Li, I, 0)_{z,x,y}$$

$$n(\text{Bu}) = 1\text{Li}_z + 1\text{I}_z + 30_z + 2\text{Li}_{x,y} + 2\text{I}_{x,y} + 60_{x,y}$$

$$= 15\text{Bu}(\text{Li}, \text{I}, \text{O})_{z,x,y}$$

$$n(\text{Eg}) = 1\text{Li}_z + 1\text{I}_z + 30_z + 2\text{Li}_{x,y} + 2\text{I}_{x,y} + 60_{x,y}$$

$$= 15\text{Eg}(\text{Li}, \text{I}, \text{O})_{z,x,y}$$

$$n(\text{Eu}) = 1\text{Li}_z + 1\text{I}_z + 30_z + 2\text{Li}_{x,y} + 2\text{I}_{x,y} + 60_{x,y}$$

Assim a representação  $\Gamma$  do espaço  $S_{\text{v}}^{\text{q}}$  é decomposta nas representações irreduzíveis em:

$$\Gamma = 15(\text{Ag} + \text{Bg} + \text{Eg} + \text{Au} + \text{Bu} + \text{Eu}).$$

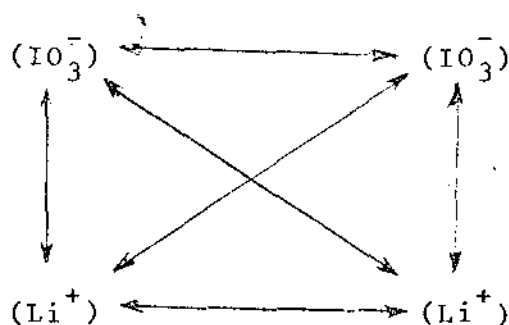
Os modos acústicos são decompostos em

$$\Gamma_{\text{acust.}} = 1\text{Au} + 1\text{Eu}.$$

Portanto temos dos 120 modos normais de vibração do  $\beta\text{-LiIO}_3$ , 15(Ag + Bg + Eg) modos são ativos ao Raman, 14(Au + Eu) modos

são ativos no Infravermelho e 15Bv modos são, inativos tanto no Raman como ao Infravermelho.

No caso do  $\beta\text{-LiIO}_3$ , temos o iodo fortemente ligados aos oxigênios formando o íon molecular  $\text{IO}_3^-$ , e suas ligações com o íon  $\text{Li}^+$  são fracas. Com isto podemos classificar os modos vibracionais do  $\beta\text{-LiIO}_3$  em duas regiões distintas. Uma região de alta frequência correspondente aos modos internos de vibração do íon  $\text{IO}_3^-$  (Stretching e Bending). Uma outra, a região de baixa frequência correspondendo aos modos externos de vibração do  $\beta\text{-LiIO}_3$ . Nesta região podemos ainda classificar os modos como de dois tipos. Modos translacionais vibracionais que são provenientes de translações de unidades íons (8 de  $\text{Li}^+$  e 8  $\text{IO}_3^-$ ) e outros. Podemos por exemplo representar no quadro abaixo estas translações como se segue:



Modos libracionais vibracionais que correspondem as rotações impedidas de unidades de íons não lineares ( $\text{IO}_3^-$ ).

Com esta descrição podemos reclassificar os modos normais do  $\beta\text{-LiIO}_3$  da forma seguinte:

$$\chi_{3n}^k(\text{R}_{\text{total},T}) = \chi_{3t}^k(\text{R}_{\text{int.},T}) + \chi_{3u}^k(\text{R}_{\text{ext.},T}) + \chi_{3v}^k(\text{R}_{\text{ext.},L})$$

(III-11)

TABELA III-1

Coordenação dos átomos da célula unitária do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Fórmula Unitária	Átomos	Coordenação		
1	Li; I; O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub>	$x_i$	$y_i$	$z_i$
2	Li; I; O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub>	$1/2 - x_i$	$1/2 - y_i$	$z_i$
3	Li; I; O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub>	$-y_i$	$1/2 + x_i$	$1/2 + z_i$
4	Li; I; O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub>	$1/2 + y_i$	$-x_i$	$1/2 + z_i$
5	Li; I; O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub>	$-x_i$	$-y_i$	$-z_i$
6	Li; I; O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub>	$1/2 + x_i$	$1/2 + y_i$	$-z_i$
7	Li; I; O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub>	$y_i$	$1/2 - x_i$	$1/2 - z_i$
8	Li; I; O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub>	$1/2 + y_i$	$x_i$	$1/2 - z_i$



Continuação T A B E L A III-3

$C_{4h}$	E	$C_4^1$	$C_4^3$	$C_2^z$	i	$S_4$	$S_4^3$	$\sigma_h$
$8Li_z$	8	0	0	0	0	0	0	0
$\chi_{48}^k(R_{E,T}) \equiv 8IO_{3z}$	8	0	0	0	0	0	0	0
$8Li_{x,y}$	16	0	0	0	0	0	0	0
$8IO_{3x,y}$	16	0	0	0	0	0	0	0
$\chi_3^L(R_{E,L}) \equiv L_z$	1	1	1	1	1	1	1	1
$i$ $L_{x,y}$	2	0	0	2	+2	0	0	-2
$\chi_8^c(R_{E,L}) \equiv 8IO_3$	8	0	0	0	0	0	0	0
$\chi_{24}^k(R_{E,L}) \equiv 8IO_{3L_z}$	8	0	0	0	0	0	0	0
$8IO_{3L_{x,y}}$	16	0	0	0	0	0	0	0

TABELA III-4

Decomposição dos modos vibracionais do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

MODOS	Ag	Bg	Eg	Au	Bu	Eu
Trans. Acust.	0	0	0	1	0	1
Trans. Ext.	6	6	6	5	6	5
Libra.Ext.	3	3	3	3	3	3
Vibra.Int.	6	6	6	6	6	6
Ativo Raman	15	15	15	0	0	0
Ativo Inverm.	0	0	0	14	0	14
Inat.Ra.ou Inv.	0	0	0	0	15	0
TOTAL	15	15	15	15	15	15



onde  $n, t, u$  e  $v$  são as dimensões de cada um dos sub-espacos que decompos o espaço  $S_{\vec{v}}^{\vec{q}}$ . Cada sub-espaco pode ser visto como um produto do espaco da célula de dimensão ( $t, u$  ou  $v$ ) pelo espaco Euclidian tridimensional (T) ou axial tridimensional (L). No caso das translações vibracionais externas temos:

$$\chi_{3u}^k(R_{\text{ext},T}) = \chi_u^c(R_{\text{ext},T}) \otimes \chi_3^T(R) \quad (\text{III-12})$$

onde  $u$  representa o número de unidades na célula unitária e  $\chi_u^c(R)$  representa o espaco invariante das unidades

$$u = 8(\text{IO}_3^-) + 8(\text{Li}^+) = 16 \text{ unidades}$$

Assim teremos 48 modos translacionais vibracionais externos. Para as rotações vibracionais externas temos:

$$\chi_{3v}^k(R_{\text{ext},L}) = \chi_v^c(R_{\text{ext},L}) \otimes \chi_3^L(R) \quad (\text{III-13})$$

Neste caso  $v = 8(\text{IO}_3^-) = 8$  unidades e temos 24 modos rotacionais vibracionais externos. Como o total de modos vibracionais são de 120 modos temos 48 modos vibracionais internos.

Usando-se a equação (III-1) podemos encontrar o número de ocorrência de cada uma das representações irredutíveis em

que se decompõe os modos translacionais vibracionais e rotacionais vibracionais externos. Os resultados desta decomposição se encontram na Tabela III-4.

Por outro lado sabemos que o íon  $\text{IO}_3^-$  isolado tem simetria  $C_{3v}$  como todos íons  $\text{IO}_3^-$  ocupam sítios  $C_1$  e temos 8 moléculas por célula unitária no  $\beta\text{-LiIO}_3$  e usando a tabela de correlação, onde  $\nu_1$  e  $\nu_3$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_4$ , são as frequências dos modos de esticamento (stretching) e as frequências de dobramento (bending) do íon  $\text{IO}_3^-$  podemos afirmar que, dos 120 modos normais do  $\beta\text{-LiIO}_3$  temos: 15 modos em cada representação  $A_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$  ativos ao Raman e 14 modos  $A_u$  e  $E_u$  ativos ao infravermelho e 15 modos  $B_u$  que não são ativos nem ao Raman e nem ao Infravermelho. Assim sendo em cada representação temos 3 modos de alta frequência correspondendo aos modos de esticamento (stretching) do  $\text{IO}_3^-$ , 3 modos de frequência intermediária correspondendo aos modos de dobramento do íon  $\text{IO}_3^-$ , 3 modos de baixa frequência correspondendo a rotações impedidas do íon  $\text{IO}_3^-$  e 6 modos de baixa frequência correspondendo a translação do íon  $\text{IO}_3^-$  ou de contra os outros.

## 2. MONOCRISTAIS DE $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>

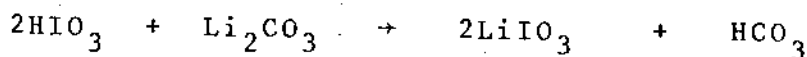
### 2.1. Crescimento e Caracterização dos monocristais de $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>

Muitos autores tem estudado o crescimento de monocristais de LiIO<sub>3</sub> por evaporação isotérmica de soluções aquosas<sup>11,15</sup>.

Este material tem duas formas estáveis a temperatura<sup>12</sup> e pressão ambiente conhecidas com  $\alpha$  e  $\beta$  LiIO<sub>3</sub>. Os processos descritos na literatura para o crescimento de monocristais  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, foram por nós tentados sem resultados satisfatórios.

Descrevemos em seguida o método desenvolvido por nós desde a síntese até a obtenção dos monocristais  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

O material LiIO<sub>3</sub> foi preparado a partir de reação, em solução aquosa de



na razão molar de 2:1. O produto obtido foi recristalizado duas vezes em água deionizada a uma temperatura de 40°C. O resultado desta recristalização era um pó cristalino branco de LiIO<sub>3</sub>, na forma  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>. Tomamos cerca de 20g deste pó e selamos a vácuo em um tubo de quartzo e em seguida foi aquecido até uma temperatura de 290°C e mantida a esta temperatura por quatro horas. Resfriava-se o material até a temperatura ambiente e em seguida fazia-se os espectros Raman para confirmar a fase em que se encontrava o produto deste aquecimento. Nossos resultados tanto do pó obtido depois da recristalização ( $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>) como após o aquecimento ( $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>) coincidiam com os espectros obtido para estes materiais por Melo et al.<sup>16</sup>

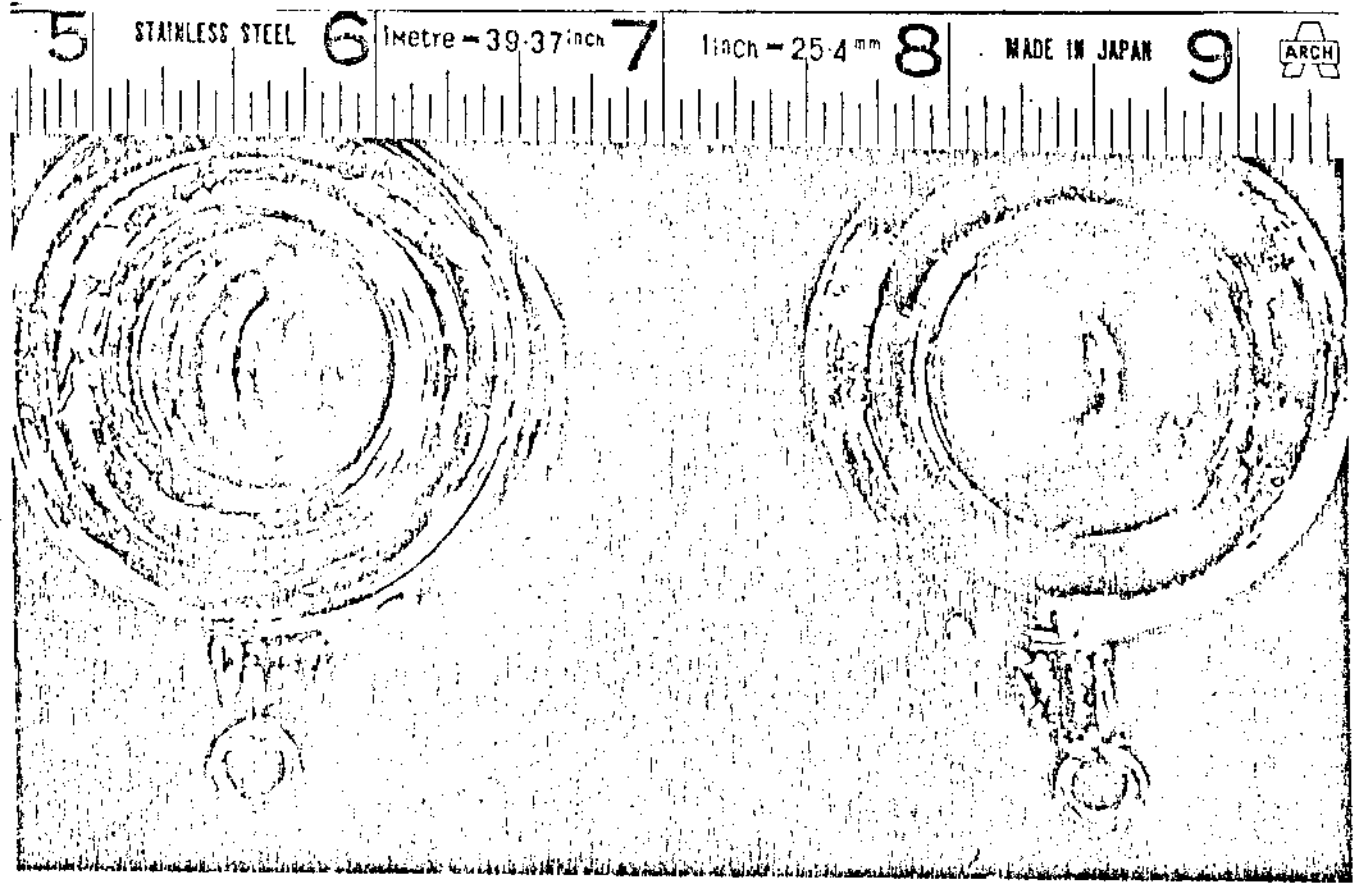


Fig. III-1 - Berçário para crescimento dos monocristais de  $\beta$ - $\text{LiIO}_3$ .

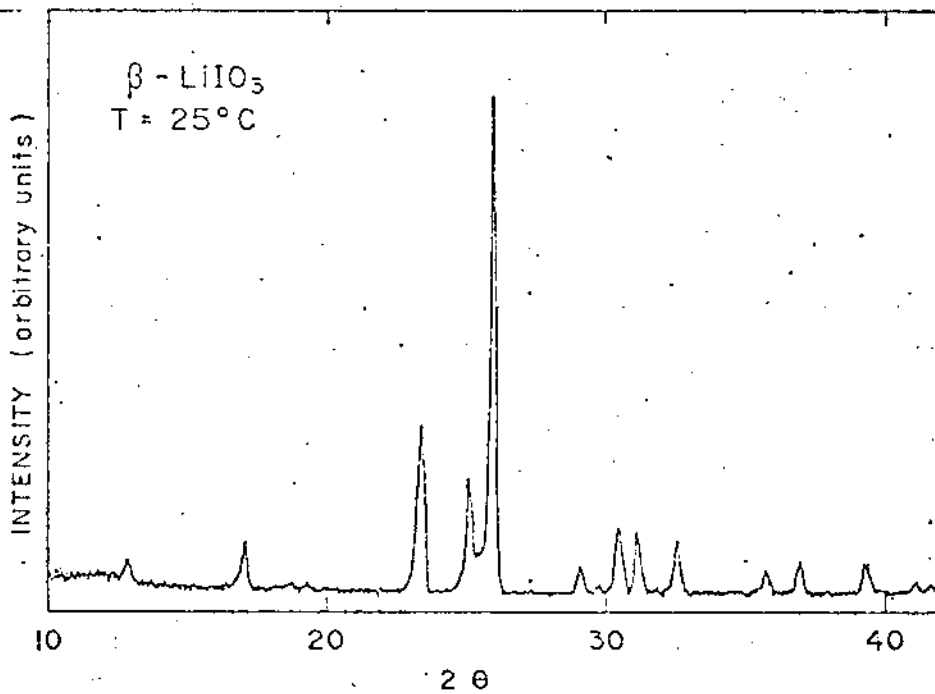


Fig. III-2 - Espectro de difração de raio-X do pó do monocristais de  $\beta$ - $\text{LiIO}_3$ .

A pequena quantidade de iodo formada durante o aquecimento foi removida por aspiração a vácuo a uma temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  até o pó tornar-se novamente branco. Este processo durava da ordem de duas horas. O material era em seguida dissolvido em água deionizada a temperatura ambiente na razão de  $84\text{g}/100\text{ml}$ , e depois filtrada. Obtinha-se uma solução clara e neutra ( $\text{pH} = 7$ ). Esta solução era colocada em um cilindro de oito centímetros de comprimento por  $3\text{cm}$  de diâmetro, e levado a uma temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  e mantido constante durante toda a evaporação da solução. Para melhor controle da temperatura este cilindro tinha uma camisa de glicerina e são mostrado na figura III-1. Não se usou sementes durante crescimento e no fim de três dias cristais de tamanho  $6\text{mm} \times 6\text{mm} \times 5\text{mm}$  eram obtidos e de boa qualidade. Observou-se ainda que existem dois hábitos de crescimento: o primeiro eles cresciam ao longo do eixo z ou seja o plano xy servia de base dos paralelepípedos. O outro, eles cresciam ao longo do eixo x, sendo a base do paralelepípedo o plano yz. Para diferenciarmos as duas formas, o eixo z era identificado usando-se um microscópio polarizador da Nikon.

Os monocristais assim obtidos foram caracterizados por técnicas de raio x. Medidas de difração de raio x foram feitas e nossos resultados está mostrado na figura III-2, e está em total acordo com resultados obtidos por Desvignes<sup>11</sup>. Na figura III-3 apresentamos um diagrama de Lane por retro reflexão de um monocristal de  $\beta\text{-LiIO}_3$ . Os raios x incidiam paralelo ao eixo z(c). Observando a figura III-3 é bastante evidente a existência de eixo  $C_4$  paralelo a eixo z.

As amostras obtidas deste procedimento foram usadas

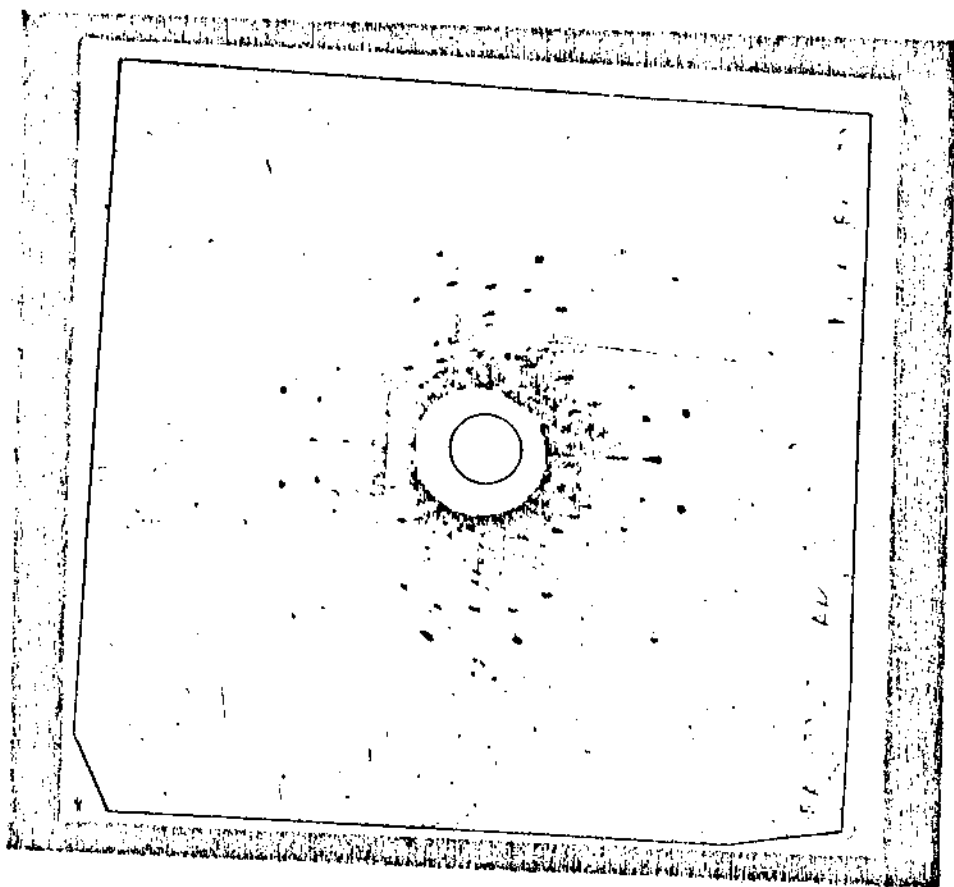


Fig. III-3 - Raio-X de monocristais de  $\beta\text{-LiIO}_3$  na direção  $[001]$ .

por nós, no estudo de espalhamento Raman em função da temperatura e pressão. Foi a partir destas amostras que classificamos os 42 modos de vibração do  $\beta\text{-LiIO}_3$ <sup>17</sup>, dos 45 modos previstos por teoria' de grupo para este cristal.

O excelente fator de polarização das linhas Raman mostram a boa qualidade dos cristais crescidos por este método, assim como também a clara evidência de um eixo  $C_4$  bem definido paralelo ao eixo z dos monocristais de  $\beta\text{-LiIO}_3$ .

A forte diferença entre o nosso processo foi que partimos de uma solução de  $\beta\text{-LiIO}_3$  enquanto os outros autores<sup>11,12</sup> usam solução de  $\alpha\text{-LiIO}_3$ . Observamos também que a solução de  $\beta\text{-LiIO}_3$  só é estável a temperaturas maiores que setenta graus centígrados. Assim pequenos cristais  $\alpha\text{-LiIO}_3$  de forma hexagonal se formavam para uma temperatura menor que setenta graus centígrados. Para termos certeza que sempre partiríamos de pó  $\beta\text{-LiIO}_3$ , ao iniciarmos o processo, o material sempre era tratado termicamente como descrito anteriormente.

### 3. ESPECTRO RAMAN COM A TEMPERATURA

#### 3.1. Introdução

Como até o presente, não constava na literatura nenhum trabalho de espalhamento Raman de monocristais de  $\beta\text{-LiIO}_3$ , os nossos resultados, em amostras crescidas por nós<sup>18</sup>, destes experimentos com a variação de temperatura serão dividida em duas partes. A primeira será constituída dos espectros Raman a uma temperatura fixa de 10K, na qual identificaremos as frequências normais dos modos de vibração de cada representação ativa ao Raman<sup>17</sup>. Algumas de nossas conclusões, estão baseados no comportamento da frequência com a variação de temperatura, que é o assunto da segunda parte de nossos experimentos.

#### 3.2. Espectro Raman e Classificação dos Modos Normais do $\beta\text{-LiIO}_3$ .

Nossos experimentos foram realizados com monocristais<sup>1</sup> de  $\beta\text{-LiIO}_3$ , crescidos<sup>18</sup> de soluções aquosas supersaturadas de pó do material a 80°C, como descrita anteriormente. Estas amostras eram cortadas na forma de pequenos paralelepípedo de base quadrada e de dimensões lineares de 4mm x 4mm x 3mm depois de orientadas por difração de raio X, com o eixo cristalográfico c paralelo a altura do paralelepípedo. Depois de polidas, estas amostras eram examinadas em um microscópio polarizador da Nikon, com o objetivo de examinar não só a qualidade das superfícies polidas, como também certificarmos que não houve distorções nos



planos das faces destes paralelepípedos já orientados.

Em seguida, amostras de monocristais de  $\beta\text{-LiIO}_3$ , foram resfriados em um criostato de circuito fechado de Hélio da Air Products CSA-202, controlando-se a temperatura desde de 300K até 10K.

Os espectros Raman polarizados, foram obtidos, segundo procedimento experimental já descrito. A geometria de espalhamento usado foi, ou retro espalhamento, ou espalhamento por trás (back-scattering). Para configurar cada espalhamento específico, nós usamos a notação descrita por Porto et al<sup>19</sup>, referida a sistemas de eixos mutuamente ortogonal x,y e z no qual este último coincidia com o eixo  $C_4$  do cristal.

Da análise feita no início deste capítulo, os cento e vinte modos normais de vibração do centro da zona do  $\beta\text{-LiIO}_3$ , estão decompostos na representações irredutíveis do grupo  $C_{4n}$  como:

$$\Gamma = 15(A_g + B_g + E_g + A_u + B_u + E_u)$$

Destes modos temos, quarenta e cinco modos ativos no Raman, e quarenta e dois modos ativos ao infravermelho identificados através do subíndice g ou u respectivamente.

Os tensores Raman para estes modos são dados por<sup>20</sup>:

$$A_g = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}, \quad B_g = \begin{vmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$E_g = \begin{vmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{vmatrix}$$

Ainda da análise anterior, temos em cada representação, três modos de alta frequência correspondendo aos modos de esticamento (stretching) do íon  $\text{IO}_3$ , três modos de frequência intermediária correspondendo aos modos de dobramento (bending) do íon  $\text{IO}_3$ , três modos de frequência baixa correspondendo as rotações impedidas do íon  $\text{IO}_3$  e seis modos também de frequência baixa correspondendo as translações do íon  $\text{IO}_3$  ou de Li contra os outros. Esta separação é nem sempre relevante, pois a interação entre os grupos de íons, produz nos modos do cristal um caráter misto. Entretanto no espectro Raman do  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , os dois modos correspondendo ao esticamento do íon  $\text{IO}_3$ , de frequência  $\nu_1$  e  $\nu_3$ , que ocorrem em soluções, tendo frequência de  $779\text{cm}^{-1}$  e  $826\text{cm}^{-1}$  respectivamente<sup>21</sup>, são claramente identificados no cristal<sup>9,10</sup>. Eles aparecem como um grupo de picos na região de alta frequência do espectro, bem separados em energia dos modos restantes. Já os modos de dobramento  $\nu_2$  e  $\nu_4$ , de  $390\text{cm}^{-1}$  e  $330\text{cm}^{-1}$  nas soluções, aparecem no cristal de  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , para frequências baixas e misturados com modos translacionais e libracionais<sup>10</sup>. Isto nos levou esperar para a fase  $\beta$ , um espectro composto de duas regiões distintas em frequência. Uma região de alta frequência, contendo três picos para cada tipo de simetria, como esperado da análise de correlação, originários dos modos de esticamento  $\nu_1$  e  $\nu_3$  do íon  $\text{IO}_3$ , e uma região de frequência mais baixa, contendo doze modos de cada simetria, onde os modos de dobramento  $\nu_2$  e  $\nu_4$  do íon  $\text{IO}_3$  ocorre -

riam misturados aos modos com os modos externos. Esta previsão foi verificada por nossos resultados experimentais, que passamos em seguida a discutir.

Os espectros Raman polarizados de amostra de monocristais de  $\beta\text{-LiIO}_3$ , foram obtidos para várias temperaturas no intervalo de  $T = 10\text{K}$  a  $T = 300\text{K}$ . Para temperaturas  $T > 100\text{K}$ , algumas linhas fundem-se em largas e irresolvidas estruturas, tornando a identificação bastante difícil. Assim nós limitamos a nossa discussão aos espectros tomados a temperatura  $T = 10\text{K}$  nas diversas configurações. Na figura III-4 mostra o espectro tomado para diferentes configuração de espalhamento. Nestes espectros, os picos identificados com asterisco, correspondem em nossa opinião, a linhas pertencentes a representações proibidas por simetria em uma dada configuração de espalhamento. Tais "vazamentos" são provavelmente produzidos por pequenas imperfeições no cristal, bastante comum em cristais crescidos de soluções, que é o nosso caso. Elas são frequentes e algumas vezes de intensidade comparável as mais fracas estruturas permitidas. O aparecimento destas linhas proibidas complica a análise de nossos espectros, desde que muitos dos modos são acidentalmente degenerados em frequência ou quase degenerados, em virtude de todos os átomos ocuparem sítio  $C_1$ <sup>6</sup>. A decisão se uma dada linha corresponde a uma vibração permitida por simetria, ou se é um vazamento de alguma simetria proibida, é tomada, observando-se a evolução destes picos em função da temperatura, ou por considerações da intensidade relativa dos mesmos. Um exemplo deste tipo de raciocínio é aplicado as estruturas que aparecem nas configurações  $A_g$  e  $B_g$  com frequência de aproximadamente  $816\text{cm}^{-1}$ . Sua intensidade no espectro  $B_g$  é bas-

tante pequena, e compatível a intensidade de uma linha de "vazamento" vindo do espectro Ag, desde que a temperatura de 10K elas tem a mesma frequência. Com o aumento de temperatura, o pico no espectro de simetria Ag, move-se na direção das baixas energias, bem mais rápido que o "vazamento" observado no espectro de simetria Bg. Então nós acreditamos que existem dois modos acidentalmente degenerados a temperatura de 10K para esta frequência, sendo um de simetria Ag e o outro da simetria Bg.

Este método não é útil para resolver o caso das finas estruturas que aparecem em  $308.5\text{cm}^{-1}$  em todas as geometrias de espalhamento usadas. Sendo bastante forte na configuração X(YZ)Y de simetria Eg, e bem mais fortes que as das outras simetria, nós identificamos como sendo um modo da representação Eg com este valor de frequência. Em todas as outras configurações o pico permanecia, e sua intensidade, era da ordem ou um pouco maior que a intensidade do maior vazamento em qualquer um dos espectros medidos. Eles também apareciam em todas as configurações para todas as temperaturas medidas desde 10K até 300K, com o mesmo valor de frequência. Entretanto, elas permanecia fortes e bem separados dos outros modos para todas as temperaturas medidas. Para nos certificarmos que este pico de  $308.5\text{cm}^{-1}$  a 10K, ou era "vazamento" nos espectros Ag e Bg proveniente da simetria Eg, ou era um fonon de cada uma das representações Ag, Bg e Eg acidentalmente degenerado em frequência, tivemos que elaborar uma tabela, na qual listamos os valores das frequências  $\omega$  das linhas observadas em cada configuração, a largura de cada destas linhas  $\Gamma$ , como também as intensidades H relativa ao pico mais intenso correspondendo ao esticamento do íon  $\text{IO}_3$  que aparece em cada configuração. O valor de H para estes modos foi

tomado arbitrariamente igual a 1000.

