

Espalhamento Raman do LiCsSO_4 a pressão ambiente e a altas pressões

~~UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA~~

Edilson Sérgio Silveira

orientadora

Profa. Dra. Vólia Lemos Crivelenti

*Este exemplar corresponde a
edição final da tese
de Edilson Sérgio Silveira
e aprovada pela comissão
 julgadora*

Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin", Universidade Estadual de
Campinas, para a obtenção do Título de
Mestre em Física.

Campinas - São Paulo

Março 1993

Campinas, 19 de março de 1993

M. Crivelenti

A meus pais, Alice e Jovino Silveira

Agradecimentos

Na hora dos agradecimentos sempre sinto como se estivesse esquecendo de alguém. Foram tantas as pessoas com quem convivi durante esta fase da minha vida e que de alguma forma me influenciaram com sua convivência que não é possível para mim enumerar todas elas. Em especial quero agradecer à professora Vólia pela dedicada orientação, paciência, convivência e entusiasmo desde a minha iniciação científica.

Durante todo esse caminho, desde minha graduação até agora, quero agradecer a todos os meus familiares, em especial a minha mãe, por todo o apoio e incentivo que me deram ao longo dos anos de vida. Devo um agradecimento especial à minha família, em especial à minha mãe, por toda a convivência e pela força nos momentos difíceis que enfrentei. Devo um agradecimento especial à minha família, em especial à minha mãe, por toda a convivência e pela força nos momentos difíceis que enfrentei. Devo um agradecimento especial à Mônica por seu carinho e amor, pela paciência pelas horas de dedicar à ela, pelo apoio e incentivo nesta fase final do trabalho. Ao Grupo de Propriedades Ópticas pelo bom humor, o qual foi muito importante nas horas mais difíceis, foi um prazer ter convivido com vocês. Aos professores que me incentivaram, em particular ao professor Cerdeira, que me indicou ao laboratório da professora Vólia e conseguiu despertar em mim um grande interesse pela física durante os cursos básicos, meu muito obrigado. Agradeço também à Fapesp pelo apoio financeiro e pelo exemplo de eficiência. Como disse no começo, foram tantas as pessoas que de alguma forma tiveram algo a ver com a realização deste trabalho.

Abstract

Polarized Raman spectra of single crystals of LiCsSO_4 were obtained in geometries chosen to allow for the observation of all the Raman active modes. It was found that an isolated factor group analysis fails to give a consistent interpretation of the spectra. Therefore, a complementary calculation, based on a group theoretical method, was employed to obtain the relative intensities for all the internal modes. The calculation was performed by taking the Raman tensors of the free ion transformed to account for the relative orientation of the ion in the crystal. The calculated values compared to the integrated intensities obtained experimentally resulted in good agreement for most of the modes. The lack of some modes in the spectra was explained based in this theoretical model.

The Raman spectra of LiCsSO_4 was also studied for pressures varying in the range 1 atm to 7 GPa. The spectra were observed to change qualitatively when the pressure attains the value 3.8 GPa. The modification was rapid and reversible. The plots of frequency versus pressure showed marked discontinuities at $P = 3.8$ GPa, changes were interpreted here as evidences of reversible structural phase transition occurring in lithium cesium sulfate at $P_c = 3.8$ GPa. The characteristics of this transition were seen to be consistent with a polyhedral tilt transition.

Resumo

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas em geometrias adequadas a observação de todos os modos (Raman ativos) do sulfato duplo de lítio e céσιο. A análise de grupo fator mostrou ser insuficiente para a interpretação dos resultados. Em particular, para os modos internos do cristal, é possível fornecer uma descrição mais detalhada baseada em um cálculo de intensidades relativas cujo princípio é transportar os tensores Raman da molécula SO_4 ao cristal desprezando mudanças ocasionadas pelo campo cristalino. Este tipo de cálculo foi realizado por nós para o LiCsSO_4 e comparado com os resultados experimentais das intensidades integradas. A comparação mostrou uma boa concordância geral e explicou a ausência de alguns picos no espectro Raman, que não poderiam ser entendidos com base em teorias menos elaboradas.

Neste trabalho é mostrada também a evolução do espectro Raman do LiCsSO_4 para pressões variando no intervalo de 1 atm até 7 GPa. Para todas as geometrias observadas ocorre uma mudança qualitativa no espectro quando a pressão atinge o valor 3,8 GPa ao aumentar a pressão. Ao decrescer a pressão abaixo deste valor o espectro reproduz as mesmas estruturas do espectro a pressão ambiente. A mudança fica mais evidente examinando-se as curvas de frequência contra pressão. Para todos os modos estas curvas apresentam uma descontinuidade no valor $P = 3,8$ GPa. Estas mudanças foram interpretadas por nós como indicação de uma transição de fase estrutural reversível ocorrendo no sulfato de lítio e céσιο para o valor de pressão $P_c = 3,8$ GPa. Alguns argumentos apresentados sugerem a possibilidade de pseudo-rotações de poliedros serem o mecanismo responsável pela transição.

Conteúdo

| | |
|--|------------|
| Agradecimentos | i |
| Abstract | ii |
| Resumo | iii |
| 1 INTRODUÇÃO GERAL | 7 |
| 2 ESPALHAMENTO RAMAN A PRESSÃO AMBIENTE | 11 |
| I. Descrição Experimental | 11 |
| II. Análise dos modos normais de vibração do LiCsSO_4 | 15 |
| III. Resultados e Discussões | 19 |
| 3 CÁLCULO DAS INTENSIDADES RELATIVAS DOS MODOS INTERNOS | 27 |
| I. Introdução | 27 |
| II. Modelo Teórico | 28 |
| III. Aplicação do modelo ao D_{2h}^{16} | 32 |
| III.1. Obtenção das Coordenadas de Simetria | 32 |
| III.2. Matrizes de Transformação | 38 |
| III.3. Tensores Raman | 40 |
| III.4. Cálculos das Intensidades Relativas | 43 |
| IV. Comparação com os dados experimentais | 48 |
| IV.1. Intensidades integradas a partir dos dados experimentais | 48 |
| IV.2. Discussões | 49 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | ESPALHAMENTO RAMAN A ALTAS PRESSÕES | 53 |
| I. | Introdução | 53 |
| II. | Descrição Experimental | 55 |
| III. | Resultados e discussões | 61 |
| 5 | CONCLUSÕES | 71 |
| | Bibliografia | 74 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Fotografias Laue em três direções ortogonais. a) Eixo pseudo-hexagonal “a” perpendicular ao plano da figura e eixo “b” contido no plano, na direção vertical. b) Eixo “b” perpendicular ao plano da figura e eixo pseudo-hexagonal ao longo da vertical. c) Eixo cristalográfico “c” perpendicular ao plano da figura e eixo pseudo-hexagonal ao longo da horizontal. | 13 |
| 2.2 | Esquema da montagem experimental utilizada para medidas de espectro Raman a 90° , com pressão e temperatura ambientes | 14 |
| 2.3 | Espectros Raman para os modos com simetria A_g do LiCsSO_4 | 21 |
| 2.4 | Espectros Raman para os modos de simetria B_{1g} , $x(zx)z$; B_{2g} , $x(zy)z$ e B_{3g} , $x(yx)z$ | 22 |
| 3.1 | Projeção da cela unitária do LiCsSO_4 no plano XZ. Os átomos de Li e Cs foram omitidos a título de clareza. | 35 |
| 3.2 | Orientação relativa dos eixos pseudo-binários no cristal LiCsSO_4 | 38 |
| 3.3 | a) Projeção do plano molecular yz. b) Projeção do plano de simetria σ | 42 |
| 4.1 | Estrutura do LiCsSO_4 a temperatura de 293 K. [9] | 55 |
| 4.2 | Estrutura do LiCsSO_4 a temperatura de 163 K. [9] | 56 |
| 4.3 | Cela de altas pressões com extremos de diamante (Diamond Anvil Cell) | 57 |
| 4.4 | Corte lateral do compartimento de amostra na cela de altas pressões [35]. | 58 |
| 4.5 | Montagem experimental para medidas de espalhamento Raman a altas pressões | 60 |
| 4.6 | Evolução do espectro Raman do LiCsSO_4 com a pressão | 63 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.7 | Evolução do espectro Raman do LiCsSO_4 na região do modo $A_g - \nu_1$ | 65 |
| 4.8 | Gráfico de frequência versus pressão para os modos Raman $A_g - R$ e $B_{2g} - R$ e $A_g - \nu_2$ do LiCsSO_4 . | 66 |
| 4.9 | Gráfico de frequência versus pressão para os modos Raman $B_{2g} - \nu_4$ e $A_g - \nu_4$ do LiCsSO_4 . | 67 |
| 4.10 | Gráfico de frequência versus pressão para o modo Raman $A_g - \nu_1$ do LiCsSO_4 . | 68 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Correlações para a rotação aniônica ou vibrações catiônicas no LiCsSO_4 , entre o grupo de simetria local, Cs, e o grupo de simetria do cristal, D_{2h} . Γ e $t\Gamma$ fornecem os graus de liberdade e translações ou rotações na espécie, respectivamente. | 16 |
| 2.2 | Correlações para as vibrações intramoleculares dos íons sulfato no cristal LiCsSO_4 ; onde $Z=4$ e n representa a degenerescência. Os números entre parênteses representam as frequências em cm^{-1} dos modos da molécula de SO_4 livre. | 18 |
| 2.3 | Modos Raman ativos de LiCsSO_4 . Posição do pico, ω (cm^{-1}), largura de linha, Γ (cm^{-1}) e intensidade, I (unid. arbit.); são dados na sequência $\omega(\Gamma;I)$ | 26 |
| 3.1 | Caracteres das representações irredutíveis, transformação de coordenadas frente as operações do grupo pontual e dos átomos de enxofre frente as operações do grupo fator D_{2h}^{16} | 34 |
| 3.2 | Posição dos átomos de enxofre e oxigênio na cela unitária do LiCsSO_4 . Os parâmetros de rede são $a = 8,820 \text{ \AA}$, $b = 5,456 \text{ \AA}$ e $c = 9,456 \text{ \AA}$ | 35 |
| 3.3 | Coordenadas de simetria para LiCsSO_4 , onde $Q_{j,k}$ e $\phi_{j,k}$ são coordenadas arbitrárias. | 37 |
| 3.4 | Cosenos diretores para a transformação dos eixos pseudo-binários aos eixos cristalinos. | 39 |
| 3.5 | Intensidades calculadas usando os tensores obtidos, C , e as intensidades obtidas experimentalmente, I , para os modos de vibração tipo ν_2 e ν_4 | 50 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.6 | Intensidades calculadas usando os tensores obtidos, C, e intensidades obtidas experimentalmente, I, para os modos tipo ν_1 e ν_3 | 51 |
| 4.1 | Coefficientes de pressão para os modos internos do tipo ν_1 , ν_2 e ν_4 e os externos $A_g - R$ e $B_{2g} - R$ do LiCsSO_4 . β_n indicam os modos observados para $P > 3,8$ GPa. | 70 |

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

O composto Sulfato de Lítio e Césio, LiCsSO_4 , é membro de uma grande família de cristais de fórmula ABCD_4 ($\text{A,B} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, NH}_4$; $\text{C} = \text{S, Se, Zn}$ e $\text{D} = \text{O, Cl}$). A partir desta extensa família destacamos uma família menor chamada de sulfatos duplos (RbLiSO_4 , NH_4LiSO_4 , Li_2SO_4 , LiNaSO_4 , etc) ao qual pertence o composto de nosso interesse, LiCsSO_4 . A família dos sulfatos duplos apresentam diversas transições de fase quando submetidos a variações de temperatura ou pressão, como é o caso do (NH_4LiSO_4 [1], RbLiSO_4 [2] e Li_2SO_4 [3]. Alguns desses materiais têm sido considerados para aplicações tecnológicas devido a alterações em algumas propriedades físicas ocorrendo juntamente com as transições de fase. O Sulfato de Lítio, Li_2SO_4 , por exemplo, está sendo proposto como eletrólito para bateria de estado sólido, pois sua condutividade iônica aumenta muito com a transição estrutural de monoclinico para cúbico, a qual ocorre a $T = 848 \text{ K}$ [4]. Além disso poderia ser utilizado como bateria térmica quando passa pela referida transição [5].

Além das aplicações tecnológicas existe, do ponto de vista acadêmico, o interesse no estudo das transições de fase em compostos deste tipo, já que o entendimento do mecanismo de transição encontra-se ainda em fase embrionária. Para compostos da família do LiCsSO_4 foi apresentado um modelo teórico não-dinâmico [6] baseado nos estudos de orientação dos tetraedros CD_4 (SO_4^{-2} , SeO_4^{-2} , ZnCl_4^{-2} , etc), o qual mostrava um total de 25 fases possíveis quando a temperatura era diminuída a partir da forma de maior simetria. Os dados experimentais de transições de fase com temperatura foram importantes no sentido de reduzir para apenas 3 as possíveis

sequências de transições estruturais presentes no esquema de classificação segundo a teoria. Resultados experimentais em transições de fase induzidas por pressão são poucos e não estão bem entendidos. Um número maior de resultados experimentais nesta área é desejável para que possa haver uma melhor compreensão dos mecanismos destas transições e também como apoio as teorias emergentes.

Kruglik et al [7], utilizando cristais de LiCsSO_4 , observaram, com o auxílio de um microscópio, o aparecimento de geminação (twins) com o decréscimo de temperatura, abaixo de 206 K. Esses “twins” desapareciam quando a temperatura atingia 199 K. Neste estudo foram determinadas as duas estruturas cristalográficas do LiCsSO_4 , em 293 K e em 163 K, através de difração de raios-x. Um estudo posterior mais detalhado [8], mostrou que o LiCsSO_4 apresenta uma única transição de fase com a variação de temperatura e esta ocorre em $T_c = 202$ K. Com este estudo ficou demonstrado que este material, ao contrário dos materiais de sua família estudados anteriormente, apresenta uma única transição de fase com a temperatura.

Um outro comportamento anômalo do LiCsSO_4 em relação aos membros de sua família ocorre em relação ao seu coeficiente térmico de expansão volumétrica. Enquanto o coeficiente térmico de expansão volumétrica β , em geral aumenta com o aumento de temperatura, o LiCsSO_4 exibe uma mudança negativa, $\Delta\beta < 0$, quando ocorre a transição de fase de ortorrômbico a monoclinico em $T_c = 202$ K [8]. Também a temperatura crítica de transição T_c , diminui com o aumento de pressão [9], em contraste com o comportamento das temperaturas de transição dos outros membros desta família [10][11]. Essas divergências geraram um maior interesse nas investigações do LiCsSO_4 .

A temperatura ambiente o LiCsSO_4 é um cristal ortorrômbico, pertencente ao grupo espacial D_{2h}^{16} (P_{nma}). Quando ocorre a transição de fase ocasionada pela variação de temperatura, há uma pequena rotação dos poliedros, os quais compõe a estrutura do LiCsSO_4 . A estrutura então resultante é monoclinica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^5 . Estas estruturas são semelhante as estruturas apresentadas pelo NH_4LiSO_4 [12], RbLiSO_4 [13] e RbAlSiO_4 [14] estudadas anteriormente. Esta transição de fase apresentada pelo LiCsSO_4 está de acordo com algumas características de transições de fase por reorientação de poliedros (PTT - polyhedral tilt transition). As características deste tipo de transição foram descritas primeiramente

por Hazen e Finger [15] e estão listadas a seguir:

- As transições de fase por reorientações de poliedros ocorrem em compostos iônicos compostos por grupos poliedricos ligados pelos vértices;
- A transição ocorre entre uma forma mais simétrica ou menos distorcida (estável a altas temperaturas ou baixas pressões) e uma forma com simetria menor ou mais distorcida (estável a temperaturas mais baixas ou pressões mais altas);
- A transição é rápida, reversível e os monocristais são preservados durante a mudança de fase;
- Normalmente “twinning” é introduzido na transformação da forma com simetria maior para a forma com menor simetria;
- A transição está geometricamente relacionada ao tamanho das cavidades; portanto $(\frac{dP}{dT})$ = razão entre a expansividade térmica e a compressibilidade.

Apesar destas características serem comuns às transições por rotações de poliedros, não se tinha conhecimento de alguma transição onde todas as cinco características ocorriam [15]. No mesmo trabalho são descritos alguns estudos de transições de fase por reorientações de poliedros induzidas por altas pressões. Então é muito importante a realização de um estudo detalhado do comportamento do cristal LiCsSO_4 submetido a altas pressões. Este é exatamente o intuito deste trabalho.

Raghunatha et al [9] realizaram o estudo dos efeitos de pressão nas propriedades dielétricas do LiCsSO_4 . Foram realizadas medidas da função dielétrica em função da temperatura para valores fixos de pressão. Ficou mostrado que a forma da curva da constante dielétrica não apresentou mudanças marcantes com a variação de pressão, para a região de pressão estudada, até 0,74 GPa.

Shashikala et al [16] reportaram observações de transições de fase de primeira ordem em 2,4; 4,0 e 7,2 GPa, utilizando a técnica de espalhamento Raman não polarizado. Estas conclusões foram baseadas apenas em modificações morfológicas nos espectros obtidos para cristais com orientação arbitrária. Isto gera, um número muito grande de picos no espectro, dificultando a interpretação.

Para testar a ocorrência de transições de fase estruturais foi empregada a tecnologia Raman convencional neste trabalho. As amostras foram previamente orientadas para selecionar modos de algumas simetrias apenas. A técnica de espalhamento Raman sendo muito sensível a pequenas mudanças estruturais justifica seu uso neste estudo. Para aplicação de pressão foi utilizada uma cela com extremos de diamantes. Esta cela foi colocada em funcionamento especialmente para a realização deste trabalho.

O espalhamento Raman a pressão ambiente, estudado com riqueza de detalhes está descrito no próximo capítulo. A seguir apresentamos o cálculo de intensidades relativas efetuado com o objetivo de identificar melhor o espectro Raman do material. Finalmente no capítulo 4 apresentamos os resultados do estudo de espalhamento Raman do LiCsSO_4 submetido a pressão hidrostática no intervalo de 10^{-4} GPa (1 atm) a 10 GPa.

O presente trabalho deu origem a publicação de um artigo em revista de circulação internacional com árbitro:

- V. Lemos, E. S. Silveira, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho and J. R. Pereira, *Phys. Stat. Sol. (b)* **164**, 577 (1991).

Foram consequência deste trabalho também, duas participações em conferências internacionais sobre o assunto, com respectivas publicações em seus anais:

- V. Lemos, E. S. Silveira, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho and J. R. Pereira, *Proc. of the XIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, edited by J. R. Durig and J. F., Sullivan* (John Willey & Sons, New York 1990) p. 140.
- E. S. Silveira, V. Lemos, F. E. A. Melo and J. Mendes Filho, *Proc. of the XIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, edited by W. Kiefer, M. Cardona, G. Schaack, F. W. Schneider and H. W. Schrötter* (John Willey & Sons, New York 1992) p. 956.

Capítulo 2

ESPALHAMENTO RAMAN A PRESSÃO AMBIENTE

I. Descrição Experimental

Os cristais utilizados neste experimento foram crescidos pelo grupo do professor Francisco E. A. Melo do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O método de obtenção dos cristais foi o de evaporação lenta a temperatura controlada de soluções supersaturadas de sais de Cs_2SO_4 e Li_2SO_4 . Esta solução supersaturada foi preparada com a dissolução de proporções equimolares dos sais em água bidestilada a temperatura acima da ambiente. A solução filtrada foi colocada em uma estufa com controlador de temperatura e mantida a $42\text{ }^\circ\text{C}$. Uma descrição mais detalhada do procedimento de crescimento pode ser encontrada na referência [17].

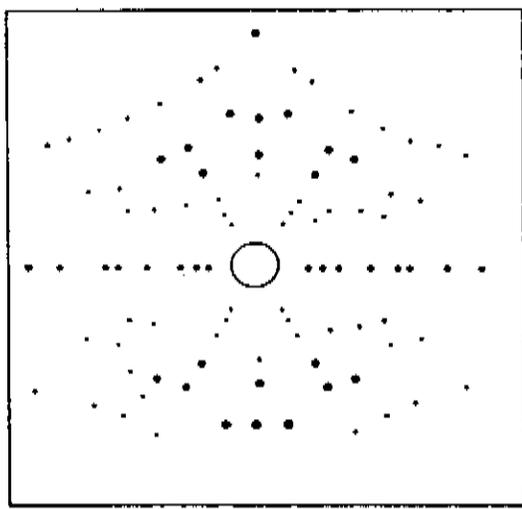
Apesar de sua estrutura cristalina ser ortorrômbica, os cristais obtidos apresentam forma geométrica, de crescimento, hexagonal, sendo bi-axiais do ponto de vista óptico. Além disso a razão envolvendo dois de seus parâmetros de rede resulta num valor muito próximo ao esperado para a estrutura hexagonal.

