

TRANSIÇÕES DE FASE E EFEITOS ANARMÔNICOS NAS
VIBRAÇÕES DA REDE DO LiIO_3 ESTUDADOS COM
ESPALHAMENTO RAMAN.

FRANCISCO ERIVAN DE ABREU MELO

Orientador:

Fernando Cerdeira

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Esta -
dual de Campinas, como parte dos requi-
sitos para a obtenção do Título de Dou-
tor em Ciências.

Março, 83

A

Vânia

e

Ao

Jorge José.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Fernando Cerdeira pelas sugestões, discussões, dedicação e eficiente orientação na realização deste trabalho. Quero apresentar-lhe meus protestos de estima e consideração e o reconhecimento pela disponibilidade nas discussões e atenção a mim dedicada no laboratório.

A Profa. Vólia Lemos Crivelenti pelo incentivo, discussões e valiosa ajuda no laboratório.

Aos Profs. Ram Sharan Katiyar e Helion Vargas pelas amostras gentilmente cedidas, pelo apoio e interesse mostrado na realização deste trabalho.

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

Aos Profs. Iris Torriani e Lisandro P. Cardoso assim como a todo o corpo técnico do laboratório de Cristalografia.

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

A Juvenal Xavier de Oliveira bem como a todos os técnicos da oficina mecânica pela valiosa ajuda a mim concedida.

A José Cícero Martins Brandão e colaboradores pela ajuda e presteza com que atenderam os nossos pedidos.

Ao pessoal do desenho e da fotografia pelo excelente desempenho na confecção das figuras.

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

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

RESUMO

O espectro Raman do LiIO_3 foi estudado em função da temperatura (10K-680K) a pressão constante (1 bar) e em função de pressões uniaxial e hidrostática a diferentes temperaturas. No primeiro tipo de experiência, observamos duas mudanças descontínuas no espectro Raman com o aumento da temperatura. A primeira é reversível e ocorre num intervalo de temperatura entre 215°C e 260°C , dependendo da origem da amostra (pó ou monocrystal) e de sua história térmica. A segunda ocorre para $T \geq 290^\circ\text{C}$ e vem irreversível quando a amostra é aquecida acima de 340°C . Cada fase tem um espectro característico e distinto dos outros dois. Embora a ocorrência destas transições de fases estejam em completo acordo com medidas de difração de raios-X e de análise térmica diferencial (DTA), elas estão em desacordo com trabalhos anteriores em Raman e infra-vermelho que não mostram mudanças qualitativas nos espectros na transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Pensamos que este desacordo é devido que nossas medidas são as primeiras obtidas a temperaturas suficientemente altas para passarmos através das transições. Obtemos também destas experiências medidas quantitativas das dependências das frequências dos fonons ativos no Raman e de suas larguras de linha com a temperatura na fase α .

As medidas de pressão uniaxial foram realizadas nas temperaturas de 77K e 300K. As mudanças observadas nos espectros Raman foram bem descritas por uma teoria de potencial de deformação usada anteriormente para uma grande variedade de materiais.

As medidas de pressão hidrostática foram realizadas nas temperaturas de 300K e 380K. A comparação destes resultados, obtidos em três temperaturas diferentes, revelou que os parâmetros de Grüneissen de cada modo (γ_j) e outros potenciais de deformação são independentes da temperatura. Entretanto, estes parâmetros dependem das frequências (ω_j) dos fonons obedecendo a uma lei de "scaling" do tipo $\gamma_j \propto \omega_j^{-2}$. Este comportamento é discutido no contexto de uma grande quantidade de dados existente para diversos tipos de cristais iônicos, covalentes e moleculares.

Os dados resultantes das experiências de pressão e temperatura são combinados para separar as contribuições implícitas (volume driven) e explícitas (occupation number driven) de $\omega_j(T)$. Este procedimento revelou a existência de um comportamento anarmônico anômalo afetando somente o modo da rede que envolve as translações do íon de Li^+ ao longo do eixo-c. Sugerimos que isto é uma indicação da existência de uma ligação entre este modo e o crescimento anômalo da condutividade iônica ao longo do eixo-c que ocorre quando este material é aquecido a altas temperaturas.

ABSTRACT

The Raman spectrum of LiIO_3 was studied both as a function of temperature at constant pressure (10K-680K) and as a function of externally applied uniaxial and hydrostatic pressure at different (constant) temperatures. In the first type of experiment, two discontinuous changes in the spectrum are observed as temperature increases. The first one is reversible and occurs in a temperature range between 215°C and 260°C , depending upon sample origin (single crystal or powder) and thermal history. The second occurs at $T \geq 290^\circ\text{C}$ and becomes irreversible once the samples are heated above 340°C . Each phase has a characteristic spectrum, distinct from that of the other two. Although the occurrence of these phase changes are in complete agreement with studies made with X-ray diffraction and differential thermal analysis (DTA), it is at variance with previous Raman and infrared work which report no qualitative change in spectrum at the $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ phase transition. We believe this disagreement comes about because our measurements are the first ones so far to have actually passed through the transition. We also obtain in these measurements quantitative determinations of the temperature dependence of frequencies and inverse lifetimes of all Raman active modes in the α -phase.

The uniaxial stress measurements were performed both at 77K and at 300K. The observed changes in the Raman spectrum are well described by a linear deformation potential theory

used previously for a large variety of materials. Measurements under hydrostatic pressure were performed at 300K and at 380K. Comparison of these results, obtained at three different temperatures, reveals that mode Grüneisen parameters (γ_j) and other deformation potential are essentially temperature independent. They depend, however, on mode frequency (ω_j) obeying on approximate scaling law $\gamma_j \propto \omega_j^{-2}$. This behavior is discussed in the context of a large amount of data existent for divers type of ionic, covalent and molecular solids.

Data from pressure and temperature work are combined to separate the implicit (volume driven) and explicit (occupation number driven) contributions to $\omega_j(T)$. This procedure reveals the existence of anomalous anharmonic behavior affecting only the lattice mode which involve translations of Li^+ atoms along the c-axis. We suggest that this is indicative of the existence of a link between this mode and the anomolous increase in ionic conductivity along the c-axis occuring in this material at high temperatures.

I N D I C E

CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II - Procedimento Experimental	8
1. Os Espectros Raman	8
2. As Amostras	9
3. Pressão Uniaxial	9
4. Pressão Hidrostática	12
5. Temperatura	15
6. Os Fornos	16
CAPÍTULO III - Espectro Raman e Dinâmica de Rede do α -LiIO ₃	19
1. Estrutura Cristalina do α -LiIO ₃	19
2. Vibrações e Rotações do grupo IO ₃ ⁻	22
3. Modos Normais de Vibração do α -LiIO ₃	25
4. O Espectro Raman e infra-vermelho do α -LiIO ₃	27
5. Fonons Oblíquos no α -LiIO ₃	31
6. Modelo CMC de dinâmica de rede para o α -LiIO ₃	36
7. Notas	45
CAPÍTULO IV - Espalhamento Raman em três Fases no LiIO ₃	51
1. Resultados e Discussão	56
2. Conclusão.....	63

CAPÍTULO V - Efeitos de Deformações Homogêneas nos	
Fonons Óticos do Material: Teoria	65
1. Deformações, Tensões e Propriedades Elásticas ...	65
2. Efeito da Deformação Homogênea nos Fonons Ativos no Raman do α -LiIO ₃	72
CAPÍTULO VI - Efeitos de Deformações Homogêneas nos Fonons	
Óticos do Material: Resultados Experimentais .	85
1. Resultados de Pressão Uniaxial	86
2. Resultados de Pressão Hidrostática	95
3. Discussão	105
4. Conclusões	114
CAPÍTULO VII - Dependência da Pressão e Temperatura dos Fonons Óticos do α -LiIO ₃	117
1. Dependência dos Fonons Óticos do α -LiIO ₃ com a Temperatura	118
2. Dependência Explícita dos Fonons Óticos Ativos no Raman com Pressão e Temperatura	124
3. Conclusão	143
CAPÍTULO VIII - Conclusão	144

CAPÍTULO I

Introdução

Existem três modificações cristalinas diferentes no LiIO_3 (1-5). Duas delas, conhecidas como fases α e β , pertencem respectivamente aos grupos espaciais $P_{63} (C_6^6)$ e $P_{42/n} (C_{4h}^4)$ e são estáveis na temperatura ambiente (1-2). A outra modificação, fase γ , pode ser obtida aquecendo um cristal ou pó da fase α - LiIO_3 . A transição de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ é de primeira ordem, endotérmica, reversível e ocorre num intervalo de temperatura de 215°C a 260°C , dependendo fortemente da história térmica e preparação da amostra (3-5). A fase γ existe no intervalo de temperatura $215^\circ\text{C} \leq T \leq 340^\circ\text{C}$, coexistindo com as fases α e β , respectivamente, nos limites inferior e superior deste intervalo de temperatura (5). Quando a amostra de α - LiIO_3 é aquecida a temperaturas $T > 340^\circ\text{C}$, a fase β fica estabilizada mesmo que o material volte à temperatura ambiente (3-5). Forte efeito de histerese foi observado nestas transições, com a ocorrência e intervalo de temperatura da existência da fase γ sendo sensíveis às condições de crescimento do cristal e sua história térmica (4-5). Estudos de raios-X da fase γ (3,5) são consistentes com uma estrutura ortorrômbica, relacionada com a fase hexagonal α , diferindo no tamanho da célula primitiva e no número de fórmulas unitária por célula primitiva. A distribuição atômica não é conhecida dentro desta célula unitária. Devido ao seu uso como material ótico não linear (6-10), vários aspectos das propriedades óticas do α - LiIO_3 foram largamente estudados. Os espectros Raman e Infra-vermelho desta fase

foram estudados por vários autores (11-19), tanto no pó como em monocristais. Em particular, Otaguro et al (12) identificaram todos os modos ativos no Raman e estabeleceram a ausência de um "modo mole" (soft mode) próximo a transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Esta conclusão é sustentada por outros estudos dos espectros Raman (14-15) e Infra-vermelho (17) do α -LiIO₃ como uma função da temperatura. Estes estudos, entretanto, mostram resultados que são difíceis de reconciliar com os dados de raios-X e DTA (3,5). Todos estes estudos de espalhamento de luz dizem ter passado pela transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ sem que fosse observada uma forte mudança qualitativa nos espectros Raman (14, 15, 17), como era de se esperar de uma transição de fase de primeira ordem, na qual, mudam a simetria e o número de átomos na célula unitária (3,5). As refs. 15 e 17 mostram um grande crescimento nas larguras de linha dos fonons quando a transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ se aproxima. Este efeito está ausente nos espectros Raman de Misset e Remoissenet (14), que observaram um crescimento (decréscimo) linear nas larguras de linha (frequências) dos modos ativos no Raman em função da temperatura. A transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ foi caracterizada por estes autores (14) como produzindo simplesmente a quebra das regras de seleção no espectro Raman e um forte crescimento da linha de Rayleigh. Esta evidência é usada para sugerir (14,17) que a fase γ tem algum tipo de desordem nos íons de Li⁺ que poderia explicar os crescimentos anômalos observados na condutividade iônica e constante dielétrica (20) deste material nas vizinhanças da transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

Vemos que existe algumas questões de interesse que não foram respondidas corretamente:

i) Por que a evidência dos estudos de espalhamento de luz diferem dos resultados de raios-X e DTA quanto a natureza da transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$?

ii) Sabemos que não existe um "modo mole" (soft mode) relacionado com a transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Isto não é surpreendente desde que esta transição é claramente de primeira ordem. Entretanto, isto não estabelece que os modos óticos não estejam relacionados com a transição. Em particular, poderíamos esperar que os modos óticos envolvendo as translações dos íons de Li^+ ao longo do eixo-c (alguns modos A de baixa frequência) estejam relacionados com o crescimento anômalo da condutividade iônica ao longo deste eixo. A questão é: Existe um relacionamento do tipo descrito acima? Se existe, por que ele passou despercebido no estudos anteriores de espalhamento de luz em função da temperatura?

Neste trabalho tentaremos responder estas questões.

i) - Transição de fase.

Para responder esta questão, fazemos notar que, a temperatura máxima atingida nos estudos anteriores de espalhamento de luz era menor do que 250°C , podendo, entretanto, estar abaixo da temperatura da transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ que ocorre em um grande intervalo de temperatura (5). Neste caso, a ausência de uma mudança qualitativa no espectro Raman poderia simplesmente indicar que todos os espectros pertencem a uma mesma fase: $\alpha\text{-LiIO}_3$. Estudamos o espectro Raman do LiIO_3 começando com um monocristal ou pó de $\alpha\text{-LiIO}_3$ na temperatura ambiente e

terminando na fase β a 360°C . Duas mudanças qualitativamente distintas foram observadas no espectro Raman quando o material era aquecido. A primeira, que ocorre na temperatura mais baixa, é reversível e o limiar desta transição depende do tipo da amostra (pó ou monocristal) e de sua história térmica. A segunda, ocorrendo na temperatura mais alta, fica estabilizada quando o material é aquecido acima de 340°C . Retornando a temperatura ambiente, observamos um novo espectro Raman, e o padrão de difração de raios-X desta amostra coincide com aquele publicado por Matsumura (3) para a fase β do LiIO_3 . Assim, quando aquecemos a amostra, observamos três fases distintas entre si, cada uma com um espectro Raman característico e qualitativamente diferentes dos outros dois. O espectro Raman da fase γ é composto de estruturas bem definidas e não apresenta características semelhantes às de materiais superiônicos ou desordenados. Nossas observações estão de acordo com os resultados de raios-X e DTA (3,5) a respeito da existência de três fases com estruturas bem definidas e também em relação à dinâmica de ocorrência de cada fase nos ciclos de aquecimento e resfriamento do material (5). Acreditamos que o desacordo entre nossas medidas e medidas anteriores de espalhamento de luz (14, 15, 17) é devido a que estes autores pararam as experiências antes da transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ se caracterizar.

ii) O relacionamento entre os modos óticos e a transição de fase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

Para responder esta questão, realizamos um estudo detalhado das interações anarmônicas no α - LiIO_3 . Os estudos dos termos anarmônicos são de particular importância no potencial iônico.

Estes termos são responsáveis pela expansão térmica e tempo de vida finita dos auto-modos da Hamiltoniana armônica (fonons). Eles também são responsáveis pela dependência das frequências dos fonons com a pressão e temperatura. A temperatura atua 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. Estes efeitos contribuem para a dependência das frequências dos fonons com a temperatura e são conhecidos como contribuições "implícita" (volume driven) e "explícita (occupation number driven) respectivamente, de acordo com a nomenclatura anteriormente definida por Zallen e Slade (21). Para separarmos estas contribuições, é necessário termos medidas independentes da dependência das frequências dos fonons com a pressão e temperatura. Os modos óticos do centro da zona de Brillouin podem ser convenientemente acompanhados pelo estudo da evolução dos espectros Raman e Infra-vermelho como uma função da pressão e temperatura. Trabalhos anteriores (12, 14, 17) sobre a dependência da temperatura destes espectros apresentam um quadro confuso, como já foi discutido acima. Neste trabalho, apresentamos medidas detalhadas das frequências, larguras de linha e intensidades relativas em função da temperatura no intervalo de 10K - 500K. Apresentamos também medidas do espectro Raman com pressão uniaxial e hidrostática. As mudanças no espectro Raman introduzidas por pressão uniaxial (77K) foram bem entendidas com base em uma teoria de potencial de deformação. As medidas de pressão hidrostática foram realizadas nas temperaturas de 300K e 380K. Os parâmetros de Grüneissen de cada modo, γ_j , obtidos das

medidas de pressão uniaxial a 77K são comparados com os obtidos das medidas de pressão hidrostática a 300K e 380K. Não encontramos mudanças sistemáticas destes parâmetros que pudessem ser interpretados como uma dependência destes com a temperatura, com a possível exceção do modo-A de mais baixa frequência. Por outro lado, foi encontrada uma forte e sistemática dependência destes parâmetros com as frequências (ω_j) dos modos. Esta dependência obedece aproximadamente a uma lei de "scaling" do tipo: $\gamma_j \propto \omega_j^{-2}$. Este tipo de comportamento tem sido observado em sólidos moleculares (21 - 25) e nossos resultados são discutidos no contexto destas tendências anteriormente observadas. Finalmente, as dependências das frequências dos fonons com a pressão e temperatura são combinadas para separar as contribuições anarmônicas implícitas (volume driven) das explícitas (occupation number driven). Este procedimento foi aplicado em estudos de anarmonicidades em uma grande variedade de materiais (26-29). Em particular, a contribuição implícita fracional (relativa a $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P$) segue uma tendência sistemática de acordo com o tipo de ligação entre os átomos participantes de um dado modo vibracional (21). Nossos resultados estão de acordo com esta tendência geral, com exceção de um modo A ($\omega \sim 240\text{cm}^{-1}$ em $T = 300\text{K}$), para o qual, as contribuições implícitas e explícitas são da mesma ordem de grandeza mas com sinais opostos. O comportamento deste modo é radicalmente diferente de todos os outros modos ativos no Raman. Este resultado é interessante desde que, este modo é o único da classificação de Cretz et al (30) que contém translações dos íons de Li^+ ao longo do eixo-c. A forte anarmonicidade afetando este modo é também evidenciada pelo grande crescimento em sua largura de linha com o aumento da temperatura. Estes resultados são fortes indicações da participação deste modo no transporte dos íons de Li^+ associa-

dos com o aumento da condutividade iônica ao longo do eixo-c nas vizinhanças da transição de fase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

O resto deste trabalho é organizado como se segue: No Capítulo II descrevemos o procedimento experimental. No Capítulo III discutimos o espectro Raman do material no contexto das identificações do modelo de Crettez et al. Um estudo detalhado das transições de fases do material em função da temperatura é apresentado no Capítulo IV. No Capítulo V apresentamos as equações utilizadas na análise da evolução do espectro Raman com pressões uniaxiais e hidrostáticas. Os resultados deste tipo de experiências são discutidos no Capítulo VI. No Capítulo VII discutimos a dependência do espectro Raman do α -LiIO₃ com a temperatura e utilizamos os resultados do Capítulo anterior para separar as contribuições explícitas e implícitas de $\omega(T)$. Finalmente, apresentamos as principais conclusões do nosso trabalho no Capítulo VIII.

CAPÍTULO II

Procedimento Experimental

Este Capítulo apresenta uma descrição do equipamento experimental usado nas experiências de pressão uniaxial, pressão hidrostática e temperatura. Descrevemos também em detalhe a preparação das amostras usadas em cada tipo de experiência. No item 1 apresentamos os equipamentos usados nas medidas dos espectros Raman. O item 2 descreve o equipamento usado na preparação das amostras. Os itens 3 e 4 apresentam sucintamente as máquinas de pressão uniaxial e pressão hidrostática, assim como os procedimentos usados nas experiências com pressão. O item 5 descreve as experiências realizadas em função da temperatura. Finalmente, o item 6 apresenta em detalhe os fornos usados nas experiências com pressão hidrostática e com temperatura.

1. Os Espectros Raman:

Os espectros Raman foram obtidos de diferentes configurações para as séries de pressão uniaxial, pressão hidrostática e temperatura. Estas configurações serão descritas oportunamente ao discutirmos estes resultados nos Capítulos VI e VII. Para a obtenção dos espectros, foi usado um Laser de Argônio' CR-8 da Coherent Radiation emitindo até 1 Watt nas linhas 4880 Å e 5145 Å, um monocromador duplo Spex Modelo 1401 acoplado a uma fotomultiplicadora FW-130 da ITT resfriada a -25°C e

deteção eletrônica usando um sistema Ortec para contagem de fótons com memória multicanal e saídas analógica e digital. Uma resolução instrumental de aproximadamente 1cm^{-1} foi mantida constante durante todas as experiências.

2. As Amostras:

As amostras foram obtidas a partir de um monocristal fornecido pela Cromatix Corporation. Este foi crescido a partir de solução aquosa neutra e tinha forma de paralelepípedo hexagonal com aproximadamente 15mm de diâmetro e 16mm de altura, com o eixo C_3 paralelo ao eixo hexagonal do paralelepípedo. Uma vez orientada por raios-X (método Laue de retro-reflexão), as amostras eram cortadas mediante uma serra de fio de diamante (Lastec Modelo 2006A) e polidas usando uma suspensão feita de pó de alumina e água ou óleo singer. A orientação do eixo C_3 era confirmada em um microscópio polarizador. Amostras de formas e tamanhos diferentes foram usadas para cada uma das experiências citadas e serão descritas nas seções a seguir.

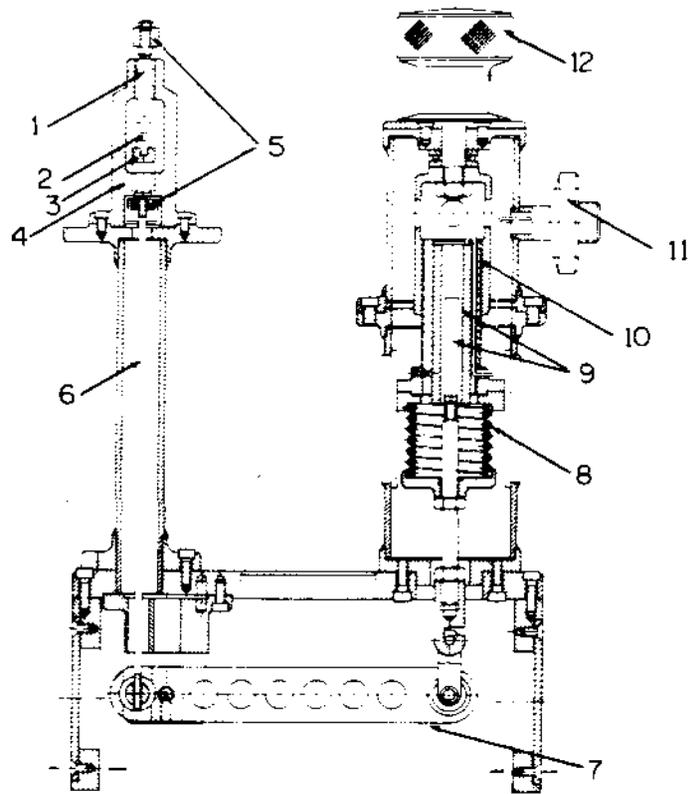
3. Pressão Uniaxial:

Os espectros Raman foram obtidos nas temperaturas de 300 e 77K com e sem pressão uniaxial. Os espectros a 77K foram tomados com a amostra e parte do aparelho de pressão uniaxial imersos em nitrogênio líquido contido em um criostato cilíndrico de vidro pirex construído em nossas oficinas.

Os deslocamentos nas frequências dos fonons ativos no Raman eram determinados em relação às linhas de referência de uma lâmpada de H_e-N_e . Para aumentar a precisão nas medidas de pequenos deslocamentos, bem como na resolução de picos muito próximos em frequência (como os picos de simetria E_2 separados em doubletes por uma pressão uniaxial com $\vec{F} \perp C$), os espectros Raman foram ajustados com duas curvas Gaussianas de larguras fixas e iguais às larguras destes modos na ausência de pressão. O ajuste era feito usando os registros digitais e um programa de computador de ajuste de linha por mínimos quadrados já existente no laboratório (31).

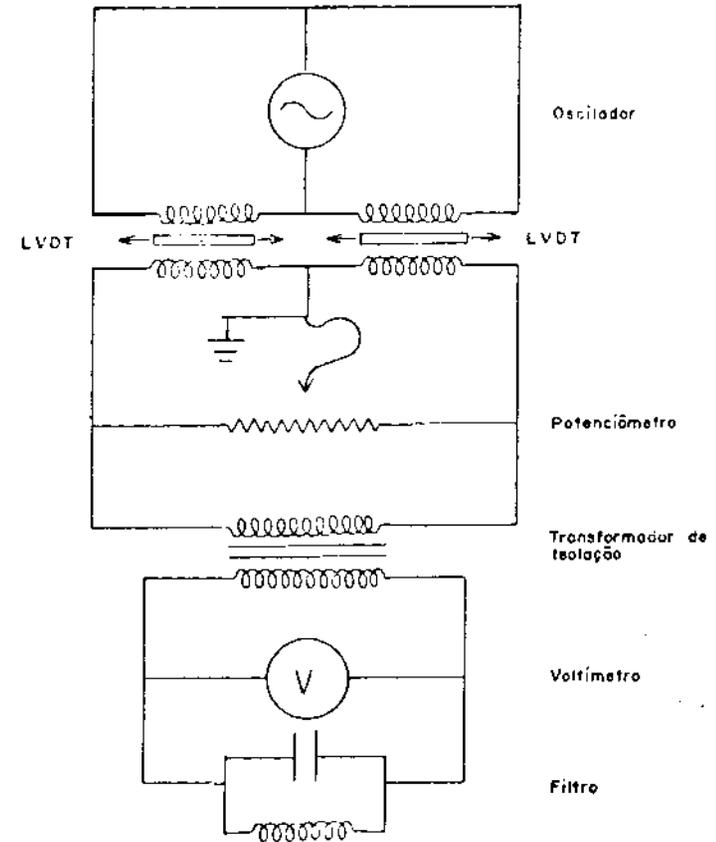
As amostras usadas na pressão uniaxial foram cortadas em formas de paralelepípedos com dimensões aproximadamente de $7 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$. A força externa é aplicada ao longo da maior dimensão do paralelepípedo, a qual, é escolhida para ser paralela ou perpendicular ao eixo hexagonal do cristal. Todas as seis faces dos paralelepípedos foram polidas mantendo o paralelismo entre faces opostas.

O aparelho de pressão uniaxial usado nas experiências (32-33) consiste de compartimento da amostra, sistema de compressão e sistema de medição da força aplicada. A Fig. (II-1) apresenta um esquema geral do aparelho de pressão uniaxial no qual, o compartimento da amostra é composto de: pistão de aço, amostra, suporte de aço e chassi. No sistema de compressão temos: compressor, haste, braço de alavanca, mola e manivela. O sistema de medição é composto por dois LVDT (Linear Variable Differential Transformer), um associado à mola de tal forma que sua indutância muda linearmente com a distensão da mola e o segundo, montado em um parafuso micrométrico que é usado para equilibrar a ponte do circuito mostrado na Fig. (II-1). Des



(a) Parte Mecânica.

1- Pistão de aço, 2- Amostra, 3- Suporte de aço,
 4- Chassi, 5- Compressor, 6- Haste, 7- Braço de
 alavanca, 8- Mola, 9- LVDT, 10- Sistema de pa-
 rafuso, 11- Entrada elétrica, 12- Manivela



(b) Circuito elétrico para medição da
 força aplicada.

Figura II-1: Aparelho de Pressão Uniaxial

ta forma a leitura do micrômetro dá diretamente a distensão da mola em mm. Na prática, isto implica numa medida da força aplicada na amostra e conseqüentemente, numa medida de pressão. O limite máximo de pressão aplicada é determinado pela quebra das amostras. Uma amostra suporta tanto mais pressão quanto melhor o paralelismo entre as faces sujeitas a força aplicada. Outros fatores que influenciam na quebra das amostras são: temperatura da amostra e construção dos pistões que podem fornecer uma distribuição não homogênea de pressão na amostra. Considerando a sensibilidade dos aparelhos, foi possível estimar o erro na medida da pressão como cerca de 1% (32). A ref.32 apresenta uma discussão detalhada sobre a construção, montagem e funcionamento do aparelho de pressão uniaxial.

4. Pressão Hidrostática:

Os espectros Raman da amostra submetida a pressão hidrostática foram medidos na temperatura de 300K e 380K. Os espectros a 380K foram medidos com parte do aparelho de pressão hidrostática dentro de um forno construído em nosso laboratório e descrito no ítem 6 deste Capítulo.

Os deslocamentos das linhas Raman eram medidos em relação às linhas de referência de uma lâmpada de He-Ne. Sendo estes deslocamentos muito maiores do que aqueles obtidos para o caso da pressão uniaxial, as larguras de linha e posições das linhas Raman foram obtidas diretamente do registro analógico dos espectros de um Registrador Hewlett-Packard 7100 B.

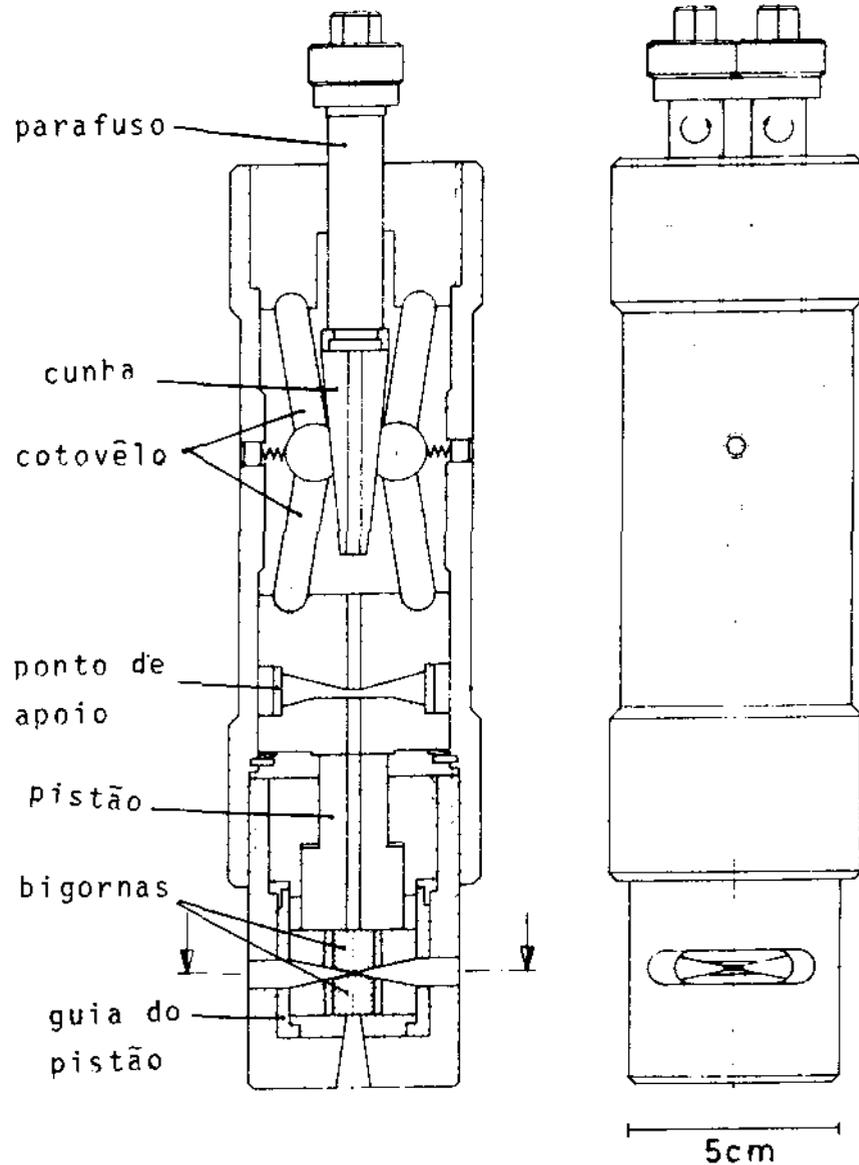
As amostras usadas nas medidas de pressão hidrostática

eram pequenas placas com 100 a 150 μm de dimensões lineares e aproximadamente 50 μm de espessura. Essas placas foram obtidas de placas maiores com 2 a 3 mm de dimensões lineares e 50 μm de espessura que foram polidas de forma que o eixo hexagonal 'c' estava contido ou era perpendicular às faces polidas.

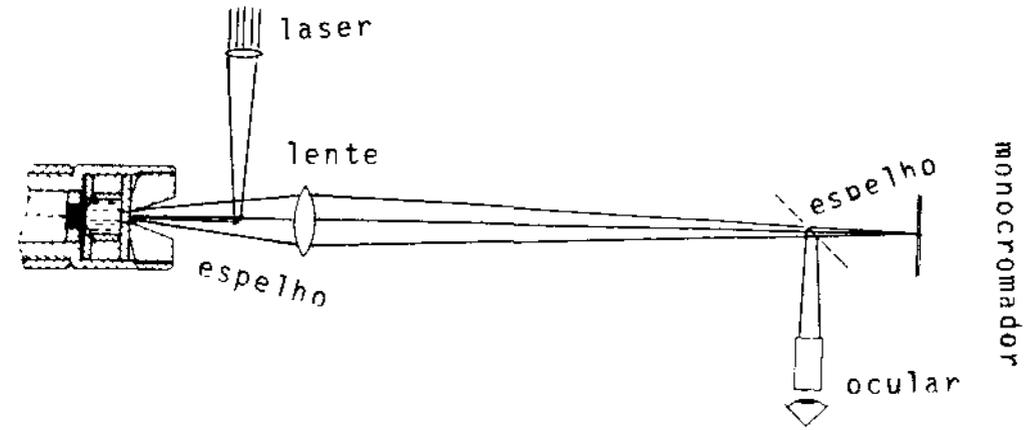
O aparelho usado nas medidas de pressão hidrostática é mostrado na Fig. II-2 juntamente com uma montagem típica para medir o espectro Raman e com um detalhe da célula de alta pressão (34).

A amostra e um pequeno rubi (com aproximadamente 30 μm 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 compartimento é uma cavidade de 300 μm de diâmetro por 300 μm de espessura em uma arruela de Cu-Be. A arruela mantém o líquido transmissor da pressão (solução de metanol-etanol) entre suas extremidades. Uma destas extremidades é transparente (safira) para possibilitar a passagem da luz, como visto na Fig. II-2c. Desde que a amostra flutua no líquido transmissor da pressão, algumas vezes ela inclinava-se fazendo um ângulo entre o vetor de propagação do fonon e o eixo-c. Tal inclinação produzia fonons oblíquos nos espectros Raman que eram identificados pelas mudanças nas posições das linhas Raman na região de alta frequência dos espectros, como descrito no item 5 do Capítulo III. Esta inclinação era corrigida com uma remontagem da amostra na máquina de pressão. A medição da pressão é feita através dos deslocamentos ($0.7535 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$) das linhas de fluorescências 14432 cm^{-1} e 14404 cm^{-1} do cristal de rubi (35-36).

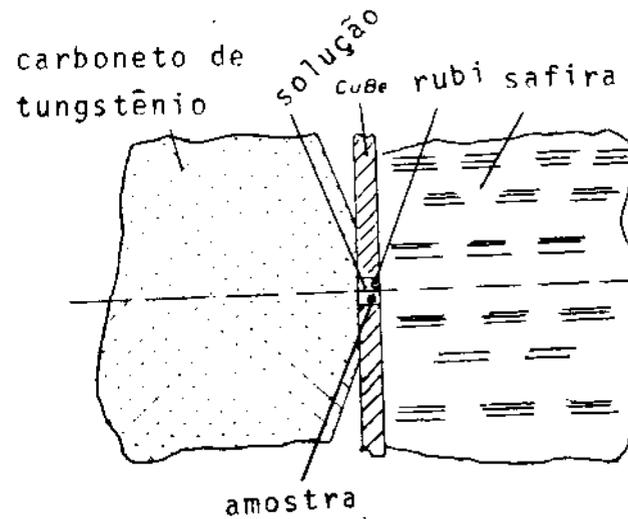
FIGURA II-2: Sistema utilizado para medições com pressão hidrostática



(a) Aparelho de pressão hidrostática



(b) Montagem ótica para medida de espalhamento de luz.



(c) Detalhe do compartimento da amostra.

5. Temperatura:

Os espectros Raman do monocristal de α -LiIO₃ foram obtidos em duas sêries: a primeira, desde a temperatura de 12K à temperatura ambiente e a segunda, desde a temperatura ambiente à temperatura de aproximadamente 500K que está no intervalo de temperatura da transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

Duas sêries de medidas dos espectros Raman de alta temperatura foram realizadas no estudo das transições de fase do LiIO₃. Na primeira, usamos monocristais de α -LiIO₃ como aqueles usados para a pressão uniaxial. Na segunda, usamos pó de α -LiIO₃, obtido moendo uma amostra monocristalina e pó de β -LiIO₃, obtido pelo aquecimento do pó de α -LiIO₃ a temperatura de aproximadamente 380°C. O intervalo de temperatura nas duas sêries foi desde a temperatura ambiente à temperatura de 630K.

A sêrie de baixa temperatura foi efetuada com a ajuda de um sistema de refrigeração Duplex de ciclo fechado Modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals. As temperaturas foram medidas por um termopar de Cromel vs Ouro- 0.07 Ferro. A temperatura durante a medida era mantida constante dentro de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ com um controlador de temperatura Artronix Instrumentation Modelo 5301-E.

A sêrie de alta temperatura foi obtida com o auxílio de um forno construído no nosso laboratório e descrito na seção 6 deste Capítulo. As temperaturas foram medidas por um termopar de Ferro-Constantan colocado próximo à amostra e mantidas constantes de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ com um controlador idêntico ao citado acima.

Os deslocamentos das frequências nos espectros Raman eram determinados em relação à linha de Rayleigh e obtidas di-

retamente do registro analógico de um Registrador Hewlett - Packard 7100B.

6. Os Fornos:

Construímos dois fornos para as medidas dos espectros Raman com a temperatura. Um forno foi construído especialmente para as medidas dos espectros Raman a alta temperatura e variando a pressão hidrostática e outro forno para obtermos a evolução dos fonons ativos no Raman a pressão atmosférica (1 bar) e variando a temperatura.

Os fornos, fig. II-3, são constituídos basicamente das seguintes partes:

- (a) - Forno propriamente dito: é composto do corpo do forno feito de pedra sabão cozida a 800°C , arruelas de sustentação do corpo do forno feitas de amianto, material isolante de lã de amianto e janelas, guias de termopares e guias do feixe de luz feitos de vidro pirex.
- (b) - Sistema de Aquecimento: é constituído do aquecedor que são duas resistências independentes de Ni-Cr, fonte de potência de 115V com potência máxima de 2KW e um controlador de temperatura ambos da Artronix Instrumentation e um termopar de Ferro-Constantan.