Estes valores são registrados na sequência  $\omega(\Gamma;H)$  para cada configuração como também na ordem crescente da energia e são dados na tabela III-5. Confrontando as intensidades dos vazamentos nas configurações Ag e Bg provenientes de Eg, podemos concluir que, as finas estruturas de frequência  $308,5\text{cm}^{-1}$  que aparecem em todos os espectros, são fonons acidentalmente degenerados e pertencem a cada representação permitida.

Observando a Tabela III-5 e figura III-4, vemos claramente que o espectro Raman do  $\beta\text{-LiIO}_3$  é composto de duas regiões distintas: uma com frequência  $\omega < 500\text{cm}^{-1}$  contendo um grande número de linhas, e uma outra com frequência  $\omega > 760\text{cm}^{-1}$  tendo três linhas cada tipo de simetria. Nenhuma estrutura é vista no intervalo de frequência  $500\text{cm}^{-1} < \omega < 760\text{cm}^{-1}$  entre estas duas regiões. Isto concorda com nossa previsão baseada na análise de teoria de grupo e em comparação com o espectro da fase  $\alpha$ . Então nós concluímos que as três linhas que aparecem nesta região de alta frequência para cada simetria permitida são originárias dos modos de esticamento do íon  $\text{IO}_3$ . Assim na região de baixa frequência do espectros estão contidos os modos de dobramento e as librações deste íon misturados com os modos translacionais externos.

Duas bandas ligeiramente assimétricas e largas, aparecem ambas nas configurações  $X(YX)Y$  e  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$  e tem frequências ligeiramente diferentes e aproximadamente de  $400\text{cm}^{-1}$ . Tanto na figura III-4 e Tabela III-5, estão marcadas com um ponto de interrogação. Nós acreditamos que elas são originárias do processos de segunda ordem, que explicaria a baixa intensidade, a forma assimétrica da linha, como também a ligeira mudança no "centro de

TABELA III-5

As frequência, a largura de linha e a intensidade em unidades arbitrária da representações Ag, Ag + Bg, Bg e Eg à temperatura de 10K para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

x(zz)y		z(yy) $\bar{z}$		x(yx)y.		x(yz)y
Ag		Ag + Bg		Bg		Eg
		48.7(1.0;122)	→	48.7(1.0;233)		
		56.6(1.4;12)	→	56.7(1.4;565)		58.5(1.2;497)
69.3(1.2;14)						64.4(1.2;805)
75.9(1.2;418)						82.4(1.2;312)
		108.1(1.6;24)	→	108.1(1.6;112)		105.5(1.8;39)
116.0(1.8;221)	←	116.0(1.6;48)				
126.3(3.0;27)	←	126(3.3;71)	→	125.1(2.0;558)		
				149.3(1.4;135)		148.8(2.4;35)
188.3(1.8;107)	←	188.3(1.8;35)				
249.1(2.4;153)				232.0(1.6;12)		227.2(1.8;35)
		260.7(2.4;360)	→	260.7(2.0;100)		260.7(2.4;46)
		294.5(3.6;10)	→	294.5(3.8;91)		283.5(4.8;17)
308.5(2.0;127)	←	308.5(1.8;12)	→	308.5(1.6;117)		308.5(1.8;1246)
322.5(3.2;144)	←	321(6.3;70)	→	320.2(5.0;64)		330.6(2.6;4 <sup>F</sup> )
		344.7(4.5;24)	→	344.7(4.0;127)		
361.8(2.4;87)	←	361.8(2.8;17)				386.5(5.4;15)
		(?)394(14;5)		(?)402(15;6)		
	←	442(6;31)				
		460(9;4)	→	460.6(8;51)		
		(?)488(12;5)		(?)485(12;6)		
763.8(3.2;1000)	←	763.8(3.2;1000)		776.9(5;150)		766.5(3.2;1000)
		763.1(3.4;26)	→	783.1(3.4;1000)		783.7(4.4;215)
798.3(3.6;574)	←	798.3(3.6;341)				
816.3(5.2;807)	←	816(5.2;180)	→	816.9(5;52)		825.7(4.4;80)

massa" quando mudamos a polarização da radiação espalhada e incidente.

Este conceito é reforçado ainda pelo fato, de que a simetria Bg apresenta o número total de modos permitidos e a presença destas linhas excederia este número. Argumento análogo, aplica-se a larga banda e fraca que aparece em torno de  $490\text{cm}^{-1}$  e também marcada com ponto de interrogação na figura III-4 e na Tabela III-5.

Sobram portanto na região de baixa frequência  $\omega < 500\text{cm}^{-1}$  dez linhas da configuração Ag, onze linhas da Eg e doze linhas da Bg, em nossos espectros.

Assim sendo, nós fomos capazes de identificar quarenta e dois dos quarenta e cinco modos, previstos pela teoria de grupo para o  $\beta\text{-LiIO}_3$ . Ou seja nós identificamos treze modos Ag, quatorze modos Eg e quinze modos Bg. Os nossos resultados estão apresentados na tabela III-6 e a partir de agora, nos referiremos a um determinado modo de uma certa representação pelo número de ordem crescente da frequência da tabela III-6. Nesta tabela encontramos os valores da frequência e da largura de linha em  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura de 10K para cada representação ativa ao Raman.

Um exame cuidadoso desta tabela revela que temos seis modos Bg e Eg com frequência  $\omega < 260\text{cm}^{-1}$  e cinco modos com frequência  $260\text{cm}^{-1} < \omega < 400\text{cm}^{-1}$ . Como todos os átomos estão em sítios  $C_1$  portanto todos eles contribuem e como as frequências nas representações Ag, Bg e Eg são muito próximas ou degeneradas, devemos esperar que os dois modos Ag que não fomos capazes de identificar devam ter suas frequências localizadas nesta região. Se observarmos na região de frequência  $\omega < 260\text{cm}^{-1}$  só temos cinco

T A B E L A III-6

Identificação da frequência e a largura de linha dos modos normais de vibração das representações Ag, Bg e Eg para  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Nº	Ag	Bg	Eg
	$(\omega-\Gamma) \text{ cm}^{-1}$	$(\omega-\Gamma) \text{ cm}^{-1}$	$(\omega-\Gamma) \text{ cm}^{-1}$
1	69.3-1.2	48.7-1.0	58.5-1.2
2	75.9-1.2	56.6-1.4	64.4-1.2
3	116.0-1.8	108.1-1.6	82.4-1.2
4	126.3-1.8	125.1-2.0	105.5-1.8
5	188.3-1.8	149.3-1.4	148.8-1.8
6		232.0-1.6	227.2-1.8
7	249.1-2.4	260.7-2.0	260.7-2.4
8		294.5-3.8	283.5-4.8
9	308.5-2.0	308.5-1.6	308.5-1.8
10	322.5-3.2	320.2-5.0	330.6-2.6
11	361.8-2.4	344.7-4.0	386.5-5.4
12	422.0-6.0	460.6-8.0	
13	763.8-3.2	776.9-5.0	766.5-3.2
14	798.3-3.6	783.1-3.4	783.7-4.4
15	816.3-5.2	816.9-5.0	825.7-4.4



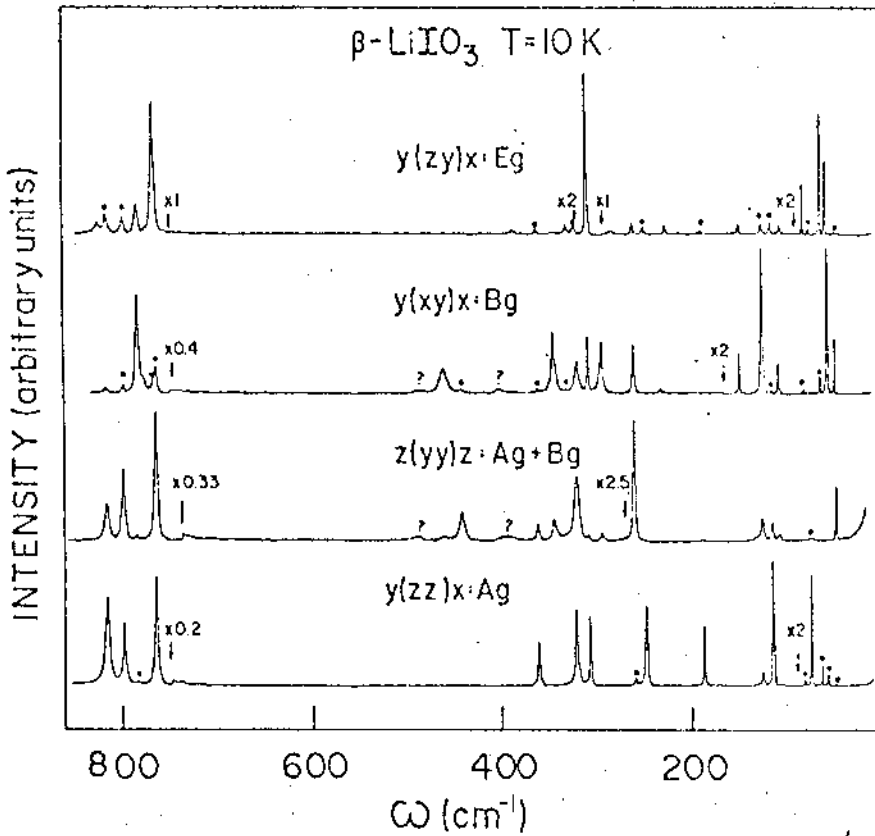


Fig. III-4 - Espectro Raman a 10K das simetrias  $A_g$ ,  $B_g + B_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$  para  $\beta\text{-LiIO}_3$ .

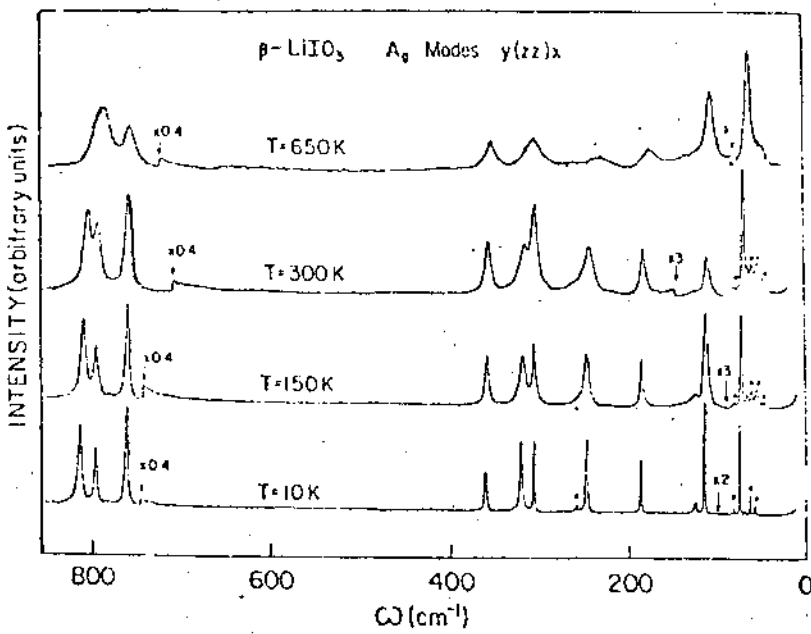


Fig. III-5 - Espectro Raman da simetria  $A_g$  versus temperatura para  $\beta\text{-LiIO}_3$ .

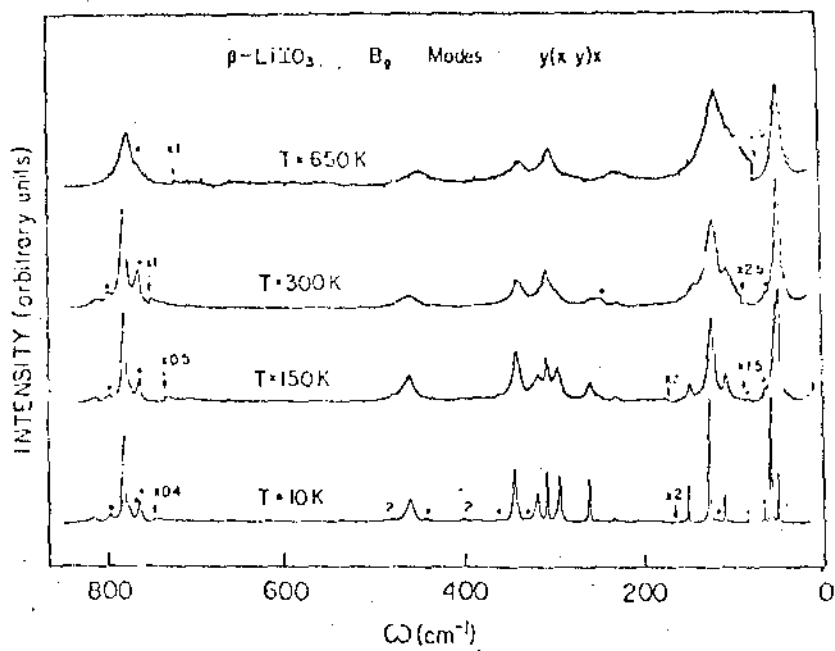


Fig. III-6 - Espectro Raman da simetria  $B_g$  versus temperatura para  $\beta\text{-LiIO}_3$ .

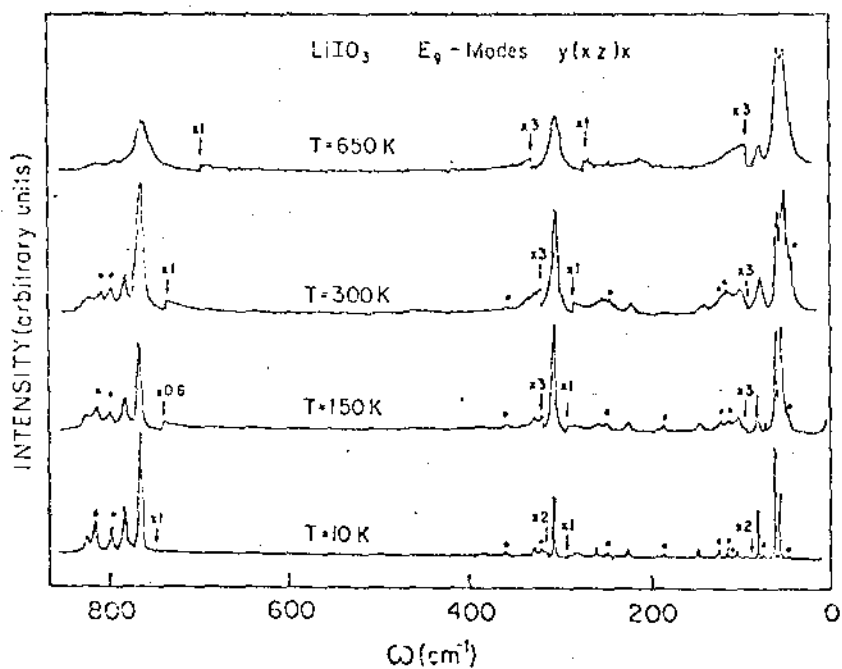


Fig. III-7 - Espectro Raman da simetria  $E_g$  versus temperatura para  $\beta\text{-LiIO}_3$ .

modos Ag. Na região de frequência  $260\text{cm}^{-1} < \omega > 400\text{cm}^{-1}$  só temos quatro modos Ag. Assim, fazendo uma correspondência com as frequências das representações Bg e Eg podemos concluir que os modos Ag que faltam devem ter suas frequências nas regiões de  $190\text{cm}^{-1} < \omega > 260\text{cm}^{-1}$  e  $260\text{cm}^{-1} < \omega > 310\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Argumento semelhante podemos usar para prever a frequência do modo Eg que falta, visto que os espectros Ag e Bg tem cada, um modo de frequência na região de  $400\text{cm}^{-1} < \omega > 500\text{cm}^{-1}$ . Portanto devemos esperar que o modo Eg, que não foi possível identificar, tenha frequência por volta de  $450\text{cm}^{-1}$  em correspondência com as frequências nesta região para os modos Ag e Bg.

### 3.3. Espectro Raman do $\beta\text{-LiIO}_3$ com alta temperatura

Usando um forno descrito no Capítulo II seção 4.1, nós variamos a temperatura dos monocristais de  $\beta\text{-LiIO}_3$  desde 300K até 650K controladamente e medimos espectros Raman polarizados destes monocristais nas seguintes configurações de espalhamento: X(ZZ)Y correspondendo a simetria Ag, X(YZ)Y correspondendo a simetria Eg e X(YX)Y correspondendo a simetria Bg.

A primeira observação é que a fase  $\beta$  não sofre transições de fase com a variação temperatura, mantendo-se estável desde 10K até a fusão do material.

De forma geral a medida que aumentamos a temperaturas as linhas se fundem em estruturas largas, não permitindo acompanhar a evolução da frequência e a largura de linha de alguns modos com a temperatura. Nas figuras III-5, III-6 e III-7 apresentamos os espectros Raman a várias temperaturas para as simetrias

trias Ag, Bg e Eg permitidas para  $\beta\text{-LiIO}_3$ . Como podemos observar as linhas são bastante finas a temperatura de 10K. As intensidades diminuem com o aumento da temperatura ao mesmo tempo que as linhas se fundem em estruturas largas. Somente os modos mais proeminentes na região de baixa frequência  $\omega < 100\text{cm}^{-1}$  e os modos de esticamento do íon  $\text{IO}_3$  continuam intensos e alguns destes modos também agrupam-se em estruturas largas. Nós estudamos a dependência da frequência dos modos de cada simetria e os resultados apresentamos na figura III-8. A frequência dos fonons varia lentamente com a temperatura e para todos os casos, a frequência destes modos diminui com a temperatura para todas as simetrias. Este comportamento é exibido pela maioria dos materiais. Para a maioria dos modos, a dependência da frequência dos fonons é linear com a temperatura para  $T > 150\text{K}$ . Abaixo desta temperatura um suave encurvamento é notado visto que a variação da frequência tende a zero quando a temperatura tende a zero. Isto é  $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow 0$ . Este comportamento é típico em todos os tipos de cristais. Com a finalidade de conhecermos melhor a dependência da frequência dos fonons de cada simetria com a temperatura os dados da frequência versus temperatura foram ajustados a polinômios do segundo grau do tipo:

$$\omega_j(T) = \omega_j(T_0) + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P (T - T_0) + \left(\frac{\partial^2 \omega_j}{\partial T^2}\right)_P (T - T_0)^2 \quad (\text{III-15})$$

através de um ajuste de mínimos quadrados, para a região de temperatura  $T > T_0 = 50^\circ\text{K}$ . O comportamento de  $\omega \times T$  é linear para quase todos os modos. Os valores dos coeficientes  $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P$  e  $(\frac{\partial^2 \omega_j}{\partial T^2})_P$  são mostrados na tabela III-7.

**TABELA III-7** - Os valores das frequências dos coeficientes  $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P$  e  $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P$  para as simetrias Ag, Bg e Eg no  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

<sup>A<sub>E</sub></sup>			<sup>E<sub>g</sub></sup>			<sup>E<sub>g</sub></sup>		
$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$10^{-2}A_1$ (cm <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )	$10^{-4}A_2$ (cm <sup>-1</sup> k <sup>-2</sup> )	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$10^{-2}A_1$ (cm <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )	$10^{-4}A_2$ (cm <sup>-1</sup> k <sup>-2</sup> )	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$10^{-2}A_1$ (cm <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )	$10^{-4}A_2$ (cm <sup>-1</sup> k <sup>-2</sup> )
69.4	-0.81	-	49.2	-1.14	0.10	57.4	-1.14	-
76.7	-1.78	-	108.2	-1.17	-	63.7	-0.60	-
117.5	-1.45	-	123.8	-1.58	-	84.8	-0.85	-
193.4	-2.68	-	149.4	-0.84	-0.65	105.5	-0.88	-
250.1	-0.40	-0.39	231.9	0.16	-0.78	149.2	-0.20	-
308.6	-0.57	-	310.2	-0.78	-	232.1	-3.30	-
322.6	-1.23	-	343.8	-1.50	-	309.4	-0.52	-
362.9	-1.07	-	461.2	1.25	-0.55	765.9	-1.10	-0.21
763.4	1.17	-0.16	783.4	0.29	-0.14	784.2	-1.10	-
798.5	0.51	-				830.8	-2.40	-
817.1	-2.20	-						



A largura das linhas  $\Gamma$  também foram medidas em função da temperatura. A dependência da largura de linha  $\Gamma$  com a temperatura é mostrada na figura III-9. Devido as linhas se fundirem em estruturas larga com o aumento da temperatura, não podemos acompanhar todos os modos no intervalo de temperatura desde 10K até 650K. Observando esta figura podemos notar que os modos de frequência de  $249.1 \text{ cm}^{-1}$  da representação Ag, e os de  $125.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $344.7 \text{ cm}^{-1}$  e  $460.6 \text{ cm}^{-1}$  da simetria Bg alargam-se mais que todos os outros modos. Além disto todos os outros modos apresentam comportamento linear da largura de linha com a temperatura, na região de temperatura maior  $150^\circ\text{K}$ . Para as regiões de temperatura entre 10K e 150K a função da largura de linha com a temperatura é tal que, quando  $T \rightarrow 0$   $(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial T})_P \rightarrow 0$ , seguindo o comportamento normal de qualquer tipo de cristal. Portanto somente os modos citados acima merecem destaque por apresentarem um comportamento anômalo de  $\Gamma \times T$ . Um ajuste de mínimos quadrados foi feito através de um polinômio do tipo:

$$\Gamma_j(T) = \Gamma_j(T_0) + \sum_{n=1} A_n(T - T_0)^n \quad (\text{III-16})$$

$$\text{onde } A_n = \left( \frac{\partial^n \Gamma_j}{\partial T^n} \right)_P \quad \text{e} \quad T_0 = 150\text{K}$$

Para descrever o comportamento da largura de linha em função da temperatura. De forma especial centralizamos nossa atenção nos modos de  $249.1 \text{ cm}^{-1}$  e  $460.6 \text{ cm}^{-1}$ , por serem estes modos os mais afetados pelas forças anarmônicas presentes no cristal. Apresentam

tamos na tabela III-8 os valores dos coeficientes  $A_n$  resultante dos ajuste de  $\Gamma \times T$ .

TABELA III-8 - Os valores das frequências e da largura de linha a 10K e dos coeficientes  $A_n$  da largura de linha versus temperatura para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Modo	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_1$ (cm <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )	$A_2$ (cm <sup>-1</sup> k <sup>-2</sup> )
Ag	249.1	5.77	$16.0 \times 10^{-3}$	$12.4 \times 10^{-5}$
Bg	460.6	6.67	$51.2 \times 10^{-3}$	-
Bg <sub>4</sub>	344.7	3.61	$31.4 \times 10^{-3}$	$2.86 \times 10^{-5}$



#### 4. ESPECTRO RAMAN E RAIÓ-X COM PRESSÃO HIDROSTÁTICA

##### 4.1. Introdução

Neste ítem apresentaremos e discutiremos os resultados de nossos espectros Raman e resultados de raio-X com a variação da pressão hidrostática, a temperatura ambiente.

Para facilitar nossa descrição, nós abordaremos neste ítem, principalmente os resultados, onde a pressão hidrostática  $P$  está confinada no intervalo de  $1\text{bar} < P < 50\text{Kbar}$ . Eventualmente resultados com pressão hidrostática  $P > 50\text{Kbar}$  aparecerão ou nos referimos a eles, mas só serão discutidos com detalhes no ítem posterior. Isto porque, além do estudo detalhado, da dependência das frequências Raman e dos parâmetros da rede com a variação de pressão, das regularidades observados nos parâmetros de Grüneisen e de outros coeficientes da pressão hidrostática e propostas de como se comporta a estrutura da fase  $\beta$  do  $\text{LiIO}_3$  com variação da pressão hidrostática, que será apresentada nesta seção, a observação mais importante nesse estudo, e descrita pela primeira vez é a descoberta de uma nova fase <sup>22</sup> ( $\delta\text{-LiIO}_3$ ) estável a pressão  $P > 50\text{Kbar}$  e que não é atingida, nem aquecendo ou resfriando as fases  $\alpha$  <sup>16</sup> e  $\beta$  <sup>17</sup> e nem comprimindo a fase  $\alpha$  com pressão hidrostática <sup>23</sup> e uniaxiais <sup>24</sup>.

Esta transição foi primeiramente observada no estudo da evolução do espectro Raman polarizado do  $\beta\text{-LiIO}_3$  com a variação de pressão hidrostática, deste  $1\text{bar}$  até  $95\text{Kbar}$  à temperatura ambiente <sup>22</sup>.

#### 4.2. Espectro Raman Polarizado do $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> com a Pressão Hidroestática.

Seguindo o procedimento experimental descrito no Capítulo II, e usando as seguintes geometrias de espalhamento  $X(Z,Z)\bar{X}$ ,  $X(YZ)X$  e  $Z(YX)\bar{Z}$ , correspondendo respectivamente as representações Ag, Eg e Bg, os espectros Raman do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> foram medidos para várias pressões, desde 1bar até 95Kbar, à temperatura ambiente. Todos os modos menos dois da simetria Ag e um da simetria Eg tinha sido identificados a T = 10K<sup>17</sup>. Algumas dessas linhas fundem-se em estruturas largas a alta temperatura, reduzindo o número de modos que podem ser estudadas a temperatura ambiente. Dessas algumas são também de baixíssima intensidade, não permitindo o estudo com a pressão hidroestática. Assim dos treze modos Ag observados à T = 10K somente dez deles puderam ser estudadas com pressão hidroestática. O mesmo aconteceu com os modos das representações Bg e Eg. Dos quinze modos Bg observados à T = 10K somente dez, puderam ser estudados, enquanto que na representação Eg, somente oito dos quatorze modos observados à T = 10K, foram acompanhados com a evolução da pressão hidroestática a temperatura ambiente.

As figuras III-10, III-11 e III-12 mostram os espectros Raman das configurações Ag, Bg e Eg, para várias pressões entre 1bar e 95Kbar. Em cada figura os quatro primeiros espectros tem pressão P < 50Kbar. Como podemos observar, todos os modos de frequência  $\omega < 500\text{cm}^{-1}$  aumentam de frequência com o aumento de pressão, para todas as configurações. Já os modos de alta frequência  $760\text{cm}^{-1} < \omega < 830\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos modos de esticamento (stretching) do íon IO<sub>3</sub>, não seguem este

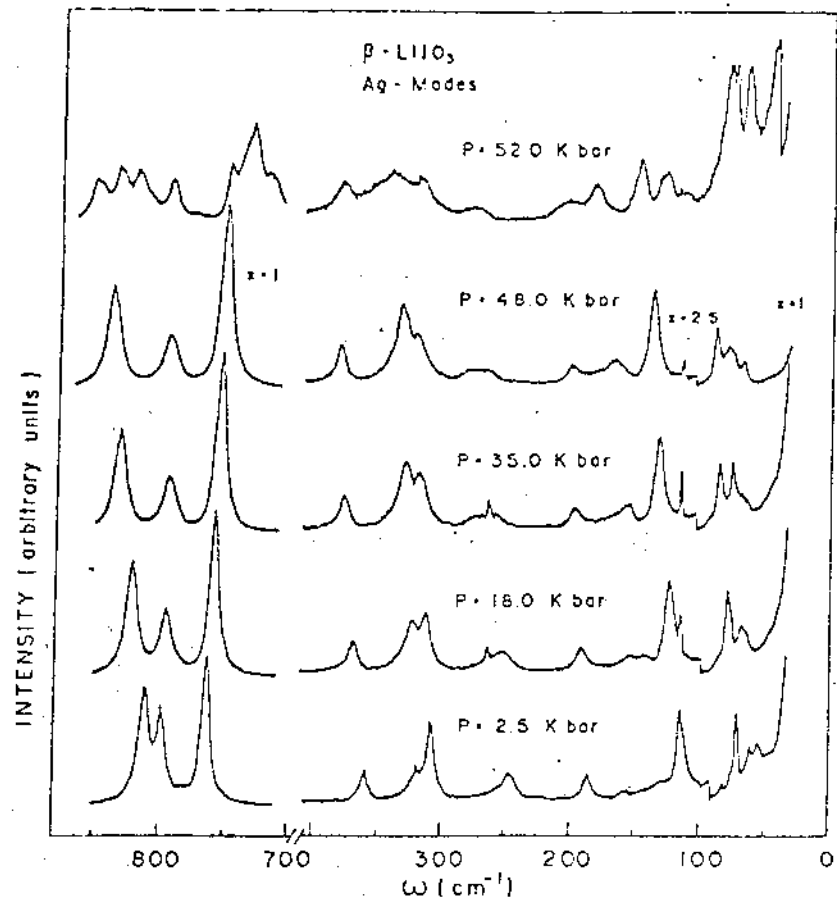


Fig. III-10 - Espectro Raman da simetria Ag versus a pressão hidrostática para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

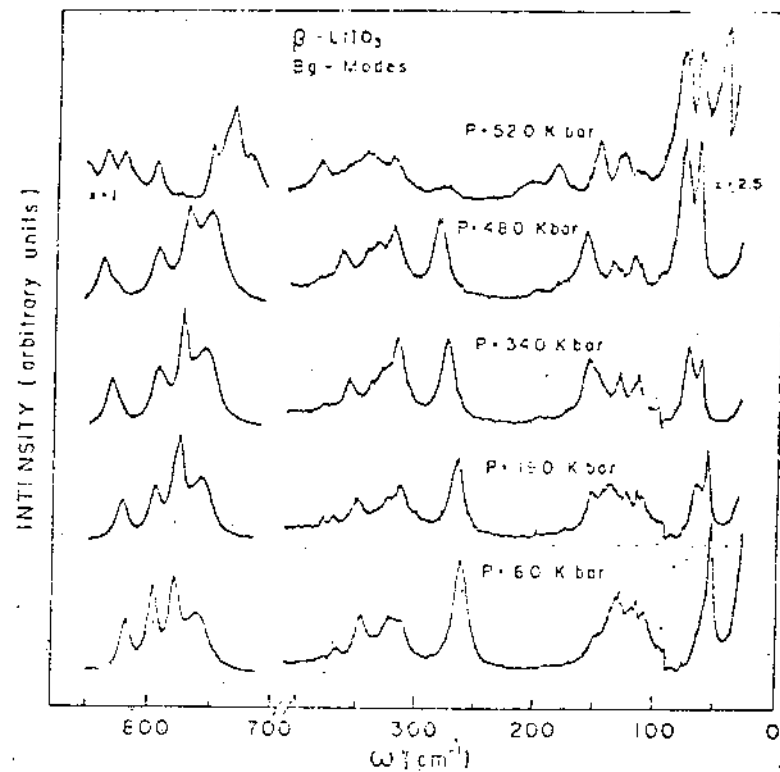


Fig. III-11 - Espectro Raman da simetria Bg versus a pressão hidrostática para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

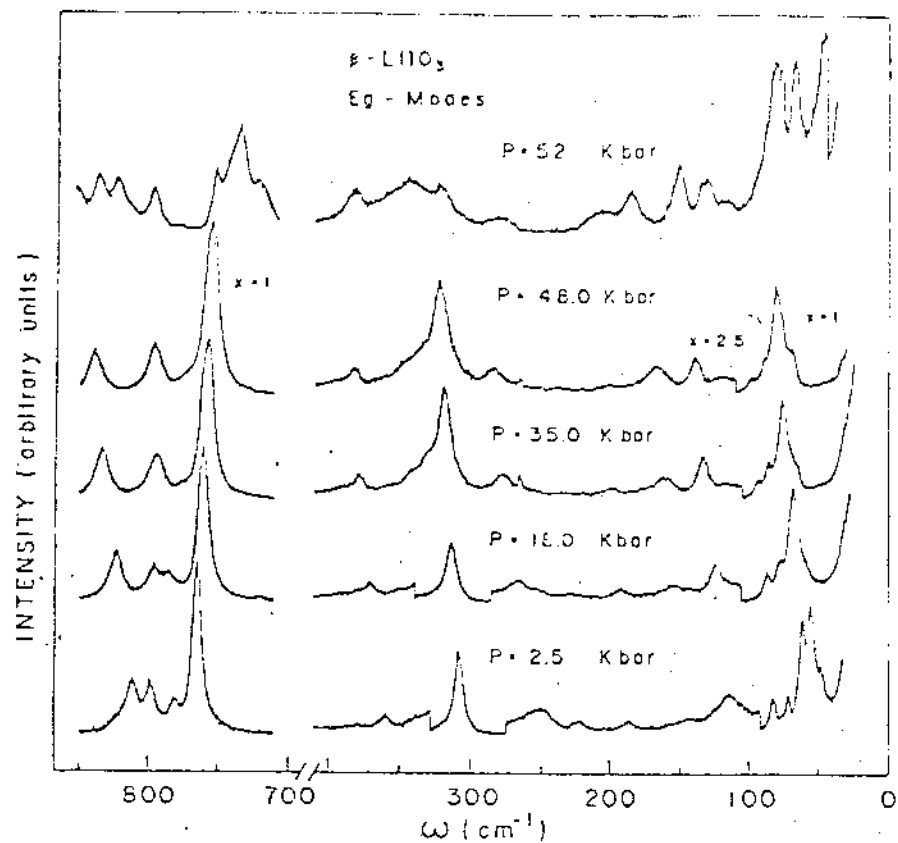


Fig. III-12 - Espectro Raman da simetria  $E_g$  versus a pressão hidrostática para o  $\beta\text{-LiIO}_3$ .

