

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DINÂMICA DE REDE
EM PARATELURITA

VÓLIA LEMOS CRIVELENTI

Orientador:

Fernando Cerdeira

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Abril, 78

Meus sinceros agradecimentos

Ao prof. Fernando Cerdeira, pela eficiente orientação a este trabalho bem como pela assistência prestada a outros trabalhos que desenvolvemos juntos no laboratório. Quero apresentar-lhe meu profundo reconhecimento pela constante disponibilidade em discutir os diversos problemas, pelo entusiasmo contagiante com que acompanhava a análise dos dados e pelo encorajamento em prosseguir cada experiência em ritmo acelerado.

Ao prof. Rogério Cesar de Cerqueira Leite, pelo incentivo e atenção que dispensou a todos os nossos trabalhos.

Ao prof. Cesare Mansueto Giulio Lattes, pela preocupação com que sempre acompanhou minha carreira científica, e pelos valiosos conselhos recebidos nos momentos mais oportunos.

Aos profs. Ram Sharan Katiyar e Marco Antônio Fiori Scarparo, pelas amostras gentilmente cedidas e pelo interesse demonstrado neste trabalho.

Aos colegas do Instituto e em particular a Natalia Boboshko, pela consideração e amizade que me dedicaram.

A Juvenal Xavier de Oliveira e colaboradores, pelo brilhante desempenho na execução do projeto de construção do aparelho para pressão uniaxial.

A José Cícero Martins Brandão e Geraldo Ferreira Mendes, pela ajuda técnica e pela presteza com que sempre atenderam a nossos pedidos.

A Ana Carolina da Silva Ramalho, Teodoro Biroli-Filho e Ademir Ferreira da Silva, pela colaboração na preparação das amostras.

A Luiz Carlos Barbosa Crivelenti, pelo grande auxílio prestado, com a maior boa vontade, na confecção das figuras e tabelas deste texto.

Ao pessoal da xerox e gráfica, em especial a Valdomiro de Paula, pelos excelentes trabalhos de reprodução que nos tem prestado.

A Rosa Yukiko Kawaguchi Anhaia, pelo paciente serviço de datilografia desta tese.

A

Paulo Roberto

RESUMO

Os movimentos atômicos para todos os modos normais da paratelorita foram encontrados usando técnicas de teoria de grupo. Baseados nos movimentos de cada molécula TeO_2 , foi possível desenvolver um critério semi-quantitativo para classificação dos modos. Tal classificação permitiu identificar as estruturas observadas nos espectros Raman e infra-vermelho a um tipo de movimento interno dos átomos na cela unitária do cristal de maneira bem consistente.

Os modos óticos do centro da zona de Brillouin foram analisados para o cristal submetido a uma deformação homogênea. A deformação foi introduzida externamente por pressão uniaxial e a detecção foi feita por espalhamento Raman. Para interpretar as mudanças ocorridas nos espectros, foi necessário particularizar a teoria linear do potencial de deformações ao caso da paratelorita. Esta teoria foi suficiente para descrever o comportamento de todos os modos observados quando a força era aplicada ao longo das direções cristalográficas [001] e [110]. Entretanto, para a direção [100] as variações em frequência dos fonons eram muito maior que as previstas pela teoria do potencial de deformações. Esta anomalia se revelou muito maior no caso do fonon de simetria B_1 de menor frequência. A frequência deste fonon aumenta supra-linearmente com o aumento da pressão [100]. O comportamento anômalo para pressão [100] foi interpretado como devido a efeitos relacionados com a transição de fase estrutural $D_4^4 \rightarrow D_2^4$ induzida na paratelorita por pressão hidrostática, pois a pressão [100] produz uma distorção de mesma simetria que a responsável pela transição. Valores numéricos para as constantes de deformação, foram obtidos para modos representativos, das medições dos modos puros e modos oblíquos. Com estes valores, foi possível calcular os parâmetros de Grüneisen que mostraram boa concordância com resultados prévios obtidos por medidas a pressão hidrostática.

ABSTRACT

We obtain the atomic motions corresponding to all zone center phonons of paratellurite using standard group theory techniques. We developed simple, semiquantitative, guidelines based on the atomic displacements within each TeO_2 molecule corresponding to each mode of the crystal. These criteria allow to assign all of the observed structures in the Raman and infrared spectrum to a given type of motion in a satisfactory and self consistent manner.

We studied the effect of uniaxial stress on the Raman spectrum of paratellurite, at room temperature. The observed changes are interpreted using a linear deformation potential theory successfully applied in a wide variety of materials. This theory describes well the behavior of all observed lines when the force is applied along the $[001]$ and $[110]$ crystallographic directions. The shifts and splittings obtained when stress is applied along the $[100]$ direction, however, are much larger than those expected on the basis of the aforementioned theory. This anomaly is stronger for the lowest frequency B_1 line which exhibits a strong supra-linear frequency increase for $[100]$ stress. The anomalous behavior for $[100]$ stress is believed to be due to the $D_4^4 \rightarrow D_2^4$ structural phase transition that takes place in paratellurite under hydrostatic stress, since a $[100]$ stress produces a distortion of the same symmetry as the one responsible for the transition. Deformation potential values for representative modes are obtained from measurements of pure and quasimodes and Grüneisen parameters calculated from these deformation potentials are in good agreement with those previously obtained from hydrostatic pressure measurements.

ÍNDICE

CAPÍTULO I -	Introdução	1
CAPÍTULO II -	Equipamento Experimental	8
1 -	Máquina para Pressão Uniaxial	8
2 -	Amostras	12
3 -	Procedimento Experimental	13
CAPÍTULO III -	Movimentos Atômicos Correspondentes aos Modos do Centro da Zona em Paratellurita	28
1 -	Modos A_2	44
2 -	Modos B_2	45
3 -	Modos B_1	45
4 -	Modos A_1	46
5 -	Modos E	47
CAPÍTULO IV -	Teoria	49
1 -	Deformações, Tensões e Propriedades Elásticas	49
2 -	Transições de Fase Estruturais	56
3 -	Efeito da Deformação Homogênea nos Fonons Óticos da Paratellurita	60
CAPÍTULO V -	Resultados Experimentais e Discussões	78
1 -	Modo B_2 (154 cm^{-1})	83
2 -	Modo A_1 (148 cm^{-1})	86
3 -	Modo B_1 (61 cm^{-1})	87
4 -	Doblete E_{TO} (121 cm^{-1}), E_{LO} (123 cm^{-1})	93
5 -	Doblete E_{TO} (173 cm^{-1}), E_{LO} (196 cm^{-1})	98
6 -	Modos Oblíquos ou Quase-Modos	100
CAPÍTULO VI -	Conclusões	108

CAPÍTULO I

Introdução

Existem três formas cristalinas estáveis para o dióxido de telúrio nas condições normais de pressão e temperatura. O material encontrado na natureza cristaliza-se numa forma ortorrômbica conhecida como telurita, pertencente ao grupo espacial D_{2h}^{15} (Pbca), ou numa forma tetragonal, isomorfa à rutila, pertencente ao grupo espacial D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$). O cristal preparado sinteticamente cresce invariavelmente como paratelorita¹, de estrutura tetragonal, pertencente ao grupo espacial D_4^4 ($P4_12_12$). Nesta última forma o TeO_2 passa por uma transição de fase estrutural induzida por pressão hidrostática a temperatura ambiente². A transição está relacionada com um modo vibracional acústico, TA propagando-se ao longo de $[110]$ e polarizado ao longo de $[1\bar{1}0]$, cuja frequência diminui até zero perto da pressão crítica (P_c). O quadrado da velocidade deste fonon, dado por:

$$\rho v^2 = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad ,$$

decrece linearmente com a pressão extrapolando a zero para $P_c \approx 9$ kbar. Verifica-se ausência de histerese nesta transição². Estes fatos permitem classificar a transição de fase como de segunda ordem, induzida pelo fonon acústico "soft" cuja velocidade está associada com a combinação de constantes elásticas $C_{11} - C_{12}$. Esta combinação de constantes elásticas corresponde à representação irredutível B_1 do grupo pontual do cristal³. Esta transição só ocorre com mudança de pressão. Nenhuma transição de fase neste material foi encontrada com variação de temperatura^{2,4} a pressão atmosférica. A simetria da rede na fase de altas pressões é ortorrômbica. A principal evidência disto é a separação observada⁴⁻⁶ no parâmetro tetragonal "a" em dois parâmetros distintos "a" e "b", ortorrômbicos, que tem início por volta de 8 kbar de pressão. Os parâmetros da rede tetragonal "a" e "c" decrescem com o aumento da pressão^{4,5}. Embora tais parâmetros apresentem variações individuais com a pressão, não há mudança apreciável no volume da cela unitária através da transição. O grupo espacial do cristal na fase ortorrômbica foi identificado como D_2^4 ($P2_12_12_1$), não só com bases em considerações sobre teoria de grupo⁴, mas também pela análise dos dados de difração de neutrons⁵. O grupo espacial D_2^4 sendo subgrupo do grupo

espacial D_4^4 , é compatível com transição de segunda ordem, ié, satisfaz o critério que exige que o grupo espacial para a fase de menor simetria seja um subgrupo do grupo da fase de maior simetria ✓

Outro fato experimental importante desta transição foi observado na variação dos parâmetros de posição dos átomos com a pressão^{4,5}. Pequenos deslocamentos de átomos de telúrio são observados na transição, mas os átomos de oxigênio se deslocam consideravelmente em função da pressão⁵. Isto leva a concluir que o movimento dos átomos de oxigênio é um dos fatores responsáveis pela transição. Como deslocamentos atômicos internos estão associados a esta transição, deve haver necessariamente algum acoplamento entre um dos cinco fonons óticos de simetria B_1 , e a deformação elástica do tipo B_1 . Skelton e colaboradores⁴ baseados apenas nesta evidência sugerem que um modo ótico B_1 auxilia o mecanismo de transição e deveria se revelar pelo decréscimo a zero (softening) de sua frequência com a pressão.

Expressões fenomenológicas envolvendo parâmetros de ordem para descrever a transição foram desenvolvidas em todos os trabalhos citados anteriormente⁴⁻⁶. Existem pequenas diferenças entre os diversos

tratamentos, mas o parâmetro de ordem prioritário admitido é o mesmo em todos eles, e corresponde a uma deformação de espécie B_1 . Alguns autores^{4,7} propõe uma extensão do tratamento teórico envolvendo mais um parâmetro de ordem (secundário) que corresponde a deformação elástica do tipo A_1 . Esta extensão foi necessária para explicar algumas inconsistências experimentais. Então se modos óticos influenciam a transição, estes modos seriam um de simetria B_1 e um de simetria A_1 . Entretanto, as frequências da maioria dos fonons Raman-ativos, crescem normalmente com o aumento da pressão hidrostática e o comportamento é linear através da fase tetragonal⁸. Nenhuma atenuação foi vista na frequência de qualquer dos 5 modos óticos B_1 . Este fato causa certa estranheza, pois frustra a expectativa fundamentada em resultados experimentais⁴ de que algum modo ótico B_1 auxilia o mecanismo de transição. Os espectros Raman não sofrem grandes modificações, inclusive para valores de pressão cerca de 1 kbar acima do valor crítico da transição⁸. Este fato também é estranho, pois para $P > P_c$ o cristal na fase ortorrômbica deve obedecer novas regras de seleção, diferentes daquelas às quais estava sujeito, quando possuía simetria tetragonal. Como a observação dos modos Raman-ativos esteve

restrita a pressões inferiores a 10 kbar, os resultados são insuficientes para permitir obter qualquer conclusão decisiva sobre o comportamento dos modos óticos na fase ortorrômbica.

É possível, mediante aplicação de uma pressão uniaxial ao longo da direção $[100]$, produzir externamente uma deformação homogênea do cristal, igual à responsável pela mudança de fase. Este tipo de pressão, então, constitui um meio valioso no estudo da dinâmica de rede deste cristal, já que, pequenas perturbações são capazes de produzir efeitos marcantes nos fonons do cristal. Desta forma a importância dos modos óticos nesta transição pode ser avaliada estudando as mudanças introduzidas nas suas frequências por diversos tipos de pressões uniaxiais. Assim, acoplamento entre determinados modos óticos e os parâmetros de ordem na transição, pode ser revelado ao observar anomalias no comportamento destes fonons frente a pressões uniaxiais associadas com deformações homogêneas idênticas às responsáveis pela transição (neste caso $\vec{F} \parallel [100]$). Resulta então, de grande interesse estudar as modificações introduzidas no espectro Raman da paratelorita pela aplicação de pressões uniaxiais dirigidas ao longo de diversas direções cristalográficas. Isto nos levou aos estudos descritos no

presente trabalho de tese que consistiram de:

- 1 - Construção de um aparelho destinado à aplicação de pressão uniaxial em amostras cristalinas. O aparelho e os detalhes de sua construção são discutidos no capítulo II deste trabalho.
- 2 - Obtenção dos movimentos atômicos correspondentes a todos os modos óticos do cristal e designação de cada um destes a uma frequência observada no espectro Raman ou Infra-vermelho do material. Esta parte de nosso trabalho é discutida no capítulo III.
- 3 - Desenvolvimento de uma teoria linear baseada numa hamiltoniana efetiva escrita em função de parâmetros fenomenológicos, denominados de constantes de deformação, para predizer o comportamento das frequências dos fonons óticos em função da pressão aplicada. Isto foi feito adaptando teorias semelhantes, formuladas para cristais de outros grupos cristalinos, ao grupo D_4 do nosso cristal. Este aspecto de nosso trabalho é discutido no item 3 do capítulo IV. Nos itens 1 e 2 do mesmo capítulo, apresentamos uma breve revisão de conceitos básicos de elasticidade.
- 4 - Estudo do espectro Raman da paratelerita sob pres-

são uniaxial dirigida ao longo de diversas direções cristalográficas. Os resultados deste estudo são discutidos no capítulo V.

No decorrer dos estudos acima mencionados achamos que, os resultados obtidos para pressões dirigidas ao longo das direções $[001]$ e $[110]$ são bem descritos pela teoria linear desenvolvida e concordam muito bem com os resultados obtidos com pressão hidrostática por Peercy e colaboradores⁸. Porém, quando a deformação induzida coincide com aquela responsável pela transição (i.e., $\vec{E} \parallel [100]$), dois fonons óticos, de simetria B_1 e A_1 respectivamente, mostram marcantes desvios quadráticos da teoria acima mencionada. Estudo detalhado deste comportamento revela acoplamento destes modos com os parâmetros responsáveis pela transição. Este acoplamento é revelado apenas por aplicação de pressão uniaxial, já que só com ela podemos produzir deformações do mesmo tipo que aquelas que produzem a transição.

CAPÍTULO II

Equipamento Experimental

1. Máquina para Pressão Uniaxial

O aparelho utilizado na presente experiência para comprimir o cristal, foi construído por nós, seguindo o projeto da figura 1. Algumas das principais partes do projeto de construção são detalhadas nas figuras 2 - 9, anexadas no fim deste capítulo obedecendo a sequência de montagem do aparelho. O funcionamento deste aparelho é mais facilmente explicado com o auxílio de um esquema simplificado, como o da figura 10.

A amostra em geral é colada com araldite entre as faces polidas de duas peças de latão. Tais peças se encaixam no pistão móvel, e no suporte inferior apoiado no chassi. O pistão móvel, desliza justo no furo interno do chassi, quando acionado pelo conjunto com pressor. O conjunto compressor é fixo na haste e esta por sua vez é rosqueada ao extremo do braço menor da alavanca. O outro braço da alavanca é dez vezes maior e está ligado a mola. Assim, a força aplicada na amostra é dez vezes maior que a força na mola. Ambas as conexões

dos extremos da alavanca são polias que permitem mudar a direção da força sem introduzir atrito considerável.

A distensão da mola é produzida girando a manivela que comanda o movimento do parafuso (fixo a mola) dentro da rosca (fixa à manivela). A distensão é medida com o auxílio de um par de LVDT (Linear Variable Differential Transformer). O LVDT detecta deslocamento mecânico pela diferença de posição do núcleo ferromagnético dentro de um transformador típico que compõe a carga deste elemento. A figura 11 mostra o esquema de um LVDT, parte a, bem como a resposta em tensão como função do movimento do núcleo, parte b. O transformador composto de um solenóide primário enrolado no centro de um tubo isolante e dois secundários de igual número de voltas enrolados em sentido oposto. Se o núcleo ferromagnético está bem centralizado em relação ao comprimento do transformador, o acoplamento mútuo entre cada secundário e o primário será igual. Neste caso, a tensão de saída V_o entre os extremos livres dos secundários do LVDT, será nula qualquer que seja a tensão de alimentação no primário. Por outro lado, se o núcleo se encontra deslocado em relação ao centro do comprimento do transformador, um dos acoplamentos mútuos será favorecido e o outro diminuído. Como consequência, a tensão de

sáida V_o , não é nula. Seu valor é linearmente proporcional ao módulo do deslocamento do núcleo. Um LVDT é montado dentro da mola com o transformador soldado ao parafuso e o núcleo ao extremo inferior da mola. Desta forma, se o parafuso se desloca um espaço x , também o faz o transformador. Mas o núcleo se desloca de $|x - \Delta x|$, onde Δx é a distensão da mola. Então, o deslocamento do núcleo em relação ao transformador do LVDT é exatamente a medida da distensão da mola. O único problema nesta medida seria a dificuldade mecânica de posicionar o núcleo exatamente na posição de volta-gem nula no início da medida. Este problema é eliminado utilizando outro LVDT equivalente montado fora do aparelho e ligado ao primeiro como dois ramos de uma ponte de corrente alternada, como mostra o circuito da figura 12. O desequilíbrio da ponte é acusado pelo voltímetro de corrente alternada e compensado pela variação no segundo LVDT cujo núcleo é conectado a um micrômetro para medir-se o deslocamento. De posse do valor de Δx , a força fica determinada desde que se tenha o valor da constante elástica k da mola. Este valor foi obtido previamente, colocando-se pesos na extremidade da mola e anotando o deslocamento correspondente. As medidas abrangeram um intervalo de (0 - 55) kgf e os

dados foram ajustados a uma reta pelo método dos mínimos quadrados, cuja inclinação $k = 5,85 \text{ kgf/mm}$, forneceu a calibração da mola. Em todo o intervalo verificou-se o comportamento linear da força com Δx .

As componentes usadas no circuito da figura 12 foram as seguintes: LVDTs fornecidos pela Schaevitz Engineering⁹, tipo 500 HR, com intervalo de $\pm 0,5$ polegada; potenciômetro com $5 \text{ k}\Omega$ de resistência; filtro composto de um capacitor de $0,044 \text{ }\mu\text{F}$ e indutância de 50 mH ; a alimentação foi obtida do oscilador interno de um "Lock-in Amplifier", modelo 124 A da Princeton Applied Research, sintonizado na frequência de ressonância do circuito da figura 12. O amplificador diferencial 7A22, cuja sensibilidade se estende a escala de μV , acoplado ao osciloscópio 7704 da Tektronix, Inc., serviu para o propósito de detecção do equilíbrio da ponte.