As resistências do forno, para a pressão hidrostática de alta temperatura, são $R_1 = R_2 = 150\Omega$, podendo dissipar uma potência máxima de $\sim 675\text{W}$ com corrente máxima de 1,5A nas resistências. O outro forno, tem resistências $R_1 = 90\Omega$ e

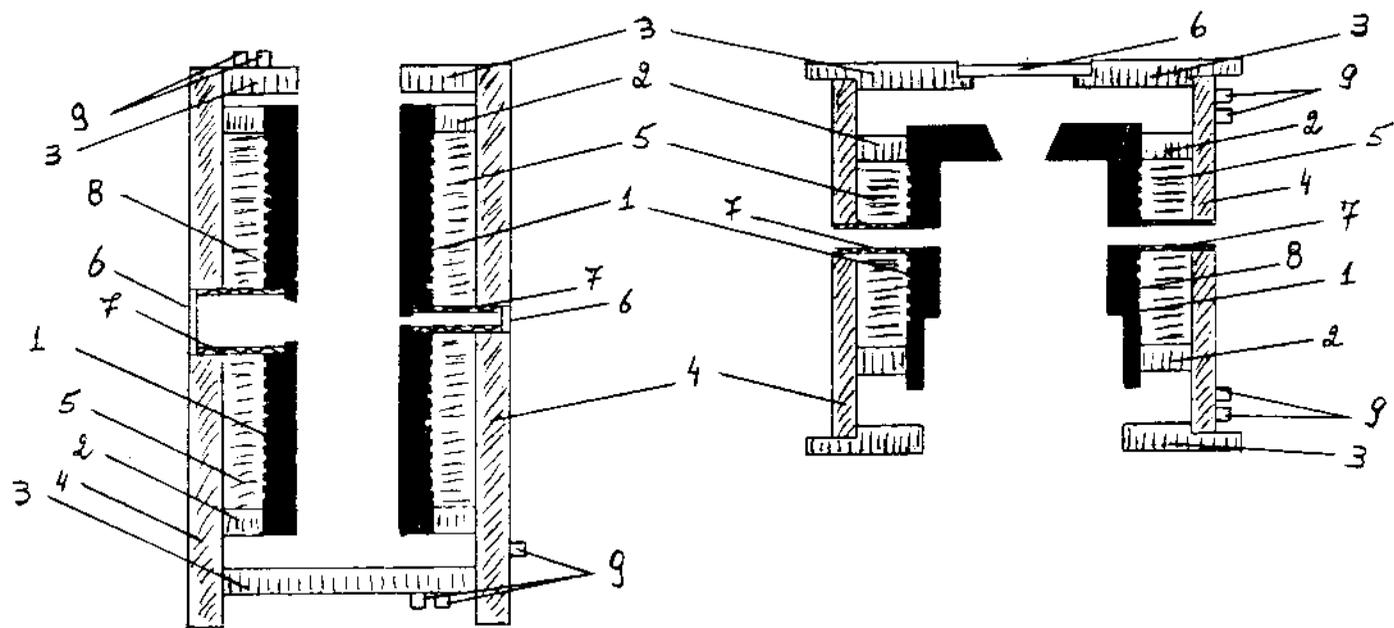


Fig. II-3. Fornos utilizados nas medidas de espalhamento Raman.
 1) - Corpo do forno de pedra sabão; 2) - Arruelas de sustentação do corpo do forno de amianto; 3) - Flanjas de amianto; 4) - Tubo envoltorio de amianto; 5) - Material isolante de lã de amianto; 6) - Janelas de vidro pirex; 7) - Guias de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

$R_2 = 60\Omega$ podendo dissipar até ~ 340W com corrente máxima de 1,5A nas resistências. Dependendo da potência desejada, os fornos podem ser usados com uma resistência ou com as duas ligadas tanto em série como em paralelo.

A fonte de potência está ligada as resistências e acoplada ao controlador de temperatura. Este por vez, está ligado a um termopar de Ferro-Constantan, que fica próximo a amostra, para o controle da temperatura. Para manter a temperatura constante, o controlador liga ou desliga a fonte de potência, fornecendo ou não energia ao forno.

A temperatura máxima atingida pelo forno para pressão hidrostática a alta temperatura é da ordem de 500°C , enquanto que, a temperatura do outro é da ordem 380°C .

(c) - Sistema de Medição: esse sistema é composto de um termopar de Ferro-Constantan e multímetro digital. O termopar, que tem uma ponta próxima a amostra e outra numa mistura de água com gelo a 0°C , adquire uma diferença de potencial que é lida pelo multímetro. Essa diferença de potencial é então transformada para temperatura.

CAPÍTULO III

Espectro Raman e Dinâmica de Rede do α -LiIO₃

Apresentamos uma discussão detalhada do espectro Raman do α -LiIO₃ e um modelo de dinâmica de rede devido a Crettez et al (30). No ítem 1 apresentamos a estrutura cristalina do α -LiIO₃. Nos ítems 2 e 3 discutimos, usando a teoria de grupos, as vibrações do íon IO₃⁻ e os modos normais de vibração do α -LiIO₃ respectivamente. No ítem 4 discutimos os espectros Raman deste material e os comparamos com resultados obtidos por outros autores. O ítem 5 apresenta uma breve discussão sobre fonons oblíquos no α -LiIO₃, e no ítem 6 apresentamos sucintamente o modelo de dinâmica de rede para o α -LiIO₃ citado acima.

1. Estrutura Cristalina do α -LiIO₃.

O cristal de α -LiIO₃ tem estrutura hexagonal com grupo espacial P_{6₃} (C₆⁶) contendo duas fórmulas unitárias por célula primitiva que tem dimensões (1) de: a = 5.48Å e c = 5.17 Å. Os íons ocupam posições especiais na célula primitiva dadas por (1):

Li 2a: 0,0,Z; 0,0,1/2 + Z

I 2b: 1/3, 2/3, Z; 2/3, 1/3, 1/2 + Z

O 6c: X,Y,Z; \bar{Y} , X-Y, Z; Y-X, \bar{X} ,Z

\bar{X},\bar{Y} , 1/2 + Z; Y,Y-X, 1/2+Z; X-Y, X, 1/2 + Z.

A Fig. III-1 mostra a estrutura cristalina e a projeção da célula primitiva do α -LiIO₃ em plano perpendicular ao eixo-C. Tanto os íons de Li⁺ como os de IO₃⁻ jazem em sítios de simetria C₃. Os parâmetros atômicos são dados na Tabela III-1 (1).

Tabela III-1 - Parâmetros Atômicos para o α -LiIO₃

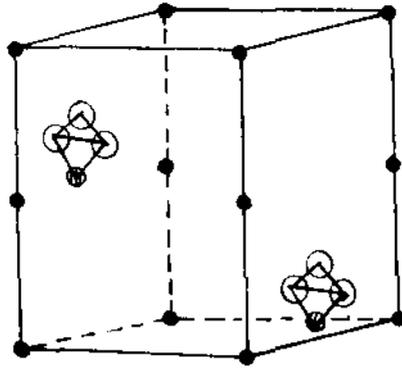
	Li	I	O
X	0.0	1/3	0.09358 ± 0.00214*
Y	0.0	2/3	0.34396 ± 0.00206
Z	0.8907 ± 0.0123	0.0	0.16980 ± 0.00199

* desvios padrões calculados por mínimos quadrados.

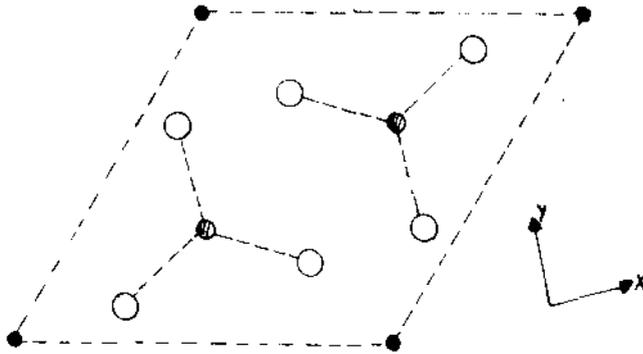
As distâncias interatômicas entre os vários íons são dadas na Tabela III-2 (1).

Tabela III-2. Separações Interatômicas no α -LiIO₃.

	SEPARAÇÕES	DESVIOS PADRÕES
Li - O	2.038; 2.220 Å	0,06 Å
I - O (nos grupos IO ₃ ⁻)	1.817	0,017
I - O (vizinho mais próximo)	2.873	0,017
O - O (nos grupos IO ₃ ⁻)	2.756	0,024
O - O (entre grupos IO ₃ ⁻)	2.925; 3.085	0,024
O-I-O	98.65°	0,6°



(a)



(b)

Fig. II-1. (a) estrutura cristalina do $\alpha\text{-LiIO}_3$.
(b) projeção ao longo do eixo-c.

2. Vibrações e Rotações do grupo IO_3^-

O íon IO_3^- pertence ao grupo pontual C_{3v} . Este íon é do tipo de moléculas piramidal XY_3 (37) e seus 12 graus de liberdade estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{3v} como: $\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E$ (38); os três modos da representação irredutível A_1 consistem de duas vibrações características, uma do tipo que não deforma o íon ("Stretching") e a outra do tipo que deforma o íon ("bending") e uma translação ao longo do eixo Z, o modo de simetria A_2 representa uma rotação em torno do eixo Z, os quatro modos E consistem de uma translação ao longo dos eixos X e Y, uma rotação em torno dos eixos X e Y e duas vibrações características, uma do tipo "Stretching" e a outra do tipo "bending". A Fig. III-2 mostra as coordenadas de simetria para as representações irredutíveis A_1 e E. As coordenadas de simetria $S_1, S_2, S_{3a}, S_{3b}, S_{4a}$ e S_{4b} foram sugeridas por Howard e Wilson (39) para as moléculas piramidal do tipo XY_3 usando no cálculo a suposição do "campo de forma mais geral"*. Venkateswarlu e Sundaram (37) calcularam as constantes de força para algumas moléculas piramidal do tipo XY_3 usando o método introduzido por Howard e Wilson (39). As constantes de força do íon IO_3^- , calculadas pela primeira vez, estão tabelados na ref.37. Crettez et al (30) recalcularam os valores destas constantes usando valores mais precisos das frequências de vibração dos modos normais do íon IO_3^- (valores médios obtidos de vários trabalhos experimentais). A energia potencial para o íon IO_3^- , usando a suposição do campo de forma mais geral (38), pode ser escrita como:

*Veja notas no final deste Capítulo.

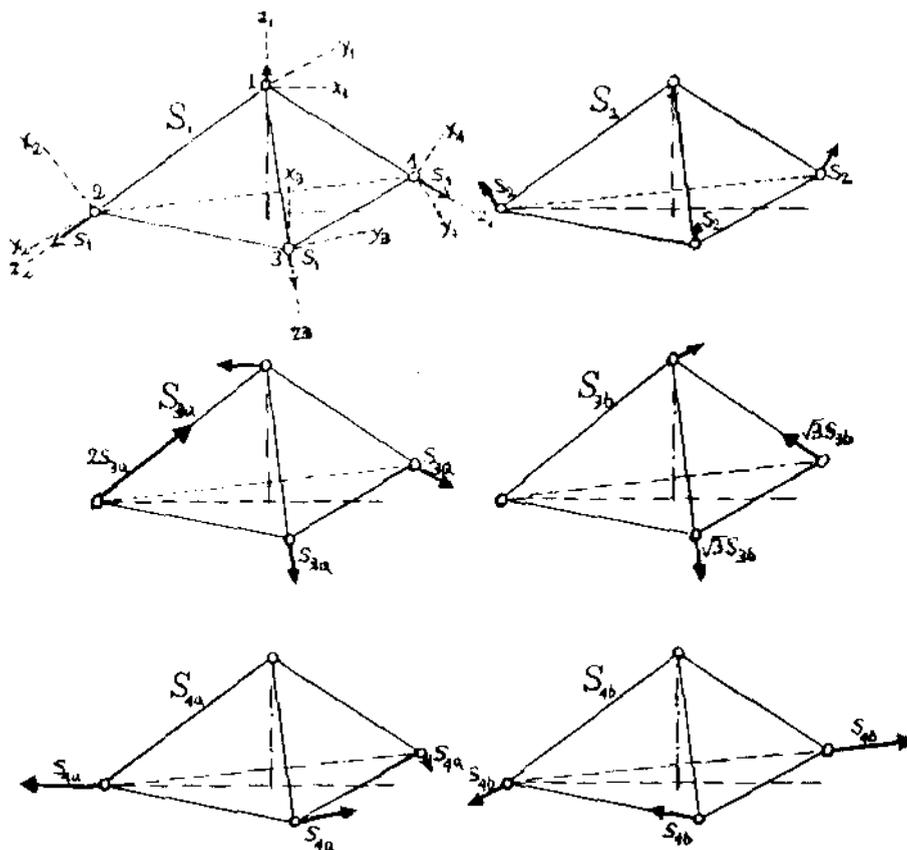


FIGURA III-2: Coordenadas de simetria para moléculas piramidal do tipo XY_3 . Os vetores de deslocamentos dos átomos X em S_1, S_2, S_{3a} e S_{3b} são $3(mY/mX)S_1 \cos\beta, 3(mY/mX)S_2 \sin\beta, 3(mY/mX)S_{3a} \sin\beta$ e $3(mY/mX)S_{3b} \sin\beta$ respectivamente, onde β é o ângulo entre a ligação $X-Y$ e o eixo de simetria.

$$2V = k_1 (Q_{12}^2 + Q_{13}^2 + Q_{14}^2) + 2k_1' (Q_{12}Q_{13} + Q_{12}Q_{14} + Q_{13}Q_{14}) + k_\delta (\delta_{23}^2 + \delta_{24}^2 + \delta_{34}^2) + 2k_\delta' (\delta_{23}\delta_{24} + \delta_{23}\delta_{34} + \delta_{24}\delta_{34}).$$

onde os Q_{ij} representam as variações nas distâncias entre os átomos de I e O e os δ_{ij} são as mudanças dos ângulos entre as ligações IO_i e IO_j e os k_i são as constantes de força. A tabela III-3 lista as frequências observadas em solução juntamente com suas identificações e os valores das constantes de força como publicado nas refs. 30 e 40.

Tabela III-3. - Frequências observadas em solução e calculadas com suas respectivas identificações e constantes de força para o íon IO_3^- segundo refs. 30 e 40.

Frequências observadas $\nu(\text{cm}^{-1})$ (ref. 30)	Frequências calculadas $\nu(\text{cm}^{-1})$ (ref.30)	Identificação (ref.40)	Constantes de força. (mdyne/Å).
ν_1^A 357	357.0	bending	$k_{23}=5.3415$
ν_2^A 780	778.7	stretching	$k_{324}=0.4827$
ν_1^E 326	326.0	bending	$k_{23}^a = -0.1576$
ν_2^E 809	810.0	stretching	$k_{324}^a = 0.0026$

3. Modos Normais de Vibração do α -LiIO₃.

Tanto os íons de Li⁺ como os de IO₃⁻ ocupam simetria local C₃ na estrutura hexagonal C₆⁶ do α -LiIO₃. O diagrama de correlação na Fig. III-3 mostra como as vibrações, rotações e translações dos íons IO₃⁻ e as translações dos íons de Li⁺ são correlacionadas com o grupo fator C₆. Desta análise os 30 graus de liberdade do α -LiIO₃ são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo fator C₆ como: 5A + 5B + 5E₁ + 5E₂ (12). Estes são distribuídos entre modos acústicos, vibrações, librações e translações dos grupos IO₃⁻ e Li⁺ como sendo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{ac.} = A + E_1 \\ \Gamma_{vib.}^{IO_3^-} = 2A + 2B + 2E_1 + 2E_2 \\ \Gamma_{lib.}^{IO_3^-} = A + B + E_1 + E_2 \\ \Gamma_{vib.}^{ext.} = A + 2B + E_1 + 2E_2 \end{array} \right. \quad (III-1)$$

onde os modos de simetria B são inativos tanto no Raman como no infra-vermelho, os modos E₂ são ativos no Raman e inativos no infra-vermelho e os modos de simetria A e E₁ são ativos tanto no Raman como no infra-vermelho.

Os tensores de polarizabilidade associados com os diferentes fonons são:

$$A(Z) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} ; \quad E_1(X) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & d \\ c & d & 0 \end{bmatrix}$$

(III-2)

$$E_1(Y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & c \\ -d & c & 0 \end{bmatrix} ; \quad E_2 = \begin{bmatrix} e & f & 0 \\ f & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} ; \quad E_2 = \begin{bmatrix} f & -e & 0 \\ -e & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Simetria do
ion IO_3^- isolado
 $2C_{3v}$

Simetria local
do IO_3^- e Li^+
 $2C_3 + 2C_3$

Simetria do
grupo fator
 C_6

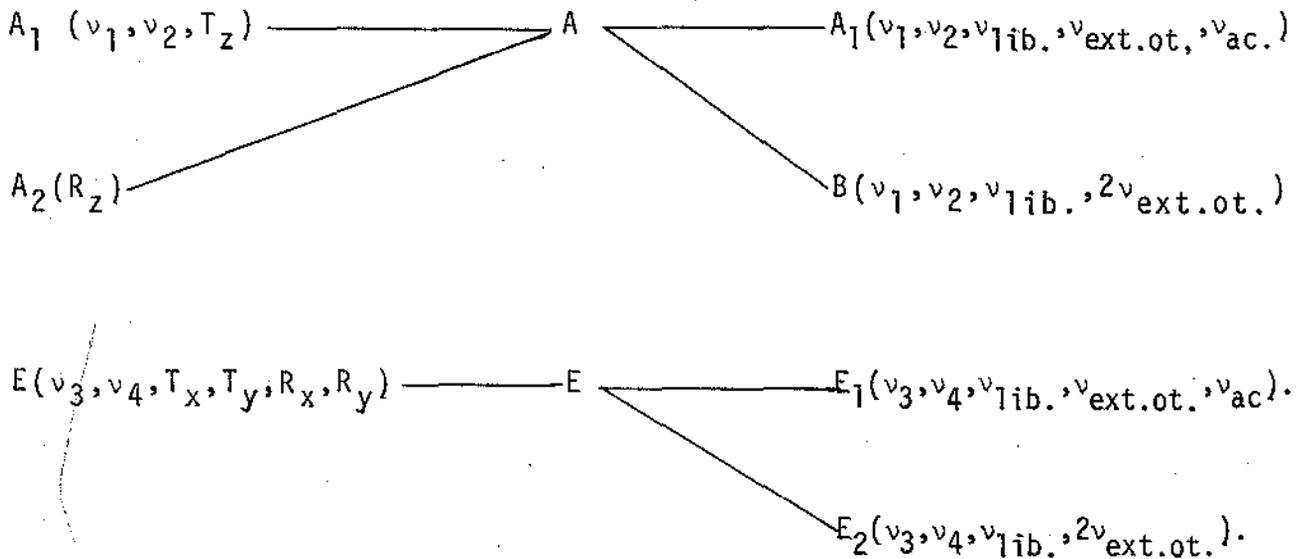


Fig.III-3 - Diagrama de correlação para $\alpha\text{-LiIO}_3$.

4. O Espectro Raman e infra-vermelho do α -LiIO₃

Os espectros Raman e infra-vermelho no α -LiIO₃ foram estudados por vários autores (12,15-19). Os principais resultados foram obtidos por Otaguro et al (12), Crettez et al (16) e Khaller et al (15).

No trabalho de Otaguro et al (12) foram efetuadas medidas de espalhamento Raman e infra-vermelho a 300K. Todos os 13 modos normais de vibração ativos no Raman e infra-vermelho preditos pela teoria de grupos foram encontrados. Apenas os modos polares de simetria A e E₁ de frequências mais baixas não foram separados em suas componentes T₀-L₀. Crettez et al (16) mediram os modos polares de simetrias A e E₁ da refletividade no infra-vermelho a temperatura ambiente. Seus resultados são bastante diferentes daqueles publicados por Otaguro et al (12). Khaller et al (15) mediram o espectro Raman deste material na temperatura de 5K. A identificação das frequências observadas dos fonons óticos ativos no Raman está em bom acordo com a identificação de Otaguro et al (12), se desprezamos os efeitos da temperatura nas frequências destes fonons. Estes autores não encontraram os 13 modos de vibração ativos no Raman e apresentam larguras de linha dos modos observados muito maiores do que o esperado na temperatura de 5K.

Nossos resultados mostram o espectro Raman do α -LiIO₃ obtido na temperatura de 12K. Todos os 13 modos ativos no Raman preditos pela teoria de grupos foram encontrados. A Fig. III-4 mostra os espectros na temperatura de 12K para as representações irredutíveis A, E₁ e E₂. Considerando a notação de Porto (41), escrevemos A(BC)D que significa: luz incidente na direção A com polarização na direção B e luz espalhada na direção D com polarização na direção C. O sistema de coordenadas é defi

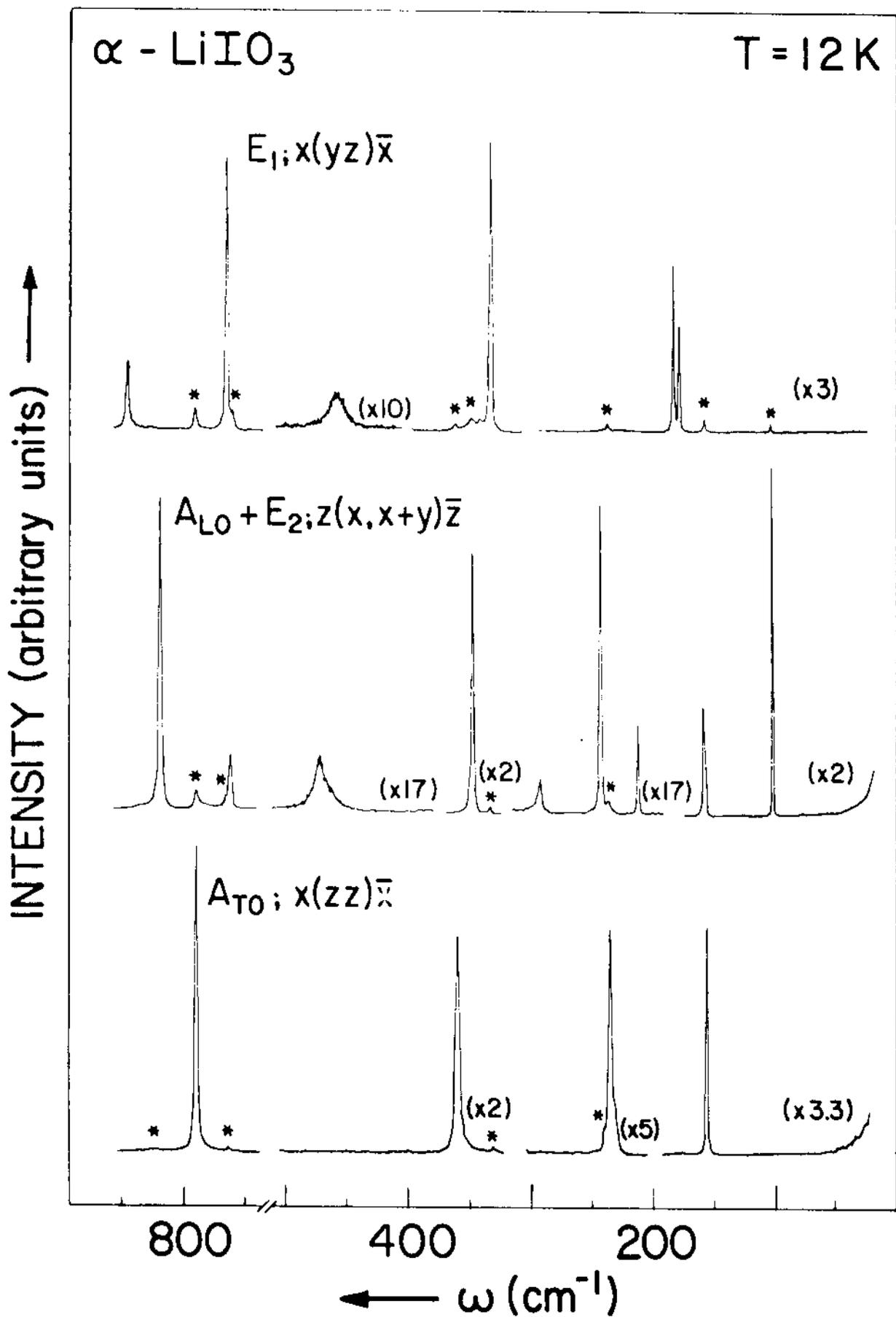


FIGURA III-4. Espectro Raman do $\alpha\text{-LiIO}_3$ na temperatura de 12K. Os asteriscos indicam as sombras das outras polarizações.

nido de tal forma que o eixo-Z coincide com o eixo hexagonal c do cristal (42). Usamos a geometria de espalhamento $X(Z,Z)\bar{X}$ para obtermos as 4 componentes TO de simetria A como mostra a Fig. III-4(a). Da geometria de espalhamento $Z(X,X+Y)\bar{Z}$ obtemos as 4 componentes LO da representação A juntamente com os 5 modos de vibrações de simetria E_2 . A Fig. III-4(b) mostra o espectro onde estes modos aparecem juntos. Os modos de simetria E_1 foram obtidos da geometria $X(Y,Z)\bar{X}$. As componentes TO-LO desta simetria sempre aparecem juntas num mesmo espectro. Nesta geometria observamos as componentes $E_{1LO}(X)$ e $E_{1TO}(Y)$ de todos os modos de simetria E_1 com exceção de um modo de frequência intermediária. Este modo é muito fraco e largo e mesmo na temperatura de 12K ele não se separa em suas componentes TO-LO. A Fig. III-4 (c) apresenta o espectro Raman dos modos de simetria E_1 . Em todos os espectros os asteriscos indicam as sombras dos modos de outras simetrias devido à forte atividade ótica do cristal. A atividade ótica no α -LiIO₃ é da ordem de 25 graus/mm ao longo do eixo-c (6), podendo algumas vezes gerar problemas de identificação nas regras de seleção. A tabela III-4 lista as frequências e larguras de linha para todos os modos observados em nosso trabalho a temperatura de 12K. Dos nossos resultados observamos que os modos de simetria A e E_1 , que são ativos tanto no Raman como no infra-vermelho, têm suas componentes TO-LO separadas em frequências pelas interações de Coulomb de longo alcance. Esta separação é menor para os modos de baixa frequência do que para os modos de alta frequência. Para os modos A, a separação em frequência é menor ($\sim 1\text{cm}^{-1}$) para o modo de frequência mais baixa e maior ($\sim 110\text{cm}^{-1}$) para o modo de frequência intermediária. Os modos de simetria E_1 têm a menor separação ($\sim 5\text{cm}^{-1}$) no modo de frequência mais baixa e a maior ($\sim 79\text{cm}^{-1}$) para o modo

Tabela III-4 - Frequência dos fônons óticos do α -LiIO₃

Frequências Observadas $\nu(\text{cm}^{-1})$	Nossos Resultados (Raman)		Ref. 12 (Raman e I.R.)	Ref. 18 (Raman)	Ref. 16 (I.R.)	Ref. 9 (Raman e I.R.)	Ref. 12 (Raman)	Ref. 15 (Raman)
	T = 12K	T AMB.	T AMB.	T AMB.	T AMB.	T AMB.	T AMB.	T = 5K
	T0-L0	T0-L0	T0-L0	T0-L0	T0-L0	T0-L0	T0-L0	T0-L0
ν_1^A	157.4-158.8	145.1-146.1	148	147	150	113	150	157.0-157.5
ν_2^A	236.8-242.8	232.0-240.0	238	243	226	148	220	233.
ν_3^A	360.0-469.6	355.9-465.0	358-468	354	360	238	360	
ν_4^A	789.8-817.4	791.7-817.0	795-817	795				785 - 820
ν_1^E	177.6-182.8	170.0-175.8	180	172	168	128	170	178 - 182
ν_2^E	331.7-339.7	328.4-336.0	330-340	328	328	175	330	330 - 336
ν_3^E	455.3	454.0	370-460	- 460	354	330	350	344 - 460
ν_4^E	765.1-844.2	768.4-843.4	769-848	769-845				760 - 842
ν_1^E	102.3	94.6	98	95		98		104
ν_2^E	212.0	204.0	200			200		211
ν_3^E	292.0		332	342				
ν_4^E	346.5	342.1	347	766				
ν_5^E	761.3	764.3	765	824				757

do de alta frequência, se não consideramos o modo $\sim 455\text{cm}^{-1}$ que não encontramos suas componentes T₀-L₀. A Tabela III-4 também mostra os resultados de outros trabalhos (12,15-19), assim como nossos resultados a temperatura ambiente. Os nossos resultados a temperatura de 12K estão, em geral, de acordo com os resultados da ref. 15. A diferença existente, como pode ser observada na tabela III-4, é a ausência do par T₀-L₀ $360-469.6\text{cm}^{-1}$ de simetria A, dos modos 292cm^{-1} e 346.5cm^{-1} de simetria E₂ e na simetria E₁ não observamos o desdobramento do modo 455.3cm^{-1} enquanto que estes autores encontraram o par $344-460\text{cm}^{-1}$. Nossos resultados a temperatura ambiente estão em melhor acordo com a ref. 12 do que as outras. A diferença entre nossos resultados e a ref. 12 está no fato que estes autores não observaram os desdobramentos T₀-L₀ para os modos de simetrias A e E₁ de baixa frequência.

Como visto acima, observamos todos os 13 fonons óticos de $\vec{k} \approx 0$ ativos no Raman preditos pela teoria de grupos. Todas as componentes T₀-L₀ dos modos polares de simetria A e E₁ foram observadas com exceção do modo $\sim 455\text{cm}^{-1}$ de simetria E₁.

5. Fonons oblíquos no $\alpha\text{-LiIO}_3$

Em cristais uniaxiais, foi observado que as frequências e polarizações de alguns fonons dependem de suas direções de propagação com respeito ao eixo ótico do cristal. As frequências dos fonons óticos que são ativos simultaneamente no Raman e infra-vermelho apresentam valores diferentes em suas componentes longitudinal, ω_{L0} , (propagação paralela ao eixo-ótico) e transversal, ω_{T0} , (propagação perpendicular ao eixo ótico). Isto é devido a uma competição entre as "forças eletrostáticas de

longo alcance", que são responsáveis pelo desdobramento TO-LO nas frequências destes fonons e as "forças interatômicas de curto alcance", que são responsáveis pela anisotropia nas constantes de força no cristal. Quando o vetor de propagação de um fonon ótico ativo tanto no Raman como no infra-vermelho é paralelo a um dos eixos do cristal X, Y ou Z, observamos no espalhamento Raman somente fonon longitudinal puro ou transversal puro. Se o vetor de propagação do fonon não é paralelo a nenhum destes eixos, observamos um modo que, em geral, não pode ser caracterizado como TO ou LO (divisão feita pelas forças de Coulomb de longo alcance) nem como A ou E₁ (divisão feita pelas forças interatômicas de curto alcance). Este fonon é dito fonon oblíquo. Segundo Loudon (43), existem dois casos a considerar em cristais uniaxiais devido à competição entre as "forças eletrostáticas de longo alcance" e as "forças interatômicas de curto alcance".

Primeiro Caso: as forças eletrostáticas de longo alcance dominam as forças interatômicas de curto alcance. Neste caso o desdobramento TO-LO deve ser maior do que o desdobramento por anisotropia entre fonons com polarização paralela ao eixo ótico (A) e fonons com polarização perpendicular ao eixo ótico (E₁).

No caso do α-LiIO₃ com grupo espacial C₆⁶, os fonons de simetria A são polarizados ao longo do eixo ótico Z e os fonons de simetria E₁ são polarizados no plano XY. Assim devemos ter:

$$| \omega_{A_{LO}} - \omega_{A_{TO}} | \gg | \omega_{A_{LO}} - \omega_{E_{1LO}} | \quad (III-3)$$

$$| \omega_{E_{1LO}} - \omega_{E_{1TO}} | \gg | \omega_{A_{TO}} - \omega_{E_{1TO}} |$$

Como exemplo, consideremos um fonon propagando-se no plano XZ. Considere um fonon de simetria A, polarizado em Z, sendo observado através da componente XY do tensor Raman. Se a direção de propagação está ao longo do eixo X, observamos no espectro Raman somente a componente transversal pura, $\omega_{A_{TO}}$, deste modo. Se a propagação está paralela ao eixo Z, observamos no espectro sua componente longitudinal pura, $\omega_{A_{LO}}$. Quando o vetor de propagação do fonon forma um ângulo θ com o eixo ótico Z, a polarização deste fonon muda devido às forças eletrostáticas de longo alcance e podemos obter uma mistura entre os modos de simetria A e E_1 . Desde que a direção de polarização dos fonons pode ser intermediária entre as polarizações de A (direção Z) e E_1 (direção X), as componentes TO e LO das frequências destes fonons de caracter misto são dadas, como na ref. (43), por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{TO}^2 = \omega_{E_1TO}^2 \cos^2 \theta + \omega_{A_{TO}}^2 \sin^2 \theta \\ \omega_{LO}^2 = \omega_{A_{LO}}^2 \cos^2 \theta + \omega_{E_1LO}^2 \sin^2 \theta \end{array} \right. \quad (III-4)$$

Segundo Caso: as forças interatômicas de curto alcance dominam as forças eletrostáticas de longo alcance. Neste caso, o desdobramento por anisotropia entre os fonons de simetria A e E_1 é maior do que o desdobramento TO-LO. Assim, podemos escrever:

$$\left\{ \begin{array}{l} | \omega_{A_{LO}} - \omega_{E_1LO} | \gg | \omega_{A_{LO}} - \omega_{A_{TO}} | \\ | \omega_{A_{TO}} - \omega_{E_1TO} | \gg | \omega_{E_1LO} - \omega_{E_1TO} | \end{array} \right. \quad (III-5)$$

Considere o mesmo exemplo do primeiro caso. Devido às forças interatômicas de curto alcance, a polarização do fonon A não muda. Assim, se a propagação está na direção X, obtemos A_{T0} puro e se a propagação está na direção Z, obtemos A_{L0} puro. Se a propagação forma um ângulo θ com o eixo Z, temos uma mistura de caracter longitudinal e transversal. As frequências para modos com esta característica são dadas por (43) como:

$$\omega_A^2 = \omega_{A_{T0}}^2 \sin^2 \theta + \omega_{A_{L0}}^2 \cos^2 \theta \quad (\text{III-6}).$$

A figura (III-5) mostra o espectro característico das vibrações do grupo $10\bar{3}$ na região de alta frequência do espectro Raman do $\alpha\text{-LiIO}_3$. As geometrias de espalhamento escolhidas são tais que os vetores de propagação dos fonons jazem no plano XZ. O espectro da fig. (III-5a) foi obtido com a geometria $X(Y, Y+Z)X$. Nesta configuração apareceu o modo transversal puro A_{T0} com $\omega_{A_{T0}} = 790\text{cm}^{-1}$ e o dobrete T0-L0 de simetria E_1 com $767\text{-}843\text{cm}^{-1}$. O espectro da fig. (III-5c), com geometria de espalhamento $Z(Y, X+Y)Z$, mostra o modo longitudinal puro A_{L0} com 817cm^{-1} e um modo de simetria E_2 com 763cm^{-1} . Nesta configuração os modos E_1 não são permitidos. A fig. (III-5b) é o espectro característico do grupo $10\bar{3}$ de alta frequência quando a direção de propagação dos fonons forma um ângulo $\theta = 45^\circ$ com o eixo ótico Z do cristal. A configuração de espalhamento é $X(Y+Z, X+Y)Z$ e os fonons que aparecem são fonons de caracter misto com frequências ω_{L0} entre as frequências $\omega_{E_{1L0}}$ e $\omega_{A_{L0}}$ e ω_{T0} entre as frequências $\omega_{E_{1T0}}$ e $\omega_{A_{T0}}$ e o modo E_2 de 763cm^{-1} que é permitido nesta configuração. Os desdobramentos eletrostáticos de longo alcance são $\omega_{A_{L0}} - \omega_{A_{T0}} = 28\text{cm}^{-1}$ e $\omega_{E_{1L0}} - \omega_{E_{1T0}} = 76\text{cm}^{-1}$ en

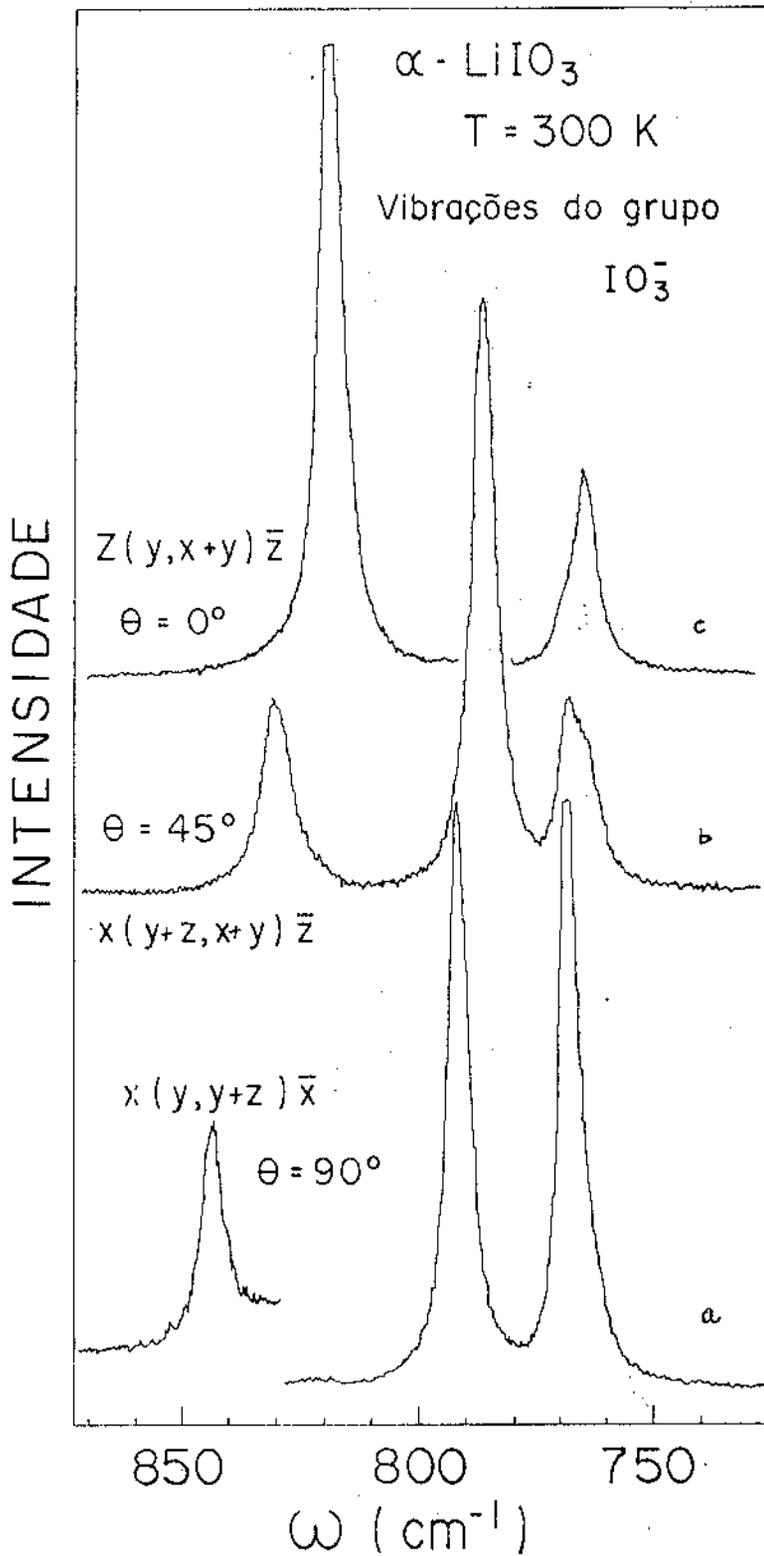


FIGURA III-5. Espectro Raman dos modos internos da região de alta frequência do $\alpha\text{-LiIO}_3$.

quanto que os desdobramentos por anisotropia são $\omega_{E_{1LO}} - \omega_{A_{LO}} = 25\text{cm}^{-1}$ e $\omega_{A_{TO}} - \omega_{E_{1TO}} = 23\text{cm}^{-1}$. Comparando estes desdobramentos vemos que:

$$|\omega_{A_{LO}} - \omega_{A_{TO}}| > |\omega_{A_{LO}} - \omega_{E_{1LO}}| \quad (\text{III-7})$$

e

$$|\omega_{E_{1LO}} - \omega_{E_{1TO}}| > |\omega_{A_{TO}} - \omega_{E_{1TO}}| \quad (\text{III-8})$$

portanto podemos afirmar que na região de vibração de alta frequência do grupo IO_3^- , as forças eletrostáticas de longo alcance dominam as forças interatômicas de curto alcance. Na região de baixa frequência ($\omega < 300\text{cm}^{-1}$), região dos modos translacionais e libracionais, encontramos que $|\omega_{A_{LO}} - \omega_{E_{1LO}}| \gg |\omega_{A_{LO}} - \omega_{A_{TO}}|$ e $|\omega_{A_{TO}} - \omega_{E_{1TO}}| \gg |\omega_{E_{1LO}} - \omega_{E_{1TO}}|$ para todos os modos (Veja Tabela (III-4)). Portanto, as forças interatômicas de curto alcance dominam as forças eletrostáticas de longo alcance nesta região. Desta maneira, podemos concluir que o $\alpha\text{-LiIO}_3$ é um cristal que apresenta um caso intermediário entre o primeiro caso e o segundo caso descritos acima. A mudança drástica do espectro, quando a direção de propagação do fonon forma um ângulo $0 < \theta < 90^\circ$ com o eixo c, evidenciada na Fig. (III-5), foi usada como indicador da boa orientação das nossas amostras (Capítulo II) em condições experimentais em que tal orientação não pode ser controlada experimentalmente.