Foram escolhidos monocristais desse material utilizando-se microscópio com polarizadores cruzados. O método Laue de retro-reflexão foi utilizado para a orientação do cristal. A estrutura do LiCsSO_4 tem simetria pseudo-hexagonal a temperatura e pressão ambientes, com o eixo pseudo-hexagonal paralelo ao eixo “a” da cela or-

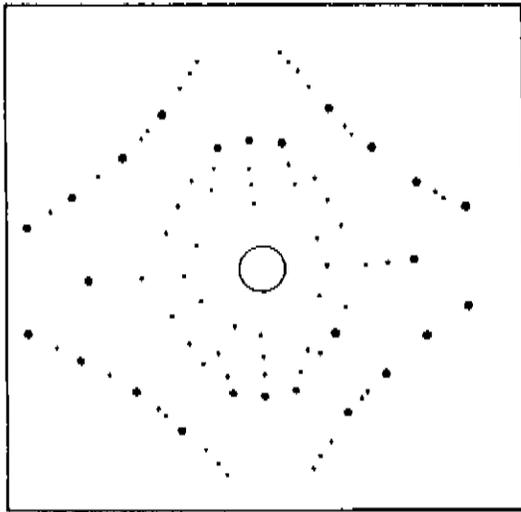
torrônica. Devido a este fato, uma fotografia de difração Laue com feixe de raio-x paralelo ao eixo "a", deve apresentar um padrão de simetria hexagonal. Isto foi observado para nossas amostras, como pode ser visto na figura 2.1(a). As figuras 2.1(b) e 2.1(c) foram obtidas para o feixe de raios-x nas direções cristalográficas "b" e "c" respectivamente. Na figura 2.1(a) o eixo "b" está ao longo da linha vertical no plano da figura. O eixo pseudo-hexagonal está ao longo da linha vertical da figura 2.1(b) e ao longo da linha horizontal na figura 2.1(c).

A amostra, após orientada, era cortada na forma de paralelepípedo, com faces perpendiculares aos eixos cristalográficos, em serra com fio de CuBe impregnado com pó de diamante. Em seguida os cristais eram polidos com pastas impregnadas com pó de diamante com granulações de 9, 6, 3 e 1 μm nessa ordem, utilizando-se uma politriz. A amostra utilizada em nossas medidas de espalhamento Raman a pressão e temperatura ambientes, possuía dimensões finais de 3,2 X 2,8 X 2,5 mm aproximadamente. Na obtenção dos espectros de espalhamento Raman foi adotada uma geometria de espalhamento em 90° , o que nos permitiu o acesso a todas as polarizações desejadas. O esquema da montagem experimental para essas medidas é mostrado na figura 2.2.

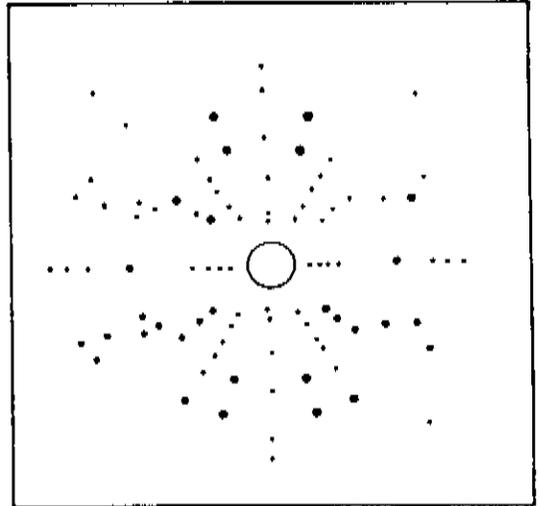
Os espectros Raman (a $P = 1 \text{ atm}$) foram obtidos utilizando-se uma potência de aproximadamente 500 mW da linha com comprimento de onda de 5145 Å de um laser de Argônio da Spectra Physics modelo 2025, utilizado como fonte excitadora. A polarização do laser incidente na amostra era controlada através de um rodador de polarização também da Spectra Physics modelo 310-21 colocado na saída da fonte laser, como mostrado na figura 2.2. Também na figura 2.2 identificamos a lente l_1 , a qual serve para focalizar o feixe laser na amostra e a lente l_2 , a qual funciona como coletora da luz espalhada. Selecionamos a polarização da luz espalhada através do analisador colocado em frente a fenda de entrada do espectrômetro. Foi utilizado um espectrômetro duplo Spex modelo 1401, um modelo tipo Czerny Turner com distância focal de 0,85 m. A resolução espectral foi mantida abaixo de 2 cm^{-1} . A luz espalhada, depois de resolvida, era captada por uma fotomultiplicadora ITT-FW 130, utilizada como detetor, alimentada com 1800 V e resfriada a -25°C para se reduzir a emissão termoiônica. O sinal obtido pela fotomultiplicadora era enviado a um contador de fótons da Ortec modelo 9315, o qual após integrá-lo por um período determinado de



(a)



(b)



(c)

Figura 2.1: Fotografias Laue em três direções ortogonais. a) Eixo pseudo-hexagonal "a" perpendicular ao plano da figura e eixo "b" contido no plano, na direção vertical. b) Eixo "b" perpendicular ao plano da figura e eixo pseudo-hexagonal ao longo da vertical. c) Eixo cristalográfico "c" perpendicular ao plano da figura e eixo pseudo-hexagonal ao longo da horizontal.

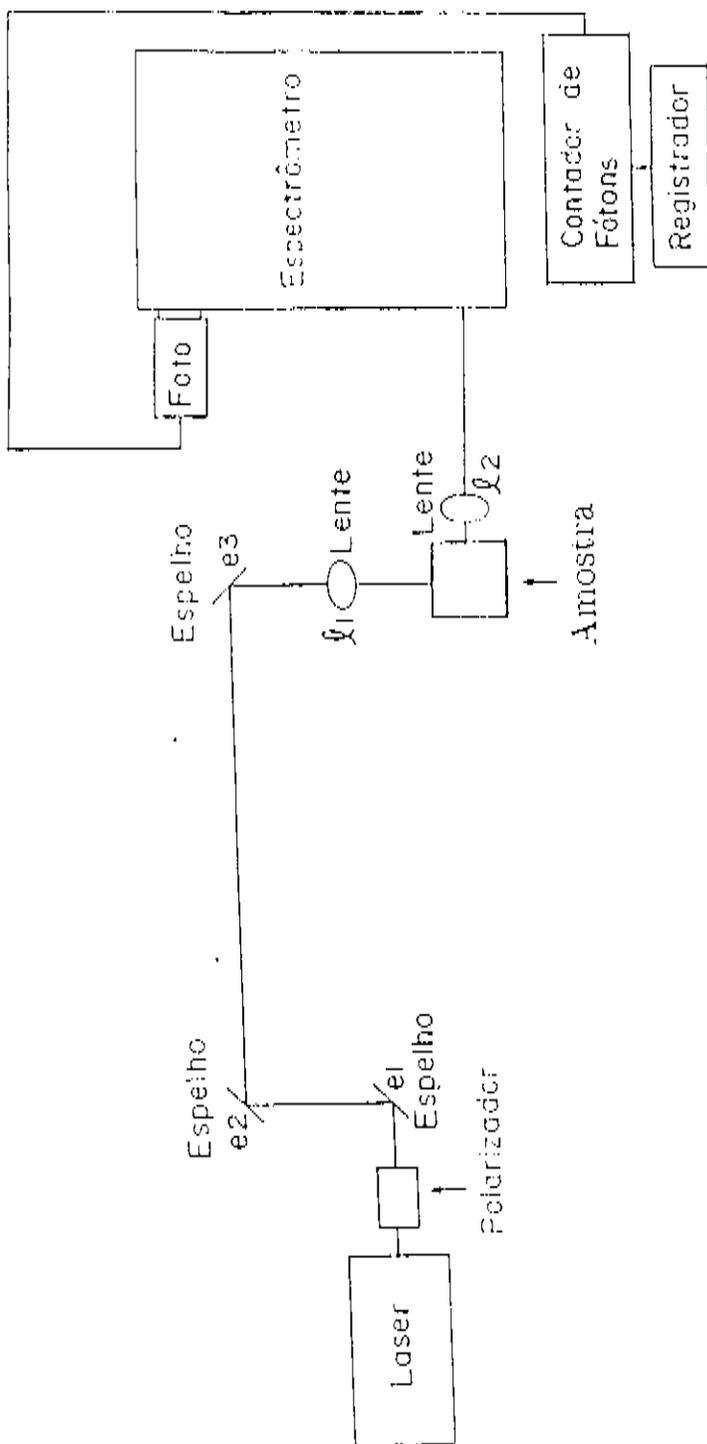


Figura 2.2: Esquema da montagem experimental utilizada para medidas de espectro Raman a 90° , com pressão e temperatura ambientes

tempo era enviado a um registrador gráfico Hewlett Packard modelo 7100 BM. As linhas de emissão de uma lâmpada de Neônio foram usadas como referências para a determinação das frequências do espalhamento Raman.

II. Análise dos modos normais de vibração do LiCsSO_4

O LiCsSO_4 é um cristal ortorrômbico pertencente ao grupo espacial P_{nma} (D_{2h}^{16}), a temperatura e pressão ambientes [7]. Para a análise das regras de seleção foi utilizado o método das correlações [18], o qual consiste em correlacionar o grupo de simetria local de cada átomo ou íon com o grupo fator do cristal. As correlações para este material foram feitas de acordo com a recomendação de Brooker [19] para a análise de grupo fator de cristais ortorrômbicos. O eixo “b” foi considerado o eixo principal e o plano de reflexão denotado por σ_{ac} . Os parâmetros da cela unitária foram medidos à temperatura de 293 K e são $a = 8,820 \text{ \AA}$, $b = 5,456 \text{ \AA}$ e $c = 9,456 \text{ \AA}$. A cela primitiva contém quatro unidades da fórmula, com cada um dos íons SO_4^{-2} , Li^+ , Cs^+ , ocupando a posição 4c (notação de Wyckoff), com simetria local de reflexão.

Quando um cristal é formado por um íon poliatômico fracamente ligado a outros íons, é possível separar os modos Raman deste cristal em modos internos do íon poliatômico, sendo vibrações descritas em base apenas à estrutura interna deste íon, e modos externos, os quais descrevem o movimento relativo dos íons na rede cristalina. Por facilidade, os modos internos do cristal podem ser agrupados em conjuntos de modos cujas frequências são próximas a uma particular frequência de vibração do íon livre. Um modo interno do cristal, de fato é proveniente do acoplamento das vibrações de mesma espécie, denotadas por ν_i , onde i representa um inteiro [20], para todos os íons da rede cristalina. Então o desdobramento e classificação dos modos internos de um cristal podem ser feitos para cada conjunto tipo ν_i , facilitando o trabalho de interpretação.

O diagrama de correlação para as vibrações externas é dado na tabela 2.1.

As 84 vibrações de centro de zona correspondem aos 36 modos translacionais, 12 rotacionais dos íons sulfato e 36 modos internos desse íon. Os modos translacionais

Tabela 2.1: Correlações para a rotação aniônica ou vibrações catiônicas no LiCsSO_4 , entre o grupo de simetria local, Cs, e o grupo de simetria do cristal, D_{2h} . f^γ e t^γ fornecem os graus de liberdade e translações ou rotações na espécie, respectivamente.

| | | simetrias | |
|------------|---------------|-----------|-----------------|
| | | local | cristal |
| f^γ | t^γ | Cs | D_{2h} |
| 8 | $2(T_x, T_y)$ | A' | A _g |
| | | | B _{1g} |
| 4 | $1(R_z)$ | | B _{2u} |
| | | | B _{3u} |
| 4 | $1(T_z)$ | A'' | B _{2g} |
| | | | B _{3g} |
| 8 | $2(R_x, R_y)$ | | A _u |
| | | | B _{1u} |

de acordo com a tabela 2.1, são decompostos em:

$$\Gamma^t = \Gamma_{SO_4}^t + \Gamma_{Li}^t + \Gamma_{Cs}^t = 6(A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}) + 3(B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u}) \quad (2.1)$$

e as rotações aniônicas são:

$$\Gamma_{SO_4}^R = 2(B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u}) + A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u} \quad (2.2)$$

O íon sulfato livre pertence ao grupo pontual T_d , com representações irredutíveis A_1 , E e $2F_2$, correspondentes aos modos intramoleculares normais ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 respectivamente. Os modos internos de uma molécula tipo XY_4 constituem-se de modos de estiramento tipo ν_3 e ν_1 , sendo ν_1 totalmente simétrico e de modos de flexão tipo ν_2 e ν_4 [20]. O diagrama de correlação para as vibrações internas do ânion é dado na tabela 2.2.

A correlação da tabela 2.2, fornece para os modos internos, representações irreduzíveis as quais podem ser escritas como:

$$\Gamma(\nu_1) = A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u} \quad (2.3)$$

$$\Gamma(\nu_2) = A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} \quad (2.4)$$

$$\Gamma(\nu_3) = \Gamma(\nu_4) = 2(A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}) + B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u} \quad (2.5)$$

Destas, os modos acústicos são:

$$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} \quad (2.6)$$

A simetria de inversão reduz a atividade Raman aos modos com subscrito “g”. Os tensores Raman para estes modos são dados por [21]:

$$A_g \rightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \quad B_{1g} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

$$B_{2g} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix} \quad B_{3g} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & g & 0 \\ g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

A análise apresentada acima discrimina entre vibrações internas e externas, e também especifica as espécies de simetria para cada movimento iônico como se eles fossem completamente separados. No cristal deve existir interações entre vibrações dando origem a modos acoplados. Entretanto a análise simplificada pode levar a uma rápida identificação preliminar dos modos no espectro.

Tabela 2.2: Correlações para as vibrações intramoleculares dos íons sulfato no cristal LiCsSO_4 ; onde $Z=4$ e n representa a degenerescência. Os números entre parênteses representam as frequências em cm^{-1} dos modos da molécula de SO_4 livre.

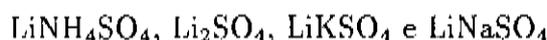
| nZ | Simetrias | | | |
|----|---------------|-------|----------|---|
| | íon livre | local | cristal | |
| | Td | Cs | D_{2h} | |
| 4 | $\nu_1(981)$ | A_1 | A' | A_g $\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$ B_{1g} $\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$ B_{2u} $\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$ B_{3u} $\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4$ |
| 8 | $\nu_2(451)$ | E | A'' | B_{2g} ν_2, ν_3, ν_4 B_{3g} ν_2, ν_3, ν_4 |
| 12 | $\nu_3(1104)$ | F_2 | A'' | A_u ν_2, ν_3, ν_4 |
| 12 | $\nu_4(613)$ | | B_{1u} | ν_2, ν_3, ν_4 |

III. Resultados e Discussões

Baseado nos resultados obtidos para outros sulfatos duplos, é possível prever a região espectral para os modos do LiCsSO_4 [22] - [24]. Os modos intramoleculares do sulfato devem aparecer para $\omega > 410 \text{ cm}^{-1}$. Entre eles, os modos derivados dos modos de flexão ν_2 da molécula livre, são esperados na região $410 < \omega < 520 \text{ cm}^{-1}$; aqueles originários de vibração do tipo ν_4 são esperados no intervalo entre 610 e 680 cm^{-1} . O modo de estiramento totalmente simétrico, ν_1 , da molécula, dá origem aos modos no cristal com frequência em torno de 1010 cm^{-1} ; a região de mais alta energia, $\omega > 1100 \text{ cm}^{-1}$ conteria modos originados dos modos de estiramento ν_3 da molécula. Os 24 modos Raman externos preditos na análise do grupo fator são previstos em $\omega < 410 \text{ cm}^{-1}$. Desde que existe um grande número de modos em uma curta região de frequência, é difícil resolvê-los. Apesar disto, tentar escalonar frequências baseados nas diferenças de peso atômico entre os íons ajuda a identificar o espectro. Este argumento sozinho prediz para os modos translacionais a seguinte sequência:

$$\omega(\text{SO}_4^{2-}) < \omega(\text{Cs}^+) < \omega(\text{Li}^+) \quad (2.9)$$

Também os modos translacionais do Lítio deveriam estar bem separados dos outros modos translacionais devido a menor massa do Li^+ . De fato, os modos do Lítio foram observados na região de 350 a 450 cm^{-1} para vários compostos de Lítio [22] - [24]:



Considerações sobre intensidades relativas devem também trazer informações auxiliares para identificar os modos externos. Foi argumentado para alguns cristais da família dos sulfatos duplos (K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 e Tl_2SO_4), que todas as bandas externas com intensidade média ou forte eram originadas das vibrações translacionais dos cátions, enquanto aquelas bandas causadas por movimentos rotacionais do íon sulfato devem ser muito fracas devido à simetria aproximadamente esférica do tetraedro SO_4 no cristal [25], causando assim uma invariância rotacional.

Nas configurações de espalhamento adotamos os eixos "x", "y" e "z" mutuamente perpendiculares nas direções "a", "b" e "c" respectivamente. A notação de Damen

e colaboradores [26] para denotar as geometrias de espalhamento será utilizada. A notação é indicada por “i(ud)e”, onde “i” indica a direção da radiação incidente, “u” a polarização da radiação incidente, “d” a polarização da radiação espalhada e “e” a direção da radiação espalhada a qual estamos coletando. Os espectros Raman para os modos com simetria A_g são mostrados na figura 2.3, enquanto os com configurações B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} são mostrados na figura 2.4.

A designação dos picos observados nestas figuras será feita primeiramente considerando uma sequência para as frequências dos modos internos similar àquela para as vibrações do íon SO_4^{2-} livre, isto é: $\omega(\nu_2) = 451 \text{ cm}^{-1}$, $\omega(\nu_4) = 613 \text{ cm}^{-1}$, $\omega(\nu_1) = 981 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega(\nu_3) = 1104 \text{ cm}^{-1}$ [20]. Este escalonamento de frequência foi observado em diversos sulfatos e permite prever uma localização aproximada para os modos internos conforme análise detalhada acima. Os modos externos serão atribuídos aos picos de mais baixa frequência, ignorando qualquer tipo de acoplamento que possa ocorrer, principalmente entre os modos de flexão tipo ν_2 e alguns dos modos translacionais do Lítio. As figuras 2.3 e 2.4 mostram uma separação natural dos espectros em três regiões de frequência: 0 a 200 cm^{-1} , 360 a 660 cm^{-1} e 1000 a 1200 cm^{-1} . Conforme o raciocínio explícito acima, a região de mais altas frequências deve conter os modos de estiramento tipo ν_3 e ν_1 . A região intermediária, os modos de flexão ν_4 e ν_2 , e também alguns modos externos. A região de baixas frequências deve conter apenas modos externos.

Analisando os espectros da figura 2.3, dois picos são observados em todas as configurações A_g , posicionados em $1124,8$ e $1158,5 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Estes picos foram atribuídos a modos internos tipo ν_3 por serem os de maior energia. O pico mais intenso do espectro, observado em $1016,0 \text{ cm}^{-1}$, foi atribuído a vibração totalmente simétrica tipo ν_1 . Na região intermediária de frequência da figura 2.3, os picos isolados em $\omega = 650,3 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega = 627,6 \text{ cm}^{-1}$ foram designados como modos A_g tipo ν_4 , seguindo a sequência de frequências pré-estabelecida. Ainda nesta região, o pico localizado em $\omega = 448,6 \text{ cm}^{-1}$ foi considerado como modo A_g relativo a vibração ν_2 . As frequências mais baixas, foram observados outros dois picos na mesma região, os quais serão tentativamente atribuídos a modos externos uma vez que todos os internos de simetria A_g já foram identificados. Um deles, localizado em $399,9 \text{ cm}^{-1}$ é um pico fraco tanto na polarização yy quanto na polarização zz (veja figura 2.3).

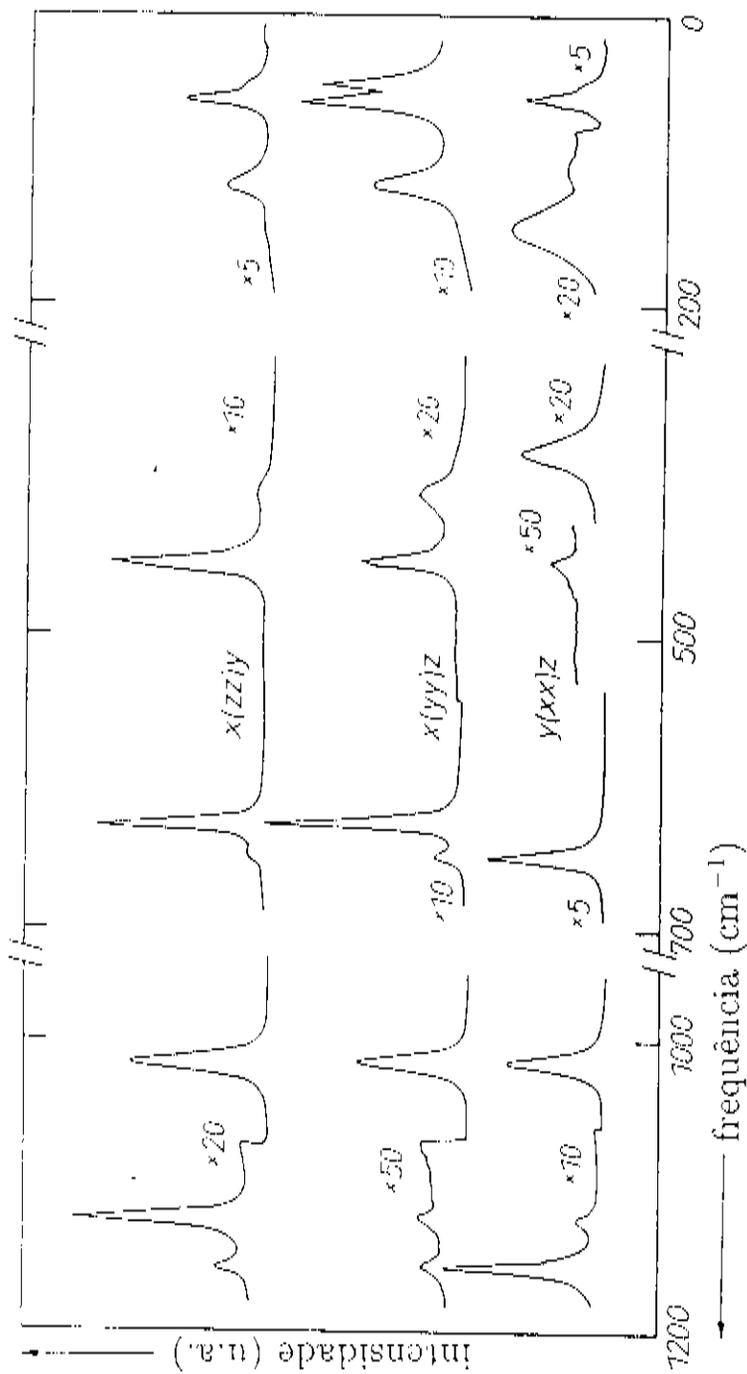


Figura 2.3: Espectros Raman para os modos com simetria A_g do LiCsSO_4 .