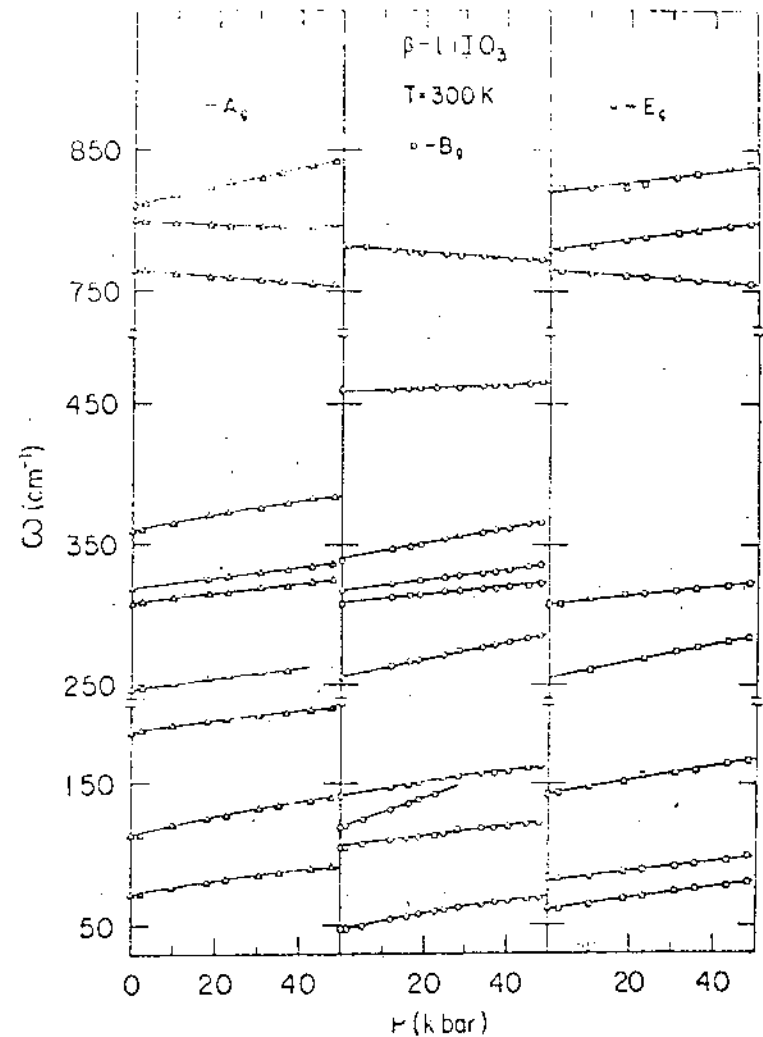


Fig. III-13 - Variação da frequência dos fônons óticos ativos no Raman das simetrias  $A_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$  em função da pressão hidrostática para o  $\beta\text{-LiIO}_3$ .

comportamento geral. Dos três modos acompanhados na representação Ag, os modos de frequência  $\omega = 765.0\text{cm}^{-1}$  e  $\omega = 800.1\text{cm}^{-1}$  a  $T = 300\text{K}$  diminuem de frequência com o aumento da pressão hidrostática. O mesmo não acontece com o modo de frequência  $\omega = 811.0\text{cm}^{-1}$  que aumenta razoavelmente sua frequência com o aumento da pressão. Isto torna o espectro da representação Ag nesta região bastante claro. Os três modos de esticamento do íon  $\text{IO}_3$  estão bastante separados em frequência, à pressão de quarenta e oito Kbar. Também o modo de frequência  $\omega = 783.0\text{cm}^{-1}$  a  $T = 300\text{K}$  da representação Bg segue o comportamento idêntico aos dos dois modos Ag. Dos três modos Eg somente o modo de frequência  $\omega = 767.5\text{cm}^{-1}$  a  $T = 300\text{K}$  diminui sua frequência com o aumento da pressão. Os outros dois de frequência  $\omega = 780.0\text{cm}^{-1}$  e  $\omega = 823.2\text{cm}^{-1}$  aumentam suas frequências com o aumento de pressão.

Na Tabela III-9 nós apresentamos os valores das frequências observadas das linhas Raman nos espectros a  $T = 10\text{K}$ , e daquelas linhas que puderam ser resolvidas a temperatura ambiente, ou aquelas frequências a temperatura ambiente, que puderam ser obtidas extrapolando-se os resultados de alta pressão. As faixas em branco na tabela III-9 indicam a falta de modos Ag ou Eg, na região do espectro onde nós esperamos que estes modos aconteçam<sup>22</sup>. Para estas linhas que puderam ser estudados com a variação de pressão, nós também damos na tabela III-9 os valores dos coeficientes  $A_n$  obtidos de um ajuste de mínimos quadrados das frequências observadas versus a pressão para valores de  $P < 50\text{Kbar}$  para uma expressão polinomial do tipo:

$$\omega = \omega_0 + \sum_n A_n P^n$$

Somente sete dos dezoito modos estudados, apresentam um comportamento não linear da frequência com a pressão. Todos esses modos exceto um modo da representação Ag estão na região de frequência  $\omega < 500\text{cm}^{-1}$ . Acreditamos que as não linearidades observados no comportamento da frequência versus a pressão não seja devida a uma dependência das constantes elásticas com a pressão, já que neste caso, as frequências de todos os modos mostrariam um comportamento não linear com a pressão. Este ajuste é mostrado na figura III-13 por linhas sólidas, e os triângulos, círculos e quadrados representa os dados experimentais para cada representação Ag, Bg e Eg respectivamente. A figura III-13 mostra que a frequência dos modos nas três configurações varia lentamente e mais linearmente com o aumento da pressão para  $P < 50\text{Kbar}$ . Estas tendências podem ser mais apreciadas quando estudamos as variações dos parâmetros de Grüneisen  $\gamma_j$  com as frequências  $\omega_j$  de cada modo.

Os coeficientes  $A_n$  apresentados na tabela III - 9 para a fase  $\beta$  podem ser usados para calcular os parâmetros de Grüneisen de cada modo a partir da equação:

$$\gamma_j = - \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} \approx \frac{A_1(j)B}{\omega_0(j)} \quad (\text{III-16})$$

onde B é o módulo de elasticidade volumar (bulk modulus) do  $\beta\text{-LiIO}_3$ . Para tal precisamos conhecer o valor módulo de elasticidade volumar para o  $\beta\text{-LiIO}_3$  que não existia na literatura. Para resolvermos esta dificuldade duas alternativas se apresentavam. Uma era fazer uso de uma regra empírica que tem se mostra-

da válida para família de cristais relacionados e sólidos amor-  
<sup>25,26</sup> fos , relacionando o módulo de elasticidade volumar a densi-  
 dade molecular dos dois materiais como se segue:

$$\frac{B(2)}{B(1)} = \left( \frac{\rho(2)}{\rho(1)} \right)^4 \quad (\text{III-17})$$

Usando os valores dados por Matsumura<sup>12</sup> para as densidades das  
 fases  $\alpha$  e  $\beta$  e tomando o valor  $B = 319,5\text{Kbar}$  para a fase  $\alpha$ , dado  
 por Haussühl<sup>27</sup>, podemos calcular usando a equação acima o valor  
 de  $B$  para fase  $\beta$  como sendo de  $243,1\text{Kbar}$ . A outra alternativa  
 era realizar um experimento de raio-X com variação de pressão hi-  
 drostática para medirmos o valor da compressibilidade volumétrica  
 isotérmica, definida como:

$$K = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{B} \quad (\text{III-18})$$

Experimento de raio-x foi realizado e valor de  $K$  foi medido e  
 achado ser  $K = 3,3 \times 10^{-3} \text{Kbar}^{-1}$  o que nos dá um valor de  $B =$   
 $303,3\text{Kbar}$ . Descreveremos posteriormente este experimento na se-  
 ção seguinte. Com este valor de  $B = 300,3\text{Kbar}$  substituímos na  
 equação (II -16) e encontramos os valores dos parâmetros de  
 Grüneissen e que se encontram na tabela III-9. Convém salientar  
 que o valor de  $B$  encontrado na equação (III-17) não está muito  
 longe do valor medido sendo esta equação empírica uma boa aproxi-  
 mação do valor real.

Os parâmetros de Grüneissen apresentados na tabela  
 III-9 decrescem monotonicamente com o aumento das frequências dos

**TABELA III-9** - As frequências a 10K e a 300K, os coeficientes  $A_n$  do ajuste das frequências em função da pressão e os parâmetros de Grüneissen para cada modo de cada simetria.

A <sub>g</sub>					E <sub>g</sub>					E <sub>g</sub>			
$\omega(\text{cm}^{-1})$	$A_1$	$10^2 A_2$	$\gamma$		$\omega(\text{cm}^{-1})$	$A_1$	$10^2 A_2$	$\gamma$		$\omega(\text{cm}^{-1})$	$A_1$	$\gamma$	
10K	300K	( $\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-2}$ )	(estimado)	12K	300K	( $\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-2}$ )	(estimado)	12K	300K	( $\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ )	(estimado)
69.3	-	-	-	-	46.7	46.8	0.71	-0.46	3.69	58.5	55.3	-	-
75.9	71.6	0.51	-0.22	1.73	56.7	-	-	-	-	64.4	61.9	0.40	1.57
116.0	113.4	0.68	-0.26	1.46	108.1	105.1	0.36	-	0.83	82.4	82.0	0.35	1.04
126.3	-	-	-	-	125.1	119.8	1.04	-	2.11	105.5	102.9	-	-
166.3	185.2	0.48	-0.24	0.63	169.3	141.0	0.55	-0.24	0.95	148.8	142.8	0.49	0.83
					232.0	-	-	-	-	227.2	222.0	-	-
249.1	246.0	0.39	-	0.39	260.7	255	0.63	-	0.60	260.7	254.5	0.63	0.60
					294.5	-	-	-	-	283.5	-	-	-
308.5	308.4	0.35	-	0.28	308.5	308.0	0.30	-	0.24	308.5	308.2	0.32	0.25
327.5	319.0	0.36	-	0.27	320.2	317.6	0.38	-	0.25	330.6	-	-	-
361.8	359.6	0.66	-0.32	0.45	344.7	336.6	0.53	-	0.38	386.5	-	-	-
442.0	-	-	-	-	460.6	460	0.11	-	0.058				
763.8	765.0	-0.22	-	-0.070	776.9	-	-	-	-	766.5	767.5	-0.22	-0.070
798.3	800.1	-0.24	0.37	-0.075	783.1	783.0	-0.20	-	-0.062	783.7	780.0	0.39	0.12
816.3	811.0	0.64	-	0.19	816.9	812	-	-	-	825.7	822.2	0.36	0.11



modos. Esta tendência é mais prontamente apreciada na figura III-14, onde nós graficamos o valor absoluto do parâmetro de Grüneisen de cada modo versus a frequência do modo, em um gráfico log-log. Os modos de cada representação são identificados nesta figura pela mesma confecção usada anteriormente ou seja, triângulos, círculos e quadrados correspondendo respectivamente as representações Ag, Bg e Eg. Nesta figura os pontos experimentais estão mais ou menos distribuídos ao longo de uma linha reta, que sugere uma dependência aproximada de  $\gamma_j$  com o  $\omega_j$  do seguinte tipo:

$$|\gamma_j| \propto \omega_j^{-n} \quad (\text{III-19})$$

com  $n = 1.3$ , extraído de um ajuste de mínimos quadrados. Para analisar o significado deste comportamento, é necessário uma breve revisão destes estudos para diferentes espécies de sólidos<sup>28</sup>. As constantes de força para cristais perfeitamente harmônicos não são afetadas sob a influência de pressões externas, ou seja, as frequências dos fonons não depende do volume da célula unitária. Os efeitos anarmônicos (em cristais reais) produzem mudanças nas constantes de força com a pressão causando variações nas frequências dos fonons.

Os termos anarmônicos no potencial iônico são responsáveis por esta dependência em cristais reais. A mais simples suposição é que a frequência de todos os modos tem um escalonamento com o volume do tipo  $\omega_j \propto V^{-\gamma}$ , onde  $\gamma$  é um parâmetro arbitrário de escalonamento independente de  $j$  e aproximadamente unitário. Isto leva que o parâmetro de Grüneisen dos modos são os mesmos para todos os modos ( $\gamma_j = \gamma$ ). Esta suposição descreve bem o compor-

tamento de certos materiais como semicondutores com coordenação tetraédrica<sup>29</sup> e sólidos iônicos simples<sup>30</sup> onde  $\gamma_j = \gamma \sim 1$ . Os sólidos moleculares têm um comportamento diferente<sup>31-34</sup>. Nesses onde existe uma grande separação entre as frequências dos modos externos e internos, os  $\gamma_j$  são aproximadamente constantes para os modos externos ( $\gamma_j = \gamma \sim 1$ ), e para os modos internos, obedecem a um escalonamento (scaling) com a frequência dado por aproximadamente  $\gamma_j \propto \omega_j^{-2}$ . Em termos da figura III-14 existiria uma aglomeração de pontos distribuídos em torno de uma linha horizontal correspondendo aos modos externos e uma distribuição de pontos ao longo de uma linha inclinada que corresponderia aos modos internos. Este é o caso dos cristais  $As_4$ ,  $S_4$ ,  $Pb_4S_4$  e outros cristais moleculares<sup>28</sup>.

Este comportamento é uma consequência da disparidade entre as constantes de força nos cristais moleculares que têm as ligações inter-moleculares mais fracas do que as ligações intra-moleculares responsáveis, respectivamente, pelos modos externos e internos. Pensando que estas ligações são feitas através de molas com constantes de forças diferentes, podemos afirmar que; quando um cristal é comprimido, todas as molas endurecem quando encurtadas. Como as molas mais fortes encurtam menos, elas são as que menos endurecem. Zallen<sup>32</sup> propôs um modelo simples baseado em uma cadeia linear de molas coexistindo uma hierarquia nas molas, (molas fortes responsáveis pelos modos internos e molas fracas responsáveis pelos modos externos) onde cada constante de força da mola  $K_j$  tem um escalonamento com o comprimento das ligações  $r_j$  da forma:

$$K_j \propto r_j^{-6\gamma}$$

(III-20)

onde  $\gamma$  é parâmetro de escalonamento de ligação e é de ordem da unidade.

A equação III-20 pode ser aplicada tanto para as ligações intermoleculares como para as intramoleculares. Este fato permite tratar o parâmetro de escalonamento  $\gamma$  como uma quantidade universal que descreve o comportamento hierárquico da intensidade das ligações. Dois casos extremos tem soluções simples: o primeiro quando todas as molas as constantes de forças são iguais e o segundo quando existe uma hierarquia das constantes das forças das molas tais que  $K_1 \gg K_2 \gg K_3 \dots$ . Em ambos os casos  $\omega_j \propto K_j^{1/2}$ , os quais levam a:

$$\gamma_j = \gamma \left( \frac{K}{K_j} \right) \left( \frac{r}{r_j} \right) \quad (\text{III-21})$$

com

$$r = \sum_j r_j \quad \text{e} \quad K^{-1} = \sum_j K_j^{-1}$$

Supondo que todas as ligações tem os mesmos comprimentos as equações acima para uma cadeia de n molas, reduz-se a:

$$\gamma_j = \gamma \text{ para todo } j \text{ quando } K_1 = K_2 = K_3 = \dots \quad (\text{III-22})$$

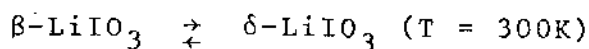
$$\gamma_j = n\gamma \left( \frac{K_1}{K_j} \right) \propto \omega_j^{-2} \text{ quando } K_1 \gg K_2 \gg K_3 \gg \dots$$

Este resultado explica completamente a inclinação observada em

grande número de sólidos covalente, iônico e molecular<sup>20</sup>. Esta inclinação na dependência de  $\gamma_j$  com  $\omega_j$ , dada na equação (III-19), pode ser resumida como se segue. Nos casos em que as constantes das molas são bastantes diferentes (sólidos verdadeiramente moleculares) temos  $n = 2$ , e quando todas as constantes das molas são muito semelhantes (redes tridimensional com ligações covalentes e iônicas)  $n = 0$ . Para sólidos nos quais algumas unidades moleculares, podem ser identificados, mas onde a diferença entre as constantes das forças externas e algumas internas não é muito grande, o raciocínio acima sugere que a dependência de  $\gamma_j$  com  $\omega_j$  dada na equação (III-19) tenha  $n$  variando entre  $0 < n < 2$ . O gráfico log-log dos dados medidos para  $\text{TeO}_2$  confirma esta hipótese, onde o valor de  $n$ <sup>35</sup> foi encontrado ser um. Nos cristais de  $\text{S}_8$  e  $\text{As}_2\text{S}_3$ <sup>28</sup> o valor de  $n$  obtido é de dois. O  $\alpha\text{-LiIO}_3$  também mostra este comportamento com  $n = 2$ <sup>36</sup> e no  $\beta\text{-LiIO}_3$  temos  $n = 1.3$ . No  $\alpha\text{-LiIO}_3$  os modos óticos foram descritos em termos de vibrações internas da pirâmide do íon  $\text{IO}_3$  e dos deslocamentos rígido destes grupos responsáveis p los modos externos<sup>36</sup>. A discussão acima sugere que esta descrição deve ser bem mais cuidadosa para o caso do  $\beta\text{-LiIO}_3$ . Isto devido aos dados cristalográficos de Schulz<sup>7</sup>, que mostra que na fase  $\beta$  as pirâmides dos íons  $\text{IO}_3$  são distorcidas e mais interligadas que na fase  $\alpha$ . Schulz também mostrou que os átomos oxigênios na fase  $\alpha$  formam uma estrutura hexagonal empacotada (closed packed) responsável por 52% da densidade desta fase e com todos os átomos de oxigênio participando da rede tridimensional, enquanto que na fase  $\beta$  somente 2/3 dos átomos de oxigênio contribuem para a rede tridimensional, reduzindo para 47% a contribuição destes átomos para a densidade. Isto explica duas de nossas observações experimentais<sup>22</sup>: a primeira é que alguns modos de alta frequência

estão entre os mais fortemente afetados pela pressão; a segunda é que a fase  $\beta$  experimenta uma transição de fase com variação da pressão hidrostática com uma estrutura mais compacta que a fase  $\alpha$  o que não acontece quando comprimimos esta fase. Por isso enquanto, que na fase  $\alpha$  os coeficientes  $A_1$  da equação III-16 decresce monoatomicamente com a frequência do modo <sup>36</sup>, nós achamos na fase  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> modos de frequência alta e de frequência intermediária com coeficientes  $A_1$  maiores que modos de frequência mais baixa nos espectros.

Observando as figuras III-10, III-11 e III-12, podemos ver claramente que os quatro primeiros espectros Raman de cada representação do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, apesar da grande diferença de pressão hidrostática, todos eles em cada representação são qualitativamente semelhantes. Entre o quarto e o quinto espectro de cada representação, embora a diferença de pressão seja somente de quatro Kbar, estes dois espectros de cada representação são radicalmente diferentes, tanto na forma geral quanto no número de linhas Raman. Esta mudança abrupta ocorre para pressões de  $P = (50 \pm 1)$ Kbar. Esta forte descontinuidade no espectro Raman do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, tem caracter reversível e não apresentando histerese com a pressão, não ocorrendo destruição do monocristal. Estas observações são consistentes com a existência de uma transição de fase <sup>22</sup> de reversível resumida por:



50Kbar

e que será assunto da seção seguinte.

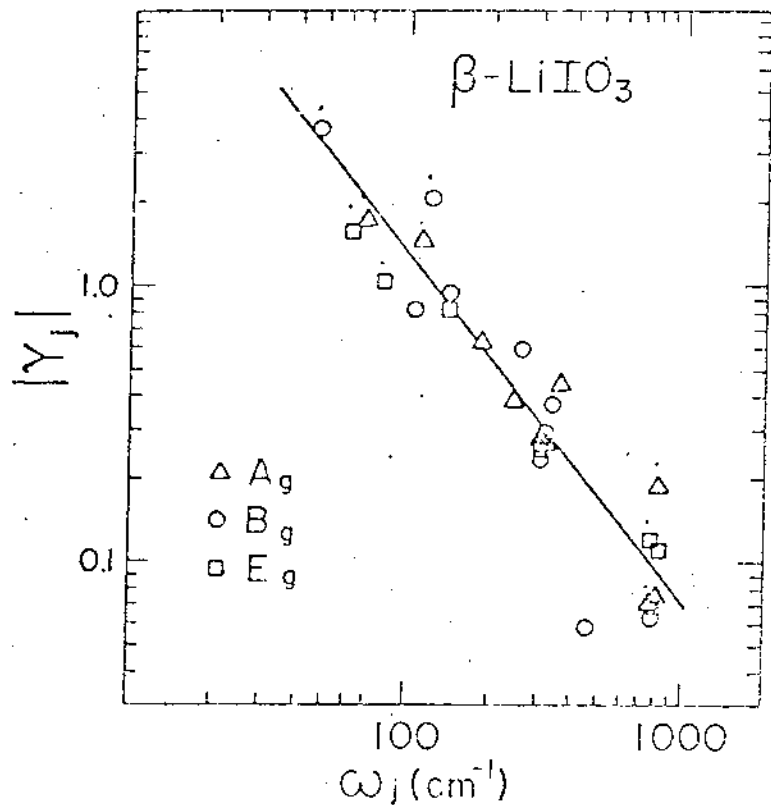


Fig. III-14 - Valor absoluto do parâmetro de Grüneissen para os modo  $A_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$  em função da frequência dos mo dos.

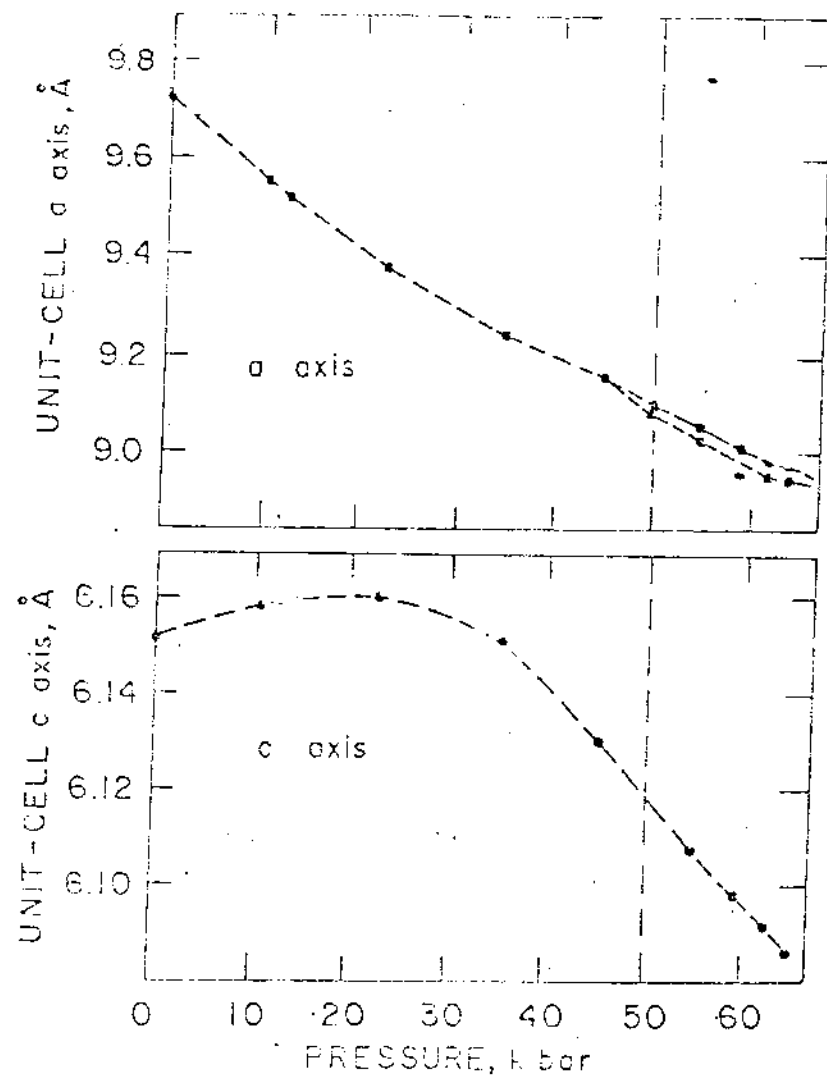


Fig. III-15 - (a) Variação do parâmetro a da rede em função da pressão hidrostática. (b) Variação do parâmetro c da rede em função da pressão hidros tática.

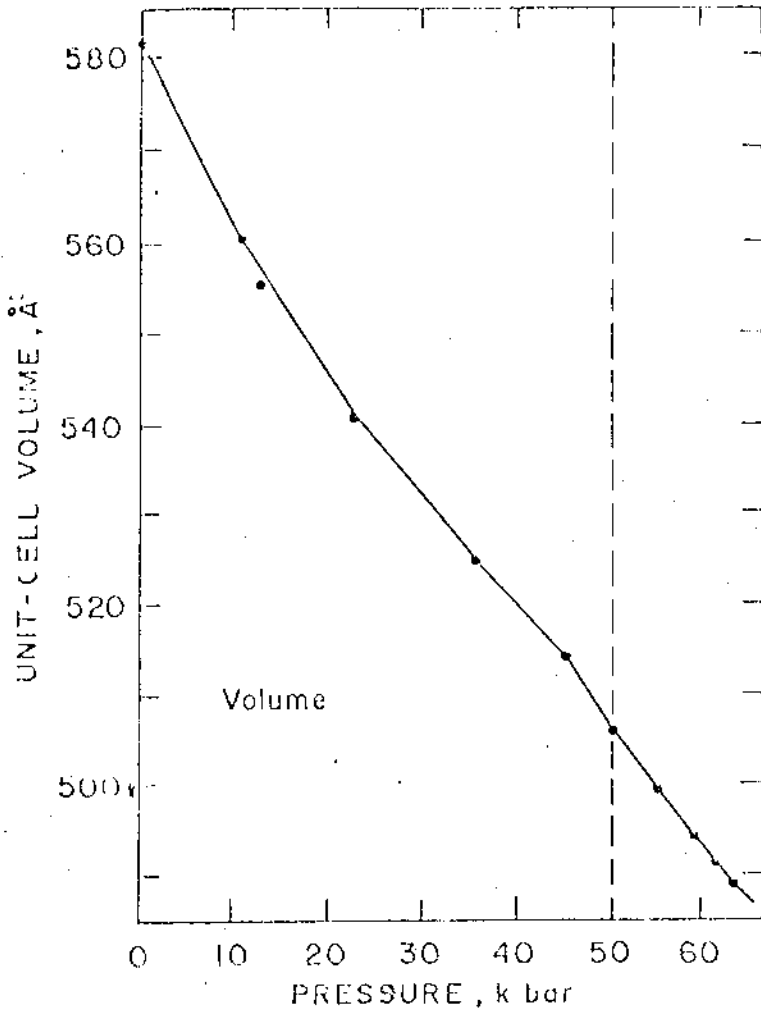


Fig. III-16 - Variação do volume da célula unitária em função da pressão hidrostática.

#### 4.3. Raio-X com Pressão Hidrostática do $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>

Usando-se uma célula de pressão de diamante, estudos de difração de raio-x foram realizados no  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> com variação da pressão hidrostática desde 1bar até 64Kbar. As amostras usadas, foram selecionadas de amostras que usamos em nossos experimentos de espalhamento Raman com pressão<sup>22</sup>. Amostra de aproximadamente 100 x 100 x 25 $\mu$ m de monocristais de  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> juntamente com um pequeno fragmento de rubi usado para calibração da pressão, foram montados na câmara de pressão. O procedimento usado foi o empregado por King e Finger<sup>37</sup>.

A finalidade destes experimentos era medir a compressibilidade volumétrica isotérmica da fase  $\beta$  do LiIO<sub>3</sub> e determinar o volume da nova fase observada como também seu grupo espacial a uma pressão ligeiramente maior que cinquenta Kbar. Como também determinar a densidade da fase ( $\delta$ -LiIO<sub>3</sub>) de alta pressão.

Os resultados destes experimentos são mostrados nas figuras III-15 e III-16 e na tabela III-10.