6. Modelo CMC de dinâmica de rede para o $\alpha\text{-LiIO}_3$

O modelo de dinâmica de rede para o $\alpha\text{-LiIO}_3$ existente na literatura foi publicado por Cretz et al (30). O nome CMC, dado por nós, é devido às iniciais dos nomes destes autores.

As constantes de força foram calculadas com base nas 13

vibrações de $\vec{k} = 0$ ativas no Raman e no infra-vermelho. O cálculo foi efetuado usando os resultados de "Campo de força mais geral"* (more general force fields) para os íons IO_3^- e "forças de valência"* (valence forces) e "forças centrais"* (central forces) para as interações externas. A função potencial é dividida em duas partes: a primeira é o potencial intra-molecular no íon IO_3^- (veja item 2 deste capítulo) e a segunda é composta do potencial inter-molecular devido às interações externas. Para se encontrar os valores das constantes de força k_{ij} , foi usado o método do determinante secular (38).

Trinta deslocamentos de base iniciais que satisfazem as operações de simetria do grupo fator C_6 , foram usados para se expressar o determinante secular. A fig. III-6 mostra estes deslocamentos de base. Um conjunto de coordenadas de simetria $(S_k^v)^*$ do cristal foi definido a partir dos 30 deslocamentos de base iniciais e da simetria do cristal. A matriz do determinante secular escrita em termos destas coordenadas de simetria, aparece em 6 blocos de sub-matrizes 5×5 em torno da diagonal principal da matriz original (matriz do determinante secular expressa em termos dos 30 deslocamentos de base iniciais $\{i\}$), veja Herzberg v.2 pág. 147. A partir de combinações lineares das coordenadas de simetria, foram obtidas as coordenadas prenormais (P_k^v) para o cristal. Este procedimento elimina os modos acústicos de frequência zero e fornece os movimentos preditos pela análise de grupo fator (factor-group). A tabela III-5 lista as coordenadas prenormais P_k^A e $P_k^{E_1(1)}$, segundo a ref.30, em função das coordenadas de simetria do cristal S_k^A e $S_k^{E_1(1)}$ e dos fatores de massa e parâme-

* Veja notas no final deste Capítulo.

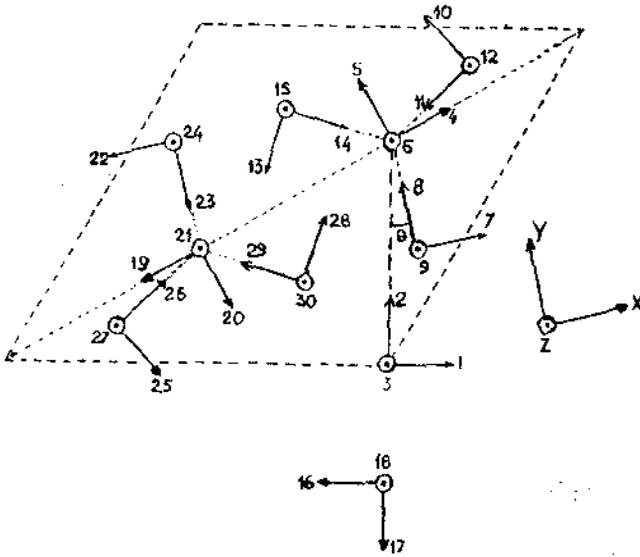


Fig. III-6 - Deslocamentos de base iniciais.

TABELA III-5. Coordenadas prē-normais para as simetrias A e $E_1^{(1)}$ do α -LiIO₃

$P_1^A = S_4^A$	$P_1^{E_1^{(1)}} = (S_2^{(1)} - S_3^{(1)})/\sqrt{2}$
$P_2^A = (-\sqrt{3}S_2^A + \sqrt{M} S_5^A)/\sqrt{6}$	$P_2^{E_1^{(1)}} = (S_2^{(1)} + S_3^{(1)} - 2 \cot \theta_{23} S_4^{(1)} - \sqrt{6/M} S_5^{(1)})/\sqrt{2\lambda}$
$P_3^A = S_3^A$	$P_3^{E_1^{(1)}} = -[g\sqrt{3} (S_2^{(1)} + S_3^{(1)}) + r\sqrt{3} S_4^{(1)} - 1/\sqrt{2M} S_5^{(1)}]/\sqrt{2I_{XX}}$
$P_4^A = (\sigma S_1^A - \sqrt{mM} S_2^A - \sqrt{3mS_5^A})(2/M\sigma)^{1/2}$	$P_4^{E_1^{(1)}} = [-\sigma\sqrt{2/m} S_1^{(1)} + \sqrt{3}(S_2^{(1)} + S_3^{(1)}) + \sqrt{2M} S_5^{(1)}]/(m/\sigma\sigma)^{1/2}$
$P_5^A = (\sqrt{mS_1^A} + \sqrt{M} S_2^A + \sqrt{3} S_5^A)(2/\epsilon)^{1/2}$	$P_5^{E_1^{(1)}} = [\sqrt{2m} S_1^{(1)} + \sqrt{3} (S_2^{(1)} + S_3^{(1)}) + \sqrt{2M} S_5^{(1)}]/\sqrt{\epsilon}$

tros geométricos do íon IO_3^- . Nesta tabela, a massa do oxigênio é tomada como sendo 1 e M e m são as massas dos átomos de iodo e lítio respectivamente. A massa do íon IO_3^- é então $\sigma = 3+M$ e a soma sobre todos os átomos é $\Sigma = 2(m+\sigma)$. I_{xx} representa o momento de inércia do íon IO_3^- com respeito aos eixos principais X e Y.

$\lambda = \frac{\sigma}{M} + 2\cotg^2 \beta_{23}$ é o fator de normalização para a segunda componente de vibração interna degenerada e β_{23} é o ângulo entre um oxigênio, o iodo e o eixo principal Z do íon IO_3^- . As coordenadas prenormais \vec{P}_k , definidas na tabela III-5, estão ligadas com: duas componentes de vibrações internas, as librações dos íons IO_3^- com respeito aos eixos principais de inércia X, Y e Z, as translações dos íons e fórmulas unitárias (LiIO_3) e as translações da célula unitária como um todo. Os conjuntos de coordenadas prenormais para as simetrias B e $E_2^{(2)}$ são obtidas de S_k^B e $S_k^{E_2^{(2)}}$ respectivamente da mesma maneira como P_k^A e $P_k^{E_1^{(1)}}$ foram de S_k^A e $S_k^{E_1^{(1)}}$ e $S_k^{E_1^{(1)*}}$, $P_k^{E_1^{(2)}}$ e $P_k^{E_2^{(1)}}$ são conjugados complexos de $P_k^{E_1^{(1)}}$ e $P_k^{E_2^{(2)}}$.

O Campo de Força

Foi usado um modelo de forças de curto alcance constituído de forças centrais e forças de valência. A constante de força central com respeito à ligação ℓ_{ij} é definida como k_{ij} , a constante de força de valência com respeito ao ângulo ϕ_{ikj} entre as ligações ℓ_{ik} e ℓ_{kj} são definidas como k_{ikj} . A função potencial foi escrita, como dito anteriormente, como sendo:

$$V = V_{\text{intra}} + V_{\text{inter}}$$

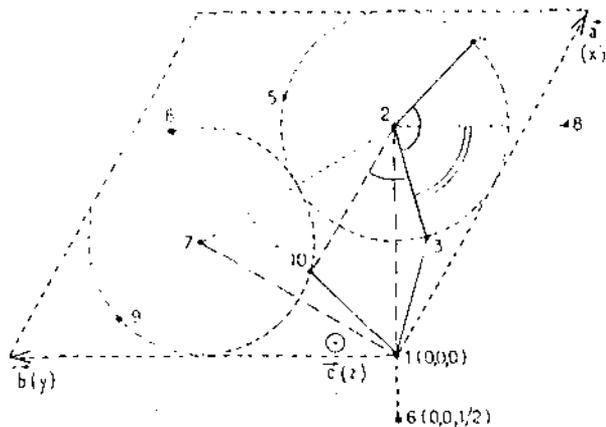
*Veja notas no final deste Capítulo.

onde V_{intra} é o potencial intra molecular do íon IO_3^- descrito no ítem 2 e V_{inter} é o potencial inter-molecular escrito para as interações externas $Li - Li$, $Li - (IO_3^-)$ e $(IO_3^-)-(IO_3^-)$. Para o potencial V_{intra} , foi usado os valores das constantes de força k_{23} , k_{324} , k_{23}^a e k_{324}^a do íon IO_3^- livre (Veja ítem 2) como sendo o conjunto inicial de constantes de força para o íon IO_3^- no cristal α - $LiIO_3$. A Fig. III-7 mostra as interações, comprimento das ligações entre os íons e os ângulos entre as ligações usados no cálculo do potencial V_{inter} . As interações $Li_1 - Li_6$, $Li_1 - I_2$ e $Li_1 - I_7$ são expressas por forças centrais, tanto quanto as duas interações do tipo $Li-O$ ligadas com a coordenação octoedral do Li com seis átomos de oxigênio mais próximos (5). Das várias maneiras de se considerar as interações $(IO_3^-)-(IO_3^-)$, a que produziu (neste modelo, segundo os autores) melhores resultados foi a encontrada pelo uso de duas forças centrais do tipo I_2-I_7 e I_2-I_{10} e duas forças de valências entre as ligações longas e curtas de $I-O$. Assim, a energia potencial da célula unitária pode ser esquematicamente escrita como:

$$V = V_{intra}(k_{23}, k_{324}, k_{23}^a, k_{324}^a) + V_{inter}$$

$$\text{onde } V_{inter} = V_{Li-Li}(k_{16}) + V_{Li-(IO_3^-)}(k_{12}, k_{17}, k_{13}, k_{110}) + \\ + V_{(IO_3^-)-(IO_3^-)}(k_{210}, k_{27}, k_{3210}, k_{328}).$$

Os valores das 13 frequências ativas no Raman e no infra-vermelho na temperatura ambiente foram obtidos dos valores médios dos resultados publicados nas refs.(12,16-19). As constantes de força (k_{ij}, k_i, k_j) foram ajustadas de maneira a se obter os va



$$\begin{aligned} |_{23} &= 1.809 \\ |_{16} &= 2.585 \\ |_{12} &= 3.197 \\ |_{17} &= 3.811 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |_{13} &= 2.132 \\ |_{110} &= 2.106 \\ |_{210} &= 2.891 \\ |_{27} &= 4.085 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{324} &= 99^{\circ}5 \\ \Phi_{3210} &= 78^{\circ}2 \\ \Phi_{328} &= 94^{\circ}7 \end{aligned}$$

FIGURA III-7. Ions na célula primitiva do α - LiIO_3 , vista ao longo do eixo-c: interações, comprimentos de ligação (\AA) relacionados com as forças centrais e ângulos relacionados com as forças de valência.

lores médios das frequências experimentais. Os resultados deste cálculo estão listados na tabela III-6. Esta tabela mostra as contribuições (em percentagem) dos deslocamentos prē-normais (P_K^v), obtidos a partir da matriz de auto-vetor, para os deslocamentos normais do cristal. Vemos também que, as vibrações não degeneradas são praticamente desacopladas e as quatro vibrações do tipo "stretching" são independentes das outras frequências. As vibrações degeneradas 330cm^{-1} e 355cm^{-1} de E_1 tanto quanto 332cm^{-1} e 344cm^{-1} de E_2 são fortemente acopladas tal que, nenhuma destas frequências pode ser identificada como uma vibração interna ou externa. Estas vibrações aparecem como mistura de vibrações internas do grupo 10_3^- do tipo "bending" e as translações do íon de Li^+ . As vibrações de frequências mais baixa (97cm^{-1} e 202cm^{-1}) de simetria E_2 , aparecem como misturas de librações do 10_3^- e translação da fórmula unitária LiIO_3 . As vibrações de frequências mais baixas de simetria A (148cm^{-1}) e E_1 (176cm^{-1}) são identificadas como librações puras do grupo 10_3^- enquanto que a vibração de 233cm^{-1} de A é identificada como uma translação pura do íon Li^+ .

As constantes de força interna do grupo 10_3^- aparecem com valores menores do que seus valores no íon 10_3^- livre. A constante k_{16} , devido a interação $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$, aparece somente na sub-matriz da representação B cujas frequências não são conhecidas. Assim, o valor de k_{16} não pode ser determinado. Atribuindo-se valores arbitrários positivos para k_{16} , foi encontrado que somente a frequência calculada $\nu_3^B = 235\text{cm}^{-1}$ varia fortemente quando $k_{16} = 0$. Os valores de 8 constantes de força externas, devido às forças centrais e forças de valência, estão listadas na tabela III-6. As constantes de força complementares necessárias ao ajuste (cálculo das frequências) foram encontradas por serem insignificantes.

TABELA II)-6 - Frequências calculadas e observadas para o α -LiIO₃. A tabela mostra a identificação das frequências e constantes de força obtidas do modelo CMC. As razões dos movimentos prenormais para as frequências consideradas estão nos parênteses. IO₃:R_x(Y) e LiIO₃:T_z indicam as rotações dos íons IO₃ com respeito aos eixos X e Y e as translações da fórmula unitária na direção Z respectivamente. As frequências dos modos ativos no Raman em nosso trabalho, também estão listadas nesta tabela.

Frequências Observadas ν (cm ⁻¹)	Nossos Resultados		Modelo CMC		Identificação	Constante de força (dyne/cm)
	$T = 12K$	$T = 295K$	ν experimental	ν calculada		
A ₁	157.4-158.8	145.1-146.1	148	144.0	IO ₃ :R _z (99%)	Constantes de Força do íon IO ₃ :
A ₂	236.8-242.8	232.0-240.0	233	233.8	Li: T _z (98%)	k ₂₃ = 4.9095
A ₃	360.0-469.6	355.9-465.0	356	355.6	IO ₃ int. "bending" (97%)	k ₃₂₄ = 0.4281
A ₄	789.8-817.4	791.5-817.0	793	792.9	IO ₃ int. "stretching" (99.9%)	k ₂₃ ^a = 0.2165
B ₁	N.O.	N.O.	N.O.	102.4	IO ₃ : R _z (94%)+Li: T _z (6%)	k ₃₂₄ ^a = 0.0452
B ₂	N.O.	N.O.	N.O.	201.3	LiIO ₃ :T _z (95%)+IO ₃ :R _z (5%)	Constantes de força externas:
E ₁	N.O.	N.O.	N.O.	234.9	Li: T _z (88%)+IO ₃ :R _z (6%)+LiIO ₃ :T _z (4%)	k ₁₂ = 0.1835
E ₄	N.O.	N.O.	N.O.	388.4	IO ₃ int. "bending" (98%)	k ₁₇ = 0.0426
B ₅	N.O.	N.O.	N.O.	795.2	IO ₃ int. "stretching" (99.9%)	k ₁₃ = 0.0760
E ₁	177.6-182.8	170.0-175.8	176	177.1	IO ₃ : R _x (y) (99.9%)	k ₁₁ = k ₁₃
E ₁	331.7-339.7	328.4-336.0	330	325.6	Li: T _{xy} (53%)+IO ₃ int. "bending" (47%)	k ₂₁₁ = 0.0533
E ₃	455.3	454.0	355	357.0	IO ₃ int. "bending" (53%)+Li: T _{xy} (47%)	k ₂₇ = 0.7349
E ₄	765.1-844.2	768.4-843.4	769	765.1	IO ₃ int. "stretching" (99.9%)	k ₃₂₈ = 0.0635
E ₂	102.3	94.6	97	100.9	IO ₃ :R _x (y) (74%)+LiIO ₃ :T _x (y) (26%)	k ₃₂₁₀ = k ₃₂₈
E ₂	212.0	204.0	202	203.9	LiIO ₃ :T _x (y) (73%)+IO ₃ :R _x (y) (25%)	
E ₃	292.0	-	332	326.7	Li: T _x (y) (53%)+IO ₃ int. "bending" (44%)	
E ₄	346.5	342.1	344	349.3	IO ₃ int. "bending" (55%)+Li: T _x (y) (44%)	
E ₅	761.3	764.3	763	766.9	IO ₃ int. "stretching" (99.9%)	

Como vimos no ítem 5 deste Capítulo, existe uma grande competição entre as forças eletrostáticas de longo alcance e as forças interatômicas de curto alcance no α -LiIO₃. Este cristal parece ser um caso intermediário entre os dois casos apresentados no ítem 5. As forças eletrostáticas de longo alcance são responsáveis pelos desdobramentos TO-LO dos modos polares ativos no Raman e no infra-vermelho. O modelo CMC não considera tais forças, de modo que, os resultados apresentados não mostram os desdobramentos TO-LO dos modos polares de simetria A e E_g como é visto no espectro Raman deste material. Assim, a consideração das forças eletrostáticas de longo alcance no modelo CMC, poderão influir nos valores das frequências dos modos normais de vibração, na contribuição dos deslocamentos pré-normais (percentagem) para os deslocamentos normais, no tipo de mistura das vibrações dos modos normais, assim como, nos valores das constantes de força apresentadas na tabela III-6.

NOTAS.

1. Suposição de forças centrais

A suposição de forças centrais supõe que a força atuando em um dado átomo de uma molécula é a resultante das forças de atração e repulsão exercida por todos os outros átomos da molécula e que estas forças são forças centrais e dependem somente das distâncias entre o átomo considerado e todos os outros átomos da molécula. Isto é equivalente a supor que a energia potencial é uma função puramente quadrática das variações Q_{ij} relativas as distâncias l_{ij} entre os átomos. Assim, a energia potencial pode ser escrita como: $2V = \sum_{ij} a_{ij} Q_{ij}^2$ onde os Q_{ij} são as mudanças nas distâncias entre os átomos i e j e os a_{ij} são as constantes de força.

Em geral, determina-se as constantes de força pelo método da equação secular usando os valores experimentais das frequências normais de vibração da molécula considerada. O número de constantes de força, usando a suposição de forças centrais, é frequentemente menor do que o número de frequências normais de vibração (38). Assim, nem todas as frequências normais de vibração são necessárias para se determinar as constantes de força e aquelas que não são usadas podem servir como teste de consistência da suposição das forças adotadas.

2. Suposição de forças de valências

Neste caso, supõe-se que existe uma força restauradora atuando em todas as ligações de valência se varia a distância

entre dois átomos associados com estas ligações. Como no caso da suposição de forças centrais o número de constantes de força é menor do que o número de frequências normais de vibração (38). As frequências que não são usadas no cálculo podem servir como um teste de consistência como no caso das forças centrais.

3. Suposição do campo de força mais geral

Em muitos casos a forma da energia potencial contém mais constantes (termos quadráticos) do que são as frequências normais de vibração. Como foi visto acima, a suposição de forças de valências leva, em geral, a um número de constantes de força menor do que o número de frequências normais de vibração (38). Entretanto, uma ou mais das equações para as frequências (obtidas pelo método do determinante secular) podem ser usadas como um teste de consistência para a suposição do campo de forças. De maneira análoga, pode-se usar todas ou parte destas equações em excesso para a determinação das constantes de força adicionais (o excesso do número de constante de força em relação ao número de frequências normais de vibração), isto é, supor um campo de força mais geral aproximando-se tanto quanto possível do caso mais geral. Para as moléculas piramidal do tipo XY_3 , tem sido encontrado somente duas constantes de força nas suposições de forças centrais ou forças de valências enquanto existe quatro frequências normais de vibração que são determinadas experimentalmente. Assim, pode-se introduzir duas constantes de força adicionais. A função potencial mais geral, para moléculas piramidal do tipo XY_3 , tem seis constantes de força. Portanto existe várias possibilidades de se escolher as duas constantes de força

adicionais. Este procedimento foi feito pela primeira vez por Howard e Wilson (39). Eles escolheram uma força adicional entre o átomo X e um átomo Y quando existe uma variação na distância entre um outro átomo Y e o átomo X e a outra força adicional muda um ângulo Y-X-Y quando os outros ângulos mudam. A energia potencial (38) é então escrita como:

$$2V = k_1(Q_{12}^2 + Q_{13}^2 + Q_{14}^2) + 2k_1'(Q_{12}Q_{13} + Q_{12}Q_{14} + Q_{13}Q_{14}) + k_\delta(\delta_{23}^2 + \delta_{24}^2 + \delta_{34}^2) + 2k_\delta'(\delta_{23}\delta_{24} + \delta_{23}\delta_{34} + \delta_{24}\delta_{34}).$$

onde os Q_{ij} representam as variações entre os átomos XY, δ_{ij} representam as mudanças dos ângulos entre as ligações XY_i e XY_j e os k_i são as constantes de força.

4. Coordenadas de simetria segundo o modelo CMC

Os 30 deslocamentos de base iniciais f_i usados para expressar a matriz de força são definidos na Fig. III-6. Estes deslocamentos são escolhidos de forma que eles transformam-se uns nos outros de acordo com as operações de simetria do grupo fator. Os deslocamentos da segunda fórmula unitária (deslocamentos 6-7-9-10-11) são obtidos da primeira por uma operação de simetria C_2 de parafuso. O ângulo θ é a projeção no plano XY do ângulo entre as ligações $L1-I_2$ e O_3-I_2 . Um conjunto de coordenadas de simetria (C.S) é determinado para o cristal por meio de um método de correlação idêntico ao método de grupo local, mas

aplicado para os deslocamentos de base generalizados pertencentes a uma dada representação irredutível. Este procedimento é particularmente usado para as representações degeneradas.

A seguir, foi definido um conjunto de C.S. (T_k^v) adequado para os íons isolados de Li^+ e IO_3^- . Estes conjuntos são orientados em seus grupos locais (site-group) e então é definido suas C.S. (S_k^v). Finalmente, o conjunto de C.S. (S_k^v) do cristal é introduzido no grupo fator C_6 levando em conta as duas fórmulas unitárias de $LiIO_3$. Para o íon de Li^+ , o conjunto C.S. são as três coordenadas cartesianas: $T^A = \delta_3$

$$T_1^E = \delta_1 \cos\theta + \delta_2 \text{sen}\theta, T_2^E = -\delta_1 \text{sen}\theta + \delta_2 \cos\theta$$

Para o íon isolado de IO_3^- , com os 12 graus de liberdade pertencendo ao grupo pontual C_{3v} , foi escolhido o seguinte conjunto de C.S.:

$$T^{A_2} = (\delta_7 + \delta_{10} + \delta_{13})/\sqrt{3}$$

$$T_1^{A_1} = (\delta_8 + \delta_{11} + \delta_{14})/\sqrt{3}; T_2^{A_1} = (\delta_9 + \delta_{12} + \delta_{15})/\sqrt{3}; T_3^{A_1} = \delta_6,$$

$$T_1^E = (2\delta_7 - \delta_{10} - \delta_{13})/\sqrt{6} \quad ; \quad T_3^E = (-\delta_{11} + \delta_{14})/\sqrt{2} \quad ,$$

$$T_2^E = (\delta_{10} - \delta_{13})/\sqrt{2} \quad ; \quad T_4^E = (2\delta_8 - \delta_{11} - \delta_{14})/\sqrt{6} \quad ,$$

$$T_2^E = (\delta_{12} - \delta_{15})/\sqrt{2} \quad ; \quad T_7^E = \sin\left(\frac{\pi}{3} + \theta\right)\delta_4 - \cos\left(\frac{\pi}{3} + \theta\right)\delta_5$$

$$T_6^E = (2\delta_9 - \delta_{12} - \delta_{15})/\sqrt{6} \quad ; \quad T_8^E = \cos\left(\frac{\pi}{3} + \theta\right)\delta_4 + \sin\left(\frac{\pi}{3} + \theta\right)\delta_5.$$

O uso do símbolo \bar{T}_k^v corresponde as C.S. dos íons da segunda fórmula unitária. O esquema da tabela III-7 mostra como as C.S. do grupo local (site-group) e do grupo fator (factor-group) são obtidas pelo método de correlação para o íon IO_3^- . A tabela III-8 mostra as C.S. das representações A e $E_1^{(1)}$ para o cristal. As C.S. das representações B e $E_2^{(2)}$ são obtidas das C.S. das representações A e $E_1^{(1)}$ mudando o sinal de todos os deslocamentos δ_i com $i > 15$ em S_k^A e $S_k^{E_1^{(1)}}$. Além disto, $S_k^{E_1^{(2)}}$ e $S_k^{E_2^{(1)}}$ são conjugados complexos de $S_k^{E_1^{(1)}}$ e $S_k^{E_2^{(2)}}$.

TABELA III-7. Esquema de correlação das coordenadas de simetria E do grupo $10\bar{3}$ para o cristal $\alpha\text{-LiIO}_3$.

Grupo $10\bar{3}$ isolado C_{3v}	Grupo local C_3	grupo fator C_6
Primeiro grupo E $\begin{Bmatrix} T_k^E \\ T_{k+1}^E \end{Bmatrix} \rightarrow E$	$\begin{cases} E(1): S^E(1) = (T_k^E - i T_{k+1}^E) / (2)^{1/2} \\ E(2): S^E(2) = (S^E(1))^* \end{cases}$	$\begin{cases} S_1^{E(1)} = (S^E(1) - \bar{S}^E(1)) / (2)^{1/2} \\ S_1^{E(2)} = (S^E(1))^* \end{cases}$
Segundo grupo E $\begin{Bmatrix} \bar{T}_k^E \\ \bar{T}_{k+1}^E \end{Bmatrix} \rightarrow E$	$\begin{cases} E(1): \bar{S}^E(1) = (\bar{T}_k^E - i \bar{T}_{k+1}^E) / (2)^{1/2} \\ E(2): \bar{S}^E(2) = (\bar{S}^E(1))^* \end{cases}$	$\begin{cases} S_2^{E(2)} = (S^E(1) + \bar{S}^E(1)) / (2)^{1/2} \\ S_2^{E(1)} = (S_2^{E(2)})^* \end{cases}$

TABELA III-8. Coordenadas de simetria A e $E_1^{(1)}$ para o $\alpha\text{-LiIO}_3$; $\omega = \exp(i\pi/3)$

$S_1^A = (f_3 + f_{18}) / \sqrt{2}$	$S_1^{E_1^{(1)}} = e^{i0} [(f_1 - if_2) - (f_{16} - if_{17})] / 2$
$S_2^A = (f_6 + f_{21}) / \sqrt{2}$	$S_2^{E_1^{(1)}} = [(f_7 - \omega f_{10} - \omega^* f_{13}) - (f_{22} - \omega f_{25} - \omega^* f_{28})] / \sqrt{6}$
$S_3^A = (f_7 + f_{10} + f_{13} + f_{22} + f_{25} + f_{28}) / \sqrt{6}$	$S_3^{E_1^{(1)}} = -i [(f_8 - \omega f_{11} - \omega^* f_{14}) - (f_{23} - \omega f_{26} - \omega^* f_{29})] / \sqrt{6}$
$S_4^A = (f_8 + f_{11} + f_{14} + f_{23} + f_{26} + f_{29}) / \sqrt{6}$	$S_4^{E_1^{(1)}} = -i [(f_9 - \omega f_{12} - \omega^* f_{15}) - (f_{24} - \omega f_{27} - \omega^* f_{30})] / \sqrt{6}$
$S_5^A = (f_9 + f_{12} + f_{15} + f_{24} + f_{27} + f_{30}) / \sqrt{6}$	$S_5^{E_1^{(1)}} = -ie^{i(\pi/3+\theta)} [(f_4 - if_5) - (f_{19} - if_{20})] / 2$

CAPÍTULO IV

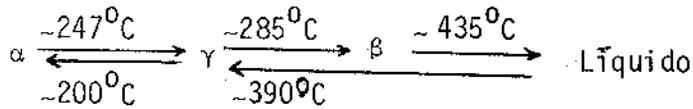
Espalhamento Raman em Três Fases no LiIO_3 .

Existem três modificações cristalinas diferentes no LiIO_3 (1-5). Duas delas são conhecidas como fases α e β pertencendo respectivamente aos grupos espaciais $P_{6_3} (C_6^6)$ e $P_{4_2/n} (C_{4h}^4)$ e são estáveis na temperatura ambiente (1-2). A outra modificação, fase γ , pode ser obtida aquecendo um cristal ou pó da fase α - LiIO_3 .

Matsumura (3) e Czank et al (5), usando técnicas de difração de raios-x e análise térmica diferencial (DTA), identificaram a transição de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ como sendo de primeira ordem, endotérmica, reversível e ocorrendo num intervalo de temperatura de 215°C a 260°C dependendo fortemente da história térmica e preparação da amostra. A fase γ foi observada no intervalo de temperatura de $215^\circ\text{C} \leq T \leq 340^\circ\text{C}$, coexistindo com a fase α , no limite inferior e com a fase β , no limite superior deste intervalo. A ocorrência e intervalo de temperatura da existência da fase γ , são sensíveis às condições de crescimento e história térmica do cristal (4-5). A transição $\gamma \rightarrow \beta$ é exotérmica, irreversível, acontecendo para temperaturas maiores do que 340°C . A fase β do LiIO_3 é estável em toda temperatura menor do que 435°C , que é a temperatura de fusão do material. Forte efeito de histerese é observado em todas as transições (4-5).

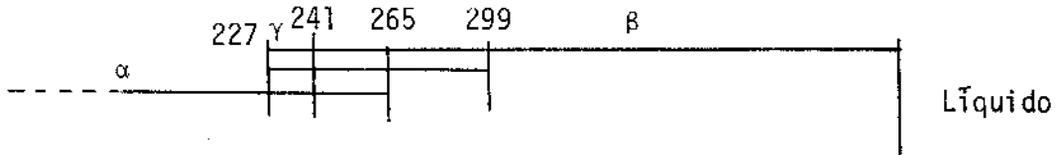
Das observações de DTA, Matsumura (3) resumiu o comportamento térmico dos cristais hexagonal e tetragonal como se se

que:



Enquanto que Czank et al (5) 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. IV-1:

difração de raios-x
em pó.



difração de raios-x
em monocristal.



medidas de DTA
em pó.

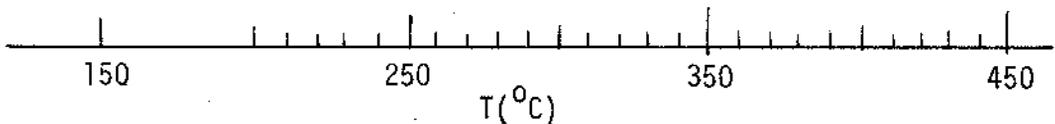
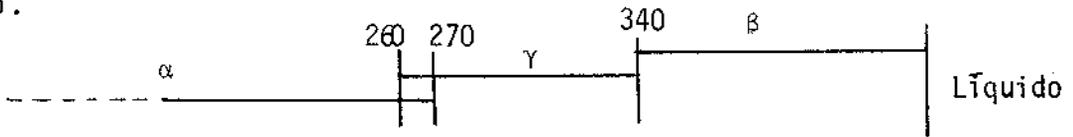


Fig. IV-1. - Intervalo de existência das três fases do LiIO_3 obtido de medidas diferentes. As temperaturas indicadas são valores médios de várias séries de medidas e tomadas do primeiro ciclo de aquecimento.

Das medidas de raios-x Matsumura (3) concluiu que a fase γ tinha uma estrutura ortorômbica derivada da hexagonal com parâmetros de rede: $a = 19.1 \text{ \AA}$, $b = 11.14 \text{ \AA}$ e $c = 10.44 \text{ \AA}$. A estrutura proposta tem 32 moléculas por célula unitária sendo vista como um dobramento da periodicidade da célula hexagonal. Czank et al (5) observaram da difração de raios-x que a fase γ era ortorômbica, relacionada com a fase hexagonal α , com parâmetros de rede; $a = 5.48 \text{ \AA}$, $b = 9.42 \text{ \AA}$ e $c = 5.82 \text{ \AA}$. Nenhum dos autores conseguiram determinar a distribuição atômica na célula unitária da fase γ .

Devido ao uso do α - LiIO_3 como material ótico não linear (6-10), vários aspectos de suas propriedades óticas foram largamente estudados. Os espectros Raman e Infra-vermelho desta fase foram estudados por vários autores (11-19) tanto no pó como no monocristal. Em particular, Otaguro et al (12) identificaram todos os modos ativos no Raman e estabeleceram a ausência de um "modo mole" (Soft mode) próximo a transição $\alpha \leftrightarrow \gamma$. Esta conclusão é sustentada por outros estudos dos fonons óticos do α - LiIO_3 ativos no Raman (14-15) e no Infra-vermelho (17) em função da temperatura. Todos estes estudos de espalhamento de luz dizem ter passado pela transição $\alpha \leftrightarrow \gamma$ sem que fosse observada uma mudança qualitativa nos espectros Raman. Isto está em contradição com os resultados de raios-x e DTA, discutidos acima, que mostram claras evidências de uma transição de fase de primeira ordem na qual, mudam a simetria e o número de átomos na célula unitária (3,5). As refs. 15 e 17 mostram grande crescimento nas larguras de linha quando a transição $\alpha \leftrightarrow \gamma$ se aproxima. Este efeito está ausente nos espectros Raman de Misset e Remoissenet (14), que observaram um crescimento (de

crescimento) linear nas larguras de linha (frequências) dos modos ativos no Raman em função da temperatura. A transição $\alpha \rightarrow \gamma$ foi caracterizada por estes autores (14) como produzindo simplesmente a quebra das regras de seleção no espectro Raman e um forte crescimento da linha Rayleigh. Esta evidência é usada para sugerir que a fase γ (14,17) é a mesma que a fase α , com a sub-rede dos íons do Li^+ desordenada. Este modelo explicaria o crescimento anômalo observado na condutividade iônica e na constante dielétrica (20) do material nas vizinhanças da transição $\alpha \rightarrow \gamma$ mas não explicaria os resultados de raios-x e DTA discutidos anteriormente. Fazemos notar que a temperatura máxima atingida em alguns destes trabalhos (14,17) é menor do que 250°C , podendo entretanto estar abaixo da temperatura da transição $\alpha \rightarrow \gamma$ que exibe uma grande extensão na temperatura. Adotando este ponto de vista, a ausência de uma mudança qualitativa nos espectros Raman e Infra-vermelho, indicaria simplesmente que todos os espectros pertencem à fase α do LiIO_3 . As mudanças observadas (alargamento das linhas Raman, quebra das regras de seleção, aumento da intensidade na linha de Rayleigh) podem ser interpretadas como o prenúncio de uma transição destrutiva, a qual, não é caracterizada nestes estudos. Estas deficiências nos estudos de espalhamento de luz, explicaria as discrepâncias entre estes estudos e os de DTA e Raios-x descritos anteriormente.

Para resolver as contradições expostas acima, é necessário repetir os estudos de espalhamento de luz num intervalo de temperatura amplo o suficiente para ter a certeza de se ter passado pelas duas transições: $\alpha \rightarrow \gamma$ e $\gamma \rightarrow \beta$. Neste capítulo apre

sentamos os resultados de um estudo do espectro Raman deste material, começando com pó ou monocristal de α - LiIO_3 a temperatura ambiente e mudando a temperatura em forma contínua até $T = 360^\circ\text{C}$. Duas mudanças qualitativamente distintas foram observadas no espectro Raman quando o material era aquecido. A primeira, que ocorre na temperatura mais baixa, é reversível e o limiar desta transição depende do tipo da amostra (pó ou monocristal) e de sua história térmica. A segunda, ocorrendo na temperatura mais alta, fica estabilizada quando o material é aquecido acima de 340°C . Retornando agora a temperatura ambiente, observamos um novo espectro Raman e o padrão de difração de raios-x desta amostra coincide com aquele publicado por Matsu-mura (3) para a fase β do LiIO_3 . Assim, quando aquecemos a amostra, observamos três fases distintas entre si, cada uma com um espectro Raman característico e qualitativamente diferente dos outros dois. O espectro Raman da fase γ é composto de estruturas bem definidas e não apresenta características semelhantes às de materiais superiônicos ou desordenados. Nossas observações estão de acordo com os resultados de raios-x e DTA (3,5), no que diz respeito à existência de três fases com estruturas bem definidas e também em relação à dinâmica de ocorrência das três fases nos ciclos de aquecimento e resfriamento do material. Acreditamos que o desacordo entre nossas medidas e medidas anteriores de espalhamento de luz (14-15,17), é devido a que estes autores pararam as experiências antes da transição $\alpha \rightarrow \gamma$ se concretizar.

Resultados e Discussão

O espectro Raman do α -LiIO₃ é discutido em detalhe no capítulo III. Discutimos aqui as mudanças que ocorrem neste espectro, em amostras monocristalinas assim como no β , no intervalo de temperatura $300\text{K} < T < 620\text{K}$. Espectros representativos das amostras do β são mostrados nas Figs. IV-2 e IV-3. Por questão de clareza, os espectros foram divididos em duas regiões ($\omega < 400\text{cm}^{-1}$ e $740\text{cm}^{-1} < \omega < 850\text{cm}^{-1}$) pertencendo aos modos translacionais, libracionais e vibracionais (Fig. IV-2) e vibrações de alta frequências do íon IO₃⁻ (Fig. IV-3)* respectivamente. Os espectros (a) e (b), nestas figuras, correspondem ao α -LiIO₃ nas temperaturas ambiente e 493K respectivamente. Estes espectros são semelhantes qualitativamente, exceto por pequenas mudanças quantitativas nas larguras, posições e intensidades relativas das diversas linhas do espectro. Estas mudanças são normais no espectro Raman de qualquer cristal, quando a sua temperatura é mudada num intervalo de 200K. Em contraste, uma pequena variação na temperatura (7K) entre o espectro das Figs. IV-2(b) e IV-2(c), produz uma grande mudança qualitativa nos espectros. Esta mudança é reversível, embora ela apresente uma considerável histerese. Quando esfriamos o material, o espectro da Fig. IV-2(b) aparece novamente em $T \sim 450\text{K}$, enquanto que, se aquecemos novamente, voltaremos ao espectro da Fig. IV-2(c). Os mesmos efeitos são mostrados na Fig. IV-3(a) a

*NOTA: Esta divisão do espectro Raman do α -LiIO₃ é explicada no Capítulo III.

Espectro Raman de amostras em pó de LiIO_3 tomadas a diversas temperaturas. A resolução espectral é indicada na figura.