Foi testado o limite de força que se pode alcançar com esta máquina. O valor de 350 kgf foi o máximo obtido. Este valor está limitado apenas pela construção mecânica deste aparelho. Em termos de pressão, este limite para uma amostra de superfície de 1 mm^2 é de 35 kbar ($10 \text{ kgf/mm}^2 \approx 1 \text{ kbar}$).

Considerando a sensibilidade dos aparelhos, foi

possível estimar o erro cometido na medida da pressão como cerca de 1%.

2. Amostras

A preparação das amostras utilizadas nesta experiência exigiu cuidados especiais. O cristal foi obtido da Crystal Technology, Inc., orientado utilizando-se técnicas de raio X, e cortado em pequenos paralelepípedos bem regulares com auxílio dos goniômetros existentes na serra de fio. As seis faces de cada paralelepípedo eram polidas mantendo o paralelismo entre pares opostos. O polimento de cada face foi feito utilizando pasta de diamante entre 9 e $1/4\mu$ sobre pano de algodão. Se por acidente alguma aresta ficasse danificada ou quebrasse uma pequena ponta, a amostra era rejeitada e o trabalho iniciado novamente numa nova amostra. Nenhum tratamento químico afetou a relação sinal-ruído observada. Assim, as amostras foram limpas apenas com metanol P.A., após o polimento mecânico.

A área a ser comprimida foi obtida medindo-se os lados da amostra com um micrômetro. Em geral, manteve-se o limite de 10 mm^2 de área, no máximo, para as amostras utilizadas. Os espectros Raman, foram obtidos

com dois tipos de amostras: uma cortada ao longo dos eixos cristalográficos a , b e c , e outra cortada ao longo das direções $[110]$, $[1\bar{1}0]$ e $[001]$.

Cada amostra era observada no microscópio polarizador antes da montagem na máquina, para segurança absoluta quanto a direção do eixo tetragonal.

3. Procedimento Experimental

Espectros Raman de TeO_2 foram tomados em diversas configurações a temperatura ambiente. Como fonte de luz foi utilizado o laser de argônio CR - 8 da Coherent Radiation, sintonizado na linha $5145 \text{ \AA}$ e com potência de 1w . A luz espalhada foi analisada com o espectrômetro duplo de modelo 1401 da Spex, anexo a fotomultiplicadora FW - 130 da ITT e detecção DC com o eletrômetro de modelo 610 da Keithley.

Para todos os espectros a linha Raleigh foi tomada, com polarizadores cruzados em frente a fenda de entrada do espectrômetro como atenuadores, para servir de referência na determinação das posições dos picos em energia. A largura de linha instrumental foi mantida constante durante toda a experiência e cerca de 1 cm^{-1} .

Um esquema ilustrativo do sistema experimental

é apresentando na figura 13.

Os dados obtidos nas diversas configurações de espalhamento não foram corrigidos pela função instrumental. Também, nenhuma correção foi efetuada quanto a atividade ótica do material, para luz incidente na direção do eixo ótico. Então, comparações entre as intensidades dos picos, mantiveram-se em bases qualitativas. Porém a presença ou ausência de uma linha podia ser observada sem dúvida, para cada configuração estudada.

Para as configurações onde a luz incidiu na direção da força aplicada, as peças de latão, entre as quais a amostra era colada, foram substituídas por discos de safira polidos ambas as faces. A polarização da luz incidente era corrigida ao atravessar o disco de safira, pelas distorções devidas a atividade ótica deste material. Assim, foi possível obter uma série bem completa de medidas de espalhamento Raman na paratellurita sob pressão na direção z e em direções perpendiculares a z .

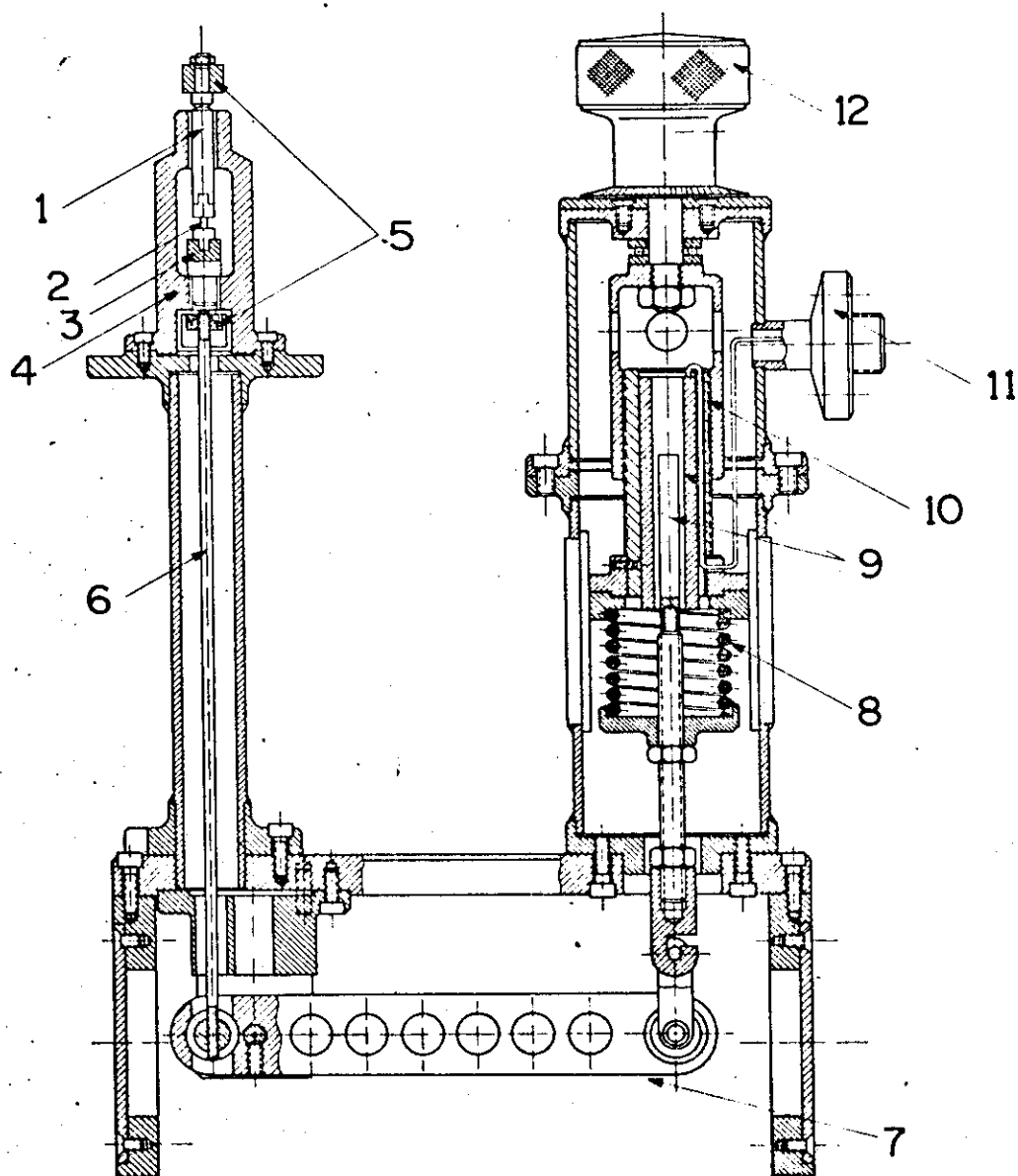


FIGURA 1 - APARELHO PARA PRESSÃO UNIAXIAL
1- Pistão de aço ; 2 - Amostra ; 3 - Suporte de aço ;
4- Chassi ; 5 - Compressor ; 6 - Haste ; 7 - Braço de
alavanca ; 8 - Mola ; 9 - LVDT ; 10 - Sistema de pa-
rafuso ; 11 - Entrada elétrica ; 12 - Manivela.

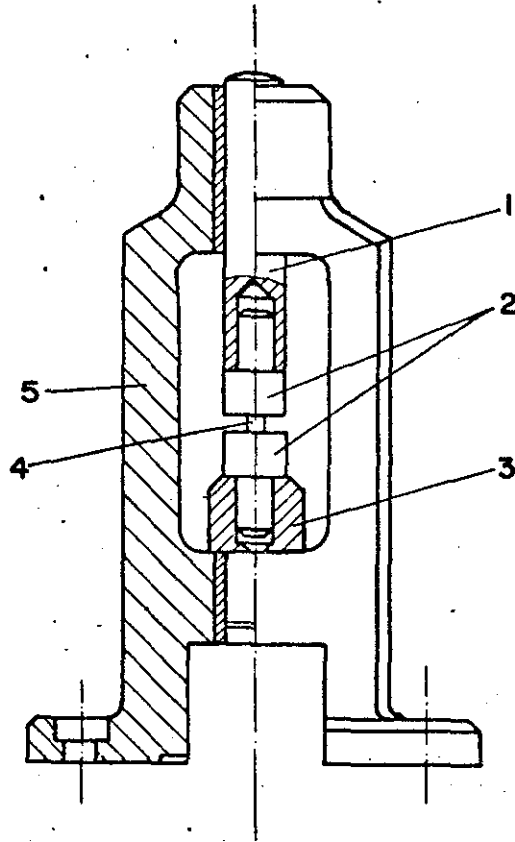


Figura 2 - Compartimento da amostra. 1 - Pistão;
2 - peças de latão; 3 - suporte de aço;
4 - amostra; 5 - chassi..

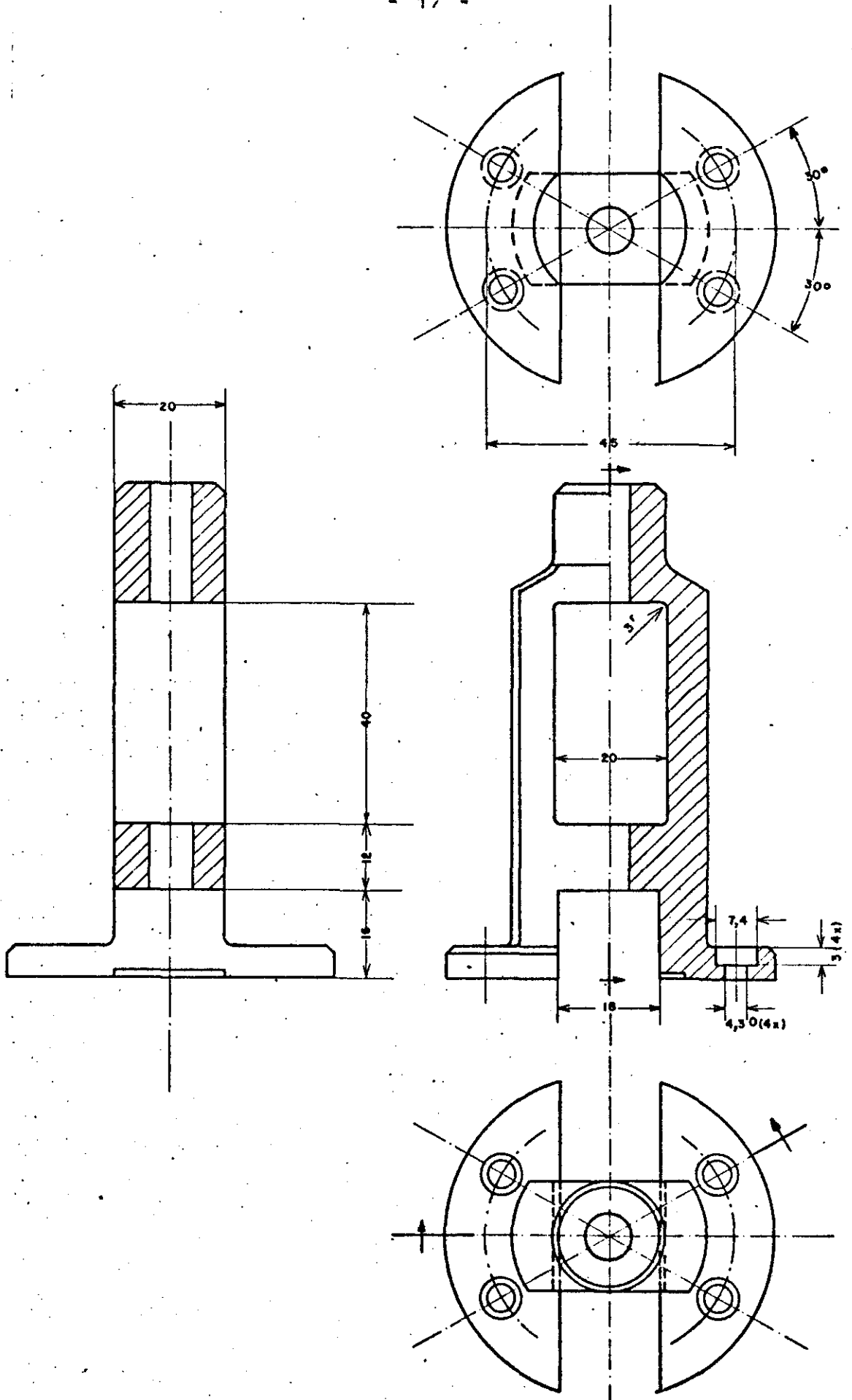


Figura 3 - Chassi do compartimento de amostra.
Escala 1:1.

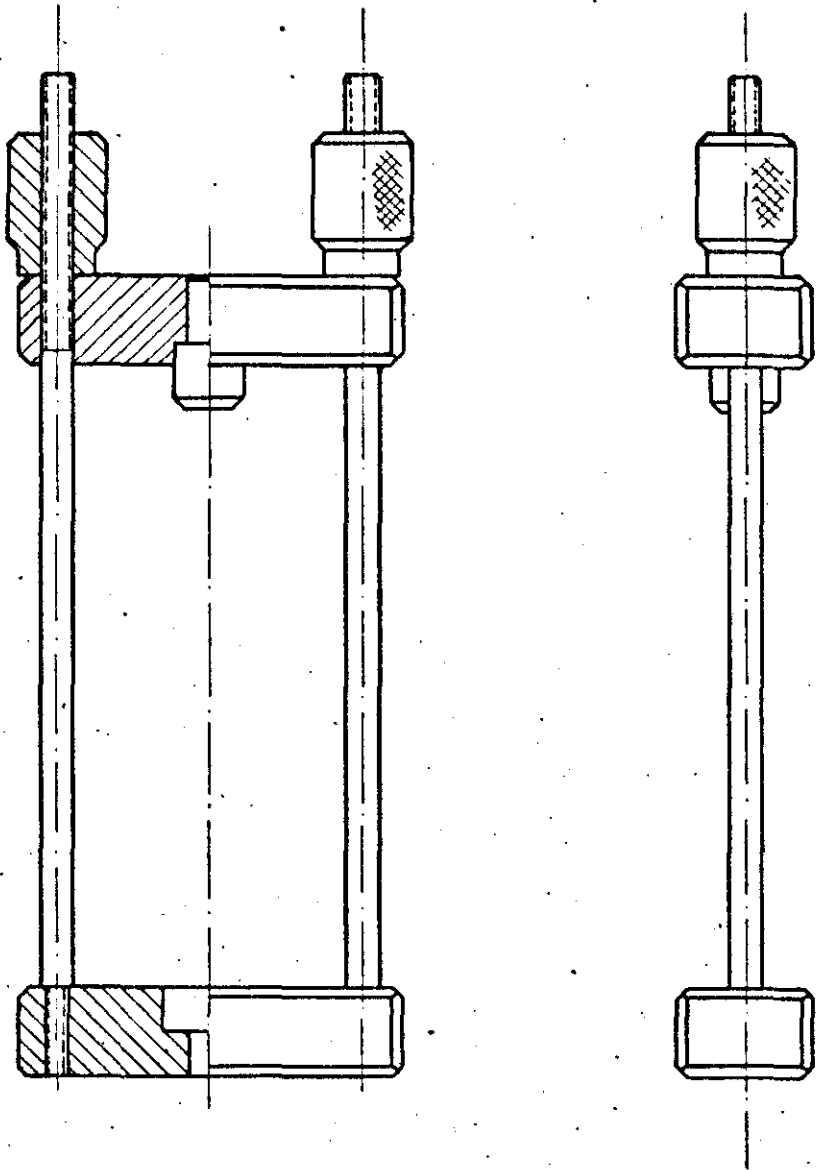


Figura 5 - Conjunto compressor. Escala 1:1.

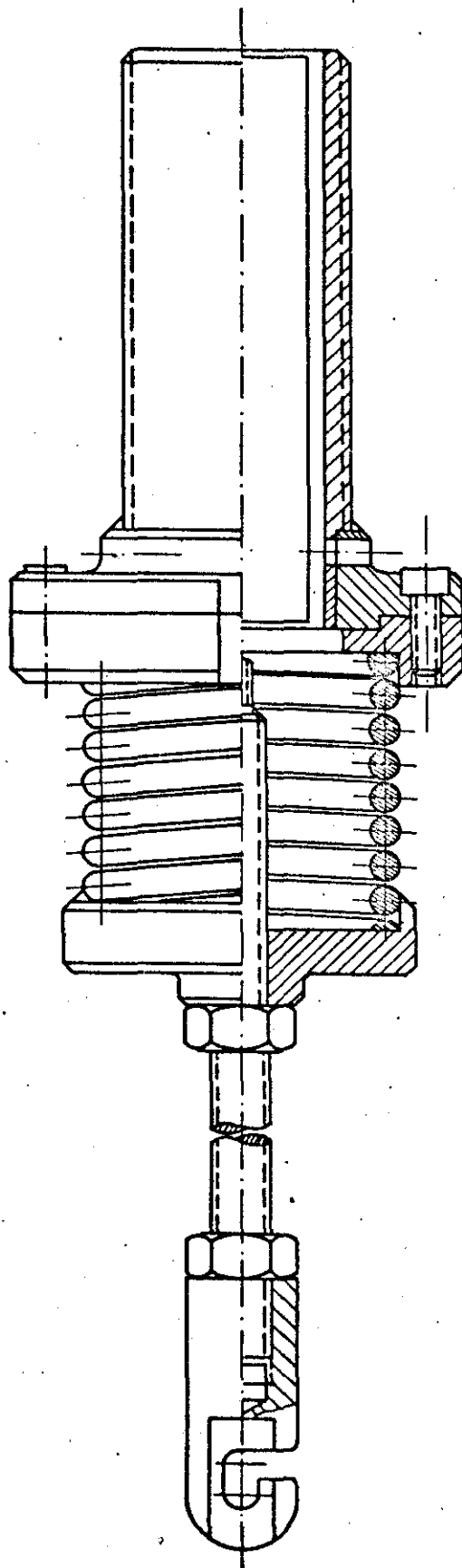


Figura 6 - Sistema de mola e parafuso. Escala 1:1.