A compressão isotérmica do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> apresenta um comportamento anômalo como observado na figura III-15 a e b. Como vemos a eixo c expande-se com o aumento de pressão entre 1bar e 20 Kbar, enquanto que o eixo a comprime-se significativamente. A compressibilidade do eixo c cresce continuamente desde  $10^{-4}$  Kbar para 1bar até  $4,1 \times 10^{-4}$  Kbar para 50Kbar, enquanto a compressibilidade do eixo a decresce de  $1,7 \times 10^{-4}$  Kbar até  $0,8 \times 10^{-4}$  Kbar no mesmo intervalo de pressão. A compressibilidade volumétrica é praticamente constante nesta região de pressão e calculada a partir de um ajuste de mínimos quadrados dos dados experimentais do volume versus a pressão. Deste ajuste extraímos o valor da compressi-



T A B E L A III-10

Parâmetros da célula unitária do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> para várias pressões hidrostática.

Pressão Kbar	<u>a</u> , Å	<u>b</u> , Å	<u>c</u> , Å	$\gamma$ , deg.	<u>v</u> , Å <sup>3</sup>
0.001	9.722(1)	9.725(1)	6.1517(1)	90.01(1)	581.61(4)
10.8	9.539(1)	9.543(1)	6.1583(3)	89.97(1)	560.60(12)
13.1	9.510(2)	9.515(2)	6.159(1)	90.00(2)	555.4(2)
23.0	9.369(4)	9.369(4)	6.160(2)	90.00(5)	540.7(5)
35.8	9.241(5)	9.238(5)	6.151(2)	90.04(3)	525.1(5)
45.3	9.160(3)	9.158(3)	6.130(2)	89.98(3)	514.2(3)
50.2	9.097(2)	9.088(3)	6.122(1)	89.95(2)	506.1(2)
54.9	9.050(1)	9.035(2)	6.107(1)	90.10(1)	499.4(1)
59.0	9.008(1)	8.996(1)	6.0985(2)	90.05(1)	494.19(9)
62.0	8.990(2)	8.974(2)	6.092(4)	90.02(2)	491.5(2)
63.7	8.969(3)	8.960(4)	6.085(4)	90.00(2)	489.0(4)

bilidade volumétrica isotérmica como sendo  $K = 3.33 \times 10^{-3} \text{ Kbar}^{-1}$  no intervalo de pressão de 1bar a 50Kbar.

O comportamento anômalo da compressibilidade axial do  $\beta\text{-LiIO}_3$  era já esperado, uma vez que comportamento semelhante foi observado por Schulz<sup>7</sup>, no coeficiente de expansão térmica, onde o valor deste coeficiente para a direção  $| 100 |$  era vinte vezes maior que o coeficiente na direção  $| 001 |$ . Como a fase  $\beta$  experimenta uma transição de fase com o aumento da pressão, e como sabemos que esta nova fase será necessariamente de maior densidade que a fase  $\beta$ , no nosso entender, já que resultados do nosso estudo de espalhamento Raman com pressão evidenciam, que os modos mais afetados são os de alta frequência envolvendo movimentos dos átomos de oxigênio contra o átomo de iodo (Stretching modes) e que somente dois terços dos átomos de oxigênio participam da rede tridimensional do  $\beta\text{-LiIO}_3$ , esta anomalia na compressibilidade poderia ser explicada como descrita por Schulz a estrutura do  $\beta\text{-LiIO}_3$  consiste de discretos grupos do íon  $\text{IO}_3$  em forma de pirâmides trigonais distorcidas com três longas ligações entre o iodo e o oxigênio definindo simetria octaédrica bastante distorcida para o íon  $\text{IO}_3$ , e um tetraedro distorcido para os grupos  $\text{LiO}_4$ , cada dos quais estão ligados a dois outros tetraedros pelos vértices. Somente duas das três ligações curtas iodo e oxigênio, de cada átomo de iodo participam da rede de ligações curtas. Estes íons agrupam-se em hélices rígidas paralelas ao eixo  $c$ . Estas hélices estão ligadas por ligações longas entre o iodo e oxigênio. Então ao comprimirmos o  $\beta\text{-LiIO}_3$  os átomos de oxigênio aproximam-se em busca de uma estrutura mais compacta, fazendo com que a totalidade dos átomos de oxigênio participem da rede tridimensional da nova fase, aumentando sua densidade como acon-

tece na fase  $\alpha$  que elas responsáveis por 52% do valor da densidade. Esta aproximação por repulsão Coulombiana afasta o íon de sua posição anterior aumentando a altura das pirâmides trigonais do íon  $\text{IO}_3$  e isto provoca um aumento na dimensão da célula unitária paralela ao eixo  $c$ , já que as ligações entre as hélices do íon  $\text{IO}_3$  são fracas e aproximadamente perpendiculares a  $c$  e  $e$  as conexões entre os grupos  $\text{LiO}_4$  e  $\text{IO}_3$  e duas vezes mais fortes na direção paralela a  $c$  que na direção perpendicular a  $c$ . A partir de vinte Kbar a influência da pressão comanda o processo, e a diminuição esperada desta dimensão, começa a se fazer presente.

A uma pressão cinquenta Kbar o eixo  $a$  da simetria tetragonal torna-se ligeiramente diferente e o ângulo gama devia-se em  $0.1^\circ$  do ângulo tetragonal ideal de noventa graus. Não é observada nenhuma discontinuidade no volume, sendo observada mudança na inclinação para este valor de pressão. A simetria decresce de tetragonal para monoclinica. A célula unitária da nova fase tem a mesma orientação que a da fase tetragonal e o grupo espacial da nova fase é  $P_2/n$ , que um subgrupo da simetria tetragonal. Os parâmetros de rede são  $a = 9.097\text{\AA}$   $b = 9.088\text{\AA}$  e  $c = 6.112\text{\AA}$  e volume da célula unitária é de  $506.1\text{\AA}^3$  e contém oito moléculas sendo portanto sua densidade  $\rho = 4.70\text{g/cm}^3$ , bem mais densa que a fase  $\alpha\text{-LiIO}_3$ .

## 5. A DESCOBERTA DE UMA NOVA FASE $\delta$ -LiIO<sub>3</sub>

### 5.1. Introdução

Estudando a dependência da frequência dos fonons óti - cos do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> com a variação da pressão hidrostática, observa - mos pela primeira uma forte discontinuidade nos espectros Raman<sup>1</sup> polarizados do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> a uma pressão  $P = (50 \pm 1)$ Kbar. A mudança abrupta nos espectros Raman das representações Ag, Bg e Eg acontecia sempre que atingimos o valor crítico da pressão, tanto no sentido das maiores pressões, quando no sentido das menores pres - são.

Nenhuma histerese foi observada e a reversibilidade não apresentava caráter destrutivo, pois os espectros na região<sup>1</sup> de baixa pressão ( $P < 50$ Kbar) mantinham-se polarizados mesmo depois de ser atingido a região de alta pressão ( $P > 50$ Kbar).

Um estudo detalhado dos modos de esticamento do íon IO<sub>3</sub> antes e depois de atingirmos a pressão crítica e um estudo<sup>1</sup> detalhado dos espectros Raman polarizado do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> nos levou a conclusão de que o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> experimenta uma fase nova ( $\delta$ -LiIO<sub>3</sub>) estável somente a altas pressões ( $P > 50$ Kbar) e esta transição de fase é de primeira ordem e reversível.

Determinado a existência da nova fase por espalhamento Raman<sup>22</sup>, um estudo de raio-X foi realizado para determinar o gru - po espacial da nova fase e seus parâmetros de rede, como também coeficientes da pressão na fase  $\beta$ , ainda não conhecidos.

## 5.2. A Transição e a Nova Fase $\delta$ -LiIO<sub>3</sub>

Uma melhor visão da evolução dos fonons óticos do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> com a variação da pressão hidrostática no intervalo de 1 kbar à 95Kbar, nos é apresentada na figura III-17. Nesta apresentamos os espectros da configuração X(ZZ) $\bar{X}$  correspondente a representação Ag para diversos valores da pressão aplicada. As curvas (a) e (b) mostra o espectro do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> para valores da pressão de 2.6Kbar e 48Kbar. Apesar da grande diferença da pressão aplicada ambos os espectros são qualitativamente semelhantes. As mudanças nos valores das frequências, são produzidas pelos deslocamentos esperados pela variação da pressão. Da curva (b) para a curva (c) existe somente uma diferença de quatro Kbar e estes espectros são radicalmente diferentes, tanto na sua forma geral quanto ao número de linhas Raman, e suas posições em frequência. Os espectros (c) e (d) embora experimentem uma nova diferença de pressão de quarenta e três Kbar são também semelhantes. Então para pressões  $P > 50$ Kbar a forma dos espectros permanece inalteradas e bastante diferente do espectro tomado a quarenta e oito Kbar. Comportamento semelhante foi observado nas outras representações e mostrado nas figuras III-10, III-11 e III-12 da seção anterior.

A mudança brusca que ocorre a pressão de  $P = (50 \pm 1)$  Kbar é também mostrada na figura III-18. Nesta figura nós graficamos a frequência dos modos de esticamento do íon IO<sub>3</sub> da região de alta frequência dos espectros Raman das três representações Ag, Bg e Eg identificados por triângulos, círculos e quadrados respectivamente versus a pressão aplicada. A suave mudança no gráfico da frequência versus a pressão na região de bai -

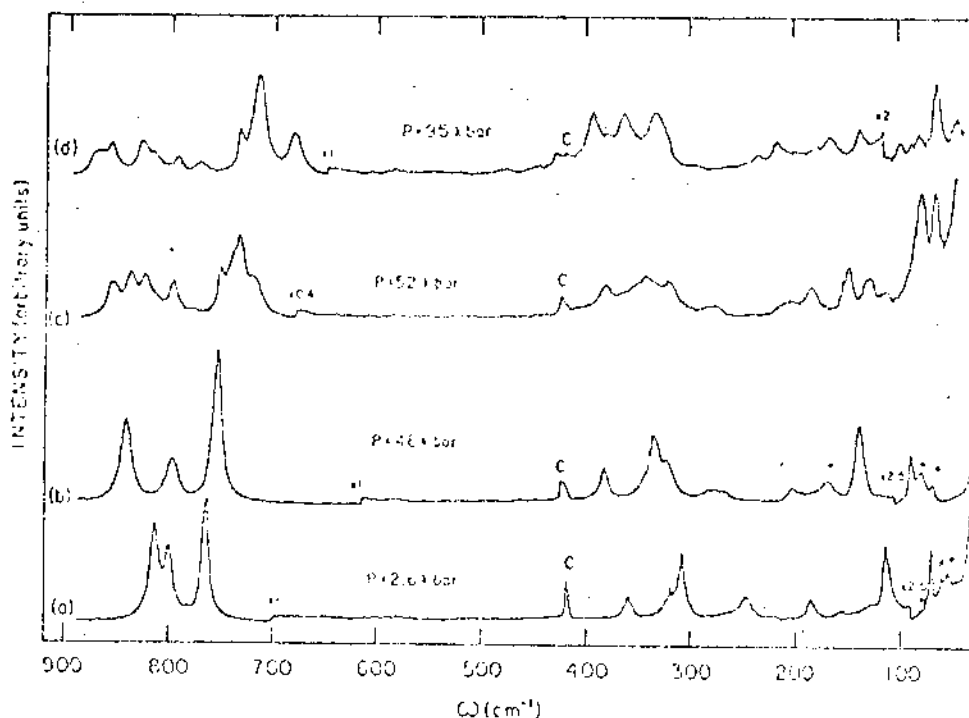


Fig. III-17 - Espectro Raman da simetria  $A_g$  versus a pressão hidrostática, para o  $\beta\text{-LiIO}_3$  (a,b) antes da transição de fase (c,d) depois da transição de fase.

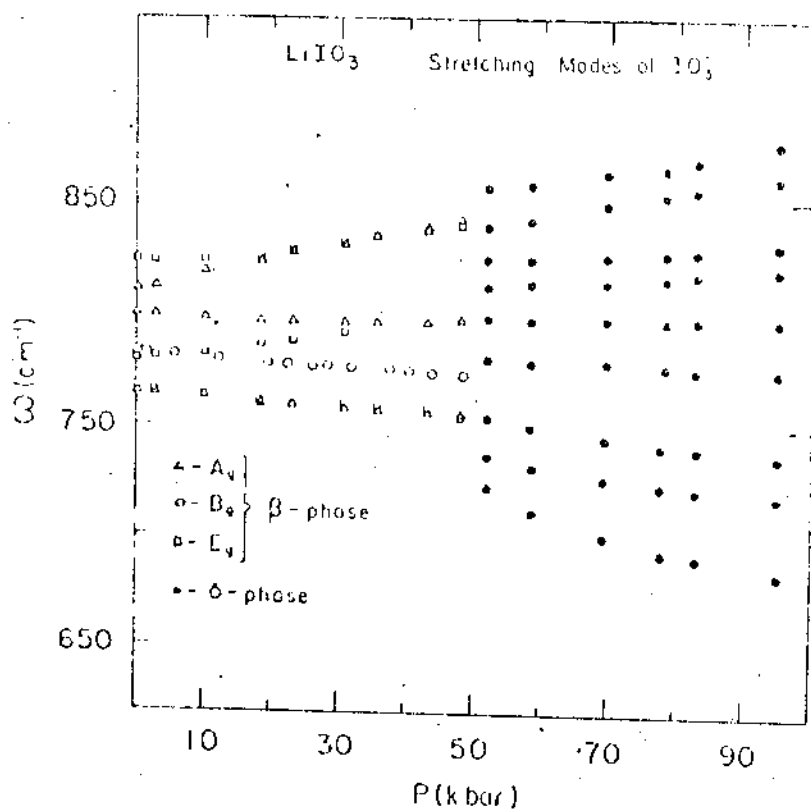
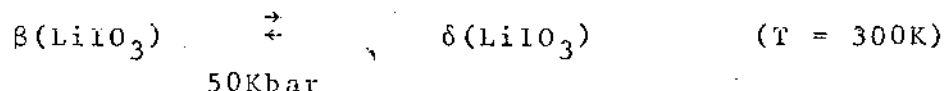


Fig. III-18 - Variação da frequência dos modos de esticamento do  $\text{IO}_3$  em função da pressão hidrostática para o  $\beta\text{-LiIO}_3$ .

xa pressão, ( $P < 50\text{Kbar}$ ) são bruscamente interrompida para um valor da pressão de cinquenta Kbar, onde novos picos aparecem. Desse ponto até valores da pressão de noventa e cinco Kbar, estes picos evoluem suavemente com o aumento da pressão. Esta discontinuidade acontece sempre que atingimos o valor de cinquenta Kbar tanto na direção das altas pressões como na direção das baixas pressões, e nenhuma histerese foi observado. Esta discontinuidade apresentada nos espectros Raman polarizado do  $\beta\text{-LiIO}_3$ , que ocorrem a uma pressão de cinquenta Kbar à temperatura constante  $T = 300\text{K}$  e reversível, são consistente com existência de uma nova fase ( $\delta\text{-LiIO}_3$ ). Esta mudança abrupta caracteriza uma transição de fase e reversível e neste caso não destrutiva que representamos pictoriamente como:



Salientamos que a nova fase ( $\delta\text{-LiIO}_3$ ) não pode ser obtida nem aquecendo ou resfriando as fase  $\alpha$  e  $\beta$  e nem comprimindo-se a primeira <sup>16,24</sup>.

Os resultados de raio-X, posteriores a nossas observações, confirmaram nossa previsão de que a fase  $\beta$  experimenta uma transição à uma pressão de 50Kbar.

A nova fase tem estrutura monoclínica e seu grupo espacial é  $P_2/n$ , (Csh) um subgrupo da simetria tetragonal, com parâmetros de rede  $a = 9.097\text{\AA}$ ,  $b = 9.088\text{\AA}$  e  $c = 6.112\text{\AA}$ , contendo oito moléculas por célula unitária, cujo volume é  $506.1\text{\AA}^3$ . Sua densidade é de  $4.70\text{g/cm}^3$ , bem maior que a fase  $\alpha$  <sup>27</sup>. O eixo c inclina-se

de  $0.1^\circ$  do ângulo da estrutura tetragonal ideal que é de noventa graus.

O complexo e anômalo comportamento do  $\beta\text{-LiIO}_3$  com a variação da pressão, pode ser análogo aquele apresentado por algumas peroskivita, nos quais um forte acoplamento entre direções mutuamente perpendiculares leva a uma transição ferroelétrica reversível.

O estudo de raio-X da mudança na estrutura do  $\beta\text{-LiIO}_3$  com pressão, revela que este cristal tetragonal modifica sua estrutura acima de 50Kbar, passando a ser um cristal monoclinico com simetria  $P_2/n$ , que é um subgrupo da fase tetragonal. Esta e outras informações, mostram que a transição de fase tem os requisitos necessários para ser descrita como uma transição reversível de segunda ordem. Por outro lado, as mudanças drásticas e reversíveis nos espectros Raman polarizados nas proximidades de 50Kbar e a perda das características de polarização dos espectros Raman apontam que a transição seria de primeira ordem no mínimo, mesmo que de caracter bastante sutil. Não observamos nenhum modo "soft" na região de baixa frequência, correspondendo a região dos modos externos nos espectros Raman na vizinhança da pressão crítica. Portanto nós não podemos citar nenhuma propriedade física anômala perto da transição de fase. Para um estudo completo do mecanismo da transição é necessário estudar o comportamento dos modos dipolares ativos no infravermelho com pressão e temperatura ou espalhamento de neutrons.

Apresentamos a seguir na figura III-19 o espectro Raman da nova fase ( $\delta\text{-LiIO}_3$ ) para várias pressões dentro do intervalo estudado. De um modo geral as linhas estão fundidas em estruturas largas, não permitindo um estudo detalhado da variação



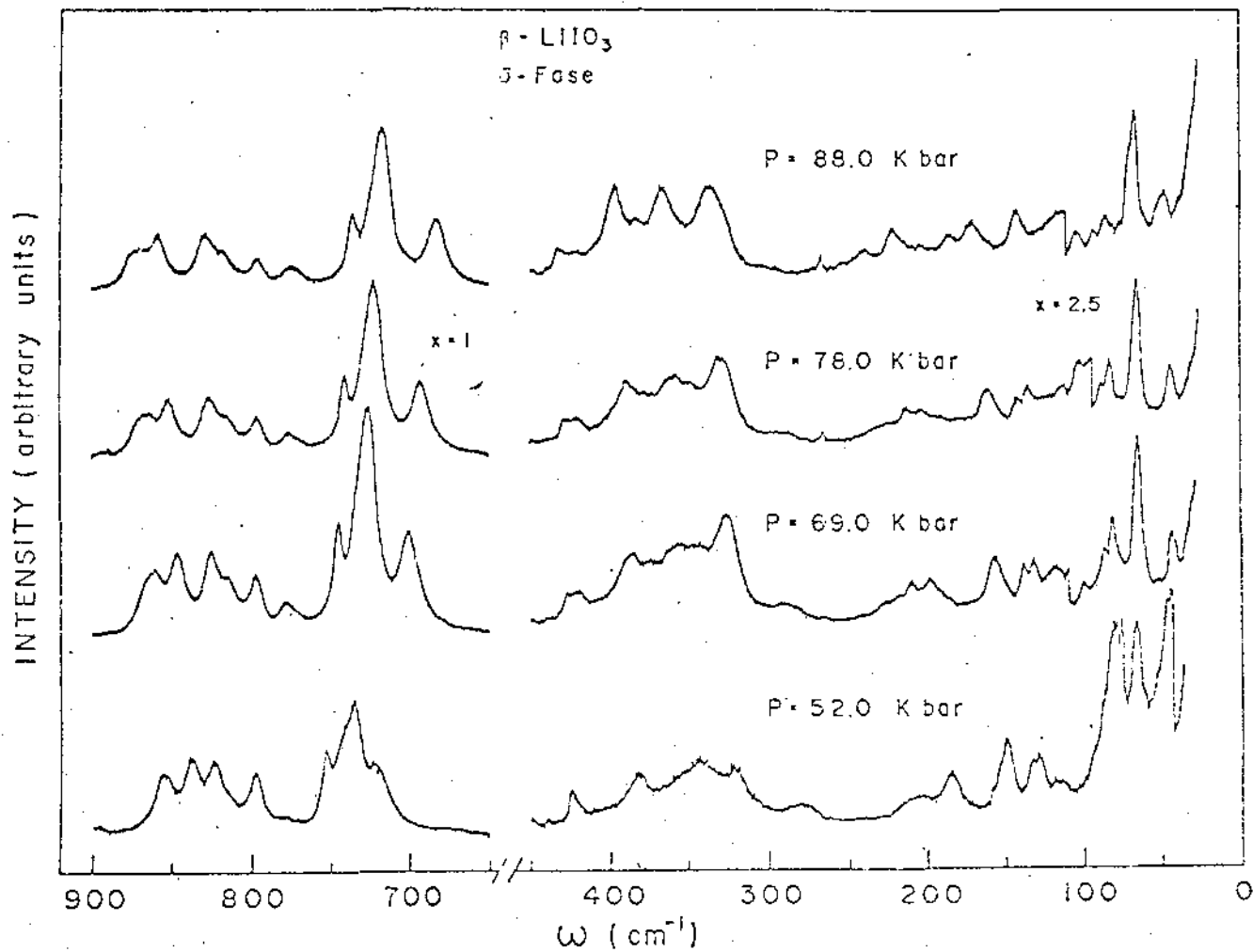


Fig. III-19 - Espectro Raman versus pressão hidrostática da nova fase  $\delta$ -LiIO<sub>3</sub>.

da frequência destes modos com a pressão. Mesmo assim o espectro Raman da nova fase mantém a característica das outras fases, ou seja temos duas regiões distintas: uma de alta frequência  $700\text{cm}^{-1} < \omega < 900\text{cm}^{-1}$  onde se encontram os modos de esticamento do íon  $\text{IO}_3$  e uma outra com frequência  $\omega < 500$  onde os modos de dobramento misturam-se com os modos externos.

Esta nova fase de estrutura monoclinica tem a simetria do grupo pontual descrita pelo grupo  $C_{2n}$  e os modos normais de vibrações estão divididos em igualmente entre ativos ao Raman e ao infravermelho. Assim dos sessenta modos ativos ao Raman temos trinta modos na representação  $A_g$  procedentes das representações  $A_g$  e  $B_g$  da fase tetragonal ( $C_{4h}$ ) e trinta modos  $B_g$  procedentes da representação  $E_g$ , cujas as funções básicas das representações são  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$  e  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$  respectivamente. Portanto temos na região de alta frequência dos espectro Raman seis modos de esticamento da representação  $A_g$  e seis modos da representação  $B_g$ , em um total de doze modos. Dos doze modos previstos nós conseguimos encontrar nove modos nesta região. Uma classificação dos modos não foi possível ser feita visto que para pressões  $P > 50\text{Kbar}$  os espectros misturam a polarização.

## 6. EFEITOS ANARMÔNICOS NO $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>

### 6.1. Introdução

Nesta seção estudaremos a dependência dos fonons óti - cos do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> com temperatura e pressão com a finalidade de de - tectarmos a influência dos efeitos anarmônicos no comportamento' deste dos fonons deste material. Portanto, é necessário entender mos como a pressão e a temperatura atua independentemente nos ma - teriais e quais seus efeitos.

A pressão atua diminuindo o espaço interatômico, impli - cando diretamente na diminuição do volume, afetando as forças in - teratômicas, que consequentemente altera as frequências e o tem - po de vida dos fonons.

Além dos efeitos provocados pela pressão, a temperatur - ra ainda causa a expansão térmica e também a mudança da amplitu - des de vibração dos átomos em torno de uma posição fixa de equi - líbrio, mudando consequentemente a população dos fonons sem al - terar o volume. Isto significa que estudando o comportamento dos fonons por espalhamento Raman dependendo da pressão e da tempera - tura, nós podemos separar os efeitos em duas partes distintas ; uma parte implícita provocada pela mudança de volume, e a outra' a explícita provocada pela mudança de população dos fonons, isto porque no caso da variação da temperatura ambos os efeitos estão presentes, enquanto que no caso da variação da pressão somente o primeiro efeito (implícito) existe.

Para determinar estas componentes implícita e explíci - ta, é necessário estudar a variação das frequências dos fonons ' através de espalhamento Raman dependendo da pressão e a temperatu -

ra constante e da temperatura à pressão constante. Usando estes resultados e a equação (II-9) ou (II-10), nós podemos separar as contribuições implícita e explícita dos fonons dependendo da temperatura. As contribuições explícita  $|\Delta\omega_T)_V|$  são devidas a processos anarmônicos de terceira e quarta ordem, são importantes para o entendimento de propriedades apresentada por alguns materiais.

## 6.2. Efeitos da Deformação nos Fonons Ativos no Espalhamento Raman do $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Com a finalidade de melhor entendermos a variação na frequência dos fonons com a pressão e também para podermos entender a equação (II-10) para o nosso caso, é necessário fazermos um estudo mais profundo, baseado numa teoria fenomenológica de efeitos piezospectroscópicos usada nos estudos de níveis eletrônicos<sup>38,39</sup>, e modos localizados<sup>40</sup>, que vem se revelando bastante útil neste sentido. Nesta teoria, conhecida como "Teoria de Potencial de Deformação", o comportamento de cada modo ativo ao Raman com a força aplicada, é caracterizado por um conjunto de constantes fenomenológicas chamadas de Constantes de Deformação. Na aproximação linear; isto é, quando os deslocamentos na frequência dos fonons são lineares com deformação, estes deslocamentos da frequência de um dado modo para uma dada força aplicada, são obtidos resolvendo-se o problema de auto-valor para o cristal na presença de um potencial de perturbação  $V$ . Esta perturbação é escrita para termos lineares da deformação como sendo:

$$V = \sum_{ij} V_{ij} \epsilon_{ij}$$

onde,  $\epsilon_{ij}$  são as componentes do tensor de deformação, e os  $V_{ij}$  são operadores, que são função do sistema coordenado não deformado. Ambos são tensores simétricos de segunda ordem.

Denotemos por  $\chi_k(\Gamma^\alpha)$  a função básica de segunda ordem da representação irredutível  $\Gamma^\alpha$  do grupo pontual  $C_{4h}$  e dada na tabela III-3, e por  $\Gamma_V$  a representação redutível gerada pelo tensor simétrico de segunda ordem  $\{V_{ij}\}$ . Omitimos, por simplicidade os índices que diferenciam os diversos fonons de uma mesma representação. O deslocamento na energia do fonon ' pertencente a representação  $\Gamma^\alpha$  é obtido, em primeira ordem, diagonalizando-se a matriz  $\langle \Psi_{k'}(\Gamma^\alpha) | V | \Psi_k(\Gamma^\alpha) \rangle$ , com  $k'$ ,  $k = 1, \dots, \ell_\alpha$ , onde  $\ell_\alpha$  é a dimensão da representação  $\Gamma^\alpha$ . O número de elementos independentes desta matriz (é o número de constantes de deformação) é igual ao número de vezes que a representação totalmente simétrica ocorrem  $|\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha| \times \Gamma_V$ , onde  $|\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha|$  é o produto direto simétrico de  $\Gamma^\alpha$  consigo mesma e  $\Gamma_V$  é a representação gerada pelo tensor  $\{V_{ij}\}$ ,  $\Gamma_V$  é obtido da tabela III-3 e dado por  $\Gamma_V = 2Ag + 2Bg + Eg$ .

A decomposição das representações redutíveis para a variação da energia de cada simetria é dado como segue:

$$| Ag \times Ag | \times \Gamma_V = \Gamma_V = 2Ag + 2Bg + Eg$$

$$| Bg \times Bg | \times \Gamma_V = \Gamma_V = 2Ag + 2Bg + Eg$$

$$| Eg \times Eg | \times \Gamma_V = 2Bg \times \Gamma_V = 4Ag + 4Bg + 2Eg.$$

Isto implica que as variações das energias de cada fonon da simetria  $A_g$  e  $B_g$  sob deformação externa pode ser escrita com duas constantes de deformação, e são necessárias quatro constantes para descrever estas variações de energia para cada fonon da simetria  $E_g$ .

A perturbação  $V = \sum V_{ij} \epsilon_{ij}$ , pode ser reescrita em termos do produto escalar das representações irredutíveis do grupo pontual do cristal não deformado como:

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} (V_{xx} + V_{yy}) (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + V_{zz} \epsilon_{zz} + \\
 & + \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) + 2V_{xx} \epsilon_{xy} + \\
 & + 2V_{zx} \epsilon_{zx} + 2V_{zy} \epsilon_{zy}
 \end{aligned} \tag{III-23}$$

onde os primeiros dois termos tem simetria da representação irredutível  $A_g$ , os dois intermediários tem simetria  $B_g$  e os dois últimos simetria  $E_g$ . Usando-se a equação (III-23) para  $V$ , o teorema da ortogonalidade<sup>42</sup> e as funções de base da tabela III-3 obteremos que a variação na energia dos fonons da simetria  $A_g$  e  $B_g$  será dada por:

$$\Delta\omega_{A_g, B_g} = a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b \epsilon_{zz} \tag{III-24}$$

com

$$a = \frac{1}{2} \langle \Psi_k(\Gamma^\alpha) | V_{xx} + V_{yy} | \Psi_k(\Gamma^\alpha) \rangle$$

e

(III-25)

$$b = \langle \Psi_k(\Gamma^\alpha) | V_{zz} | \Psi_k(\Gamma^\alpha) \rangle$$

onde a e b são as constantes de deformação. Vale mencionar que estas constantes são diferentes para cada fonon de cada representação.

Para os modos degenerados de simetria Eg, podemos decompor os produtos  $\chi_k^*(\Gamma^\alpha) \Psi_k(\Gamma^\alpha)$  em funções de base do grupo  $C_{4h}$ . Isto é facilmente acompanhado usando a tabela de caracteres mostrada na tabela III-3, e notando que cada representação Eg é composta de duas representações unidimensionais degeneradas em energia. O resultado deste procedimento está mostrado na tabela III-11:

T A B E L A III-11

	$\Psi_1(Eg)$	$\Psi_2(Eg)$
$\Psi_1^*(Eg)$	$\Psi_0(Ag)$	$\Psi_0(Bg)$
$\Psi_2^*(Eg)$	$\Psi_0(Bg)$	$\Psi_0(Ag)$

O deslocamento da energia dos modos da simetria Eg será encontrada através da diagonalização da matriz, por elementos que tem a mesma simetria formada que funções resultantes da decomposição dos produtos das representações unidimensionais da simetria

Eg. Assim o determinante da equação secular da variação da energia dos fonons tipo Eg pode ser escrita com quatro constantes de deformação como se segue:

$$\begin{vmatrix} a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} - \Delta\omega_{Eg} & c(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) + d\epsilon_{xy} \\ c(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) + d\epsilon_{xy} & a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} - \Delta\omega_{Eg} \end{vmatrix} = 0$$

(III-26)

Resolvendo-se esta equação, encontramos as mudanças na frequência dos fonons da simetria Eg e escritas como:

$$\Delta\omega_{Eg} = \Delta\omega_H + \frac{1}{2} \delta\omega \quad (\text{III-27})$$

com

$$\Delta\omega_H = a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz}$$

e

(III-28)

$$\delta\omega = 2c(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) + 2d\epsilon_{xy}$$

onde  $\Delta\omega_H$  representa a variação da frequência dos fonons com pressão hidrostática e  $\delta\omega$  representa a separação em frequência das duas componentes da simetria Eg (que pode ser somente obtida com



pressão uniaxial). Convém ressaltar que as constantes  $a$  e  $b$  usados na descrição das variações  $\Delta\omega_{Ag}$  e  $\Delta\omega_{Bg}$  não são as mesmas que usados em  $\Delta\omega_H$ , e que as constantes de deformação são tratados como parâmetros ajustáveis sendo determinados das experiências.