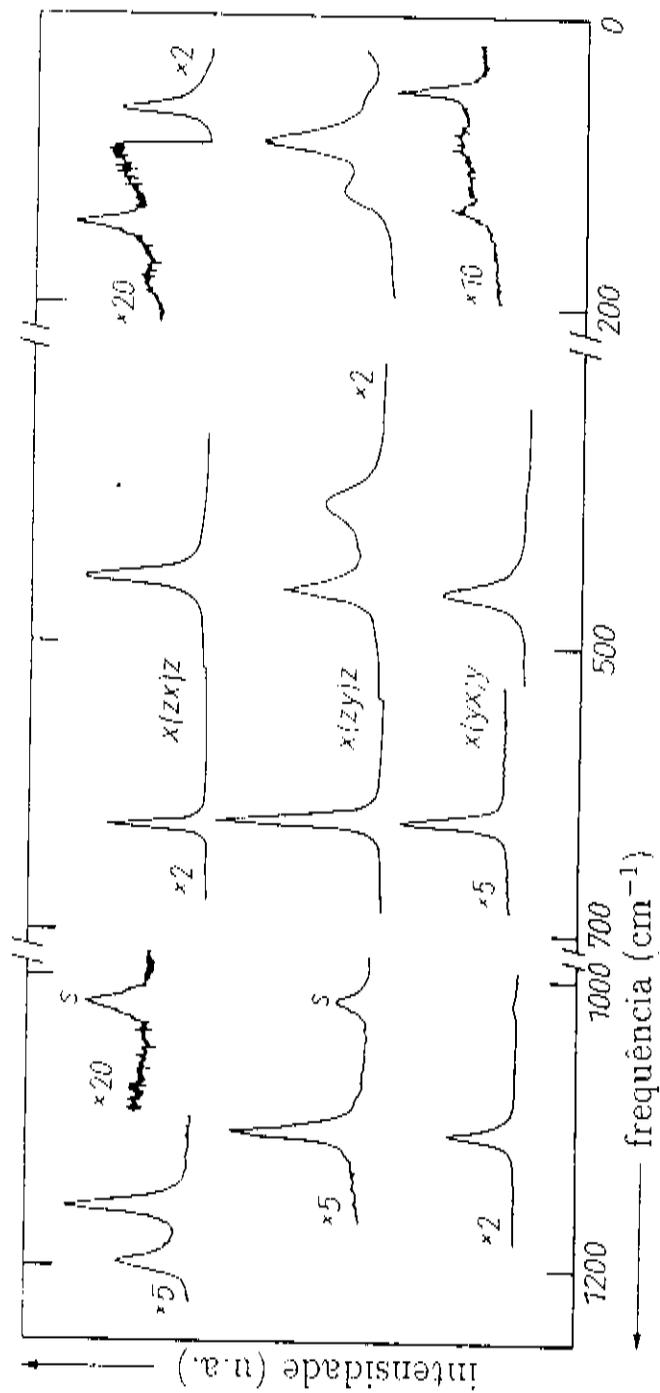


Figura 2.4: Espectros Raman para os modos de simetria B_{1g} , $x(zx)z$; B_{2g} , $x(zy)z$ e B_{3g} , $x(yx)z$.

Sendo uma das bandas menos intensas dos espectros, é possível considerá-la como devido a libração do íon SO_4^{-2} , baseado no argumento de simetria do íon no cristal [25]. O último pico, observado em $369,6 \text{ cm}^{-1}$, na polarização xx está provavelmente relacionado com um modo translacional do Li^+ . Esta designação concorda com a identificação de modos translacionais de Li^+ em outros compostos de Lítio na mesma região de frequência [22] - [24]. A região de baixas frequências da figura 2.3, contém os outros modos externos. Dentre eles, um pico em $141,6 \text{ cm}^{-1}$, o qual embora largo tem uma forma de linha simétrica como ocorre em processos de espalhamento em primeira ordem. Este pico tem características similares ao pico de $369,6 \text{ cm}^{-1}$, como largura de linha e o fato de que ambos aparecem no espectro para polarização xx mas não nas outras, yy e zz . Desta forma este pico deve também estar relacionado com um modo translacional do Li^+ de simetria A_g . Não é possível nesta análise prévia distinguir entre os modos translacionais de Cs^+ e SO_4^{-2} . Porém o número de picos observados nesta região concorda com o previsto através da análise de grupo fator: quatro picos adicionais em $44,0$; $55,7$; $110,9$ e $53,2 \text{ cm}^{-1}$ foram observados nas polarizações yy e zz . Embora apareça também um pico em $54,6 \text{ cm}^{-1}$ na polarização xx , acreditamos que este é resultado de superposição dos picos de $55,7$ e $53,2 \text{ cm}^{-1}$.

A figura 2.4 mostra os espectros para as configurações $x(zx)z$, $x(zy)z$ e $x(yx)y$, correspondentes aos modos de simetrias B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} respectivamente. Argumentos similares aos descritos anteriormente para os modos A_g foram utilizados na análise destes espectros conforme será detalhado a seguir.

Na região de mais altas frequências, os picos em $1198,1$ e $1159,3 \text{ cm}^{-1}$ na configuração $x(zx)z$ foram atribuídos a modos B_{1g} tipo ν_3 ; na configuração $x(zy)z$, o pico em $1108,4 \text{ cm}^{-1}$ foi atribuído ao modo B_{2g} tipo ν_3 e na configuração $x(yx)y$, o pico em $1110,6 \text{ cm}^{-1}$ ao modo B_{3g} também tipo ν_3 . A análise de grupo fator prevê apenas um modo de vibração tipo ν_1 . Em todos os espectros mostrados na figura 2.4, aparece um pico fraco em $\omega = 1016 \text{ cm}^{-1}$. Acreditamos que estes picos são furos do modo A_g cujas intensidades são pelo menos uma ordem de grandeza superior às observadas para as outras simetrias. Estes picos são denotados pela letra "S" na figura 2.4. É surpreendente a não observação do modo $B_{1g}(\nu_1)$ no espectro por duas razões. A primeira delas é o fato deste modo ter sido previsto pela teoria de correlação. A segunda é que este tipo de vibração da molécula livre, ν_1 , usualmente dá origem aos

picos mais intensos no espectro. Nossos cálculos de intensidades relativas para os modos internos deste material (próximo capítulo) ajudará a elucidar este problema.

Na região intermediária de frequências, os picos observados em $623,9\text{ cm}^{-1}$, $620,5\text{ cm}^{-1}$ e $620,8\text{ cm}^{-1}$, um em cada uma das polarizações zx , zy e yx correspondem aos modos $B_{1g}(\nu_4)$, $B_{2g}(\nu_4)$ e $B_{3g}(\nu_4)$ respectivamente. Para concordar com o número de modos previstos pela análise de grupo fator, deveríamos ter observado um pico adicional com frequência próxima aos valores acima, correspondente a outro modo $B_{1g}(\nu_4)$. Neste caso há uma explicação lógica se analisado os resultados dos cálculos efetuados por nós para as intensidades relativas dos modos internos do material, conforme será discutido no capítulo 3. Os picos observados em $453,1\text{ cm}^{-1}$, $461,1\text{ cm}^{-1}$ e $462,4\text{ cm}^{-1}$ (ver espectros da figura 2.4), foram designados por nós como modos de simetria B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} , respectivamente, oriundos da vibração tipo ν_2 da molécula livre. O último pico nesta região do espectro, em $402,6\text{ cm}^{-1}$ para a configuração $x(zy)z$ foi considerado como um modo libracional do íon SO_4^{-2} , por comparação de frequência com aquelas para os modos Λ_g . Na região de baixas frequências, apenas três modos aparecem em cada uma das geometrias de polarização cruzada. Dentre eles é possível supor que os de frequência $140,6\text{ cm}^{-1}$, 181 cm^{-1} e $130,8\text{ cm}^{-1}$ sejam os modos translacionais do Li^+ . Os outros correspondem provavelmente a modos translacionais dos íons de Cs^+ e SO_4^{-2} .

Os resultados para as designações propostas se encontram na tabela 2.3. Nesta tabela cada pico observado é listado indicando a frequência em cm^{-1} , largura de linha em cm^{-1} e intensidade em unidades arbitrárias. Comparando o número de picos listados nesta tabela e o número previsto pela análise de grupo fator, verificamos que todos os modos internos preditos foram identificados por nós, exceto por dois modos de simetria B_{1g} . A concordância entre o número de modos externos observados por nós e o predito por análise de grupo fator é completa para a simetria Λ_g . Por outro lado, para a simetria B_{1g} foram observados 4 dos 7 modos externos previstos, para a simetria B_{2g} foram observados 4 dos 5 previstos e para a simetria B_{3g} foram observados 2 dos 5 previstos em análise de grupo fator. No total observamos mais de 70 % dos modos externos previstos na análise de grupo fator. Acreditamos que isto se deve ao fato dos modos ausentes corresponderem a picos extremamente fracos nas polarizações cruzadas.

É imprescindível uma melhor identificação dos modos internos porque são os candidatos naturais para monitorar transições de fase induzidas por pressão. Para carregar a cela de altas pressões são utilizadas amostras de dimensões micrométricas que representam um pequeno volume de espalhamento. Como a seção de choque de espalhamento Raman é proporcional ao volume, apenas os modos internos, os quais dão origem a picos mais intensos, podem ser observados sob pressão. Portanto, a interpretação do espalhamento Raman do LiCsSO_4 sob pressão exige como pré-requisito o conhecimento completo do espectro a pressão ambiente. Em busca deste conhecimento foi realizado o cálculo de intensidades relativas dos modos internos, o qual está descrito no capítulo 3.

Tabela 2.3: Modos Raman ativos de LiCsSO_4 . Posição do pico, ω (cm^{-1}), largura de linha, Γ (cm^{-1}) e intensidade, I (unid. arbit.); são dados na sequência $\omega(\Gamma;I)$.

| A_g | | | | | | | | | |
|---------------------|--|--|---------------------|--|--|---------------------|--|--|-----------------|
| $y(xx)z$ | | | $x(yy)z$ | | | $x(zz)y$ | | | Tipo |
| | | | 44,0(9,0; 715) | | | 53,2(7,2; 970) | | | |
| 54,6(9,6; 880) | | | 55,7(10,2; 830) | | | | | | |
| | | | 110,9(18,0; 565) | | | 110,7(14,4; 480) | | | |
| 141,6(34,4; 245) | | | | | | | | | Li^t |
| 369,6(20,1; 242) | | | | | | | | | Li^t |
| | | | 399,9(22,8; 120) | | | 400(21,6; 85) | | | SO_4^R |
| | | | 448,1(10,8; 283) | | | 448,6(9,6; 905) | | | ν_2 |
| | | | 627,3(6,0; 1105) | | | 627,9(6,6; 960) | | | ν_4 |
| 650,8(9,0; 1290) | | | 650,4(9,0; 165) | | | 649,6(9,0; 115) | | | ν_4 |
| 1016,0(10,8; 5775) | | | 1016,0(11,1; 6450) | | | 1016,2(11,1; 8000) | | | ν_1 |
| 1124,9(9,6; 130) | | | 1124,3(12,0; 47) | | | 1125,1(8,4; 530) | | | ν_3 |
| 1158,5(8,4; 850) | | | 1158,2(13,2; 43) | | | 1158,7(10,8; 128) | | | ν_3 |
| B_{1g} | | | | | | | | | |
| $x(zx)z$ | | | B_{2g} | | | B_{3g} | | | Tipo |
| | | | ≈ 55 | | | 48,9(7,2; 53) | | | |
| 62,2(9,0; 260) | | | 84,2(19,5; 750) | | | | | | |
| | | | 118,1(22,8; 285) | | | | | | |
| 140,6(9,6; 26) | | | | | | 130,8(12,6; 21) | | | Li^t |
| 181(24; 6) | | | | | | | | | Li^t |
| | | | 402,6(23,4; 169) | | | | | | SO_4^R |
| 453,1(9,6; 700) | | | 461,1(13,2; 275) | | | 462,4(13,2; 475) | | | ν_2 |
| 623,9(5,1; 288) | | | 620,5(6,9; 935) | | | 620,8(7,3; 129) | | | ν_4 |
| | | | | | | | | | ν_4 |
| | | | | | | | | | ν_1 |
| 1159,3(9,0; 144) | | | 1108,4(9,0; 157) | | | 1110,6(7,5; 193) | | | ν_3 |
| 1198,1(12,0; 82) | | | | | | | | | ν_3 |

Capítulo 3

CÁLCULO DAS INTENSIDADES RELATIVAS DOS MODOS INTERNOS

I. Introdução

Espectros Raman do Sulfato de Lítio e Césio foram obtidos para diversas geometrias de espalhamento e interpretadas em base à análise de grupo fator [27]. Esta análise permitiu identificar a maioria dos picos observados experimentalmente. Porém, falta explicação sobre a ausência de alguns modos no espectro ou eficiências diferentes para um mesmo modo observado em geometrias de espalhamento diferentes.

Por exemplo, no caso do LiCsSO_4 , para a simetria B_{1g} a análise de grupo fator prediz o aparecimento de seis picos, correspondentes a modos internos tipo $\nu_1, \nu_2, 2\nu_3$ e $2\nu_4$. Entre estes modos, apenas quatro aparecem no espectro, $\nu_2, 2\nu_3$ e ν_4 [28]. Há uma tendência natural entre experimentais de relacionar um mesmo pico no espectro a dois modos de simetrias diferentes atribuindo uma degenerescência acidental entre eles, para justificar este tipo de ausência. No caso do LiCsSO_4 , este tipo de argumento poderia se aplicar aos modos $B_{1g}(\nu_1)$ no espectro. Similarmente para os modos $B_{1g}(\nu_4)$ e $A_g(\nu_4)$, apesar de ser um argumento que abusa da coincidência e não tem fundamento adicional. Além disso, diversos modos de simetria A_g aparecem como

picos fortes nos espectros de polarização zz e mal são vistos naqueles com polarização xx .

Para obter informação mais completa, foi utilizado um modelo teórico previamente descrito para outros materiais [29][30], a partir do qual é possível calcular as intensidades relativas dos modos internos de um cristal, pertencente ao grupo D_{2h}^{1g} .

O desenvolvimento do modelo teórico para obtenção das intensidades relativas dos modos internos de um cristal é baseado nos dados cristalográficos da estrutura cristalina.

Em geral, a simetria local de um íon poliatômico no interior do cristal é inferior a simetria do íon na estado livre. O efeito é devido ao campo cristalino o qual produz uma deformação do íon, modificando as distâncias entre os átomos e ângulos entre as ligações. Se a deformação é pequena, é possível efetuar uma aproximação de ordem zero. Esta aproximação corresponde a assumir que as vibrações e as variações de polarizabilidades consequentes dos íons dentro do cristal são as mesmas que aquelas do íon livre.

O modelo empregado nestes cálculos consiste numa aproximação de ordem zero cuja hipótese básica é considerar que os tensores Raman dos íons livres podem ser utilizados sem alteração para descrever as vibrações dos íons dentro do campo cristalino. Neste modelo, as intensidades são expressas em termos de um parâmetro cristalográfico, o qual é obtido em geral através de experiências de difração de raios-x.

Nas seções II e III será discutido o modelo de forma genérica e sua aplicação no caso do cálculo das intensidades relativas dos modos internos do cristal de Sulfato de Lítio e Césio (LiCsSO_4), respectivamente. Na seção IV é apresentada uma comparação com resultados experimentais.

II. Modelo Teórico

Seja m o número de modos Raman ativos de uma molécula livre M_s . Em se tratando de um cristal, r vibrações internas Raman ativas são originadas a partir destes m modos das moléculas que compõem a cela primitiva. Na avaliação do número r de vibrações internas, é levado em consideração o número de moléculas presentes

na cela primitiva do cristal. Para estes r modos é possível construir S_1, S_2, \dots, S_r coordenadas de simetria vibracional no grupo fator P' do cristal, as quais podem ser classificadas segundo as $\Gamma^{(p)}$ espécies de simetria de P' . Para cada coordenada de simetria $S_l^{(p)}$ das representações irredutíveis $\Gamma^{(p)}$ em P' corresponde univocamente um tensor Raman $\vec{\alpha}_0(S_l^{(p)})$ das representações irredutíveis $\Gamma^{(p)}$ de P , onde P representa o grupo pontual. Esta correspondência é possível devido ao fato de que $S_l^{(p)}$ e $\vec{\alpha}_0(S_l^{(p)})$ possuem as mesmas propriedades de simetria, sendo $S_l^{(p)}$ em P' e $\vec{\alpha}_0(S_l^{(p)})$ em P .

A transformação de coordenadas frente às operações do grupo pontual do cristal é efetuada através da equação [31]:

$$\varphi_j = \sum_k R_{jk} \varphi_k \quad (3.1)$$

onde R_{jk} são os elementos da matriz de transformação para a operação R do grupo. Fixada uma coordenada φ_j como coordenada geratriz, a correspondente coordenada de simetria $S_l^{(p)}$ adaptada a representação irredutível $\Gamma^{(p)}$, é definida como [31]:

$$S_l^{(p)} = N \sum_R (D_{mn}^{(p)})^* \varphi_j \quad (3.2)$$

onde $D_{mn}^{(p)}$ são os elementos da matriz de representação da operação R correspondente a P , o símbolo $*$ indica complexo conjugado e N é um fator de normalização.

Através de 3.2 são definidos os operadores de projeção $\hat{P}^{(p)}$ no grupo fator P' . A definição de $\hat{P}^{(p)}$ para uma representação irredutível $\Gamma^{(p)}$ é:

$$S_l^{(p)} = \hat{P}^{(p)} \varphi_j \quad (3.3)$$

Os m modos Raman ativos da molécula livre podem ser considerados como a soma de modos não degenerados m_n e modos degenerados m_d . Estes modos dão origem a r_n e r_d modos internos no cristal respectivamente.

No caso de um modo não degenerado, a base na qual agem os operadores de simetria são as m_n coordenadas normais Q_{j1} ($j = 1, 2, \dots, m_n$) da molécula com índice 1 no cristal. Construindo os operadores de projeção podemos achar as coordenadas de simetria, as quais são da forma:

$$S_l^{(p)} = \sum_{k=1}^{N_{M_s}} a_{jlk} Q_{jk}, \quad j = 1, \dots, m_n; \quad l = 1, \dots, r_n \quad (3.4)$$

onde N_{M_s} é o número de moléculas ou íons poliatômicos por célula primitiva.

Sendo P_{M_s} o grupo pontual da molécula M_s , e devido a correspondência entre Q_{jk} (de P_{M_s}) e $\vec{\alpha}(Q_{jk})$ (de P_{M_s}) o tensor Raman ser única, é possível a construção dos tensores Raman do cristal (em aproximação de ordem zero). Admite-se o mesmo tensor para o íon dentro do cristal transformado para o sistema de eixos cristalinos. Haverá um tensor transformado para cada íon que compõe a célula primitiva do cristal. O tensor relativo a uma vibração interna do cristal é obtido da soma dos tensores relativos aos vários íons da cela. Para efetuar a soma é necessário levar em consideração as diferenças de fase que existem entre as vibrações dos diversos íons da cela. Estas diferenças de fase obtém-se das coordenadas de simetria vistas anteriormente.

Algebricamente os tensores Raman no cristal são, para os modos não degenerados:

$$\vec{\alpha}_0(S_l^{(p)}) = \sum_{k=1}^{N_{M_s}} (a_{jlk} T_k^\dagger \vec{\alpha}(Q_{jk}) T_k) \quad (3.5)$$

onde T_k é a matriz dos cossenos diretores para a transformação dos eixos moleculares $(x,y,z)_k$ aos eixos cristalinos $(X,Y,Z)_i$, a_{jlk} os coeficientes das componentes das coordenadas de simetria e $S_l^{(p)}$ a coordenada de simetria adaptada a representação irredutível $\Gamma^{(p)}$.