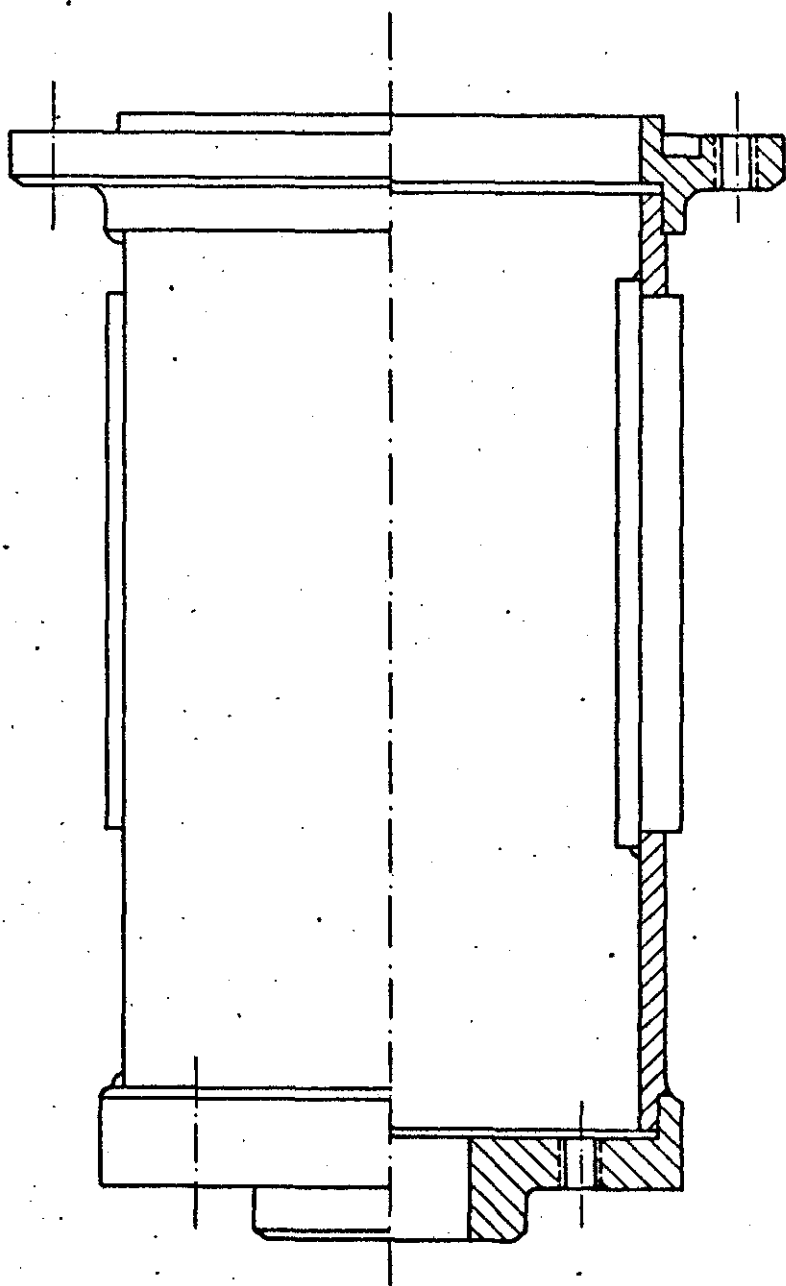


Figura 7 - Compartimento da mola e suporte para o sistema de manivela. Escala 1:1.

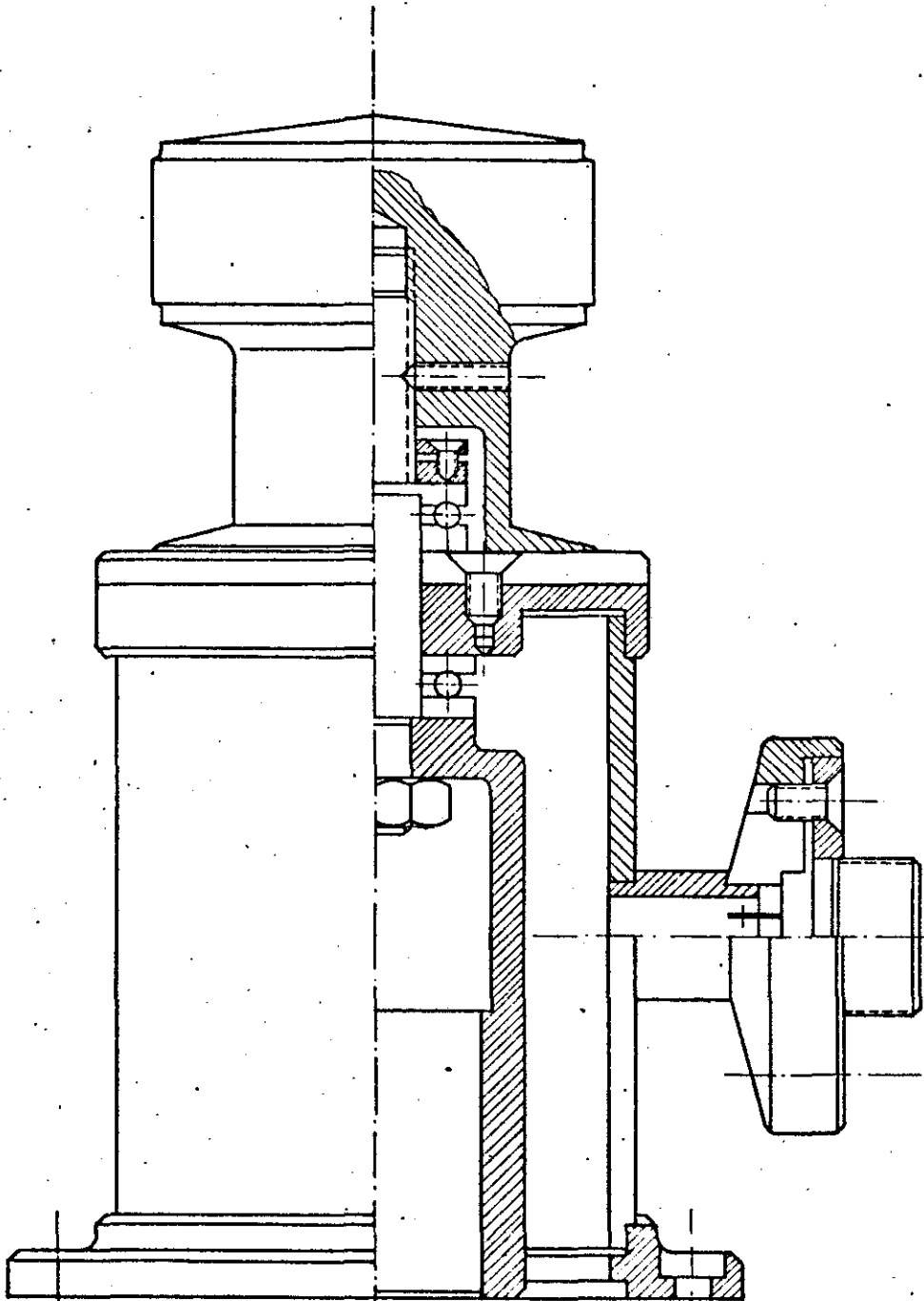


Figura 8 - Sistema de manivela e entrada elétrica.

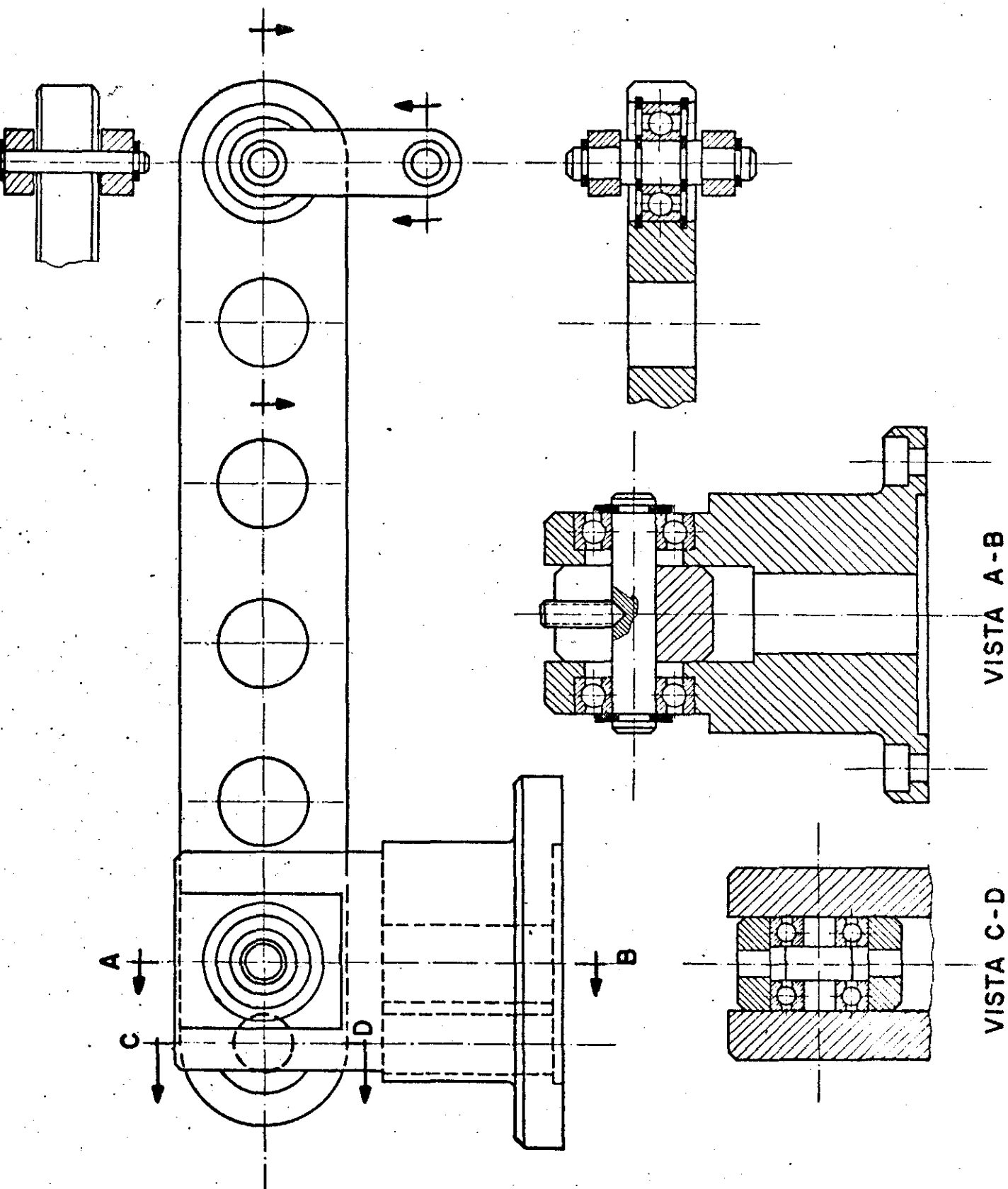


Figura 9 - Alavanca e sistema de apoio (A-B).

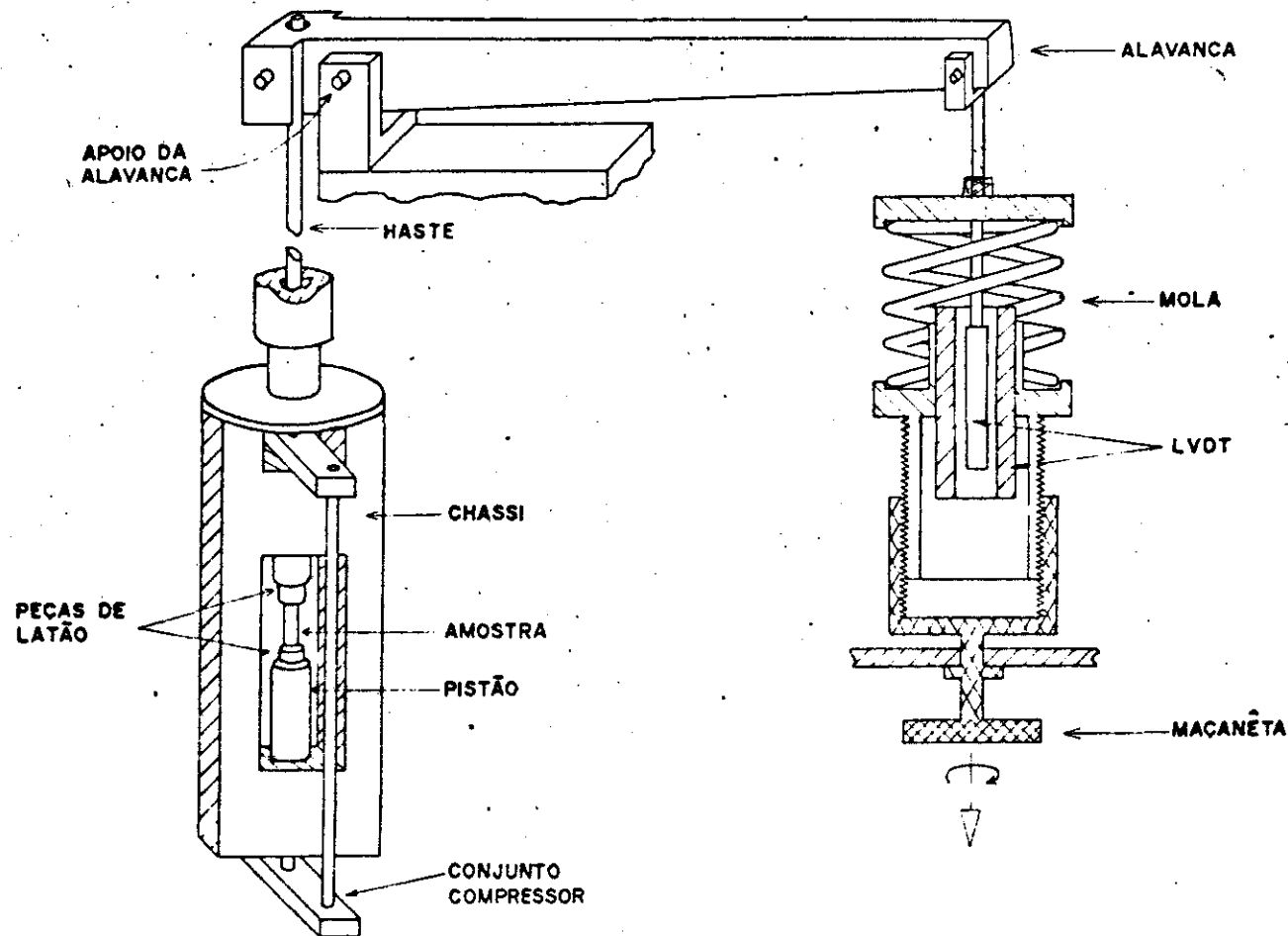


Figura 10 - Esquema ilustrativo do aparelho para pressão uniaxial.

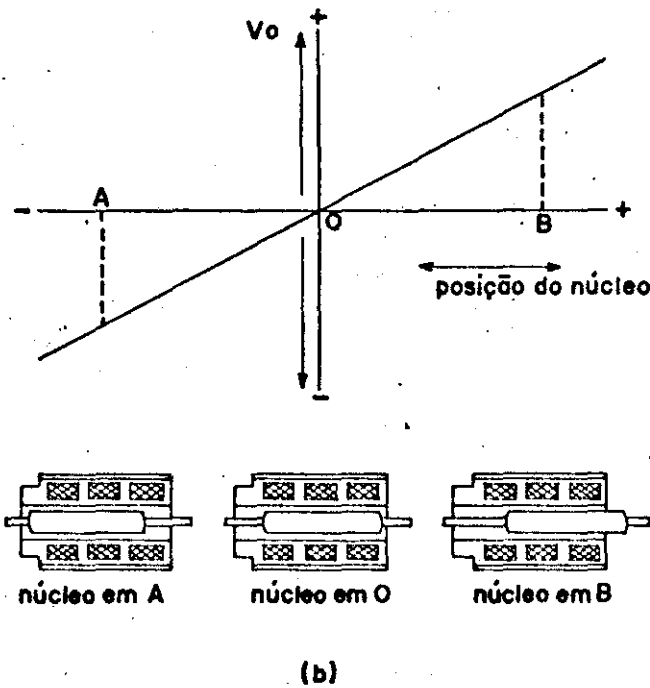
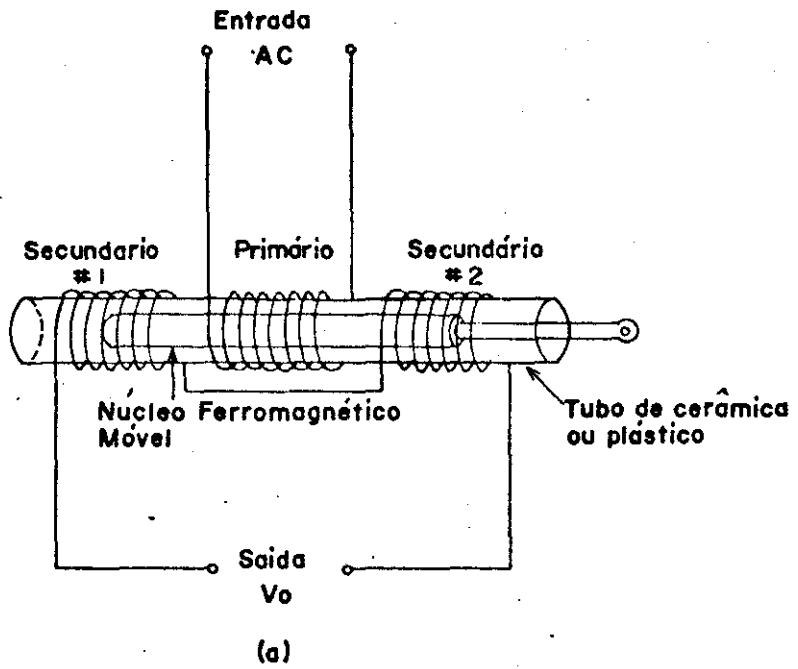


Figura 11 - (a)Esquema de um transformador diferencial variável linear (LVDT).(b) Tensão de saída como função linear da posição do núcleo de um LVDT.