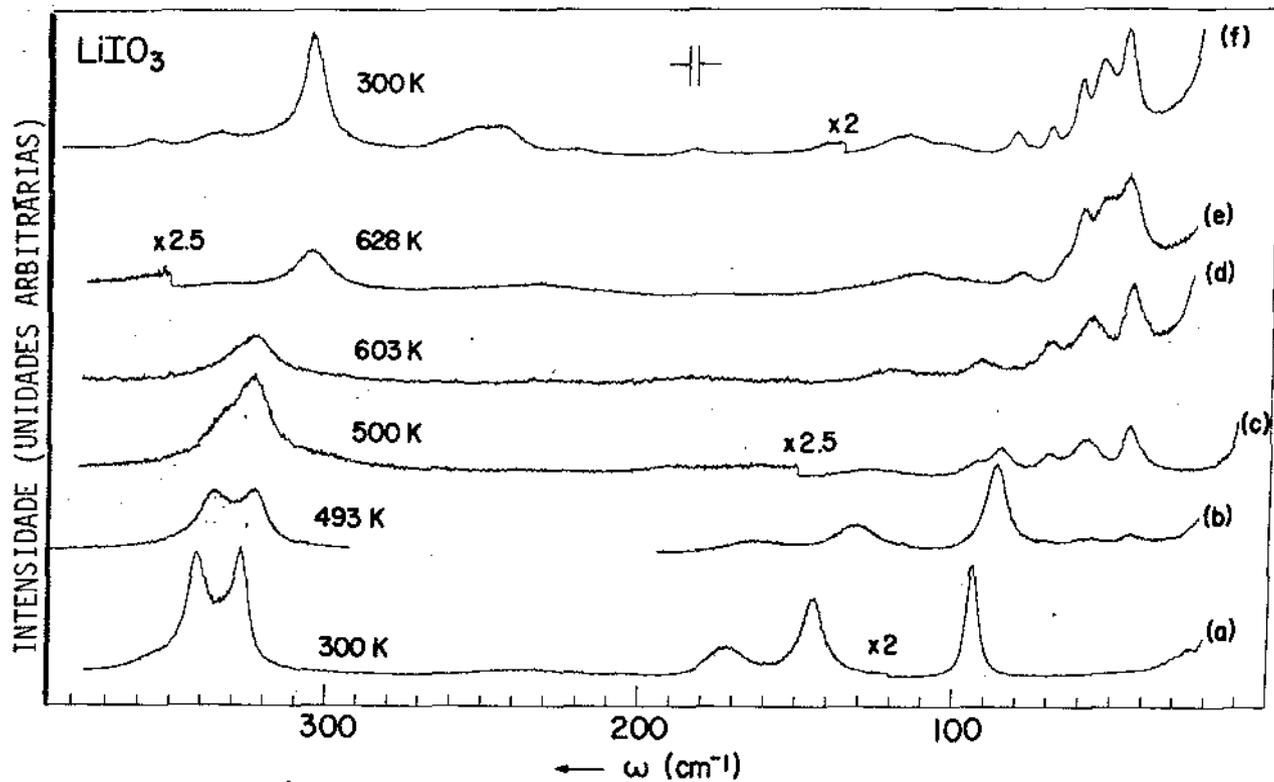


Fig. IV-2. Região de frequência baixa e intermediária.

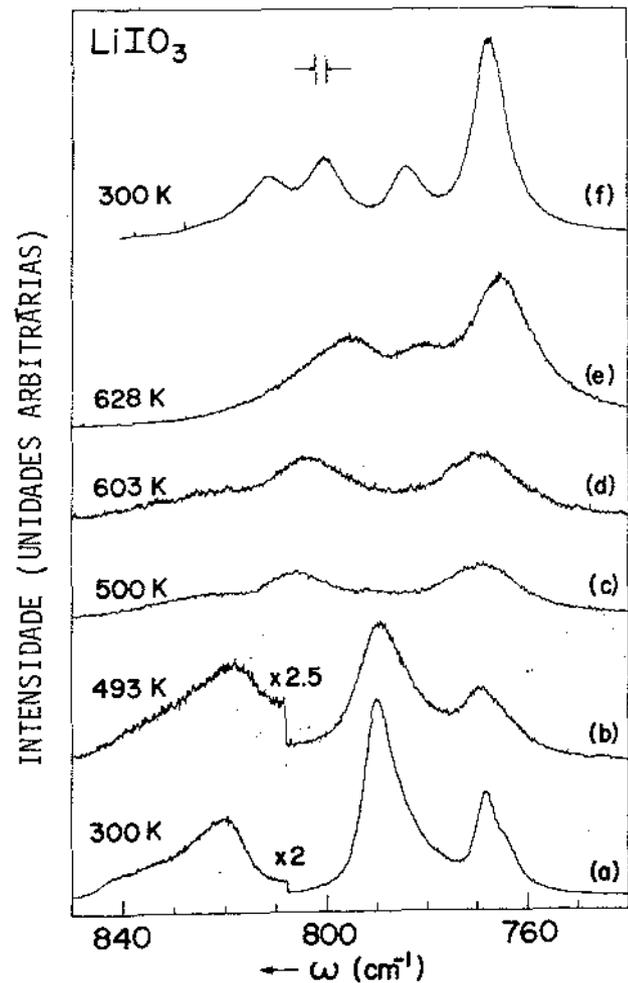


Fig. IV-3. Modos de vibração do íon IO_3^-

IV-3(c). Se continuamos a aquecer a amostra, não observamos mudanças qualitativas nos espectros até atingir uma temperatura' em torno de 600K como mostrado nas Figs. IV-2(c) com IV-2(d) ' (ou IV-3(c) com IV-3(d)). Se esfriamos agora o material até a temperatura ambiente, voltamos a obter o espectro da fase α . Otra mudança distinta e descontínua é observada quando compara-mos os espectros das Figs. IV-2(d) e IV-3(d) com os espectros de IV-2(e) e IV-3(e) respectivamente. Embora a diferença de tempe-ratura entre os espectros seja de apenas 25K, o espectro muda descontinuamente. Quando aquecemos ainda mais o material, não observamos mais nenhuma mudança qualitativa nos espectros. Es-friando agora o material a temperatura ambiente, o espectro não retorna àquele característico da fase α , em vez disto, obte-mos os espectros mostrados nas Figs. IV-2(f) e IV-3(f). Estes espectros, tomados a temperatura ambiente, não são qualitativa-mente diferentes dos espectros mostrados nas Figs. IV-2(e) e IV-3(e) tomados a 628K. Eles apresentam apenas pequenas mudan-ças quantitativas nas larguras, posições e intensidades relati-vas das linhas do espectro, que são normais quando existe uma diferença maior do que 300K de temperatura entre eles. A di-fração de raios-x na mesma amostra que produziu os espectros ' das Figs. IV-2(f) e IV-3(f), mostrou um padrão de difração idên-tico àquele publicado por Matsumura (3) para o β -LiIO₃ na temperatura ambiente. Das evidências apresentadas acima, os es-pectros das figuras IV-2 e IV-3 rotulados por (a) e (b) pertencem ao α -LiIO₃ e aqueles rotulados por (e) e (f) pertencem ao β -LiIO₃. Por outro lado, os espectros das Figs. IV-2 e IV-3 ro-tulados por (c) e (d), que são qualitativamente diferentes dos outros dois, mostram características reversíveis e podem ser

atribuídos com toda certeza à fase γ do LiIO_3 . Estas conclusões são mais evidentes na Fig. IV-4 onde graficamos frequência versus temperatura para as linhas mais pronunciadas dos espectros. Nesta figura, triângulos, pontos e quadrados fechados representam picos que aparecem na região de estabilidade das fases α , γ e β respectivamente. Triângulos, pontos e quadrados abertos, representam estruturas fracas. Esta figura também identifica as transições de fase pelas descontinuidades nas linhas de ω vs T , onde algumas linhas desaparecem e linhas novas aparecem nos lados de cada transição. Também observamos algumas características fracas da fase γ aparecendo antes da mudança descontínua no espectro, identificada como transição $\alpha \rightarrow \gamma$, tanto como, algumas características do espectro da fase α persistindo, embora fracamente, depois da transição ter acontecido. Estas linhas extras desaparecem quando nos deslocamos (em temperatura) na direção oposta a da transição. Este tipo de comportamento também foi observado por Czank et al (5).

Para dissipar qualquer dúvida remanescente sobre o fato dos espectros das Figs. IV-2(d) e IV-2(e) (IV-3(d) e IV-3(e)) pertencerem a fases qualitativamente diferentes (γ e β respectivamente), realizamos uma segunda experiência onde os espectros destas fases podem ser comparadas à mesma temperatura. Amostras em pó de α e β - LiIO_3 foram colocadas lado a lado dentro do forno usado nas nossas medições (Capítulo II). Seus espectros Raman, tomados às mesmas temperaturas, foram registrados em intervalos regulares de $\sim 20\text{K}$ na ordem crescente de temperatura, começando na temperatura ambiente e findando em 620K com as duas amostras na fase β - LiIO_3 . Os espectros rotulados de (a) e (a'), na fig. IV-5, correspondem às amostras

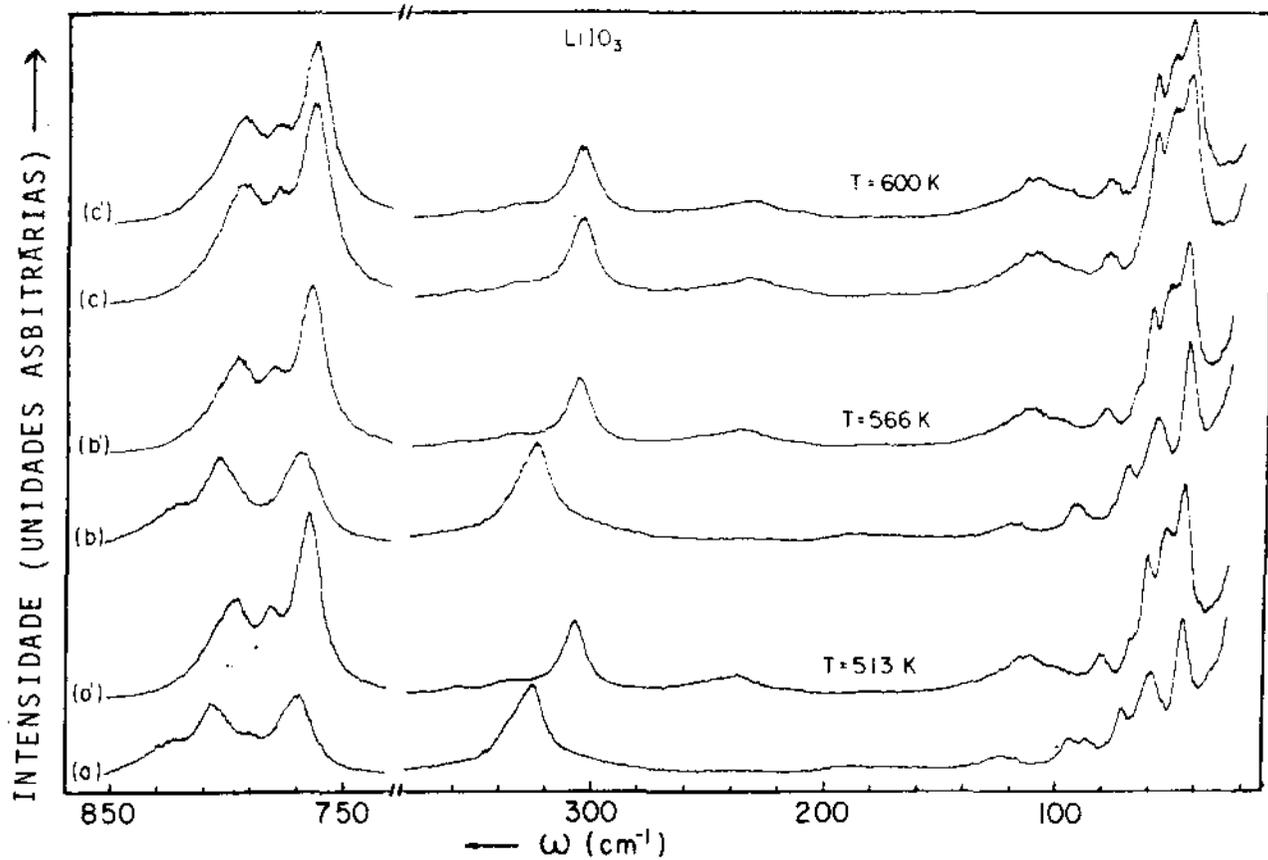


Fig. IV-5. Espectro Raman de duas amostras de LiIO_3 : uma começou como $\alpha\text{-LiIO}_3$ (letras não primas) a temperatura ambiente e a outra (letras primas) sempre pertenceu à fase β do LiIO_3 ; (a) e (a') correspondem a $T = 513\text{K}$, justamente após a transição $\alpha \rightarrow \gamma$ na primeira amostra; (b) e (b') foram tomadas justamente antes da transição $\gamma \rightarrow \beta$ e (c) (c') mostra os espectros com ambas as amostras na fase β .

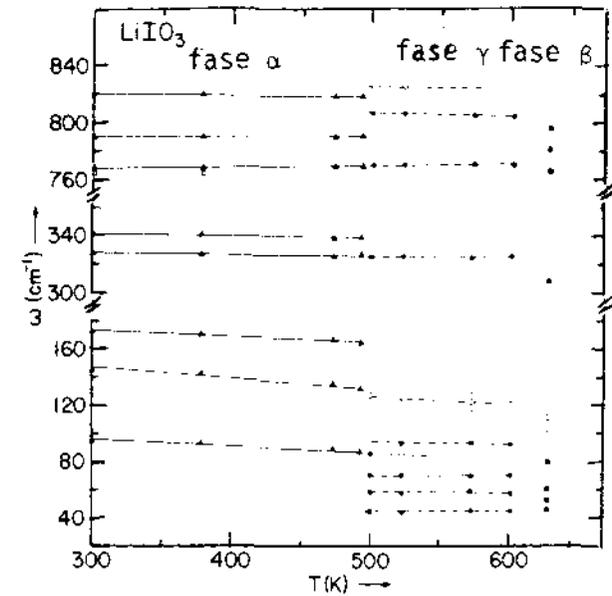


Fig. IV-4. ω vs T para as estruturas mais proeminentes do espectro Raman do LiIO_3 . Triângulos, pontos e quadrados representam estruturas aparecendo nas regiões de estabilidade das fases α , γ e β , respectivamente. Triângulos pontos e quadrados abertos significam estruturas fracas.

que começaram nas fases α -LiIO₃ e β -LiIO₃ respectivamente, tomados a temperatura de 513K justamente acima da primeira transição de fase reversível. Analogamente, as Figs. IV-5(b) e IV-5(b') correspondem às amostras (letra não prima sempre corresponde a amostra que começou α -LiIO₃) justamente antes da última transição descontínua. Finalmente, as Figs. IV-5(c) e IV-5(c') mostram os espectros das duas amostras depois da primeira (letra não prima) ter sofrido a segunda transição de fase. Os espectros das Figs. IV-5(c) e IV-5(c') são idênticos, mostrando que as duas amostras estão na fase β -LiIO₃. Em contraste, as Figs. IV-5(a) e IV-5(a') ou IV-5(b) e IV-5(b') mostram espectros qualitativamente distintos para as duas amostras. Desde que o espectro primo pertence com certeza absoluta ao β -LiIO₃, aqueles das Figs. IV-5(a) e IV-5(b) correspondem, necessariamente, a uma fase do LiIO₃ que não é a fase α nem a fase β . Concluimos então que existe uma fase intermediária, fase γ , com um espectro bem definido e distinto daqueles das outras duas fases.

Finalmente, a dinâmica da transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ foi estudada registrando eventuais alterações no espectro Raman do cristal em função do tempo com a temperatura mantida constante. Os resultados obtidos são ilustrados pela Fig. IV-6. Nela apresentamos o espectro Raman de uma amostra monocristalina (região translação - libração - vibração, $\omega < 500\text{cm}^{-1}$) nas seguintes condições: (a); a $T = 470\text{K}$, (b); a $T = 490\text{K}$, logo após ter sido atingido esta temperatura e (c); também com $T = 490\text{K}$, porém 20 minutos depois do espectro da Fig. IV-6 (b) ter sido registrado. O primeiro espectro (Fig. IV-6(a)) é característico da fase α . O segundo (Fig. IV-6(b)) também é, porém mostra algumas estruturas da fase γ começando a apare-

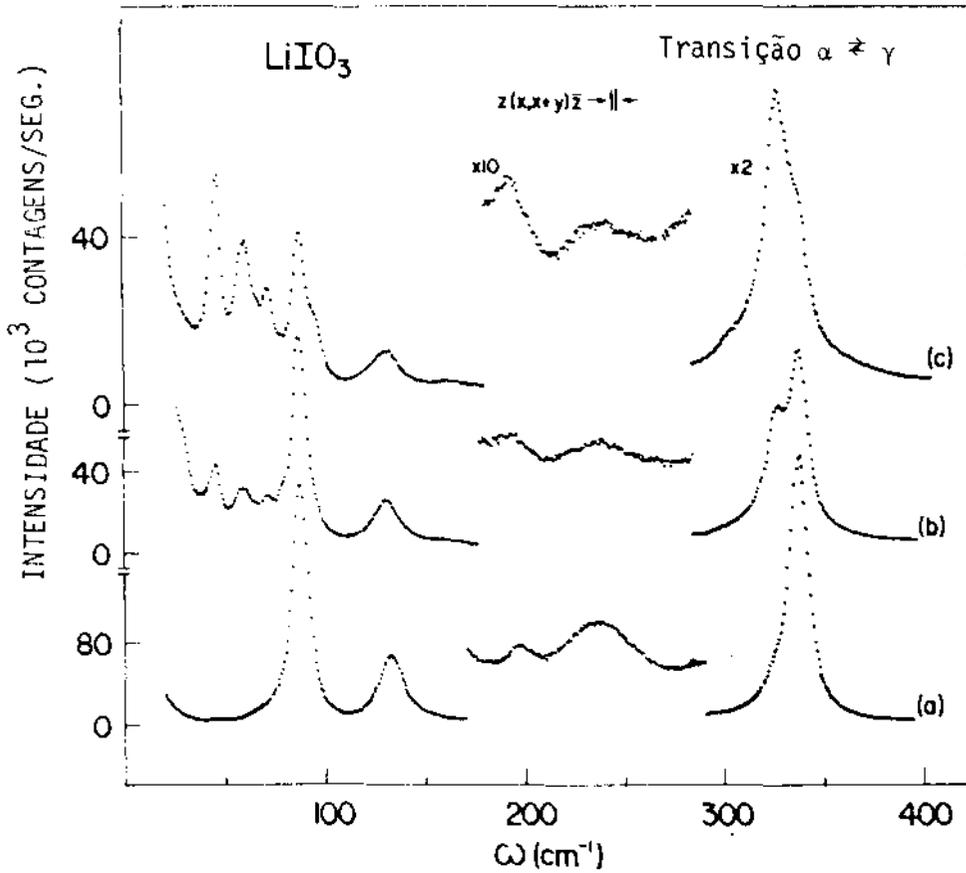


Fig. IV-6. Espectro Raman de amostra inicialmente monocristalina na região de frequências baixas e intermediárias nas condições seguintes: (a) $T = 470\text{K}$ (b) $T = 490\text{K}$ logo após ter sido atingida esta temperatura (c) $T = 490\text{K}$, 20 minutos depois de tomado o espectro da figura IV.5 (b).

cer. Finalmente, o espectro da Fig. IV-6(c), apesar de ter sido tomado à mesma temperatura que aquele da Fig. IV-6(b), já é característico da fase γ , com algumas estruturas da fase α -LiIO₃ persistindo depois da transição. Isto leva-nos a crer que a transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ ocorre a uma temperatura bem definida (i.e., não "difusa"), desenvolvendo-se, porém, com lentidão. A nosso ver, isto explicaria, ao menos em parte, o caracter "difuso" da transição (i.e grandes intervalos de temperatura em que ela acontece), assim como as diferenças encontradas entre as temperaturas de transição de amostras em pó ou monocristalinas. Estes efeitos seriam devido a que a taxa de variação da temperatura nas diversas experiências (3-5°C/min para as medidas de DTA) é maior que a velocidade com que a transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ é completada.

Conclusão

Em conclusão, apresentamos a primeira observação das transições de fases $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightarrow \beta$ no LiIO₃ pelo estudo de espalhamento de luz. Os resultados de ocorrência e comportamento de cada fase estão em acordo com estudos de difração de raios-x e DTA (5). Acreditamos que transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ possa ocorrer a uma temperatura bem definida ($T \approx 220^{\circ}\text{C}$) se esta for mantida constante durante tempos suficientemente longos ($t > 20\text{min}$).

Os espectros Raman obtidos são claros, distintos e qualitativamente diferentes para as três fases do LiIO₃, em contradição com os resultados de espalhamento Raman (14-15) e Infra-vermelho (17) publicados anteriormente. Pensamos que

esta discrepância é devido ao fato que estes autores pararam as experiências antes de atingir a transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Os espectros da fase γ são compostos de estruturas finas e bem definidas não apresentando características semelhantes às encontradas em materiais superiônicos ou desordenados. Eles também contêm um número de picos maior do que aqueles encontrados nos espectros da fase α . Isto é consistente com estudos de raios-x (3,5) que propõem uma estrutura cristalina bem definida para a fase γ , tendo um número maior de fórmulas unitárias por células primitivas do que a da fase α do LiIO_3 .

CAPÍTULO V

Efeitos de Deformações Homogêneas nos Fonons Óticos do Mate - rial: Teoria.

Este Capítulo é dedicado à formulação de uma teoria que nos permite calcular as modificações nos espectros Raman de um cristal de simetria C_6 submetido a pressão uniaxial. Teorias semelhantes, desenvolvidas para outros grupos cristalinos, foram usadas anteriormente com grande sucesso em diversos tipos de cristais (44-50). Para nos familiarizarmos com as notações e definições nesta teoria, é conveniente fazermos uma revisão dos conceitos básicos sobre deformações, tensões e propriedades elásticas em cristais. No ítem 1 apresentamos uma breve revisão sobre estes conceitos, e no ítem 2 desenvolvemos a teoria de deformações lineares para um cristal com grupo pontual C_6 .

1. Deformações, Tensões e Propriedades Elásticas:

O problema de especificar o estado de deformação de um corpo pode ser melhor entendido se começamos a discussão pelo caso uni-dimensional. A fig. V-1(a) mostra uma corda estendida. Seja O uma origem fixa no espaço. Apliquemos uma tração que provoque uma deformação na corda. Depois da deformação (fig. V.1(b)), um ponto P sobre a corda move-se para P' . Seja $OP = x$ e $OP' = x + u$.

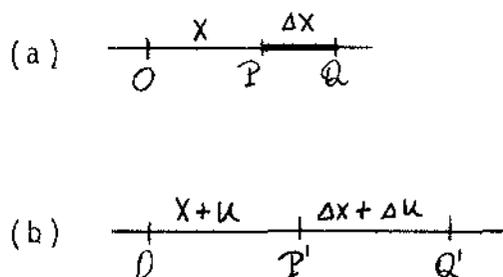


Fig. V-1 - Deformação em uma corda estendida.

(a) Antes da deformação (b) depois da deformação.

Se u é uma função linear com x , a deformação é dita homogênea. No caso mais geral, onde u não é linear com x , a deformação não é homogênea. O ponto Q , próximo de P , move-se para Q' durante a deformação e seja $PQ = \Delta x$. Então $P'Q' = \Delta x + \Delta u$. Quando estudamos deformações, não estamos interessados com os deslocamentos dos pontos mas com seus deslocamentos relativos. A deformação na seção PQ é definida como:

$$\frac{\text{Aumento no Comprimento}}{\text{Comprimento inicial}} = \frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta u}{\Delta x}$$

A deformação no ponto P é definida como:

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx} \quad (V-1)$$

A deformação em algum ponto do corpo \bar{e} então definida como sendo a razão da mudança dos deslocamentos com a distância e \bar{e} é uma quantidade adimensional. A partir desta definição, vemos claramente que \bar{e} independe da origem escolhida. Para uma deformação homogênea, \bar{e} é constante e a eq. (V-1) pode ser integrada. Assim, $u = u_0 + \bar{e}x$ onde u_0 é o deslocamento do ponto à origem.

Vamos agora considerar o caso de um corpo tri-dimensional. Seguindo o mesmo procedimento que no caso uni-dimensional, escolhemos uma origem fixa no espaço e estudamos como os deslocamentos dos pontos no corpo mudam com suas coordenadas. Daqui por diante restringiremos a discussão para pequenos deslocamentos. Seja P um ponto cujas coordenadas referidas aos eixos fixos no espaço são (x_1, x_2, x_3) antes da deformação, desloca-se para P' com coordenadas $(x_1+u_1, x_2+u_2, x_3+u_3)$ depois da deformação. O vetor \vec{u}_i é o deslocamento de P. Para especificarmos a deformação neste ponto do corpo, definimos:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (V-2)$$

Os e_{ij} são quantidades adimensionais e pequenas ($e_{ij} \ll 1$). Para encontrarmos o significado geométrico de e_{ij} , consideremos um ponto Q próximo ao ponto P, tal que $\overline{PQ} = \vec{\Delta x}_i$. Depois da deformação Q desloca-se para Q' e $\overline{P'Q'}$ é então $\vec{\Delta x}_i + \vec{\Delta u}_i$, onde $\vec{\Delta u}_i$ é a diferença no deslocamento entre os pontos P e Q separados originalmente por $\vec{\Delta x}_i$. Então, desde que as componentes de \vec{u}_i são funções da posição, podemos escrever:

$$\Delta \vec{u}_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta \vec{x}_j = e_{ij} \Delta \vec{x}_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (V-3)$$

onde adotamos a notação de Einstein para a soma sobre os sub-índices repetidos. Como $\Delta \vec{u}_i$ e $\Delta \vec{x}_j$ são vetores, então e_{ij} é um tensor de segunda ordem. Como qualquer tensor de segunda ordem pode ser expresso como a soma de um tensor simétrico mais um anti-simétrico, podemos escrever e_{ij} como:

$$e_{ij} = \epsilon_{ij} + \omega_{ij}$$

onde $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (e_{ij} + e_{ji}) = \epsilon_{ji}$ e $\omega_{ij} = 1/2 (e_{ij} - e_{ji}) = -\omega_{ji}$

$$(V-4)$$

ϵ_{ij} e ω_{ij} como definido são tensores simétricos e anti-simétricos respectivamente. A parte anti-simétrica, ω_{ij} , do tensor e_{ij} descreve uma rotação pura de um corpo em relação a um eixo fixo e a parte simétrica, ϵ_{ij} , é definida como uma deformação do corpo. Em primeira aproximação, as quantidades ϵ_{ij} especificam completamente as mudanças em tamanho e forma de todas as partes de um corpo que sofrem pequenas deformações. Quando a deformação é homogênea, todas as componentes de e_{ij} são constantes e podemos escrever: $\vec{u}_i = (\vec{u}_0)_i + e_{ij} \vec{x}_j$ ($i, j = 1, 2, 3$) onde $(\vec{u}_0)_i$ é o deslocamento do ponto referido à origem. Escrevendo e_{ij} como $e_{ij} = \epsilon_{ij} + \omega_{ij}$ vem: $\vec{u}_i = (\vec{u}_0)_i + \omega_{ij} \vec{x}_j + \epsilon_{ij} \vec{x}_j$ e

podemos descrever os deslocamentos como: $\vec{u}'_i = \epsilon_{ij} \vec{x}'_j$, que expressa o fato que os ϵ_{ij} ligam o deslocamento \vec{u}'_i de um ponto devido a deformação com o vetor posição do ponto. Devido ao caracter linear desta equação, podemos afirmar que durante uma deformação homogênea; planos e linhas retas permanecem planos e linhas retas, planos paralelos e linhas retas paralelas permanecem paralelas, elipsoides mudam para elipsoides e, em particular, esferas mudam para elipsoides (51). As componentes do tensor ϵ_{ij} em que $i = j$ são chamadas de componentes de tração e as em que $i \neq j$ são chamadas de componentes de cisalhamento. Como o tensor ϵ_{ij} é um tensor simétrico (eq. V-4), podemos nos referir aos seus eixos principais. Neste caso as componentes de cisalhamento anulam-se e temos: $|\epsilon_{ij}| \rightarrow |\epsilon_i| (i, j=1, 2, 3)$. Como uma esfera muda para um elipsoide durante uma deformação homogênea, podemos encontrar a equação de uma esfera deformada de raio unitário. Seja $X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 = 1$ a equação da esfera antes da deformação, depois da deformação os X_i mudam para $X'_i = X_i(1 + \epsilon_i)$. Substituindo estes valores na equação da esfera não deformada, vem:

$$\frac{X_1'^2}{(1+\epsilon_1)^2} + \frac{X_2'^2}{(1+\epsilon_2)^2} + \frac{X_3'^2}{(1+\epsilon_3)^2} = 1 \quad (V-5)$$

Esta equação é conhecida como "elipsoide de deformação".

Um corpo sólido muda a sua forma quando está submetido a uma tensão. Se esta tensão está abaixo de um valor limite, o limite elástico, o corpo recupera sua forma original quando a

tensão $\bar{\epsilon}$ é removida. Para tensões suficientemente pequenas, a deformação $\bar{\epsilon}$ é proporcional a tensão aplicada ao corpo. A Lei ' de Hooke generalizada expressa as deformações elásticas como funções lineares das tensões elásticas ou a relação inversa ' como sendo:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \text{e} \quad \sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (V-6)$$

onde os S_{ijkl} e C_{ijkl} são tensores de quarta ordem e conhecidos como tensores de compressibilidade elástica e rigidez elástica respectivamente. O número de coeficientes S_{ijkl} (C_{ijkl}) é 81. Devido a simetria nos tensores de deformação e tensão, as componentes S_{ijkl} e C_{ijkl} são simétricas com respeito aos dois primeiros e aos dois últimos índices. Isto é:

$$S_{ijkl} = S_{jikl} \quad \text{e} \quad C_{ijkl} = C_{jikl} \quad (V-7)$$

$$S_{ijkl} = S_{ijlk} \quad \text{e} \quad C_{ijkl} = C_{ijlk}$$

Estas relações de simetria reduzem de 81 para 36 o número de componentes S_{ijkl} (C_{ijkl}) independentes. A simetria de S_{ijkl} (C_{ijkl}) nos dois primeiros e nos dois últimos índices, permite-nos usar uma notação mais abreviada conhecida como No tação de Voigt (42,52), assim:

$$\epsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad \text{e} \quad \sigma_i = C_{ij} \epsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (V-8)$$

onde ϵ_i e σ_j são definidos como:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{31} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{bmatrix}$$

(V-9)

e os S_{ijkl} (C_{ijkl}) têm os dois primeiros e os dois últimos índices abreviados para os números de 1 a 6, de acordo com o esquema abaixo:

Notação de Tensor: 11 22 33 23,32 31,13 12,21

Notação de Voigt : 1 2 3 4 5 6

Assim: $S_{ijkl} = S_{mn}$ Se m e n são 1, 2 ou 3

$2S_{ijkl} = S_{mn}$ Se m ou n são 4, 5 ou 6

$4S_{ijkl} = S_{mn}$ Se m e n são 4, 5 ou 6

e $C_{ijkl} = C_{mn}$ ($ijkl = 1,2,3; m,n = 1,2,\dots,6$)

A razão de introduzir-se os fatores 2 e 4 nas definições dos S_{ij} é para permitir-nos escrever $\epsilon = \epsilon(\sigma)$ na forma compacta da equação (V-8). É possível mostrar, a partir de considerações termodinâmicas (42), que as matrizes S_{ij} e C_{ij} são simétricas

cas, isto é:

$$S_{ij} = S_{ji} \quad \text{e} \quad C_{ij} = C_{ji} \quad (\text{V-10})$$

Esta simetria reduz de 36 para 21 o número de coeficientes independentes. Este número é reduzido ainda mais quando consideramos a simetria do cristal. Os coeficientes independentes para as diversas classes cristalinas encontram-se tabelados (42, 52) em forma matricial. Para o sistema hexagonal as relações entre os S_{ij} e C_{ij} (42) são dadas por:

$$C_{11} + C_{12} = S_{33}/S, \quad C_{11} - C_{12} = 1/(S_{11} - S_{12}), \quad C_{13} = -S_{13}/S$$

$$C_{33} = (S_{11} + S_{12})/S, \quad C_{44} = 1/S_{44}$$

$$\text{onde } S = S_{33}(S_{11}+S_{12})-2S_{13}^2 = 1/(C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2)$$

(V-11)

2. Efeito da Deformação Homogênea nos Fonons Óticos Ativos no Raman do $\alpha\text{-LiIO}_3$:

A fase $\alpha\text{-LiIO}_3$ pertence ao grupo pontual C_6 , cujos caracteres e funções de base estão listadas na tabela V-1. Como já foi discutido em detalhe no Capítulo III, o número de tipos de simetria dos fonons óticos de $\vec{k} = 0$ são: $4A + 5B + 4E_1 + 5E_2$. Destes, os modos B são inativos tanto no Raman como no Infra -

TABELA V-1

Tabela de caracteres e funções de base para o grupo C_6 .
 Aqui X, Y e Z são as componentes de um vetor polar, e $\epsilon = e^{i\pi/3}$.

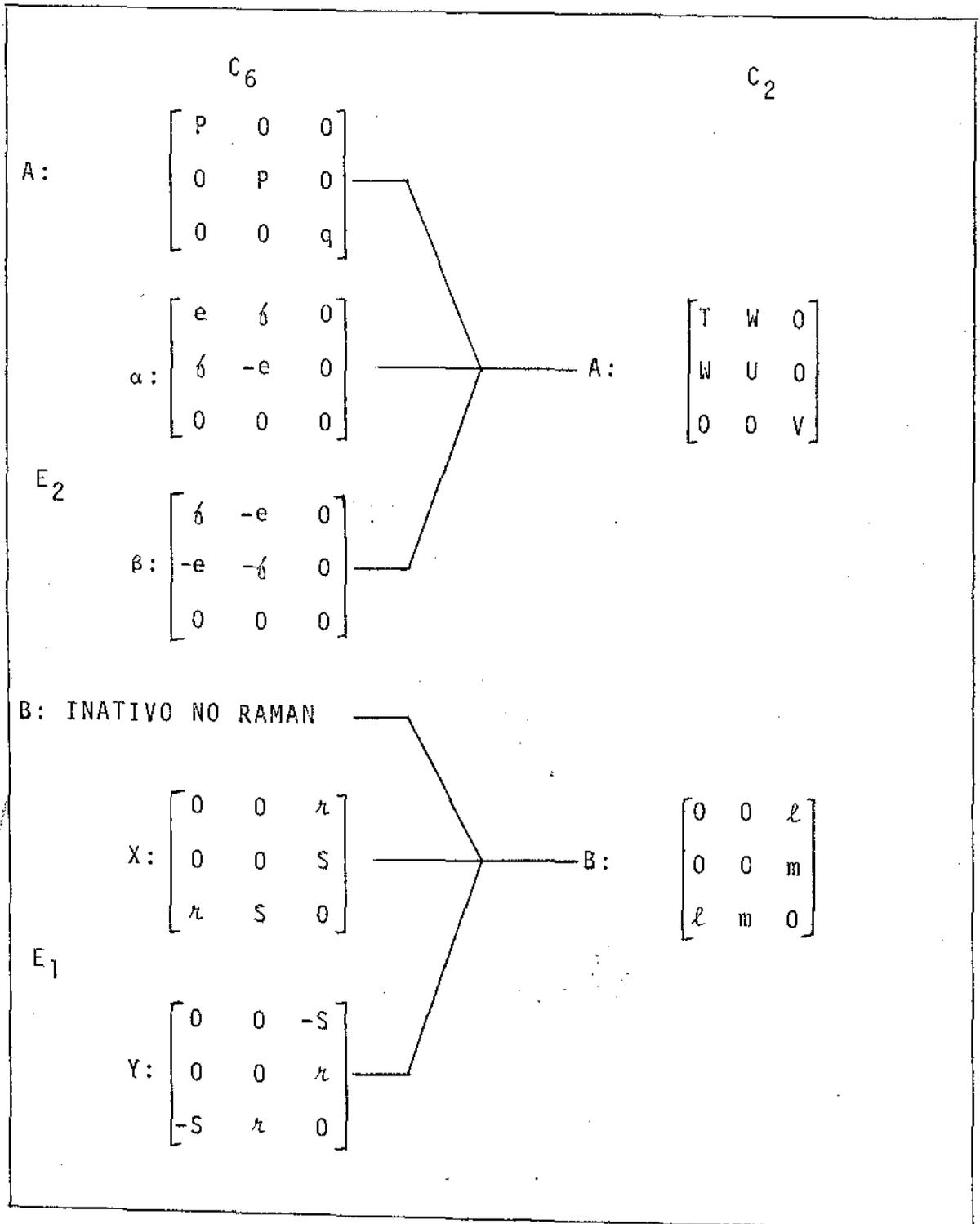
C_6	E	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5	Funções de Base
A	1	1	1	1	1	1	$\psi_0(A): Z; Z^2; (X^2+Y^2)$
B	1	-1	1	-1	1	-1	
E_1	1	ϵ	$-\epsilon^*$	-1	$-\epsilon$	ϵ^*	$\psi_1(E_1): (X-iY); Z(X-iY)$
	1	ϵ^*	$-\epsilon$	-1	$-\epsilon^*$	ϵ	$\psi_2(E_1): (X+iY); Z(X+iY)$
E_2	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$	$\psi_1(E_2): (X-iY)^2$
	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	$\psi_2(E_2): (X+iY)^2$

vermelho, os modos E_2 são ativos apenas no Raman e os modos de simetria A e E_1 são ativos no Raman e Infra-vermelho simultaneamente, e são separados em pares TO-LO pelas forças de Coulomb de longo alcance. As componentes do tensor de polarizabilidade para os modos ativos no Raman são dadas na Tabela V-2.0 sistema de coordenação ortogonal usado, o eixo Z coincide com o eixo hexagonal C_6 .

A simetria do cristal deformado é determinada pelos elementos comuns a simetria do cristal não deformado e ao elipsoide de deformação. Assim, uma força aplicada paralela ao eixo \hat{Z} não muda a simetria do cristal, enquanto que uma força aplicada paralela a \hat{X} , reduz a simetria do cristal para C_2 . As componentes dos tensores de polarizabilidade (Tabela V-2) são duplamente degeneradas para os modos $E_1(E_2)$ rotulados por X e Y (α e β) para corresponder aos autos-modos do cristal deformado quando $\vec{F} \parallel \hat{X}$. Esta é também uma boa escolha para $\vec{F} \parallel \hat{Z}$ ou para o cristal não deformado. Esta rotulação dos tensores Raman permite-nos pensar nos modos normais como vibrações "paralelas" ou "perpendiculares" à força aplicada. Este conceito, carente de significado literal na maioria dos casos, é útil na obtenção rápida de regras de seleção e no entendimento intuitivo das mesmas. A tabela V-2 também mostra a correlação entre as representações irredutíveis C_6 e C_2 , incluindo as componentes dos tensores de polarizabilidade para o grupo pontual C_2 . Esta tabela mostra que na redução da simetria de C_6 para C_2 , o modo totalmente simétrico (A) permanece totalmente simétrico, os modos duplamente degenerados $E_1(E_2)$ separam-se em dois modos anti-simétricos (B) (simétricos (A)) e o modo anti-simétrico (B), que é inativo no Raman e no Infra-vermelho, aparece co

TABELA V-2

Tensor de polarizabilidade para os modos ativos no Raman do α -LiIO₃ para o cristal não deformado (C₆) e para o cristal deformado (C₂) sob ação de pressão perpendicular ao eixo hexagonal.



como um modo anti-simétrico (B) com atividade tanto no Raman ' como no Infra-vermelho.