Se uma vibração do íon livre tem degenerescência "d" ela pode ser representada por um conjunto de d coordenadas normais. A perda de simetria do íon dentro do cristal pode quebrar a degenerescência e o conjunto de d coordenadas normais se separa em subconjuntos correspondentes a vibrações de simetrias diferentes. É necessário haver correspondência entre o número de coordenadas normais da vibração degenerada e de tensores, o que permite atribuir um tensor a cada uma das vibrações provenientes da quebra de degenerescência. Feito isto o procedimento é análogo àquele estabelecido previamente para os modos não degenerados. Em se tratando de vibrações duplamente degeneradas, elas podem ser decompostas, geralmente, em duas vibrações simples com simetrias diferentes. Deste modo é possível tratá-las

como não degeneradas. Para as vibrações triplamente degeneradas devemos fazer uma mudança de coordenadas a fim de quebrar a degenerescência desses modos. Para maior detalhamento na obtenção dos tensores Raman para modos degenerados, será considerado a seguir a separação dos modos normais segundo atividade no infravermelho [29], pois neste caso é possível encontrar uma representação geométrica para a transformação de coordenadas no caso de vibrações triplamente degeneradas [30].

Os m modos Raman ativos de uma molécula livre podem ser descritos como a soma de modos não polares (m_1) e polares (m_2), os quais, no caso, dão origem a $r = r_1 + r_2$ modos no cristal, isto é, r_1 modos de origem não polar e r_2 modos de origem polar.

Para os modos de origem não polar o tratamento é o mesmo que os modos não degenerados. No caso dos modos de origem polar, que no presente caso correspondem aos modos triplamente degenerados, os operadores de simetria de P' utilizam como base para operar, o conjunto $\vec{\xi}_{j1}^i$ de vetores ortogonais, associados com a coordenada normal j da molécula carregando o índice l . Esse conjunto de vetores são as coordenadas normais transformadas a fim de quebrar a degenerescência do modo. Construindo as coordenadas de simetria, temos:

$$S_l^{(p)} = \sum_{k=1}^{N_{M_s}} a_{jlk} \vec{\xi}_{jk}^i, \quad i = 1, \dots, d; \quad j = 1, \dots, m_2; \quad l = 1, \dots, r_2 \quad (3.6)$$

onde d é o grau de degenerescência do modo j na molécula livre.

Uma representação geométrica desta transformação é possível nos casos em que as vibrações triplamente degeneradas são ativas no infravermelho [30]. Para uma vibração ativa no infravermelho, é conveniente representar cada coordenada normal $\vec{\xi}^i$ na direção do momento elétrico. Então o conjunto acima $\vec{\xi}_{j1}^i$ é o conjunto de vetores polares ortonormais associados a j -ésima coordenada normal polar. Na aproximação de ordem zero, os vetores $\vec{\xi}_{jk}^i$ podem ser tomados ortonormais. Neste caso também é possível fazer a correspondência de $\vec{\xi}_{jk}^i$ de P_{M_s} com o tensor Raman $\vec{\alpha}(\vec{\xi}_{jk}^i)$ de P_{M_s} , sendo esta estabelecida univocamente.

Os tensores Raman do cristal para os modos internos de origem polar são dados então por:

$$\vec{\alpha}_0 (S_i^{(p)}) = \sum_{k=1}^{N_{M_s}} (a_{jlk} T_k^\dagger \{ \vec{R}_x \vec{R}_y \vec{R}_z \} \vec{\xi}_{jk}^\dagger T_k) \quad (3.7)$$

onde a_{jlk} são os coeficientes das coordenadas de simetria correspondentes àqueles modos de origem polar expressos como uma função da direção do vetor de polarização mecânica $\vec{\xi}_{jk}^\dagger$. $\{ \vec{R}_x \vec{R}_y \vec{R}_z \}$ são os três tensores Raman de origem polar do grupo pontual P_{M_s} da molécula ou íon livre.

É necessário notar que se o modo j é um modo não degenerado, então dois dos três tensores \vec{R}_i são zero. No caso de um modo duplamente degenerado, um dos \vec{R}_i é nulo e no caso de um modo com degenerescência tripla nenhum dos tensores \vec{R}_i é nulo.

O produto interno $\{ \vec{R}_x \vec{R}_y \vec{R}_z \}_{jk} \vec{\xi}_{jk}^\dagger$ representa o tensor Raman polar efetivo, o qual pode ser entendido da forma:

$$\{ \vec{R}_x \vec{R}_y \vec{R}_z \}_{jk} \vec{\xi}_{jk}^\dagger = \vec{R}_x \vec{\xi}_{jkx}^\dagger + \vec{R}_y \vec{\xi}_{jky}^\dagger + \vec{R}_z \vec{\xi}_{jkz}^\dagger \quad (3.8)$$

A equação obtida para os tensores Raman de origem polar do cristal, equação (3.7) significa então uma combinação linear dos tensores Raman polares efetivos orientados em relação aos eixos cristalinos para cada molécula ou íon poliatômico na célula primitiva. Essa combinação linear de tensores polares do grupo pontual da molécula P_{M_s} pode ser um tensor polar ou um tensor não polar no grupo fator P' do cristal.

A seguir este modelo será aplicado ao cálculo das intensidades relativas dos modos internos do Sulfato de Lítio e Césio, LiCsSO_4 .

III. Aplicação do modelo ao D_{2h}^{16}

III.1. Obtenção das Coordenadas de Simetria

No caso particular do grupo D_{2h}^{16} , todas as representações irredutíveis são não degeneradas e os caracteres são reais resultando na simplificação de (3.2) para [31]:

$$S_i^{(p)} = N \sum_R \chi_i^{(p)}(g) \varphi_j \quad (3.9)$$

onde $\chi_i^{(p)}(g)$ denota o caracter da representação irredutível $\Gamma^{(p)}$ para a operação do grupo do cristal.

Usando como coordenadas as componentes cartesianas x, y, z do deslocamento de um átomo na cela primitiva do cristal, as transformadas x', y', z' foram obtidas através de (3.1) e listadas na Tabela 3.1. Esta tabela contém os produtos $\chi(g)\varphi_j$ para as representações irredutíveis B_{1g}, B_{2g} e B_{3g} , sendo desnecessário realizá-lo para a representação totalmente simétrica A_g uma vez que este produto coincide com x', y', z' já tabelados. As últimas quatro filas da Tabela 3.1 mostram como os átomos de enxofre da cela primitiva do LiCsSO_4 se transformam frente as operações do grupo fator D_{2h}^{16}/τ . Esta transformação permite indexar as coordenadas transformadas para escrever as coordenadas de simetria.

A indexação dos átomos de enxofre é mostrada na Figura 3.1, onde a projeção da cela unitária do LiCsSO_4 no plano XZ está representada. Esta projeção baseia-se nos dados cristalográficos de Kruglik et al [7], reproduzidos na Tabela 3.2 a título de completeza.

A posição dos átomos equivalentes foi encontrada considerando as coordenadas das posições equivalentes da tabela internacional de cristalografia e as seguintes simetrias locais na notação de Wyckoff: $S(4c), O_1(4c), O_3(4c), O_2 \equiv O_4(8d)$ [32].

Tabela 3.1: Caracteres das representações irredutíveis, transformação de coordenadas frente as operações do grupo pontual e dos átomos de enxofre frente as operações do grupo fator D_{2h}^{16} .

| D_{2h}^{16} | E | C_2^y | C_2^x | C_2^z | i | σ_y | σ_x | σ_z |
|---------------|--------|---|---|---|------|---|---|---|
| τ | | $\begin{pmatrix} 0 & \\ 1/2 & \\ 0 & \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & \\ 1/2 & \\ 1/2 & \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & \\ 0 & \\ 1/2 & \end{pmatrix}$ | | $\begin{pmatrix} 0 & \\ 1/2 & \\ 0 & \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & \\ 1/2 & \\ 1/2 & \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1/2 & \\ 0 & \\ 1/2 & \end{pmatrix}$ |
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| B_{1g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B_{3g} | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| x' | x | $-x$ | x | $-x$ | $-x$ | x | $-x$ | x |
| y' | y | y | $-y$ | $-y$ | $-y$ | $-y$ | y | y |
| z' | z | $-z$ | $-z$ | z | $-z$ | z | z | $-z$ |
| χ | x' | x | $-x$ | $-x$ | x | $-x$ | x | x |
| B_{1g} | χ | y' | y | y | y | $-y$ | $-y$ | $-y$ |
| | χ | z' | z | z | $-z$ | $-z$ | z | $-z$ |
| | χ | x' | x | x | x | $-x$ | $-x$ | $-x$ |
| B_{2g} | χ | y' | y | $-y$ | $-y$ | y | y | $-y$ |
| | χ | z' | z | z | $-z$ | $-z$ | z | z |
| | χ | x' | x | x | $-x$ | $-x$ | $-x$ | x |
| B_{3g} | χ | y' | y | $-y$ | $-y$ | y | $-y$ | y |
| | χ | z' | z | z | z | $-z$ | $-z$ | $-z$ |
| | 1⟩ | 1 | 2 | 3 | 4 | 2 | 1 | 4 |
| | 2⟩ | 2 | 1 | 4 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| | 3⟩ | 3 | 4 | 1 | 2 | 4 | 3 | 2 |
| | 4⟩ | 4 | 3 | 2 | 1 | 3 | 4 | 1 |

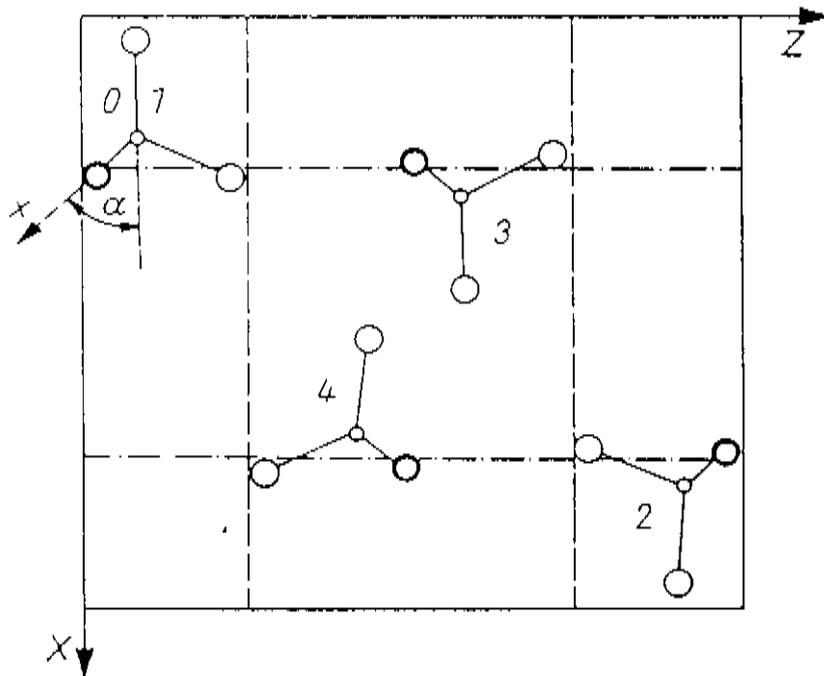


Figura 3.1: Projeção da célula unitária do LiCsSO_4 no plano XZ. Os átomos de Li e Cs foram omitidos a título de clareza.

Tabela 3.2: Posição dos átomos de enxofre e oxigênio na célula unitária do LiCsSO_4 . Os parâmetros de rede são $a = 8,820 \text{ \AA}$, $b = 5,456 \text{ \AA}$ e $c = 9,456 \text{ \AA}$.

| | S | O ₁ | O ₂ | O ₃ | O ₄ |
|------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| X(a) | 0,2040 | 0,0412 | 0,2609 | 0,2632 | 0,2609 |
| Y(b) | 0,2500 | 0,2500 | 0,0325 | 0,2500 | 0,4675 |
| Z(c) | 0,0831 | 0,0840 | 0,0101 | 0,2260 | 0,0101 |

Então, as coordenadas de simetria adaptadas à representação irredutível Λ_g , são obtidas de (3.9) e dados da Tabela 3.2, como:

$$\begin{aligned}
 S_1^{A_g} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(X_1 + Z_1) - (X_2 + Z_2) + (X_3 - Z_3) - (X_4 - Z_4)] \\
 S_2^{A_g} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(X_2 + Z_2) - (X_1 + Z_1) + (X_4 - Z_4) - (X_3 - Z_3)] \\
 S_3^{A_g} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(X_3 + Z_3) - (X_4 + Z_4) + (X_1 - Z_1) - (X_2 - Z_2)] \\
 S_4^{A_g} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(X_4 + Z_4) - (X_3 + Z_3) + (X_2 - Z_2) - (X_1 - Z_1)] \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

Para as demais representações irredutíveis as coordenadas de simetria são encontradas de maneira similar, e os resultados são fornecidos a seguir:

$$\begin{aligned}
 S_1^{B_{1g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(X_1 + Z_1) - (X_2 + Z_2) - (X_3 - Z_3) + (X_4 - Z_4)] \\
 S_2^{B_{1g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(X_2 + Z_2) - (X_1 - Z_1) + (X_3 - Z_3) - (X_4 - Z_4)] \\
 S_3^{B_{1g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(X_3 + Z_3) - (X_4 + Z_4) - (X_1 - Z_1) + (X_2 - Z_2)] \\
 S_4^{B_{1g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(X_4 + Z_4) - (X_3 + Z_3) - (X_2 - Z_2) + (X_1 - Z_1)] \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_1^{B_{2g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4) \\
 S_2^{B_{2g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2 - Y_1 - Y_4 + Y_3) \\
 S_3^{B_{2g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_3 - Y_4 - Y_1 + Y_2) \\
 S_4^{B_{2g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4 - Y_3 - Y_2 + Y_1) \quad (3.12)
 \end{aligned}$$

Tabela 3.3: Coordenadas de simetria para LiCsSO_4 , onde $Q_{j,k}$ e $\phi_{j,k}$ são coordenadas arbitrárias.

| | |
|----------------|---|
| $S_l^{A_g}$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_{j,1} + Q_{j,2} + Q_{j,3} + Q_{j,4})$ |
| $S_l^{B_{1g}}$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_{j,1} + Q_{j,2} - Q_{j,3} - Q_{j,4})$ |
| $S_l^{B_{2g}}$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{j,1} + \phi_{j,2} - \phi_{j,3} - \phi_{j,4})$ |
| $S_l^{B_{3g}}$ | $= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{j,1} + \phi_{j,2} + \phi_{j,3} + \phi_{j,4})$ |

$$\begin{aligned}
 S_1^{B_{3g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1 - Y_2 + Y_3 - Y_4) \\
 S_2^{B_{3g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2 - Y_1 + Y_4 - Y_3) \\
 S_3^{B_{3g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3 - Y_4 + Y_1 - Y_2) \\
 S_4^{B_{3g}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_4 - Y_3 + Y_2 - Y_1)
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Outras escolhas de coordenadas são possíveis, como componentes cartesianas de deslocamento dos átomos de oxigênio ou coordenadas internas da molécula SO_4 (tais como variações nos comprimentos das ligações ou ângulos). Qualquer que seja a escolha efetuada a sistemática de relacionamento entre as coordenadas de simetria adaptadas às diversas representações irredutíveis é definida pela Tabela 3.3, construída a partir dos dados das equações (3.10), (3.11), (3.12) e (3.13).

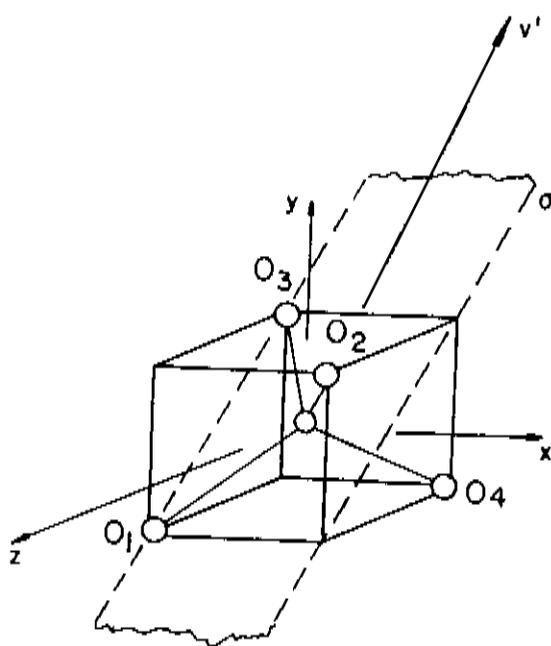


Figura 3.2: Orientação relativa dos eixos pseudo-binários no cristal LiCsSO_4 .

III.2. Matrizes de Transformação

A cela unitária do LiCsSO_4 contém quatro íons SO_4^{-2} , cujo posicionamento está esquematizado na figura 3.1 (ver seção anterior). A simetria local do íon no cristal é C_s , sendo o plano de simetria σ perpendicular ao eixo cristalino OY. Tal plano é paralelo ao plano XZ da Figura 3.1, e localizado a $1/4 b$ acima deste; contém portanto dois dos átomos de oxigênio contíguos ao enxofre designado pelo número 1 nesta figura, os átomos denotados por O_1 e O_3 na tabela 3.2. Para auxiliar a visualização da orientação do íon no cristal, a perspectiva da figura 3.2 deve ser considerada. Nesta figura, a origem dos eixos é o átomo de enxofre e x, y, z indicam os eixos binários do íon livre. No cristal estes eixos serão referidos como pseudo-binários. Definindo o ângulo α , entre o eixo Ov' e o eixo cristalográfico OZ no plano de simetria σ , foi construída a tabela dos cossenos diretores para transformação dos eixos pseudo-binários aos eixos cristalinos (tabela 3.4). É útil chamar a atenção para o fato que o eixo pseudo-binário Ox está contido no plano σ e o ângulo entre este e o eixo cristalino OX é também α .

Para os demais íons da cela unitária as matrizes de transformação são obtidas por consideração de simetria. Considerando-se a notação da figura 3.1 para os vários

Tabela 3.4: Cosenos diretores para a transformação dos eixos pseudo-binários aos eixos cristalinos.

| | OX | OY | OZ |
|----|--------------------------------|---------------|-------------------------|
| Ox | $\cos \alpha$ | 0 | $-\text{sen } \alpha$ |
| Oy | $\text{sen } \alpha/\sqrt{2}$ | $-1/\sqrt{2}$ | $\cos \alpha/\sqrt{2}$ |
| Oz | $-\text{sen } \alpha/\sqrt{2}$ | $-1/\sqrt{2}$ | $-\cos \alpha/\sqrt{2}$ |

íons, obtém-se a matriz $[T_2]$ pela operação σ_x sobre $[T_1]$ e a matriz $[T_4]$ da operação σ_z sobre $[T_1]$. Para simplificação, adotamos a notação:

$$a = \cos \alpha, \quad c = -\text{sen } \alpha, \quad d = \text{sen } \alpha/\sqrt{2}, \quad f = \cos \alpha/\sqrt{2} \quad \text{e} \quad e = -1/\sqrt{2},$$

permitindo escrever as quatro matrizes como segue:

$$[T_1] = \begin{bmatrix} a & 0 & c \\ d & e & f \\ -d & e & -f \end{bmatrix} = -[T_2] \quad (3.14)$$

$$[T_3] = \begin{bmatrix} -a & 0 & c \\ -d & e & f \\ d & e & -f \end{bmatrix} = -[T_4] \quad (3.15)$$

Devido a relação entre matrizes expressa em (3.14) e (3.15), é possível notar que para qualquer matriz de representação do tensor Raman $\vec{\alpha}(\nu_i)$, é observada a igualdade:

$$\begin{aligned} [T_1^\dagger] \vec{\alpha}(\nu_i) [T_1] &= [T_2^\dagger] \vec{\alpha}(\nu_i) [T_2] \\ [T_3^\dagger] \vec{\alpha}(\nu_i) [T_3] &= [T_4^\dagger] \vec{\alpha}(\nu_i) [T_4] \end{aligned} \quad (3.16)$$

O ângulo α é obtido de dados cristalográficos [7], considerando desprezível a deformação do íon dentro do cristal. A distância interatômica média $\langle S - O \rangle$,

vale $\langle S - O \rangle = 1,456 \text{ \AA}$. A projeção, p , desta distância sobre o eixo pseudo-binário Ox , vale: $p = \langle S - O \rangle \cos(\varphi/2)$, onde φ é o ângulo $O_1\widehat{SO}_3$ no plano de simetria σ (Figura 3.2). Este ângulo é obtido da relação geométrica:

$$l \frac{\sqrt{3}}{2} \cos(\varphi/2) = l/2 \quad (3.17)$$

onde l é o lado do cubo representado na Figura 3.2. Uma vez obtido o valor de p , ($p = 0,84084 \text{ \AA}$), o ângulo α usado como parâmetro nas matrizes $[T_i]$ é dado por:

$$\cos \alpha = OX/p \quad (3.18)$$

sendo OX a projeção de um dos k átomos de oxigênio (O_2 ou O_4), simétricos frente ao plano de simetria, sobre o eixo cristalográfico OX . O valor numérico de α , baseado nos dados de Kruglik et al [7] é $\alpha = 53,34^\circ$.

III.3. Tensores Raman

Para um cristal ortorrômbico a designação do eixo principal é arbitrária. Em espectroscopia, o eixo Z é usualmente tomado como o eixo principal e os tensores Raman são tabelados em base a esta designação. Adotando a nomenclatura padrão das Tabelas Internacionais para Cristalografia [32], e as recomendações de Brooker [19] para designação do eixo Y como principal, obtemos os seguintes tensores Raman da molécula livre (grupo T_d):

$$\begin{array}{l} \vec{\alpha}(\nu_1) \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \vec{\alpha}(\nu_{2b}) \sim \sqrt{3} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \vec{R}_y = \vec{\alpha}(\nu_{4b}) \sim \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{l} \vec{\alpha}(\nu_{2a}) \sim \begin{bmatrix} \bar{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \vec{R}_x = \vec{\alpha}(\nu_{4a}) \sim \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \vec{R}_z = \vec{\alpha}(\nu_{4c}) \sim \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{array}$$

Para os modos de vibração derivados da vibração tipo ν_1 da molécula, não há qualquer transformação do tensor Raman, dado a não degenerescência desta vibração.