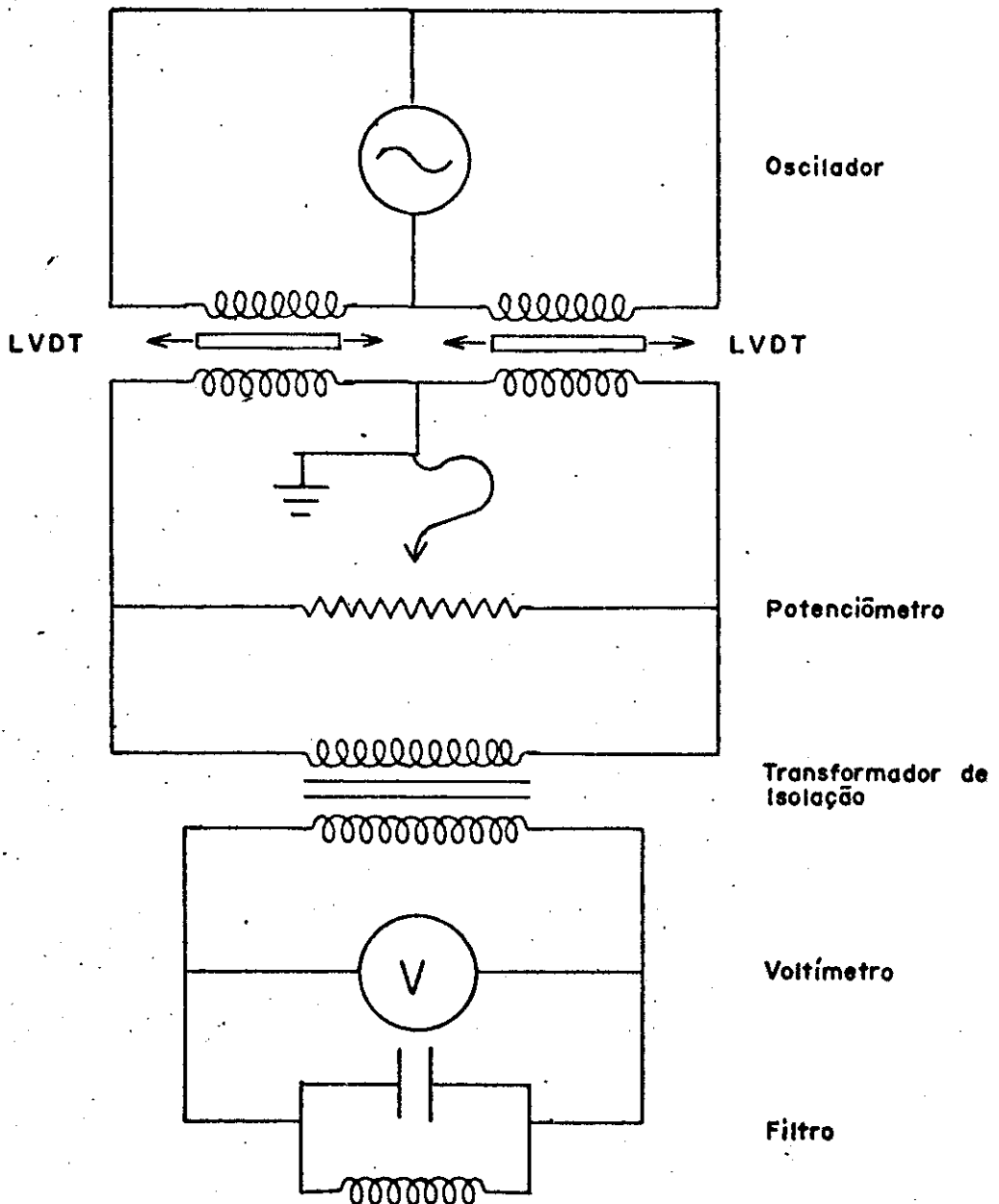


Figura 12 - Circuito montado anexo ao aparelho de pressão uniaxial, para medir a força aplicada na superfície da amostra.

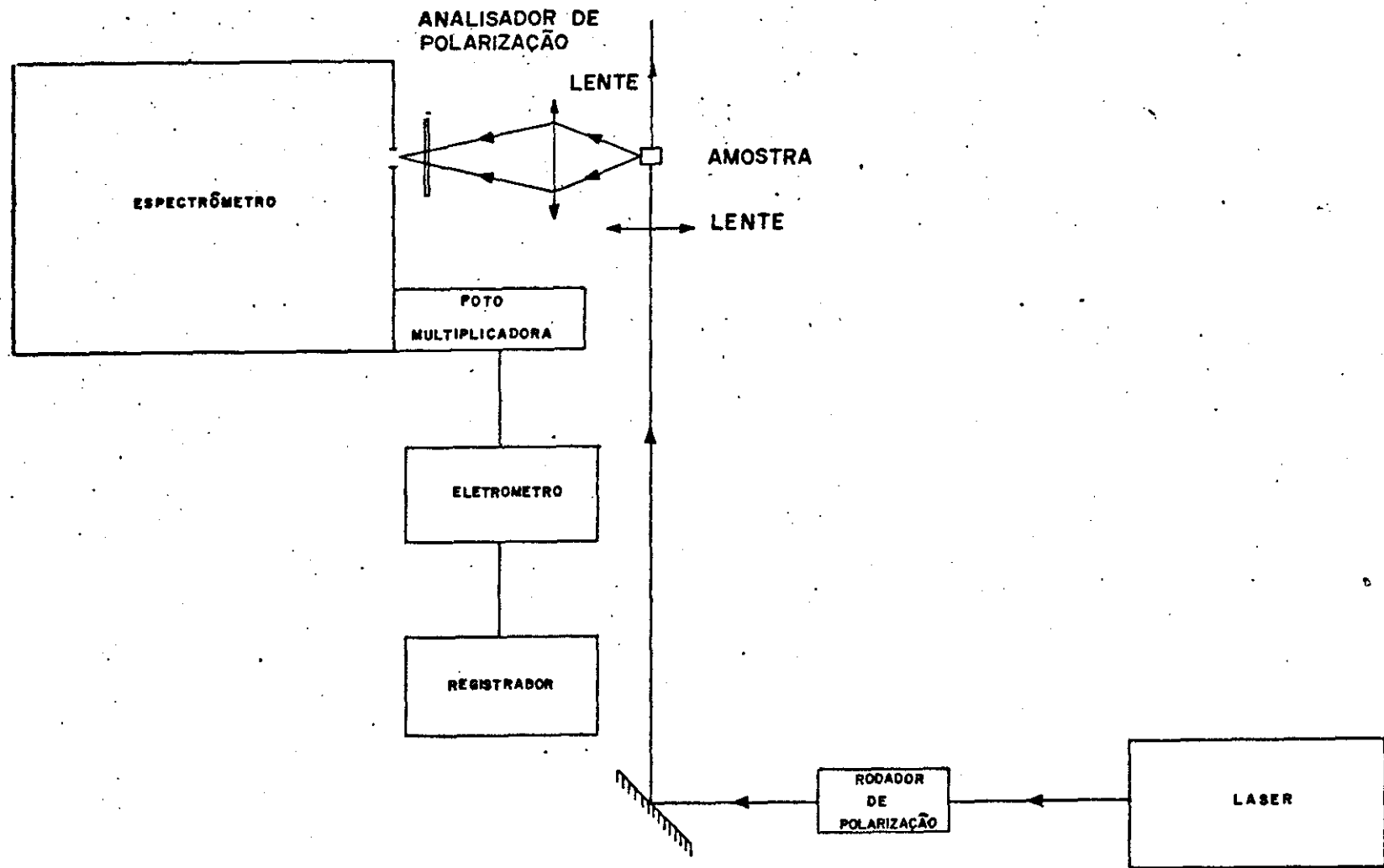


Figura 13 - Esquema do equipamento utilizado para medir o espalhamento Raman.

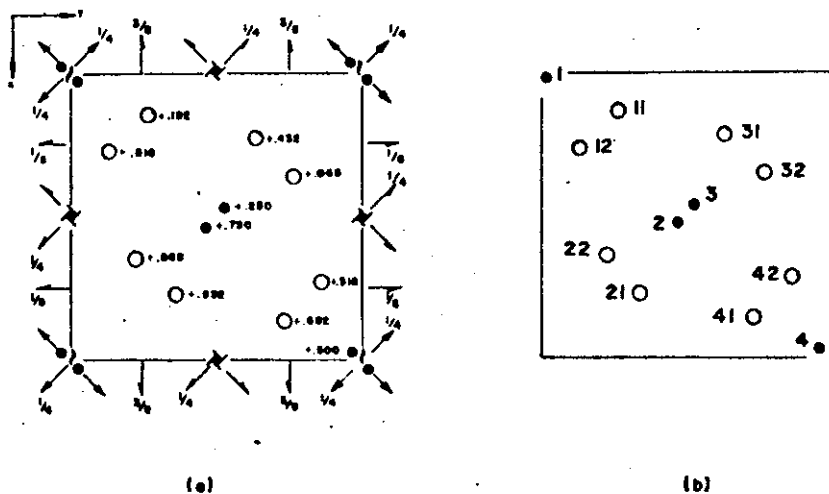
CAPÍTULO III

Movimentos Atômicos Correspondentes aos Modos do Centro da Zona em Paratelerita

Neste capítulo, obtemos os movimentos atômicos correspondentes a todos os modos óticos da paratelerita. Para isto, usamos um método padrão¹⁰ de teoria de grupo e desenvolvemos critérios simples e semi-quantitativos para designar uma dada frequência, obtida dos dados de espalhamento Raman¹¹ e refletividade infra-vermelha¹², a cada um dos movimentos atômicos obtidos.

A cela unitária da paratelerita contém doze átomos dispostos em quatro grupos TeO_2 ^{1,13} como mostra a figura 14(a). Por inspeção desta figura nota-se que os centros de massa dos sistemas TeO_2 estão mais distantes entre si que os átomos dentro de cada molécula. Então é possível considerar que as forças entre as moléculas são mais fracas que as forças intramoleculares. Isto permite classificar os modos vibracionais em externos, que envolvem o movimento das moléculas na cela como corpos rígidos, e internos, onde os átomos de cada molécula se deslocam entre si.

Os movimentos atômicos para cada modo, são



● : Te
○ : O

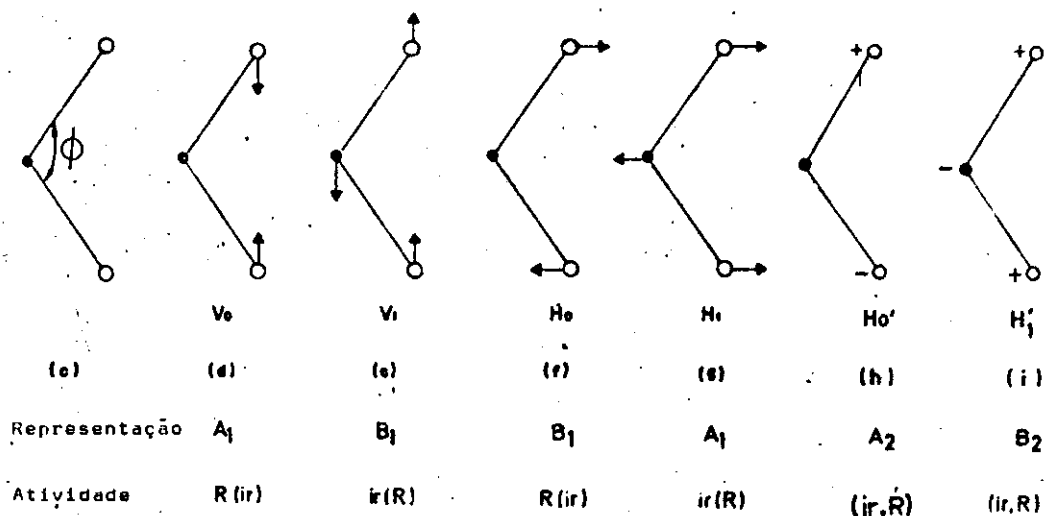


Figura 14 - (a): disposição dos átomos dentro da cela unitária da paratellurite; (b): enumeração dos átomos em suas posições de equilíbrio; (c): molécula de TeO_2 , onde ϕ é o ângulo entre duas ligações $Te - O$; (d) a (i): movimentos atômicos dentro da molécula de TeO_2 correspondentes aos diversos modos vibracionais do cristal.

TABELA I

Efeito de cada operação de simetria do grupo espacial D_4^4 nos átomos da cela unitária da paralelurita. Os átomos foram enumerados de acordo com a figura 14(b).

D_4^4	E	4_1	$\bar{4}_1$	2_1^z	2_1^x	2_1^y	$2^{x'}$	$2^{y'}$
$ 1\rangle$	1	3	2	4	2	3	1	4
$ 2\rangle$	2	1	4	3	1	4	3	2
$ 3\rangle$	3	4	1	2	4	1	2	3
$ 4\rangle$	4	2	3	1	3	2	4	1
$ 11\rangle$	11	31	21	41	22	32	12	42
$ 12\rangle$	12	32	22	42	21	31	11	41
$ 21\rangle$	21	11	41	31	12	42	32	22
$ 22\rangle$	22	12	42	32	11	41	31	21
$ 31\rangle$	31	41	11	21	42	12	22	32
$ 32\rangle$	32	42	12	22	41	11	21	31
$ 41\rangle$	41	21	31	11	32	22	42	12
$ 42\rangle$	42	22	32	12	31	21	41	11

obtidos usando um método descrito por Bhagavantam e Venkatarayudu¹⁰. Este método consiste em encontrar as posições equivalentes nas quais uma dada operação de simetria envia cada átomo na cela unitária, e usar operadores de projeção para obter a direção de vibração dos átomos. A tabela I apresenta o efeito de cada operação do grupo espacial D_4^4 nos átomos da cela unitária da paratelerita, enumerados como mostra a figura 14(b). As posições correspondentes a enumeração escolhida, são dadas explicitamente por¹⁴:

$$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ (u, u, 0) & (\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{3}{4}) & (\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{4}) & (\bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{2}) \end{array} ,$$

para os quatro átomos de telúrio (onde $u = 0,030$) e:

$$\begin{array}{cccc} 11 & 21 & 31 & 41 \\ (x, y, z) & (\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}+z) & (\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}+z) & (\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z) \\ \\ 12 & 22 & 32 & 42 \\ (y, x, \bar{z}) & (\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}-z) & (\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}-z) & (\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z) \end{array}$$

para os oito átomos de oxigênio, com $x = 0,177, y = 0,227$ e $z = 0,217$. Os parâmetros da rede para este cristal são $a = 4,805 \text{ \AA}$ e $c = 7,609 \text{ \AA}$.

Os deslocamentos atômicos obtidos para cada um

dos 36 modos do centro da zona, são mostrados nas figuras 15 e 16, exceto por uma das degenerescência do modo E. A notação usada nestas figuras é a seguinte: modos nos quais as moléculas realizam uma translação rígida no plano x-y (onde x e y correspondem às direções cristalográficas [100] e [010] respectivamente), são denotados por "TH" (translação horizontal) e os modos envolvendo translação rígida da molécula ao longo do eixo z (onde z coincide com a direção do eixo tetragonal do cristal), "TV" (translação vertical); todos os outros modos são designados simplesmente pela letras "V." ou "H", correspondendo a movimentos atômicos na direção z e no plano x-y respectivamente.

Os possíveis deslocamentos de cada átomo dentro da cela unitária definem uma representação redutível do grupo fator do grupo D_4^4 , Γ , cuja dimensão é $3N$, onde N é o número de átomos por cela unitária. Os caracteres X_Γ , desta representação, escritos na tabela II, são obtidos multiplicando o número de átomos que permanecem invariantes diante de cada operação de simetria pelo caráter da representação definida por um vetor polar, X_T^{10} . A decomposição de Γ em representações irredutíveis do grupo D_4^4 dá o número e simetria das vibrações de centro da zona de Brillouin. Usando a tabe-

la II, obtêm-se para os modos normais da paratelerita:

$$\Gamma = 4A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 4B_2 + 9E \quad (1)$$

As translações do centro de massa do cristal, são determinadas pela redução da representação Γ_T de caráter X_T e correspondem aos modos acústicos:

$$\Gamma_T = A_2 + E \quad (2)$$

Excetuando os acústicos, os quatro modos de simetria A_2 restantes são ativos apenas no infra-vermelho; os oito modos E duplamente degenerados tem atividade tanto no infra-vermelho quanto em espalhamento Raman; e os modos unidimensionais restantes tem atividade apenas em espalhamento Raman. Então os modos Raman-ativos são:

$$4A_1 + 5B_1 + 4B_2 + 8E \quad (3)$$

Estes modos foram designados às frequências caracterís-
ticas do espectro Raman, exceto por um modo A_1 e dois
modos $E^{11,15}$. Os modos ativos no infra-vermelho, por
sua vez, foram identificados completamente¹².

Vamos selecionar na relação (1), os modos que

TABELA II

Representação do grupo fator do D_4^4 e caracteres das representações definidas pela mudança de posição dos átomos dentro da cela unitária da paratelerita.

D_4^4	E	4_1	$\bar{4}_1$	2_1^z	2_1^x	2_1^y	$2^{x'}$	$2^{y'}$
Λ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Λ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
E_x	1	0	0	-1	1	-1	0	0
E_y	1	0	0	-1	-1	1	0	0
x_0	8	0	0	0	0	0	0	0
x_{Te}	4	0	0	0	0	0	2	2
x_T	3	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
x_Γ	36	0	0	0	0	0	-2	-2

correspondem a translações moleculares. Para isso, consideremos a representação Γ_{Te} , cujo caráter X_{Te} , é o número de átomos de telúrio que permanecem fixos frente a cada operação de simetria. O produto de Γ_{Te} pela representação Γ_T de um vetor polar, fornece a representação de todos os modos translacionais. Como a representação irreduzível de simetria A_2 se transforma como a coordenada z , e a representação E se transforma como x e y , o produto $\Gamma_{Te} \times A_2$ fornece todos os modos TV e o produto $\Gamma_{Te} \times E$ todos os modos TH. Então, de acordo com a tabela II, estes modos são decompostos em:

$$TH = 2E + A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \quad (4)$$

$$TV = E + A_2 + B_1$$

incluindo os modos acústicos (um modo TV de simetria A_2 e um modo TH de simetria E). Da comparação entre as equações (1) e (4) resulta que os 24 modos restantes tem simetrias dadas por:

$$6E + 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 \quad (5)$$

Para designar uma dada frequência a cada um

destes modos, é necessário entender primeiro, como os átomos de cada molécula se movimentam entre si. A figura 14(c) é o esquema de uma molécula de TeO_2 . O ângulo ϕ entre duas ligações Te-O é aproximadamente 110° , i.é, é o suficientemente grande como que para permitir, em certos casos, uma aproximação ao modelo de molécula linear. As moléculas estão dispostas quase verticalmente na cela unitária, sendo o ângulo entre o plano da molécula e um plano que contém o eixo c, menor que 6° . É conveniente considerar as moléculas como verticais para estabelecer os critérios de classificação com mais facilidade. Com esta aproximação a maioria dos modos esquematizados nas figuras 15 e 16, podem ser classificados em seis tipos de vibrações intra-moleculares, como descrito nas figuras 14(d) a 14(i). Os deslocamentos ilustrados nesta figura são combinações simetrizadas de modos normais da molécula de TeO_2 , cujo grupo pontual é C_{2v} . Na figura, cada modo molecular simetrizado é dado junto com a correspondente representação irredutível de C_{2v} e as respectivas atividades Raman ou infra-vermelha de cada modo. Para indicar estas últimas usamos a convenção de colocar entre parênteses as atividades nulas e fora do parênteses as atividades não nulas. Os modos de subíndice 1 são caracterizados pelos deslocamentos dos

átomos de oxigênio em direção oposta ao deslocamento do átomo de telúrio, criando momento dipolar na molécula.