Os argumentos de simetria desenvolvidos acima permitem' predizer que, para $\tilde{F} \perp \tilde{Z}$, modos duplamente degenerados se sepa ram em doubletes e modos inativos adquirem atividade no Raman . As características de polarização dos modos do cristal deforma do são apresentados na Tabela V-2. Embora estes argumentos de simetria não predigam quantitativamente os deslocamentos nas frequências e nas separações dos modos, um estudo mais profun do baseado numa teoria fenomenológica de efeitos piezospectros cõpicos usada nos estudos de níveis eletrônicos (53-54) e mo dos localizados (55) vem se revelando bastante útil neste sen tido. Nesta teoria, conhecida como "Teoria de potencial de de formação" (deformation-potential theory), o comportamento de cada modo ativo no Raman com a força aplicada é caracterizado' por um conjunto de constantes fenomenológicas chamadas de "Cons tantes de deformação" (deformation-potential constants). Na aproximação linear, isto é, quando os deslocamentos e separa ções na energia são lineares com a deformação, esta teoria tam bém permite-nos estabelecer uma comparação de intensidades en tre uma componente induzida por pressão e a correspondente no cristal não deformado. Os deslocamentos e separações na ener gia de um dado modo para uma dada força aplicada, são obtidos' quando resolvemos 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:

$$V = \sum_{ij} V_{ij} e_{ij} \quad (V-12)$$

onde os ϵ_{ij} são as componentes do tensor de deformação e os V_{ij} são operadores que são funções do sistema coordenado não deformado. Ambos são tensores simétricos de segunda ordem. Denotemos $\psi_k(\Gamma^\alpha)$ como sendo as funções de base pertencendo a linha k da representação Γ^α (Tabela V-1). Omitimos, por simplicidade, os índices que diferenciam os diversos fonons de uma mesma representação. O deslocamento na energia do fonon pertencente a representação Γ^α é obtido, em primeira ordem, diagonalizando a matriz $\langle \psi_{k'}(\Gamma^\alpha) | V | \psi_k(\Gamma^\alpha) \rangle$, com $k', k = 1, \dots, l_\alpha$ onde l_α é a dimensão da representação Γ^α . 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 ocorre em $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha] \times \Gamma_V$, onde $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha]$ é o produto direto simétrico de Γ^α consigo mesma e Γ_V é a representação gerada pelo tensor $\{V_{ij}\}$ (56). A decomposição da representação Γ_V (tensor simétrico de segunda ordem) nas representações irredutíveis do grupo C_6 é feita usando os caracteres listados na Tabela V-1, e resulta em:

$$\Gamma_V = 2A + E_1 + E_2 \quad (V-13).$$

Usando este critério, encontramos duas constantes de deformação para a representação totalmente simétrica e quatro para cada representação duplamente degenerada, conforme:

$$[A \times A] \times \Gamma_V = \Gamma_V, \quad (V-14)$$

$$[E \times E] \times \Gamma_V = 4A + 2B + 2E_1 + 4E_2.$$

A perturbação v (eq. V-12) pode ser reescrita como sendo o produto escalar de representações irredutíveis do grupo pontual do cristal não deformado como:

$$\begin{aligned}
 v = & \{v_{zz}\epsilon_{zz} + \frac{1}{2}(v_{xx} + v_{yy})(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})\} + \\
 & + \{(v_{zx} + iv_{zy})(\epsilon_{zx} - i\epsilon_{zy}) + (v_{zx} - iv_{zy})(\epsilon_{zx} + i\epsilon_{zy})\} + \\
 & + \frac{1}{4}\{(v_{xx} - v_{yy} + 2iv_{xy})(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} - 2i\epsilon_{xy}) + (v_{xx} - v_{yy} - 2iv_{xy})(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} + 2i\epsilon_{xy})\}
 \end{aligned}
 \tag{V-15}$$

onde o primeiro termo nas chaves tem a simetria da representação irredutível A enquanto que, o segundo e terceiro termos nas chaves têm simetrias de E_1 e E_2 respectivamente. Usando a eq. (V-15) para v , o teorema de ortogonalidade (57) e as funções de base da tabela V-1, obtemos para os modos A:

$$\Delta\omega_A = a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz}
 \tag{V-16}$$

$$\text{com } a = \frac{1}{2} \langle A | v_{xx} + v_{yy} | A \rangle, \quad b = \langle A | v_{zz} | A \rangle
 \tag{V-17}$$

As constantes de deformação a e b são tratadas como parâmetros ajustáveis sendo determinadas das experiências. Para os modos duplamente degenerados $E_1(E_2)$, podemos decompor os produtos $\psi_k^*(\Gamma^\alpha) \psi_k(\Gamma^\alpha)$ em funções de base do grupo pontual C_6 . Isto é facilmente acompanhado usando a tabela de caracteres listada

na tabela V-1 e notando que cada representação E é composta de duas representações uni-dimensionais degeneradas na energia. Os resultados deste procedimento são listados na tabela V-3. A decomposição dos modos E₁ e E₂ leva à mesma equação secular, já que a matriz $\langle \psi_k(\Gamma^\alpha) | v | \psi_k(\Gamma^\alpha) \rangle$ para um deles é a transportada da outra. Este tipo de operação não altera o valor do determinante. Podemos, então, escrever a equação secular para os modos E₁ e E₂ como:

$$\begin{vmatrix} a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} - \omega & c(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} + 2i\epsilon_{xy}) \\ c^*(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} - 2i\epsilon_{xy}) & a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} - \omega \end{vmatrix} = 0 \quad (V-18)$$

onde $a = \frac{1}{2} \langle A | v_{xx} + v_{yy} | A \rangle$, $b = \langle A | v_{zz} | A \rangle$

(V-19)

$$c = \frac{1}{4} \langle \psi_1(E) | v_{xx} - v_{yy} - 2iv_{xy} | \psi_2(E) \rangle, \quad c(E_1) = c^*(E_2)$$

e as constantes de deformação a, b e c são tratadas como parâmetros ajustáveis determinadas a partir das experiências. A equação (V-18) é resolvida por:

$$\begin{aligned} \Delta\omega_E &= \Delta\omega_H \pm 1/2 \delta\omega \\ \Delta\omega_H &= a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} \\ \delta\omega &= 2|c| \left((\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + 4\epsilon_{xy}^2 \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (V-20)$$

TABELA V-3

Decomposição do produto das funções de base: $\psi_k^*(\Gamma^\alpha)\psi_k(\Gamma^\alpha)$ para os modos E_1 e E_2 . As funções $\psi_k(\Gamma^\alpha)$ são definidas na Tabela V-1.

Modos E_1

Modos E_2

	$\psi_1(E_1)$	$\psi_2(E_1)$
$\psi_1^*(E_1)$	$\psi_0(A)$	$\psi_2(E_2)$
$\psi_2^*(E_1)$	$\psi_1(E_2)$	$\psi_0(A)$

	$\psi_1(E_2)$	$\psi_2(E_2)$
$\psi_1^*(E_2)$	$\psi_0(A)$	$\psi_1(E_2)$
$\psi_2^*(E_2)$	$\psi_2(E_2)$	$\psi_0(A)$

Na análise dos dados experimentais é mais conveniente expressarmos as eqs. (V-16) e (V-20) em termos das componentes do tensor de tensão $\sigma_{ij} = P(\hat{F} \cdot \hat{i})(\hat{F} \cdot \hat{j})$ onde \hat{i} e \hat{j} são eixos cartesianos definidos em Nye (42), \hat{F} é o vetor unitário na direção da força aplicada e P é a força compressiva por unidade de área. Este procedimento é feito por meio do relacionamento dos tensores deformação-tensão (visto no item 1) em termos das constantes de compressibilidade elástica. Para o grupo C_6 obtemos:

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{xz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11}-S_{12}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix}$$

(V-21)

onde os S_{ij} são as constantes de compressibilidade elástica que para este material, foram medidas por Haussühl (58). Das eqs. (V-16), (V-20) e (V-21), obtemos:

$$\Delta\omega_A = a'(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + b' \sigma_{zz} \tag{V-22}$$

$$\Delta\omega_E = \Delta\omega_H \pm 1/2 \delta\omega$$

$$\Delta\omega_H = a'(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + b' \sigma_{zz}$$
(V-23)

$$\delta\omega = 2c' [(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + 4\sigma_{xy}^2]^{1/2}$$

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

$$b' = 2aS_{13} + bS_{33}$$
(V-24)

$$c' = |c|(S_{11} - S_{12})$$

As mudanças nas frequências e auto-funções caracterizando as duas componentes dos modos E para as forças paralelas a \hat{Z} e \hat{X} estão listadas na tabela V-4. As auto-funções do Hamiltoniano' de tensão para os modos duplamente degenerados são obtidos da eq. (V-18) como combinações lineares das funções de base ψ_1 e ψ_2 (Tabela V-1). O tensor de polarizabilidade para cada auto-modo é dado por: $\langle \psi_{\hat{\alpha}} | \alpha | \psi_0 \rangle$ onde ψ_0 é o estado fundamental do cristal e $\psi_{\hat{\alpha}}$ o auto-modo correspondente. As funções ψ_+ e ψ_- da tabela V-4, servem como auto-funções para $\hat{F} || \hat{Z}$, $\hat{F} || \hat{X}$ e também' para o cristal não deformado. Para os modos A, usamos as mesmas funções de base para o cristal deformado e não deformado. Esta seleção das funções de base leva aos tensores de polarizabilidade da tabela V-2. As intensidades entre uma componente' induzida por pressão e a correspondente no cristal não deformado são proporcionais aos quadrados dos elementos do tensor de polarizabilidade. Como visto acima, os elementos $\langle \psi_{\hat{\alpha}} | \alpha | \psi_0 \rangle$ são

TABELA V-4

Auto-valores e auto-funções para os modos duplamente degenerados E do grupo pontual C_6 sob ação de pressão uniaxial.

Direção da Força	Simetria		Auto-valores ^(a)	Auto-funções ^(b)
	T=0	T≠0		
$\vec{F} \hat{Z}$	C_6	C_6	$b' T$	$\psi_+ = \frac{1}{2}(\psi_1 + i\psi_2)$ $\psi_- = \frac{1}{2}(\psi_1 - i\psi_2)$
$\vec{F} \hat{X}$	C_6	C_2	$(a' + c') T$ $(a' + c') T$	$\psi_+ = \frac{1}{2}(\psi_1 + i\psi_2)$ $\psi_- = \frac{1}{2}(\psi_1 - i\psi_2)$

(a) $\sigma_{ij} = F(F.i)(F.j)$ onde F é a força por unidade de área.

(b) ψ_1 e ψ_2 são os mesmos da Tabela V-1.

iguais, até primeira ordem na perturbação v , para o cristal de formado e não deformado. Assim, podemos dizer, pela teoria de perturbação de primeira ordem, que as intensidades das componentes não mudam quando o cristal é deformado.

Finalmente, o parâmetro de Grüneisen de cada modo (mode - Grüneisen parameter) é dado por:

$$\gamma_j = - \frac{d \ln \omega_j}{d \ln v} = \frac{B}{\omega_{0j}} \cdot \frac{d \omega_j}{d P} \quad (V-25)$$

pode ser calculado de a' e b' conhecendo o módulo de bulk, B' . Isto é acompanhado facilmente quando substituímos $\sigma_{ij} = P \delta_{ij}$, que são as componentes apropriadas para a pressão hidrostática, dentro das eqs. (V-22) e (V-23) e usando o resultado na eq. (V-25). Neste procedimento obtemos:

$$\gamma_j = \frac{B}{\omega_{0j}} (2a' + b') \quad (V-26)$$

No capítulo VI, calculamos os valores dos γ_j a partir da eq. (V-26) e comparamos com os γ_j obtidos das experiências de pres são hidrostática (59).

Efeitos de Deformações Homogêneas nos Fonons Óticos do Material:
Resultados Experimentais.

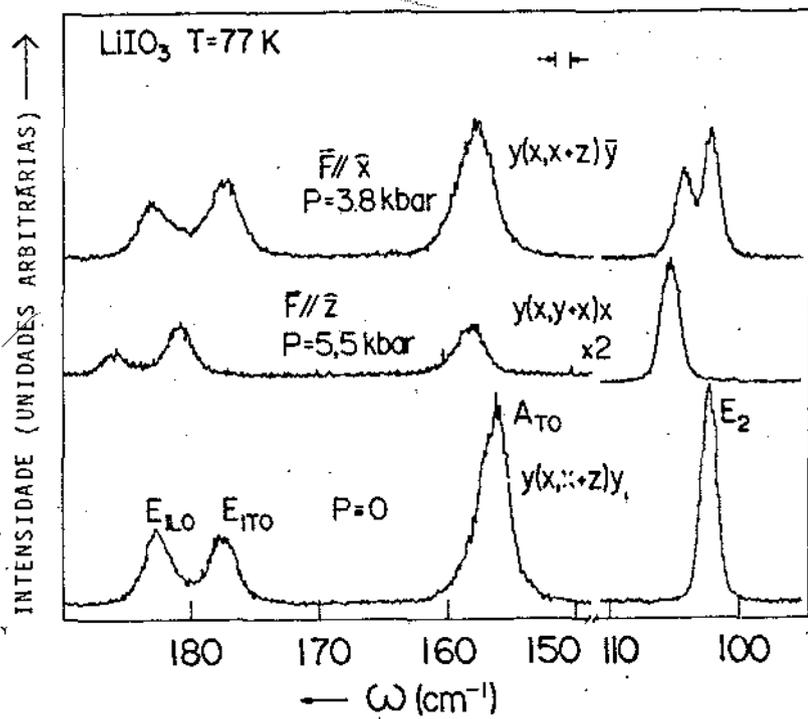
Neste Capítulo discutimos as mudanças observadas nos espectros Raman do α -LiIO₃ ao aplicarmos pressão uniaxial ou hidrostática. As medições com tensão uniaxial foram realizadas a temperatura ambiente e a T = 77K. As medições com pressão hidrostática foram efetuadas a temperatura ambiente e a T = 380K. Os detalhes experimentais são discutidos nos itens 3 e 4 do Capítulo II. Para facilitar a discussão, dividimos os espectros Raman em duas regiões distintas: uma região de alta frequência ($\omega > 740\text{cm}^{-1}$) composta de modos vibracionais do íon IO₃⁻ (Stretching) e uma região de frequências baixas e intermediárias ($\omega < 500\text{cm}^{-1}$) onde as librações e vibrações (bending) das pirâmides de IO₃⁻ aparecem misturadas com translações rígidas destes grupos e dos íons de Li⁺. O Capítulo III apresenta um estudo detalhado do espectro Raman e das vibrações da rede que lhe dão origem. No que se segue discutiremos os efeitos da pressão sobre cada tipo de fonon designando-o pelo símbolo de sua representação irreduzível seguido do valor de sua frequência (em parênteses) a temperatura ambiente, arredondada para o inteiro mais próximo. Como foi discutido no Capítulo V, a pressão uniaxial produz deslocamentos nas frequências das linhas assim como desdobramentos dos modos duplamente degenerados ($\vec{E} \perp \vec{Z}$). Nos resultados indicam que estes efeitos são mais pronunciados para os modos de baixa frequência ($\omega < 200\text{cm}^{-1}$) e decrescem gra

dativamente, em uma dada simetria, para os modos de frequências mais altas. A pressão hidrostática produz apenas deslocamentos nas frequências das linhas. Estes deslocamentos são muito maiores do que os produzidos por tensão uniaxial já que as pressões envolvidas no primeiro tipo de experiência ($P_{\max} \sim 78 \text{ kbar}$) são muito maiores que as do segundo tipo ($F_{\max} \sim 6 \text{ kbar}$). A seguir apresentamos no ítem 1 os resultados das experiências com pressão uniaxial e no ítem 2 os resultados com pressão hidrostática. A discussão é apresentada no ítem 3 e as conclusões no ítem 4.

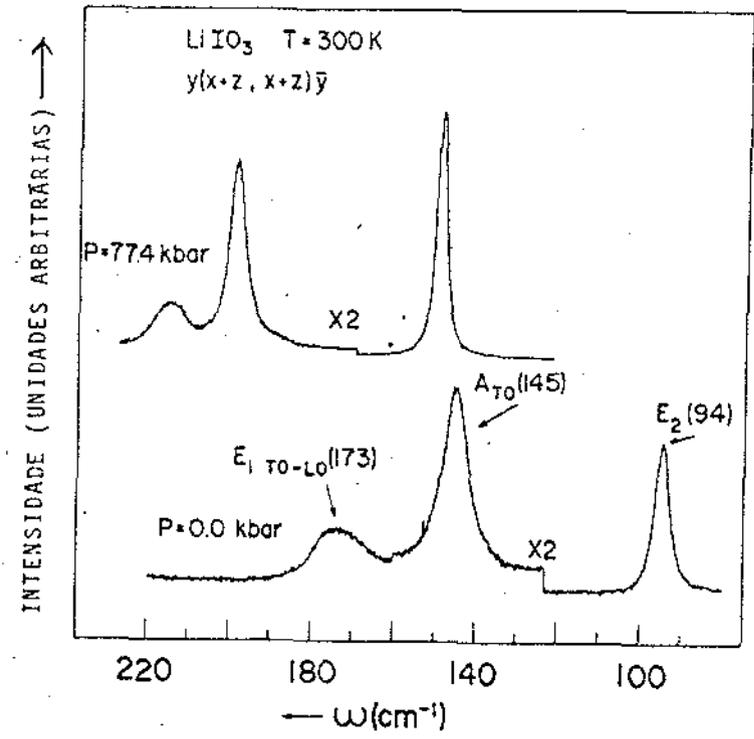
1. Resultados de Pressão Uniaxial:

As experiências de pressão uniaxial foram realizadas com $\vec{E} \parallel \hat{Z}$ nas temperaturas de 300K e 77K e com $\vec{E} \parallel \hat{X}$ somente na temperatura de 77K. As experiências de $\vec{E} \parallel \hat{X}$ não foram realizadas a $T = 300\text{K}$ porque as larguras de linha impedem uma medição precisa dos pequenos desdobramentos produzidos nas linhas correspondentes aos modos E_1 e E_2 .

A figura VI-1(a) mostra os espectros Raman da região de baixa frequência tomados a 77K para o cristal não deformado e para os valores máximos atingidos com pressão para $\vec{E} \parallel \hat{Z}$ e $\vec{E} \parallel \hat{X}$. As figs. VI-2 a 3 mostram os gráficos de frequência versus pressão para os modos estudados em 77K. Todas as frequências têm comportamento linear com a pressão uniaxial, dentro dos erros experimentais. Nestas figuras os pontos representam os dados experimentais e as linhas retas são resultados de ajustes teóricos usando eqs. (V-22) e (V-23). Destes ajustes ob



(a)



(b)

Fig. VI-1 - Espectros Raman do α -LiIO₃ correspondendo a região de baixa frequência ($\omega < 200\text{cm}^{-1}$). (a) medidas com pressão uniaxial a $T = 77\text{K}$; espectros com pressão zero, $\vec{F} \parallel \vec{z}$ e $\vec{F} \parallel \vec{x}$. (b) medidas com pressão hidrostática a $T = 300\text{K}$; espectros a duas pressões diferentes.

temos os valores para as constantes de deformação a' , b' e c' que estão listadas nas tabelas VI-1 e VI-2.

As constantes de deformação a , b e c (Vide Capítulo V, em particular, a eq. (V-20)), listadas na tabela VI-2, foram calculadas a partir das constantes a' , b' e c' e das constantes elásticas (tabela VI-3), medidas por von Haussühl (58), utilizando as eqs. (V-11). Os parâmetros de Grüneisen para cada modo, γ_j , (mode-Grüneisen parameter) foi calculado dos valores de a' e b' , usando a eq. (V-26) e o módulo de elasticidade voľumar (Bulk modulus) obtido da tabela VI-3. Os valores obtidos desta forma estão listados na tabela VI-5 juntamente com os parâmetros de Grüneisen de cada modo obtidos das medidas de pressão hidrostática para as temperaturas de 300K (59) e 380K*.

Como já discutimos no Capítulo III, os modos A e E_1 são desdobrados pelas forças de Coulomb de longo alcance em pares $T_0 - L_0$. Os modos A_{T_0} foram observados nas configurações $Y(x,x)\bar{Y}$ para $\vec{F} || \hat{X}$ e $Y(z,z)X$ para $\vec{F} || \hat{Z}$. Os modos A_{L_0} foram observados na configuração $Z(x,x)\bar{Z}$ para $\vec{F} || \hat{X}$ e na configuração $X(z,z)X + \Delta Z$ para $\vec{F} || \hat{Z}$ (somente em 77K). Os modos A de frequências intermediárias ($A_{T_0}(232)$ e $A_{T_0}(356)$ e seus correspondentes pares L_0) aparecem como picos fracos e largos no espectro Raman, mesmo a $T = 77K$. Isto dificulta a medição precisa dos pequenos deslocamentos ($\Delta\omega \ll \Gamma$) produzidos pela pressão uniaxial. Por esta razão discutimos apenas os resultados obtidos para os modos A de menor e maior frequência respectivamente. Os modos $A_{T_0-L_0}(232)$ e $A_{T_0-L_0}(356)$ puderam ser estudados com pressão hidrostática, onde os deslocamentos produzi

* discutidos no ítem 2.

TABELA VI-1

Frequências dos fônons óticos a $P = 1$ bar e os respectivos deslocamentos em frequência para $\vec{E} \parallel \hat{Z}$ nas medidas realizadas a $T = 300k$ e $77k$.

MODOS	ω_o (cm ⁻¹)		b' (cm ⁻¹ kbar ⁻¹)	
	300k	77k	300k	77k
E ₂ (94)	94.6	101.4	0.58 ± 0.03	0.58 ± 0.03
E ₂ (342)	342.1	345.9	0.28 ± 0.03	0.31 ± 0.02
E ₂ (764)	764.3	761.8	-0.08 ± 0.03	-0.10 ± 0.02
A _{TO} (145)	145.6	155.3	0.40 ± 0.03	0.35 ± 0.02
A _{LO} (146)	-	156.4	-	0.33 ± 0.02
A _{TO} (789)	791.7	790.0	-0.05 ± 0.02	-0.07 ± 0.02
A _{LO} (817)	-	818.2	-	0.17 ± 0.02
E _{1TO} (170)	170.2	176.5	0.69 ± 0.05	0.63 ± 0.02
E _{1LO} (176)	175.7	181.7	0.61 ± 0.11	0.66 ± 0.02
E _{1TO} (328)	327.8	331.4	0.09 ± 0.11	0.12 ± 0.02
E _{1LO} (336)	-	339.7	-	0.24 ± 0.03
E _{1TO} (768)	768.4	765.4	-0.13 ± 0.02	-0.16 ± 0.02
E _{1LO} (843)	843.4	843.9	0.11 ± 0.03	0.08 ± 0.02

TABELA VI-2

Constantes de deformação a' , b' e c' para os fonons óticos representativos do αLiIO_3 obtidos das medidas de pressão uniaxial em 77k. Os valores de a , b e c foram calculados usando os valores das constantes elásticas medidas por Von Haussühl (58) na temperatura de 300k.

MODOS	Constantes de deformação					
	a' ($\text{cm}^{-1} \text{kbar}^{-1}$)	b' ($\text{cm}^{-1} \text{kbar}^{-1}$)	c' ($\text{cm}^{-1} \text{kbar}^{-1}$)	a (cm^{-1})	b (cm^{-1})	c (cm^{-1})
$E_2(94)$	0.34 ± 0.03	0.58 ± 0.03	0.34 ± 0.04	438.122	369.72	168
$E_2(342)$	0.21 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.23 ± 0.05	266.143	202.84	114
$E_2(764)$	0.09 ± 0.02	-0.10 ± 0.02	- 0	92.522	- 36.25	- 0
$A_{TO}(145)$	0.40 ± 0.02	0.35 ± 0.02	—	484.695	259.15	—
$A_{LO}(146)$	0.50 ± 0.02	0.33 ± 0.02	—	595.925	267.07	—
$A_{TO}(789)$	0.03 ± 0.02	-0.07 ± 0.02	—	27.449	-31.48	—
$A_{LO}(817)$	0.01 ± 0.02	0.17 ± 0.02	—	27.033	91.78	—
$E_{1TO}(170)$	0.04 ± 0.03	0.63 ± 0.02	0.09 ± 0.02	103.507	340.67	42
$E_{1LO}(176)$	0.04 ± 0.03	0.66 ± 0.02	0.09 ± 0.02	106.282	356.54	42
$E_{1TO}(328)$	0.15 ± 0.04	0.12 ± 0.02	0.09 ± 0.04	180.72	91.23	44.46
$E_{1LO}(336)$	0.15 ± 0.05	0.24 ± 0.03	0.13 ± 0.05	191.82	154.71	64.22
$E_{1TO}(768)$	0.05 ± 0.04	-0.16 ± 0.02	0.04 ± 0.04	41.74	-75.39	19.76
$E_{1LO}(843)$	0.04 ± 0.05	0.08 ± 0.02	0.06 ± 0.05	52.632	49.72	29.64

TABELA VI-3

Constantes elásticas C_{ij} , compressibilidade isotérmica k e coeficientes de expansão térmica medidas por Von Hausühl (58), a $T = 300k$.

Constantes elásticas.(em kbar)	C_{11}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{44}	C_{66}	B
	812.4	529	318.4	92.5	178.3	247.0	319.5
Compressibilidade (em $10^{-4}kbar^{-1}$)	K_a	K_c	$k=2k_a+k_c$				
	7.511	16.27	31.30				
Coeficiente de Expansão térmica. (em $10^{-5}k^{-1}$)	β_a	β_c	$\beta = 2\beta_a+\beta_c$				
	2.5	4.5	9.5				

$$S = [C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^2]^{-1} = 1,720 \times 10^{-6}kbar^{-2}$$

dos são bem maiores do que as larguras de linha (Vide Ítem 3 deste Capítulo). Estes resultados são mostrados na Fig. VI-2(a). Para os modos E_1 com $\vec{F} || \hat{X}$, várias configurações foram usadas para isolar as componentes X e Y de cada membro de um dado dobrete T0-L0. Assim, a configuração $Y(x,z)\bar{Y}$ foi usada para a observação dos modos $E_{1T0}(x)$ e $E_{1L0}(y)$ enquanto que os modos $E_{1T0}(y)$ e $E_{1L0}(x)$ foram obtidos da configuração $Y(x,z)Y + \Delta X$. Nesta configuração não foi possível obter medidas quantitativas para o dobrete T0-L0 de baixa frequência porque suas componentes, separadas em 5cm^{-1} , deslocam-se de encontro uma com a outra. Entretanto, baseado nos resultados de pressão hidrostática* (59), supomos que as constantes de deformação para as componentes do dobrete T0-L0 são idênticas e usamos os resultados de $E_{1T0}(x)$ e $E_{1L0}(y)$ para obter os valores de a' e c' para estes modos. Esta suposição é sustentada pela observação que a constante de deformação b' , obtida de $\vec{F} || \hat{Z}$, tem o mesmo valor para as duas componentes do dobrete T0-L0 como mostrado na tabela VI-2. As medidas para $\vec{F} || \hat{Z}$ foram realizadas na configuração $Y(xz)X$. Os resultados destas medidas são mostradas na Fig. VI-3(a) para os modos de baixa frequência e Fig. VI-3(b) para os modos de frequências mais altas. Finalmente, os modos E_2 aparecem em todas as configurações usadas. O modo de frequência mais baixa $E_2(94)$ sofre um grande deslocamento e desdobra-se em duas componentes (Figs. VI-1(a) e VI-2(b)). Este comportamento é usado como um teste de consistência para as diferentes amostras e configurações. O modo $E_2(342)$ tem um deslocamento razoavelmente grande do seu centro de frequência e alar-

* discutidos no ítem 2.

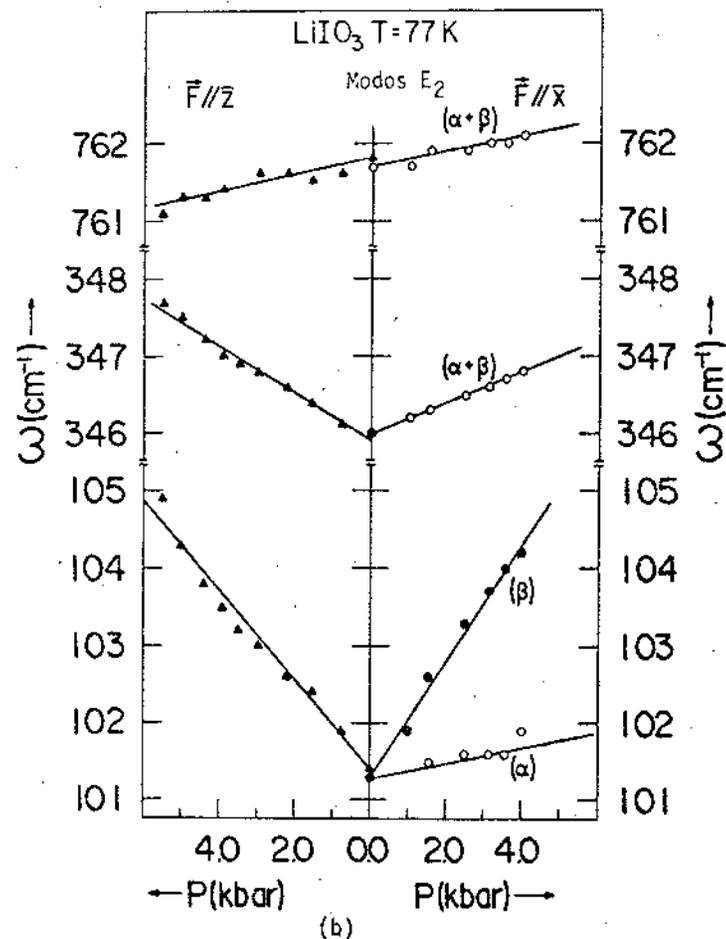
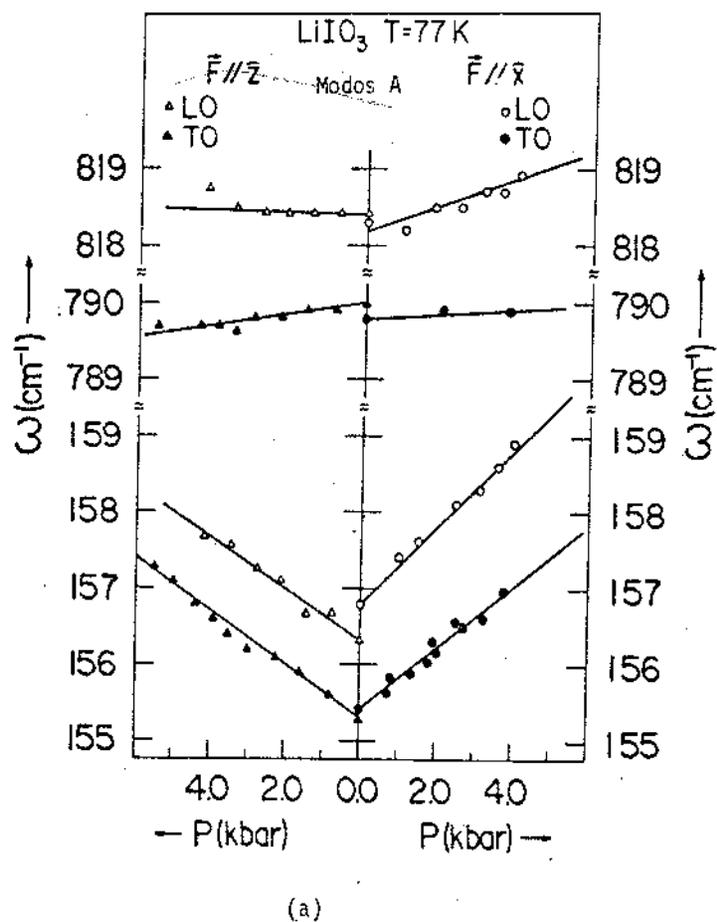
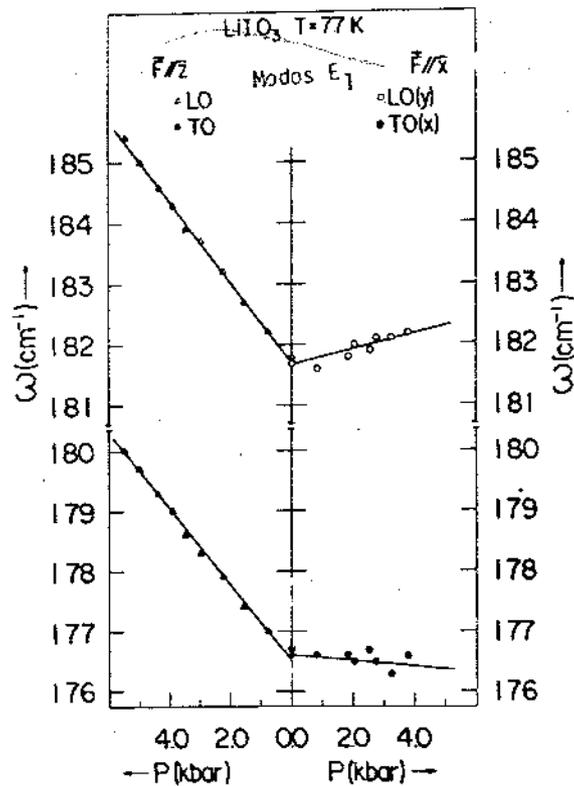
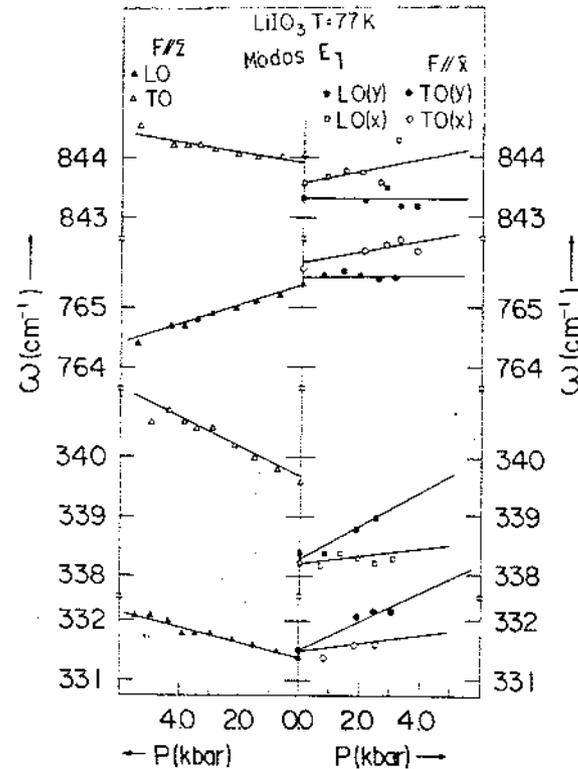


FIG. VI-2 - Dependência das frequências com a pressão uniaxial para os modos mais representativos. (a) modos de simetria A. (b) modos de simetria E_2 , $F||X$ os modos separam-se em duas componentes designadas por α e β de acordo com a nomenclatura da tabela V-2. Pontos e triângulos são dados experimentais e as linhas sólidas representam os ajustes por mínimos quadrados destes pontos.



(a)



(b)

Fig. VI-3. Dependência das frequências com pressão uniaxial para os modos mais representativos da simetria E₁. (a) modos pertencentes a região de baixa frequência. (b) modos pertencentes as regiões de frequências altas e intermediária. Pontos e triângulos são dados experimentais e as linhas sólidas representam os ajustes por mínimos quadrados destes pontos.

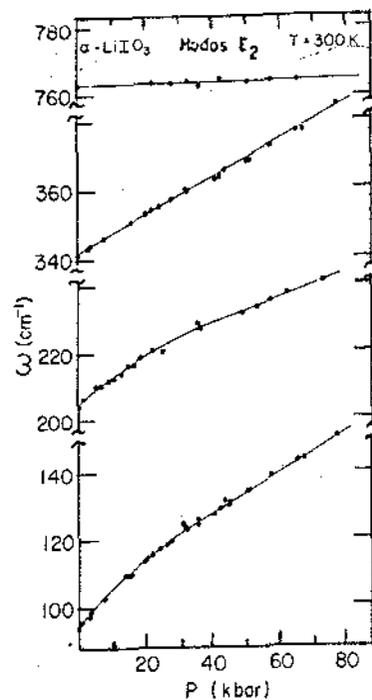
ga-se consideravelmente para $\tilde{F}||\hat{X}$, mas não se desdobra em duas componentes separadas. O valor de $\delta\omega$ para esta linha foi estimado da análise do espectro Raman por computador (Vide Capítulo II ítem 3). Este procedimento produziu o valor de c' listado na tabela VI-2. Não foi obtido um valor de $\delta\omega$ para o modo $E_2(764)$ devido a seu alargamento ser muito menor do que para o modo $E_2(342)$. Os gráficos de frequência versus pressão para os modos E_2 são mostrados na Fig. VI-2(b).

2. Resultados de pressão hidrostática:

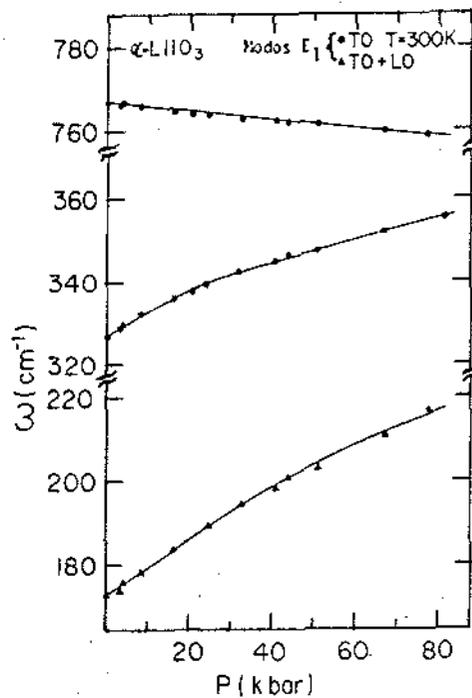
Os espectros Raman do α - LiIO_3 foram estudados com pressão hidrostática variando de 1 bar a 78 kbar na temperatura de 300K e de 1 bar a 40 kbar na temperatura de 380K.

Os modos A_{LO} e A_{TO} foram separados pelas geometrias de espalhamento $Z(x+y, x+y)\bar{Z}$ e $Y(x+z, x+z)\bar{Y}$ respectivamente. Os modos E_{1TO} e E_{1LO} sempre aparecem juntos num mesmo espectro de geometria $Y(x+z, x+z)\bar{Y}$. Os modos E_2 aparecem nas duas geometrias de espalhamento citadas acima e sua repetição foi usada como um teste de auto-consistência para os resultados de diferentes amostras.