Os modos provenientes de vibrações moleculares tipo ν_2 , tem os tensores Raman definidos exatamente como acima. Isto se deve ao fato que o plano de simetria σ contém dois eixos ternários, frente aos quais a vibração é duplamente degenerada no íon livre. Esta se decompõe em duas vibrações simples no cristal, uma simétrica frente a σ e outra antissimétrica. O par de coordenadas normais utilizado na obtenção do tensor Raman $\vec{\alpha}(\nu_2)$ sendo arbitrário, pode ser escolhido de tal forma que um membro corresponda a vibração simétrica e outro à antissimétrica frente a σ . Esta escolha não afeta a forma dos tensores.

Por outro lado, para as vibrações derivadas de ν_3 (ou ν_4), triplamente degeneradas, o tensor Raman é definido impondo restrições de simetria às coordenadas normais, frente aos eixos binários do íon livre: cada coordenada sendo simétrica frente a um dos eixos binários e antissimétrica frente aos outros. Porém, para o íon dentro do cristal, a quebra de degenerescência dá origem a três vibrações simples, uma antissimétrica frente ao plano σ e duas simétricas frente a este plano. Desta forma, há necessidade de efetuar uma mudança de coordenadas normais e uma transformação dos tensores Raman em base às novas coordenadas. Uma tal transformação é descrita por Couture com o rigor da generalidade [30]. Aqui, será utilizada uma representação geométrica, válida neste caso particular em que as vibrações triplamente degeneradas são ativas no infra-vermelho e é portanto possível atribuir um vetor na direção do momento elétrico a cada coordenada normal. Neste caso, as coordenadas normais q' , q'' , q''' são representadas por versores nas direções dos eixos binários Ox , Oy , Oz respectivamente e a transformação se reduz a transformação ortogonal de vetores no espaço. A figura 3.3 mostra a relação entre os vetores correspondentes às coordenadas antigas e aqueles para as novas coordenadas $(\vec{\xi}^1, \vec{\xi}^2, \vec{\xi}^3)$.

A figura 3.3 permite obter a tabela de cosenos diretores para uma transformação ortogonal de vetores que representa a mudança de coordenadas desejada, conforme mostrado a seguir:

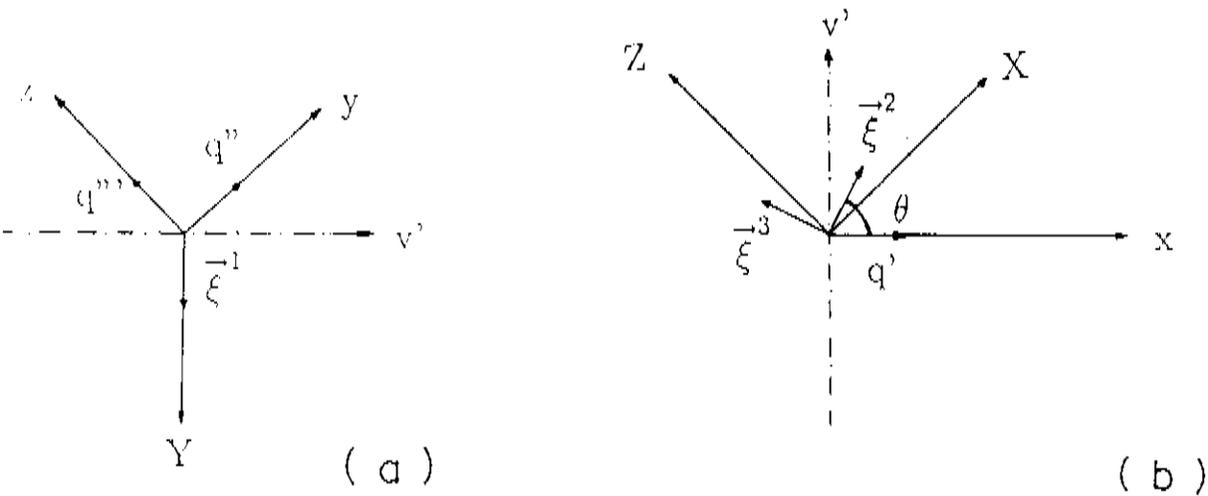


Figura 3.3: a) Projção do plano molecular yz . b) Projção do plano de simetria σ .

$$\begin{bmatrix} q' \\ q'' \\ q''' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \cos \theta & -\text{sen } \theta \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \text{sen } \theta / \sqrt{2} & \cos \theta / \sqrt{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\text{sen } \theta / \sqrt{2} & -\cos \theta / \sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\xi}^1 \\ \bar{\xi}^2 \\ \bar{\xi}^3 \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

Os novos tensores decorrentes da transformação de coordenadas são obtidos substituindo os valores de q' , q'' e q''' dados em (3.19) na expressão do tensor de polarizabilidade, \vec{T} [30]:

$$\vec{T} = \vec{T}_0 + \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q'} \right] q' + \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q''} \right] q'' + \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q'''} \right] q'''$$

Donde decorre:

$$\begin{aligned} \vec{T} = & \vec{T}_0 - \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q''} \right] + \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q'''} \right] \right\} \bar{\xi}^1 + \\ & \left\{ \cos \theta \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q'} \right] + \frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q''} \right] - \frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q'''} \right] \right\} \bar{\xi}^2 + \\ & \left\{ -\text{sen } \theta \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q'} \right] + \frac{\cos \theta}{\sqrt{2}} \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q''} \right] - \frac{\cos \theta}{\sqrt{2}} \left[\frac{\partial \vec{T}}{\partial q'''} \right] \right\} \bar{\xi}^3 \end{aligned} \quad (3.20)$$

Os coeficientes de $\vec{\xi}^1$, $\vec{\xi}^2$, $\vec{\xi}^3$ em (3.20) representam os novos tensores Raman. Tomando os tensores antigos com $\vec{\alpha}(\nu_4)$ expressos anteriormente, obtemos:

$$\begin{aligned}\vec{\alpha}(\vec{\xi}^1) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \vec{\alpha}(\vec{\xi}^2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\text{sen } \theta & \text{sen } \theta \\ -\text{sen } \theta & 0 & \sqrt{2} \cos \theta \\ \text{sen } \theta & \sqrt{2} \cos \theta & 0 \end{pmatrix} \\ \vec{\alpha}(\vec{\xi}^3) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\cos \theta & \cos \theta \\ -\cos \theta & 0 & -\sqrt{2} \text{sen } \theta \\ \cos \theta & -\sqrt{2} \text{sen } \theta & 0 \end{pmatrix} \quad (3.21)\end{aligned}$$

III.4. Cálculos das Intensidades Relativas

Nas sessões anteriores foram definidos todos os parâmetros da eq. (3.5), permitindo efetuar a soma indicada nesta equação. O detalhamento será feito para cada conjunto ν_i , cujos membros estão definidos através da Tabela 2.2.

Modos tipo ν_1 :

Como a matriz do tensor Raman $\vec{\alpha}(\nu_1)$ é a matriz unidade, e $[T_i]$ é unitária ($T_i^\dagger T_i = [1]$), a transformação $T_i^\dagger \vec{\alpha}(\nu_1) T_i$ resulta a própria matriz. Então, a soma dada em (3.5) considerando-se as coordenadas de simetria adaptadas às representações irredutíveis A_g e B_{1g} respectivamente (ver Tabela 3.3), fornece:

$$S_1(A_g) \sim 2\sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

$$S_2(B_{1g}) = 0 \quad (3.23)$$

Modos tipos ν_2 :

A tabela 2.2 mostra a existência de quatro modos Raman ativos tipo ν_2 , dois provenientes de vibrações simétricas frente a σ , A_g e B_{1g} , e os restantes dados a acoplamentos das vibrações antisimétricas, originando modos de simetria B_{2g} e B_{3g} .

Para obter os tensores cristalinos, foram calculados primeiro os produtos:

$T_1^\dagger \vec{\alpha}(\nu_i) T_1$ e $T_3^\dagger \vec{\alpha}(\nu_i) T_3$ e efetuada a soma (3.5) tendo em vista os coeficientes expressos na tabela 3.3:

$$\begin{aligned}
 T_1^\dagger \vec{\alpha}(\nu_{2a}) T_1 &= \begin{pmatrix} a & d & -d \\ 0 & e & e \\ c & f & -f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ d & e & f \\ -d & e & -f \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} c^2 - 2a^2 & 0 & -3ac \\ 0 & 1 & 0 \\ -3ac & 0 & a^2 - 2c^2 \end{pmatrix} \\
 T_3^\dagger \vec{\alpha}(\nu_{2a}) T_3 &= \begin{pmatrix} -a & -d & d \\ 0 & -e & -e \\ c & f & -f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -a & 0 & c \\ -d & -e & f \\ d & -e & -f \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} c^2 - 2c^2 & 0 & 3ac \\ 0 & 1 & 0 \\ 3ac & 0 & a^2 - 2c^2 \end{pmatrix} \\
 S_3(A_g) &\sim 2\sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 - 3a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 - 3c^2 \end{pmatrix} \tag{3.24}
 \end{aligned}$$

$$S_4(B_{1g}) \sim 2\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -3ac \\ 0 & 0 & 0 \\ -3ac & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.25}$$

Para os modos B_{2g} e B_{3g} oriundos da vibração ν_{2b} , o procedimento é similar:

$$\begin{aligned}
T_1^\dagger \vec{\alpha} (\nu_{2b}) T_1 &= \begin{pmatrix} a & d & -d \\ 0 & e & e \\ c & f & -f \end{pmatrix} \sqrt{3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ d & e & f \\ -d & c & -f \end{pmatrix} \\
&= \sqrt{3} \begin{pmatrix} 0 & -2ed & 0 \\ -2cd & 0 & -2ed \\ 0 & -2ed & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_3^\dagger \vec{\alpha} (\nu_{2b}) T_3 &= \begin{pmatrix} -a & -d & d \\ 0 & -e & -e \\ c & f & -f \end{pmatrix} \sqrt{3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -a & 0 & c \\ -d & -e & f \\ d & -e & -f \end{pmatrix} \\
&= \sqrt{3} \begin{pmatrix} 0 & -2ed & 0 \\ -2ed & 0 & 2ef \\ 0 & 2ef & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$S_5(B_{2g}) \sim 2\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3}c & 0 \\ -\sqrt{3}c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.26}$$

$$S_6(B_{3g}) \sim 2\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}a \\ 0 & \sqrt{3}a & 0 \end{pmatrix} \tag{3.27}$$

Modos tipo ν_4 :

Para os modos derivados da vibração tipo ν_4 , os tensores moleculares apropriados são aqueles expressos nas equações (3.21). O acoplamento de vibrações simétricas frente a σ fornece dois modos de simetria A_g e dois de simetria B_{1g} , conforme a Tabela 2.2. As intensidades para estes modos são obtidas à seguir:

$$\begin{aligned}
 T_1^\dagger \vec{\alpha}(\xi^2) T_1 &= \begin{pmatrix} a & d & -d \\ 0 & e & e \\ c & f & -f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} & \frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} & 0 & \text{sen } \theta \\ \frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} & \cos \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ d & e & f \\ -d & 0 & -f \end{pmatrix} \\
 &= \text{sen } \theta \begin{pmatrix} 2ac & 0 & c^2 - a^2 \\ 0 & 0 & 0 \\ c^2 - a^2 & 0 & -2ac \end{pmatrix} + \cos \theta \begin{pmatrix} -c^2 & 0 & ac \\ 0 & 1 & 0 \\ ac & 0 & -a^2 \end{pmatrix} \\
 T_3^\dagger \vec{\alpha}(\xi^2) T_3 &= \begin{pmatrix} -a & -d & d \\ 0 & -e & -e \\ c & f & -f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} & \frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} & 0 & \text{sen } \theta \\ \frac{\text{sen } \theta}{\sqrt{2}} & \cos \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -a & 0 & c \\ -d & -e & f \\ d & -e & -f \end{pmatrix} \\
 &= \text{sen } \theta \begin{pmatrix} 2ac & 0 & a^2 - c^2 \\ 0 & 0 & 0 \\ a^2 - c^2 & 0 & -2ac \end{pmatrix} + \cos \theta \begin{pmatrix} -c^2 & 0 & -ac \\ 0 & 1 & 0 \\ -ac & 0 & -a^2 \end{pmatrix} \\
 S_7(A_g) &\sim 2\sqrt{2} \cos \theta \begin{pmatrix} -c^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -a^2 \end{pmatrix} + \\
 &2\sqrt{2} \text{sen } \theta \begin{pmatrix} 2ac & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2ac \end{pmatrix} \tag{3.28} \\
 S_8(B_{1g}) &\sim 2\sqrt{2} \cos \theta \begin{pmatrix} 0 & 0 & ac \\ 0 & 0 & 0 \\ ac & 0 & 0 \end{pmatrix} + \\
 &2\sqrt{2} \text{sen } \theta \begin{pmatrix} 0 & 0 & c^2 - a^2 \\ 0 & 0 & 0 \\ c^2 - a^2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.29}
 \end{aligned}$$

Para os modos ortogonais a este, é possível evitar o cálculo através da substituição $\text{sen } \theta \rightarrow \cos \theta$ e $\cos \theta \rightarrow -\text{sen } \theta$ no resultado acima (a mesma usada para obter $\vec{\alpha}(\xi^3)$ a partir de $\vec{\alpha}(\xi^2)$).

Finalmente para os modos do cristal advindos de acoplamento de vibrações anti-simétricas frente a σ , escrevemos:

$$\begin{aligned}
 T_1^\dagger \vec{\alpha}(\xi^1) T_1 &= \begin{pmatrix} a & d & -d \\ 0 & c & e \\ c & f & -f \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & c \\ d & e & f \\ -d & e & -f \end{pmatrix} \\
 &= - \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} \\
 T^\dagger \vec{\alpha}(\xi^1) T_3 &= \begin{pmatrix} -a & -d & d \\ 0 & -c & -e \\ c & -f & f \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -a & 0 & c \\ -d & -e & f \\ d & -c & -f \end{pmatrix} \\
 S_9(B_{2g}) &\sim -2\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} \tag{3.30}
 \end{aligned}$$

$$S_{10}(B_{3g}) \sim -2\sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.31}$$

Na obtenção das expressões acima foram utilizadas as seguintes relações:

$$\begin{aligned}
 f &= a/\sqrt{2} & 2e^2 &= 1 & 2ed &= c \\
 d &= -c/\sqrt{2} & 2f^2 &= a^2 & 2ef &= -a \\
 c^2 - 2a^2 &= 1 - 3a^2 & 2d^2 &= c^2 & 2df &= -ac
 \end{aligned}$$

Convém ressaltar que as expressões para modos tipo ν_3 são as mesmas obtidas

acima para modos tipo ν_4 , exceto pelo valor do ângulo arbitrário θ . Não há necessidade de repetir o cálculo ou reescrever as expressões correspondentes.

IV. Comparação com os dados experimentais

IV.1. Intensidades integradas a partir dos dados experimentais

Com o cálculo teórico das intensidades relativas terminado, foi necessário medir as intensidades integradas para permitir uma comparação, a qual, por conseguinte, nos ajudaria na identificação completa do espectro.

Para obter essas intensidades integradas, foi realizado um ajuste dos dados experimentais a uma curva teórica pelo método dos mínimos quadrados. O programa foi baseado em subrotinas em Fortran descritas em [33]. A função teórica utilizada para o ajuste dos dados experimentais do espectro Raman foi uma Lorentziana, como mostra a equação abaixo:

$$I(\omega) = \frac{H(\frac{\Gamma}{2})^2}{(\omega - \mu)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} + B \quad (3.32)$$

onde H é o valor máximo de intensidade da curva, Γ é a largura a meia altura, μ é a frequência do modo e B é o ruído de fundo do espectro. Em nosso caso os parâmetros H , Γ , μ e B eram ajustáveis, sendo modificados pelo programa a fim de minimizar a função chi-quadrado.

As intensidades integradas nada mais são do que as integrais das curvas obtidas no programa com os dados experimentais. Para o cálculo das intensidades integradas foi descartado o parâmetro B por entendermos que a integral deste não entraria na intensidade real do pico. Sendo a Lorentziana uma função simples, foi utilizada sua integral analítica no programa. No caso de haver tentativa de calculá-la numericamente surgiriam alguns problemas com picos vizinhos próximos, onde a intensidade de um estaria afetada pela intensidade de outro. Utilizando-se a integral analítica é possível calcular a intensidade de cada um deles como se estivessem isolados. O intervalo de integração nunca foi inferior a 100 cm^{-1} para cada pico. Intervalos maiores

foram testados e não apresentavam modificações perceptíveis no resultado final.

IV.2. Discussões

As comparações com os dados experimentais obtidos no capítulo anterior são mostradas nas tabelas 3.5 e 3.6 a seguir.

Modos tipo ν_2 :

A tabela 2.2 de correlações prediz seis modos tipo ν_2 , porém apenas cinco foram observados experimentalmente. Para modos A_g , a observação experimental revela um pico intenso para polarização (zz), um médio em (yy) e intensidade desprezível para (xx). Os valores numéricos das intensidades relativas, I, listadas na última coluna da tabela 3.5, concordam bem com os valores calculados através do modelo teórico, C. Esta comparação permite entender melhor a ausência de um pico no espectro Raman predito em 448 cm^{-1} correspondente um modo $A_g(\nu_2)$ na geometria $y(xx)z$. Para os modos B_{1g} e B_{3g} a concordância observada é excelente. Para o modo B_{2g} o valor experimental é menor, porém dentro do que se poderia esperar da comparação com valores obtidos de um modelo aproximado. Convém ressaltar que pequenas variações ao redor do ângulo α medido por técnicas de difração de raios x, não melhora a comparação dos valores C e I para os modos ν_2 .

Modos tipo ν_4 :

No cálculo de C, para estes modos o ângulo θ foi tomado igual ao ângulo α , o que corresponde a situação física de orientação das coordenadas normais de vibração paralelas aos eixos cristalinos. A princípio, não há justificativa teórica para esta situação, porém uma vez que a concordância entre experiência e teoria provou ser adequada e outros valores arbitrários de θ não introduziram melhoria, adotamos $\theta = \alpha$ em todos os cálculos. Com efeito, a comparação entre os valores do modelo teórico e experimentais para estes modos mostra uma boa concordância sobretudo para os modos A_g . Neste caso também, o modelo auxilia a interpretação dos resultados experimentais. A análise de grupo fator prediz dois modos $B_{1g}(\nu_4)$ dos quais apenas um foi observado

Tabela 3.5: Intensidades calculadas usando os tensores obtidos, C, e as intensidades obtidas experimentalmente, I, para os modos de vibração tipo ν_2 e ν_4 .

| modo | | Intens. cal. | C | I |
|----------|----|--|------|------|
| ν_2 | | | | |
| | xx | $[1 - 3(\cos^2 \alpha)]^2$ | 0.07 | 0 |
| A_g | yy | 1 | 14.4 | 7.0 |
| (448) | zz | $[1 - 3(\sin^2 \alpha)]^2$ | 12.5 | 22.8 |
| B_{1g} | zx | $(3\sin \alpha \cos \alpha)^2$ | 29.8 | 32.7 |
| (453.1) | | | | |
| B_{2g} | zy | $(\sqrt{3} \cos \alpha)^2$ | 15.4 | 8.7 |
| (461.1) | | | | |
| B_{3g} | yx | $(\sqrt{3} \sin \alpha)^2$ | 27.8 | 28.7 |
| ν_4 | | | | |
| | xx | $(-\sin 2\alpha \cos \theta + \sin^2 \alpha \sin \theta)^2$ | 0.06 | 0 |
| A_g | yy | $(-\sin \theta)^2$ | 13.7 | 18.8 |
| (627) | zz | $(\sin 2\alpha \cos \theta + \cos^2 \alpha \sin \theta)^2$ | 15.7 | 15.7 |
| | xx | $(-\sin^2 \alpha \cos \theta - \sin 2\alpha \sin \theta)^2$ | 28.3 | 30.9 |
| A_g | yy | $(\cos \theta)^2$ | 7.6 | 2.6 |
| (650) | zz | $(-\cos^2 \alpha \cos \theta + \sin 2\alpha \sin \theta)^2$ | 6.6 | 2.5 |
| B_{1g} | zx | $(-\cos 2\alpha \cos \theta + \sin \theta \sin 2\alpha/2)^2$ | 6.6 | 7.1 |
| (623.9) | | | | |
| B_{1g} | zx | $(-\cos \theta \sin 2\alpha/2 - \cos 2\alpha \sin \theta)^2$ | 0.06 | 0 |
| B_{2g} | zy | $\sin^2 \alpha$ | 13.7 | 18.0 |
| (620.5) | | | | |
| B_{3g} | yx | $\cos^2 \alpha$ | 7.6 | 4.4 |
| (620.8) | | | | |

Tabela 3.6: Intensidades calculadas usando os tensores obtidos, C, e intensidades obtidas experimentalmente, I, para os modos tipo ν_1 e ν_3 .

| modo | | Intens. cal. | C | I |
|----------|----|--|------|------|
| ν_1 | | | | |
| | xx | 1 | 33.3 | 28.1 |
| A_g | yy | 1 | 33.3 | 32.7 |
| (1016) | zz | 1 | 33.3 | 39.2 |
| B_{1g} | zx | 0 | 0 | 0 |
| ν_3 | | | | |
| | xx | $(-\sin 2\alpha \cos \theta + \sin^2 \alpha \sin \theta)^2$ | 0.06 | 4.2 |
| A_g | yy | $(-\sin \theta)^2$ | 13.7 | 0.8 |
| (1125) | zz | $(\sin 2\alpha \cos \theta + \cos^2 \alpha \sin \theta)^2$ | 15.7 | 18.5 |
| | xx | $(-\sin^2 \alpha \cos \theta - \sin 2\alpha \sin \theta)^2$ | 28.3 | 31.3 |
| A_g | yy | $(\cos \theta)^2$ | 7.6 | 1.2 |
| (1158) | zz | $(-\cos^2 \alpha \cos \theta + \sin 2\alpha \sin \theta)^2$ | 6.6 | 5.0 |
| B_{1g} | zx | $(-\cos 2\alpha \cos \theta + \sin \theta \sin 2\alpha/2)^2$ | 6.6 | 11.9 |
| (1159.3) | | | | |
| B_{1g} | zx | $(-\cos \theta \sin 2\alpha/2 - \cos 2\alpha \sin \theta)^2$ | 0.06 | 8.4 |
| (1198.1) | | | | |
| B_{2g} | zy | $\sin^2 \alpha$ | 13.7 | 5.5 |
| (1108.4) | | | | |
| B_{3g} | yx | $\cos^2 \alpha$ | 7.6 | 13.3 |
| (1110.6) | | | | |

por nós experimentalmente. O presente modelo prediz uma intensidade desprezível para um dos modos B_{1g} , conforme pode ser verificado na tabela 3.5, justificando a falta de um pico no espectro $x(zx)z$, ao redor da frequência onde era esperado ($\approx 650 \text{ cm}^{-1}$). Este modelo justifica também o não aparecimento do modo A_g ($\approx 627 \text{ cm}^{-1}$) na configuração $y(xx)z$ [28].