A análise acima foi expressa em termos das componentes  $\epsilon_{ij}$  do tensor de deformação. Seria mais conveniente que as equações que descrevem a variação e a separação da frequência dos fonons de cada simetria, fosse reescritas em termos das componentes  $\sigma_{ij}$  do tensor de tensão. Isto pode ser feito usando-se a equação  $\epsilon = S\sigma$ , onde  $S$  é um tensor de quarta ordem conhecido por tensor das constantes elásticas (compliance), e  $\sigma$  representa o tensor de tensão que é de segunda ordem e simétrico. Para o grupo pontual  $C_{4h}$  esta equação pode ser escrita em forma detalhada como segue:

$$\begin{array}{c|c|c|c}
 \begin{array}{l} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{xz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{array} & = & \begin{array}{ccccccc} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & S_{16} \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & -S_{16} \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ S_{16} & -S_{16} & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{array} & \begin{array}{l} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{array}
 \end{array}$$

(III-29)

onde os  $S_{ij}$  são as constantes elásticas para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

As equações das variações e separações da energia dos vários fonons de cada representação em função das componentes  $\sigma_{ij}$  do tensor de tensão são escritas da forma seguinte:

$$\Delta\omega_{A_g, B_g} = a'(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + b' \sigma_{zz}$$

e

(III-30)

$$\Delta\omega_{E_g} = \Delta\omega_H + \frac{1}{2} \delta\omega$$

onde

$$\Delta\omega_H = a'(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + b' \sigma_{zz} \quad (\text{III-31-a})$$

e

$$\delta\omega = 2c'(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) + 2d' \sigma_{xy} \quad (\text{III-31-b})$$

com

$$a' = a(S_{11} + S_{12}) + bS_{13}$$

$$b' = 2aS_{13} + bS_{33}$$

$$c' = c(S_{11} - S_{12}) + \frac{1}{2} dS_{16}$$

$$d' = 2cS_{16} + \frac{1}{2} dS_{66}$$

(III-32)

O parâmetro de Grüneissen de cada modo é dado por:

$$\gamma_j = - \left( \frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{1}{K_v \omega_{oj}} \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III-33})$$

onde

$$K_v = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{B}$$

e B o módulo de Bulk. A variação  $\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T$  pode ser escrita em termos das constantes a' e b' usando-se a equação de pressão hidrostática  $\sigma_{ij} = P\delta_{ij}$  e a equação (III-31-a). Então teremos que

$$\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T = 2a' + b' \quad (\text{para todos os modos}) \quad (\text{III-34})$$

e assim

$$\gamma_j = \frac{B}{\omega_{oj}} (2a' + b') \quad (\text{III-35})$$

### 6.3. Separação das Contribuições Implícita e Explícita nas Variações das Frequências dos Modos com a Temperatura.

No Capítulo II seção 1.1. apresentamos uma breve discussão sobre os efeitos provocados pela pressão e temperatura nos materiais, como também a separação destes efeitos nas contribuições implícitas e explícitas. A seguir detalhamos nossa discussão teórica, a cerca da validade das equações apresentadas naquela seção. Para tanto reescrevemos as equações (II-10) e (II-9):

$$\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P = - \frac{\beta}{K} \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III-36})$$

$$= -\beta \gamma_j \omega_j + \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III-37})$$

onde, como já foi mencionado anteriormente  $\beta$  é coeficiente de expansão volumétrica e  $K$  é a compressibilidade volumétrica isotérmica definidos respectivamente por

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad \text{e} \quad K = - \left( \frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III-38})$$

Neste tratamento descrevemos as frequências de cada modo como função do volume  $V$  e da temperatura  $T$ , isto é  $\omega_j = \omega_j(V, T)$ . Relembramos que o primeiro termo do lado direito da equação (III-36) ou (III-37) é a contribuição implícita e o segundo termo é a contribuição explícita. Além do mais, esta equação é válida na forma diferencial para um dado valor da temperatura, conhecendo-se os valores dos parâmetros  $\beta$ ,  $\gamma_j$  e  $\omega_j$ . Para integrarmos esta equação é preciso conhecermos as dependências destes parâmetros com a temperatura. Um resultado simples é obtido quando os parâmetros  $\beta$  e  $\gamma_j$  são considerados independentes da temperatura; ou quando suas variações são pequenas, no intervalo de temperatura considerado, podendo ser substituído por valores médios (tomados como constantes). No caso do coeficiente de expansão térmica, esta aproximação não é válida para baixas temperaturas, visto que,  $\beta$  tende a zero quando  $T$  tende a zero, mais é satisfatória para muitos materiais para  $T > 200\text{K}$ . Para o caso dos  $\gamma_j$  estes pa

râmetros variam muito pouco com a temperatura, sendo praticamente constante para o  $\alpha\text{-LiIO}_3$ <sup>36</sup>. Tomaremos para  $\beta\text{-LiIO}_3$   $\gamma_j$  como constante com a temperatura e tendo como seus valores no intervalo de temperatura considerado por nós, como sendo os valores medidos por nós a temperatura ambiente<sup>22</sup>. A equação (III-36) é estritamente válida para cristais com simetria cúbica ou isotrópicas. Um tratamento adequado para cristais de simetria mais baixa do que a cúbica ou não isotrópica foi desenvolvida por Peercy e Samara<sup>34</sup> e posteriormente com maiores detalhes por Peercy, Fritz e Samara<sup>35</sup> para o rutilo. Tratamento semelhante foi utilizado por Cerdeira et al<sup>36</sup> para o caso do  $\alpha\text{-LiIO}_3$ . No caso do  $\beta\text{-LiIO}_3$  que é tetragonal com grupo espacial  $P_{42}/n$ , a equação (III-36) aparecerá modificada já que  $\omega$  é também uma função da razão entre os parâmetros da rede cristalina, isto é  $\omega = \omega(a, c, T)$ . Aplicando a regra da cadeia para a diferenciação, obtemos para cristais de simetria tetragonal o seguinte:

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = 2 \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial \ell_{na}}\right)_{c,T} \left(\frac{\partial \ell_{na}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial \ell_{nc}}\right)_{a,T} \left(\frac{\partial \ell_{nc}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V \quad (\text{III-39})$$

Por outro lado sabemos que:

$$\beta = 2\beta_a + \beta_o = 2 \left(\frac{\partial \ell_{na}}{\partial T}\right)_{c,P} + \left(\frac{\partial \ell_{nc}}{\partial T}\right)_{a,P} \quad (\text{III-40-a})$$

$$K = 2K_a + K_c = - 2 \left( \frac{\partial \ell n a}{\partial P} \right)_{c,T} - \left( \frac{\partial \ell n c}{\partial P} \right)_{a,T} \quad (\text{III-40-b})$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T &= 2 \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ell n a} \right)_{c,T} \left( \frac{\partial \ell n a}{\partial P} \right)_{c,T} + \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ell n c} \right)_{a,T} \left( \frac{\partial \ell n c}{\partial P} \right)_T \\ &= -2K_a \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ell n a} \right)_{c,T} - K_c \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ell n c} \right)_{a,T} \end{aligned} \quad (\text{III-40-c})$$

E substituindo os valores de  $\beta_a$  e  $\beta_c$  na equação (III-39) temos:

$$\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P = 2\beta_a \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ell n a} \right)_{c,T} + \beta_c \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ell n c} \right)_{a,T} + \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III-41})$$

Comparando esta equação com a equação III-36 e introduzindo uma constante  $\alpha$ , nós podemos escrever:

$$\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P = - \frac{\beta}{K} \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V + \alpha \quad (\text{III-42})$$

e comparando as equações (III-36) e (III-39) e fazendo uso das equações (III-40) b e c temos que:

$$\alpha = - \frac{\beta}{K} \left[ 2K_a \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ln a} \right)_{c,T} + K_c \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ln c} \right)_{a,T} \right] +$$

$$2\beta_a \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ln a} \right)_{c,T} + \beta_c \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ln c} \right)_{a,T} \quad (\text{III-43})$$

e fatorando a equação acima temos:

$$\alpha = \frac{2}{K} (\beta_a K_c - \beta_c K_a) \left[ \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ln a} \right)_{c,T} - \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ln c} \right)_{a,T} \right]$$

(III-44)

Com as considerações das deformações em direções especiais é fácil mostrar que as constantes de deformação  $a$  e  $b$  são respectivamente:

$$a = \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ln a} \right)_{c,T} \quad e \quad b = \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial \ln c} \right)_{a,T}$$

e assim nós podemos escrever as equações (III-41), (III-44) em termos das constantes de deformação como:

$$\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P = 2\beta_a a + \beta_c b + \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III-45})$$

$$\alpha = \frac{2}{K} (\beta_a k_c - \beta_c k_a) (a - b) \quad (\text{III-46})$$

Tais constantes são extraídas de experiências de espalhamento Raman dependente da pressão uniaxial, para cada modo de cada simetria. Embora não tenhamos realizado este experimento os valores de  $\alpha$  para maioria dos materiais é bastante pequeno quando comparado com os valores  $\beta_j \gamma_j$  da equação para sistemas de simetria cúbica ou isotrópica, ou seja:

$$2\beta_a a + \beta_c b \approx \beta_j \gamma_j$$

e mostrado ser verdade no caso do  $\alpha\text{-LiIO}_3$ <sup>30</sup>. Então baseado no caso do  $\alpha\text{-LiIO}_3$  suponuo ser verdadeira a aproximação isotrópica:

$$|\alpha| \ll \beta_j \gamma_j \quad (\text{III-47})$$

para o caso do  $\beta\text{-LiIO}_3$ , assim podemos fazer uso da equação:

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = -\frac{\beta}{K} \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V \quad (\text{III-48})$$

para o caso do  $\beta\text{-LiIO}_3$  que é tetragonal. Isto mostra que as medidas de pressão uniaxial são praticamente iguais às de pressão hidrostática, e para todos os fins práticos considerar



$\omega_j = \omega_j(a, c, T)$  é o mesmo que considerar  $\omega_j = \omega_j(V, T)$ .

Para emprendermos a análise dos dados experimentais de vemos escrever a equação (III-36) em termos de diferenças finitas da forma da equação (II-11). Para tanto temos que integrar a equação (III-36) no intervalo de temperatura considerado no nosso caso, ou seja:

$$\int_{T_0}^T \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P dT = - \int_{T_0}^T \frac{\beta}{K} \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T dT + \int_{T_0}^T \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V dT$$

(III-48)

Como nos referimos anteriormente  $\beta$  é praticamente constante para temperaturas maior que um certo valor de temperatura  $T_0$ , para o qual abaixo deste  $\beta$  vai diminuindo e tende a zero quando  $T$  tende a zero. Nós escolhemos arbitrariamente  $T_0 = 50K$  e assim escrevemos que:

$$\beta = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 < T < T_0 \\ 6.77 \times 10^{-5} K^{-1} & T > T_0 \end{cases}$$

Comportamento semelhante foi adotado por **Cerdeira et al**<sup>36</sup> e por **Peercy et al**<sup>42</sup> ( $SnO_2$ ).

Supondo que  $\left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T$  e  $K = 3.33 \times 10^{-3} \text{ Kbar}^{-1}$  ( $T = 300^\circ K$ ) sejam independentes da temperatura podemos integrar a equação (III-36) e assim teremos :

$$(\omega_{j,T} - \omega_{j,T_0})_P = -\frac{\beta}{K} \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T (T - T_0) + (\omega_{j,T} - \omega_{j,T_0})_V$$

(III-50)

Definiremos como:

$$(\Delta\omega_T)_P = (\omega_{j,T} - \omega_{j,T_0})_P$$

(III-51)

$$(\Delta\omega_T)_V = (\omega_{j,T} - \omega_{j,T_0})_V$$

$$(\Delta\omega_P)_T = \frac{\beta}{K} \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T (T - T_0) = \beta \gamma_j \omega_j (T - T_0)$$

e assim podemos escrever a equação em termos das diferenças finitas na forma do capítulo II (equação (II-11)) como sendo:

$$(\Delta\omega_T)_P = -(\Delta\omega_P)_T + (\Delta\omega_T)_V$$

(III-52)

As quantidades  $(\Delta\omega_T)_P$  e  $(\Delta\omega_P)_T$  são obtidas da análise dos resultados dos experimentos de espalhamento Raman com variação de temperatura e pressão respectivamente. Então as quantidades  $(\Delta\omega_T)_V$  que representam as contribuições explícitas das variações das frequências dos fonons com a temperatura podem ser calculadas diretamente da equação acima.

Pará determinar  $(\Delta\omega_T)_P$  em nossas experiências nós variamos a temperatura no intervalo de 10°K a 650°K a pressão de

uma atmosfera, e para  $(\Delta\omega_P)_T$  nós variarmos a pressão desde 1bar a 95Kbar a temperatura constante de 300°K. As variações da frequência de cada fonon foram  $(\frac{\partial\omega}{\partial P})_T$ , foram extraídos do ajuste de mínimos quadrados com polinômios de até segunda ordem. Os valores destes coeficientes foram mostrados na tabela III-9 e foram usados nos cálculos das quantidades  $(\Delta\omega_P)_T$ . Os valores das quantidades  $(\Delta\omega_T)_P$ ,  $(\Delta\omega_P)_T$  e  $(\Delta\omega_T)_V$  são mostrados na tabela III-12 e na figura III-20 as contribuições implícita  $(\Delta\omega_P)_T$  (linha sólida) e as explícitas  $(\Delta\omega_T)_V$  (Triângulos, círculos e quadrados) da mudança das frequências dos fonons das simetrias Ag, Bg e Eg com a temperatura. As curvas sólidas de  $(\Delta\omega_P)_T$  vão a zero com tangente zero quando T tende a zero, devido a função  $\beta(T) = (\frac{\partial \ln V}{\partial T})_P$  ir a zero quando T tende a zero por razões termodinâmicas. Como já nos referimos escolhemos arbitrariamente T = 50K como sendo a temperatura em que  $\beta(T = 50) \rightarrow 0$  e consequentemente  $(\Delta\omega_P)_T = 50K \rightarrow 0^{36,42}$ . Portanto é evidente que a parte dos gráficos no intervalo de  $0 < T < 50^\circ K$  está a margem de qualquer discussão.

Quanto maior for o desvio dos pontos (triângulos, círculos e quadrados) da linha de base (linha sólida fraca), maior será a contribuição das forças anarmônicas de terceira e quarta ordem. Assim modos que apresentam um grande desvio da linha de base, o papel desempenhado pelas forças anarmônicas é muito importante. Desta maneira podemos observar que os modos de frequência  $249.1\text{cm}^{-1}$  (Ag) e  $460\text{cm}^{-1}$  (Bg) são modos bastante anarmônicos. Visto que as quantidades  $(\Delta\omega_T)_V$  são relacionados com as contribuições anarmônicas de terceira e quarta ordem no potencial iônico. Isto foi estudado teoricamente por Maradudin e Feien<sup>43</sup> e

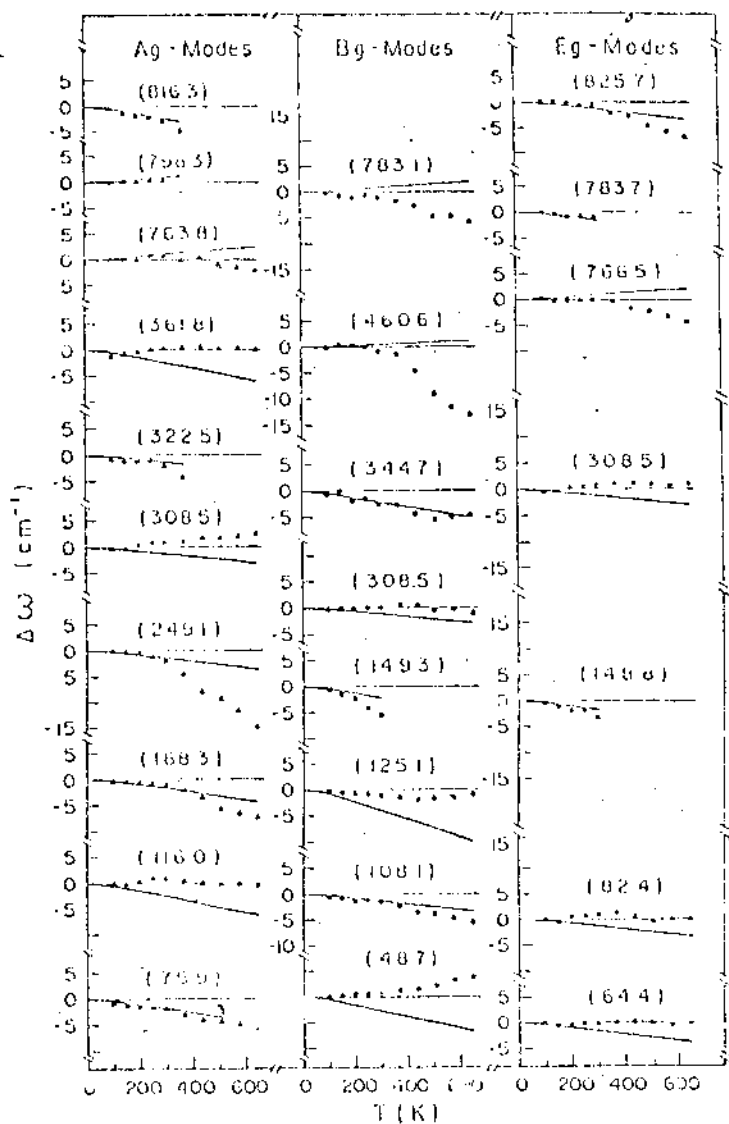


Fig. III-20 - Mudanças nas frequências com a temperatura dos modos estudados do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, separando a contribuição anarmônica devida a expansão térmica,  $(\Delta\omega_T)_V$ . —  $-(\Delta\omega_P)_T$   
 ooooo  $(\Delta\omega_T)_V$

TABELA III-12

- Os valores de  $(\Delta\omega_T)_P$ ,  $(\Delta\omega_P)_T$  e  $(\Delta\omega_T)_V$  em função da temperatura calculadas à partir da equação (II-51).

T (°K)	50	100	150	200	250	300	370	440	510	580	650	Modo	$\omega_0$ (10K) ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-1.20	-2.10	-2.60	-3.00	-3.80	-5.50	-7.00	-7.90	-8.80	-10.30	A <sub>g</sub>	75.9
$(\Delta\omega_P)_T$	0	-0.39	-0.78	-1.17	-1.56	-1.95	-2.50	-3.04	-3.59	-4.14	-4.68		
$(\Delta\omega_T)_V$	0	-0.81	-1.22	-1.43	-1.44	-1.85	-3.00	-3.96	-4.31	-4.66	-5.62		
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-0.70	-1.10	-1.20	-1.20	-1.80	-2.80	-4.20	-4.90	-5.80	-7.00	A <sub>g</sub>	116.0
$(\Delta\omega_P)_T$	0	-0.52	-1.04	-1.56	-2.08	-2.60	-3.33	-4.06	-4.79	-5.51	-6.24		
$(\Delta\omega_T)_V$	0	-0.18	-0.06	+0.36	+0.88	+0.80	+0.53	-0.14	-0.11	-0.29	-0.74		
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-0.80	-1.70	-1.60	-2.00	-3.00	-4.40	-6.50	-9.20	-11.70	-14.90	A <sub>g</sub>	133.3
$(\Delta\omega_P)_T$	0	-0.36	-0.73	-1.10	-1.47	-1.84	-2.35	-2.86	-3.37	-3.89	-4.41		
$(\Delta\omega_T)_V$	0	-0.44	-0.66	-0.50	-0.53	-1.16	-2.03	-3.64	-5.92	-6.81	-7.49		
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-0.60	-0.80	-1.50	-2.30	-3.50	-6.50	-10.40	-12.20	-14.90	-18.50	A <sub>g</sub>	249.1
$(\Delta\omega_P)_T$	0	-0.30	-0.60	-0.90	-1.19	-1.49	-1.91	-2.33	-2.74	-3.16	-3.58		
$(\Delta\omega_T)_V$	0	-0.30	-0.20	-0.60	-1.11	-2.01	-4.59	-8.07	-9.46	-11.74	-14.92		
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-0.80	-1.00	-0.50	-0.20	-0.40	-0.80	-0.50	-0.80	-1.10	-0.80	A <sub>g</sub>	308.5
$(\Delta\omega_P)_T$	0	-0.26	-0.54	-0.80	-1.07	-1.34	-1.71	-2.09	-2.46	-2.84	-3.21		
$(\Delta\omega_T)_V$	0	-0.54	-0.46	+0.30	+0.87	+0.94	+0.91	+1.59	+1.66	+1.74	+2.41		
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-1.30	-1.70	-2.10	-2.30	-3.50	-6.10					A <sub>g</sub>	332.5
$(\Delta\omega_P)_T$	0	-0.28	-0.55	-0.83	-1.10	-1.38	-1.76						
$(\Delta\omega_T)_V$	0	-1.02	-1.15	-1.27	-1.20	-2.12	-4.34						

TABELA III-12- (continuação)

T (°K)	50	100	150	200	250	300	370	440	510	580	650	Modo	$\omega_o$ (10K) (cm <sup>-1</sup> )
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-1.60	-1.80	-1.80	-1.90	-2.20	-2.70	-3.50	-4.10	-5.10	-6.00	Ag	361.8
$(\Delta\omega_T)_T$	0	-0.50	-1.00	-1.51	-2.02	-2.52	-3.23	-3.94	-4.65	-5.35	-6.06		
$(\Delta\omega_T)_V$	0	-1.10	-0.80	-0.29	+0.12	+0.32	+0.53	+0.44	+0.55	+0.25	+0.06		
$(\Delta\omega_T)_P$	0	+0.20	+0.40	+0.60	+1.40	+1.60	+0.90	+1.80	+0.40	0.00	0.00	Ag	763.3
$(\Delta\omega_T)_T$	0	+0.17	+0.34	+0.51	+0.67	+0.84	+1.08	+1.31	+1.55	+1.78	+2.20		
$(\Delta\omega_T)_V$	0	+0.03	+0.06	+0.09	+0.73	+0.76	-0.18	+0.49	-1.15	-1.78	-2.20		
$(\Delta\omega_T)_P$	0	+0.30	+0.30	+0.40	+1.10	+1.00	-0.30					Ag	798.3
$(\Delta\omega_T)_T$	0	+0.18	+0.37	+0.55	+0.73	+0.92	+1.18						
$(\Delta\omega_T)_V$	0	+0.12	-0.07	-0.15	+0.37	+0.08	-1.48						
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-1.20	-2.50	-3.70	-4.30	-5.50	-8.10					Ag	816.3
$(\Delta\omega_T)_T$	0	-0.48	-0.98	-1.47	-1.96	-2.45	-3.13						
$(\Delta\omega_T)_V$	0	-0.72	-1.52	-2.23	-2.34	-3.05	-4.97						
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-0.40	-0.80	-1.00	-1.30	-1.80	-2.20	-2.70	-2.70	-2.40	-2.70	Bg	48.7
$(\Delta\omega_T)_T$	0	-0.54	-1.09	-1.63	-2.17	-2.72	-3.4	-4.24	-5.00	-5.76	-6.52		
$(\Delta\omega_T)_V$	0	+0.14	+0.29	+0.63	+0.87	+0.92	+1.28	+1.54	+2.30	+3.36	+3.82		
$(\Delta\omega_T)_P$	0	-0.70	-1.20	-2.10	-2.30	-2.80	-4.00	-5.70	-6.30	-7.50	-8.70	Bg	108.1
$(\Delta\omega_T)_T$	0	-0.28	-0.55	-0.83	-1.10	-1.38	-1.76	-2.15	-2.53	-2.92	-3.30		
$(\Delta\omega_T)_V$	0	-0.42	0.65	1.27	-1.20	-1.42	-2.24	-3.55	-3.77	-4.58	-5.40		

TABELA III-12 -- (Continuação)

T (°K)	50	100	150	200	250	300	370	440	510	580	650	Modo	$\omega_0$ (10K) (cm <sup>-1</sup> )
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-1.00	-2.20	-3.20	-4.00	-5.10	-6.50	-8.00	-9.20	-9.80	-10.40	Bg	125.1
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.80	-1.59	-2.39	-3.18	-3.98	-5.09	-6.21	-7.32	-8.43	-9.55		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	-0.20	-0.61	-0.81	0.82	-1.12	-1.41	-1.79	-1.68	-1.37	-0.85		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-1.00	-2.30	-3.40	-5.80	-7.80						Bg	149.3
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.42	-0.84	-1.26	-1.68	-2.10							
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	-0.58	-1.46	-2.14	-4.12	-5.70							
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-0.40	-0.30	-0.90	-0.70	-0.90	-0.70	-1.30	-2.50	-2.50	-3.70	Bg	308.5
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.23	-0.46	-0.69	-0.92	-1.15	-1.47	-1.79	-2.11	-2.43	-2.75		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	-0.17	+0.16	-0.21	+0.22	+0.25	+0.77	+0.49	-0.39	-0.07	-0.95		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-1.10	-0.80	-3.10	-3.20	-4.80	-5.20	-7.60	-9.10	-9.10	-9.40	Bg	344.7
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.41	-0.81	-1.22	-1.62	-2.03	-2.59	-3.16	-3.73	-4.30	-4.87		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	-0.69	+0.01	-1.88	-1.58	-2.77	-2.61	-4.44	-5.37	-4.80	-4.53		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-0.20	+0.40	+0.20	-0.20	-1.20	-1.80	-5.20	-10.00	-12.40	-14.20	Bg	460.6
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.08	-0.17	-0.25	-0.34	-0.42	-0.54	-0.66	-0.77	-0.89	-1.01		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	-0.12	+0.57	+0.45	+0.14	-0.78	-1.26	-4.54	-9.23	-11.51	-131.9		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	+0.20	-0.40	-0.50	0.00	-0.20	-0.70	-1.60	-3.40	-3.10	-4.00	Bg	783.1
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	+0.15	+0.31	+0.46	+0.61	+0.77	+0.98	+1.19	+1.41	+1.62	+1.84		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	+0.05	-0.71	-0.96	-0.61	-0.97	-1.68	-2.79	-4.81	-4.72	-5.84		

TABELA III-12 - (Continuação)

T (°K)	50	100	150	200	250	300	370	440	510	580	650	Modo	$\omega_o$ (10K) (cm <sup>-1</sup> )
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-0.50	-1.10	-1.30	-1.40	-1.60	-1.70	-2.30	-2.90	-3.50	-3.50	Eg	64.4
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.31	-0.61	-0.92	-1.22	-1.53	-1.96	-2.39	-2.82	-3.24	-3.67		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	-0.19	-0.49	-0.38	-0.18	-0.07	+0.26	+0.09	-0.08	-0.26	+0.17		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-0.20	-0.10	-0.00	-0.20	-0.30	-0.20	-1.40	-2.50	-2.60	-2.90	Eg	82.4
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.27	-0.54	-0.80	-1.07	-1.34	-1.71	-2.08	-2.46	-2.84	-3.21		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	+0.07	-0.46	+0.80	+0.87	+1.04	+1.51	+0.68	-0.04	+0.24	+0.31		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-0.80	-1.80	-3.00	-3.30	-5.20						Eg	148.8
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.37	-0.75	-1.12	-1.50	-1.87							
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.43	-1.05	-1.88	-1.80	-3.33							
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-0.70	-0.90	-0.30	-0.30	-0.50	-0.60	-1.00	-1.30	-1.90	-1.90	Eg	308.5
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.24	-0.49	-0.73	-0.98	-1.22	-1.57	-1.91	-2.25	-2.59	-2.94		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	-0.46	-0.51	+0.43	+0.68	+0.72	+0.97	+0.91	+0.95	+0.69	+1.04		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	+0.40	+0.10	+0.20	+0.60	+0.80	+0.80	-0.50	-0.80	-1.70	-2.30	Eg	766.5
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	+0.17	+0.34	+0.50	+0.67	+0.84	+1.08	+1.31	+1.55	+1.78	+2.02		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	+0.23	-0.24	-0.30	-0.07	-0.04	-0.28	-1.81	-2.35	-3.48	-4.32		
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>P</sub>	0	-0.10	-0.90	-1.90	-1.90	-2.30							783.7
( $\Delta\omega_P$ ) <sub>T</sub>	0	-0.30	-0.60	-0.90	-1.19	-1.49							
( $\Delta\omega_T$ ) <sub>V</sub>	0	+0.20	-0.30	-1.00	-0.71	-0.81							



TABELA III-12 - (Continuação)

T(°K)	50	100	150	200	250	300	370	440	510	580	650	modo	$\omega_c$ (10K) ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(\Delta\omega_T)_P$	0	+0.40	-0.10	-0.90	-1.60	-2.00	-3.80	-4.90	-7.40	-8.90	-10.40		
$(\Delta\omega_T)_T$	0	-0.28	-0.55	-0.83	-1.10	-1.38	-1.75	-2.15	-2.53	-2.92	-3.30	Eg	825.7
$(\Delta\omega_T)_V$	0	+0.68	+0.45	-0.07	-0.50	-0.62	-2.04	-2.75	-4.87	-5.98	-7.10		

<sup>44</sup> Cowley . As equações obtidas são muito complexas, e em geral, somente é possível uma discussão qualitativa das contribuições destes termos anarmônicos.