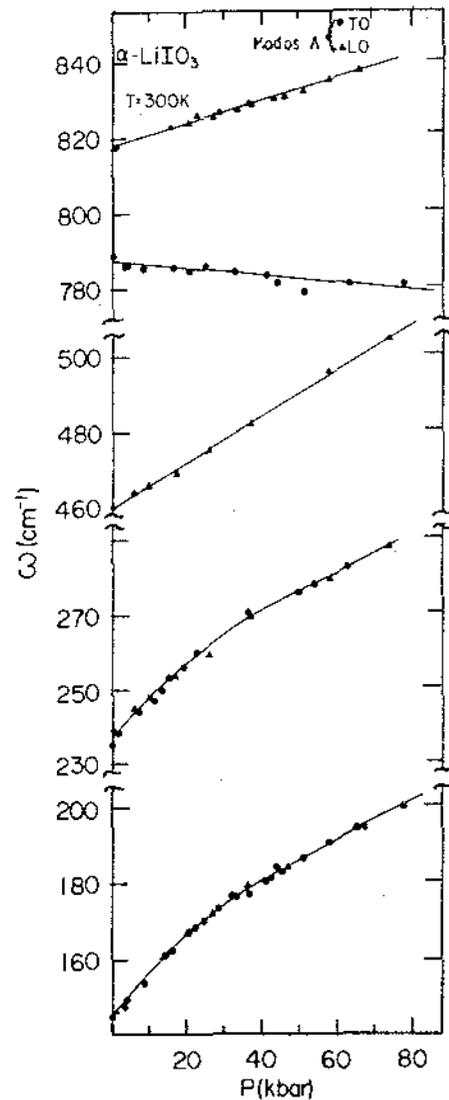
Observamos um grande crescimento não linear nas frequências (cerca de 58% para o modo $E_2(94)$) para os modos de baixa frequência ($\omega < 200\text{cm}^{-1}$). Espectros representativos desta região de frequência para pressões de 1 bar a 77.4kbar na temperatura de 300K são mostrados na Fig. VI-1(b). A Fig. VI-4 mostra a dependência ω vs P para modos de simetria E_2 , A e E_1 respectivamente. As vibrações de altas frequências do íon IO_3^-



(a)



(c)



(b)

Fig. VI-4. Dependência das frequências com pressão hidrostática para os modos mais representativos do espectro Raman do α -LiIO₃ a $T = 300\text{K}$. (a) modos de simetria E_2 , (b) modos de simetria A , (c) modos de simetria E_1 . Pontos e triângulos são dados experimentais e as linhas sólidas representam os ajustes por mínimos quadrados destes pontos.

($\omega > 740\text{cm}^{-1}$) são pouco afetadas e mostram um comportamento linear em função da pressão. A região de frequência intermediária ($200\text{cm}^{-1} < \omega < 500\text{cm}^{-1}$) apresenta estes dois tipos de comportamento. Isto é, existem modos que têm um crescimento não linear e modos que têm um crescimento linear nas suas frequências em função da pressão. Os modos $E_2(205)$, $A_{T0-L0}(236)$ e $E_{1T0-L0}(332)$ apresentam um crescimento não linear nas frequências mas menor do que o crescimento das frequências dos modos na primeira região ($\omega < 200\text{cm}^{-1}$). Os modos $E_2(342)$, $A_{T0}(356)$ e $A_{L0}(465)$ apresentam um comportamento linear nas frequências ($d\omega/dP \sim 0.5\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$, Vide tabela VI-4) que é muito maior que o comportamento apresentado pelas vibrações internas de altas frequências do íon IO_3^- . Seguindo o modelo CMC de dinâmica de rede (Vide Capítulo III, ítem 5), todos os modos que apresentam um crescimento não linear nas frequências são devidos a librações do íon IO_3^- misturadas com translações deste íon e do íon Li^+ . Os modos que têm um grande crescimento linear nas frequências (modos da região intermediária) pertencem às vibrações internas do íon IO_3^- do "tipo de deformação do íon" (internal bending vibration) e os modos que são levemente afetados pela pressão ($\omega > 740\text{cm}^{-1}$) são das vibrações internas do íon IO_3^- do "tipo que não deforma o íon" (Internal Stretching Vibration). Acreditamos que as não linearidades observadas nas curvas de ω vs P não sejam devido a uma dependência das constantes elásticas C_{ij} com a pressão, já que, neste caso, as frequências de todos os modos mostrariam um comportamento não linear com a pressão.

O comportamento das diferentes linhas com a pressão hidrostática na temperatura de 300K é mostrado nas Fig. VI-4. Nessas figuras os pontos representam os dados experimentais e as

linhas s3olidas s3ao ajustes te3oricos com fun33es polin3omiais do tipo:

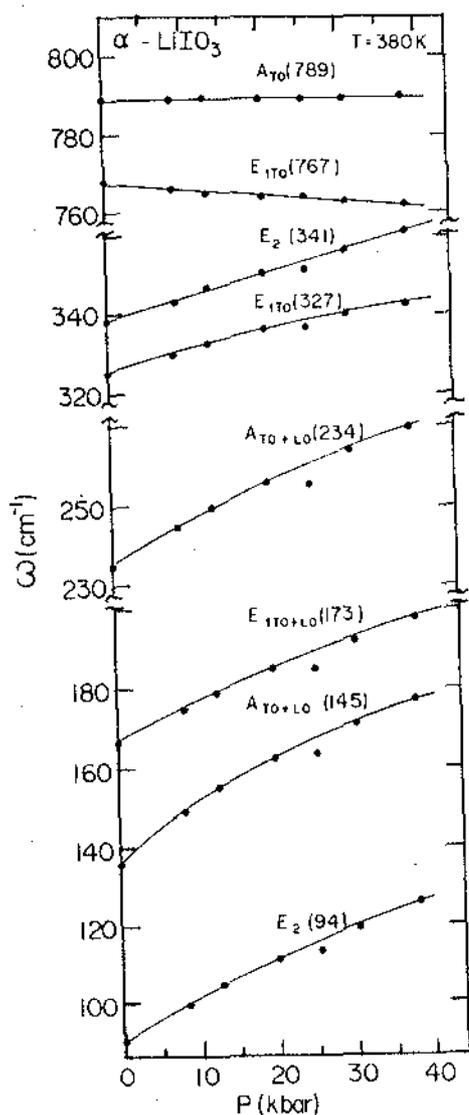
$$\omega = \omega_0 + \sum_{n=1}^3 A_n P^n \quad (\text{VI-1})$$

os coeficientes destes ajustes est3ao listados na tabela VI-4 . A tabela VI-5 mostra os par3ametros de Gr3uneissen de cada modo' calculados da equa33o:

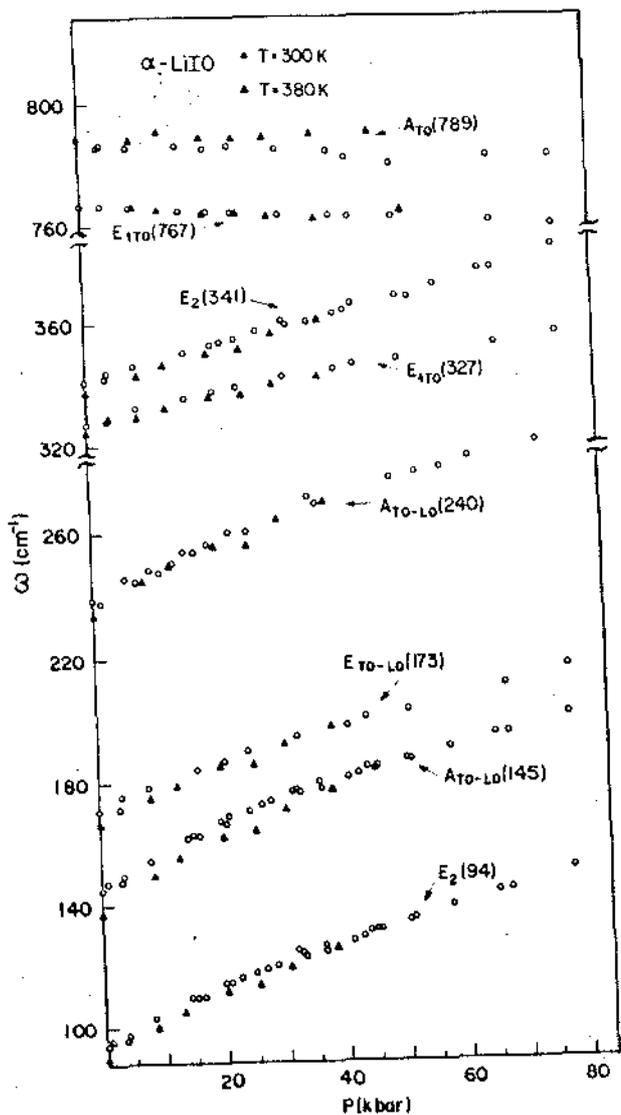
$$\gamma_j = - \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} = \frac{B}{\omega_{0j}} \left(\frac{d \omega_j}{d P} \right)_T \quad (\text{VI-2})$$

onde B 3e o m3odulo de elasticidade volumar (bulk modulus) listado na tabela VI-3.

Os espectros Raman obtidos das experi3encias de press3o hidrost3atica na temperatura de 380K, n3ao mostram diferen3as qualitativas daqueles espectros na temperatura de 300K. A Fig. VI-5 (a) mostra as mudan3as nas frequ3ncias dos modos mais proeminentes dos espectros Raman com press3o hidrost3atica na temperatura de 380K. Nesta figura observamos que todos os modos t3em o mesmo tipo de comportamento mostrado nos espectros Raman com press3o hidrost3atica a temperatura ambiente. Na Fig. VI-5(a) , como nas Figs. VI-4, os pontos representam os dados experimentais e as linhas s3olidas s3ao ajustes te3oricos do tipo da eq. (VI-1). Os coeficientes destes ajustes encontram-se listados '



(a)



(b)

Fig. VI-5. Dependência das frequências com pressão hidrostática de alguns dos modos mais representativos do espectro Raman do α -LiIO₃. (a) T = 380K. Os pontos são dados experimentais e as linhas sólidas são os ajustes teóricos por mínimos quadrados destes pontos. (b) A duas temperaturas diferentes. Círculos abertos representam as medidas a T = 300K e triângulos a T = 380K. As linhas sólidas não foram traçadas para facilitar a comparação entre estas medidas.

na tabela VI-4. Comparando estes coeficientes com os coeficientes obtidos das experiências de pressão hidrostática a 300K, observamos que os modos estudados apresentam comportamentos quantitativos semelhantes. A tabela VI-5 também apresenta os parâmetros de Grüneissen de cada modo calculados da eq. (VI-2). A semelhança nos comportamentos de ω vs P medidos nas duas temperaturas (300K e 380K) é enfatizada na Fig. VI-5(b). Nela, os valores das frequências de modos representativos obtidos para as duas temperaturas (círculos para temperatura ambiente e triângulos para T = 380K), são graficados juntos em função da pressão, não havendo diferença significativa no comportamento dos dados tomados em cada temperatura.

Finalmente, as larguras de linha sofrem pequenas alterações com a pressão. Estas são mostradas nas Fig. VI-6. As larguras de linha de todos os modos externos decrescem quando a pressão aumenta. Este comportamento é mais pronunciado para os modos $A_{T0}(232)$ e $A_{L0}(240)$. As larguras de linha dos modos internos (vibrações do íon IO_3^-) aumentam quando a pressão aumenta. Este comportamento é maior para as vibrações de altas frequências (Stretching) do que para as vibrações de frequências intermediárias (bending). Resultados similares são obtidos para T = 380K. Em todos os casos, as mudanças na largura de linha são pequenas e dependem linearmente de P. Os valores de $(d\eta/dP)_T$ obtidos de ajustes lineares dos dados da Fig. VI-6 são listados na tabela VI-6. Comparando estes valores com valores de $(\frac{d\omega}{dP})_T$ (tabelas VI-4 e 5), vemos que estes últimos são duas ordens de grandeza maiores, de modo que, em geral, as variações de largura de linha com a pressão podem ser ignoradas. Mesmo assim, a sistemática do comportamento observado é susceptível de interpretação: os modos internos ficam cada vez

TABELA VI-4

Dependência dos fonons óticos representativos do α -LiIO₃ com a pressão hidrostática de acordo com $\omega = \omega_0 + \sum_{n=1}^3 A_n P^n$, onde as unidades dos coeficientes A_n são escolhidas tais que $A_n P^n$ é dado em cm^{-1} e P em kbar.

MODOS	$a_1(\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1})$		$10^{+2}a_2(\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1})$		$10^{+5}a_3(\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1})$	
	300K	380K	300K	380K	300K	380K
$E_2(94)$	1.17 ± 0.03	1.22 ± 0.06	-1.07 ± 0.11	-0.8 ± 0.2	6.5 ± 1.0	-
$E_2(205)$	0.74 ± 0.03	- -	-0.37 ± 0.05	- -	- -	- -
$E_2(342)$	0.54 ± 0.01	0.59 ± 0.02	- -	- -	- -	- -
$E_2(764)$	0.01 ± 0.01	- -	- -	- -	- -	- -
$A_{\text{TO-LO}}(145)$	1.37 ± 0.04	1.49 ± 0.07	-1.52 ± 0.14	-1.2 ± 0.2	8.8 ± 1.3	- -
$A_{\text{TO-LO}}(236)$	1.08 ± 0.05	1.2 ± 0.3	-0.55 ± 0.08	-0.84 ± 0.07	- -	- -
$A_{\text{TO}}(356)$	0.36	-	-	-	-	-
$A_{\text{LO}}(465)$	0.60 ± 0.01	- -	- -	- -	- -	- -
$A_{\text{TO}}(789)$	-0.10 ± 0.02	0.015 ± 0.007	- -	- -	- -	- -
$A_{\text{LO}}(817)$	0.30 ± 0.01	- -	- -	- -	- -	- -
$E_{\text{TO-LO}}(173)$	0.72 ± 0.03	1.0 ± 0.5	-0.21 ± 0.04	-0.5 ± 0.1	- -	- -
$E_{\text{TO-LO}}(332)$	0.65 ± 0.03	0.62 ± 0.04	-0.72 ± 0.11	-0.43 ± 0.10	- -	- -
$E_{\text{TO-LO}}(454)$	0.77	-	-	-	-	-
$E_{\text{TO}}(768)$	-0.101 ± 0.004	-0.15 ± 0.02	- -	- -	- -	- -

TABELA VI-5

Frequências dos fônons óticos a P = 1 bar e os parâmetros de Grüneisen de cada modo obtidos de pressão uniaxial e pressão hidrostática.

MODOS	ω_o (cm ⁻¹)			$2a'+b' = \left(\frac{\partial \omega}{\partial P} \right)_T$ (cm ⁻¹ kbar ⁻¹)			γ		
	Uniaxial	Hidrostática		Uniaxial	Hidrostática		Uniaxial	Hidrostática	
	77K	300K	380K	77K	300K	380K	77K	300K	380K
E ₂ (94)	101.4	94.6	91.9	1.26	1.17	1.22	4.0	4.0	4.2
E ₂ (205)	211.5	204.0	201.8	-	0.74	-	-	1.2	-
E ₂ (342)	345.9	342.1	340.0	0.73	0.54	0.59	0.7	0.5	0.6
E ₂ (764)	761.8	764.3	764.6	0.08	0.01	-	~ 0	~ 0	-
A _{TO-LO} (145)	155.9	145.6	140.8	1.24	1.37	1.49	2.5	3.0	3.4
A _{TO-LO} (236)	238.6	236.0	235.5	-	1.08	1.2	-	1.5	1.6
A _{TO} (356)	-	356.0	-	-	0.36	-	-	0.32	-
A _{LO} (465)	469.2	465.0	462.6	-	0.60	-	-	0.4	-
A _{TO} (789)	790.0	791.7	791.7	-0.01	-0.1	+0.02	~ 0	-0.04	-0.04
A _{LO} (817)	818.2	817.0	-	0.19	0.30	-	0.08	0.12	
E ₁ (173) TO-LO	179.1	172.9	169.9	0.73	0.72	1.0	1.3	1.3	1.9
E ₁ (332) TO-LO	335.6	332.2	330.7	0.48	0.65	0.62	0.5	0.6	0.6
E ₁ (454)	-	454.0	-	-	0.77	-	-	0.54	-
E ₁ (768) TO	765.4	768.4	769.9	-0.06	-0.10	-0.15	-0.03	-0.04	-0.06
E ₁ (843) LO	843.9	843.4	842.9	0.16	-	-	0.06	-	-

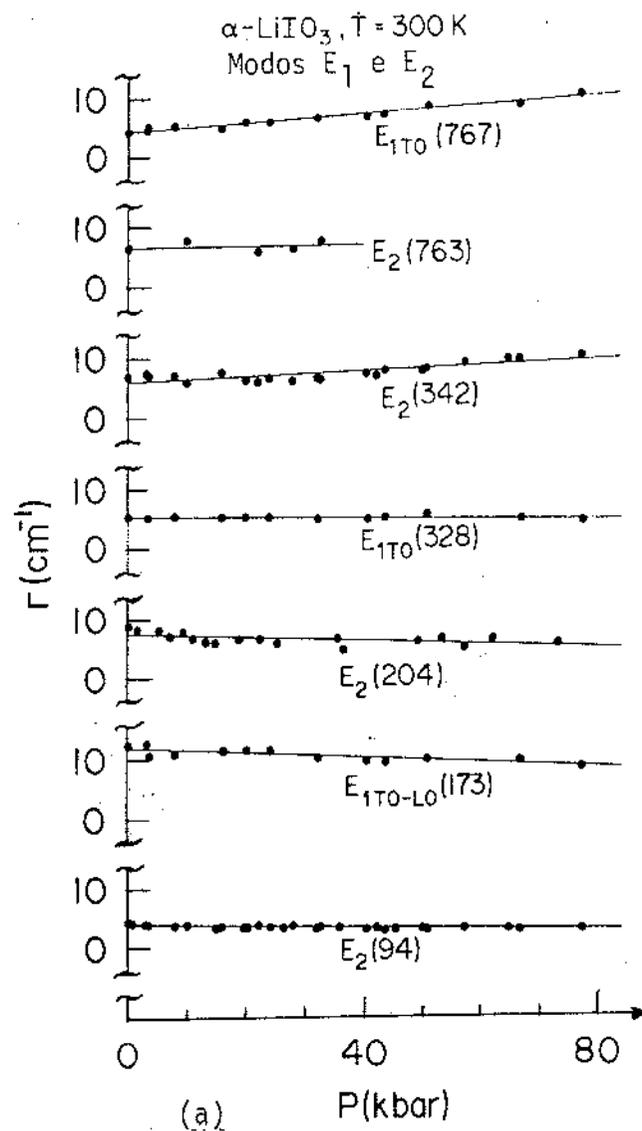
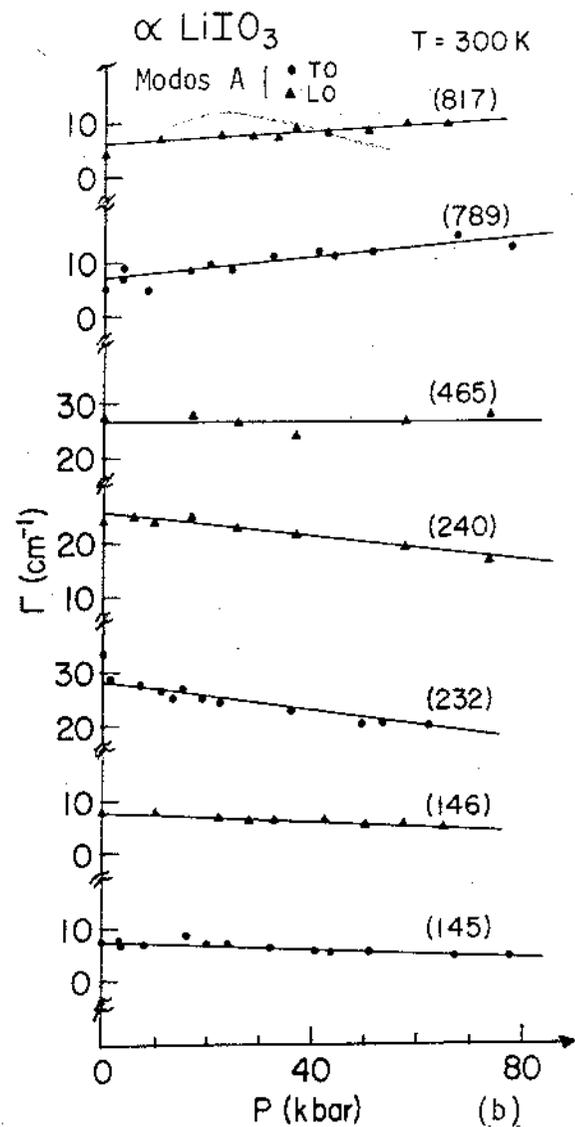


Fig. VI-6. Dependência das larguras de linha com pressão hidrostática dos modos mais representativos do espectro Raman do α -LiIO₃ a T = 300K. (a) modos de simetrias E₁ e E₂. (b) modos de simetria A. Pontos e triângulos são dados experimentais e as linhas sólidas são os ajustes teóricos por mínimos quadrados.

TABELA VI-6

Larguras de Linhas dos fônons óticos e suas respectivas derivadas a 300k e 380k.

MODOS	Γ_0		$10^2 d\Gamma/dP$ ($\text{cm}^{-1} \text{kbar}^{-1}$)	
	300k	380k	300k	380k
$E_2(94)$	4.0	5.5	-1.5 ± 0.2	-3.2 ± 1.2
$E_2(204)$	7.5	-	-3.1 ± 0.9	-
$E_2(341)$	6.4	-	3.7 ± 0.9	-
$E_2(763)$	6.7	-	0.9 ± 0.2	-
$A_{TO-LO}^{(145)}$	7.6	11.5	-4.4 ± 0.5	-7.9 ± 2.8
$A_{TO-LO}^{(240)}$	27.5	35.1	-13 ± 2	-26.5 ± 10.4
$A_{LO}(464)$	26.6	-	-0	-
$A_{TO}(789)$	7.3	8.2	9 ± 2	-1.6 ± 2.1
$A_{LO}^{(817)}$	6.2	-	5.7 ± 0.6	-
$E_{1_{TO-LO}}(173)$	12.3	18.0	-4.8 ± 0.7	-19.1 ± 3.4
$E_{1_{TO}}(327)$	5.3	7.1	-0.9 ± 0.3	-1.6 ± 1.5
$E_{1_{TO}}(767)$	4.5	-	6.7 ± 0.4	-

mais misturados com os modos da rede ao aumentar-se a pressão, o que explica um $(\partial\Gamma/\partial P)_T > 0$ para estes modos; os modos externos (modos da rede) se afinam, o que poderia indicar uma estabilização da fase α para altas pressões, isto é, a pressão teria um efeito contrário ao da temperatura. Esta interpretação está reforçada pelo fato (tabela VI-6) de ser o modo $A_{T0-L0}(236)$ que apresenta o maior valor negativo de $(\partial\Gamma/\partial P)_T$ e ser este modo (Capítulo VII) o que é mais afetado nas vizinhanças da transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Estes fatos serão discutidos em mais detalhes no capítulo seguinte.

3. Discussão:

Alguns aspectos dos resultados apresentados acima merecem uma discussão mais detalhada: a dependência com a pressão da separação T0-L0 dos modos polares, a comparação dos parâmetros de Grüneissen de cada modo obtidos a diferentes temperaturas e a sistemática destes parâmetros para os diversos modos normais.

A separação de modos polares em pares T0-L0 é devido à distribuição desigual dos elétrons responsáveis pela ligação química entre os átomos que compõem o material. Este fato é geralmente exprimido por atribuindo uma "carga efetiva a cada íon", referência (25,60), sendo que a separação em frequência entre as componentes de um par T0-L0 está relacionada de forma direta a ela. Nos materiais do tipo "Zinblende" este conceito é muito rico e pode ser estudado quantitativamente através de teorias semi-empíricas do grau de ionicidade da ligação química (25). Tais teorias podem ser testadas experimentalmente es

tudando a variação da carga efetiva com a distância de equilíbrio entre os íons. Estudos são feitos acompanhando a variação com a pressão da separação TO-LO do único modo ótico do centro da zona de Brillouin destes materiais. Os resultados destes estudos são resumidos num artigo de resenha recente [Weinstein, Ref. (25)]. No nosso caso a interpretação quantitativa dos resultados obtidos é complicada por termos muitos modos polares e uma fórmula química envolvendo três tipos diferentes de átomos. Poderíamos, entretanto, diferenciar dois tipos extremos de comportamento: os pares TO-LO de frequências mais baixas teriam uma separação que depende da distribuição de carga entre os íons IO_3^- e Li^+ , enquanto que os de frequências mais altas dependeriam da distribuição de cargas dentro da pirâmide do IO_3^- . Assim, a dependência da separação com a pressão

$$\Delta = \omega_{\text{LO}} - \omega_{\text{TO}} \quad (\text{VI-3})$$

para os diversos modos normais do LiIO_3 dá uma idéia da importância que a distância de equilíbrio entre os átomos tem na distribuição de carga eletrônica. Os nossos estudos de espalhamento Raman com pressão hidrostática mostram que Δ independe de P para os modos A de menores frequências. Isto pode ser visto na Fig. VI-4(b) onde graficamos juntos ω vs P para configurações de espalhamento que permitem apenas os modos TO (círculos cheios) e os modos LO (triângulos cheios). Todos os pontos ficam sobre a mesma curva, obtida ajustando por mínimo quadrados os dados experimentais à eq. (VI-1), indicando que não há, dentro do erro experimental, diferenças de comportamento de ω_{TO} e ω_{LO} com P.

Os resultados de pressão uniaxial parecem, a primeira vista, a contradizer esta conclusão. Nas tabelas VI-1 e VI-2 podemos apreciar uma diferença entre os coeficientes a' e b' para os modos $A_{T0}(145)$ e $A_{L0}(146)$. Acreditamos que esta diferença seja devida apenas aos erros de medição, maiores do que na pressão hidrostática, que afetam este tipo de medida ($F_{\max} \sim 7\text{kbar} \ll P_{\max} \sim 78\text{kbar}$). Um raciocínio simples justifica esta hipótese. Se as diferenças listadas nas tabelas VI-1 e VI-2 fossem verdadeiras, poderíamos acreditar que, ao aplicarmos pressão hidrostática, deveríamos observar um aumento em Δ de $\sim 0.25\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$. Isto levaria a um aumento na separação $T0-L0$ de 10cm^{-1} para $P = 40\text{kbar}$, o que seria facilmente observável nas medidas de pressão hidrostática mostradas na Fig. VI-4(b). Como esta diferença não existe, concluimos que, dentro do erro experimental de nossas medidas, a separação Δ para os modos $A_{T0}(145)$ e $A_{L0}(146)$ independe da pressão. O mesmo pode ser dito do par $E_{1T0}(170) - E_{1L0}(176)$. Neste caso, os resultados da pressão uniaxial (tabela VI-1) e hidrostática coincidem. Nestes últimos, o par aparece como um único pico não resolvido. Este pico, porém, desloca-se sem separação para pressões de até 77kbar , indicando que a separação entre as componentes do par permanece constante, dentro do erro experimental. O ligeiro estreitamento do pico com o aumento da pressão não pode ser interpretado como uma dependência de Δ com P por duas razões: (i) este estreitamento é quinze vezes menor que o valor observado de $(\frac{d\omega_i}{dP})_T$, (tabelas VI-5 e VI-6), (ii) um estreitamento semelhante, e da mesma ordem de grandeza, ocorre para outros modos de baixa frequência como $E_2(94)$ e $A(145)$ onde o pico não é composto da superposição de duas componentes. Resultados análogos são observados para outros modos ex-

ternos, como pode ser apreciado nas Fig. VI-4 e das tabelas VI-5 e VI-6.

A separação Δ dos modos polares $A_{T0-L0}(236)$ e $E_{1T0-L0}(332)$ são independentes da pressão dentro do erro experimental, enquanto que, Δ do modo polar $A_{T0}(356) - A_{L0}(465)$ do tipo "bending" aumenta a uma taxa de $0.23\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ com $(\frac{\partial\omega_i}{\partial P})_T > 0$ para as duas componentes.

Já os modos vibracionais de frequências mais altas apresentam um comportamento nitidamente diferente. Os pares T0-L0 correspondentes a modos A e E_1 nesta região apresentam uma separação Δ que aumenta com a pressão a uma taxa de $0.40\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ e $0.20\text{cm}^{-1}\text{kbar}^{-1}$ respectivamente (Vide tabela VI-5). Neste caso não há dúvidas quanto a dependência observada já que ambas componentes do par deslocam-se em direções opostas ao aumentar-se a pressão (Vide Figs. VI-4(b) e VI-4(c) e tabela VI-5).

Os resultados discutidos acima podem ser resumidos assim: modos polares externos (baixa frequência) têm uma separação T0-L0 que independe da pressão, indicando que não há redistribuição de cargas entre os íons IO_3^- e Li^+ quando mudamos a distância de equilíbrio entre eles, ao contrário, modos de vibração interna do íon IO_3^- possuem uma separação $\Delta = \omega_{L0} - \omega_{T0}$ que aumenta quando aumentamos a pressão, indicando que existe mudanças na distribuição eletrônica interna deste íon ao comprimirmos o cristal.

Finalmente, a tabela VI-5 mostra os valores das frequências dos modos observados e suas derivadas com a pressão para as temperaturas de 77K, 300K e 380K. Os parâmetros de Grüneisen de cada modo calculados para estas temperaturas também aparecem listados na tabela VI-5. Os valores para a temperatura

77K foram obtidos das experiências de pressão uniaxial. Enquanto que os valores para as temperaturas de 300K e 380K foram obtidos das experiências de pressão hidrostática. Da tabela VI-5 é visto que não há mudanças sistemáticas de $(\frac{d\omega_j}{dP})_T$ ou de γ_j com a temperatura, dentro dos erros experimentais. Uma exceção a esta regra seria o modo $A_{T0-L0}(145)$ que mostra um aumento sistemático de $(\frac{d\omega_j}{dP})_T$ ou de γ_j ao aumentar-se a temperatura. Este aumento é visível também ao coeficiente b' (Tabela VI-1) obtido de medidas de pressão uniaxial nas temperaturas de 77K e 300K. Este é o único modo que apresenta uma dependência dos coeficientes de pressão com a temperatura, e poderia ser um fato muito interessante já que os modos externos de simetria A envolvem deslocamentos do íon Li^+ que poderiam estar associado com as anomalias na condutividade iônica do cristal discutidos no Capítulo III. Para reforçar esta hipótese, o mesmo tipo de comportamento deveria ser observado no modo $A_{T0-L0}(236)$, que segundo o modelo CMC é aquele que contém maior proporção de deslocamento do íon Li^+ . As medidas com pressão hidrostática a $T = 300K$ e $T = 380K$, porém, não indicam nenhuma dependência de γ_j com T para este modo. Infelizmente, o valor de γ_j a 77K não pode ser obtido para este modo já que ele aparece no espectro como uma estrutura larga e fraca sendo difícil apreciar os pequenos deslocamentos produzidos pela pressão uniaxial. Assim, a eventual participação de cada modo na transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ e no transporte de íons Li^+ só poderá ser decidida colhendo dados complementares a aqueles discutidos neste Capítulo. Esta tarefa será abordada no Capítulo seguinte.

Os deslocamentos das frequências com a pressão (Fig. VI-4), são grandes e não lineares para os modos de baixas frequên-

cias e se tornam menores e mais lineares para os modos de frequências mais altas. Estas tendências podem ser mais apreciadas quando estudamos as variações de $\bar{\gamma}_j$ com as frequências $\bar{\omega}_j$ dos modos. Tais variações são evidentes como mostradas na fig. VI-7 e tabela VI-7. Esta figura mostra um gráfico log-log de $\bar{\gamma}_j$ vs $\bar{\omega}_j$, enquanto que a tabela VI-7 lista estas quantidades na ordem crescente de frequência, com sua identificação de acordo com o modelo CMC (30). As misturas nos auto-vetores prenormais foram arredondadas para o inteiro mais próximo ou para a metade do inteiro. Como pode ser visto nesta tabela, os valores de $\bar{\gamma}_j$ variam em duas ordem de grandeza a partir dos modos de baixas frequências para os de altas frequências. O gráfico da fig. VI-7 inclui duas linhas retas, uma para $\bar{\gamma}_j = \text{const.}$ e outra para $\bar{\gamma}_j \propto \bar{\omega}_j^{-2}$. Todos os pontos experimentais estão distribuídos em torno da segunda linha, isto é, existe um escalonamento (scaling) dos parâmetros de Grüneissen de cada modo com a frequência dado por $\gamma_j \propto \omega_j^{-2\gamma}$ com $\gamma \approx 1$. Para entendermos este significado, é necessário uma breve revisão destes estudos para diferentes espécies de sólidos (25). As constantes de força para cristais perfeitamente harmônicos não são afetadas sob a influência de pressões externas. Os efeitos anarmônicos (em cristais reais) produzem mudanças nas constantes de força com a pressão causando variações nas frequências dos fonons. A aproximação mais simples é aquela em que o parâmetro de Grüneissen de cada modo é aproximadamente o mesmo para todos os modos ($\gamma_j = \gamma \approx 1$). Esta suposição descreve bem o comportamento de certos materiais como semicondutores com coordenação tetraedral (60) e sólidos iônicos simples (61). Os sólidos moleculares têm um comportamento diferente (21 - 24). Naqueles onde existe uma grande separação entre as frequências dos modos externos e internos, os γ_j são aproximadamente constantes

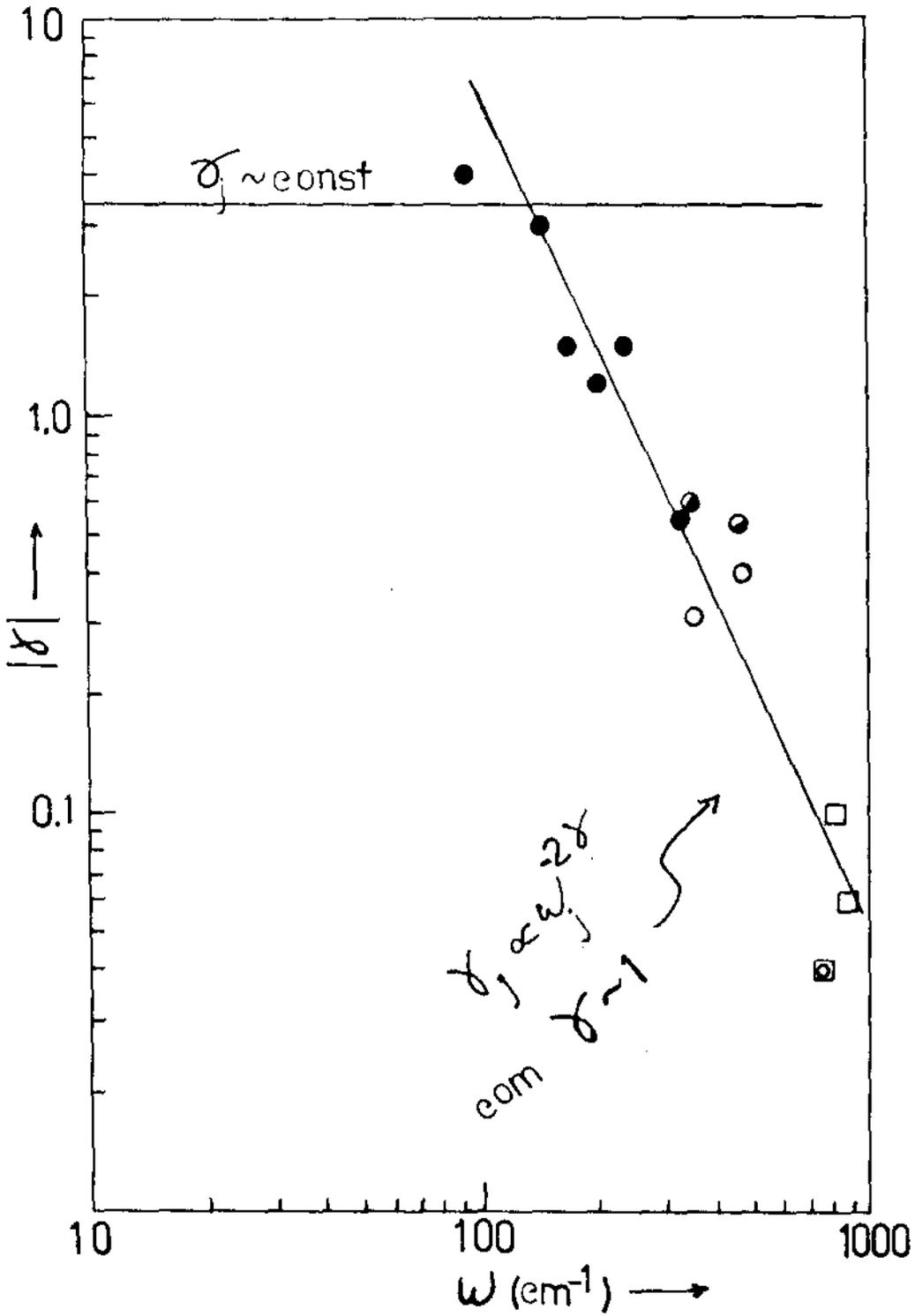


Fig. VI-7. Correlação entre os modos de Grüneissen de cada modo e as frequências dos modos para o $\alpha\text{-LiIO}_3$.

- representa modos internos do tipo "stretching"
- modos do tipo "bending"
- ◐ modos internos "bending" + externos
- modos externos puros.

para os modos externos ($\gamma_j \approx \gamma \approx 1$) e para os modos internos, obedecem a um escalonamento (scaling) com a frequência dado por aproximadamente $\gamma_j \propto \omega_j^{-2\gamma}$, $\gamma \approx 1$. Em termos da fig. VI-7, 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 $A_{S_4} S_4$, $Pb_4 S_4$ e outros cristais moleculares (25). Quando a separação entre os modos externos e internos não é bem distinta, todos os modos aparentemente obedecem uma lei de "scaling" do tipo $\gamma_j \propto \omega_j^{-2\gamma}$, $\gamma \approx 1$. Este é o caso, por exemplo, dos cristais S_8 e $A_{S_2} S_3$ (25). 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 a que menos endurecem. Zallen (22) propôs um modelo simples no qual existe uma hierarquia nas ligações com as constantes de força (k_j) obedecendo a uma lei de "scaling" com os comprimentos das ligações (r_j) da forma:

$$k_j \propto r_j^{-6\gamma}, \quad \gamma \approx 1 \quad (VI-4)$$

Isto produz, no modelo de Zallen (22) para cristais moleculares, um "scaling" para os parâmetros de Güneissen de cada modo do tipo:

$$\gamma_j \propto \omega_j^{-2\gamma}, \quad \gamma = 1 \quad (\text{VI-5}).$$

Nossos resultados (fig. VI-7) estão de bom acordo com o comportamento descrito acima para cristais moleculares. Destes resultados podemos distinguir grosseiramente quatro tipos de constantes de força: uma para os modos internos do tipo "stretching" (k_0), outra para os modos internos do tipo "bending" (k'_0) e as outras k_1 e k'_1 para os modos externos de translação e libração respectivamente, obedecendo a hierarquia: $k_0 > k'_0 > k_1 > k'_1$. Isto poderia produzir aglomerados de modos com os parâmetros de Grüneisen de cada modo obedecendo a eq. (VI-5). Este ponto de vista pode ser confirmado a partir dos resultados apresentados na tabela VI-7 onde: modos externos (frequência média, $\bar{\omega}_1 \approx 171\text{cm}^{-1}$) têm os maiores valores dos parâmetros de Grüneisen de cada modo, modos nos quais as vibrações do tipo "bending" são predominantes ($\bar{\omega}'_0 \approx 390\text{cm}^{-1}$) aparecem com pequenos valores de γ_j e modos internos do tipo "stretching" ($\bar{\omega}_0 \approx 797\text{cm}^{-1}$) têm os menores valores de γ_j . A tabela VI-7 mostra os valores médios das frequências dos modos considerados por região juntamente com seus respectivos $\bar{\gamma}_j$. Esta tabela também mostra os valores estimados de γ_j para os modos internos, usando a eq. (VI-5) e o valor $\bar{\gamma}_{\text{ext.}} = 2,25$ para os modos externos. Os valores estimados desta forma grosseira estão em bom acordo com os valores médios reais, o que confirma a validade geral do modelo.