Modos tipo ν_1 :

O modo A_g , com frequência de 1016 cm^{-1} aparece nos espectros de polarização xx , yy e zz como picos com intensidades quase iguais de pleno acordo com o modelo desenvolvido aqui, como mostra a Tabela 3.6. Como este modo corresponde ao pico mais intenso do espectro Raman do cristal (em média um fator 100 vezes mais intenso que os outros), era de se esperar que aparecessem nos espectros de polarização cruzada como resultado de ligeiros desvios da configuração experimental em relação aos eixos cristalinos. De fato, foram observados picos fracos em todas as polarizações cruzadas na frequência exata dos modos A_g , 1016 cm^{-1} . Porém, na geometria $x(zx)z$, onde um pico adicional era previsto por análise de grupo fator, com simetria B_{1g} , este pico não foi observado [28]. Este fato porém, é completamente justificado com o modelo atual que indica intensidade nula para o modo $B_{1g}(\nu_1)$.

Modos tipo ν_3 :

A comparação entre valores calculados e resultados experimentais neste caso mostra uma concordância menor, como pode ser visto na Tabela 3.6. Foi verificado que alterar o valor do ângulo θ não modifica esta situação favoravelmente. A concordância é pior para os modos B_{1g} de 1198 cm^{-1} e para o modo A_g de 1125 cm^{-1} na polarização xx . A única explicação razoável para esta discordância é que, embora a deformação do íon SO_4^{-2} pelo campo cristalino seja pequena, é suficiente para alterar o tensor de polarizabilidade em relação ao íon livre, para estes particulares modos de vibração.

Capítulo 4

ESPALHAMENTO RAMAN A ALTAS PRESSÕES

I. Introdução

A expectativa de um estudo detalhado do espalhamento Raman a altas pressões é poder produzir e observar transições de fase. Este tópico é interessante sob o ponto de vista de aplicações porque as propriedades físicas dos materiais mudam durante a transição. Um exemplo típico é o Li_2SO_4 como foi dito no capítulo 1. Sob o aspecto de física básica, informação adicional sobre os mecanismos das transições permite o confronto com resultados de modelos teóricos acrescentando conhecimento maior à área.

Um cristal pode ser descrito por um modelo simples, onde os cátions são cercados por ânions. Esses conjuntos, geralmente, possuem uma forma bastante regular, com os ânions correspondendo aos cantos de algum poliedro simples, com o cátion no centro deste poliedro. Esta representação através de poliedros simplifica a descrição de estruturas cristalinas muito complexas, apesar de ser necessário, em alguns casos, a utilização de mais de um tipo de poliedro para descrevê-las. Esses poliedros não são apenas auxílios para a visualização de estruturas mais complexas. Cada tipo de poliedro tem seu próprio conjunto de propriedades, as quais somadas ajudam na descrição do cristal como um todo. As propriedades de um cristal dependem do tipo

de poliedros constituintes e suas ligações químicas. A aproximação da descrição por poliedros tem sido particularmente efetiva no estudo do comportamento de cristais sob compressão. Cada tipo de poliedro tem seu próprio valor de compressibilidade, e as relações entre as ligações e a compressibilidade e o cristal são comparativamente imediatas. Três são as principais mudanças estruturais as quais ocorrem quando os cristais são submetidos a altas pressões, dentro dessa descrição [34]:

- o encurtamento das ligações químicas, o qual reduz a distância média entre os pares de átomos,
- a mudança no ângulo entre as ligações adjacentes sem alterar significativamente o comprimento das ligações. Este mecanismo domina a compressão em cristais nos quais os átomos não estão densamente empacotados,
- uma compressão intermolecular, a qual é característica de sólidos que são constituídos de moléculas discretas unidas por ligações fracas.

Estudos passados mostraram que transições por rotação de poliedros eram comuns em altas pressões [15]. Estas transições de fase por rotação de poliedros, mais conhecida na literatura como PTT (polihedral tilt transition), são um subgrupo de transições de fase sólido-sólido induzidas por pequenos desvios (pure displacive). Esta denominação tem sido usada para transições em geral reversíveis em que ligações primárias permanecem inalteradas, embora possa ocorrer quebra de ligações secundárias, as quais ocorrem em muitos compostos iônicos. Hazen e Finger foram os primeiros a descrever, através de um estudo fenomenológico, as principais características deste tipo de transição [15].

O arranjo estrutural do LiCsSO_4 é derivado do SiO_2 (Tridymite), onde os tetraedros alternados são ligados pelos vértices na forma de um anel, num total de seis tetraedros. A diferença é que enquanto no SiO_2 as unidades são arranjadas com os ápices alternados, o arranjo no LiCsSO_4 alterna três poliedros com ápices num sentido e três com ápices em sentido oposto, na direção do eixo pseudo-hexagonal. Na figura 4.1 mostramos a estrutura do LiCsSO_4 [7], com o eixo pseudo-hexagonal perpendicular ao plano da figura. Isto implica na existência de um maior grau de liberdade para o movimento rotacional dos poliedros em torno do eixo pseudo-hexagonal do

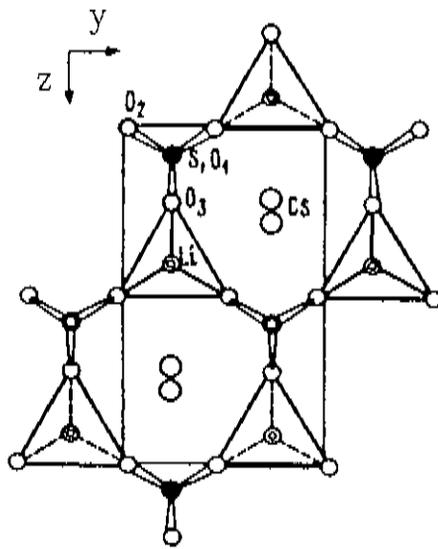


Figura 4.1: Estrutura do LiCsSO_4 a temperatura de 293 K. [9]

que em outras direções. Quando ocorre a transição de fase ocasionada pela variação de temperatura, há uma pequena rotação desses tetraedros. A estrutura então resultante, mostrada na figura 4.2, é monoclínica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^5 . Estas estruturas são semelhantes às estruturas apresentadas pelo NH_4LiSO_4 [12], RbLiSO_4 [13] e RbAlSiO_4 [14] estudadas anteriormente.

II. Descrição Experimental

O aparelho utilizado para submeter as amostras a altas pressões foi uma cela de altas pressões com extremos de diamante, conhecida na literatura como DAC (Diamond Anvil Cell). Esta cela é altamente conveniente para o estudo de espalhamento de luz em altas pressões, pois possui duas janelas ópticas, os extremos de diamante através das quais a amostra pode ser observada entre polarizadores cruzados. Este procedimento permitiria a observação de formação de geminação durante alguma transição de fase induzida por pressão, auxiliando a classificação desta transição.

A cela com extremos de diamante para altas pressões, figura 4.3, pesa cerca de dois quilos. Apesar de seu pequeno porte permite atingir pressões da ordem de 20 GPa

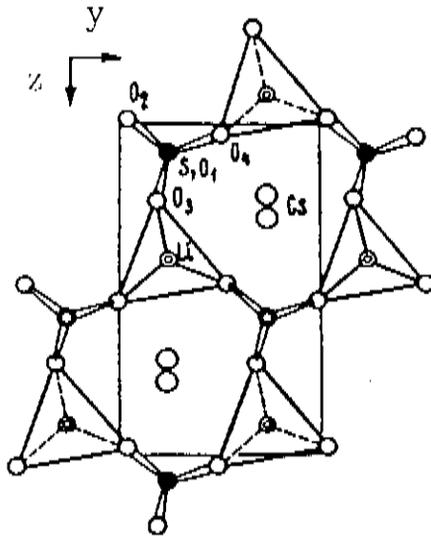


Figura 4.2: Estrutura do LiCsSO_4 a temperatura de 163 K. [9]

ou mais, dependendo das condições experimentais. Seu princípio de funcionamento é similar ao de um quebra nozes. A força é gerada por torção do parafuso no extremo da base da máquina. Esta é transmitida através de uma alavanca a um pistão móvel no outro extremo. Incrustado no pistão está o suporte do diamante inferior, uma peça montada no sistema com possibilidade de ajuste translacional. O diamante superior é fixo numa peça similar que possui ajuste angular. Estes ajustes permitem alinhar os diamantes paralelamente antes da utilização da máquina.

Para que não corramos o risco de aplicarmos uma pressão não uniforme dentro da cela, o que poderia acarretar até mesmo a quebra das janelas de diamante, é necessário que as janelas sejam alinhadas paralelamente a menos de uma franja de interferência, utilizando-se luz visível. Isto se consegue através de um processo iterativo de ajuste translacional e angular dos extremos de diamante sob microscópio. Após este ajuste visual, é feito um teste com AgI em pó. Este material possui transição de fase por volta de 0,6 GPa e esta provoca uma mudança de cor, tornando-o opaco. O AgI é colocado diretamente entre os diamantes e então pressionado até sua transição. Se o alinhamento dos diamantes estiver satisfatório, ao submetermos este material a pressão acima de sua transição de fase, este produzirá uma circunferência de cor

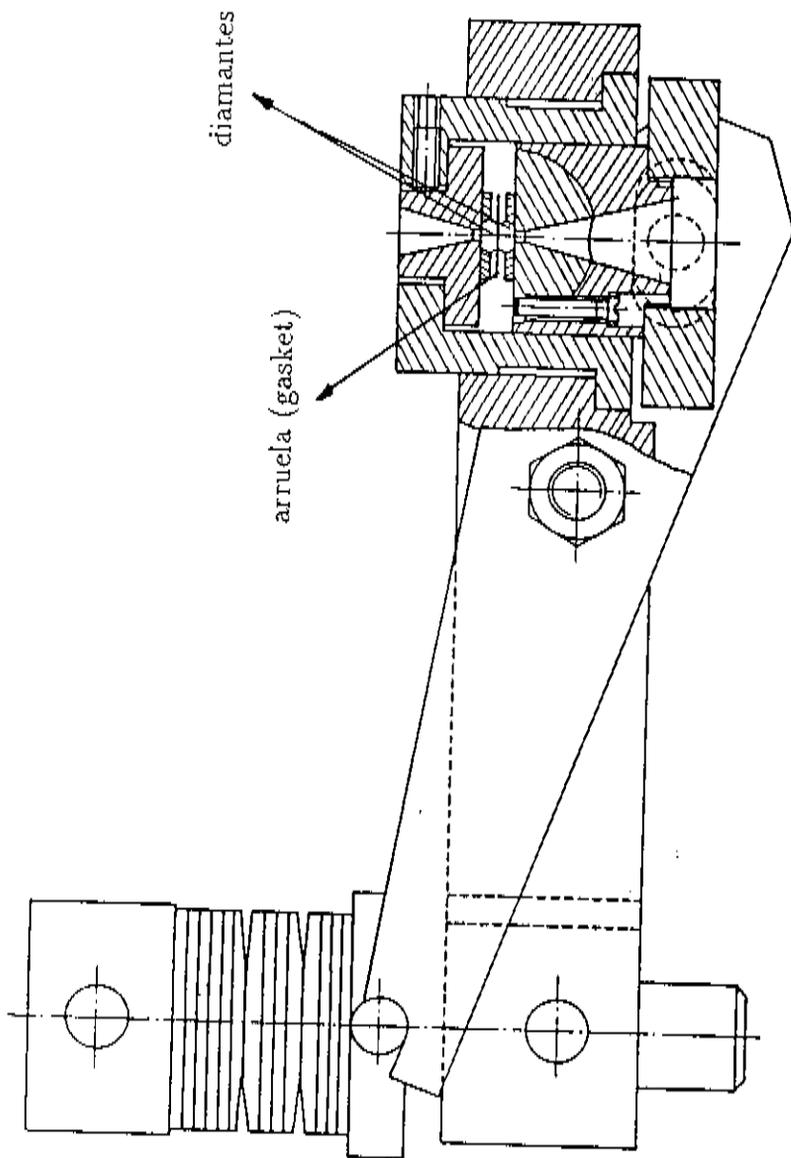


Figura 4.3: Cella de altas pressões com extremos de diamante (Diamond Anvil Cell)

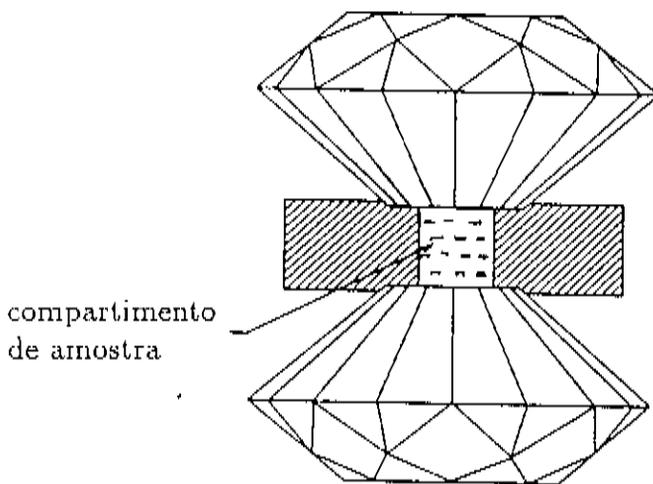


Figura 4.4: Corte lateral do compartimento de amostra na cela de altas pressões [35].

diferente. Quanto mais perfeita for esta circunferência, mais perfeito estará o alinhamento das janelas de diamantes.

As janelas ópticas de diamante não devem possuir um alto nível de luminescência, a fim de não cobrir o sinal Raman proveniente da amostra no interior da cela. Adams et al [36] indicam que somente um tipo específico de diamante deve ter luminescência baixa o suficiente para ser usado em espectroscopia Raman. Hirsch e Holzapfel [37] descrevem um método quantitativo para a escolha dos diamantes. Este método se caracteriza por comparar a banda Raman de segunda ordem do diamante, em aproximadamente 2500 cm^{-1} , com o nível de sinal de luminescência. É considerado adequado para medições Raman, aquele cuja razão da intensidade Raman de segunda ordem pela luminescência for igual ou maior que dois.

A figura 4.4 mostra um corte lateral do compartimento da amostra da cela de altas pressões.

O compartimento de amostra da cela de altas pressões é simplesmente um pe-

queno orifício em uma arruela (gasket) de metal e colocada entre as faces dos dois diamantes. Os metais utilizados são inconel, inox ou mesmo Cu-Be. Neste pequeno orifício, inicialmente com 200 μm de diâmetro e aproximadamente 150 μm de espessura, colocamos a amostra a ser submetida a altas pressões, um pequeno pedaço de rubi, como calibrador de pressão e o líquido responsável pela transmissão da pressão. Normalmente utilizamos uma mistura de 4:1 de metanol e etanol como líquido transmissor de pressão hidrostática. Esta mistura mantém condições hidrostáticas até aproximadamente 10 GPa [38]. Fluidos alternativos possibilitam o uso da cela a baixas temperaturas [39][40]. A determinação do valor de pressão no interior do compartimento de amostra, é feita através do deslocamento ($7,535 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) das linhas de fluorescência em 14432 e 14404 cm^{-1} do cristal de rubi [38][41].

A cela a extremos de diamantes foi colocada em funcionamento para desenvolver este programa em particular. A montagem experimental para as medidas de espectro Raman a altas pressões possui poucas diferenças em relação àquela utilizada anteriormente para a obtenção de espectros Raman a pressão ambiente, como pode ser visto na figura 4.5.

O sistema é ligado a um computador para a aquisição de dados, ao invés do registrador gráfico, o contador de fótons agora utilizado é um Photon Counter Stanford Research Systems modelo SR 400. A utilização da cela de altas pressões exige uma configuração de retro espalhamento. O espelho e_4 é responsável em dirigir o feixe laser focalizado pela lente l_1 para dentro da cela e evitar que qualquer reflexão seja coletada pela lente l_2 e enviada ao espectrômetro. Este espelho e_4 tem dimensões reduzidas para que a maior parte da luz espalhada seja coletada pela lente l_2 .

Para auxiliar na focalização, foi introduzida uma luneta para coletar a luz transmitida através das janelas ópticas da DAC e projetá-la em um anteparo. Este sistema permitiu enxergar por completo a amostra dentro da cela. Isto só foi possível devido a cela possuir duas janelas ópticas. Com esse sistema foi possível inclusive saber em que parte da amostra estávamos incidindo o laser. O sistema facilita enormemente mudar a incidência do laser da amostra para o rubi a fim de medir o sinal de fluorescência, o qual fornece o valor da pressão "in loco".

Para as medidas em altas pressões, as amostras foram cortadas na direção [100] e polidas com pastas impregnadas com diamante até a espessura de aproximadamente

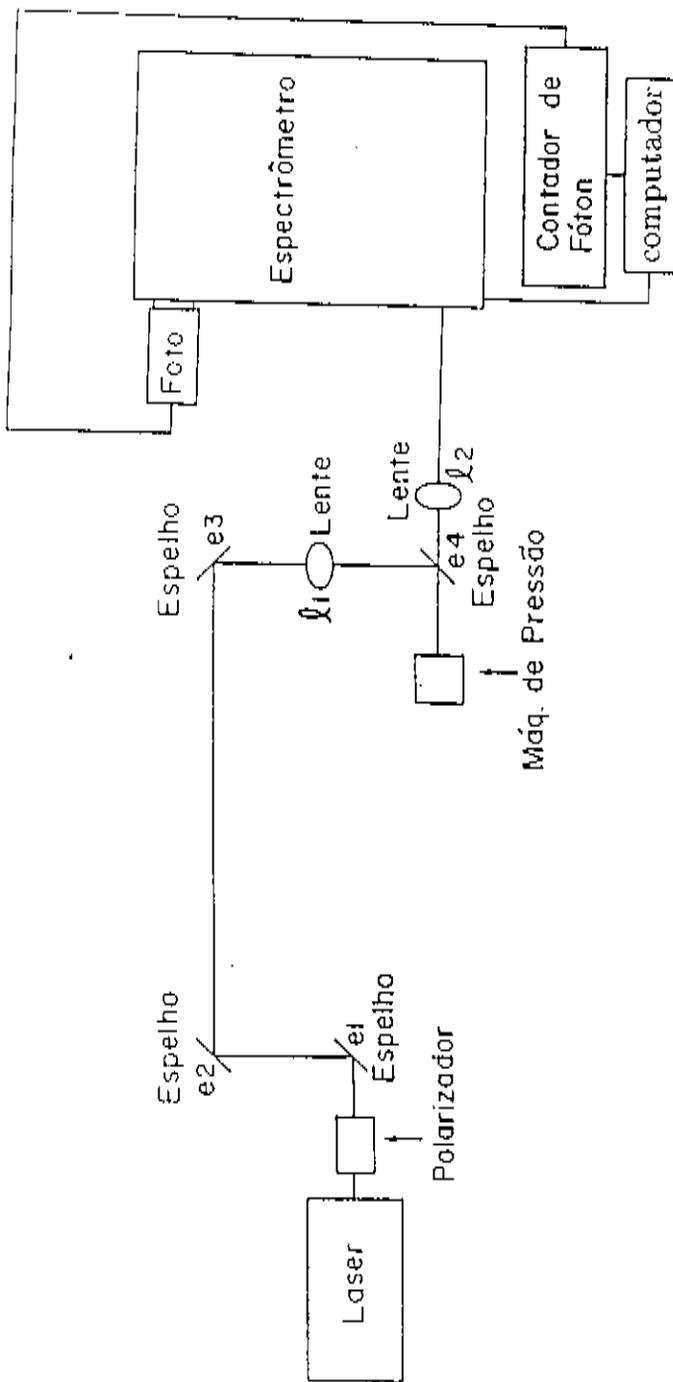


Figura 4.5: Montagem experimental para medidas de espalhamento Raman a altas pressões

100 μm a fim de evitar o contato desta diretamente com os diamantes das janelas ópticas, provocando pressões inhomogêneas, haja visto que a profundidade inicial do compartimento de amostra é de aproximadamente 150 μm . Todo o carregamento do compartimento de amostra na cela de altas pressões é feito com o auxílio de microscópio.