Por outro lado, modos designados por subíndices zero tem os dois átomos de oxigênio da molécula vibrando com defasagem de 180° e o átomo de telúrio fixo, resultando nulo o momento dipolar na molécula. Isto afeta diretamente a atividade infra-vermelha de cada modo. A atividade no infra-vermelho é influenciada não só pelo momento de dipolo resultante na molécula, mas o momento de dipolo total na cela unitária também deve ser considerado. Então, modos do tipo V_1 ou H_1 , onde as quatro moléculas da cela unitária oscilam em fase, devem ser os modos de mais alta atividade no infra-vermelho (quando permitidos), enquanto que modos V_0 e H_0 devem ser fracamente infra-vermelho-ativos (quando permitidos). Por outro lado, modos V_1 ou H_1 onde as polarizações das quatro moléculas se cancelam entre si, podem ser tão fracamente infra-vermelho-ativos quanto os modos H_0 ou V_0 .

As frequências dos modos caracterizados pelos tipos de vibração V_0 e V_1 podem ser relacionadas considerando a molécula linear, segundo o modelo clássico¹⁶ de três massas ligadas por molas iguais de massas desprezíveis. Nesta aproximação a relação entre as frequências dos dois modos é dada por:

$$\frac{\omega_{V_1}}{\omega_{V_0}} = \left(1 + \frac{2m}{M}\right)^{1/2}, \quad (6)$$

onde m e M representam as massas do oxigênio e do telúrio respectivamente. O valor numérico da razão entre as massas é $m/M = 0,125$. A relação expressa na equação (6) pode ser obtida para vibrações dos tipos H_1 e H_0 , assumindo forças centrais entre os átomos de oxigênio e o átomo de telúrio. Além disso, é de se esperar que as vibrações do tipo H_0 tenham frequência menor que as do tipo H_1 , da mesma simetria. Isto porque nos modos do tipo H_1 , o átomo de telúrio que é bem mais pesado que os de oxigênio, participa do movimento e portanto a massa reduzida do sistema é diminuída em relação a do modo H_0 .

Dentro da aproximação de forças centrais é possível estabelecer outra relação útil entre as frequências de vibrações verticais e horizontais. Neste intuito, escreve-se a projeção no eixo horizontal da força restauradora em função do ângulo de curvatura da molécula ϕ , e com bases em considerações puramente geométricas, obtém-se:

$$\frac{\omega_{H_0}}{\omega_{V_0}} = \frac{\omega_{H_1}}{\omega_{V_1}} \approx \sin \frac{\pi - \phi}{2} \approx 0,57 \quad (7)$$

Desta forma é possível estabelecer uma hierarquia de modos. Os modos translacionais devem corresponder as frequências mais baixas, pois as forças restauradoras neste caso são fracas interações molécula-molécula. Como as moléculas são quase verticais e aproximadamente lineares, deve existir menor resistência para as translações verticais que para as horizontais, ou seja $\omega_{TV} < \omega_{TH}$. Assim o modo de mais baixa frequência em cada simetria é do tipo TV e o seguinte em valor de frequência é do tipo TH. O modo de maior frequência deve corresponder a vibração do tipo V_1 ; o vizinho deve ser do tipo V_0 e suas frequências estão relacionadas pela equação (6). Modos do tipo H devem ter frequências maiores que as dos modos translacionais, mas menores que as dos modos do tipo V de um fator dado aproximadamente pela equação (7). As vibrações H'_0 e H'_1 correspondem a rotações rígidas da molécula TeO_2 e portanto tem frequência nula. Entretanto, no sólido, as frequências H' são provenientes de forças inter-moleculares e da mistura com modos H e V, introduzida pela inclinação vertical (-6°). Devido a este efeito é esperado que modos H' se situem acima dos translacionais e abaixo dos modos H em

frequência. Entre os modos H_0 e H_1 , este último tem frequência maior. Em alguns casos, modos subindexados com o número 1 tem maior atividade no infra-vermelho que aqueles que levam subíndice zero. A identificação dos modos observados é baseada nas considerações dadas acima e assumindo que vários modos de uma dada simetria não se misturam muito. Isto é verdade se os modos observados estão bem separados em frequência.

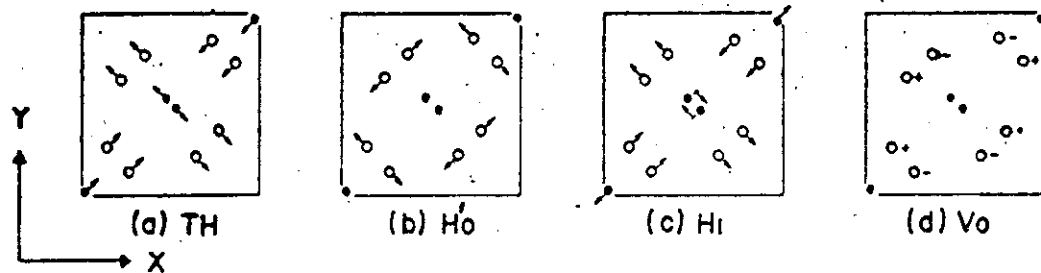
A tabela III, resume o resultado desta análise. Constan desta tabela as frequências de todos os modos óticos seguidas da atividade no infra-vermelho tabeladas como o produto dos " f_1 " (oscillator strength) dados por Korn e colaboradores¹² pela frequência correspondente, obtendo assim um número proporcional ao momento dipolar. Para os modos infra-vermelho-ativos foi usada uma média entre a frequência do modo longitudinal e a frequência do modo transversal, ié, $\bar{\omega} = \frac{1}{2}(\omega_{LO} + \omega_{TO})$. As frequências dos modos Raman ativos foram obtidas no trabalho de Pine e Dresselhaus¹¹. As designações em frequência para os movimentos atômicos descritos nas figuras 15 e 16, foram feitas para cada simetria isoladamente e transpostas à tabela III.

TABELA III

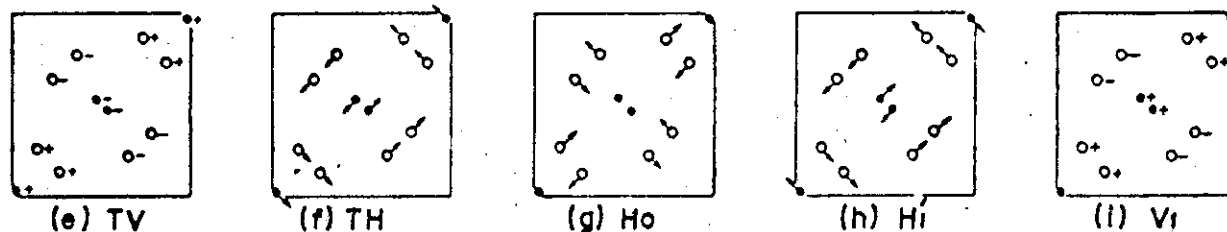
Modos óticos do centro da zona observados em espalhamento Raman e refletividade no infra-vermelho. Para os modos ir-ativos foram tabeladas frequências médias: $\bar{\omega} = 1/2 (\omega_{LO} + \omega_{TO})$. A atividade infra-vermelha para cada modo foi tabelada como o produto $F_1 = f_1 \times \omega_1$, onde os f_1 são os "oscillators strengths" obtidos da ref. 12. Estes valores são normalizados tomando para o modo E de 122 cm^{-1} , $F_1 = 1$. As letras R e ir entre parênteses na primeira coluna indicam atividade Raman e infra-vermelha dos modos respectivamente.

Simetria	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	F_1	Tipo	Fig. Nº	Razão de Frequências	
					Experimental	Teórica
A_2 (ir)	96	9,2	TH	16(b)		
	261	1,5	H_1'	16(d)		
	345	12,0	H_0	16(c)	$\frac{345}{675} = 0,51$	0,51
	675	19,2	V_1	16(e)		
E (ir, R)	122	1,0	TV	16(g)	$\frac{354}{397} = 0,89$	0,89
	185	12,3	TH	16(h)		
	223	3,6	H_0'	16(i)	$\frac{681}{790} = 0,86$	0,89
	312	9,4	H_1'	16(l)		
	354	0,8	H_0	16(j)	$\frac{354}{681} = 0,52$	0,57
	397	0,03	H_1	16(k)		
	681	6,4	V_0	16(m)	$\frac{397}{790} = 0,50$	0,57
	790	1,2	V_1	16(n)		
B_1 (R)	61		TV	15(e)		
	175		TH	15(f)		
	216		H_1'	15(h)		
	233		H_0	15(g)	$\frac{233}{591} = 0,4$	0,51
	591		V_1	15(i)		
B_2 (R)	155		TH	15(j)		
	287		H_0'	15(k)		
	414		H_1	15(l)	$\frac{414}{784} = 0,53$	0,64
	784		V_0	15(m)		
A_1 (R)	148		TH	15(a)		
			H_0'	15(b)		
	393		H_1	15(c)	$\frac{393}{648} = 0,61$	0,64
	648		V_0	15(d)		

MODOS A_1



MODOS B_1



MODOS B_2

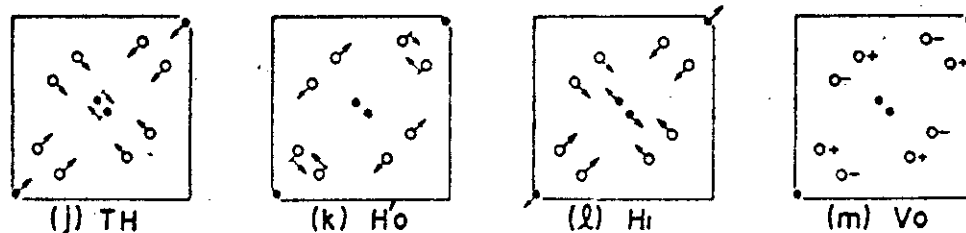
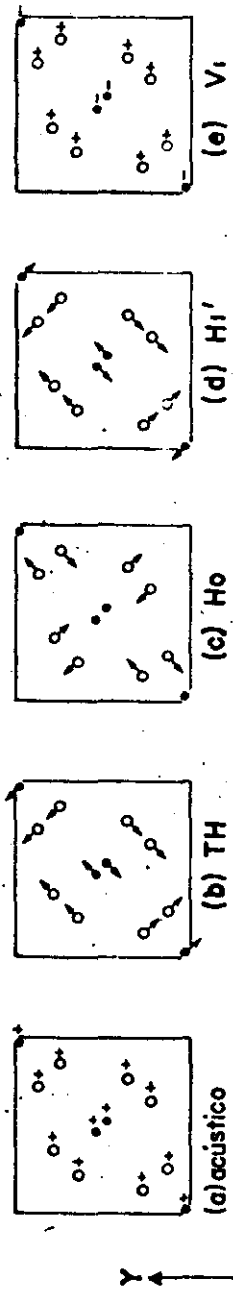


Figura 15 - Movimentos atômicos correspondendo aos modos óticos de simetria A_1 , B_1 e B_2 da paratelerita.

MODOS A_2



MODOS E

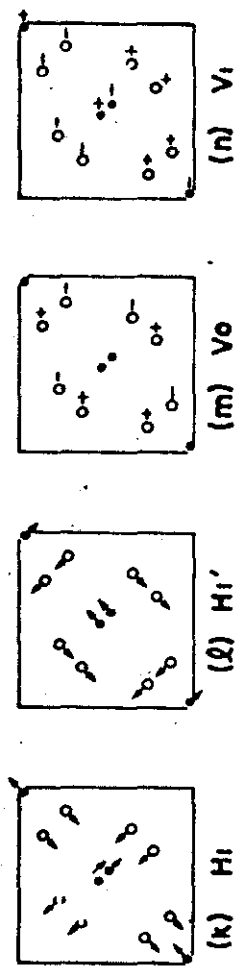
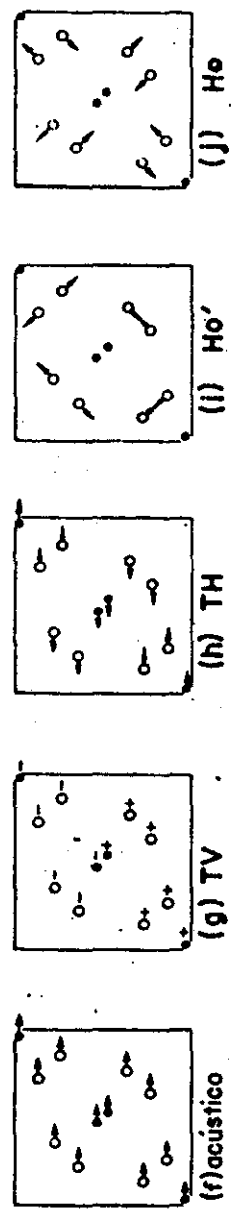


Figura 16 - Movimentos atômicos correspondendo aos modos de simetria A_2 (ir) e E de paratelsurita.

1. Modos A_2

Estes modos estão representados nas figuras 16(a) a 16(e). Os quatro modos óticos são do tipo TH, H_0 , H'_1 e V_1 . De acordo com o critério descrito anteriormente, ao modo de mais baixa frequência, 96 cm^{-1} , foi designado a vibração TH da figura 16(b). Ao modo de mais alta frequência, 675 cm^{-1} , o movimento V_1 esquematizado na figura 16(e). Neste esquema nota-se que os dipolos moleculares oscilam em fase e é o único exemplo de vibração com subíndice 1 onde isto acontece. Então, o modo em 675 cm^{-1} deve exibir maior atividade no infra-vermelho que qualquer outro modo ótico do cristal. Os resultados de medidas de reflexão no infra-vermelho, reescritos na tabela III na coluna intitulada F_1 , comprovam este fato. A frequência do modo V_1 deve estar relacionada com a do modo H_0 , aproximadamente pelas equações (6) e (7). A atribuição de $\bar{\omega} = 345\text{ cm}^{-1}$ a este modo, satisfaz esta condição, como pode ser visto na tabela III. A única frequência restante, 261 cm^{-1} , deve então corresponder ao modo H'_1 da figura 16(d).

2. Modos B_2

Estes modos são apresentados nas figuras 15(j) a 15(m). Os quatro modos óticos B_2 são do tipo TH, H'_0 , H_1 e V_0 . De maneira análoga ao procedimento descrito anteriormente, ao modo de mais baixa frequência, 155 cm^{-1} , é designada a vibração tipo TH da figura 15(j). Nesta categoria só existe uma vibração vertical, que é V_0 da figura 15(m). Logo a este modo deve corresponder a mais alta frequência, 784 cm^{-1} , observada nesta simetria. A frequência mais próxima desta em sentido decrescente, 414 cm^{-1} , deve ser associada ao modo H_1 da figura 15(l). E finalmente, o modo em 287 cm^{-1} , ao movimento do tipo H'_0 . A frequência do modo H_1 deve estar relacionada com a do modo V_0 (784 cm^{-1}), através das equações (6) e (7). Isto é aproximadamente verificado, como mostra a tabela III.

3. Modos B_1

Os modos B_1 mostrados nas figuras 15(e) a 15(i), correspondem a tipos vibracionais TV, TH, H_0 , H'_1 e V_1 . Dos dois modos translacionais, é selecionado o modo TV para o de mais baixa frequência, 61 cm^{-1} , de acordo com

a discussão prévia. Então, o próximo modo de mais baixa frequência, 175 cm^{-1} , deve corresponder ao TH da figura 15(f). Esta designação é coerente com o fato que os modos TH em todas as simetrias (inclusive nas descritas a seguir), tem frequências bem similares e contidas no intervalo $150 - 185\text{ cm}^{-1}$, exceto pelo modo A_2 .

Para os modos restantes, atribui-se ao de maior frequência, 591 cm^{-1} , o modo V_1 da figura 15(i), e ao próximo modo em sequência decrescente de frequência, 233 cm^{-1} , ao H_0 da figura 15(g). A tabela III mostra que estas frequências satisfazem também o critério descrito pelas equações (6) e (7). A última frequência, 216 cm^{-1} , é atribuída ao modo restante H_1 da figura 15(h).

4. Modos A_1

Dos quatro modos de simetria A_1 mostrados nas figuras 15(a) a 15(d), $\{TH, H'_0, H_1 \text{ e } V_0\}$, apenas três foram observados experimentalmente^{11,15}. De acordo com os critérios estabelecidos, o modo de mais baixa frequência, 148 cm^{-1} , é o translacional TH da figura 15(a), e o de mais alta frequência, 648 cm^{-1} , o modo V_0 da figu-

ra 15(d). O pico incógnito em frequência no espectro Raman, deve estar na mesma região do pico observado em 393 cm^{-1} . Estes modos devem corresponder aos movimentos de tipo H'_0 e H_1 descritos nas figuras 15(b) e (c) mas não é possível designar exatamente o modo em 393 cm^{-1} , pela falta de um valor em frequência. Porém, a frequência 393 cm^{-1} satisfaz aproximadamente o critério das equações (6) e (7). Isto poderia levar a identificar este pico como o H_1 da figura 15(c). O modo restante H'_0 , deveria ter frequência contida no intervalo $(148 - 393\text{ cm}^{-1})$, e seria (conforme a figura 14(h)) debilmente Raman-ativo, razão pela qual não foi observado.

5. Modos E

As figuras 16(g) a 16(n), mostram os movimentos atômicos correspondentes aos modos óticos de simetria E (apenas uma componente de cada dobrlete é apresentada por simplicidade). Nesta figura vemos que os oito modos óticos de simetria E correspondem aos movimentos atômicos designados por: TV , TH , H'_0 , H'_1 , H_0 , H_1 , V_0 e V_1 . Como no caso dos modos B_1 , aqui existem dois modos translacionais. O de mais baixa frequência, 122 cm^{-1} , é

atribuído ao modo TV da figura 16(g), e o próximo em frequência, 185 cm^{-1} , ao modo TH da figura 16(h). O modo de mais alta frequência, 790 cm^{-1} , é designado ao V_1 da figura 16(n), enquanto que seu vizinho, 681 cm^{-1} , ao modo V_0 da figura 16(m). A razão entre estas frequências é 1,16, em pleno acordo com o valor 1,13 predito pela equação (6). O modo H_0 da figura 16(j) é o que se relaciona, através da equação (7), ao modo V_0 de 681 cm^{-1} . Analogamente, o modo H_1 da figura 16(k) está relacionado com o V_1 de 790 cm^{-1} . As frequências que mais se aproximam da razão ω_H/ω_V esperada são 354 e 397 cm^{-1} respectivamente. Também a relação destas duas frequências é 0,89 em completo acordo com a equação (6) (vide tabela III). As frequências restantes (233 e 312 cm^{-1}) são então, atribuídas aos modos H'_0 da figura 16(i) e H'_1 da figura 16(l) respectivamente. Porém, estas designações não explicam a atividade infra-vermelha dos diversos modos E. Por exemplo, não é possível entender a origem da forte atividade infra-vermelha dos modos de frequências 185, 312 e 681 cm^{-1} . Esta discrepância, a única num esquema até agora consistente, pode ser o resultado do grande número de modos E com valores de frequência próximos entre si. Esta proximidade causaria mistura entre os modos moleculares da figura 14.