TABELA VI-7: Valores médios de ω_j e γ_j por região com base no modelo CMC. $\gamma_{cal.}$ é obtido a partir da eq. (VI-5).

	$\bar{\omega}_j(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\gamma}$	$\gamma_{cal.} = \left(\frac{\omega_1}{\omega_j} \right)^2 \bar{\gamma}_1$
Externos	171	2.25	-
Bending	384	0.53	0.44
Stretching	797	0.06	0.10

O gráfico log-log de $\bar{\gamma}_j$ vs $\bar{\omega}_j$ da fig. (VI-7) mostra uma clara evidência que $\bar{\gamma}_j$ comporta-se de acordo com uma lei de "scaling" do tipo da eq.(VI-5). Todos estes resultados estão de acordo com a identificação dos modos feita pelo modelo CMC (30) para o $\alpha\text{-LiIO}_3$.

4. Conclusões:

Estudamos o comportamento dos fonons representativos de cada tipo de simetria no $\alpha\text{-LiIO}_3$ submetido a pressões uniaxial e hidrostática em várias temperaturas. As mudanças nas frequências dos fonons óticos observados das experiências de pressão uniaxial são descritas por uma "teoria linear de potencial de deformação", apresentada no Capítulo V. Nossas medidas produziram valores numéricos para as constantes de deformação a' , b' e c' . Estes valores foram usados para calcularmos os parâmetros de Grüneissen de cada modo na temperatura de 77K. Estes parâ -

metros são comparados com os parâmetros de Grüneissen de cada modo obtidos das experiências de pressão hidrostática para as temperaturas de 300K e 380K. Não foi observado mudanças sistemáticas dos valores de $(\frac{\partial \omega_j}{\partial P})_T$ ou de γ_j com a temperatura, dentro dos erros experimentais. A única exceção poderia ser o modo $A_{T0-L0}(145)$ que apresenta um aumento sistemático destas quantidades ao aumentar a temperatura. Em se tratando de um modo A de baixa frequência, isto pode ser de interesse já que algum destes modos é originado por translação do íon do Li^+ ao longo do eixo c. O modelo CMC de dinâmica de rede (Vide Capítulo III, ítem 6), porém, indica que o modo $A_{T0-L0}(145)$ é devido a librações do íon IO_3^- . Nossos resultados não são suficientes para afirmarmos o contrário. O α - $LiIO_3$ é conhecido por exibir um comportamento anômalo na constante dielétrica e condutividade iônica na direção c com a temperatura (20) nas vizinhanças da transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Afim de obtermos mais informações a respeito da dinâmica de rede deste material próximo a transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, é necessário um estudo detalhado de seus modos normais e larguras de linha em função da temperatura. Os resultados deste estudo combinados com os de pressão a diversas temperaturas, fornece-nos informações sobre a anarmonicidade no α - $LiIO_3$ próximo a transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. No Capítulo VII apresentamos o estudo detalhado das frequências e larguras de linha com a temperatura e dos parâmetros anarmônicos deste material.

Estudamos também o comportamento das larguras de linha com a pressão dos modos observados nas experiências de pressão hidrostática a temperatura de 300K. As larguras de linha dos modos estudados mostram uma dependência muito fraca da pressão

$|(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial P})_T| \ll |(\frac{\partial \omega_j}{\partial P})_T|$. Esta dependência é, porém, sistemática sendo que modos externos ficam mais estreitos ao aumentar a

pressão enquanto que modos internos (vibrações do íon IO_3^-) mostram um comportamento oposto. Este comportamento indica que os modos internos aparecem mais misturados com os modos externos ou da rede cristalina. O decrescimento nas larguras de linha ($(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial P})_T < 0$) dos modos externos com o aumento da pressão parece indicar uma estabilização da fase $\alpha\text{-LiIO}_3$.

A dependência das frequências dos fonons óticos com a pressão são grandes e não lineares para os modos de baixas frequências e se tornam menores e mais lineares para os modos de frequências mais altas. Os parâmetros de Grüneissen de cada modo, γ_j , decrescem no sentido dos modos de baixas frequências para os modos de frequências mais altas obedecendo aproximadamente a uma lei de "scaling" dada por $\gamma_j \propto \omega_j^{-2\gamma}$ onde $\gamma \approx 1$. Isto é equivalente a postular uma existência de uma hierarquia nas constantes de força, k_j , que obedecem a uma lei de "scaling" com seus comprimentos de ligações dado por $k_j \propto r_j^{-6\gamma}$, com $\gamma \approx 1$. Nossos resultados estão em bom acordo com a classificação dos modos normais fornecida por um modelo armônico simples proposto a partir de um conjunto de constantes de força (30).

CAPÍTULO VII

Dependência da Pressão e Temperatura dos Fonons Óticos do α -LiIO₃

Estudamos a evolução dos espectros Raman do α -LiIO₃ com a temperatura no intervalo de 12K - 500K. O comportamento das frequências e larguras de linha dos modos estudados com a temperatura são combinados com aqueles obtidos do estudo de pressão (Capítulo VI). Deste resultado tiramos conclusões a cerca das anarmonicidades no α -LiIO₃ próximo à transição $\alpha \neq \gamma$. No item 1 apresentamos nossos resultados e os comparamos com resultados publicados por outros autores. No item 2 separamos a dependência da frequência dos fonons óticos com a temperatura a pressão constante nas contribuições implícitas, associada com a expansão térmica do cristal e explícita, associada com o número de ocupação de fonons se são mantidas as posições de equilíbrio dos átomos. Apresentamos também um resumo teórico a respeito das anarmonicidades em cristais e uma discussão sobre os efeitos da pressão e temperatura sobre os fonons óticos ativos no Raman no α -LiIO₃. As conclusões são apresentadas no item 3.

1. Dependência dos Fonons Óticos do α -LiIO₃ com a Temperatura.

Estudamos os espectros Raman do α -LiIO₃ no intervalo de temperatura de 12K - 500K. A figura VII-1 mostra estes espectros para as representações $A_{LO} + E_2$ e E_1 . As características que são comuns nos espectros destas simetrias são dadas como se segue:

i) Todas as linhas estreitam-se na temperatura de 12K. Uma exceção é a linha $E_{1_{TO-LO}}$ (454) já discutida no Capítulo III. Ao aumentarmos a temperatura, algumas linhas alargam-se mais do que outras. Como exemplo, o modo A_{LO} (240), mostrado na fig. VII-1(a), tem um alargamento mais pronunciado do que os outros modos.

ii) Quando a temperatura atinge cerca de 150K, as alturas dos modos com $\omega < 500\text{cm}^{-1}$ decrescem mais rápido do que os modos com $\omega > 700\text{cm}^{-1}$, sendo que o modo A_{LO} (240) (fig. VII-1(a)) apresenta um decrescimento mais pronunciado do que os outros modos. Um gráfico das intensidades integradas relativas à intensidade integrada do modo E_2 (764) em função da temperatura, porém, não apresenta nenhum resultado anormal para estes modos. As intensidades relativas integradas de todos estes modos são vistos como sendo praticamente independentes da temperatura. Este resultado pode ser visto na Fig. VII-2.

iii) As frequências e as larguras de linha de todos os modos do tipo "Stretching" do íon IO_3^- são as menos afetadas pela temperatura.

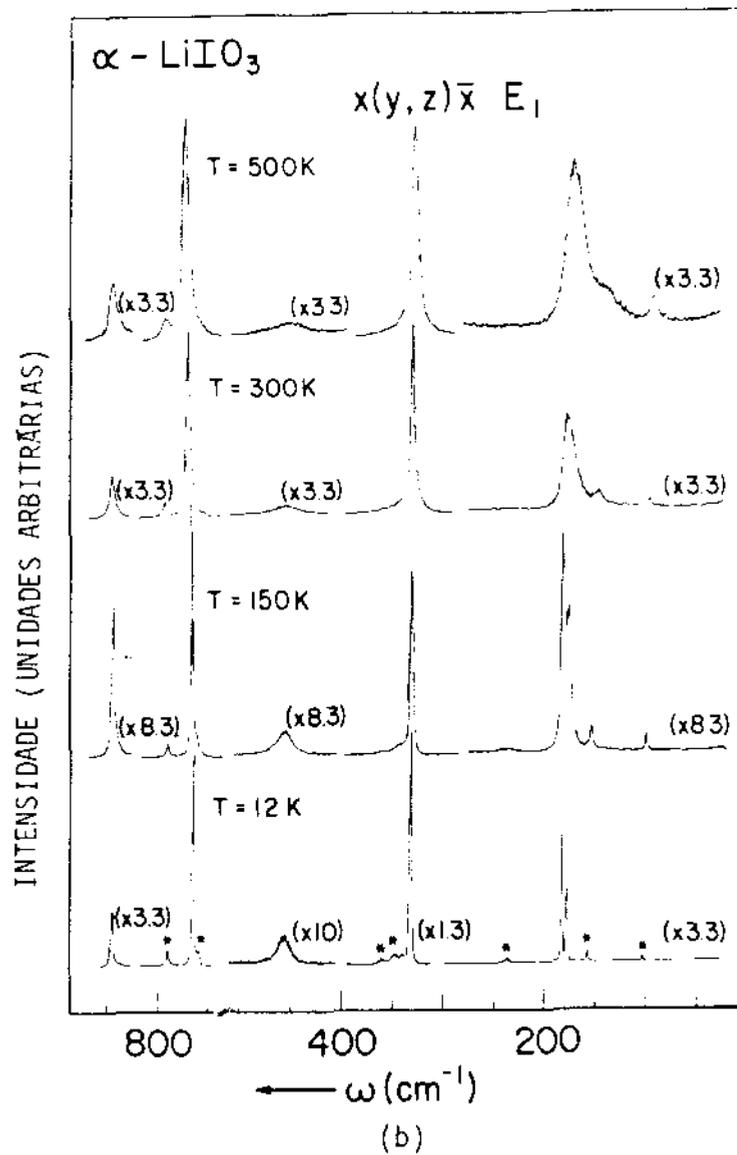
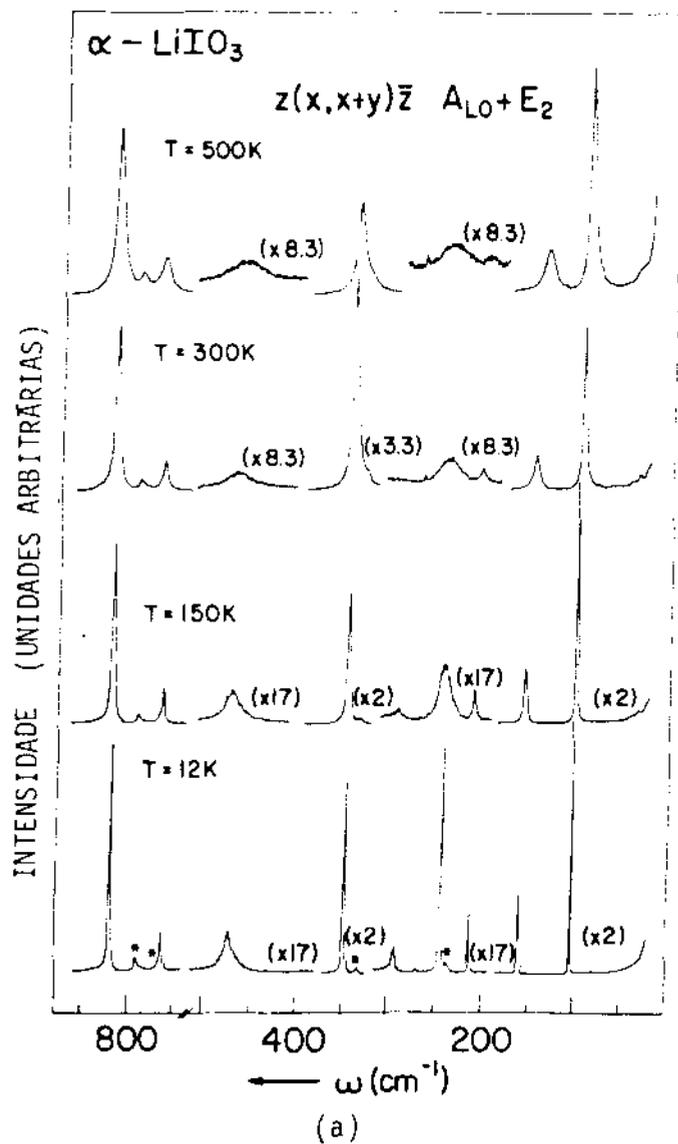


Fig. VII-1. Espectro Raman do $\alpha\text{-LiIO}_3$ para diversas configurações obtidos a temperaturas diferentes dentro do intervalo $12\text{K} < T < 500\text{K}$.

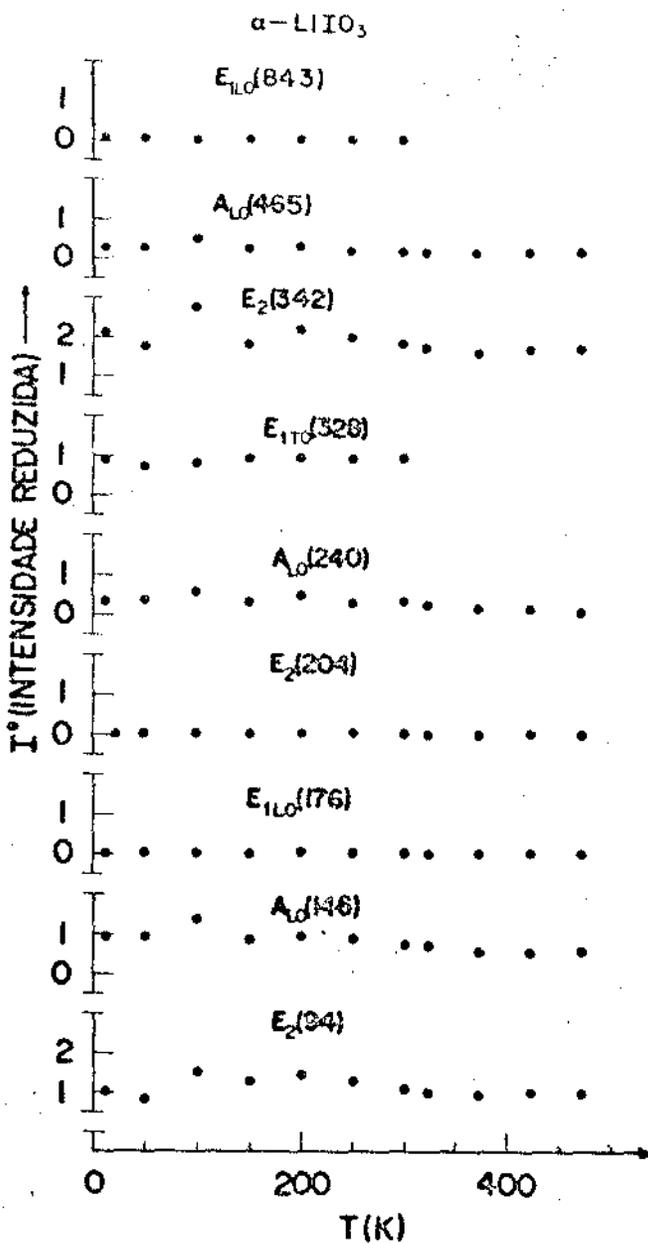
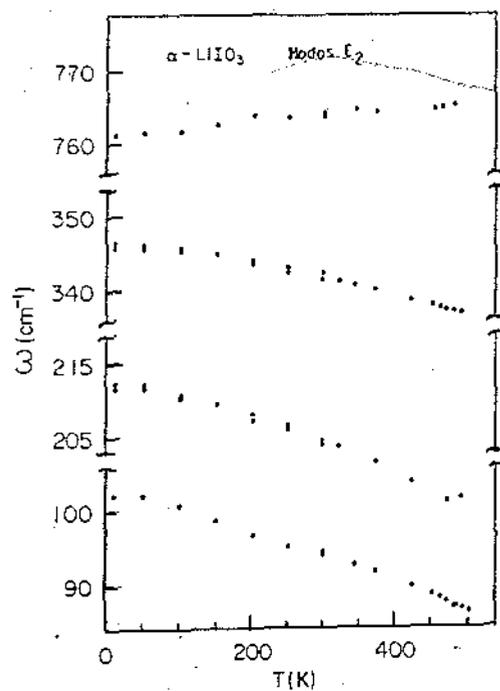


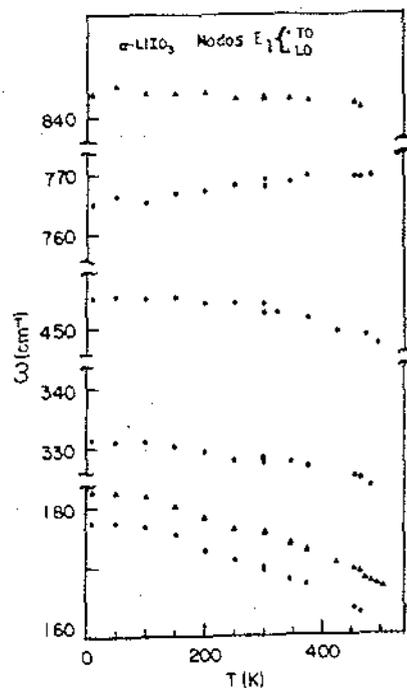
Fig. VII-2. Dependência da intensidade integrada (relativa \tilde{a} do modo E_2 (764)) com a temperatura dos modos mais representativos do $\alpha\text{-LiIO}_3$.

A fig. VII-3 mostra a dependência das frequências dos fons versus temperatura. Duas características são observadas nestas figuras: a dependência linear de $\omega_j(T)$ para altas temperaturas ($T \geq 250K$) e seu encurvamento na região de baixa temperatura ($0 < T \leq 250K$) de forma que $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_p \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$. Este comportamento é típico para a dependência de $\omega_j(T)$ em todos os tipos de cristais. Como no caso da dependência das frequências com a pressão, seus deslocamentos são grandes para os modos de baixa frequência e tornam-se menores para os modos de frequências mais altas. Com exceção dos modos do tipo "Stretching" do íon IO_3^- , todos os modos exibem um decrescimento em suas frequências quando a temperatura aumenta. A separação TO-LO de todos os modos polares com frequências $\omega < 500cm^{-1}$ é independente da temperatura. O comportamento de $\omega_j(T)$ para os modos "Stretching" do íon IO_3^- pode ser descrita como se segue: Os modos LO mostram um pequeno decrescimento em ω com o aumento de T, enquanto que todos os outros modos aumentam suas frequências quando T cresce. Assim, a separação TO-LO para os modos "Stretching" diminui quando T aumenta. Esta tendência pode ser atribuída à expansão térmica, desde que, (Capítulo VI) somente as separações TO-LO dos modos "Stretching" mostram uma dependência com a pressão. Esta separação cresce quando a pressão aumenta levando a um decrescimento nesta quantidade quando a rede se expande, isto é, quando a temperatura aumenta.

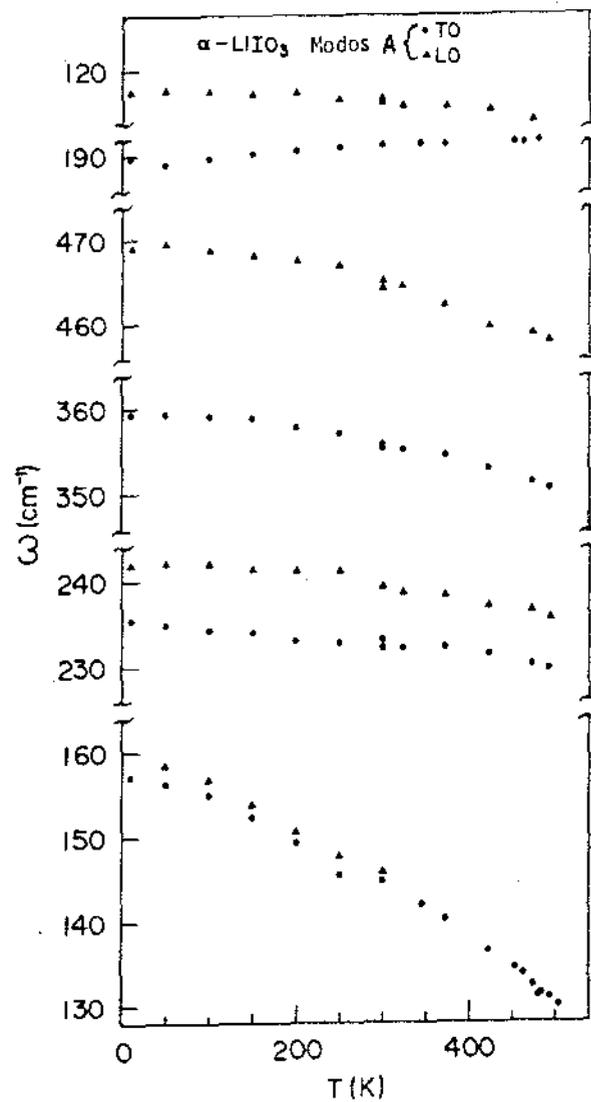
A fig. VII-4 mostra os gráficos das larguras de linha com a temperatura dos modos mais representativos do espectro Raman do $\alpha-LiIO_3$. Podemos notar nesta figura que o modo $A_{TO}(232)$ mostra o maior alargamento ao aumentarmos a temperatura. O mesmo comportamento é observado para sua componente LO, isto é, para o modo $A_{LO}(240)$. Desde que este modo é o único que envolve somente trans



(a)



(c)



(b)

Fig. VII-3. Dependência das frequências com a temperatura dos modos mais representativos do espectro Raman do α -LiIO₃. (a) Simetria E₂, (b) simetria A, (c) simetria E₁.

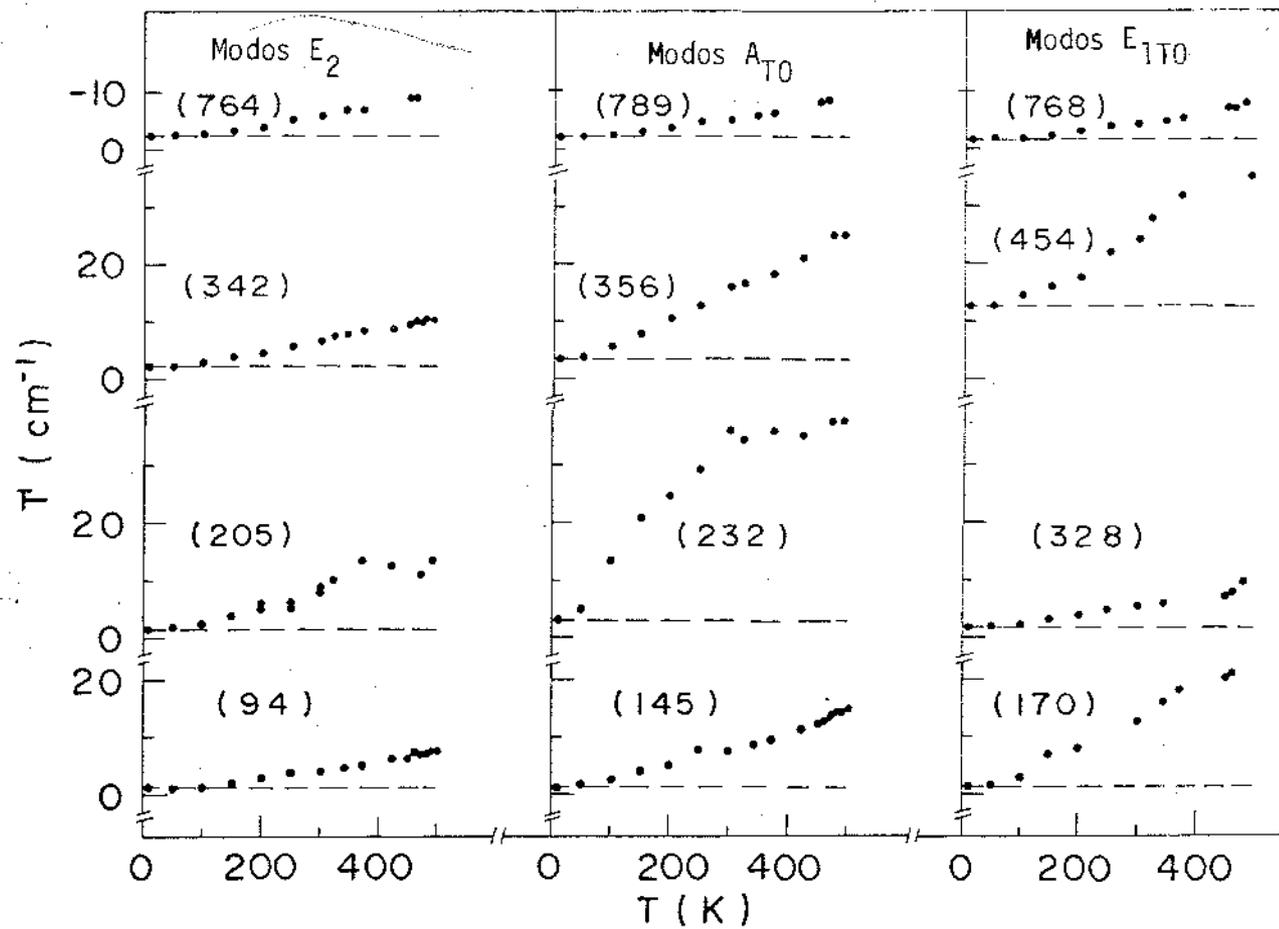


FIGURA VII-4: Largura de linha vs T dos modos mais representativos do espectro Raman do $\alpha\text{-LiIO}_3$.

lações do íon do Li^+ ao longo do eixo-c (veja modelo CMC descrito no Capítulo III), fortes efeitos anarmônicos poderiam evidenciar a ligação deste modo com o crescimento anômalo na condutividade iônica ao longo do eixo-c. Os outros modos com $\omega < 500\text{cm}^{-1}$, mostram um alargamento moderado, enquanto que, as larguras de linha dos modos pertencentes à região de alta frequência ($\omega > 740\text{cm}^{-1}$) são pouco afetadas pela temperatura. As curvas de Γ vs T de quase todos os modos estudados mostram um comportamento linear para $T > 250\text{K}$ e vão se encurvando para $T < 250\text{K}$ de modo que $\left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial T}\right)_{P,T=0} = 0$. Este comportamento é normal para qualquer tipo de cristal. A tabela VII-1 apresenta os valores de ω e Γ a $T = 300\text{K}$ juntamente com os valores de $\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P$ e $\left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial T}\right)_P$ de todos os modos estudados em função da temperatura. Os valores de $\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P$ e $\left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial T}\right)_P$ foram obtidos da região de alta temperatura ($T > 300\text{K}$) e são vistos por terem comportamento linear em função de T no intervalo de $300\text{K} - 500\text{K}$, que é a temperatura de transição $\alpha \neq \gamma$. Os modos $E_2(204)$, $E_{1\text{TO-LO}}(454)$ e $\bar{A}(236)$ (média de $A_{\text{TO}}(232) + A_{\text{LO}}(240)$) são exceções desta regra. Para estes modos, o aumento de Γ vs T satura para $T \geq 400\text{K}$. Portanto, os valores de $\left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial T}\right)_P$ da tabela VII-1 para estes modos não são muito representativos.

2. Dependência explícita dos fonons óticos ativos no Raman com pressão e temperatura.

As interações anarmônicas entre fonons são conhecidas por serem importantes na dinâmica de rede de cristais (62-63). Os efei

TABELA VII-1

Frequências e larguras de linha dos modos óticos ativos no Raman a T = 300K e suas dependências com a temperatura. Os resultados de Misset and Remoissenet (14) também aparecem nesta tabela para comparação.

MODOS	ω_j (cm^{-1})		Γ_j (cm^{-1})		$10^2 \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_p$ ($\text{cm}^{-1} \text{k}^{-1}$)		$10^2 \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right)_p$ ($\text{cm}^{-1} \text{k}^{-1}$)	
	nosso trabalho	Ref.14	nosso trabalho	Ref.14	nosso trabalho	Ref.14	nosso trabalho	Ref.14
E ₂ (94)	94,6	95	4,3	4,2	-3,85	-1,0	1,6	1,6
E ₂ (204)	204,0	-	8,8	-	-4,42	-	2,7	-
E ₂ (342)	342,1	341	7,0	6,6	-2,75	-3,2	1,9	2,0
E ₂ (764)	764,3	762	6,4	5,0	+0,85	-0,0	1,7	2,0
A _{TO} (145)	145,1	148	7,5	7,8	-7,35	-8,2	3,5	3,1
A _{LO} (146)	146,1	-	8,0	-	-	-	-	-
A _{TO} (232)	232,0	-	36,0	-	-1,60	-	7,3	-
A _{LO} (240)	240,0	-	24,0	-	-2,05	-	6,6	-
A _{TO} (356)	355,9	357	16,0	14,4	-3,17	-4,1	4,8	5,1
A _{LO} (465)	465,0	-	27,2	-	-3,87	-	6,4	-
A _{TO} (791)	791,7	792	5,0	6,0	+0,58	-1,3	2,3	2,2
A _{LO} (817)	817,0	-	6,0	-	-1,10	-	1,5	-
E _{1TO} (170)	170,0	178	13,5	15,2	-4,8	-6,2	4,8	2,0
E _{1LO} (176)	175,8	-	10,4	-	-4,5	-	3,6	-
E _{1TO} (328)	328,4	330	5,3	5,2	-2,4	-4,2	1,3	2,2
E _{1LO} (336)	336,0	-	-	-	-	-	-	-
E _{1TOLO} (454)	454,0	-	24,0	-	-2,78	-	8,3	-
E _{1TO} (768)	768,4	770	4,4	4,0	+1,00	-1,2	1,9	2,0
E _{1LO} (843)	843,4	-	5,7	-	-0,60	-	2,0	-

tos destas anarmonicidades são observados na dependência das frequências e larguras de linha dos fonons com a temperatura. A dependência das frequências com a temperatura a $P = \text{const.}$ é devido a duas contribuições diferentes: (i) contribuição implícita, que é associada com a expansão térmica do cristal; (ii) contribuição explícita, que poderia ocorrer se o volume do cristal for mantido constante. Ela está associada com a variação das amplitudes de vibração, isto é, com o número de ocupação de fonons se são mantidas as posições de equilíbrio. A separação da dependência das frequências com a temperatura a $P = \text{const.}$ entre as contribuições implícitas e explícitas, é feita combinando os resultados de $\omega_j = \omega_j(T, P = \text{const.})$ com $\omega_j = \omega_j(P, T = \text{const.})$ juntamente com a expansão térmica volumétrica e a compressibilidade volumétrica isotérmica. Se tratarmos ω_j como função do volume V e da temperatura T , isto é, $\omega_j = \omega_j(V, T)$ e usamos a regra da cadeia para a diferenciação, podemos escrever:

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V \quad (\text{VII-1})$$

ou

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = -\beta_V \gamma_j \omega_j + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V \quad (\text{VII-2})$$

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 Gruneisen de cada modo.

O primeiro termo do lado direito da eq. (VII-2) é a contribuição implícita e o segundo termo é a contribuição explícita. Esta equação é válida em forma diferencial para um dado valor da tem-

peratura, conhecendo os valores dos parâmetros β_V , γ_j e ω_j . Para integrarmos esta equação é preciso conhecermos as dependências destes parâmetros com a temperatura. Um resultado simples é obtido quando os parâmetros β_V e γ_j são considerados independentes da temperatura ou quando suas variações são pequenas, no intervalo de temperatura considerado, podendo ser substituídos por valores médios (tomados como constante). No caso do coeficiente de expansão térmica, esta aproximação não é válida para baixas temperaturas ($\beta_V \rightarrow 0$ qdo $T \rightarrow 0$) mas é satisfatória para muitos materiais para $T \geq 200K$. O caso dos γ_j , já discutido no Capítulo VI, é visto como sendo praticamente independente da temperatura. A eq. (VII-2) é estritamente válida para cristais com simetrias cúbicas ou isotrópicas. Um tratamento adequado para cristais de simetria mais baixa do que a cúbica ou não isotrópicos foi desenvolvido por Samara e Peercy (26) na análise das medidas de constantes dielétricas e dos fonons óticos ativos no Raman do TfO_2 , o qual, tem simetria tetragonal (grupo espacial $P_{4/mmm}$) e considerado em maiores detalhes por Fritz (27) na análise de medidas das constantes elásticas no rutilo. Para cristais com simetria mais baixa do que a cúbica ou não isotrópicos (no nosso caso, o $\alpha-LiIO_3$ é hexagonal com grupo espacial P_{6_3}), a eq. (VII-2) aparece modificada já que ω 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 hexagonal:

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_P = 2\left(-\frac{\partial \omega_j}{\partial \ell na}\right)_{c, T} \left(\frac{\partial \ell na}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial \ell nc}\right)_{a, T} \left(\frac{\partial \ell nc}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}\right)_V \quad (VII-3)$$

Em geral, as eqs. (VII-2) e (VII-3) não são equivalentes. Para tornarmos essas equações equivalentes, é necessário adicionarmos um termo de correção (α) no lado direito da eq. (VII-2), afim de corrigi-la para a dependência de ω com a razão c/a . Este procedimento pode ser feito da seguinte maneira: somamos e subtraímos o termo $-\frac{\beta_V}{\omega_j k_V} \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T$ na eq. (VII-3) e notando que,

$$\beta_V = 2\beta_a + \beta_c = 2 \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T} \right)_{c,P} + \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_{a,P} \quad (a)$$

$$k_V = 2k_a + k_c = 2 \left(\frac{\partial \ln a}{\partial P} \right)_{c,T} + \left(\frac{\partial \ln c}{\partial P} \right)_{a,T} \quad (b) \quad (VII-4)$$

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T = 2 \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial \ln a} \right)_{c,T} \left(\frac{\partial \ln a}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial \ln c} \right)_{a,T} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial P} \right)_T \quad (c)$$

Fazendo essas substituições na eq. (VII-3) e desenvolvendo-a algebricamente, encontramos:

$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P = - \frac{\beta_V}{k_V} \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V + \alpha \quad (VII-5)$$

ou
$$\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P = - \beta_V \gamma_j \omega_j + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_V + \alpha \quad (VII-6)$$

com
$$\gamma_j = \frac{1}{\omega_j k_V} \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T \quad (VII-7)$$

e
$$\alpha = \frac{2(\beta_a k_c - \beta_c k_a)}{\omega_j k_V} \left[\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial \ln a} \right)_{c,T} - \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial \ln c} \right)_{a,T} \right] \quad (VII-8)$$

onde β_a , β_c e k_a, k_c são respectivamente as expansividades térmicas uniaxiais e compressibilidades isotérmicas uniaxiais. Comparando a eq.(VII-6) com a eq.(VII-2), notamos que a diferença entre elas jaz no termo α do lado direito da eq.(VII-6). Em princípio, $|\alpha|$ pode ter a mesma ordem de grandeza do que $|\beta_V \gamma_j \omega_j|$. A seguir faremos uma comparação do termo de contribuição implícita, obtido das medidas de pressão uniaxial a 77K, quando o calculamos a partir da eq. (VII-2), pressão hidrostática, e da eq. (VII-3), pressão uniaxial. Desta comparação podemos estimar o erro cometido no cálculo das contribuições anarmônicas quando calculamos o valor da contribuição implícita a partir das medidas de pressão hidrostática. Calculamos também o termo de correção α a partir da eq. (VII-8) e usando os valores dos coeficientes de expansão térmica e compressibilidade isotérmica obtidas da tabela VI-3. A tabela VII-2 apresenta estes resultados para cada fononônico estudado. Os valores de a , b e $(\frac{\partial \omega_j}{\partial P})_T$ foram obtidos das tabelas VI-2 e VI-5. Como pode ser notado na tabela VII-2, $|\alpha| \ll |\beta_V \gamma_j \omega_j|$ o que indica que as medidas de pressão uniaxial são praticamente iguais às de pressão hidrostática para o α -LiIO₃, isto é, para todos os fins práticos, considerar $\omega_j = \omega_j(a, c, T)$ é o mesmo que considerar $\omega_j = \omega_j(V, T)$. A tabela VII-3 mostra os valores de $\beta_V \gamma_j$ para as medidas realizadas em três temperaturas diferentes. Os valores de $(\frac{\partial \omega_j}{\partial P})_T$ na temperatura de 77K, foram obtidos das medidas de pressão uniaxial (tabela VI-5) enquanto que os valores de $(\frac{\partial \omega_j}{\partial P})_T$ nas temperaturas 300K e 380K foram obtidos das medidas de pressão hidrostática (tabela VI-5). Estes valores são os coeficientes dos termos lineares da função polinomial apresentada na tabela VI-4. O motivo de tomarmos apenas o coeficiente do termo linear na função $\omega_j = \omega_{oj} + \sum_{n=1}^3 A_n P^n$

TABELA VII-2

Contribuição anarmônica implícita (volume driven) de modos representativos do α -LiIO₃ calculada a partir de pressão uniaxial (A) e pressão hidrostática (B). O termo de correção (α) foi calculado a partir da eq. (VII-8) e dos valores ' apresentados na tabela VI-3.

MODOS	$A = 2\beta_a a + \beta_c b$ (em $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ k}^{-1}$)	$B = \frac{\beta_V}{k_V} \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T$ $= \beta_V \gamma_j \omega_j$ ($10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ k}^{-1}$)	α ($10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ k}^{-1}$)
E ₂ (94)	38,54	38,24	0,30
E ₂ (342)	22,43	22,16	0,27
E ₂ (764)	2,99	2,43	0,57
A _{TO} (145)	35,89	34,90	0,99
A _{LO} (146)	41,81	40,37	1,44
A _{TO} (791)	- 0,04	- 0,30	2,34
A _{LO} (817)	5,48	5,767	-0,28
E _{1TO} (170)	20,50	21,55	-1,04
E _{1LO} (176)	21,35	22,46	-1,10
E _{1TO} (328)	13,14	12,75	0,39
E _{1LO} (336)	16,55	16,39	0,16
E _{1TO} (768)	- 1,30	- 1,82	0,51
E _{1LO} (843)	4,86	4,86	0,01

será discutido posteriormente. A tabela VII-3 não mostra uma mudança sistemática de β_{V_j} com a temperatura para qualquer dos modos estudados, com exceção do modo $A_{T0-L0}(145)$. Assim, no que se segue, usaremos os valores médios dos resultados de pressão para todos os modos, com exceção do modo $\bar{A}(145)$ ($A_{T0-L0}(145)$).

As contribuições de puro-volume e pura-temperatura podem ser separadas se rescrevemos a eq. (VII-2) como:

$$(\Delta\omega_T)_P = -(\Delta\omega_P)_T + (\Delta\omega_T)_V \quad (\text{VII-9}).$$

Onde $(\Delta\omega_T)_P$ é a mudança em ω vindo de T desde 0 K a T K a pressão constante (1 bar), $(\Delta\omega_T)_V$ é a mudança em ω vindo de T desde 0 K a T K a volume constante (o volume em T = 0 K e P = 1bar) e $-(\Delta\omega_P)_T$ é a mudança em ω para o valor de P suficiente para descrever V de seu valor a T K com P = 1bar para seu valor em 0 K a P = 1bar. A quantidade $(\Delta\omega_T)_P$ é medida diretamente das experiências de Raman e infra-vermelho para diversas temperatura mantendo a pressão constante (P = 1bar); $(\Delta\omega_P)_T$ pode ser obtido de medidas semelhantes variando a pressão com a temperatura fixa. Finalmente, $(\Delta\omega_T)_V$ é obtido da diferença destas duas quantidades, $(\Delta\omega_T)_P$ e $(\Delta\omega_P)_T$. Então, para obtermos valores de $(\Delta\omega_T)_V$ é necessário realizar-se medidas independentes das frequências dos fônons óticos em função da temperatura a P = const. e em função da pressão a T = constante. Esta contribuição pode ser expressa em termos de anarmonicidade de terceira e quarta ordem no potencial iônico. Para entendermos sua origem é necessário tratarmos com a teoria de dinâmica de rede para cristais anarmônicos. Embora um tratamento detalhado sobre dinâmica de rede anarmônica seja muito complexo envolvendo técnicas de muitos corpos, existe alguns

TABELA VII-3

Valores de $\beta_V \gamma_j$, em três temperaturas diferentes para modos representativos do α -LiIO₃.