Como descrito no capítulo II equação (II-15) que agora voltamos a escrever.

$$(\Delta\omega_T)_V = \Delta_3 + \Delta_4 \quad (\text{III-53})$$

Assim, as dependências dos espectros Raman com a pressão e com a temperatura fornecem uma medida direta destas contribuições anarmônicas cúbicas ( $\Delta_3$ ) e quarticas ( $\Delta_4$ ). Seria interessante separá-las. Isto é raramente possível. Informações adicionais sobre as anarmonicidades são obtidas através do estudo da largura de linha  $\Gamma$  como função da temperatura. Esta informação, entretanto não podem ser usada para estimar o termo  $\Delta_3$ , desde que os processos que contribuem para  $\Gamma$  são aqueles que conservam a energia, enquanto que, aqueles que contribuem para  $\Delta_3$  envolvem também aqueles processos que não conservam a energia <sup>44</sup>. Uma única maneira de inferir  $\Delta_3$  de  $\Gamma$  (ou vice-versa), seria pelo conhecimento de  $\Gamma$  para os valores de  $\Omega$ . Neste caso,  $\Delta_3(\Gamma)$  pode ser obtido de uma transformada do tipo Kramers-Kronig de  $\Gamma(\Delta_3)$ . Tal conhecimento pode ser somente derivado de um modelo de dinâmica de rede (que inclua termos anarmônicos) para o cristal em estudo. Apesar destas limitações, os valores experimentais de  $(\Delta\omega_T)_V = \Delta_3 + \Delta_4$  e de  $\Gamma$  nos fornecem informações qualitativas sobre as anarmonicidades em cada modo. Estes valores podem também servir para descobrirmos fortes efeitos anarmônicos em alguns modos normais, que poderiam não aparecerem em estudos isolados de  $\omega_j$  e  $\Gamma_j$  em função da temperatura.

ra ou pressão. Estas anarmonicidades também contribuem para o aumento da largura de linha  $\Gamma$  com o aumento da temperatura e mostrados anteriormente na figura III-9. Como já discutimos anteriormente, para a maioria dos modos as larguras de linha aumentam linearmente com a temperatura. Entretanto podemos observar que os modos de  $249.1\text{cm}^{-1}$  Ag e  $460.6\text{cm}^{-1}$  Bg alargam-se anormalmente. Comparando as figuras III-20 e III-9 observamos que as interações anarmônicas destes modos é bem maior que de qualquer outro modo estudado. Estas anarmonicidades não se fazem presentes no comportamento de  $\omega \times T$  (figura III-8) por causa do cancelamento entre as contribuições implícita e explícita.

As tendências mostradas na figura III-20 podem ser analisadas quantitativamente comparando as contribuições implícitas e explícitas na forma diferencial da equação III-37:

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = -\beta \gamma_j \omega_j + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V \quad (\text{III-54})$$

O termo do lado esquerdo desta equação é calculado a partir de um ajuste de mínimos quadrados dos dados de  $\omega_j$  versus T, obtidos da figura III-9 e os resultados  $\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P$  são mostrados na tabela III-7. Os valores dos parâmetros de Grüneissen de cada modo  $\gamma_j$  foram dados na tabela III-9. Daí podemos calcular os valores do primeiro termo do lado direito da equação III-54 que representa a contribuição implícita (expansão térmica) definida anteriormente. O último termo (contribuição explícita) é obtido da diferença entre os dois primeiros termos. Os valores destes termos obtidos dos nossos dados são listados na tabela III-13. Esta tabela

**TABELA III-13** - As frequências, os parâmetros de Grüneissen, as derivadas das frequências dos modos com a temperatura, as componentes implícita e explícita as frações dos valores destas componentes e o caracter de cada modo normal.

Sym	$\omega_j$ (cm <sup>-1</sup> ) 10K	$\gamma_j$	$(\partial\omega_j/\partial T)_P$	$-\partial\omega_j/\gamma_j$ 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$(\partial\omega_j/\partial T)_V$	n	e	Caracter do modo
Ag	75.9	1.73	-17.8	-10.3	-7.5	0.58	0.42	IO <sub>3</sub> - IO <sub>3</sub>
	116.0	1.46	-14.5	-13.7	-0.8	0.85	0.05	IO <sub>3</sub> - IO <sub>3</sub>
	188.3	0.63	-26.3	- 9.7	-17.1	0.36	0.64	misto.
	249.1	0.35	- 4.1	- 7.9	3.9	1.93	-0.93	Li-IO <sub>3</sub>
	308.5	0.28	- 5.7	- 5.8	0.1	1.02	0.02	misto.
	322.5	0.27	-12.3	- 7.1	- 5.2	3.53	0.42	misto.
	361.8	0.45	-10.7	-13.3	2.6	1.24	-0.24	Li-O Trans. Vibra.
	763.9	-0.07	11.7	4.4	7.3	0.37	0.63	IO <sub>3</sub> esticamento.
	778.3	-0.07	5.1	4.9	0.2	0.76	0.04	" "
816.3	0.19	-22.0	-12.9	-9.1	0.59	0.41	" "	
Bg	48.7	3.69	-11.4	-14.3	2.9	1.25	-0.25	IO <sub>3</sub> - IO <sub>3</sub>
	103.1	0.83	-11.6	- 7.3	-4.3	0.63	0.37	IO <sub>3</sub> - IO <sub>3</sub>
	149.3	0.93	- 8.5	-11.1	2.6	1.30	-0.31	misto.
	202.5	0.24	- 7.8	- 5.1	1.7	0.76	0.22	misto.
	344.7	0.38	-14.9	- 8.1	-6.8	0.54	0.46	Li-O Trans. Vibra.
	440.6	0.05	-12.5	- 2.2	-10.3	0.17	0.83	" " "
	793.1	-0.06	2.9	3.1	0.2	1.06	-0.06	IO <sub>3</sub> esticamento

Sym	$\omega_j$ (cm <sup>-1</sup> ) 10K	$\gamma_j$	$(\partial\omega_j/\partial T)_P$	$-\partial\omega_j/\gamma_j$ 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$(\partial\omega_j/\partial T)_V$	n	e	Caracter do modo
Eg	64.4	1.57	-6.0	-8.1	2.1	1.35	-0.35	IO <sub>3</sub> - IO <sub>3</sub>
	82.4	1.04	-8.5	-7.1	-1.4	0.84	0.16	IO <sub>3</sub> - IO <sub>3</sub>
	148.8	0.83	-20.0	-9.9	-10.1	0.50	0.50	misto.
	302.5	0.25	-5.2	-6.5	2.1	1.25	-0.25	misto.
	766.5	-0.07	11.0	4.4	6.6	0.40	0.60	IO <sub>3</sub> esticamento
	783.7	0.12	-11.0	-7.9	-3.1	0.72	0.28	" "
	825.7	0.11	-24.0	-7.3	-15.7	0.30	0.70	" "

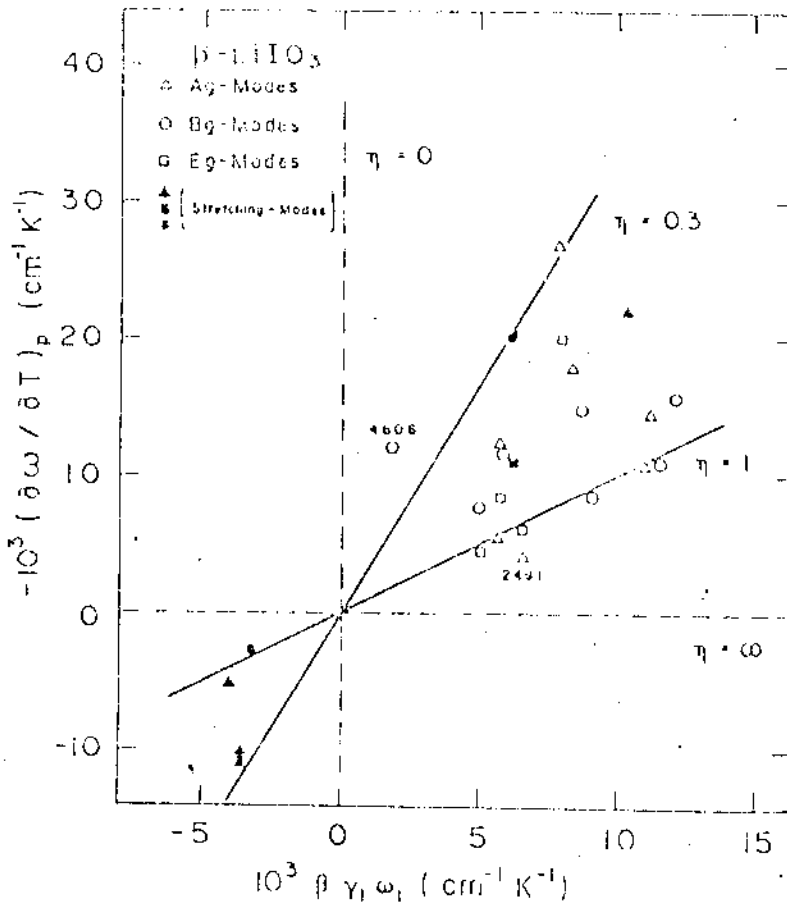


Fig. III-21 - Correla $\tilde{c}$ o entre as depend $\tilde{e}$ ncias dos modos do  $\beta\text{-LiIO}_3$  com temperatura e press $\tilde{a}$ o. Cada ponto representa um modo  $\tilde{o}$ tico ativo no Raman Ag, Bg ou Eg, cuja frequ $\tilde{e}$ ncia foi estudada como fun $\tilde{c}$ o da temperatura (a  $p = 0.0\text{Kbar}$ ) e da press $\tilde{a}$ o ( $T = 300\text{K}$ ).

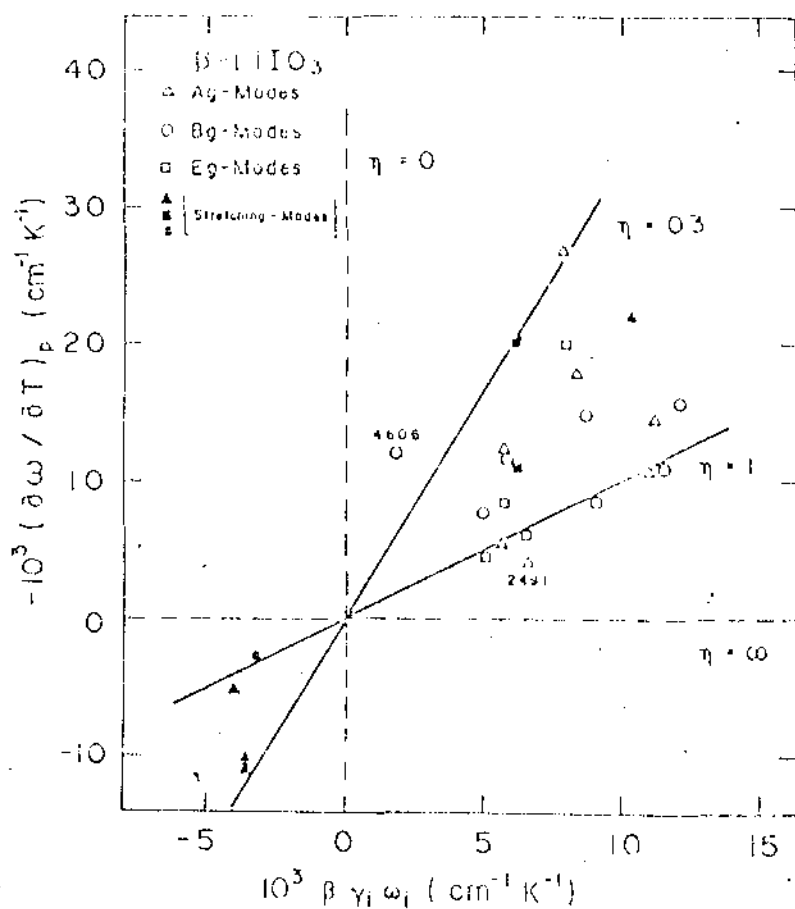


Fig. III-21 - Correlação entre as dependências dos modos do  $\beta\text{-LiIO}_3$  com temperatura e pressão. Cada ponto representa um modo ótico ativo no Raman Ag, Bg ou Eg, cuja frequência foi estudada como função da temperatura (a  $p = 0.0\text{Kbar}$ ) e da pressão ( $T = 300\text{K}$ ).

também define as contribuições fracionais implícita ( $\eta$ ) e explícita ( $\theta$ ) relativa a  $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P$ , e definidas como

$$\eta = -\beta \gamma_j \omega_j / (\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P$$

(III-55)

$$\theta = (\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_V / (\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P = 1 - \eta$$

Também são mostrados na última coluna desta tabela a característica destes modos normais estudadas por nós, cuja classificação foi feita baseada em cálculos de dinâmica de rede no Capítulo IV.

Na figura III-21 estamos mostrando a correlação dos modos do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> com a temperatura e pressão. Cada ponto (triângulo, círculo e quadrado) representa um modo das representações Ag, Bg e Eg respectivamente ativo no Raman cuja frequência foi estudada como função da temperatura à pressão constante (eixo y) e como função da pressão a temperatura constante (eixo x). Quatro linhas são mostradas nesta figura: uma vertical ( $\eta = 0$ ) e uma a 45° ( $\eta = 1$ ), correspondendo respectivamente aos casos limites em que as contribuições para  $\omega_j(T)$  são puramente explícita e implícita respectivamente. Assim um ponto que caem nas proximidades da linha  $\eta = 0$ , a frequência deste modo não varia com a pressão à temperatura constante, ou seja a contribuição para  $\omega_j(T)$  é totalmente explícita. Por outro lado um ponto na proximidade de  $\eta = 1$  implica que a variação na frequência dos modos tanto com a pressão quanto com a temperatura é idêntica, ou seja a contribuição para  $\omega_j(T)$  é praticamente implícita, e o modo pode ser

considerado quasi harmônico. Este é o comportamento exibido por cristais iônicos em que a contribuição implícita (expansão térmica) é suficiente para explicar a dependência da frequência de cada modo com a temperatura. A linha horizontal ( $\eta = \infty$ ) corresponde ao total cancelamento da contribuição explícita com a implícita para a frequência do modo com a temperatura. Os pontos nas vizinhanças de  $\eta = 0.3$  corresponde as ligações covalentes. Estes são os valores típicos apresentados por semicondutores covalentes com coordenação tetraedral<sup>28</sup>. Nos sólidos moleculares não existe um valor típico de  $\eta$  para descrever o comportamento de todos os modos  $M_0$  dos puramente externos apresenta um valor de  $\eta$  próximo ao valor típico para cristais iônicos ( $\eta = 1$ ), enquanto que modos internos apresentam um valor de  $\eta$  próximo de  $\eta = 0.3$  (típico das ligações covalentes). Assim as contribuições implícita dominam no regime dos modos externos e as contribuições explícitas no regime de modos internos. Os modos fora do intervalo  $0.3 < \eta < 1.0$  são aqueles em que os efeitos anarmônicos dominam.

Como pode ser visto na figura III-21, a maioria dos modos no  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> caem na região de  $\eta = 1.0$  a  $\eta = 0.3$ . Esta tendência geral dos modos é semelhante a observada na maioria dos cristais moleculares<sup>28</sup> e moleculares-iônicos<sup>36</sup>. No nosso caso este comportamento já se fazia esperar visto que, embora o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> seja um cristal molecular, existe uma forte mistura entre os modos externos e internos como é mostrada através do estudo de dinâmica de rede realizado no capítulo seguinte. Efeitos desta forte mistura já se fizeram presentes na dependência dos coeficientes de Grüneissen de cada modo com a frequência provocando uma relação do tipo<sup>22</sup>:



$$\gamma_j \propto \omega^{-1.3}$$

(III-56)

que descreve comportamento de cristais moleculares, onde, embora algumas entidades moleculares podem ser identificados, mas a diferença entre as constantes das forças externas e algumas internas é bastante pequena, provocando uma mistura acentuada dos modos. Mesmo assim três modos de esticamento do íon  $\text{IO}_3$ , tem  $\eta \approx 0.3$  e alguns modos onde o caracter externo é mais pronunciado tem  $\eta = 1$  como o esperado para cristais moleculares.

Somente dois dos modos estudados estão fora desta região. Um deles o modo da simetria  $B_g$  de frequência de  $460.6 \text{ cm}^{-1}$ , tendo  $\eta = 0.17$ ; onde a contribuição para  $\omega_j(T)$  é fortemente explícita. Este modo representa os movimentos dos lítios contra os oxigênios. O outro, é um modo da simetria  $A_g$  com frequência de  $249.1 \text{ cm}^{-1}$ , tendo  $\eta = 1.9$ , onde a contribuição para  $\omega_j(T)$  é de caracter bastante implícita. Este modo pode ser descrito como uma mistura de modos libracionais e translacionais externos onde o movimento dos íons de lítio contra os íons de  $\text{IO}_3$  é bastante acentuado. Assim estes dois modos apresentam um comportamento bastante anarmônico. Este comportamento também pode ser observado no comportamento exibido pela largura de linha destes modos em função da temperatura. Como pode ser visto na figura III-9 comportamento semelhante foi observado por **Cerdeira et al**<sup>36</sup> para o modo do  $\alpha\text{-LiIO}_3$  de simetria  $A$  de frequência de  $236 \text{ cm}^{-1}$  que envolve translações do íon de lítio ao longo do eixo  $c$ .

REFERÊNCIAS

1. S. BHAYA WANTAM and T. VERKATARAYUDU - "Theory of Groups and its Applications to Physical Problems", Academic Press, New York London (1969).
2. H. MONTGOMERY, Proc. Roy. Soc. A309, 521 (1969).
3. D.F. JOHNSTON, Rep. Progr. Phys. 23, 66 (1960).
4. F.A. COTTON, Chemical Applications of Group Theory, John Wiley & Sons, 1971.
5. D.L. ROUSSEAU, R.P. BAUMAN and S.P.S. PORTO, J. Raman Spectroscopy, 10, 253 (1981).
6. S. MATSUMURA, Mat. Res. Bull 6, 469 (1971).
7. H. SCHULZ, Acta Cryst. B29, 2285 (1973).
8. International Tables for X-Ray Crystallography, published for the International Union of Crystallography, by the Kynoch Press Biruingham, England 1969.
9. W. OTAGURO, E. WIMER AVNEAR, C.A. ARGUELLO and S.P.S. PORTO, Phys. Rev. B4, 4542 (1971).
10. J.N. CRETIEZ, J.P. MISSET and E. COQUET, J. Chem. Phys. 70 4194 (1979).

11. J.DESVIGUES et M.REMAISSENET, Mat. Res. Bull 6, 705 (1971).
12. S. MATSUMURA, Mat. Res. Bull. 6, 469 (1971).
13. YU. G.AGBOLYAN, L.S.TATEVOSYAN and R.O.SHARKHATUNYAN, Sov. Phys. Crystallogr. 20, 549 (1976).
14. R.O.SHARKHATUNYAN, A.G.NALBONDIAN, A.Kb. ERISTSYAN and K.P. BOBADZHANYAN, Sov. Phys. Cristallogr. 20, 668 (1976).
15. B.I.KIDYANOV and P.L.MITUITSKII, Sov. Phys. Cristallogr. 22, 634 (1977).
16. F.E.A.MELO, F.CERDEIRA and V.LEMOS, Solid State Comm. 41, 281 (1982).
17. J.MENDES FILHO, V.LEMOS and F.CERDEIRA, Solid State Comm. 45, 331 (1983).
18. O:L.ALVES and J.MENDES FILHO to be published.
19. T.C.DAMEN, S.P.S.PORTO and B.TELL, Phys. Rev. 142, 570,1966.
20. R.LONDON, Adv. Phys. 13, 423 (1964).
21. W.E.DASURT and T.C.WADDINGTON, J.Chem.Soc. XX, 2429 (1960).
22. V.LEMOS, J.MENDES FILHO, F.E.A.MELO, R.S.KATIYAR and F.CER - DEIRA, Phys. Rev. B28, 2985 (1983).

23. V.LEMOS, F.E.A.MELO and F.CERDEIRA, Solid State Comm. 40, 1035 (1981).
24. F.E.A.MELO and F.CERDEIRA, Phys. Rev. B26, 720 (1982).
25. N.SOGA, M.KUNUGI and R.OTA, J. Phys. Chem. Solids 34, 2143 (1973).
26. B.A.WEINSTEIN, R. ZALLEN and M.SLADE, Phys. Rev. B24, 4652 (1981).
27. S.VON HAUSSÜHL; Acustica 23, 165 (1970).
28. B.A.WEINSTEIN and R.ZALLEN, Topics in Applied Physics Vol. 54 (Springer Verlag, Heidelberg) ed. by M. CARDONA and G. GÜNTHERODT.
29. C.J.BUCHENANER, F.CERDEIRA and M.CARDONA, "Light Scattering in Solids" ed by M.BALKANSKI (Flamarion, Paris 1971)pp.280.
30. C. POSTURUS and J.R.FERRARO, Phys. Rev. 174, 983 (1968).
31. R.ZALLEN and M.SLADE, Phys. Rev. B18, 5775 (1978).
32. R.ZALLEN, Phys. Rev. B9 4485 (1974).
33. R.ZALLEN and E.M.CONWELL, Solid State Comm. 31, 557 (1979).

34. P.S. PEERCY, G.A. SAMARA and B. MOROSIN, J. Phys. Chem. Solids 36, 1123 (1975).
35. P.S. PEERCY, I.J. FRITZ and G.A. SAMARA, J. Phys. Chem. Solids 36, 1105 (1975).
36. F. CERDEIRA, F.E.A. MELO and V. LEMOS, Phys. Rev. B27, 7716 (1983).
37. E.H. KING and L.W. FINGER, J. Appl. Crystallogr. 12, 374 (1979).
38. A.A. KAPLYUSKII, Op. Spektrosk. 16, 1031 (1964). Opt. Spectrosc. 16 557 (1964).
39. S. RODRIGUES, P. FISHER and F. BORRA, Phys. Rev. B5, 2219 (1972).
40. I.G. NOLT and A.J. SIEVERS, Phys. Rev. 174, 1004 (1968).
41. V. HEINE, "Group Theory in Quantum Mechanics" (Pergamon New York 1960), pp.103.
42. P.S. PEERCY and B. MOROSIN, Phys. Rev. B7, 2779 (1973).
43. A.A. HARADUDIN and A.E. FEIN, Phys. Rev. 128, 2589 (1962).
44. R.A. COWLEY, Philos. Mg 11, 673 (1965) Adv. Phys. 12, 421 (1963).

## C A P Í T U L O    I V

### 1. APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRUPOS PARA ANALISAR OS VETORES BÁSI - COS.

#### 1.1. Introdução

O estudo das vibrações da rede cristalina é bastante simplificado pela aplicação de teoria de grupos, na classificação dos diversos ramos dos fonons, de acordo com sua simetria. Este procedimento foi examinado nos artigos de Chen<sup>1</sup>, Naradudin e Vosko<sup>2</sup>, Warren<sup>3</sup> e Montgomery<sup>4</sup>. Usaremos o tratamento apresentado por Montgomery em nossa descrição, que difere do descrito por Naradudin e Vosko<sup>2</sup>, uma vez que Montgomery obtém a simetria dos modos normais diretamente e não baseando-se na simetria da matriz<sup>1</sup> dinâmica.

#### 1.2. Grupos Espaciais

Definimos o grupo espacial  $G$  de um cristal como o conjunto de operações  $\{(\alpha|\vec{a})\}$  que aplicados ao cristal deixam seu arranjo atômico inalterado.  $\alpha$  representa uma rotação própria ou imprópria, relativa a um sistema de coordenadas-fixas;  $\vec{a}$  pode ser escrito como a soma de uma translação da rede,  $\vec{r}^l$ , mais uma translação não primitiva  $\vec{V}_\alpha$ , associada a rotação  $\alpha$ . Para grupos<sup>1</sup> espaciais simórficos, os  $\vec{V}_\alpha$  são todos nulos.

O conjunto das rotações  $\{\alpha\}$  forma o grupo de ponto do

crystal. Este grupo  $\bar{G}$  é um subgrupo de  $G$  somente no caso em que  $G$  é simórfico.

O subgrupo de translação  $T = \{(\epsilon|\vec{r}^{\ell})\}$  é um grupo abeliano de ordem  $N$ , onde  $N$  é fixado pelas condições de contorno cíclicas.

Consideremos o conjunto de operações  $\{\gamma\}$  onde cada elemento  $\gamma$  obedece a equação:

$$\gamma\vec{q} = \vec{q} + \vec{K}_{\gamma} \quad (\text{IV-1})$$

onde  $\vec{K}_{\gamma}$  é um vetor da rede recíproca incluindo o vetor nulo,  $\{\gamma\}$  é um subgrupo do grupo de ponto  $\{\alpha\}$  do cristal. O subgrupo  $G_{\vec{q}}$  constituído por elementos da forma  $(\gamma|\vec{V}_j + \vec{\gamma}^{\ell})$  é conhecido como grupo do vetor de onda.

### 1.3. Aplicação da Teoria de Grupos às Vibrações da Rede Cristalina.

Suponhamos que um modo normal de vibração de um cristal seja representado por um vetor  $|\vec{q}_j\rangle$ , em um espaço  $S_{\vec{q}}^V$  de dimensão  $3n$ , com as seguintes componentes:

$$|\vec{q}_j\rangle = \{e_{\alpha}(K|\vec{q}_j^{\alpha}); K = 1, n; \alpha = 1, 2, 3\} \quad (\text{IV-2})$$

Como nos referimos anteriormente, o espaço  $S_{\vec{q}}^{4,5}$  é o produto de um espaço de "célula"  $S_c$ , gerado por uma base  $\{|K\rangle\}$ , por um espaço Euclídiano tridimensional e complexo, gerado por

uma base  $\{i_\alpha\}$ . O vetor  $|\vec{q}_j\rangle$  pode ser escrito como uma combinação linear da base  $\{|K\rangle i_\alpha\}$  da seguinte forma:

$$|\vec{q}_j\rangle = \sum_{K_\alpha} |K\rangle i_\alpha e_\alpha (K|\vec{q}_j) \quad (\text{IV-3})$$

Os símbolos  $|K\rangle$  não têm significado geométrico: eles são índices com a propriedade de vetores abstratos que relacionam um vetor Euclídiano em  $S_E$  a um dos átomos da célula primitiva.

A aplicação do operador  $(\gamma|\vec{V}_\gamma)$  sobre o cristal desloca um átomo que está na posição  $\vec{r}_K$  para a posição  $\vec{r}_{\gamma K}$  dada por:

$$\begin{aligned} (\gamma|\vec{V}_\gamma) \vec{r}_K &= \gamma \vec{r}_K + \vec{V}_\gamma \\ &= \vec{r}_{\gamma K} + \vec{t} \end{aligned} \quad (\text{IV-4})$$

onde  $\vec{t}$  é um vetor da rede, possivelmente nulo. Um átomo situado em  $\vec{r}_K^{\rightarrow l}$  é transferido para posição  $\vec{r}_K^{\rightarrow l'}$  dada por:

$$\begin{aligned} (\gamma|\vec{V}_\gamma) \vec{r}_K^{\rightarrow l} &= \vec{r}_\gamma^{\rightarrow l} + \vec{t}' \\ &= \vec{r}_{\gamma K}^{\rightarrow l'} \end{aligned} \quad (\text{IV-5})$$

Os vetores  $|\vec{q}_j\rangle$  no interior da zona de Brillouin se transformam sob os operadores  $(\gamma|\vec{V}_\gamma)$  da seguinte forma:



$$(\gamma | \vec{V}_\gamma | \vec{q}_j \rangle = \sum_{K_\alpha} |\gamma K \rangle \{ \gamma i_\alpha e_\alpha(K | \vec{q}_j \rangle) \} \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{V}_\gamma) \quad (\text{IV-6})$$

A aplicação de  $(\epsilon | \vec{r}^{\vec{\ell}})$  sobre  $|\vec{q}_j \rangle$  nos fornece:

$$(\epsilon | \vec{r}^{\vec{\ell}}) |\vec{q}_j \rangle = \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}^{\vec{\ell}}) |\vec{q}_j \rangle \quad (\text{IV-7})$$

Seguindo Montgomery<sup>4</sup> vamos definir um operador  $O(\gamma)$  no espaço  $S_V^q$  como sendo:

$$\begin{aligned} O(\gamma) &= \exp(i \vec{q} \cdot \vec{V}_\gamma) (\gamma | V_\gamma) \\ &= \exp(i \vec{q} \cdot \vec{C}) (\gamma | \vec{C}) \end{aligned} \quad (\text{IV-8})$$

Os operadores  $O(\gamma)$  definidos na equação (IV-8) constituem um grupo que recebe o nome de grupo dos multiplicadores.

Esses operadores podem ser representados por um conjunto de matrizes  $M^S(\gamma)$ <sup>4</sup> onde  $S$  indica a  $S$ -ésima representação ir-reduzível.

Os vetores  $|\vec{q}_j \rangle$  do interior da zona de Brillouin se transforma sob os operadores  $O(\gamma)$  da seguinte forma<sup>4</sup>:

$$O(\gamma) |\vec{q}_j \rangle = \sum_{K_\alpha} |\gamma K \rangle (\gamma i_\alpha) e_\alpha(K | \vec{q}_j \rangle) \quad (\text{IV-9})$$

Definimos agora um operador  $O'(\gamma)$  no espaço  $S_C$  através da expressão:

$$O'(\gamma) |K\rangle = |\gamma K\rangle \exp(iK_j (\vec{r}_{\gamma K} - v_\gamma)) \quad (IV-10)$$

Podemos então escrever a equação (IV-9) como:

$$O(\gamma) |\vec{q}_j\rangle = \sum_{K_\alpha} O'(\gamma) |K\rangle (\gamma i_\alpha) e_\alpha(K | \vec{q}_j) \quad (IV-11)$$

Da equação (IV-11) temos que:

$$O(\gamma) (|K\rangle i_\alpha) = (O'(\gamma) |K\rangle (\gamma i_\alpha)) \quad (IV-12)$$

Se operarmos sucessivamente com operadores  $O(\eta)$  e  $O(\xi)$  sobre os  $|K\rangle i_\alpha$ , veremos que os operadores  $O'(\gamma)$  satisfazem a mesma equação do produto dos operadores  $O(\eta)$  e  $O(\xi)$ , portanto os operadores  $O'(\gamma)$  são isomorfos aos operadores  $O(\gamma)$  e podem ser representados pelas mesmas representações irredutíveis de  $O(\gamma)$ .