Em conclusão, pelo uso de um método padrão de teoria de grupo, nós obtivemos os movimentos atômicos simetrizados correspondentes as várias representações irredutíveis do grupo fator da paratelerita (TeO_2). Este material pode ser tratado como um cristal molecular. Então, os vários movimentos atômicos simetrizados correspondendo a auto-modos do cristal de mesma simetria, mas a vibrações moleculares de simetrias diferentes, não devem se misturar muito se a matriz dinâmica para os fonons do centro da zona, é diagonalizada. Nós desenvolvemos regras simples para a identificação dos vários modos observados nos espectros Raman e infra-vermelho. Estas regras são baseadas fundamentalmente nas razões das frequências observadas. A classificação obtida desta maneira apresenta um alto grau de consistência.

CAPÍTULO IV

Teoria

Antes de analisar o caso particular da deformação estudada em um cristal de simetria tetragonal, é necessário rever alguns conceitos básicos genéricos e relembrar as notações utilizadas para as quantidades envolvidas. Neste propósito, vamos adotar a notação de Bhagavantam¹⁷ no decorrer do item 1 deste capítulo. No item 2, discutiremos brevemente as condições que levam o cristal a realizar uma transição de fase estrutural. No item 3 desenvolvemos uma teoria linear que permite calcular as modificações esperadas no espectro Raman de um cristal do grupo pontual D_4 , quando submetido a pressão uniaxial.

1. Deformações, Tensões e Propriedades Elásticas

Quando partículas de um corpo sofrem mudanças nas posições relativas entre si, o corpo sofre uma deformação. Para descrever uma deformação é necessário especificar a posição relativa entre dois pontos vizinhos P e Q , antes, e depois do corpo ser deformado. Se

jam x_i e $y_i = (x_i + dx_i)$, $i = 1, 2, 3$, as coordenadas iniciais dos pontos P e Q respectivamente. Após a deformação o ponto P vai a P', cujas coordenadas são:

$$x'_i = x_i + u_i \quad (8)$$

onde o deslocamento u_i é uma função da posição. Para o ponto Q', no qual se transforma Q pela deformação, as coordenadas escritas desprezando termos de segunda ordem ou superior em dx , são:

$$y'_i = (x_i + dx_i) + u_i + \sum_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j, \quad j = 1, 2, 3 \quad (9)$$

A diferença $x'_i - y'_i$, fornece a nova posição relativa (entre P' e Q'), ié:

$$x'_i - y'_i = dx_i + \sum_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j \quad (10)$$

Donde, a mudança entre as posições relativas antes e após deformação é descrita por:

$$du_i = \sum_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j \quad (11)$$

Nesta equação a matriz $\left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right]$ pode ser expressa como a soma de uma matriz simétrica e uma matriz antissimétrica, como:

$$\left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right] = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right]. \quad (12)$$

No segundo membro, o primeiro termo da equação (12), é denotado de ϵ_{ij} e o segundo termo, w_{ij} . Em primeira aproximação, as quantidades ϵ_{ij} especificam completamente as mudanças em tamanho e forma de todas as partes de um corpo que sofreu pequenas deformações. E as quantidades w_{ij} são interceptadas em termos de rotação rígida de um volume elementar em torno de P.

O estado de deformação de um corpo, que é caracterizado pelas mudanças nas distâncias entre vários pontos, é independente do sistema de coordenadas escolhido para representá-lo. Então, é possível mostrar que as quantidades ϵ_{ij} formam um tensor de segunda ordem¹⁷, o tensor de deformações. Se as componentes de deformação são constantes em todo o corpo, a deformação é dita homogênea. Neste caso, os deslocamentos são descritos por equações do tipo:

$$u_i = \sum_j \epsilon_{ij} x_j, \quad (13)$$

onde ϵ_{ij} são constantes simétricas nos índices i e j . Da natureza linear da equação (13), pode-se dizer que numa deformação homogênea, planos e linhas retas perma necem planos e retas após a deformação; planos paralelos e linhas paralelas permanecem paralelos; e uma esfera é transformada num elipsoide¹⁸.

Quando um corpo elástico é deformado pela ação de forças externas, aparecem no corpo forças internas que resistem à deformação. Elas são consideradas forças de superfície. Para especificar o sistema de forças internas é necessário conhecer em cada ponto do corpo a força por unidade de área através de cada plano elementar que passe pelo ponto. As componentes de força F_1 , atuando sobre o elemento de área (cuja orientação é definida pelos cossenos diretores l_1, l_2, l_3 , da normal a ele) são definidas como:

$$F_1 = \sum_j \sigma_{1j} l_j \quad , \quad (14)$$

onde σ_{ij} são conhecidas como componentes de tensão. As componentes em que $i = j$, são chamadas "normais" e aquelas onde $i \neq j$, são chamadas "tangenciais" ou de "cisalhamento" (shear). A equação (14) exprime a relação entre dois vetores ($\vec{F}$ e $\vec{l}$), logo as quantidades σ_{ij} , for

mam um tensor de segunda ordem. Além disso, σ_{ij} é simétrico, em relação aos índices i e j .

Desta forma, temos definidas as duas quantidades físicas que descrevem a deformação e o sistema de forças internas num corpo respectivamente. A lei de Hooke generalizada expressa as tensões elásticas como funções lineares das deformações elásticas, ié:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (15)$$

onde C_{ijkl} , são as componentes de um tensor de quarta ordem conhecido com tensor de rigidez elástica. A relação reversa a anterior, expressa as deformações elásticas como funções lineares das tensões:

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k,l} \zeta_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (16)$$

onde ζ_{ijkl} , são as componentes de um tensor de quarta ordem conhecido como tensor de compressibilidade elástica.

O número de coeficientes C_{ijkl} (ou ζ_{ijkl}) é 81. Devido a simetria do tensor de deformação e do tensor de tensões, as componentes C_{ijkl} e ζ_{ijkl} são simétricas com respeito aos dois primeiros índices e aos

dois últimos índices, iê:

$$C_{ijkl} = C_{jikl} \quad , \quad \zeta_{ijkl} = \zeta_{jikl} \quad ,$$

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} \quad , \quad \zeta_{ijkl} = \zeta_{ijlk} \quad .$$

(17)

A propriedade de simetria descrita nestas relações reduz o número de componentes independentes a 36.

Em geral, usa-se a notação abreviada de Voigt, que permite escrever as equações de Hooke sob as formas condensadas:

$$\sigma_i = C_{ij} e_j \quad , \quad (18)$$

(i, j = 1, ..., 6)

$$e_i = S_{ij} \sigma_j \quad , \quad (19)$$

Estas equações envolvem as constantes de rigidez elástica C_{ij} (stiffnesses) e as constantes de compressibilidade elástica S_{ij} (compliances). No decorrer deste texto, vamos nos referir a estas constantes simplesmente como constantes elásticas, sendo que a diferenciação entre elas será feita apenas pelos símbolos C e S para as constantes das equações (18) e (19) respectivamente. Na adoção do formato condensado, é necessário

observar as seguintes relações:

$$\zeta_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{se } m \text{ e } n \text{ valem } 1, 2 \text{ ou } 3$$

$$2\zeta_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{se } m \text{ ou } n \text{ vale } 4, 5 \text{ ou } 6$$

$$4\zeta_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{se } m \text{ e } n \text{ valem } 4, 5 \text{ ou } 6$$

e

$$C_{ijkl} = C_{mn} \quad , \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3; m, n = 1, \dots, 6) \quad (20)$$

e a correspondência entre as notações:

$$\begin{array}{cccccc} \sigma_{11} & \sigma_{22} & \sigma_{33} & \sigma_{23} & \sigma_{31} & \sigma_{12} \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 & \sigma_4 & \sigma_5 & \sigma_6 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} \epsilon_{11} & \epsilon_{22} & \epsilon_{33} & 2\epsilon_{23} & 2\epsilon_{31} & 2\epsilon_{12} \\ \epsilon_1 & \epsilon_2 & \epsilon_3 & \epsilon_4 & \epsilon_5 & \epsilon_6 \end{array}$$

Com bases em considerações termodinâmicas é possível mostrar¹⁹ que as constantes elásticas são simétricas, ou seja:

$$C_{ij} = C_{ji} \quad \text{e} \quad S_{ij} = S_{ji} \quad . \quad (21)$$

Graças a simetria de C_{ij} e S_{ij} , o número de coeficien-

tes independentes se reduz de 36 a 21.

O número de constantes independentes é reduzido ainda mais, quando se considera a simetria do cristal. Os coeficientes independentes para as diversas classes cristalinas, se encontram tabelados¹⁷⁻¹⁹ em forma matricial.

2. Transições de Fase Estruturais

Uma deformação homogênea num cristal é descrita pelas componentes do tensor de deformações ϵ_{ij} , em termos do qual o deslocamento u_i de cada átomo é definido pela equação (13). A densidade de energia de deformação acumulada no cristal, expressa em termos destas componentes de deformação e das constantes elásticas, é (na notação de Voigt):

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \quad (22)$$

Uma rede cristalina é considerada estável se a densidade de energia é uma forma quadrática positiva, definida²⁰. Equivalentemente, o cristal é estável frente a deformações homogêneas, se a matriz das constantes elásticas C_{ij} , tem auto-valores positivos. Se um ou mais

dos auto-valores decresce a zero, o cristal pode ser distorcido em forma contínua a uma nova estrutura com a simetria determinada pelo auto-vetor do auto-valor referido²¹.

Próximo a uma transição de fase associada a uma deformação homogênea o comportamento é dominado por flutuações nas ondas acústicas com baixas velocidades. A velocidade de uma onda acústica é uma combinação linear das constantes elásticas para as diversas representações irredutíveis. Em geral, ocorre que a constante elástica se torna pequena apenas para uma destas representações irredutíveis. Então, a velocidade das ondas acústicas se anulam apenas para aquelas ondas para as quais a distorção é exatamente a da representação irredutível da constante elástica de menor auto-valor. O modo acústico típico envolvido na transição de fase, foi tabelado para os cristais nas diversas classes²¹ juntamente com as condições de estabilidade e componentes do tensor de deformação correspondentes a cada representação.

Transições de fase estruturais ocorrem não só por instabilidades na velocidade de fonons acústicos, mas envolvendo também os fonons óticos. Seja por exemplo o caso do KH_2PO_4 , que passa de uma fase para elétri

ca (e tetragonal) a uma fase ferroelétrica (e ortorrômbica). Espectros Raman²² de simetria B_2 revelam uma estrutura de baixa frequência, altamente dependente da temperatura, interpretada como um modo super-amortecido (soft) acoplado a um modo ótico da rede. Além disso, medidas experimentais²³ dos coeficientes elásticos deste material mostram que a componente C_{66} decresce continuamente a zero quando a temperatura se aproxima do valor crítico $T_c = 122$ K. Então deve haver uma interação entre o modo ótico característico desta transição e um modo acústico de velocidade relacionada com a constante elástica C_{66} .

Na transição de fase em $DyVO_4$, de tetragonal a ortorrômbico, as distorções da rede podem ser interpretadas em termos de fonons óticos do centro da zona de Brillouin²⁴ ou de interações elétron-fonon acústico²⁵.

Outros exemplos, podem ser encontrados no trabalho de revisão dos estudos experimentais sobre transições de fase estruturais de Scott²⁶. Nestes exemplos, em geral, fonons óticos e acústicos contribuem acoplados ou independentemente nos mecanismos da transição.

A análise do cristal específico usado neste trabalho exige um exame prévio das condições adequadas

para induzir a transição. Os parâmetros de ordem no caso de transição de fase de segunda ordem são determinados com bases em argumentos de simetria³. Para um cristal tetragonal (do grupo pontual $4mm$, $\bar{4}2m$, 422 ou $4/mmm$) qualquer combinação linear das seguintes componentes do tensor de deformações: $e_1 - e_2$, e_4 , e_5 , e_6 , viola a simetria tetragonal e pode ser um parâmetro de ordem. Na transição que ocorre na paratелurita, o parâmetro de ordem prioritário é $(e_1 - e_2)$ que corresponde ao auto-valor $C_{11} - C_{12}$. Esta propriedade está associada a simetria de espécie B_1 . Alguns formalismos teóricos^{4,7} para descrever esta transição, determinam como parâmetro de ordem secundário o termo $(e_1 + e_2)$, associado a representação de espécie A_1 . Então, se algum modo ótico influencia a transição $D_4^4 \rightarrow D_2^4$ na paratелurita, esta influência será manifestada no comportamento de um modo B_1 e um modo A_1 . Por outro lado, uma compressão uniaxial ao longo da direção $[100]$ produz uma deformação homogênea da mesma simetria que o parâmetro de ordem prioritário $e_1 - e_2$. Assim, podemos esperar que pequenas pressões aplicadas produzam grandes mudanças na dinâmica de rede do cristal. Então, é conveniente analisar que tipo de comportamento é esperado para os modos óticos de simetrias A_1 e B_1 em particular e das

outras simetrias (B_2 e E) a título de comparação, frente a pressão uniaxial. Isto é feito por nós a seguir.

3. Efeito da Deformação Homogênea nos Fonons Óticos da Paratelsurita

Paratelsurita pertence ao grupo pontual D_4 , cuja tabela de caracteres é reescrita em forma concisa na tabela IV; bem como as funções de base para as diversas representações irredutíveis deste grupo.

As componentes do tensor de polarizabilidade para os modos Raman-ativos são dados na tabela V, onde as coordenadas foram escolhidas coincidindo com os eixos cristalográficos e z ao longo do eixo tetragonal. Em geral, a pressão uniaxial reduz a simetria do cristal. A simetria do cristal deformado é determinada pelos elementos de simetria comuns a ambos, o cristal não deformado e o elipsóide de deformação. Então, uma força compressiva na direção do eixo cristalográfico c, não altera a simetria do cristal. Para forças ao longo de $[110]$ ou $[100]$ a simetria do cristal é reduzida a D_2 . A tabela V, mostra também a correlação entre as representações D_4 e D_2 , incluindo as componentes de tensor de polarizabilidade para o grupo D_2 . A correlação

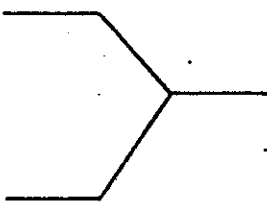
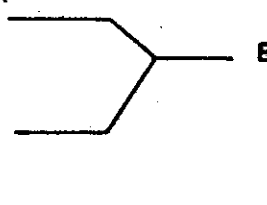
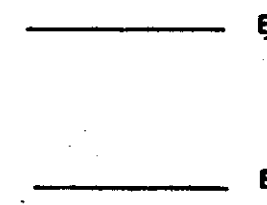
TABELA IV

Tabela de caracteres e funções de base para o grupo pontual D_4 . Aqui, X, Y e Z, usados nas funções bases, são componentes de um vetor polar.

D_4	E	$2C_4$	$C_4^2=C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	funções base
A_1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	xz, yz; x, y

TABELA V

Tensor de polarizabilidade para os modos Raman-ativos do TeO_2 para o cristal não deformado (D_4) e para o cristal deformado (D_2) sob ação de pressão perpendicular ao eixo tetragonal.

D_4			D_2		
A_1'	$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$		A'	$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$	
B_1'	$\begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$				
A_2	Raman - inativo		$B_1(z)$	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	
B_2'	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$				
E'	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -e \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{bmatrix}$		$B_2(y)$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}$	
	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}$		$B_3(x)$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & e & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}$	

foi feita com bases nas seguintes considerações: para a transição de segunda ordem, ocorre que uma representação (exceto pela identidade) do grupo pontual da fase mais simétrica se relaciona com a identidade do grupo pontual da fase de menor simetria. O grupo espacial D_4^4 ($P4_12_12$) tem dois subgrupos de estrutura ortorrômbica²⁷, D_2^4 ($P2_12_12_1$) e D_2^5 ($C222_1$). O primeiro corresponde a perda das operações C_2 ao longo da diagonal entre os eixos equivalentes do cristal não deformado; e o segundo, a perda das operações $C_2 + t/2$ ao longo das direções cristalográficas $[100]$ e $[010]$. Logo a correlação entre D_4 e o grupo pontual do grupo D_2^5 envolve os eixos diagonais, e a única representação exceto a identidade que se relaciona com a representação totalmente simétrica do grupo D_2 , é a representação B_2 . Por outro lado a correlação entre D_4 e o grupo pontual de D_2^4 envolve os eixos principais e a correspondência única (exceto pela identidade) com a identidade do grupo D_2 , é a representação B_1 . Como o parâmetro de ordem para a transição de fase na paratелurita, $(e_1 - e_2)$, tem propriedades de transformação associadas com B_1 , a fase de menor simetria é D_2^4 e a correlação que permite formular hipóteses sobre a transição é a da tabela V. Esta tabela mostra que todos os modos Raman unidimensionais

do cristal não deformado, tem correspondência no cristal deformado; que os modos E duplamente degenerados, devem ser separados pela ação de pressão uniaxial em duas componentes (paralela e perpendicular à força aplicada); e que os modos A_2 inicialmente inativos, adquirem atividade Raman no cristal deformado.

Os argumentos de simetria desenvolvidos acima permitem prever o comportamento do fonon no que diz respeito a quebra de degenerescência e características de polarização das componentes induzidas por pressão. Entretanto, a teoria de grupo sozinha, não é suficiente para prever quantitativamente os deslocamentos em frequência e separação dos picos. Um cálculo baseado em teoria de perturbação em primeira ordem, vem se revelando muito útil neste sentido²⁸⁻³². Nesta aproximação, a perturbação introduzida na hamiltoniana do cristal pela pressão, V , é escrita como a função linear mais geral do tensor de deformações ϵ_{ij} . Assim, V pode ser expresso como:

$$V = \sum_{i,j} V_{ij} \epsilon_{ij} \quad (23)$$

Os elementos de matriz de V_{ij} entre estados do cristal sem deformar são usados como parâmetros ajus

táveis a serem determinados experimentalmente. Tais elementos, conhecidos na literatura como "deformation potential constants", serão referidos neste texto como "constantes de deformação". O número de tais constantes necessário para descrever o comportamento de cada fonon de um cristal dado, depende da simetria de ambos, o fonon e o cristal, na forma que descrevemos detalhadamente a seguir.