A potência do laser foi mantida abaixo de 30 mW, como medida de segurança, a fim de evitar o escurecimento apresentado pela amostra quando utilizada uma potência mais alta. Esta deteriorização foi observada apenas quando o cristal estava imerso no fluido transmissor de pressão usado por nós, a mistura de 4:1 de metanol:etanol.

III. Resultados e discussões

Foram estudados os espectros Raman do Sulfato de Lítio e Césio sob pressão hidrostática na região de 0 a 7,0 GPa a temperatura ambiente.

As amostras foram cortadas no plano (100). A geometria de retro-espalhamento, foi imposta pela construção da cela de altas pressões, com duas janelas ópticas opostas. Esta geometria associada a orientação (100) impôs outras limitações também nas simetrias dos modos Raman ativos. Foi possível somente a observação dos modos A_g e B_{2g} , isto é, geometrias do tipo $x(ab)x$, onde a e b são quaisquer combinação entre y e z para ambos. A análise de grupo fator feita em capítulo anterior, prediz para estas duas simetrias as seguintes vibrações internas, ν_i , do íon SO_4^{-2} :

$$A_g - \nu_1, A_g - \nu_2, 2A_g - \nu_3, 2A_g - \nu_4, \\ B_{2g} - \nu_2, B_{2g} - \nu_3 \text{ e } B_{2g} - \nu_4$$

Nos espectros Raman das amostras dentro da cela de pressão conseguimos observar os modos $A_g - \nu_1$ (1016,0), $A_g - \nu_2$ (448,3), $A_g - \nu_4$ (627,6) e $B_{2g} - \nu_4$ (620,5). Os números colocados entre parênteses correspondem às frequências em cm^{-1} observadas nos espectros a pressão e temperatura ambientes, como mostrado na tabela 2.3. Não foi possível observar os outros modos internos listados acima devido à baixa potência de laser incidente e ao fato das intensidades relativas serem muito baixas conforme calculado no capítulo anterior e observado nos espectros mostrados

no capítulo 2. Foi possível também acompanhar o comportamento de dois modos externos na região de 400 cm^{-1} . Estes modos serão chamados de $A_g - R$ e $B_{2g} - R$, de acordo com convenções estabelecidas anteriormente, apesar destes modos externos serem uma superposição dos movimentos rotacional e translacional dos íons na rede. A pressão ambiente os dois modos $A_g - R$ e $B_{2g} - R$ são acidentalmente degenerados ($\omega \approx 402\text{ cm}^{-1}$) no espectro não polarizado. Devido a diferenças em seus coeficientes de pressão, a degenerescência acidental destes modos é quebrada.

A figura 4.6 mostra os espectros típicos obtidos em quatro valores de pressão para a região de 350 a 700 cm^{-1} . Nesta figura, na curva $P = 0$, R indica os modos degenerados $A_g - R$ e $B_{2g} - R$. O pico seguinte indicado por $A_g - \nu_2$ é acompanhado de um ombro no lado de mais altas frequências. Este ombro corresponde ao pico $B_{2g} - \nu_2$ de $461,1\text{ cm}^{-1}$. Este último não foi observado a mais altas pressões e por isso foi omitida sua designação na figura. Podemos notar através da figura que na pressão de $3,7\text{ GPa}$, ainda constam no espectro os picos referentes a $A_g - R$, $B_{2g} - R$ e $A_g - \nu_2$ na região entre 400 e 500 cm^{-1} e os referentes a $B_{2g} - \nu_4$ e $A_g - \nu_4$ na região entre 600 e 700 cm^{-1} . Quando a pressão é elevada para $3,8\text{ GPa}$ observamos apenas um pico em cada uma das regiões supra-citadas com frequência intermediária àquela dos dois picos existentes anteriormente. A figura 4.6 mostra que picos atribuídos aos modos $A_g - R$ e $B_{2g} - R$ dão lugar a um único pico em $\omega = 440,4\text{ cm}^{-1}$ e $P_c = 3,8\text{ GPa}$. Do mesmo modo, na região de 600 cm^{-1} , os picos correspondentes aos modos ν_4 desaparecem e um novo pico surge em $\omega = 635,1\text{ cm}^{-1}$ e $P_c = 3,8\text{ GPa}$. O espectro mantém este aspecto a pressões mais elevadas, como podemos notar para o valor de pressão de $6,5\text{ GPa}$ mostrado na figura 4.6. A linha de plasma em 520 cm^{-1} foi omitida da figura 4.6 para efeito de clareza.

Para a região de frequências de 850 a 1250 cm^{-1} , observamos o comportamento do modo $A_g - \nu_1$ quando é variada a pressão sobre a amostra. Não foi observada nenhuma modificação do ponto de vista da morfologia do pico, quando passamos de valores de pressão de $3,7\text{ GPa}$ para valores de pressão em $3,8\text{ GPa}$. O que ocorre é um sutil deslocamento da frequência deste pico para frequências mais baixas, como pode ser verificado através da figura 4.7. Nesta figura as pequenas setas entre os espectros tomados em $P=3,7\text{ GPa}$ e $P=3,8\text{ GPa}$ indicam as posições em frequência do modo $A_g - \nu_1$ do LiCsSO_4 . Elas ilustram bem o deslocamento para baixas frequências

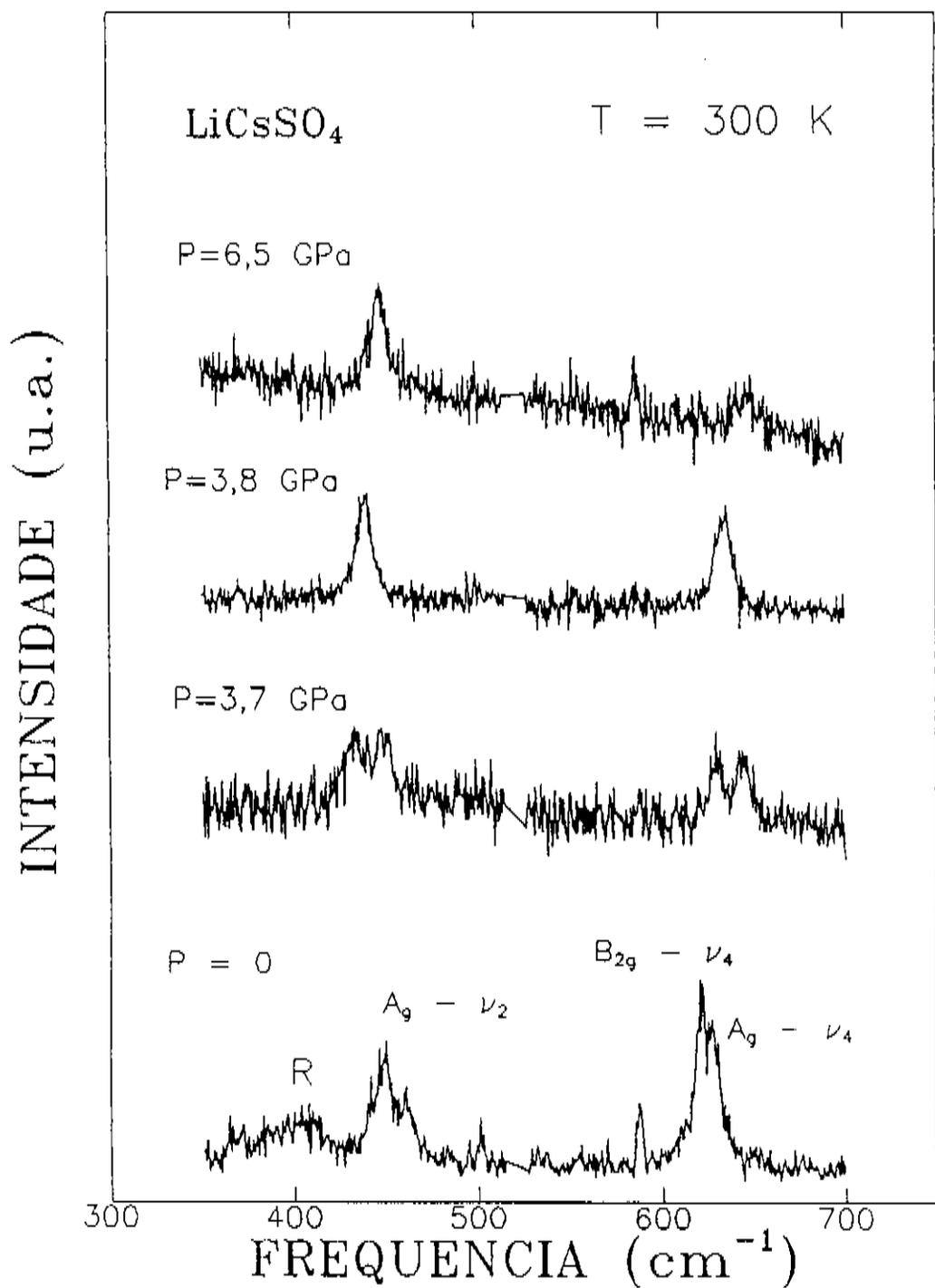


Figura 4.6: Evolução do espectro Raman do LiCsSO₄ com a pressão

do modo. Após este subto deslocamento reverso, notamos que este modo volta a se deslocar continuamente para frequências mais altas quando a pressão sobre a amostra era aumentada. Compare-se por exemplo os dois espectros da parte superior da figura para pressões de 3,8 GPa e 6,5 GPa respectivamente.

Uma observação comum a todas as regiões em frequência estudadas é que ao relaxar a pressão para um valor menor que 3,8 GPa, o espectro Raman reproduz exatamente aquele observado para aumento de pressão antes do ponto crítico. A reprodutividade do espectro é imediata para pressão menor que 3,8 GPa.

Tomando-se as posições em frequência dos picos estudados para diversos valores de pressão, foi possível a confecção das curvas de frequência versus pressão para os modos Raman do LiCsSO_4 , como são mostrados nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Nestes gráficos símbolos com formatos diferentes se referem a medidas em montagens diferentes, cada qual com uma orientação diferente da amostra em relação aos eixos do laboratório, porém sempre mantendo o plano cristalino (100) perpendicular ao feixe do laser incidente. Os símbolos vazios indicam aumento de pressão, enquanto os cheios indicam relaxamento da pressão. As medidas de posições em frequência dos modos Raman foram tomadas em relação a uma linha de plasma do laser de Ar^+ em 520 cm^{-1} , a qual está devidamente catalogada [42].

Os gráficos mostram que a dependência da frequência com a pressão, para todos os modos observados é descrita por linhas retas, com inclinação positiva e contínuas até o valor de 3,7 GPa. Neste valor de pressão vemos uma descontinuidade para cada uma das curvas ω vs. P . A figura 4.8 mostra o comportamento em frequência dos modos Raman do LiCsSO_4 na região de 400 a 480 cm^{-1} . O aspecto mais interessante da figura 4.8 é justamente a descontinuidade marcante de todas as curvas ω vs. P observada em $P = 3,8 \text{ GPa}$. Nota-se também que os pontos cheios correspondentes ao relaxamento de pressão caem exatamente nas curvas previamente definidas (para aumento de pressão) para $P < 3,8 \text{ GPa}$.

Dois outros aspectos interessantes desta figura são:

- 1^o) A quebra da degenerescência acidental dos modos $A_g - R$ e $B_{2g} - R$ para os espectros não polarizados;
- 2^o) A inclinação das retas relativa aos modos $A_g - R$ e $B_{2g} - R$ ser maior que as outras observadas.

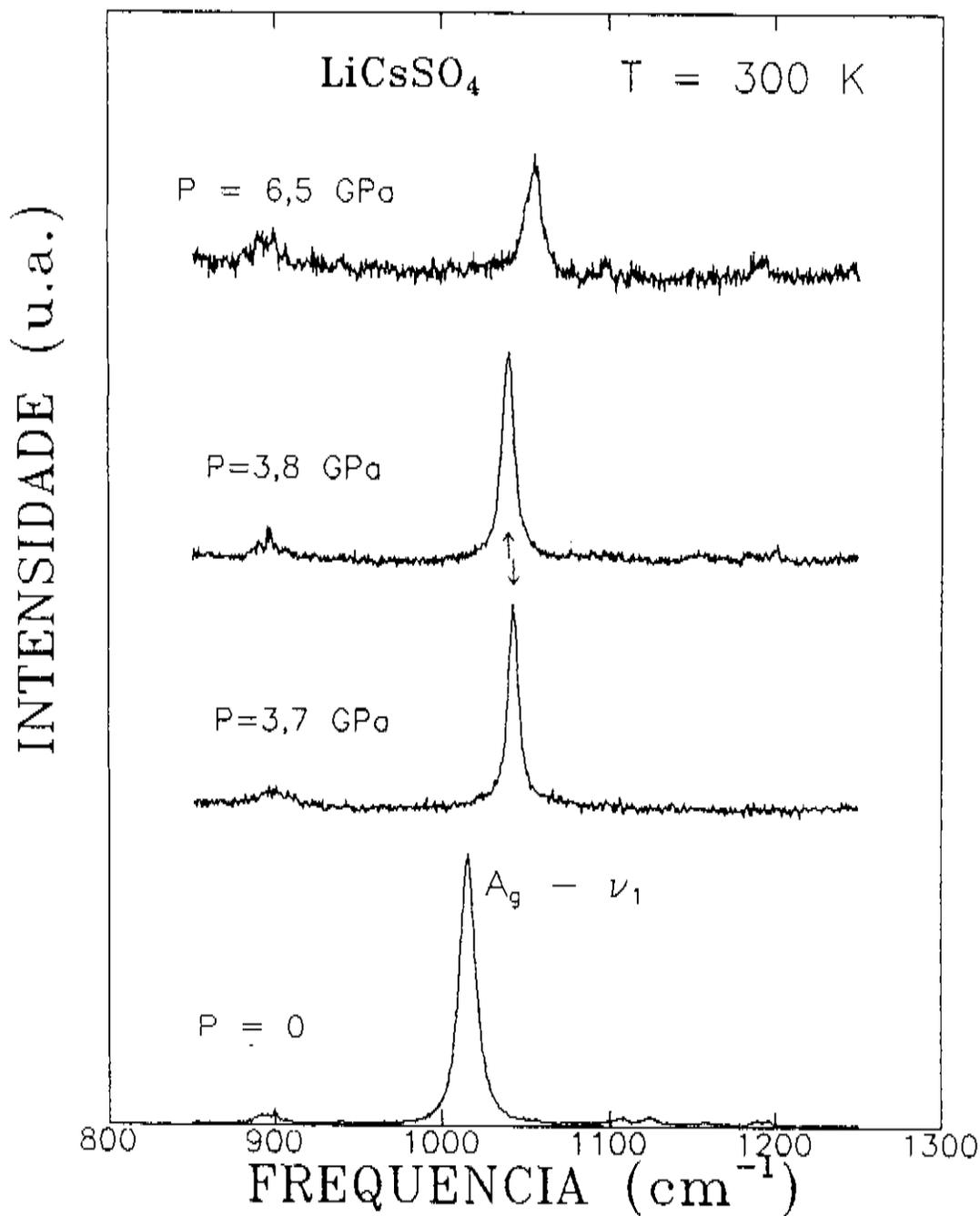


Figura 4.7: Evolução do espectro Raman do LiCsSO_4 na região do modo $A_g - \nu_1$

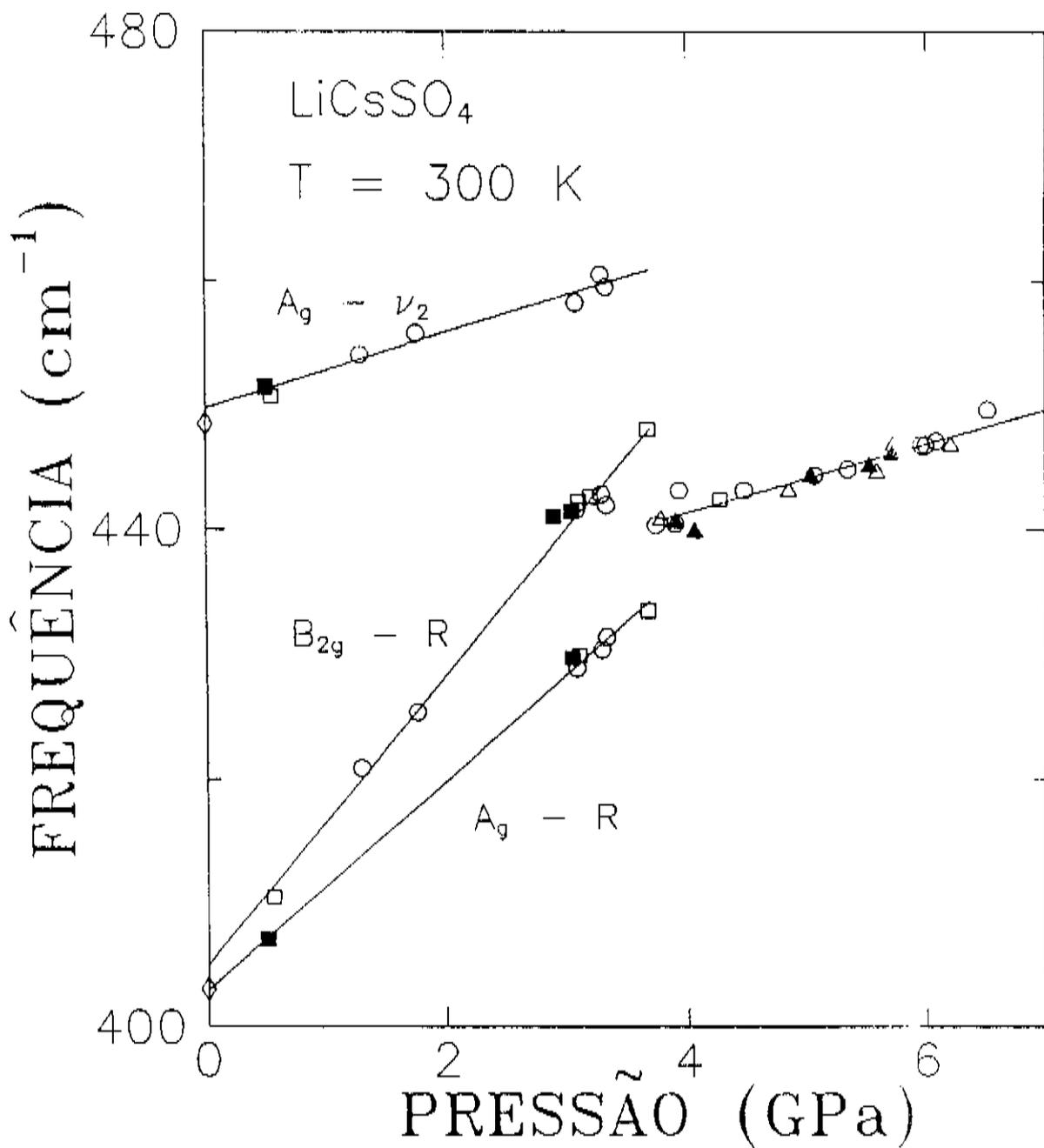


Figura 4.8: Gráfico de frequência versus pressão para os modos Raman $A_g - R$ e $B_{2g} - R$ e $A_g - \nu_2$ do LiCsSO_4 .