Suponha que o espaço  $S_V^{\vec{q}}$  seja redutível sob os operadores  $O(\gamma)$ . Como foi dito anteriormente podemos decompor  $S_V^{\vec{q}}$  em subespaços irredutíveis decompondo separadamente  $S_C$  e  $S_E$  e agindo-se da seguinte forma. Multiplica-se cada representação redutível de  $S_C$  pela representações irredutíveis de  $S_E$  e realizando uma decomposição final obtemos as representações irredutíveis de  $S_V^{\vec{q}}$ . Após

a decomposição de  $S_V^{\vec{q}}$  em sub-espacos irredutíveis, existe uma base ortogonal para este espaco:

$$\{|P_{\vec{q}}^{\vec{S}} S\lambda\rangle\}$$

onde  $\lambda$  varia de 1 a  $\eta_S$ ,  $P$  varia de 1 a  $C_S$ ,  $S$  com por todas as representações irredutíveis,  $\eta_S$  é a dimensão de cada representação irredutível e  $C_S$  é o número de ocorrência de cada representação irredutível e dado pela equação (III-1). Consideremos um conjunto de operadores do grupo multiplicador definidos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \rho_{\lambda u}^S (|K>i_{\alpha}>) &= \frac{\eta_S}{h} \sum_{\gamma} |\gamma K> (\gamma i_{\alpha}) M_{\lambda u}^{-S} (\gamma) \\ &= \sum_P |P_{\vec{q}}^{\vec{S}} S\lambda\rangle b_{ps} \end{aligned} \quad (\text{IV-14})$$

Segundo Montgomery<sup>4</sup>, os modos normais  $|\vec{q}_j>$  podem ser escritos como uma combinação linear dos vetores básicos  $\{|P_{\vec{q}}^{\vec{S}} S\lambda\rangle\}$ :

$$\begin{aligned} |\vec{q}_j> &= \sum_{p=1}^{C_S} |P_{\vec{q}}^{\vec{S}} S\lambda\rangle g_{pa}^S \\ &= |a_{\vec{q}}^{\vec{S}} S\lambda\rangle \end{aligned} \quad (\text{IV-15})$$

onde os coeficientes  $g_{pa}^S$  são independentes de  $\lambda$ . A base  $\{|P\vec{q}S\lambda\rangle\}$  depende somente da estrutura do cristal e independe da matriz dinâmica do cristal. Os coeficientes  $\{g_{pa}^S\}$  são independentes da simetria geométrica do cristal dependendo das constantes físicas que entram na matriz dinâmica.

Considere agora um operador  $D$  no espaço  $S_V^{\vec{q}}$  que aplicado aos modos normais leve ao seguinte resultado :

$$D|\vec{q}_j\rangle = \omega_{qj}^2 |\vec{q}_j\rangle \quad (\text{IV-16})$$

onde  $\omega_{qj}^2$  é a frequência normal do modo  $|\vec{q}_j\rangle$ . Este operador conhecido como operador dinâmico, comuta com os operadores  $O(\gamma)$  no espaço  $S_V^{\vec{q}}$ . Consideremos a base irredutível  $\{|P\vec{q}S\lambda\rangle\}$ . Pode-se mostrar que  $D$  tem elementos de matriz não nulos somente dentro do sub-espaço  $S_{s\lambda}$ :

$$\langle P\vec{q}S\lambda | D | P'\vec{q}'S'\lambda' \rangle = D_{pp}^S(\vec{q}) \delta_{SS'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (\text{IV-17})$$

onde os elementos  $D_{pp}^S(\vec{q})$  são independentes de  $\lambda$ . Se efetuarmos uma transformação de similaridade sobre a matriz dinâmica, de tal forma a expressá-la em termos da base irredutível  $\{|P\vec{q}S\lambda\rangle\}$ , ela se torna diagonal por blocos em matrizes de ordem  $C_S$ , que ocorrem  $\eta_S$  vezes. Os coeficientes da equação (IV-15) constituem os auto-vetores dessa sub-matrizes.

1.4. Estudo do Cristal  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> pelo Método de Teoria de Grupo.

O  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> para um intervalo de temperatura  $10K < T < 650K$  e de pressão  $P < 50Kbar$  tem estrutura tetragonal e pertence ao grupo espacial  $P_{4_2/n} (C_{4h})^{5,6}$ , com parâmetros de rede  $a = 9.712 \text{ \AA}$  e  $c = 6.146 \text{ \AA}$  a temperatura e pressão ambiente, com oito moléculas por célula unitária. Seus quarenta átomos ocupam sítios  $C_1$ . Seguindo o esquema proposto por Montgomery o espaço  $S_V^q$  para este cristal tem dimensão igual a cento e vinte. O espaço de célula  $S_C$ , tem dimensão igual a quarenta. A base  $|K\rangle$  do espaço  $S_C$  é definido através da seguinte convenção é a coordenação de cada um dos oito átomos de mesma espécie que a célula unitária é dada na tabela IV-1, onde  $x_i$ ,  $y_i$  e  $z_i$  são as coordenadas nas unidades dos parâmetros de rede (a,a,c) medidas a partir da origem  $\bar{I}$ , para cada um dos átomos que compõe a fórmula unitária.

O espaço  $S_C$  pode ser decomposto em cinco sub-espacos:

$$S_C = S_{Li}^n \otimes S_I^m \otimes S_{O_1}^p \otimes S_{O_2}^q \otimes S_{O_3}^t$$

gerado por bases  $\{|n\rangle | n = 1,8\}$ ,  $\{|m\rangle | m = 9,16\}$ ,  $\{|p\rangle | p = 17,24\}$ ,  $\{|q\rangle | q = 25,32\}$  e  $\{|t\rangle | t = 33,40\}$  respectivamente, cada base tem oito elementos. É interessante notar que as coordenações da base  $|K\rangle$  para o Li é a mesma que para o I,  $O_1$ ,  $O_2$  e  $O_3$  deste que trocamos as coordenadas  $x_{Li}$ ,  $y_{Li}$ ,  $z_{Li}$  por  $x_I$ ,  $y_I$ ,  $x_{O_1}$ ,  $y_{O_1}$ ,  $z_{O_1}$ ,  $x_{O_2}$ ,  $y_{O_2}$ ,  $z_{O_2}$  e  $x_{O_3}$ ,  $y_{O_3}$  e  $z_{O_3}$  respectivamente. Isto significa que as operações  $|\gamma K\rangle$  de um dos sub-espacos de dimensionalidade oito, para um dos elementos do grupo LiIO<sub>3</sub> é a mesma para qual -

quer um dos sub-espacos dos outros elementos desde que trocamos as coordenadas deste elemento pela dos outros respectivamente. O mesmo se aplica para o calculo dos vetores de base.

O grupo  $C_{4h}^4$  e non simorfico, de forma que as matrizes que representam os operadores  $\{O(\gamma)\}$  nao sao identicas as matrizes de  $\{\gamma\}$ . Assim apresentamos na tabela IV-2 as matrizes  $\gamma$  do grupo pontual  $C_{4h}$ . Na tabela IV-3 sao apresentadas as matrizes das representaoes irredutiveis do grupo pontual  $C_{4h}$ . As matrizes  $O(\gamma)$  podem ser obtidas a partir de tabelas para grupos multiplicadores (Hurley<sup>9</sup>, Kovalev<sup>10</sup>) e sao apresentados na tabela IV-4. Nesta tabela IV-4 as matrizes  $\gamma$  para o grupo pontual  $C_{4h}$ , o vetor  $\vec{t}$  da equaao (IV-4) que define  $O(\gamma)$  no centro da zona de Brillouin e a permutaao da base  $x, y, z$  do espaco Euclidiano  $S_E$ . Na tabela IV-5 apresentamos a permutaao da base  $\{|K\rangle\}$  de  $S_C$  sob os operadores do grupo  $C_{4h}^4$ . Pelos motivos apresentados anteriormente mostramos somente na tabela IV-5 a permutaao da base  $\{|K\rangle\}$  de um dos subespacos de  $S_C$ .

Os vetores basicos das representaoes irredutiveis foram encontrados com o auxilio dos operadores de projeao definidos na equaao (IV-13) e usando-se a equaao (IV-14). Os auto-vetores dos modos normais de vibraao de cada uma das representaoes irredutiveis, foram encontrados a partir de uma combinaao linear dos vetores basicos das representaoes irredutiveis. A tabela IV-6 mostra os vetores basicos para os modos de cada uma das representaoes irredutiveis do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

TABELA IV-1

A coordenação dos quarenta átomos que compõem a célula unitária do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

ÁTOMO	K>	COORDENAÇÕES	COORDENADAS
Li	1>	$x_{Li}$ $y_{Li}$ $z_{Li}$	$x_{Li} = 0.4260$
	2>	$1/2-x_{Li}$ $1/2-y_{Li}$ $z_{Li}$	
	3>	$-y_{Li}$ $1/2+x_{Li}$ $1/2+z_{Li}$	$y_{Li} = 0.2360$
	4>	$1/2+y_{Li}$ $-x_{Li}$ $1/2+z_{Li}$	
	5>	$-x_{Li}$ $-y_{Li}$ $-z_{Li}$	
	6>	$1/2+x_{Li}$ $1/2+y_{Li}$ $-z_{Li}$	$z_{Li} = 0.4260$
	7>	$y_{Li}$ $1/2-y_{Li}$ $1/2-z_{Li}$	
	8>	$1/2-y_{Li}$ $x_{Li}$ $1/2-z_{Li}$	
I	9>	$x_I$ $y_I$ $z_I$	
	10>	$1/2-x_I$ $1/2-y_I$ $z_I$	
	11>	$-y_I$ $1/2+x_I$ $1/2+z_I$	$y_I = 0.7576$
	12>	$1/2+y_I$ $-x_I$ $1/2+z_I$	
	13>	$-x_I$ $-y_I$ $-z_I$	
	14>	$1/2+x_I$ $1/2+y_I$ $-z_I$	$z_I = 0.1150$
	15>	$y_I$ $1/2-y_I$ $1/2-z_I$	
	16>	$1/2-y_I$ $x_I$ $1/2-z_I$	
O <sub>1</sub>	17>	$x_{O_1}$ $y_{O_1}$ $z_{O_1}$	
	18>	$1/2-x_{O_1}$ $1/2-y_{O_1}$ $z_{O_1}$	
	19>	$-y_{O_1}$ $1/2+x_{O_1}$ $1/2+z_{O_1}$	$y_{O_1} = 0.1210$
	20>	$1/2+y_{O_1}$ $-x_{O_1}$ $1/2+z_{O_1}$	
	21>	$-x_{O_1}$ $-y_{O_1}$ $-z_{O_1}$	
	22>	$1/2+x_{O_1}$ $1/2+y_{O_1}$ $-z_{O_1}$	$z_{O_1} = 0.500$
	23>	$y_{O_1}$ $1/2-y_{O_1}$ $1/2-z_{O_1}$	
	24>	$1/2-y_{O_1}$ $x_{O_1}$ $1/2-z_{O_1}$	

Continuação TABELA IV-1

ÁTOMO	K>		COORDENAÇÕES		COORDENADAS
$O_2$	25>	$x_{0_2}$	$y_{0_2}$	$z_{0_2}$	$x_{0_2} = 0.0940$
	26>	$1/2-x_{0_2}$	$1/2-y_{0_2}$	$z_{0_2}$	
	27>	$-y_{0_2}$	$1/2+y_{0_2}$	$1/2+z_{0_2}$	$y_{0_2} = 0.2090$
	28>	$1/2+y_{0_2}$	$-x_{0_2}$	$1/2+z_{0_2}$	
	29>	$-x_{0_2}$	$-y_{0_2}$	$-z_{0_2}$	$z_{0_2} = 0.0940$
	30>	$1/2+x_{0_2}$	$1/2+y_{0_2}$	$-z_{0_2}$	
	31>	$y_{0_2}$	$1/2-y_{0_2}$	$1/2-z_{0_2}$	
	32>	$1/2-y_{0_2}$	$x_{0_2}$	$1/2-z_{0_2}$	
$O_3$	33>	$x_{0_3}$	$y_{0_3}$	$z_{0_3}$	$x_{0_3} = 0.8470$
	34>	$1/2-x_{0_3}$	$1/2-y_{0_3}$	$z_{0_3}$	
	35>	$-y_{0_3}$	$1/2+y_{0_3}$	$1/2+z_{0_3}$	$y_{0_3} = 0.5520$
	36>	$1/2+y_{0_3}$	$-x_{0_3}$	$1/2+z_{0_3}$	
	37>	$-x_{0_3}$	$-y_{0_3}$	$-z_{0_3}$	$z_{0_3} = 0.1720$
	38>	$1/2+x_{0_3}$	$1/2+y_{0_3}$	$-z_{0_3}$	
	39>	$y_{0_3}$	$1/2-y_{0_3}$	$1/2-z_{0_3}$	
	40>	$1/2-y_{0_3}$	$x_{0_3}$	$1/2-z_{0_3}$	



T A B E L A IV-2Matrizes dos  $\gamma$  para o Grupo pontual  $C_{4h}$ .

$$E: \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$i: \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$C_4^1: \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$S_4^1: \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$C_4^3: \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$S_4^3: \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$C_2^z: \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\sigma_h: \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

TABELA IV-3

Tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{4h}$ .

$C_{4h}$	E	$C_4^1$	$C_4^3$	$C_2^z$	i	$S_4^1$	$S_4^3$	$\sigma_h$
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1
Au	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Bg	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Bu	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
Eg	1 0	i 0	-i 0	-1 0	1 0	-1 0	i 0	-1 0
	0 1	0 -i	0 i	0 -1	0 +1	0 -i	0 -i	0 -1
Eu	1 0	i 0	-i 0	-1 0	-1 0	i 0	-i 0	1 0
	0 1	0 -i	0 -i	0 -1	0 -1	0 -i	0 i	0 1

T A B E L A    I V - 4

Matrizes dos operadores  $O(\gamma)$  para o Grupo Espacial  $C_{4h}^4$ .

$\gamma$	Matriz	t	$(x, y, z)$
E	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	( 0 0 0 )	(x y z)
$C_4^1$	$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	(0 1/2 1/2)	(-y x z)
$C_4^3$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	(1/2 0 1/2)	(y -x z)
$C_2^z$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	(1/2 1/2 0)	(-x -y +z)
i	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	(0 0 0)	(-x -y -z)
$S_4^1$	$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	(1/2 0 1/2)	(-y x -z)
$S_4^3$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	(0 1/2 1/2)	(y -x -z)
$\sigma_h$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	(1/2 1/2 0)	(x y -z)

TABELA IV-5

Permutação da base  $\{|K\rangle\}$  no subespaço de  $S_c$ .

$ K\rangle \backslash \gamma  t$	$E  t_1$	$C_4^1  t_2$	$C_4^3  t_3$	$C_2^Z  t_4$	$i  t_1$	$S_4^1  t_3$	$S_4^3  t_2$	$\sigma_h  t_4$
$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 2\rangle$	$ 5\rangle$	$ 8\rangle$	$ 7\rangle$	$ 6\rangle$
$ 2\rangle$	$ 2\rangle$	$ 4\rangle$	$ 3\rangle$	$ 1\rangle$	$ 6\rangle$	$ 7\rangle$	$ 8\rangle$	$ 5\rangle$
$ 3\rangle$	$ 3\rangle$	$ 2\rangle$	$ 1\rangle$	$ 4\rangle$	$ 7\rangle$	$ 5\rangle$	$ 6\rangle$	$ 8\rangle$
$ 4\rangle$	$ 4\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 8\rangle$	$ 6\rangle$	$ 5\rangle$	$ 7\rangle$
$ 5\rangle$	$ 5\rangle$	$ 7\rangle$	$ 8\rangle$	$ 6\rangle$	$ 1\rangle$	$ 4\rangle$	$ 3\rangle$	$ 2\rangle$
$ 6\rangle$	$ 6\rangle$	$ 8\rangle$	$ 7\rangle$	$ 5\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 1\rangle$
$ 7\rangle$	$ 7\rangle$	$ 6\rangle$	$ 5\rangle$	$ 8\rangle$	$ 3\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 4\rangle$
$ 8\rangle$	$ 8\rangle$	$ 5\rangle$	$ 6\rangle$	$ 7\rangle$	$ 4\rangle$	$ 2\rangle$	$ 1\rangle$	$ 3\rangle$

T A B E L A IV-6

Os vetores básicos para os modos de cada uma das representações ir redutíveis para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

R.I	Combinação dos vetores de base.							
	$x_1$	$-x_2$	$+y_3$	$+y_4$	$-x_5$	$+x_6$	$-y_7$	$+y_8$
Ag	$-y_1$	$+y_2$	$+x_3$	$-x_4$	$+y_5$	$-y_6$	$-x_7$	$+x_8$
	$z_1$	$+z_2$	$+z_3$	$+z_4$	$-z_5$	$-z_6$	$-z_7$	$-z_8$
	$x_1$	$-x_2$	$+y_3$	$-y_4$	$+x_5$	$-x_6$	$+y_7$	$-y_8$
Au	$-y_1$	$+y_2$	$+x_3$	$-x_4$	$-y_5$	$+y_6$	$+x_7$	$-x_8$
	$z_1$	$+z_2$	$+z_3$	$+z_4$	$+z_5$	$+z_6$	$+z_7$	$+z_8$
	$x_1$	$-x_2$	$-y_3$	$+y_4$	$-x_5$	$+x_6$	$+y_7$	$-y_8$
Bg	$y_1$	$-y_2$	$+x_3$	$-x_4$	$-y_5$	$+y_6$	$-x_7$	$+x_8$
	$z_1$	$+z_2$	$-z_3$	$-z_4$	$-z_5$	$-z_6$	$+z_7$	$+z_8$
	$x_1$	$-x_2$	$-y_3$	$+y_4$	$+x_5$	$-x_6$	$-y_7$	$+y_8$
Bu	$y_1$	$-y_2$	$+x_3$	$-x_4$	$+y_5$	$-y_6$	$+x_7$	$-x_8$
	$z_1$	$+z_2$	$-z_3$	$-z_4$	$+z_5$	$+z_6$	$-z_7$	$-z_8$
	$x_1$	$+x_2$	$-x_3$	$-x_4$	$-x_5$	$-x_6$	$+x_7$	$+x_8$
<sup>1</sup> Eg	$y_1$	$+y_2$	$-y_3$	$-y_4$	$-y_5$	$-y_6$	$+y_7$	$+y_8$
	$z_1$	$-z_2$	$-z_3$	$+z_4$	$-z_5$	$+z_6$	$+z_7$	$-z_8$

Continuação TABELA IV-6

R. I

Combinação dos Vetores de base.

$$x_1 \quad +x_2 \quad +x_3 \quad +x_4 \quad -x_5 \quad -x_6 \quad -x_7 \quad -x_8$$

Eg<sup>2</sup>

$$y_1 \quad +y_2 \quad +y_3 \quad +y_4 \quad -y_5 \quad -y_6 \quad -y_7 \quad -y_8$$

$$z_1 \quad -z_2 \quad +z_3 \quad -z_4 \quad -z_5 \quad +z_6 \quad -z_7 \quad +z_8$$

Eu<sup>1</sup>

$$x_1 \quad +x_2 \quad +x_3 \quad +x_4 \quad +x_5 \quad +x_6 \quad +x_7 \quad +x_8$$

$$y_1 \quad +y_2 \quad +y_3 \quad +y_4 \quad +y_5 \quad +y_6 \quad +y_7 \quad +y_8$$

$$z_1 \quad +z_2 \quad +z_3 \quad -z_4 \quad +z_5 \quad -z_6 \quad +z_7 \quad -z_8$$

Eu<sup>2</sup>

$$x_1 \quad +x_2 \quad -x_3 \quad -x_4 \quad +x_5 \quad +x_6 \quad -x_7 \quad -x_8$$

$$y_1 \quad +y_2 \quad -y_3 \quad -y_4 \quad +y_5 \quad +y_6 \quad -y_7 \quad -y_8$$

$$z_1 \quad -z_2 \quad -z_3 \quad +z_4 \quad +z_5 \quad -z_6 \quad -z_7 \quad +z_8$$

## 2. APLICAÇÃO DO MODELO DO ÍON RÍGIDO PARA O CÁLCULO DAS FREQUÊNCIAS E VETORES BÁSICOS.

### 2.1. Estrutura e Potencial para o $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Como sabemos a célula unitária do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> é tetragonal contendo quarenta átomos identificados através do índice K e descrito na tabela IV-1.

Sendo tetragonal a célula unitária do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, seus vetores de translação primitivo são:

$$\vec{a}_1 = a(1,0,0)$$

$$\vec{a}_2 = a(0,1,0) \quad (\text{IV-18})$$

$$\vec{a}_3 = c(0,0,1)$$

onde  $a = 9.712 \text{ \AA}$   $c = 6.146 \text{ \AA}$  na temperatura ambiente.

Os vetores de translação da rede são escritos a partir dos vetores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$ :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= l_1 a(1,0,0), \quad l_2 a(0,1,0), \quad l_3 c(0,0,1) \\ &= l_x a, \quad l_y a, \quad l_z c \end{aligned} \quad (\text{IV-19})$$

onde  $l_x, l_y, l_z$  são números inteiros.

O volume da célula unitária é dado por  $v = a^2 c$ .

O vetor distância entre dois íons K e K' é dado por:

$$\vec{r}_{KK'} = \frac{\vec{r}}{a} + \vec{r}_K - \vec{r}_{K'} \quad (\text{IV-20})$$

Os vetores básicos do espaço recíproco são:

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{a} (1, 0, 0)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{1}{a} (0, 1, 0) \quad (\text{IV-21})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{1}{c} (0, 0, 1)$$

e qualquer vetor do espaço recíproco pode ser escrito como:

$$\vec{b}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$$

$$= \frac{h_1}{a} (1, 0, 0), \quad \frac{h_2}{a} (0, 1, 0), \quad \frac{h_3}{c} (0, 0, 1)$$

$$= \frac{h_x}{a}, \quad \frac{h_y}{a}, \quad \frac{h_z}{c} \quad (\text{IV-22})$$

onde  $h_x$ ,  $h_y$ ,  $h_z$  são inteiros. O vetor de onda  $\vec{q}$ , definido no espaço recíproco tem a seguinte forma:



$$q = \frac{q_x}{a}, \frac{q_y}{a}, \frac{q_z}{c} \quad (\text{IV-23})$$

onde  $q_x, q_y, q_z$  são números fracionários. Como estamos considerando os vetores de onda que se encontram na primeira zona de Brillouin os valores de  $q_\alpha$  satisfazem a relação:

$$-\frac{1}{2} < q_\alpha < \frac{1}{2}, \quad \alpha = x, y, z \quad (\text{IV-24})$$

A distância entre os átomos vizinhos mais próximos foi calculada para cada átomo da célula unitária a partir da equação:

$$r_{KK'} = \left[ (x_K - x_{K'})^2 a^2 + (y_K - y_{K'})^2 a^2 + (z_K - z_{K'})^2 c^2 \right]^{1/2}$$

(IV-25)

para  $K' \neq K$ , onde  $x_K, x_{K'}, y_K, y_{K'}, z_K, z_{K'}$  são as coordenadas dos átomos K e K' respectivamente. Tomamos somente os valores de  $r_{KK'} < 3,5 \text{ \AA}$ . Os cálculos mostraram que cada átomo de Li e Ti tinham como vizinhos mais próximos seis átomos de oxigênio e que cada átomo de oxigênio tem doze átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos. O resultado deste cálculo pode ser resumido e descrito na tabela IV-7 da seguinte maneira. Nossos resultados estão de acordo com descritos por Schulz<sup>11</sup>.

A energia potencial da célula unitária do  $\beta\text{-LiIO}_3$  é es

crita como a soma de uma contribuição Coulombiana, mais uma contribuição não Coulombiana, (curto alcance) que é responsável pela estabilidade do cristal, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \phi = & - \frac{e^2}{r_0} \alpha_m + 8 \sum_{i=1}^6 \phi_{\text{Li-0},i}(r_{\text{Li-0},i}) + \\ & + 8 \sum_{i=1}^6 \phi_{\text{I-0},i}(r_{\text{I-0},i}) + 8 \sum_{i=1}^6 \phi_{\text{O-0},i}(r_{\text{O-0},i}) + 4 \sum_{i=7}^8 \phi_{\text{O-0},i}(r_{\text{O-0},i}) + \\ & + 8 \sum_{i=9}^{12} \phi_{\text{O-0},i}(r_{\text{O-0},i}) \end{aligned} \quad (\text{IV-26})$$

onde  $\alpha_m$  é chamada de constante de Madelung, e  $r_0$  é um parâmetro que escolhemos igual a um. Ao escrevermos a equação (IV-26) desprezamos a interação não Coulombiana entre íons de Lítio e Iodo, porque suas distâncias de separação eram maiores que  $3,5 \text{ \AA}$ .

Os valores das distâncias  $r_{\text{K-K}',i}$  são os valores mostrados na tabela la IV-7.

As constantes de força axialmente simétricas definidas na equação (II-55) e (II-56), são escritas para o  $\beta\text{-LiIO}_3$  através das seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{\text{Li-0},i}} \left| \frac{\partial \phi_{\text{Li-0},i}(r_{\text{Li-0},i})}{\partial r_{\text{Li-0},i}} \right|_0 &= \frac{e^2}{2V} B_{\text{Li-0},i} \\ \left| \frac{\partial^2 \phi_{\text{Li-0},i}(r_{\text{Li-0},i})}{\partial r_{\text{Li-0},i}^2} \right|_0 &= \frac{e^2}{2V} A_{\text{Li-0},i} \end{aligned} \quad (\text{IV-27})$$

TABELA IV-7

As ligações, o número de interações e a distâncias entre os átomos vizinhos mais próximos para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Interação	nº de Interação	Distância (Å)
Li - O	8	1.87264
	8	1.91095
	8	2.02854
	8	2.12187
	8	2.68580
	8	3.15020
I - O	8	1.77477
	8	1.78389
	8	1.82227
	8	2.72960
	8	2.95200
	8	3.24812
O - O	8	2.68593
	8	2.72874
	8	2.79734
	8	2.80635
	8	2.90219
	8	2.93579
	4	3.01795
	4	3.13979
	8	3.18317
	8	3.27269
	8	3.29448
	8	3.32873

com  $i$  variando de 1 a 6.

$$\frac{1}{r_{I-0,i}} \left| \frac{\partial \phi_{I-0,i}(r_{I-0,i})}{\partial r_{I-0,i}} \right|_0 = \frac{e^2}{2V} B_{I-0,i} \quad (\text{IV-28})$$

$$\left| \frac{\partial^2 \phi_{I-0,i}(r_{I-0,i})}{\partial r_{I-0,i}^2} \right|_0 = \frac{e^2}{2V} A_{I-0,i}$$

com  $i$  variando 1 a 6.

$$\frac{1}{r_{0-0,i}} \left| \frac{\partial \phi_{0-0,i}(r_{0-0,i})}{\partial r_{0-0,i}} \right|_0 = \frac{e^2}{2V} B_{0-0,i}$$

(IV-29)

$$\left| \frac{\partial^2 \phi_{0-0,i}(r_{0-0,i})}{\partial r_{0-0,i}^2} \right|_0 = \frac{e^2}{2V} A_{0-0,i}$$

com  $i$  variando de 1 a 12.

O subscrito 0 indica que as derivadas devem ser calculadas na posição de equilíbrio dos íons.

Os coeficientes de acoplamento  $\begin{vmatrix} K & K' \\ \alpha & \alpha' \end{vmatrix}^c$  das interações Coulombianas, podem ser obtidos a partir da equação (II-60). Os coeficientes não Coulombianos  $\begin{vmatrix} K & K' \\ \alpha & \alpha' \end{vmatrix}$  podem ser encontrados a par

tir das equações (II-67) e (II-68) nas quais devemos substituir os valores de  $A_{KK'}$  e  $B_{KK'}$ , definidos nas equações (IV-27), (IV-28) e (IV-29). Uma vez que a célula unitária é neutra, podemos expressar a carga do iodo em função das cargas do lítio e do oxigênio:

$$Z_I = -3Z_O - Z_{Li} \quad (IV-30)$$

O modelo do íon rígido, proposto para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> implica na existência de um total de cinquenta parâmetros, a saber, duas cargas iônicas  $Z_O$  e  $Z_{Li}$ , e quarenta e oito parâmetros  $B_{KK'}$  e  $A_{KK'}$ . Este número de parâmetros será reduzido, considerando-se condições de mínima energia para a célula unitária. Essas condições, as quais iremos nos referir como condições de estabilidade, podem ser obtidas através de dois métodos. O primeiro delas<sup>12</sup> sugerido por Boyer e Hardy. O segundo método, sugerido por Katiyar<sup>13</sup>, considera que a energia potencial do cristal é mínima com respeito aos parâmetros estruturais do cristal.

Os dois métodos produzem resultados equivalentes, porém o método proposto por Katiyar<sup>13</sup> será usado por nós por ser mais simples.

Os parâmetros estruturais do cristal  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> considerados serão:

$$P = (a, c, x_{Li}, y_{Li}, z_{Li}, x_I, y_I, z_I, x_{O_i}, y_{O_i}, z_{O_i}, i = 1, 3)$$

A condição de mínima energia potencial é expressa através da equação:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial P} \right|_{P_0} = 0 \quad (\text{IV-31})$$

onde  $P$  é dos parâmetros estruturais do cristal e  $P_0$  é o valor medido do parâmetro no equilíbrio.

Através da equação IV-31 obteremos um conjunto de dezessete equações a dezessete incógnitas os  $B_{KK'}$ . A solução desse sistema nos fornece os valores de dezessete dos cinquenta parâmetros do modelo do íon rígido para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>. Os trinta e três parâmetros restantes deverão ser calculados através do método de mínimos quadrados não lineares.

## 2.2. Determinação das frequências dos modos normais de vibração do $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>

Uma vez definido o modelo do íon rígido para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>, podemos calcular as frequências dos modos normais de vibração desse cristal. Conforme mencionamos anteriormente, a matriz dinâmica pode ser diagonalizada em blocos, através de uma transformação de similaridade.

$$U^{-1} D(\vec{q}) U = D_{\text{diag}} \quad (\text{IV-32})$$

Em nosso caso a matriz  $U$  que realiza a transformação tem dimensão 120 x 120 sendo construída com os vetores básicos normalizados  $\{ |P\vec{q}S\lambda\rangle \}$  colocados em forma de coluna<sup>13</sup>. Essa escolha para matriz  $U$  faz com que a matriz dinâmica, após a transformação de similaridade, se apresente da seguinte forma:

$$\begin{array}{l}
 U^{-1} D(\vec{q}) U = \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{Ag} \\
 15 \times 15 \\
 \\
 \text{Au} \\
 15 \times 15 \\
 \\
 \text{Bg} \\
 15 \times 15 \\
 \\
 \text{Bu} \\
 15 \times 15 \\
 \\
 \text{Eg}^1 \\
 15 \times 15 \\
 \\
 \text{Eg}^2 \\
 15 \times 15 \\
 \\
 \text{Eu}^1 \\
 15 \times 15 \\
 \\
 \text{Eu}^2 \\
 15 \times 15
 \end{array} \right\}
 \end{array}$$

(IV-33)

Esse procedimento tem a vantagem de reduzir consideravelmente o tempo de computação, uma vez que, ao contrário de termos que encontrarmos os auto vetores de uma matriz de dimensão (120 x 120), sem contar que isto é essencial para identificação dos modos usando computador dentro do ajuste das frequências pelo método de mínimos quadrados não linear. Calcularemos os auto vetores de matrizes de dimensão menor conforme pode ser visto na equação IV-33.