MODOS	$\beta_V/k_V \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial P} \right)_T = \beta_V \gamma_j \quad (10^{-3} \text{K}^{-1})$		
	77K (uniaxial)	Hidroestática	
		300K	380K
E ₂ (94)	0,38	0,38	0,39
E ₂ (204)	-	0,11	-
E ₂ (342)	0,06	0,05	0,06
E ₂ (764)	~ 0	~ 0	-
A _{TO-LO} (145)	0,24	0,28	0,32
A _{TO-LO} (236)	-	0,14	0,15
A _{LO} (465)	-	0,04	-
A _{TO} (791)	~ 0	-0,04	-0,04
A _{LO} (817)	0,009	0,009	-
E ₁ _{TO-LO} (173)	0,12	0,12	0,18
E ₁ _{TO-LO} (332)	0,05	0,06	0,06
E ₁ _{TO} (768)	-0,003	-0,004	-0,006
E ₁ _{LO} (843)	0,006	-	-

modelos aproximados desenvolvidos por Maradundin e Fein (62) e por Cowley (63) que conseguiram, a partir das anarmonicidades cúbicas (processos de três fonons) e quártica (processos de quatro fonons), desenvolver expressões teóricas para as partes real (Δ) e imaginária (Γ) da auto-energia dos fonons. Estas expressões são muito complexas e suas aplicações a cristais reais dependem do conhecimento prévio dos elementos de matriz nos processos de terceira e quarta ordem. Em geral, somente é possível uma discussão qualitativa das contribuições destes termos anarmônicos.

Dos cálculos desenvolvidos por Cowley (63), a frequência renormalizada $\omega(q_j)$ de um modo de vetor de onda \vec{q} e ramo j pode ser reescrita como:

$$\omega^2(q_j) = \omega_0^2(q_j) + 2\omega_0(q_j) D(q_j j', \Omega) \quad (\text{VII-10})$$

onde $\omega_0(q_j)$ é a frequência estritamente armônica do modo normal e $D(q_j j', \Omega)$ é a contribuição anarmônica para a auto-energia do modo. Esta contribuição depende da frequência aplicada Ω cujo valor depende das técnicas de medidas. No caso de medidas de espalhamento de luz $\Omega \approx \omega(q_j)$. O termo anarmônico $D(q_j j', \Omega)$ é uma quantidade complexa que pode ser escrita como:

$$D = \Delta - i\Gamma \quad (\text{VII-11})$$

onde a parte real Δ mede o deslocamento anarmônico na frequência e a parte imaginária Γ é o recíproco do tempo de relaxação do fonon. Em teoria de perturbação de baixa ordem Γ recebe contribuições de anarmonicidades cúbicas (em segunda ordem) enquanto que as contribuições para Δ podem ser escritas como (63):

$$\Delta = \Delta_E + \Delta_3 + \Delta_4, \quad (\text{VII-12})$$

onde Δ_E representa o deslocamento na energia produzido pela expansão térmica e Δ_3 e Δ_4 são respectivamente as contribuições anarmônicas cúbicas e quárticas. Assim, as dependências dos espectros Raman com a pressão e temperatura fornecem uma medida direta destas contribuições, isto é,

$$(\Delta\omega_T)_V = \Delta_3 + \Delta_4 \quad (\text{VII-13})$$

seria interessante separar as contribuições anarmônicas cúbica (Δ_3) e quártica (Δ_4). Isto é raramente possível. Informações adicionais sobre as anarmonicidades são obtidas através do estudo de Γ como uma função da temperatura (larguras de linha dos modos óticos ativos no Raman). Esta informação, entretanto, não pode ser usada para estimar a grandeza do termo Δ_3 , desde que, os processos que contribuem para Γ são aqueles que conservam a energia, enquanto que, aqueles que contribuem para Δ_3 envolvem também aqueles processos que não conservam a energia (63). Uma única maneira de inferir Δ_3 de Γ (ou vice-versa), seria pelo conhecimento de Γ para todos os valores de Ω . Neste caso, $\Delta_3(\Gamma)$ pode ser obtido de uma transformada do tipo Krammers-Kronig de Γ (Δ_3). Tal conhecimento pode somente ser derivado de um modelo de dinâmica de rede (que inclua termos anarmônicos) para um dado cristal em estudo. Apesar destas limitações, os valores experimentais de $(\Delta\omega_T)_V = \Delta_3 + \Delta_4$ e de Γ forneceu-nos 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 aparecer em estudos isolados de ω_j e Γ_j em função da temperatura ou pressão.

As expressões explícitas para as quantidades referidas na eq. (VII-9) podem ser escritas como:

$$(\Delta\omega_T)_P = \omega(T, P_0) - \omega(0, P_0) \quad (\text{VII-14})$$

$$(\Delta\omega_P)_T = \omega(T, P) - \omega(T, P_0) = -\gamma(T)\omega(T, P_0) \frac{\Delta V}{V} = -\gamma(T)\beta(T)\omega(T, P_0)T$$

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

onde consideramos: (i) $\omega(0, P_0) \approx \omega(50K, 1\text{bar})$ medido experimentalmente.

(ii) $\Delta P = P - P_0 \approx P = -B \frac{\Delta V}{V} = +\beta B T$ é a variação de P que provocaria uma variação em $\frac{\Delta V}{V}$ equivalente a uma variação provocada por ΔT . Para $\Delta T = 500K$ temos:

$\Delta P = 9,5 \times 10^{-5} \times 319,48576 \times 500 \approx 15,0 \text{ kbar}$. Portanto, usamos somente o termo linear de ω vs P apresentado na tabela VI-4 devido às variações dos ω_j com P (fig. VI-4) serem lineares no intervalo de pressão de 0 a 15kbar.

As variações de $(\Delta\omega_P)_T$ e $(\Delta\omega_T)_V$ são mostradas na fig. VII-5 para T variando de 0 K a 500 K. O cálculo de $(\Delta\omega_P)_T$ foi feito usando $\gamma = \gamma(T)$ para o modo $A_{T0}(145)$ porque este modo apresenta uma mudança sistemática de γ com a temperatura e $\gamma = \bar{\gamma}$ para todos os outros modos estudados. Os valores de $(\Delta\omega_P)_T$ obtidos para cada um destes modos usando $\gamma = \gamma(T)$ ou $\gamma = \bar{\gamma}$ não afetaram nossas conclusões. Calculamos também $(\Delta\omega_P)_T$ usando $(\frac{\partial\omega_j}{\partial P})_T = \text{const.}$ na expressão $\gamma_j = \frac{B}{\omega_{0j}} (\frac{\partial\omega_j}{\partial P})_T$ e o resultado não afetou nossas conclusões. As curvas de $(\Delta\omega_P)_T$ vão a zero com tangente zero quando $T \rightarrow 0$ devido a função $\beta(T) = (\frac{\partial \ln V}{\partial T})_P$ ir a zero

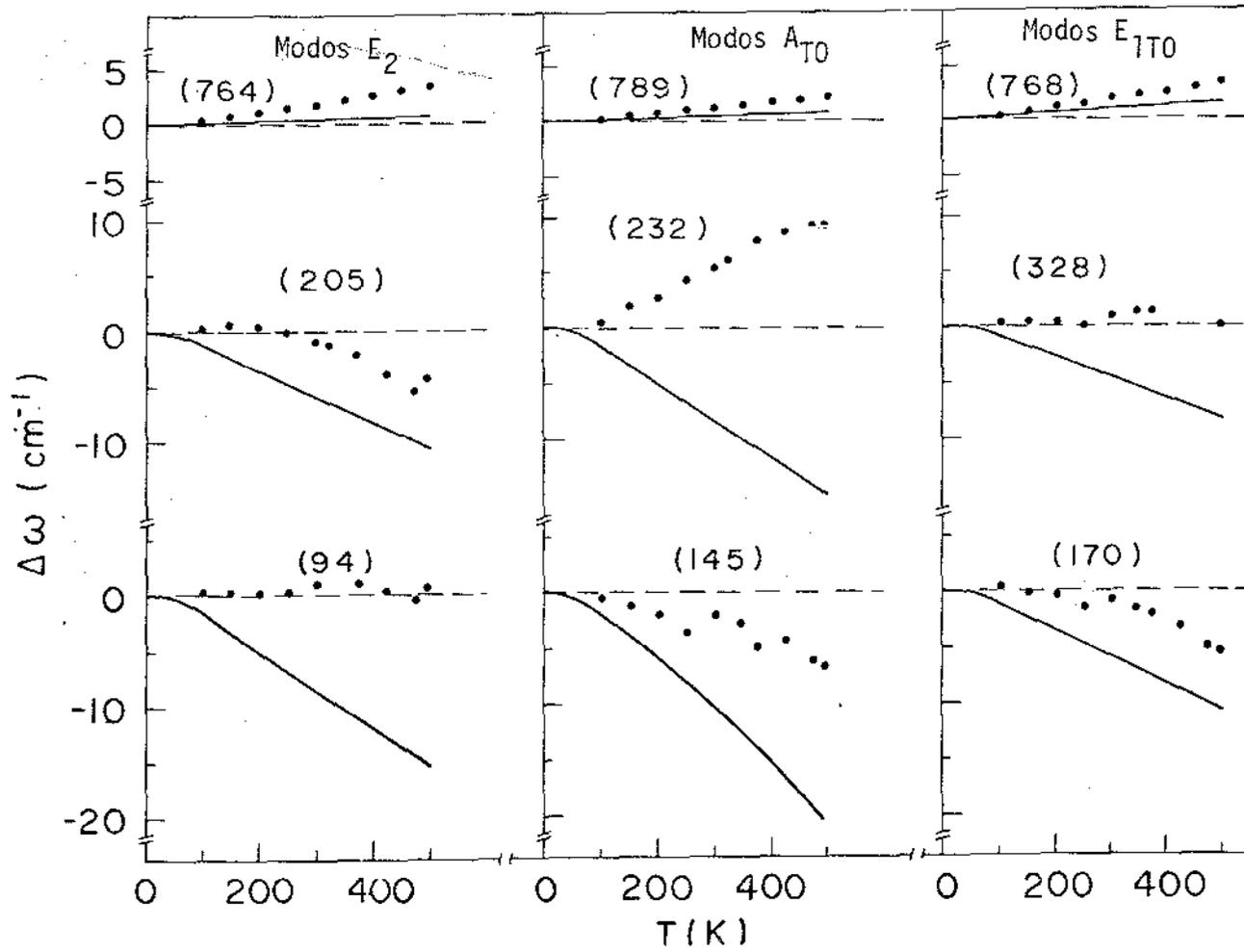


FIGURA VII-5: Mudança nas frequências com a temperatura de modos representativos do α -LiIO₃, separando a contribuição anarmônica devido à expansão térmica, $(\Delta\omega_p)_T$, da contribuição da temperatura volume constante, $(\Delta\omega_T)_V$.

quando $T \rightarrow 0$ por razões termodinâmicas. Como não conhecemos a função $\beta = \beta(T)$, escolhemos arbitrariamente $T = 50\text{K}$ como sendo a temperatura em que $\beta(T = 50\text{K}) \rightarrow 0$ e conseqüentemente $(\Delta\omega_p)_{T=50\text{K}} \rightarrow 0$ (para o SnO_2 , $\beta(T \approx 40\text{K}) \rightarrow 0$, veja ref.28). Traçamos outras curvas semelhantes às da fig. VII-5 considerando várias temperaturas em que $\beta(T) \rightarrow 0$ ou $(\Delta\omega_p)_T \rightarrow 0$ e novamente, nossas conclusões não foram alteradas. Assim, adotamos arbitrariamente a temperatura de 50K como sendo a temperatura em que $\beta(T) \rightarrow 0$ ou $(\Delta\omega_p)_T \rightarrow 0$, onde a função $\beta = \beta(T)$ foi escolhida como:

$$\beta(T) = \begin{cases} 0 & \text{se } 0 < T < 50^\circ\text{K} \\ 9,5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1} & \text{se } T > 50^\circ\text{K} \end{cases} \quad (\text{VII-15})$$

Portanto, é evidente que a parte dos gráficos no intervalo $0 < T \leq 50\text{K}$ está a margem de qualquer discussão. A fig. VII-5 mostra os resultados dos cálculos de $(\Delta\omega_p)_T$, de acordo com o procedimento citado acima, para os modos mais representativos, como sendo linhas sólidas. Os valores de $(\Delta\omega_T)_V$ calculados destas curvas e dos valores experimentais de $(\Delta\omega_T)_p$ conforme a eq.(VII-9), estão também representados na fig. VII-5 mediante círculos fechados. Vários pontos nesta figura são dignos de comentários. Para os modos internos do tipo "Stretching", o termo explícito $(\Delta\omega_T)_V$ é dominante na contribuição para a dependência das frequências com a temperatura, $(\Delta\omega_T)_p$. Todos os outros modos têm os deslocamentos em suas frequências com a temperatura dominados pela contribuição implícita $((\Delta\omega_p)_T$, expansão térmica). Esta é uma tendência geral para cristais moleculares (25). Uma exceção a esta regra é o modo $A_{T0}(232)$. Neste modo, as contribuições implícitas e explícitas são grandes e

de sinais opostos, mostrando uma evidência de um comportamento anarmônico anômalo. De todos os modos óticos estudados, o modo $A_{T0}(232)$ é o que tem o maior valor de $(\Delta\omega_T)_V$. Como foi notado anteriormente (eq. VII-13), este termo está relacionado com as anarmonicidades cúbicas e quárticas no potencial iônico. Estas anarmonicidades também contribuem para o aumento de Γ com a temperatura. Assim, não é surpreendente que este modo também mostre um grande crescimento de Γ com o aumento da temperatura (fig. VII-4). Comparando as figs. VII-4 e VII-5 observamos que as interações anarmônicas no modo $A_{T0}(232)$ são muito maiores do que para qualquer outro modo estudado. Estas grandes anarmonicidades não são mostradas no comportamento de ω vs T (fig. VII-3) por causa do cancelamento entre as contribuições anarmônicas implícitas e explícitas.

As tendências mostradas na fig. VII-5 podem ser analisadas quantitativamente comparando as contribuições implícitas e explícitas na forma diferencial da eq. (VII-2):

$$\left(\frac{\partial\omega_j}{\partial T}\right)_P = -\beta\gamma_j\omega_j + \left(\frac{\partial\omega_j}{\partial T}\right)_V \quad (\text{VII-2}).$$

O termo do lado esquerdo desta equação é calculado a partir de um ajuste de regressão linear dos dados de ω_j vs T obtidos da fig. VII-1 para $T \geq 300\text{K}$ (isto é, no regime linear de $\omega_j(T)$). O primeiro termo do lado direito da eq. VII-2 representa a contribuição implícita (expansão térmica) definida anteriormente. O último termo (contribuição explícita) é obtido da diferença entre os dois primeiros termos. Valores destes termos obtidos dos nossos dados são listados na tabela VII-4. Esta tabela também define as contribuições fracional implícita (η) e explícita (θ) relati-

TABELA VII-4

Valores médios de ω_j , γ_j e as contribuições implícitas e explícitas de $\omega_j(T)$. Esta tabela também apresenta as contribuições fracionais explícitas ($\eta = \beta_V \gamma_j \omega_j / (\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P$) e fracional implícita ($\theta = (\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_V / (\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P$) e a identificação dos autovetores conforme o modelo CMC.

MODOS	$\bar{\omega}_j$ (cm^{-1})	$\bar{\gamma}_j$	$(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P = \beta_V \gamma_j \omega_j + (\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_V$ ($10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)			η	θ	Autovetores aproximados	
E_2	94,6	4,00	-38,5	-35,9	-2,60	0,93	0,07	$\frac{1}{2}(3R_{xy} + \tau_{xy})$	↑ Modos Externos
\bar{A}	146,6	3,00	-73,5	-41,5	-32,0	0,56	0,44	R_z	
E_1	173,0	1,50	-46,7	-24,7	-22,0	0,53	0,47	R_{xy}	
E_2	204,0	1,20	-44,2	-23,3	-20,9	0,53	0,47	$\frac{1}{2}(R_{xy} + 3\tau_{xy})$	
\bar{A}	236,0	1,55	-18,3	-34,8	16,5	1,90	-0,90	T_z	
E_2	290,0	N A O O B S E R V A D O					—	$\frac{1}{2}(T_{xy} + IB)$	↓
\bar{E}_1	332,0	0,56	-23,5	-17,6	- 5,9	0,75	0,25	$\frac{1}{2}(T_{xy} + IB)$	← Modos Externos+Internos do tipo "Bending".
E_2	342,0	0,60	-27,5	-19,5	- 8,0	0,71	0,29	$\frac{1}{2}(T_{xy} + IB)$	
A_{T0}	356,0	0,32	-31,7	-10,9	-20,8	0,34	0,66	IB	
A_{L0}	465,0	0,41	-38,7	-18,1	-20,6	0,47	0,53	IB	
\bar{E}_1	454,0	0,54	-27,8	-23,4	- 4,4	0,84	0,16	$\frac{1}{2}(T_{xy} + IB)$	
E_2	764,3	-0,0	8,5	- 0,0	8,5	-0,00	-1,00		↑ Modos Internos do tipo "Stretching".
E_{1T0}	768,4	-0,04	10,0	3,1	6,9	0,31	0,69		
A_{T0}	791,5	-0,04	5,8	1,3	4,5	0,22	0,78		
A_{L0}	817,0	0,10	-11,0	-7,4	- 3,6	0,67	0,33		
E_{1L0}	843,4	0,06	- 6,0	-4,9	- 1,1	0,82	0,18		

vas a $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_p$. Estas quantidades exibem claras tendências que podem ser discutidas no contexto de comportamentos anarmônicos observados anteriormente para um grande número de cristais (25). O comportamento para cristais iônicos corresponde ao limite em que a contribuição implícita (expansão térmica) é suficiente para explicar a dependência das frequências com a temperatura, isto é: $\eta \approx 1$ para cristais iônicos. Para semicondutores com coordenação tetraédral $\eta \approx 0.3$. Este valor é típico para ligações covalentes existentes neste tipo de material. Nos sólidos moleculares não existe um valor típico de η para descrever o comportamento de todos os modos da rede. Modos puramente externos apresentaram valores de η próximos ao valor típico de cristais iônicos, enquanto que, modos internos apresentam valores próximo de $\eta \approx 0.3$ (típicos de ligações covalentes), isto é, as contribuições implícitas dominam no regime de modos externos e as contribuições explícitas dominam no regime de modos internos. Podemos ver da tabela VII-4 que a relação entre $\bar{\gamma}_j$ e $\bar{\omega}_j$ (discutida no Capítulo VI) mostra que o α -LiIO₃ apresenta características de cristais moleculares. Os modos de alta frequências do tipo "Stretching" têm $|\eta| \approx 0.3$. Todos os outros modos, com exceção do modo \bar{A} (236), exibem valores de η no intervalo $0.6 \leq \eta \leq 1.0$, de acordo com sua classificação na tabela VII-4. Somente o modo $\bar{A}(236)$ não obedece a este tipo de comportamento, apresentando $\eta \approx 1.9$. Este modo não segue as tendências discutidas anteriormente para cristais iônicos ou para modos externos em cristais moleculares. Este comportamento é bem distinto de todos os outros modos do α -LiIO₃. Esta diferença é claramente evidenciada na fig. VII-6 onde graficamos $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_p$ e $\bar{\gamma}_j \bar{\omega}_j$ ao longo dos eixos vertical e horizontal respectivamente. Quatro linhas retas são mostradas nesta figura: uma vertical ($\eta = 0$) e uma a 45° ($\eta = 1$) correspondendo respectivamente aos ca

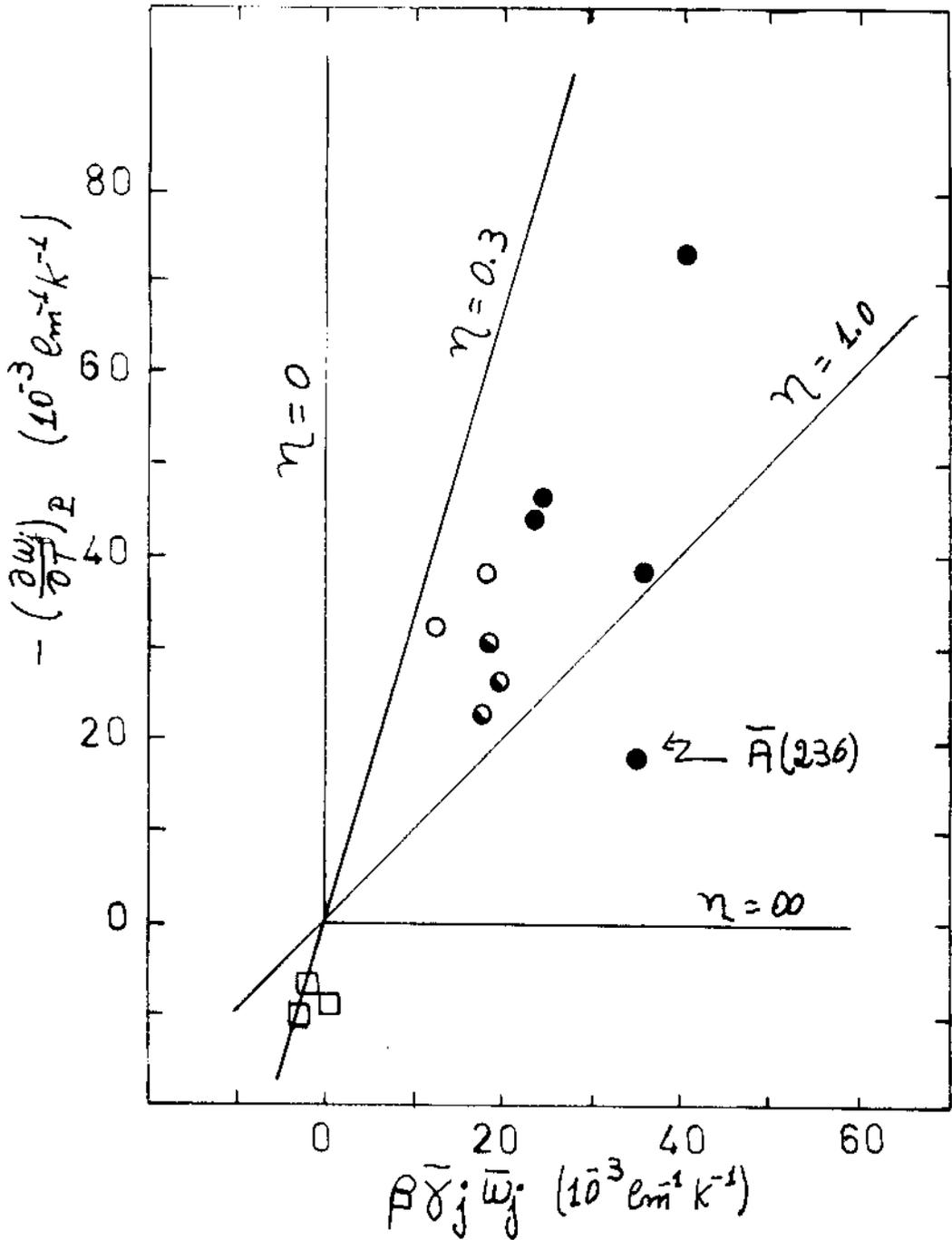


Fig. VII-6. Correlação entre as dependências das frequências dos modos do α -LiIO₃ com a temperatura e pressão. Cada ponto representa um modo ótico ativo no Raman cuja frequência foi estudada como função da temperatura (a P = 0.0) e da pressão (T = 300K). \square representa modos internos do tipo "stretching". \circ modos internos do tipo "bending". \bullet modos internos "bending" + modos externos \bullet modos externos puros.

soos limites em que as contribuições para $\omega_j(T)$ são puramente explícita e implícita; uma linha em $\eta \approx 0.3$ indicando o comportamento típico dos modos internos em sólidos moleculares ou em semicondutores covalentes e uma linha horizontal ($\eta = \infty$) corres-pondendo ao perfeito cancelamento entre as contribuições implíci-tas e explícitas para $\omega_j(T)$. Os valores experimentais da tabela VII-4 estão todos distribuídos entre as linha correspondendo a $\eta = 0.3$ e $\eta = 1$, com os modos externos (círculos cheios) aglome-rados em torno da linha de $\eta = 1$ e os modos internos (círculos abertos) distribuídos em torno da linha de $\eta = 0.3$. Os modos que são misturas de modos internos + externos (círculos parcialmente abertos) estão distribuídos entre estas duas linhas. Isto está em perfeito acordo com a tendência geral observada para um gran-de número de sólidos descritos acima. Somente o modo \bar{A} (236) en-contra-se claramente fora desta classificação. Apesar deste modo ser um modo puramente externo, o triângulo aberto representando-o na fig. VII-6 não está próximo à linha de $\eta = 1$. Todas as evi-dências apresentadas nas fig. VII-4, VII-5 e VII-6 e na tabela VII-4, mostram um comportamento anômalo afetando o único modo da rede que envolve somente translações do átomo de Li^+ ao lon-go do eixo-c do cristal. Acreditamos que isto constitui forte evi-dência que este modo ótico esteja ligado com o aumento no trans-porte de íons de Li^+ ao longo do eixo-c observado (20) próximo a transição de fase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ ($T \approx 490\text{K}$). A natureza exata desta liga-ção não pode ser estabelecida sem um modelo mais detalhado de di-nâmica de rede para o $\alpha\text{-LiIO}_3$, que leve em consideração as inte-rações anarmônicas. O modelo CMC (30), fornece com sucesso um conjunto de auto-vetores, para os modos do $\alpha\text{-LiIO}_3$, a partir do conceito de cristal armônico, mas não prediz os efeitos anarmôni-cos que eventualmente aparecem neste cristal. Em vista disto, es

peramos que a evidência experimental sobre efeitos harmônicos e anarmônicos no α -LiIO₃ estimule trabalhos teóricos nesta direção.

3. Conclusão

Temos apresentado um estudo completo dos efeitos da pressão e temperatura nas frequências e larguras de linha dos fonons óticos ativos no Raman do α -LiIO₃. A análise dos dados de pressão indica que este material apresenta as mesmas características encontradas em cristais moleculares (25).

A dependência das frequências (ω_j) dos modos normais com a temperatura, mostra um comportamento linear normal para todos os modos na região de alta temperatura ($T \geq 250K$) e encurva-se de formas que $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T})_P \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0K$. Um comportamento semelhante é observado para a dependência das larguras de linha Γ_j com T . Existe, entretanto, um modo designado por $\bar{A}(236)$, que mostra um crescimento de Γ com o aumento da temperatura além do normal. Combinando as medidas de temperatura e pressão, foi-nos possível separar a dependência de $\omega(T)$ nas contribuições anarmônicas implícitas (expansão térmica) e explícitas (número de ocupação de fonons se o volume for mantido constante). Todos os modos óticos estudados comportam-se de pleno acordo com as tendências esperadas com base em análises semelhantes para uma grande variedade de cristais (28), com exceção do modo $\bar{A}(236)$ que apresenta um forte comportamento anarmônico e qualitativamente diferente. Desde que este modo é o único que envolve translações do íon do Li⁺ ao longo do eixo-c, pensamos ter encontrado evidências de uma ligação deste modo ótico com o crescimento anômalo na condutividade iônica ao longo do eixo-c que ocorre neste material próximo à transição de fase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

CAPÍTULO VIII

Conclusão

Começamos este trabalho, no Capítulo I, formulando um número de questões interessantes sobre a dinâmica da transição de fase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ no LiIO_3 e a eventual participação dos modos da rede no fenômeno observado nas vizinhas desta transição. Nos Capítulos III-VII, fornecemos um tratamento detalhado de nosso procedimento para responder a estas perguntas. Faremos neste Capítulo um breve resumo dos resultados mais importantes descritos nos Capítulos anteriores.

Apresentamos a primeira observação das transições de fase ocorrendo no LiIO_3 com o aumento da temperatura. Observamos, por meio de espalhamento Raman, a evidência conclusiva da transição esquematizada como:



Nossas observações estão em completo acordo com trabalhos anteriores de raios-X e DTA (3,5), embora elas estejam em contradição com outros resultados de espalhamento Raman (14-15) publicados anteriormente. Os espectros Raman que observamos, são claros, distintos e qualitativamente diferentes para as três fases do LiIO_3 . Nossos resultados são consistentes com uma estrutura cristalina bem definida para a fase γ e contrários à sugestão de outros trabalhos em que esta fase é desordenada ou superiônica (14-15). Pensamos que os autores de estudos anteriores de

espalhamento de luz nunca atingiram a transição $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ e todas as suas observações estão ligadas com a fase α do LiIO_3 . Portanto, suas conclusões sobre a natureza da fase γ , são errôneas e por esta razão em contradição com a evidência das medidas de raios-X e DTA (3,5).

Para responder a segunda pergunta, realizamos medidas cuidadosas do espectro Raman em função da pressão aplicada. Estas medidas foram obtidas de experiências de duas formas diferentes de pressão: (i) anisotrópica (pressão uniaxial), para determinar a resposta de cada modo da rede com as deformações que alteram a simetria do cristal e (ii) isotrópica (pressão hidrostática), para obtermos a dependência das frequências e larguras de linha dos fonons com o espaçamento interatômico de equilíbrio. As experiências foram feitas nas temperaturas de 77K, 300K e 380K para estudarmos uma possível dependência dos parâmetros de Grüneissen de cada modo, γ_j , com a temperatura. Não encontramos nenhuma dependência destes parâmetros e concluímos que a dependência de ω_j com o volume poderia ser descrita por $\gamma_j = \text{constante}$ (independe da temperatura). Os resultados de pressão uniaxial foram bem entendidos com base em uma teoria de potencial de deformação e obtivemos valores para as constantes de potencial de deformação. A utilidade destes números encontra-se nos seus relacionamentos com os termos anarmônicos do potencial iônico. Estes números constituem um teste de validade para qualquer modelo da dinâmica de rede, para este material. A habilidade que um modelo tem em reproduzir tais números ter sido considerado recentemente como um importante critério de sua viabilidade (25). Os resultados de pressão hidrostática mostraram que os parâmetros de Grüneissen de cada modo, γ_j , mudam com as frequências dos mo-

dos, ω_j , obedecendo aproximadamente a uma lei de "scaling" do tipo $\gamma_j \propto \omega_j^{-2}$. O exame destes resultados com base em resultados anteriores para um grande número de sólidos iônicos, covalentes e moleculares (25), mostra que o comportamento observado para o α -LiIO₃ está em bom acordo com a classificação dos auto-modos proposta por Crettez et al (30).

A dependência das frequências dos modos com a temperatura mostrou um comportamento linear para altas temperaturas ($T > 300\text{K}$) e $(\frac{\partial \omega_j}{\partial T}) \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0\text{K}$. Um comportamento semelhante é observado para a dependência de r vs T . Nesta última, entretanto, o modo designado por $\bar{A}(236)$ mostrou um crescimento anormal em sua largura de linha com o aumento de T . Combinando as medidas de temperatura e pressão, conseguimos separar de $\omega_j(T)$ as contribuições implícitas (volume driven) das explícitas (occupation number driven). O comportamento de quase todos os modos mostra as tendências esperadas com base nas análises de resultados semelhantes para um grande número de sólidos (25). A exceção a esta regra é o modo $\bar{A}(236)$ com um comportamento fortemente anarmônico e qualitativamente diferente. Desde que este modo é o único que envolve translações dos íons de Li^+ ao longo do eixo-c, pensamos ter encontrado uma ligação entre este modo e o crescimento anômalo na condutividade iônica ao longo do eixo-c observada neste material em altas temperaturas ($T \approx 490\text{K}$). Então, encontramos a ligação desejada entre as vibrações da rede e os fenômenos observados na transição de fase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Uma explicação detalhada desta implicação requereria um modelo teórico de dinâmica de rede deste material que considere as interações anarmônicas. A formulação de tal modelo está fora do âmbito do presente trabalho. Entretanto, esperamos que as informações experimentais detalhadas aqui fornecidas estimulem trabalhos teóricos nesta área.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Rosenzweig and B. Morosin, Acta Cryst. 20, 758 (1966).
2. J. Liebertz, Zeit. Phys. Chem. N.F. 67, 94 (1969).
3. S. Matsumura, Mat. Res. Bull. 6, 469 (1971).
4. H. Arend, M. Remoissenet and W. Stähelin, Mat. Res. Bull. 7, 869 (1972).
5. M. Czank, H. Schulz and H.G. Wiedemann, Z. Kristall. 143, 99 (1976).
6. F.R. Nash, J.G. Bergman, G.D. Boyd and E.H. Turner, J. Appl. Phys. 40, 5201 (1969).
7. G. Nath and S. Haussühl, Appl. Phys. Letters 14, 154 (1969).
8. A.J. Campillo and C.L. Tang, Appl. Phys. Letters 16, 242 (1970).
9. J. Jerphagnon, Appl. Phys. Letters 16, 298 (1970).
10. G. Nath, H. Mehmanesch and M. Gsänger, Appl. Phys. Letters 17, 286 (1970).

11. W. Otaguro, C.A.Argüello and S.P.S. Porto, Phys. Rev. B1, 2818 (1970).
12. W. Otaguro, E. Wiener-Avneer, C.A.Argüello and S.P.S. Porto, Phys. Rev. B4, 4542 (1971).
13. G.M. Gualberto and C.A. Argüello, Solid State Commun. 14, 911 (1974).
14. J.P. Misset and M. Remoissenet, Solid State Commun. 20, 443 (1976).
15. K.E. Khalier, E.M. Yarvekyul'g and L.A. Rebane, Sov. Phys. Solid State 18, 814 (1976).
16. J.M. Crettez, R. Gard and M. Remoissenet, Solid State Commun. 11, 951 (1972).
17. M. Peyrard, J. Garandet and M. Remoissenet, Solid State Commun. 16, 227 (1975).
18. R. Clauss, H.W. Schatter, H.H. Hacker and S. Haussühl, Z. Naturforsch. Teil A24, 1733 (1969).
19. D.F. Baisa, A.J. Barabash, V. P. Demyanenko, O. K. Zavedieva, G.A. Puchkovskaya, Yu. A. Frolov and I.S. Rez., Ukr. Fiz. Zh. 18, 1615 (1973).

20. M. Remoissenet and J. Garandet, Mat. Res. Bull. 10, 181 (1975), and references therein.
21. R. Zallen and M. Slade, Phys. Rev. B18, 5775 (1978).
22. R. Zallen, Phys. Rev. B9, 4485 (1974).
23. R. Zallen and E.M. Conwell, Solid State Commun. 31, 557 (1979).
24. P.S. Peercy, G.A. Samara and B. Morosin, J. Phys. Chem. Solids 36, 1123 (1975).
25. B.A. Weinstein and R. Zallen, Topics in Applied Physics V52 (Springer Verlag, Heidelberg).
26. G.A. Samara and P.S. Peercy, Phys. Rev. B7, 1131 (1973).
27. I.J. Fritz, J. Phys. Chem. Solids, 35, 817 (1974).
28. P.S. Peercy and B. Morosin, Phys. Rev. B7, 2779 (1973).
29. P.S. Peercy, Phys. Rev. B8, 6018 (1973).
30. J.M. Crettez, P.P. Misset and E. Coquet, J. Chem. Phys. 70(9) 4194 (1979).

31. V. Lemos, G.M. Gualberto, J.B. Salsberg and F. Cerdeira, *Physica Status Solidi (b)* 100, 755 (1980).
32. V. Lemos, Tese de Doutorado. (UNICAMP, Camp.São Paulo).
33. H. Vogelmann and T.A. Fjeldly, *Rev. Sci. Instrum.* 45, 309 (1974).
34. R.S. Hawke, K. Syassen and W.B. Holzapfel, *Rev. Sci. Instrum.* 45, nº 12 (Dec. 1974).
35. J.D. Barnett, S. Block and G.I. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* 44, 1 (1973).
36. G.J.Piermarini, S. Block and J.D. Barnett, *J. Appl. Phys.* 44, 5377 (1973).
37. K. Venkateswarlu and S. Sundaram, *Proc. Phys. Soc.* A69, 180 (1957).
38. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, (Von Nostrand, Princeton, 1956) V.2.
39. _____ and E.B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* 2, 620 (1934), veja ref. 36, pp. 187.
- 40 - W.E. Dasent and T.C. Waddington, *J. Chem. Soc.* 20, 2429 (1960).

41. T.C. Damen, S.P.S. Porto and B. Tell, Phys. Rev. 142, 570 (1965).
42. J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals" (Oxford University Press, London, 1972) pp. 136.
43. R. Loudon, Adv. Phys. 13, 423 (1964).
44. E. Anastassakis, A. Pinezuk, E. Burstein, F.H. Pollack and M. Cardona, Solid State Commun. 8, 133 (1970).
45. F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F.H. Pollack and M. Cardona, Phys. Rev. B5, 580 (1972).
46. S. Venugopalan and A.K. Ramdas, Phys. Rev. B8, 717 (1973).
47. V.J. Tekippe, A.K. Ramdas and S. Rodriguez, Phys. Rev. B8, 706 (1973).
48. R.J. Briggs and A.K. Ramdas, Phys. Rev. B13, 5518 (1976) and Ibid B16, 3815 (1977).
49. V. Lemos, F. Cerdeira, M.A.F. Scarparo and R.S. Katiyar, Phys. Rev. B16, 5560 (1977).
50. F. Cerdeira, V. Lemos and R.S. Katiyar, Phys. Rev. B19, 5413 (1979).

51. N. Perelomova and M. Taguieva, "Problemas de Cristalofísica" (Editorial Mir-Mascul), URSS, (1975), pp. 81.
52. S. Bhagavantam, "Crystal Symmetry and Physical Properties", (Academic Press, New York, 1966).
53. A.A. Kaplyanskii, Opt. Spektrosk. 16, 1031 (1964) Opt. Spectrosc. 16, 557 (1964).
54. S. Rodriguez, P. Fisher and F. Borra, Phys. Rev. B5, 2219 (1972).
55. I.G. Nolt and A.J. Sievers, Phys. Rev. 174, 1004 (1968).
56. V. Heine, "Group Theory in Quantum Mechanics" (Pergamon, New York, 1960), pp. 103.
57. E.P. Wigner, "Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra" (Academic, New York, 1959), Sec. 4, pp. 115.
58. Von S. Haussühl, Acustica 23, 165 (1970).
59. V. Lemos, F.E.A. Melo and F. Cerdeira, Solid State Commun. 40, 1035 (1981).
60. C.J. Buchenauer, F. Cerdeira and M. Cardona, "Light Scattering in Solids" ed. by M. Balkansky (Flammarion,

Paris, 1971) pp. 280.

61.C. Postmus and J.R. Ferraro, Phys. Rev. 174, 983 (1968).

62.A.A. Maradudin and A.E. Fein, Phys. Rev. 128, 2589 (1962).

63.R.A. Cowley, Philos. Mag. 11, 673 (1965); Adv. Phys. 12,
421, (1963).