Os termos ϵ_{ij} e V_{ij} da equação (23), formam tensores simétricos de segunda ordem. A propriedade de simetria destes elementos permite agrupar os termos da soma como:

$$\begin{aligned} V = & V_{xx}\epsilon_{xx} + V_{yy}\epsilon_{yy} + V_{zz}\epsilon_{zz} \\ & + 2V_{xy}\epsilon_{xy} + 2V_{yz}\epsilon_{yz} + 2V_{xz}\epsilon_{xz} \end{aligned} \quad (24)$$

Cada termo da equação (24) pode ser escrito como o produto de componentes cuja forma é obtida da redução de um tensor de segunda ordem nas representações irredutíveis do grupo pontual do cristal. Para o grupo D_4 , temos:

$$V = \frac{1}{2}(V_{xx} + V_{yy})(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + V_{zz}\epsilon_{zz} + \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy})(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \\ + 2V_{xy}\epsilon_{xy} + 2(-V_{zx})(-\epsilon_{zx}) + 2V_{zy}\epsilon_{zy} \quad (25)$$

Os primeiros dois termos pertencem a simetria A_1 , o terceiro a B_1 , o quarto a B_2 e os dois últimos a representação E duplamente degenerada.

Pela notação da ref. 28, $\psi_k(\Gamma^\alpha)$ é usado para denotar o modo do centro da zona que se transforma de acordo com a fila k da representação Γ^α . Por simplicidade, os índices que diferenciam entre diversos fonons de mesma simetria foram omitidos. A diagonalização da matriz cujos elementos são $\langle \psi_{k'}(\Gamma^\alpha) | V | \psi_k(\Gamma^\alpha) \rangle$ ($k', k = 1, \dots, n_\alpha$) dá a mudança na frequência do fonon pertencente a representação Γ^α de dimensão n_α . O número de elementos independentes desta matriz (que coincide com o número de constantes de deformação) é igual ao número de vezes que a representação totalmente simétrica ocorre em $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha] \times \Gamma^V$ onde $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha]$ é o produto direto de Γ^α consigo mesma, e Γ^V é a representação gerada por um tensor de segunda ordem. Para o cristal do grupo D_4 esta representação é:

$$\Gamma^V = 2A_1 + B_1 + B_2 + E \quad (26)$$

Neste grupo, existem duas constantes de deformação para cada representação unidimensional, pois, por ortogonalidade³³ entre as representações irredutíveis ocorre que $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha] = A_1$, e $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha] \times \Gamma^V = \Gamma^V$ qualquer que seja Γ^α para $n_\alpha = 1$. Por um argumento análogo, o número de constantes independentes para um modo E é quatro, já que:

$$(E \times E) \times \Gamma^V = 4A_1 + 4A_2 + 4B_1 + 4B_2 + 4E \quad (27)$$

Os elementos de matriz para um modo de simetria A_1 são $\langle A_1 | V | A_1 \rangle$ e os únicos elementos não nulos são aqueles que envolvem os termos de V que correspondem a representação irredutível A_1 , ié:

$$V_{A_1} = \frac{1}{2}(V_{xx} + V_{yy})(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + V_{zz}\epsilon_{zz} \quad (28)$$

Então sob pressão, um fonon A_1 terá deslocamentos em frequência dados por:

$$\Delta\omega_{A_1} = \frac{1}{2}\langle A_1 | V_{xx} + V_{yy} | A_1 \rangle (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + \langle A_1 | V_{zz} | A_1 \rangle \epsilon_{zz} \quad (29)$$

Definindo as constantes de deformação como:

$$a = \frac{1}{2} \langle A_1 | V_{xx} + V_{yy} | A_1 \rangle \quad \text{and} \quad b = \langle A_1 | V_{zz} | A_1 \rangle . \quad (30)$$

os deslocamentos em frequência, ficam:

$$\Delta\omega_{A_1} = a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} , \quad (31)$$

onde a e b são tratados como parâmetros a serem ajustados experimentalmente.

Como o produto de qualquer representação unidimensional por si própria é a representação totalmente simétrica, apenas as componentes A_1 de V contribuem para elementos de matrix $\langle \Psi(\Gamma^\alpha) | V | \Psi(\Gamma^\alpha) \rangle$ não nulos. Então, todos os fonons pertencentes a qualquer representação unidimensional tem deslocamentos dados também pela equação (31), com valores diferentes para as constantes de deformação.

Para determinar as constantes de deformação para os estados duplamente degenerados X e Y pertencentes a E , é necessário decompor os produtos destes estados nas funções de base de D_4 . Isto é feito na tabela VI. Então, a equação secular é escrita como:

$$\begin{vmatrix} p(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + q\epsilon_{zz} + r(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) - \lambda & a\epsilon_{xy} \\ a\epsilon_{xy} & p(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + q\epsilon_{zz} - r(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 , \quad (32)$$

TABELA VI

Decomposição dos produtos das funções de base (X,Y) para os modos E. Aqui $\psi(A_1) = \frac{1}{2} (X^2+Y^2)$, $\psi(B_1) = \frac{1}{2}(X^2-Y^2)$ e $\psi(B_2) = XY$.

	X	Y
X	$\psi(A_1) + \psi(B_1)$	$\psi(B_2)$
Y	$\psi(B_2)$	$\psi(A_1) - \psi(B_1)$

onde

$$p = \frac{1}{2} \langle \Psi(A_1) | V_{xx} + V_{yy} \rangle \quad q = \langle \Psi(A_1) | V_{zz} \rangle$$

$$r = \frac{1}{2} \langle \Psi(B_1) | V_{xx} - V_{yy} \rangle \quad \alpha = \langle \Psi(B_2) | V_{xy} \rangle$$

A equação (32), fornece os deslocamentos e separações dos fonons E:

$$\Delta\omega_E = \Delta\omega_H \pm \frac{1}{2} \delta\omega \quad , \quad (33)$$

onde $\Delta\omega_H$ é o deslocamento hidrostático e $\delta\omega$ a separação dos fonons, dados por:

$$\begin{aligned} \Delta\omega_H &= p(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + q\epsilon_{zz} \\ \delta\omega &= 2[r^2(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + 4\alpha^2\epsilon_{xy}^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (34)$$

É interessante poder estabelecer uma comparação de intensidades entre uma componente induzida por pressão e a correspondente no cristal não deformado. As intensidades Raman são proporcionais aos quadrados dos elementos do tensor de polarizabilidade. Tais elementos são escritos como: $\langle \Psi_f | \alpha_{ij} | \Psi_o \rangle$, onde Ψ_o se refere

ao estado fundamental de cristal, Ψ_f ao estado excitado e o operador de transição, α_{ij} é indexado de tal forma que os índices i, j percorrem os valores das coordenadas, seleccionando as direcções de polarização da luz incidente e espalhada. Para pressão zero, o tensor de polarizabilidade correspondente a $\Psi_f = X$ ou Y de E , vale:

$$\langle X | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}$$

e

$$\langle Y | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -e \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Na teoria de perturbação de primeira ordem os novos tensores de polarizabilidade para as linhas Raman modificadas por pressão são combinações lineares dos tensores originais. Se Ψ_f se refere a uma representação irreduzível unidimensional, o tensor de polarizabilidade, nesta aproximação, permanece na mesma forma original (ver tabela V). Em particular, se $\Psi_f = A_2$ que é inati-

vo em Raman para o cristal não deformado, temos $\langle A_2 | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle = 0$. Logo, em primeira aproximação, modos A_2 não devem aparecer no espectro Raman modificado por pressão. A atividade Raman induzida nestes modos, deve ser proveniente de efeitos não lineares com a pressão. Por outro lado, para o modo degenerado E, considerando as combinações lineares dos estados X e Y dadas por:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= X \cos \Omega + Y \sin \Omega \\ \Psi_2 &= -X \sin \Omega + Y \cos \Omega\end{aligned}\quad (35)$$

onde os auto-vetores obtidos da equação (32), fornecem:

$$\begin{aligned}\cos(2\Omega) &= 2r(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/\delta\omega \\ \sin(2\Omega) &= 4\alpha \epsilon_{xy}/\delta\omega\end{aligned}\quad (36)$$

Os novos tensores de polarizabilidade para $\Psi_f = \Psi_1$ ou Ψ_2 , são:

$$\langle \Psi_1 | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -e \sin \Omega \\ 0 & 0 & e \cos \Omega \\ -e \sin \Omega & e \cos \Omega & 0 \end{bmatrix}$$

$$\langle \Psi_2 | \alpha_{1j} | \Psi_0 \rangle = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -e \cos \Omega \\ 0 & 0 & -e \sin \Omega \\ -e \cos \Omega & -e \sin \Omega & 0 \end{bmatrix}$$

Para particularizar os valores dos deslocamentos em frequência às direções escolhidas da força aplicada, é necessário utilizar a relação entre tensão e deformação:

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{xz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} \quad (38)$$

onde S_{ij} , são as constantes elásticas do material e σ_{ij} as componentes do tensor de tensões obtidas por²⁸:

$$\sigma_{ij} = T(f_i)f_j \quad (39)$$

onde f é um vetor unitário na direção da força aplicada, T é a força por unidade de área (negativa para com

pressão), e i, j são vetores unitários nas direções dos eixos cristalográficos. Então, para a força na direção do eixo tetragonal c do cristal, temos:

$$\begin{aligned}\Delta\omega_{A_1} &= (2aS_{13} + bS_{33})T, \\ \Delta\omega_H &= (2pS_{13} + qS_{33})T, \quad (40)\end{aligned}$$

$$\delta\omega = 0.$$

Para a força ao longo do eixo a , temos:

$$\begin{aligned}\Delta\omega_{A_1} &= [a(S_{11} + S_{12}) + bS_{13}]T, \\ \Delta\omega_H &= [p(S_{11} + S_{12}) + qS_{13}]T, \quad (41) \\ \delta\omega &= 2r(S_{11} - S_{12})T,\end{aligned}$$

$$\psi_1 = X, \quad \psi_2 = Y.$$

Finalmente, para compressão ao longo da direção $[110]$, temos:

$$\Delta\omega_{A_1} = [a(S_{11} + S_{12}) + bS_{13}]T,$$

$$\Delta\omega_{H_1} = [p(S_{11} + S_{12}) + qS_{13}]T \quad , \quad (42)$$

$$\delta\omega = \alpha S_{66}T \quad ,$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[X + Y] \quad , \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[-X + Y] \quad .$$

Estas equações, acopladas às medidas experimentais dos deslocamentos e separações em frequência para as três direções de pressão acima referidas, são suficientes, em primeira aproximação, para obter valores numéricos de todas as constantes de deformação correspondentes aos modos óticos de vetor de onda $\vec{q} \approx 0$ na paratelerita.

É possível inclusive, estabelecer termos de comparação entre os resultados (que dependem apenas da parte $\Delta\omega_H$ das mudanças em frequência) por aplicação de pressão uniaxial e os resultados de medidas com pressão hidrostática.

Medidas dos efeitos da pressão hidrostática nas frequências de quase todos os modos Raman-ativos da paratelerita foram realizadas por Peercy e colaboradores⁸. Seus resultados envolvem o parâmetro característico γ_j que descreve a dependência da frequência ω_j com o volume, para cada modo ótico "j" do centro da zo

na de Brillouin:

$$\gamma_j = - \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} \quad (43)$$

Este parâmetro, conhecido como "parâmetro de "Grüneisen", é considerado constante dentro dos limites do modelo de oscilador quase-harmônico. O parâmetro de Grüneisen pode também ser calculado em função das constantes de deformação obtidas através de experiências com pressão uniaxial. Para um modo correspondente a uma representação irredutível unidimensional do grupo pontual D_4 , este cálculo envolve as equações (31) e (38). Nesta última, entram as componentes σ_{ij} apropriadas para pressão hidrostática, ié: $\sigma_{ij} = T$ para $i = j$; e $\sigma_{ij} = 0$ para $i \neq j$. Para um modo de simetria E deste grupo, o cálculo é feito utilizando apenas a parte $\Delta\omega_H$ da equação (34), pois uma pressão hidrostática não produz separação $\delta\omega$ dos picos. Esta relação acoplada a equação (38) com os σ_{ij} definidos da mesma forma anteriormente citada, leva ao valor de γ_j para um modo E. Logo, os parâmetros de Grüneisen escritos em função das constantes de deformação, são:

$$\gamma_j' = \begin{cases} \frac{1}{\omega_j} \cdot \frac{a+\beta b}{1+\beta} & , \text{ para modos não degenerados} \\ \frac{1}{\omega_j} \cdot \frac{p+\beta q}{1+\beta} & , \text{ para modos E} \end{cases}$$

onde

$$\beta = (S_{13} + \frac{1}{2} S_{33}) / (S_{11} + S_{12} + S_{13}) \quad (44)$$

Estas relações fornecem a oportunidade de comparar nos resultados de pressão uniaxial com os existentes na literatura⁸ em pressão hidrostática.

CAPÍTULO V

Resultados Experimentais e Discussões

O espectro Raman da parateturita foi obtido a pressão atmosférica e temperatura ambiente em diversas geometrias de espalhamento. Os resultados destes espectros estão em pleno acordo com os obtidos por Pine e Dresselhaus¹¹. A seguir, as mudanças no espectro Raman foram estudadas em função da pressão uniaxial tanto na direção c , quanto em direções perpendiculares a c . O estudo detalhado foi feito para uma ou duas linhas representativas de cada simetria. Para isso, foi selecionada a região $0 - 300 \text{ cm}^{-1}$, onde aparece um pico de simetria A_1 , um pico de simetria B_2 , dois picos de simetria B_1 e dois de simetria E . Além disso, esta região do espectro é bem mais intensa que o restante. A figura 17 mostra o espectro Raman da parateturita a temperatura ambiente, na região $40 - 160 \text{ cm}^{-1}$. Nesta figura aparece um fonon representativo de cada simetria, para pressão atmosférica e para pressão da ordem de 2 kbar aplicada na direção c e na direção $[100]$. Aqui, os resultados de medidas tomadas em diversas configurações de polarização são reunidas numa só figura desenhada so

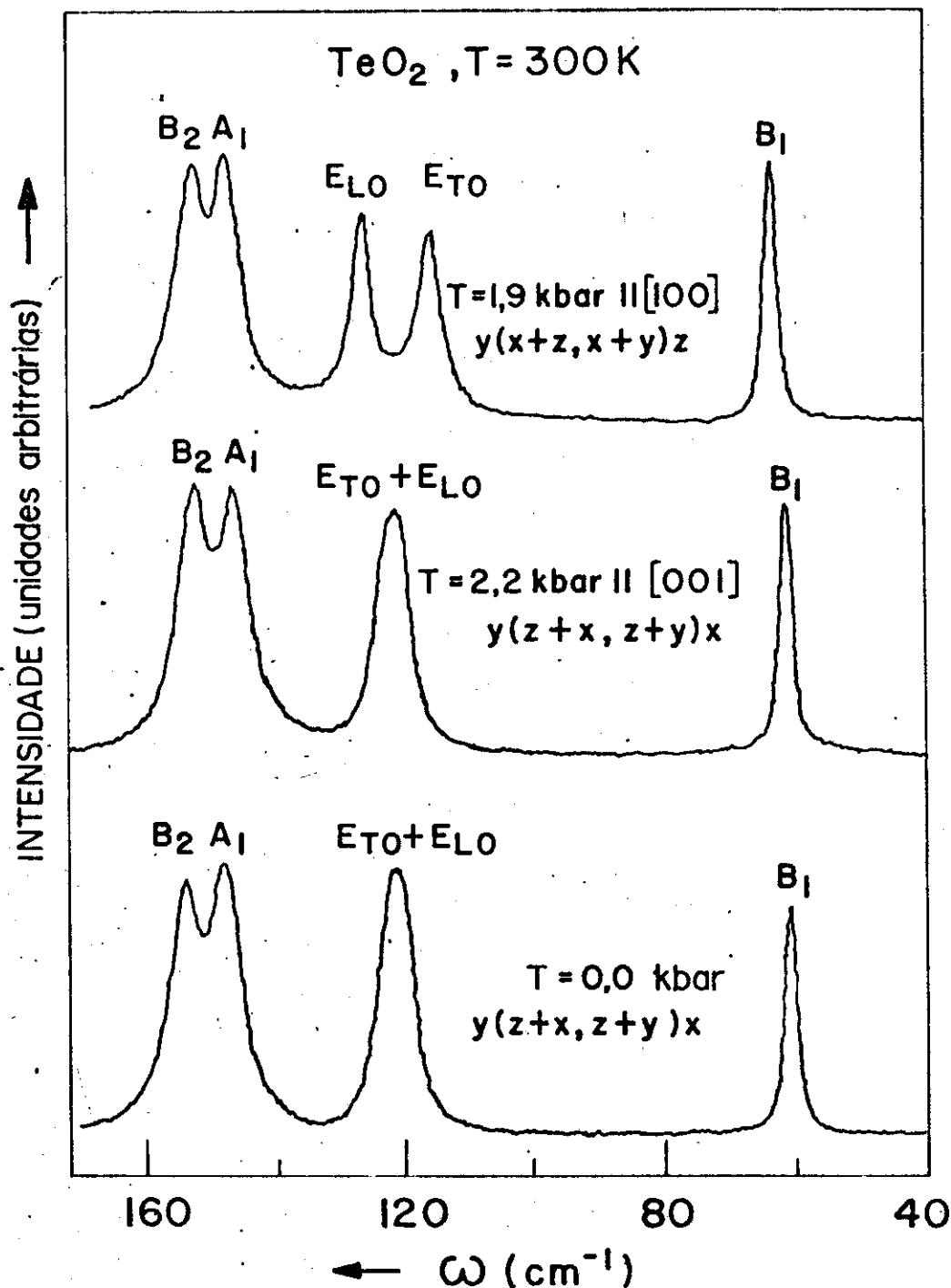


Figura 17 - Espectro Raman da Paratelerita na região $40 - 160 \text{ cm}^{-1}$, para pressão zero e para pressão da ordem de 2 kbar aplicados ao longo das direções $[100]$ e $[001]$.

brepondo-se os espectros, e tomando a linha do laser como origem comum. Nesta figura, vê-se que pequenas mudanças ocorrem no espectro Raman, quando a pressão é paralela ao eixo tetragonal. Entretanto, mudanças notáveis ocorrem no espectro para pressão na direção $[100]$. Os picos mais afetados pela pressão, são o B_1 em $61,2 \text{ cm}^{-1}$, e o doblete E ($\approx 122 \text{ cm}^{-1}$). Este último, aparece no espectro de pressão zero, como a superposição de componentes degeneradas TO ($121,2 \text{ cm}^{-1}$) e LO ($123,2 \text{ cm}^{-1}$). Sob pressão perpendicular ao eixo c, eles se separam em dois, com auto-vetores paralelo e perpendicular à pressão, respectivamente. Outro doblete da representação E, em $173,2 \text{ cm}^{-1}$ (TO) e $196,3 \text{ cm}^{-1}$ (LO), já aparecem separados no espectro de pressão zero, como mostra a figura 18. Nesta figura, vê-se que as maiores mudanças ocorrem também no espectro de pressão paralela a $[100]$.