Os parâmetros do modelo do íon rígido do  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> foram determinados através do ajuste das frequências dos seguintes modos:

- 1) - Modo Bg, todas as quinze frequências do centro da zona, de nossas medidas experimentais a 10K<sup>4</sup>.

- 2) - Modo Ag, doze das treze frequências do centro da zona, de nossas medidas experimentais a  $10K^4$ , exceto o modo de  $249 \text{ cm}^{-1}$ .
- 3) - Modo Eg, oito das quatorze frequências do centro da zona, de nossas medidas experimentais a  $10K^{14}$ , assim descritas; as cinco frequências de menor valor e as três de maior valor. O método para o ajuste das frequências foi o método de mínimos quadrados não lineares, proposto por Katiyar e Mathai<sup>15</sup>.

As condições de estabilidade mencionadas anteriormente reduzem o número de parâmetros do modelo do íon rígido para  $\beta\text{-LiIO}_3$  de cinquenta para trinta e três parâmetros. Podemos ainda reduzir este número de parâmetros restantes, conforme o que será exposto.

O formalismo de Born-Meyer (potencial exponencial tipo  $\beta e^{-\alpha r}$ ) ou o formalismo de Pauling (potencial tipo  $A r^{-n}$ ) pode ser considerado para descrever as interações entre dois íons isolados. Essa interação se dá ao longo da linha reta que une os íons, sendo que a intensidade da interação diminui com o aumento da distância. Ambos os formalismos podem ser aplicados em cristais diatômicos fornecendo resultados bastante razoáveis. Porém a aplicação desses formalismos a cristais mais complexos, pode ser questionados uma vez que cada íon está sujeito a forças que decorrem das interações com um grande número de íons, as quais não podem ser derivadas de uma energia potencial de dois corpos.

Podemos porém considerar a aproximação que as constantes de força ao longo da reta que une os íons ( $A_{KK}$ ) podem ser derivadas da energia potencial do tipo Born-Meyer, ou seja:



$$A_{KK'} = \beta_{KK'} \alpha_{KK'}^2 e^{-\alpha_{KK'} r_{KK'}} \quad (\text{IV-34})$$

onde  $\alpha_{KK'}$  e  $\beta_{KK'}$  dependem apenas dos tipos de íons envolvidos.

A definição das constantes axialmente simétricas equação (II-55) e (II-56), nos permite obter relações entre os  $n_{KK'}$  e  $\alpha_{KK'}$ , dos formalismo de Pauling e Born-Meyer, respectivamente, como se segue:

$$\alpha_{\text{Li-0}} = (n_{\text{Li-0},i} + 1) / r_{\text{Li-0}}^0 \quad (\text{IV-35})$$

$$\alpha_{\text{I-0}} = (n_{\text{I-0}} + 1) / r_{\text{Li-0}}^0 \quad (\text{IV-36})$$

$$\alpha_{\text{0-0}} = (n_{\text{0-0}} + 1) / r_{\text{0-0}}^0 \quad (\text{IV-37})$$

onde  $r_{\text{Li-0}}^0$ ,  $r_{\text{I-0}}^0$ ,  $r_{\text{0-0}}^0$  correspondem às distâncias em que os íons lítio e oxigênio, iodo e oxigênio, oxigênio e oxigênio estão em contacto.

Assim podemos obter as seguintes relações:

$$A_{\text{Li-0},i+1} = A_{\text{Li-0},i} e^{-(r_{\text{Li-0},i+1} - r_{\text{Li-0},i})} \quad (\text{IV-38})$$

$$A_{\text{I-0},i+1} = A_{\text{I-0},i} e^{-(r_{\text{I-0},i+1} - r_{\text{I-0},i})} \quad (\text{IV-39})$$

$$A_{0-0,i+1} = A_{0-0,i} e^{-(r_{0-0,i+1} - r_{0-0,i})} \quad (\text{IV-40})$$

Os parâmetros a serem calculados após a introdução das hipóteses anteriores são:

$$n_{\text{Li-0}}, n_{\text{I-0}}, n_{0-0}, A_{\text{Li-0},1}, A_{\text{I-0},1}, A_{0-0,1}, z_{\text{Li}}, z_0, B_{0-0,i}$$

e inteiro.

Assim reduzimos a quinze os parâmetros restantes a serem calculados através do ajuste de mínimos quadrados não lineares. Os critérios utilizados para finalizar o ajuste das frequências foram os seguintes:

$$\frac{\Delta(\text{AF})}{\text{AF}} < 0.005 \quad \text{e} \quad \text{Sup}\left(\left| \frac{\Delta P}{P} \right|\right) < 0.01$$

onde

$$\text{AF} = \frac{1}{N - m} \sum_i \left| \frac{1}{\sigma_i^2} (y_0(i) - y_c(i)) \right|^{1/2}$$

e

$\text{Sup}\left(\left| \frac{\Delta P}{P} \right|\right)$  corresponde ao valor máximo do conjunto

$$\left\{ \left| \frac{\Delta P_1}{P_1} \right|, \left| \frac{\Delta P_2}{P_2} \right|, \dots, \left| \frac{\Delta P_m}{P_m} \right| \right\}.$$

$y_0(i)$  corresponde ao quadrado da frequência observada  $|y_0(i) = v_i^2|$ ,  $y_c(i)$  é o quadrado da frequência calculada,  $\sigma_i$  é a incerteza em  $y_0(i)$ .  $N$  corresponde ao número de observação,  $m$  corresponde ao número de parâmetros ( $P_i$ ) variáveis. Existem várias maneiras de se estimar a incerteza  $\sigma_i$  das observações. Por exemplo, as incertezas podem ser consideradas proporcionais aos valores das medidas ( $\sigma_i \propto v_i$ ), ou proporcionais a raiz quadrada das medidas ( $\sigma_i = \sqrt{v_i}$ ), ou constantes.

Observamos, durante o processo de ajuste que pequenas variações nos parâmetros afetavam sensivelmente os valores das frequências mais baixas. Isto significa que a escolha das incertezas constantes produzem um mal ajuste para as menores frequências. Por outro lado a escolha das incertezas proporcionais aos valores das frequências, levavam a um mal ajuste das frequências mais altas. Portanto, escolhemos as incertezas proporcionais a raiz quadrada das observações, ou seja:

$$y_0(i) + \sigma_i = (v_i + c\sqrt{v_i})^2$$

Os parâmetros finais obtidos para o modelo do íon rígido são mostrados na tabela IV-8 e IV-9. Na tabela IV-8 os parâmetros foram obtidos das condições de estabilidade. Na tabela IV-9 os parâmetros foram obtidos dos ajuste de mínimos quadrados, usando-se o formalismo de Born Meyer e Pauling. Na tabela IV-10 os valores dos  $A_{KK}$ , obtidos das equações (IV-38), (IV-39) e (IV-40)

e o valor da carga do iodo obtida da equação (IV-30). Na tabela IV-11 os valores de  $B_{KK',i}$ ,  $A_{KK,i}$ , para cada uma das interações permitidas. Nas tabelas IV-12 e IV-13, os valores das frequências dos modos normais Raman ativos e Infravermelho ativo calculados e experimentais.

Da tabela IV-10 notamos que os valores de  $A_{Li-0,i}$ ,  $A_{0-0,i}$  diminuem com o aumento das distância. No caso da interação Li-0, vemos que os quatro primeiros valores de  $A_{Li-0}$  são bem maiores que os dois últimos. Isto mostra que o átomo de lítio está praticamente ligado a quatro átomos de oxigênio. Esta observação confirma o modelo proposto por Schulz<sup>11</sup> sobre as ligações entre os átomos de lítio e os oxigênios. Para interação I-0, temos que os três primeiros valores de  $A_{I-0}$ , são bem maiores que os três últimos valores de  $A_{I-0}$ . Isto implica que o átomo de iodo está praticamente ligado a três oxigênio mais próximos. Observamos também que são estes três primeiros valores de  $A_{I-0}$  são bem maiores que qualquer um dos valores de  $A_{KK,i}$  para as outras interações. Isto significa que as frequências dos modos vibracionais do tipo esticamento (stretching) do  $IO_3$  serão bem maiores do que qualquer outras frequências e que estes modos tem caracter praticamente interno. Podemos notar que os valores das constantes de força  $A_{0-0,i}$  são da mesma ordem de grandeza que as constantes de força  $A_{Li-0,i}$ . Isto implica que os modos internos do  $IO_3$  do tipo dobramento serão bastante misturados com os modos externos. Os três menores valores da constante de força  $A_{I-0,i}$  tem a mesma ordem de grandeza que os maiores valores das constantes do tipo  $A_{Li-0,i}$  e  $A_{0-0,i}$ . Isto reforça a hipótese da mistura completa dos modos internos do tipo dobramento do  $IO_3$  com os modos externos.

Os valores de  $A_{0-0,i}$  mostram que as ligações entre estes átomos são apenas razoáveis quando comparadas com as ligações entre I-O formando uma pirâmide trigonal distorcida  $IO_3$ . Estes resultados estão em total acordo com a proposta de Schulz<sup>11</sup> para a estrutura do  $\beta$ - $LiIO_3$ . Para Schulz, cada átomo de lítio está ligado a quatro átomos de oxigênio formando um tetraedro distorcido ( $LiO_4$ ), e cada iodo estava ligado a seis oxigênios sendo três ligações fortes e três fracas e os grupos  $IO_3$  derivavam da distorção de uma pirâmide trigonal<sup>11</sup>. Podemos observar também como esperado, que os valores absolutos das forças  $B_{KK',i}$  são em geral bem menores que os valores das constantes de força  $A_{KK',i}$ . O valor nulo para a carga do iodo e o baixo valor de  $n_{I-O}$  mostra que as ligações entre  $IO_3$  são perfeitamente covalente, não existindo praticamente qualquer interação entre o iodo e o lítio. Por outro lado o pequeno valor da carga do lítio, ou seja 28,7% da carga do íon livre, mostra que as ligações entre o lítio e seus primeiros vizinhos (no caso oxigênios) e de carácter parcialmente covalente, confirmando nossa conclusão anterior que os lítios formam tetraedros distorcidos com os oxigênios. Podemos assim afirmar de um certo modo que o  $\beta$ - $LiIO_3$  é um cristal parcialmente covalente, em contrário do que o caso do  $\alpha$ - $LiIO_3$ . Devido os baixos valores das cargas efetivas dos íons, as separações em frequência entre os fonons transversais óticos e longitudinais óticos serão pequenas. Os valores medidos das frequências de vibração do  $\beta$ - $LiIO_3$ <sup>4</sup> e os valores calculados neste trabalho são mostrados na tabela IV-12. Existe uma ótima concordância dos valores calculados pelo modelo do íon rígido com os valores obtidos por nós em medidas de espalhamento Raman<sup>14</sup>. Não podemos comparar a frequência calculada para os

modos infravermelho ativo, visto que tais dados não existem na literatura. Mesmo assim a frequência dos modos longitudinais óticos são iguais ou ligeiramente maiores que as dos transversais óticos, como já esperados pelos pequenos valores das cargas efetivas dos íons. As frequências destes modos se encontram na tabela IV-13. Vale mencionar, que é necessário para se obter todas as frequências longitudinais e transversais, fazer os cálculos no centro da zona, com vetor de onda tendendo a zero nas direção paralela e perpendicular a z.

Vale ainda notar que o valor calculado do parâmetro  $n_{0-0} = 7.1094$  é aproximadamente o valor fornecido por Pauling<sup>6</sup> que é  $n_{0-0} = 7$ .

A discussão sobre os autos vetores dos modos normais é muito complexa, por termos todos os átomos em posições gerais. Isto significa que cada átomo se desloca em direção geral em todos os modos normais, embora possam ser representados pela combinações lineares dos vetores básicos de cada simetria apresentados na tabela IV-6. As constantes de combinações lineares depende das forças entre os íons.

É interessante notar dos cálculos que os autos vetores dos modos normais de cada simetria tem praticamente as mesmas amplitudes de vibração do que os modos semelhantes das outras simetrias. Como exemplo apresentamos as amplitudes de vibração dos átomos para a simetria Bg mostrados na tabela IV-14. Como também a frequência de cada modo e seu caracter segundo nossa classificação.

A análise destas amplitudes nos leva a concluir que: as três maiores frequências calculados em cada simetria representam as vibrações do tipo esticamento do  $IO_3$ . A contribuição das for-

TABELA IV-8

Os valores dos parâmetros obtidos das condições de estabilidade da rede para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Parâmetro	Valor Obtido
$B_{Li-0,1}$	33.608
$B_{Li-0,2}$	60.212
$B_{Li-0,3}$	28.197
$B_{Li-0,4}$	-14.942
$B_{Li-0,5}$	9.4244
$B_{Li-0,6}$	-33.892
$B_{I-0,1}$	82.642
$B_{I-0,2}$	9.1307
$B_{I-0,3}$	0.35024
$B_{I-0,4}$	52.606
$B_{I-0,5}$	1.0882
$B_{I-0,6}$	- 0.41818
$B_{O-0,1}$	34.264
$B_{O-0,2}$	0.06223
$B_{O-0,3}$	-36.242
$B_{O-0,4}$	23.522
$B_{O-0,5}$	-11.762

TABELA IV-9

Os valores dos parâmetros obtidos através dos ajustes de mínimos quadrados.

Parâmetro	Valor Obtido
$Z_{Li}$	0.28723e
$Z_0$	- 0.096e
$n_{Li-0}$	8.2418
$n_{I-0}$	4.8002
$n_{0-0}$	7.1094
$A_{Li-0,1}$	211.12
$A_{I-0,1}$	2411.9
$A_{0-0,1}$	212.69
$B_{0-0,6}$	11.924
$B_{0-0,7}$	-31.241
$B_{0-0,8}$	-50.531
$B_{0-0,9}$	12.834
$B_{0-0,10}$	-12.459
$B_{0-0,11}$	-26.952
$B_{0-0,12}$	-28.161



TABELA IV-10

As interações e as distâncias entre os átomos para cada tipo de ligação e valor das constantes de força destas ligações para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Interação	Distância $r_{KK',i}$	Parâmetro $A_{KK',i}$
Li-0	1	211.12
	2	175.90
	3	100.46
	4	64.402
	5	4.3872
	6	0.48016
I-0	1	2411.9
	2	2357.1
	3	2139.6
	4	217.08
	5	123.89
	6	58.712
O-0	1	212.69
	2	184.27
	3	146.42
	4	142.07
	5	103.04
	6	92.071
	7	69.912
	8	46.477
	9	40.189
	10	29.773
	11	27.677
	12	24.676
$z_I = 0.000e$	$z_{Li} = 0.28723e$	$z_0 = -0.096e$

T A B E L A IV-11

As interações, as forças e as constantes de força de cada ligação para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Interação	$B_{KK',i}$	$A_{KK',i}$
LI - 0	33.608	211.12
	60.212	175.90
	28.197	100.46
	-14.942	64.402
	9.4244	4.3872
	-33.892	0.48016
I - 0	82.642	2411.9
	9.1307	2357.1
	0.35024	2139.6
	52.606	217.08
	1.0882	123.89
	-0.41818	58.712
0 - 0	34.264	212.69
	0.06223	184.27
	-36.242	146.42
	23.522	142.07
	-11.762	103.04
	11.924	92.071
	-31.241	69.912
	-50.531	46.477
	12.834	40.189
	-12.459	29.773
	-26.952	27.677
-28.161	24.676	

T A B E L A IV-12

Os valores das frequências calculadas e observadas através de espalhamento Raman a 10K para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Ag	Ag	Bg	Bg	Eg	Eg
Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
57	69	54	49	51	58
71	76	75	57	70	64
87	116	113	108	88	82
150	126	133	125	130	106
171	188	159	149	154	149
238	-	210	232	218	227
257	249	259	261	237	261
276	-	293	294	266	284
312	310	307	309	279	309
332	323	323	320	325	331
359	362	356	345	364	386
449	442	453	460	451	-
779	763	754	777	757	767
802	798	797	783	804	784
821	816	823	817	824	826

T A B E L A IV-13

Os valores das frequências calculadas para os modos ativos no infravermelho para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

Nº	A <sub>u</sub> (LO)	A <sub>u</sub> (TO)	B <sub>u</sub>	E <sub>u</sub> (LO)	E <sub>u</sub> (TO)
1	Acust.	Acust.	62	Acust.	Acust.
2	90	90	99	59	59
3	109	109	124	93	93
4	154	154	146	146	145
5	170	170	169	173	173
6	209	209	223	200	199
7	245	245	269	225	225
8	289	289	295	271	268
9	300	300	282	292	290
10	331	327	327	319	318
11	362	361	361	370	365
12	457	451	450	452	450
13	753	753	781	758	758
14	804	804	793	804	804
15	817	817	826	823	823

TABELA IV-14

O valor da frequência calculada e observada para a simetria Bg, os átomos envolvidos a amplitude do movimento destes átomos e o caracter de cada modo.

Freq. (cm <sup>-1</sup> )	Átomos	Amplitude (Unid. Arb.)	Caracter
Cal. - Exp. 54-49	Li I O O O	61,61,61,61,61,61;61,61, 309,309,309,309,309,309,309,309 95,95,95,95,95,95,95,95 75,75,75,75,75,75,75,75 103,103,103,103,103,103,103,104	IO <sub>3</sub> -IO <sub>3</sub>
75-57	Li I O O O	53,53,53,53,53,53,53,53 307,307,307,307,307,307,307,307 58,58,58,58,58,58,58,58 122,122,122,122,122,122,122,122 95,95,95,95,95,95,95,95	IO <sub>3</sub> -IO <sub>3</sub>
113-108	Li I O O O	25,25,25,25,25,25,25,25 331,331,331,331,331,331,331,331 30,30,30,30,30,30,30,30 78,78,78,78,78,78,78,78 83,83,83,83,83,83,83,83	IO <sub>3</sub> -IO <sub>3</sub>
133-125	Li I O O O	141,141,141,141,141,141,141,141 42,42,42,42,42,42,42,42 137,137,137,137,137,137,137,137 279,279,279,279,279,279,279,279 79,79,79,79,79,79,79,79	Misturado
159-149	Li I O O O	125,125,125,125,125,125,125,125 112,112,112,112,112,112,112,112 145,145,145,145,145,145,145,145 227,227,227,227,227,227,227,227 153,153,153,153,153,153,153,153	Misturado

Continuação TABELA IV-14

Freq. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Átomos	Amplitude (Unid.Arb.)	Caracter
356-345	Li	255,255,255,255,255,255,255,255	Li-O
	I	22,22,22,22,22,22,22,22	
	O	46,46,46,46,46,46,46,46	
	O	139,139,139,139,139,139,139,139	
	O	194,194,194,194,194,194,194,194	
453-460	Li	299,299,299,299,299,299,299,299	Li-O
	I	15,15,15,15,15,15,15,15	
	O	20,20,20,20,20,20,20,20	
	O	82,82,82,82,82,82,82,82	
	O	167,167,167,167,167,167,167,167	
754-777	Li	29,29,29,29,29,29,29,29	Esticamento
	I	109,109,109,109,109,109,109,109	
	O	24,24,24,24,24,24,24,24	
	O	329,329,329,329,329,329,329,329	
	O	51,51,51,51,51,51,51,51	
797-783	Li	14,14,14,14,14,14,14,14	Esticamento
	I	116,116,116,116,116,116,116,116	
	O	292,292,292,292,292,292,292,292	
	O	17,17,17,17,17,17,17,17	
	O	158,158,158,158,158,158,158,158	
823-817	Li	10,10,10,10,10,10,10,10	Esticamento
	I	84,84,84,84,84,84,84,84	
	O	164,164,164,164,164,164,164,164	
	O	62,62,62,62,62,62,62,62	
	O	294,294,294,294,294,294,294,294	

Continuação      T A B E L A   I V - 1 4

Freq. (cm <sup>-1</sup> )	Átomos	Amplitude (Unid. Arb.)	Caracter
210-232	Li	78,78,78,78,78,78,78,78	Dobramento
	I	57,57,57,57,57,57,57,57	
	O	239,239,239,239,239,239,239,239	
	O	32,32,32,32,32,32,32,32	
	O	239,239,239,239,239,239,239,239	
259-261	Li	242,242,242,242,242,242,242,242	Misturado
	I	110,110,110,110,110,110,110,110	
	O	155,155,155,155,155,155,155,155	
	O	55,55,55,55,55,55,55,55	
	O	164,164,164,164,164,164,164,164	
293-294	Li	35,35,35,35,35,35,35,35	Dobramento
	I	38,38,38,38,38,38,38,38	
	O	300,300,300,300,300,300,300,300	
	O	165,165,165,165,165,165,165,165	
	O	65,65,65,65,65,65,65,65	
307-309	Li	223,223,223,223,223,223,223,223	Misturado
	I	72,72,72,72,72,72,72,72	
	O	164,164,164,164,164,164,164,164	
	O	161,161,161,161,161,161,161,161	
	O	129,129,129,129,129,129,129,129	
323-320	Li	245,245,245,245,245,245,245,245	Li-O
	I	66,66,66,66,66,66,66,66	
	O	82,82,82,82,82,82,82,82	
	O	145,145,145,145,145,145,145,145	
	O	179,179,179,179,179,179,179,179	

ças externas ( $\text{Li-IO}_3$ ) para estes modos é muito pequena.

A frequência mais baixa calculada para as simetrias ativas ao Raman, é da ordem de  $50\text{cm}^{-1}$  e representa praticamente as vibrações externas dos íons  $\text{IO}_3$  contra os outros íons  $\text{IO}_3$ . A participação dos íons de lítio nas vibrações externas é maior para os modos de maior frequência na região de frequência menor do que  $500\text{cm}^{-1}$ . Os modos com frequência menor que  $120\text{cm}^{-1}$  são basicamente externos do tipo translacionais e menor representam vibrações das unidades  $\text{IO}_3$  contra elas, com aumento da participação dos lítios para os modos de mais alta frequência. Os modos com frequência na região de  $120\text{cm}^{-1}$  até  $310\text{cm}^{-1}$  são bastante misturados. Vibrações do tipo dobramento misturam-se com vibrações libracionais do  $\text{IO}_3$ . Dois destes modos de frequência  $232\text{cm}^{-1}$  e  $294\text{cm}^{-1}$  tem caracter próximo dos modos de dobramento do íon  $\text{IO}_3$ . As vibrações dos lítios também se fazem presentes nestes modos. Nos modos de frequência de  $320\text{cm}^{-1}$ ,  $345\text{cm}^{-1}$  e  $460\text{cm}^{-1}$  (valores experimentais) correspondem praticamente as vibrações dos lítios contra os oxigênios. Uma pequena mistura com modos de dobramento e libração do íon  $\text{IO}_3$  ainda está presente, sendo que o modo de frequência aproximadamente de  $450\text{cm}^{-1}$  em cada simetria tem caracter praticamente de pura translação dos lítios contra os oxigênios.



REFERÊNCIAS

1. S.H.CHEN, Phys. Rev. 163, 532 (1967)..
2. A.A.MARADUDIN and S.H.VOSKO, Rev. Mod. Phys. 40, 1 (1968)
3. J.L.WARREN, Rev. Mod. Phys. 40, 38 (1968).
4. H.MONTGOMERY, Proc. Roy. Soc. A309, 521 (1969).
5. D.F.JOHNSTON, Rep. Progs. Phys. 23, 66 (1960).
6. S.MATSUMURA, Mat. Res. Bull. 6, 469 (1971).
7. H.SCHULZ, Acta Cryst. B29, 2285 (1973).
8. International Tables for X-ray crystallography editado por The International Union of Crystallography, the Kynoch Press-Birmingham, England (1969).
9. A.C.HURLEY, Phil. Trans. A260, 1 (1966)
10. D.V.KOVALEV, Irreducible representations of space groups (New York; Gordon and Brech, 1961).
11. H.SCHULZ, Acta Cryst. B29, 2285 (1973).
12. L.L.BOYER and J.R.HARDY, Phys. Rev. 87, 2886 (1973).

13. R.S.KATIIAR, J. Phys. C: Solid State Phys. 3, 1087 (1970).
14. J.MENDES FILHO, V.LEMOS and F.CERDEIRA, Solid State Comm. 45, 331 (1983).
15. R.S.KATIIAR and A.M.MATHAI (under publication).
16. L.PAULING, The Natura of the Chemical Bond (Cornell University Press, 1960).

## CAPÍTULO V

1. CONCLUSÃO1.1. Introdução

O objetivo deste capítulo é apresentar nossa contribuição e um resumo das conclusões a que chegamos, como também, fazer sugestões de novos trabalhos, usando outras técnicas espectroscópicas, que serviriam para completar nossos estudos e esclarecer algumas das propriedades exibidas pelo  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>.

1.2. Síntese das Conclusões

Certamente a mais importante contribuição deste trabalho, foi a descoberta inédita através do estudo de espalhamento Raman dependente da pressão hidrostática, de uma nova fase do LiIO<sub>3</sub>.

Esta nova fase do LiIO<sub>3</sub> que chamamos de  $\delta$ -LiIO<sub>3</sub> é atingida somente quando comprimimos o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> a pressões maiores ou iguais a 50Kbar a temperatura ambiente.

Esta transição de fase reversível apresenta como característica fundamental uma mudança abrupta nos espectros Raman com a pressão o que nos levaria a classificá-la como uma transição de fase de primeira ordem. Como o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> é um cristal centro simétrico, os modos polares são ativos somente no infravermelho, assim nenhum modo "soft" pode ser observado em estudos de

espalhamento Raman dependente da temperatura e pressão.

Além disto, mudanças na pressão de 1 Kbar corresponde aproximadamente a uma mudança da ordem de  $40^\circ\text{K}$  na temperatura, o que levaria o estudo da dependência da frequência com pressão de um modo soft bastante difícil.

Esta transição de fase foi confirmada posteriormente através de estudos de raio-X. O comportamento anômalo dos parâmetros  $a$  e  $c$  da rede com a pressão, sugere um forte acoplamento entre as direções mutualmente perpendiculares. Comportamento semelhante é observado em algumas perovskita, o que leva a uma transição de fase de segunda ordem reversível do tipo ferroelétrica. Assim do ponto de vista de espalhamento de raio-X esta transição encontra todos os requisitos de uma transição de fase de segunda ordem, do tipo ferroelástica.

Acreditamos ser esta transição uma transição de fase de primeira ordem de caráter bastante sutil.

O esclarecimento da natureza desta transição reversível seria certamente elucidada, se estudada por espalhamento de infravermelho, espalhamento de neutrons, ultrassom e Brillouin dependente da pressão hidrostática e temperatura.

A nova fase  $\delta\text{-LiIO}_3$  jaz no grupo espacial  $P_{2/n}(C_{2h}^1)$ , sendo também centro simétrica e exibindo uma estrutura monoclinica com oito moléculas por célula unitária. A célula unitária tem a mesma orientação que a célula tetragonal e o novo grupo espacial é um subgrupo da simetria tetragonal.

Acreditamos ainda que esta transição afeta substancialmente a simetria das pirâmides trigonais distorcidas dos íons  $\text{IO}_3$ , como mostrada nos espectro Raman antes e depois das transições e no comportamento anômalo do parâmetro  $c$  da rede com a

pressão. Como consequência de nosso estudo de raio-X medimos a compressibilidade volumar isotérmica da fase  $\beta$  o que permitiu conhecer o módulo de elasticidade volumar. Ainda no estudo de espalhamento Raman dependente da pressão hidrostática estudamos o comportamento do parâmetro de Grüneissen de cada modo em função da frequência e observamos que este obedece uma lei do tipo:

$$\gamma_j \propto \omega_j^{-1.3}$$

Este comportamento sugere que para o  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> que as constantes de forças externas e internas, são aproximadamente da mesma ordem de grandeza, salvo aquelas responsáveis pelos modos de esticamento do íon IO<sub>3</sub>. Este comportamento já era esperado, uma vez que os espectros Raman são compostos de duas partes distintas: uma com frequência menor ou igual a 460 cm<sup>-1</sup> onde se encontram os modos translacionais, libracionais e de dobramento do íon IO<sub>3</sub> e a outra com frequência entre 700 cm<sup>-1</sup> e 850 cm<sup>-1</sup> onde se encontram os modos de esticamento do íon IO<sub>3</sub>. Este comportamento se tornou bastante evidente, quando do cálculo das constantes de força, usando-se o modelo do íon rígido. Nestes cálculos observou-se que as constantes de força de esticamento do íon IO<sub>3</sub> era no mínimo da ordem de dez vezes maiores que as constantes de força de dobramento do íon IO<sub>3</sub> e das constantes de força das ligações entre lítio e oxigênio e entre os oxigênios. Além disto estas três umas classes de constantes de forças eram da mesma ordem de grandeza. Assim, somente os modos de esticamento do íon IO<sub>3</sub> tem caráter praticamente puro, enquanto que os demais modos tem caráter misturado, levando portanto este material a uma lei de escalonamento diferente do  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> onde  $\gamma_j \propto \omega_j^{-2.0}$ .

O cálculo de dinâmica de rede revelou que os átomos de iodo estão ligados a seis átomos de oxigênio, sendo que as ligações com três deles é bastante forte e responsável pela pirâmide trigonal distorcidas e estas ligações tem caracter bastante covalente. Já os átomos de lítio estão ligados a quatro átomos de oxigênio formando os tetraedros distorcidos. Estes resultados concordam de forma plena com o modelo proposto por Schulz. O baixo valor da carga efetiva do lítio indica que as ligações entre os íons de lítio e os iodatos não têm caracter tão iônico e que a separação em frequência do par  $L_0-T_0$ , é bastante pequena. O estudo através do espalhamento Raman dependente da temperatura permitiu identificar pela primeira vez a frequência de quarenta e dois dos quarenta e cinco modos de vibração das simetrias  $A_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$ , como também estudar a variação da frequência dos modos normais de vibração em função da temperatura e a largura de linha destes modos.

Confirmou-se assim que a fase  $\beta$  é estável com a temperatura o que não acontece com a fase  $\alpha$ .

Os três modos cujas frequências não fomos capaz de identificar, suas frequências foram previstas pelo cálculo de dinâmica de rede. Os valores das frequências calculadas a partir da dinâmica de rede apresentaram uma boa concordância com os valores observados e ainda nos permitiu fazer uma previsão para os valores das frequências dos modos ativos no infravermelho.

A análise dos resultados dos experimentos Raman dependente da temperatura e pressão, permitiu separar as contribuições explícitas e implícitas das variações das frequências dos modos com a temperatura. Este estudo revelou que pelo menos dois modos são afetados por anarmonicidades de terceira e quarta ordem presentes neste material. Os modos onde estes efeitos são bastante

pronunciados, são aqueles que envolvem as translações do íon de lítio contra os oxigênios e do íon de lítio contra os íons  $\text{IO}_3$ .