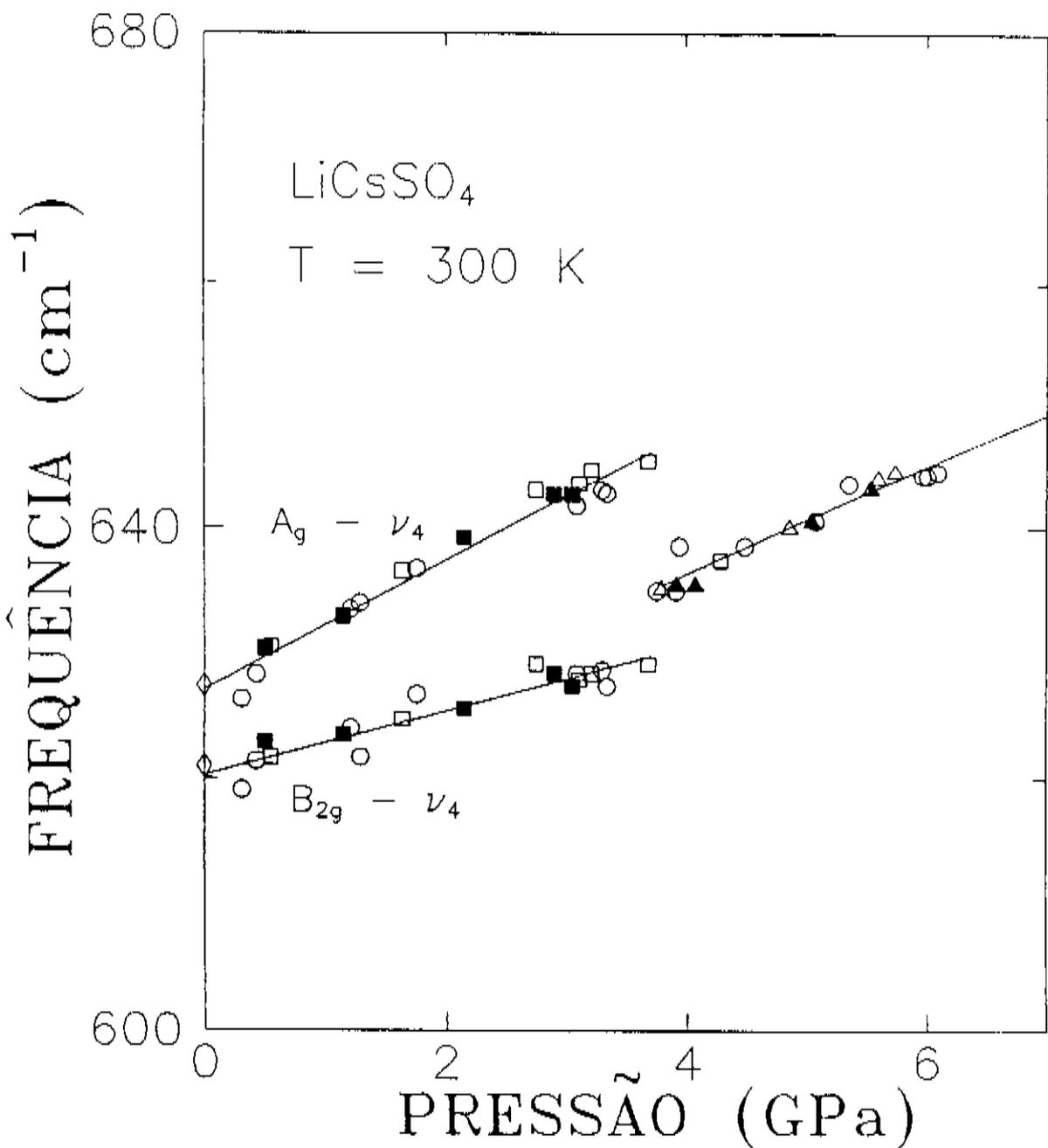


Figura 4.9: Gráfico de frequência versus pressão para os modos Raman B_{2g} - ν₄ e Ag - ν₄ do LiCsSO₄.

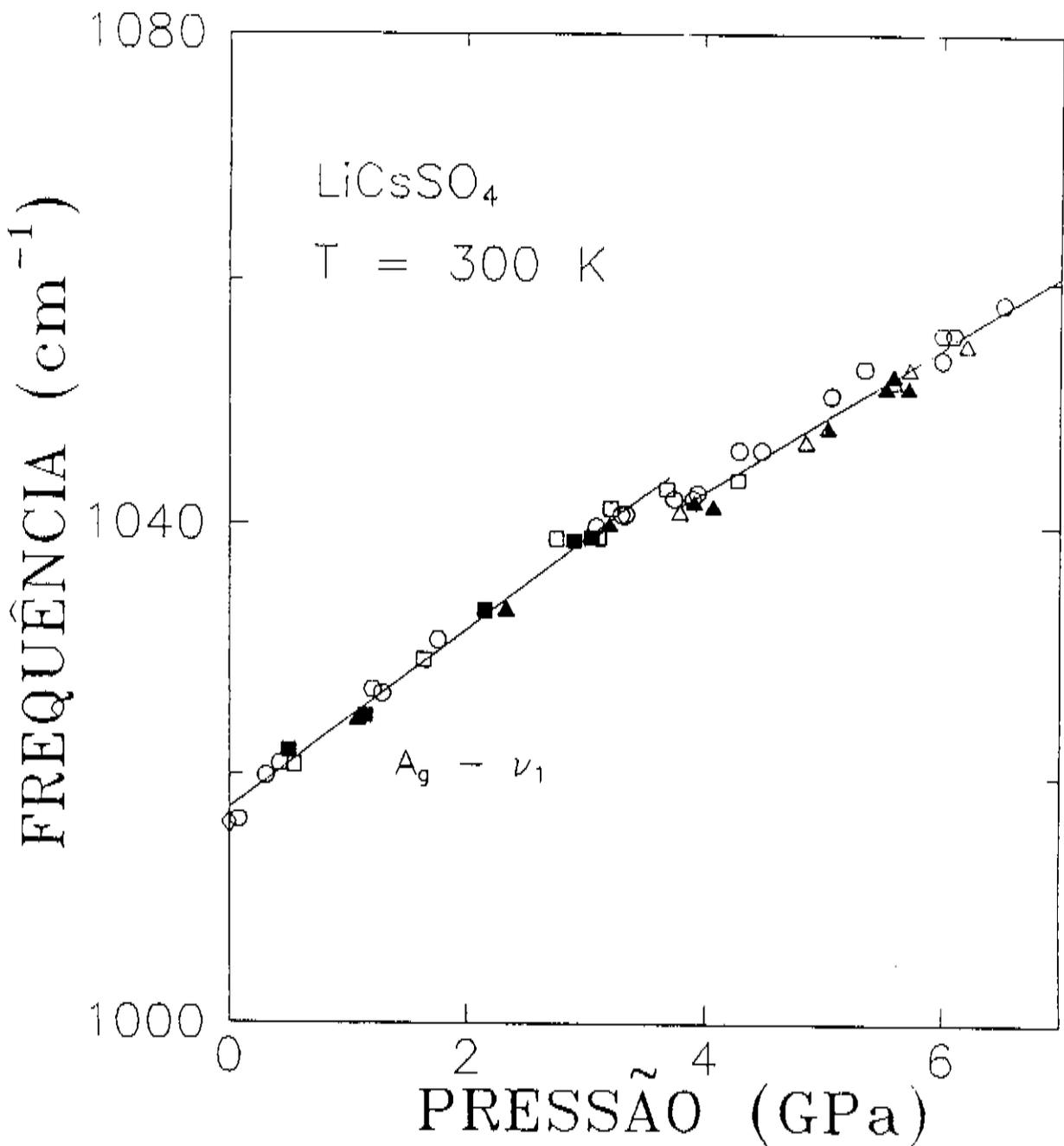


Figura 4.10: Gráfico de frequência versus pressão para o modo Raman $A_g - \nu_1$ do LiCsSO_4 .

A figura 4.9 mostra as curvas ω vs. P para os modos tipo ν_4 nas simetrias A_g e B_{2g} . As inclinações se mostram positivas como para os outros modos. Novamente observamos uma descontinuidade para as retas no valor de pressão de 3,8 GPa e uma reprodutibilidade das curvas por relaxamento de pressão. Como as escalas utilizadas nesta figura coincidem com aquelas da figura 4.8, podemos notar que as inclinações são menores que as observadas para os modos $A_g - R$ e $B_{2g} - R$.

Para o modo dito $A_g - \nu_1$, vemos através do gráfico da figura 4.10, também uma ligeira descontinuidade no valor de pressão $P_c = 3,8$ GPa.

Os símbolos cheios da figura 4.10 também mostram que as frequências observadas para P crescente ou decrescente caem na mesma curva.

A título de quantificação construímos a tabela 4.1, onde estão listados todos os coeficientes das retas ω vs. P para os modos observados neste estudo. Os modos ativos para altas pressões ($P > 3,8$ GPa) foram denotados por β_i nesta tabela, i crescente com a frequência. Para os modos $A_g - R$ e $B_{2g} - R$ os coeficientes angulares são maiores que para todos os outros. Isto mostra que os modos rotacionais são mais afetados que os demais. Resumindo as observações experimentais com o aumento da pressão houve mudanças qualitativas nos espectros Raman do LiCsSO_4 para $P = 3,8$ GPa. As mudanças nas posições dos picos que ocorrem a este valor de pressão são discretas ou definem uma descontinuidade dos modos. Todas as modificações são reversíveis e imediatas por relaxamento da pressão.

Como o espectro Raman é característico da estrutura cristalina, as mudanças descritas acima indicam que houve uma transição de fase estrutural. Indicam também que a estrutura cristalina, ao relaxar a pressão, volta a ser a mesma após a mudança de estrutura induzida por pressão.

Com base nestas observações, estabelecemos o valor de pressão, P_c , para a transição de fase estrutural do LiCsSO_4 a temperatura ambiente ($P_c = 3,8$ GPa).

O outro aspecto o qual vale a pena ressaltar é que a transição de fase é rápida, ao contrário do comportamento observado em materiais correlatos, nos quais a transição ocorre com uma constante de tempo de várias horas [1] - [3]. Nossos resultados são consistentes com uma transição de fase imediata, reversível e sem qualquer histerese. Este comportamento é consistente com algumas características de transições de fase induzidas por reorientação de poliedros (PTT - polihedral tilt transition), o qual

Tabela 4.1: Coeficientes de pressão para os modos internos do tipo ν_1 , ν_2 e ν_4 e os externos $\Lambda_g - R$ e $B_{2g} - R$ do LiCsSO_4 . β_n indicam os modos observados para $P > 3,8$ GPa.

| Modo | $\omega_0(\text{cm}^{-1})$ | $\alpha(\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1})$ | Modo | $\omega_0(\text{cm}^{-1})$ | $\alpha(\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1})$ |
|------------------|----------------------------|---|-----------|----------------------------|---|
| $\Lambda_g - R$ | 402,9 | 8,49 | | | |
| $B_{2g} - R$ | 404,9 | 11,70 | β_1 | 430,2 | 2,78 |
| $A_g - \nu_2$ | 449,8 | 3,00 | | | |
| $B_{2g} - \nu_4$ | 620,3 | 2,60 | β_2 | 619,2 | 4,31 |
| $A_g - \nu_4$ | 627,2 | 5,14 | | | |
| $A_g - \nu_1$ | 1017,3 | 7,22 | β_3 | 1019,1 | 5,91 |

é o mecanismo de compressão dominante em materiais nos quais os poliedros são ligados preferencialmente pelos vértices [15]. É possível que este mecanismo seja o responsável pela transição de fase observada em 3,8 GPa. Se esta reorientação particular dos tetraedros gera a transição, a fase cristalina em altas pressões pode pertencer ao grupo espacial C_{2h}^5 , como ocorre quando o cristal de LiCsSO_4 é submetido a baixas temperaturas [7]. Nossos resultados indicam também que não houve perda de inversão na transição. Isto pode ser inferido porque pontos diferentes nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10, correspondentes a orientações arbitrárias da amostra frente ao eixo de retroespalhamento, x , definem sempre a mesma curva ω vs. P . Isto indica ausência de fônons oblíquos, os quais dependem da orientação relativa dos eixos cristalinos e x , que seriam esperados caso houvesse perda de inversão. Resultados de espalhamento de raios-x em altas pressões são necessários para confirmar esta hipótese.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Espectros de espalhamento Raman em monocristais de LiCsSO_4 foram obtidos para todas as geometrias de espalhamento a 90° . Esses espectros foram interpretados preliminarmente com base numa análise de grupo fator, a qual fornece as regras de seleção para o espalhamento Raman do material, e usando também argumentos obtidos por comparação com estudos anteriores em materiais semelhantes. Esta análise permitiu identificar a maioria dos picos observados experimentalmente. Os modos externos da simetria A_g concordam com as previsões baseadas na análise. Entretanto, nos espectros de polarização cruzada, apenas um dos cinco modos libracionais foi observado e oito dos doze modos translacionais. Uma maneira de distinguir os modos translacionais do Li^+ seria a observação dos deslocamentos em frequência quando utilizamos o mesmo composto enriquecido com o isótopo ^6Li , menos abundante na natureza. Os modos internos foram identificados completamente, exceto por dois modos de simetria B_{1g} .

Para buscar explicações para as ausências destes modos no espectro ou eficiências diferentes para um mesmo modo observado em geometrias de espalhamento diferentes, foram calculadas as intensidades relativas dos modos internos do LiCsSO_4 , utilizando um modelo teórico previamente descrito para outros materiais. O modelo utilizado trata da transfereabilidade dos tensores Raman do íon livre para o campo cristalino. A hipótese básica do modelo, o qual é uma aproximação de ordem zero, é considerar que os tensores Raman dos íons livres podem ser utilizados sem alteração para descrever as vibrações dos íons dentro do campo cristalino. Os valores resul-

tantes deste cálculo foram comparados a valores experimentais obtidos por integração de uma lorentziana ajustada ao espectro medido. A concordância entre as intensidades calculadas e as observadas experimentalmente foi muito boa para os modos tipo ν_1 , ν_2 e ν_4 . Já para o modo tipo ν_3 apresentou alguma discordância. A explicação dada foi que talvez o íon SO_4^{2-} se deforme, quando no campo cristalino, o suficiente para afetar este modo de uma maneira mais forte. Esta discordância também foi observada nos cálculos anteriores para materiais correlatos. [29]

O que deve ser enfatizado é que o modelo utilizado neste estudo auxiliou a interpretação do espectro Raman do Sulfato de Lítio e Césio, principalmente na identificação dos modos de simetria B_{1g} . O número de modos previstos para esta simetria, através de análise de grupo fator superava o número de picos observados, gerando insegurança quanto a interpretação prévia. Depois do cálculo todos os picos ausentes encontraram justificativa pelo valor nulo ou desprezível da intensidade relativa calculada.

Foram apresentados também resultados de espalhamento Raman no Sulfato de Lítio e Césio sob pressão hidrostática no intervalo de 0 a 7,0 GPa. A análise dos espectros revela uma marcante mudança qualitativa ao atingir o valor $P = 3,8$ GPa ao aumentar a pressão. A mudança é imediata e reversível. A dependência das frequências de todos os modos observados com a pressão são linhas retas, com inclinação positiva e contínuas até 3,7 GPa. Neste valor de pressão ocorre uma descontinuidade para cada curva ω vs. P . Nenhuma histerese foi observada durante os processos de relaxamento de pressão após atingir um valor qualquer no intervalo [3,8 ; 7,0] GPa. Estas mudanças foram consideradas por nós como indícios de ocorrência de uma transição de fase estrutural e a pressão crítica de transição determinada como sendo $P_c = 3,8$ GPa. Além disso, as características observadas se conformam com alguns critérios pré-estabelecidos para classificar a particular transição induzida por rotação de poliedros (PTT).

É possível tecer conjecturas adicionais sobre a fase de altas pressões pelo exame da estrutura do LiCsSO_4 na fase de pressão ambiente. O arranjo estrutural do LiCsSO_4 permite um grau de liberdade maior para o movimento rotacional dos tetraedros desta estrutura em torno de um dos eixos do cristal. Uma transição induzida por rotação de poliedros foi observada quando o LiCsSO_4 foi submetido a variação de temperatura.

Se este for o mecanismo acionado por variação de pressão, a fase de altas pressões pode pertencer ao mesmo grupo espacial que a fase de baixas temperaturas, isto é, C_{2h}^5 . Nossos resultados indicam que existe simetria de inversão, reforçando este argumento. Porém, seria necessário um estudo de espalhamento de raios-x a altas pressões para esta hipótese ser confirmada.

Foram obtidos os coeficientes de pressão para os modos do LiCsSO_4 observados durante o experimento. Os valores dos coeficientes angulares para as curvas ω vs P dos modos $A_g - R$ e $B_{2g} - R$ são muito maiores do que os coeficientes dos outros modos. Isto é uma indicação de que estes modos são mais afetados pela pressão.

Como continuidade deste trabalho deveremos tentar observar os outros modos causados por movimentos rotacionais dos íons sulfato sob pressão, observados a partir de outras geometrias. Estes modos devem apresentar anomalias comparadas aos outros modos se a transição é realmente por reorientação de poliedros. Para isto está sendo construída uma nova cela de altas pressões onde os diamantes das janelas ópticas são maiores, possibilitando o estudo de uma amostra com volume maior e conseqüentemente uma maior eficiência de espalhamento. O estudo de outras geometrias sob pressão forneceria uma melhor definição das transições induzidas por pressão e também forneceria os coeficientes de pressão para outros modos possíveis de serem observados. Um outro caminho futuro possível seria uma montagem que possibilitasse estender a região de pressão estudada até agora, já que em estudo anterior foi relatado que há uma transição de fase adicional em aproximadamente 7,2 GPa [16].

Bibliografia

- [1] V. Lemos, R. Centoducatte, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, J. E. Moreira and A. R. Martins, *Phys. Rev. B* **37**, 2262 (1988);
- [2] F. Camargo Júnior, Tese de Mestrado - Unicamp 1991;
- [3] V. Lemos, C. S. Sérgio, E. Cazzanelli and A. Fontanna, *Phys. Rev. B* **41**, 11593 (1990);
- [4] A. Kvist and A. Lundén, *Z. Naturforsch* **20A**, 235 (1965);
- [5] K. Schroeder and C. A. Sjoblom, *High Temp. - High Press.* **12**, 327 (1980);
- [6] M. Murzynski and M. Halawa, *Phys. Rev. B* **34**, 4846 (1986);
- [7] A. I. Kruglik, M. A. Simonov, E. P. Zhelezin and N. V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.* **24**(8), 596 (1979);
- [8] K. S. Aleksandrov, L. I. Zhrebtsova, I. M. Iskornev, A. I. Kruglik, O. V. Rozanov and I. N. Flerov, *Sov. Solid State* **22**, 2150 (1980);
- [9] B. Raghunatha Chary, M. N. Shshhikala and H. L. Bhat, *Current Sci.* **55**, 1021 (1986);
- [10] S. Fujimoto, N. Yasuda and H. Hibino, *J. Phys. D* **18**, 1971 (1985);
- [11] T. I. Chekmasova, I. S. Kabanov and V. I. Yuzvak, *Phys. Stat. Sol. (a)* **44**, K155 (1977);
- [12] W. A. Dollase, *Acta Crystallog. B* **25**, 2298 (1969);

- [13] A. I. Kruglik, S. V. Misyul and M. A. Simonov, *Kristallografiya* **24**(3) (1979);
- [14] R. Klaska and O Jarhow, *Z. Kristallog.* **142**, 255 (1975);
- [15] R. M. Hazen and L. W. Finger, *Phase Transitions* **1**, 1 (1979);
- [16] M. N. Shashikala, N. Chandrabhas, A. K. Sood and A. Jayaraman em "Proceedings of the XIIIth. AIRAPT - International Conference on High Pressure Science and Technology", Bangalore - India (1991), pág. 271;
- [17] Jürgen A. B. Saip, Tese de Mestrado - UFCe 1991;
- [18] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt and F. F. Bentley, "*Infrared and Raman Selection Rules For Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*", Wiley-Interscience (1972);
- [19] M. H. Brooker, *Appl. Spectrosc.* **29**, 528 (1975);
- [20] G. Herzberg, "*Molecular Spectra and Molecular Structure: II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*", Van Nostrand Reinhold Company (1945);
- [21] R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964);
- [22] V. Lemos, P. A. P. Gomes, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho and J. E. Moreira, *J. Raman Spectrosc.* **20**, 155 (1989);
- [23] E. Cazzanelli and R. Frech, *J. Chem. Phys.* **79**, 2615 (1983);
- [24] D. Teeters and R. Frech, *Phys. Rev. B* **26**, 4132 (1982); *J. Chem. Phys.* **76**, 799 (1982);
- [25] S. Montero, R. Schmolz and S. Haussuhl, *J. Raman Spectrosc.* **2**, 101 (1974);
- [26] T. C. Damen, S. P. S. Porto and B. Tell, *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966);
- [27] B. Raghunatha Chary, H. L. Bhat, P. Chandrasekhar and P. S. Narayanan, *Pramana* **24**, 545 (1985);

- [28] V. Lemos, E. S. Silveira, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho and J. R. Pereira, *Phys. Stat. Sol. (b)* **164**, 577 (1991);
- [29] S. Montero, *Phys. Stat. Sol. (b)* **65**, 133 (1974);
- [30] L. Couture, *Ann. Phys. (France)* **2**, 5 (1947);
- [31] H. Poulet and J. P. Mathieu, “*Vibrational Spectra and Symmetry of Crystals*”, Gordon and Breach Inc. (New York 1976) pág. 519;
- [32] N. F. M. Henry and K. Landsdale, “*International Tables for X-Ray Crystallography*”, vol. 1, The Kynoch Press (Birmingham 1969) pág. 151;
- [33] P. R. Bevington, “*Data reduction and error analysis for the physical sciences*”, (New York) McGraw-Hill (1969);
- [34] R. M. Hazen and L. W. Finger, *Sci. Am.* **252**(5), 84 (1985);
- [35] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**(1), 65 (1983);
- [36] D. M. Adams, S. J. Payne and K. Martin, *Appl. Spectrosc.* **27**, 377 (1973);
- [37] K. R. Hirsch and W. B. Holzapfel, *Rev. Sci. Instrum.* **52**(1), 53;
- [38] G. J. Piermarini, S. Block and J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973);
- [39] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65 (1983);
- [40] J. H. Burnett, H. M. Cheong and W. Paul, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3904 (1990);
- [41] J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1 (1973);
- [42] N. C. Craig and I. W. Levin, *Appl. Spectrosc.* **33**(5), 475 (1979).