Outro modo da representação B_1 , em $176,8 \text{ cm}^{-1}$, foi estudado, embora não conste nas figuras citadas anteriormente.

Além disso, foram estudadas algumas configurações onde os modos se misturam, resultando nos chamados modos oblíquos ou quase-modos. Os modos oblíquos trazem informações que não é possível obter do espec-

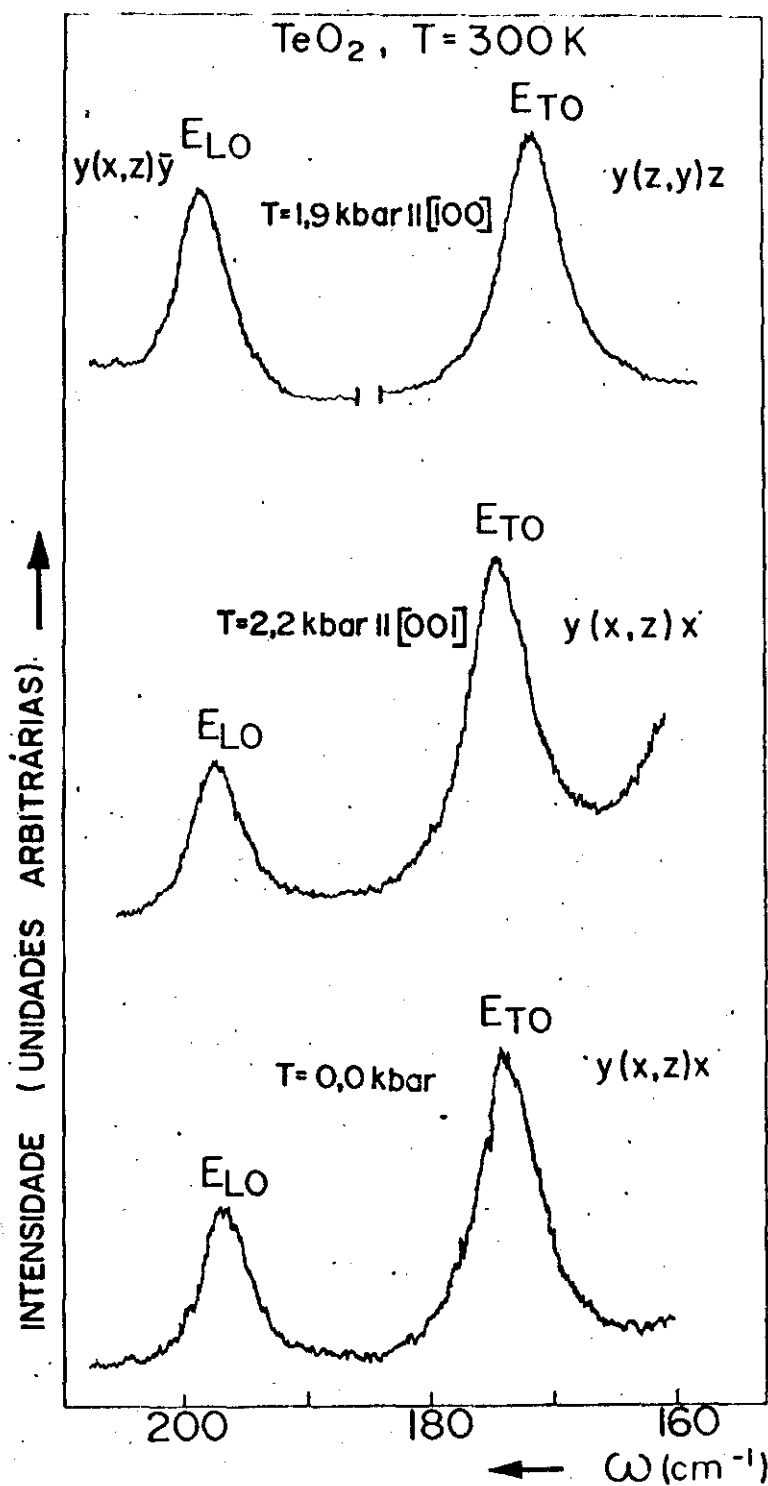


Figura 18 - Espectro Raman da Paratelerita na região 150 - 210 cm⁻¹, para pressão zero e para pressão da ordem de 2kbar aplicados ao longo das direções [100] e [001].

tro dos modos puros, devido a limitações geométricas.

O modo B_1 de menor energia, aparece como um pico muito estreito (largura média $\approx 2,0 \text{ cm}^{-1}$) em nossos espectros. Como este pico constitui a estrutura mais fina e mais intensa nos espectros observados, sua largura de linha foi usada para monitorar qualquer inhomogeneidade na pressão aplicada. Resultados nos quais, este pico aparece alargado, foram desprezados.

Os modos A_2 (ativos apenas no infra-vermelho) deveriam aparecer no espectro do cristal deformado. Estes modos, entretanto, tornam-se permitidos através de termos não lineares com a pressão, conforme explicado no capítulo precedente. Não foi encontrado qualquer modo A_2 induzido por pressão em nossos espectros. Foi observado um modo oblíquo de simetria mista de $A_2 + E$, mas este aparece também no espectro em ausência de pressão.

Algumas violações das regras de seleção, que não podem ser explicadas em termos de depolarização ou má orientação da amostra, foram observadas no espectro de pressão zero, em concordância com observações de Pine e Dresselhaus¹¹. Porém a maioria destas violações desaparecia com a aplicação mesmo de pequenas pressões. Uma excessão foi encontrada para o pico B_1 de

$61,2 \text{ cm}^{-1}$, que continuava presente em configurações nas quais seria proibido por simetria, mesmo após aplicação de pressões consideráveis. A razão desta anomalia permanece obscura para nós.

Como o comportamento dos diversos picos sob pressão apresenta grande diversidade, os resultados serão discutidos para cada modo individualmente. Os modos mistos serão discutidos no fim deste capítulo. Cada pico do espectro Raman será designado pela simetria correspondente, seguido do valor de frequência (a pressão atmosférica), entre parenteses, arredondado ao próximo inteiro. As geometrias de espalhamento serão referenciadas como: $i(j\ k)l$, onde j e k , representam as direções de polarização: i e l , as direções de incidência e espalhamento da luz³⁴. Os sistemas de coordenadas utilizados foram x,y,z correspondendo às direções cristalográficas $[100]$, $[010]$ e $[001]$ respectivamente; e x',y',z às direções $1/\sqrt{2} [110]$, $1/\sqrt{2} [\bar{1}10]$ e $[001]$ respectivamente.

1. Modo B_2 (154 cm^{-1})

Foram efetuadas medidas deste modo para a força nas direções $[100]$, $[110]$ e $[001]$. Pequenos desloca

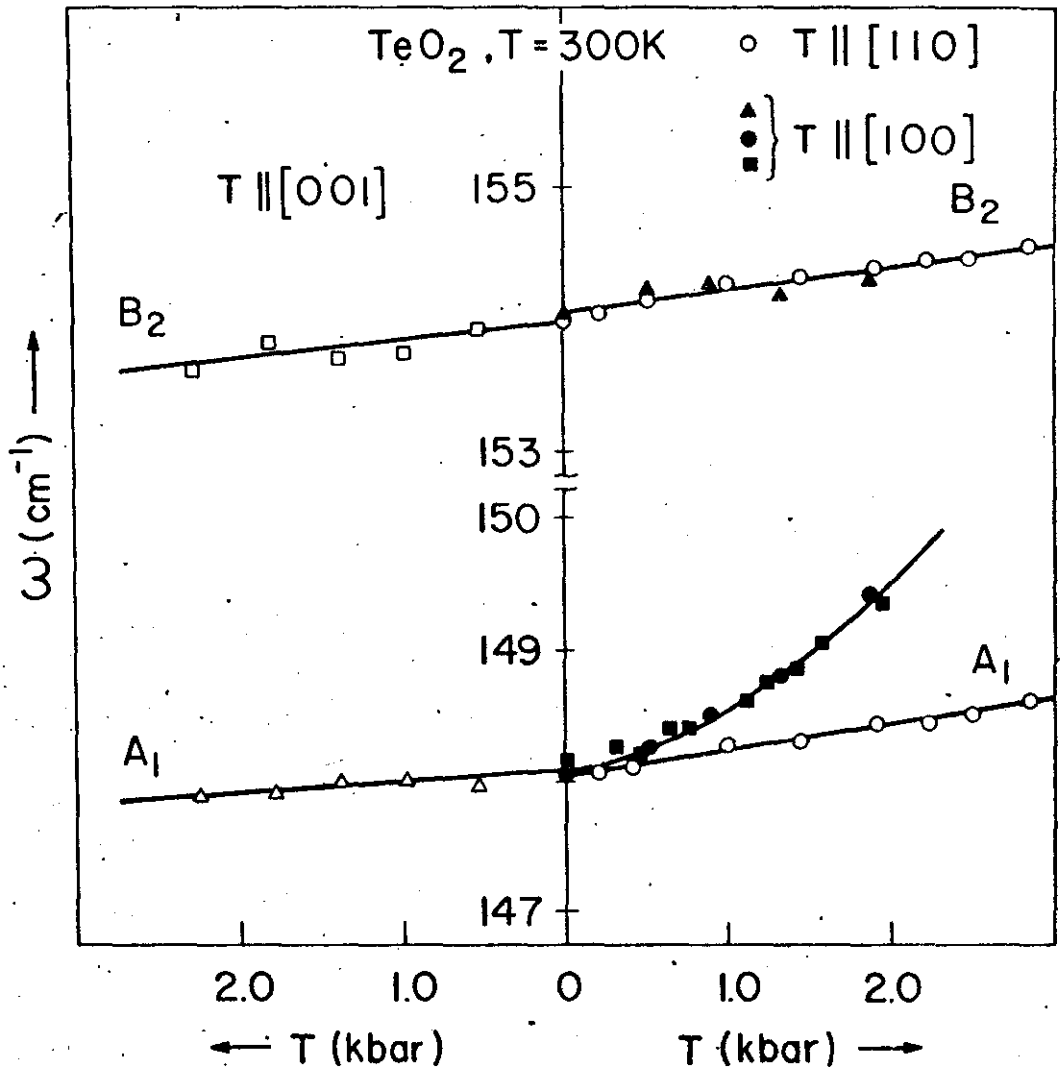


Figura 19 - Variação da frequência dos picos A₁ (148 cm⁻¹) e B₂ (154 cm⁻¹) em função da pressão. Pontos, triângulos e quadrados são valores experimentais e linhas sólidas, são ajustes a estes valores, pelo método dos mínimos quadrados. Círculos abertos equivalem aos dados da configuração y'(x'x')z, sob pressão [110]; círculos, triângulos e quadrados cheios correspondem aos dados de pressão [100] nas configurações y(xx)z, y(xy)z e y(xx)y respectivamente. Quadrados e triângulos abertos são os dados de pressão [001] nas configurações x(yx)y e x(zz)y respectivamente.

mentos lineares em frequência foram observados em todos os casos. Os resultados foram plotados na figura 19, onde os pontos experimentais são representados por: quadrados abertos correspondendo a geometria de espalhamento $x(yx)y$, sendo a força na direção $[001]$; círculos abertos, a configuração $y'(x'x')z$, sob pressão $[110]$ e triângulos cheios a $y(xy)z$ e pressão na direção $[100]$. As linhas sólidas da figura 19 são o ajuste de retas aos pontos experimentais, pelo método dos mínimos quadrados. Os deslocamentos em frequência obtidos para ambas as direções de pressão perpendiculares a c , podem ser considerados iguais dentro do erro experimental. As inclinações destas retas levadas as equações (40) e (42), fornecem os valores de a e b da tabela VII. Para este cálculo foram usados os valores de constantes elásticas de Uchida e Ohmachi³⁵. O valor do parâmetro de Grüneisen γ^a , calculado através da equação (44), consta também da tabela VII. por comparação, foi anexado o valor obtido por Peercy e colaboradores⁸ para este parâmetro, γ^b , baseados em dados de pressão hidrostática. A concordância entre estes valores é extremamente boa, como pode ser visto na tabela VII.

2. Modo A_1 (148 cm^{-1})

Os dados de pressão $[001]$ e $[110]$ para este modo, mostram deslocamentos lineares em frequência (ver figura 19), que permitiram calcular as constantes de deformação escritas na tabela VII. Das constantes a e b para este modo, foi obtido o valor de parâmetro γ^a que está em muito bom acordo com o valor γ^b de Peercy e colaboradores⁴. Tal concordância indica que a teoria descrita no item 3 do capítulo IV, fornece uma descrição consistente do comportamento deste modo quando a força é aplicada nas direções $[001]$ e $[110]$. Por outro lado, quando a força é aplicada ao longo do eixo a , os deslocamentos são maiores que os observados para $\vec{F} \parallel [110]$, apesar de que a teoria de perturbação, prevê resultados idênticos para ambas as direções de pressão, o que pode ser constatado pela comparação das equações (41) e (42) do capítulo IV. Além disso, os deslocamentos em frequência para pressão $[100]$ são quadráticos. Os resultados são mostrados na figura 19. Os quadrados e círculos cheios desta figura, correspondem a pontos experimentais para pressão $[100]$ e nas configurações $y(xx)\bar{y}$ e $y(xx)z$ respectivamente. A linha cheia é o ajuste dos pontos experimentais, pelo método dos

mínimos quadrados, a um polinômio do tipo $\omega = \omega_0 + AT + BT^2$, donde os valores numéricos obtidos, são: $\omega_0 = 148,10 \text{ cm}^{-1}$, $A = 0,21 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ e $B = 0,24 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-2}$. Observe-se que o termo linear A coincide dentro do erro experimental, com o valor $d\omega/dT$ obtido para $\vec{F} \parallel [110]$, escrito na tabela VII. O fato da teoria de perturbação discordar dos resultados para pressão $[100]$, enquanto fornece uma descrição consistente das outras direções de pressão, é atribuído a fenômenos relacionados a transição de fase. Esta atribuição é razoável, pois aqui a simetria da pressão é a necessária para produzir a distorção ortorômbica responsável pela transição.

Comportamento anômalo ocorre também em todos os outros modos estudados e são descritos a seguir.

3. Modo B_1 (61 cm^{-1})

De maneira análoga ao comportamento do modo A_1 , para o modo B_1 de mais baixa frequência também ocorrem pequenos deslocamentos em frequência em função da pressão ao longo de $[110]$ e $[001]$, como mostra a figura 20. As retas em linha cheia e pontilhada nesta figura, são ajustes pelo método dos mínimos quadrados aos

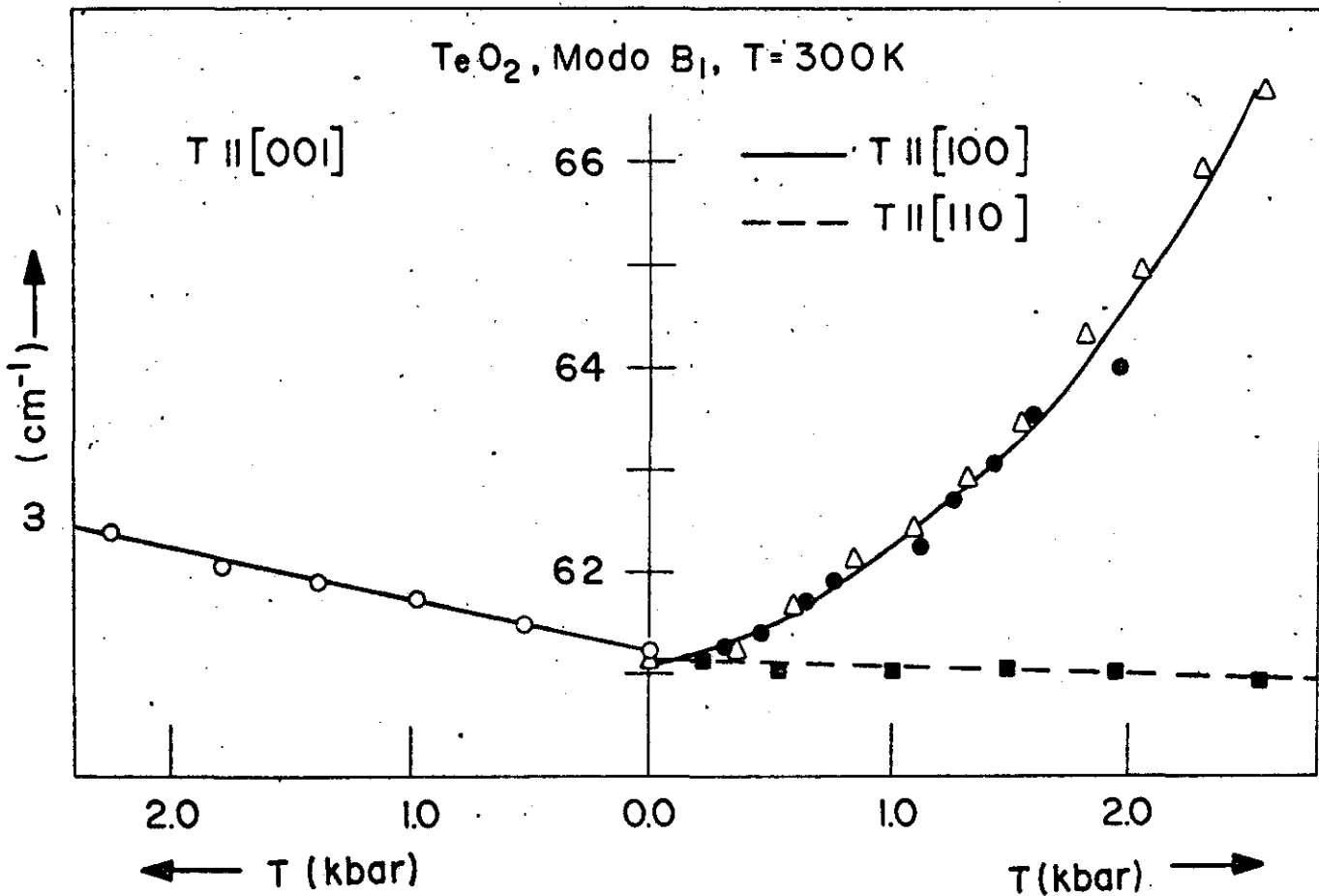


Figura 20 - Frequência em função da pressão para o modo B_1 (61 cm^{-1}). Triângulos correspondem a configuração $x(yz)y$, onde este modo aparece embora proibido por simetria; círculos cheios indicam a geometria $y(xx)\bar{y}$; círculos abertos, são os dados de pressão ao longo do eixo c , para a configuração $y(xz)x$, onde este modo aparece como furo das regras de seleção; quadrados cheios correspondem a configuração $y'(x'y')z$, onde $x' = 1/\sqrt{2} (x + y)$ e $y' = 1/\sqrt{2} (-x + y)$. Neste caso, a força foi aplicada ao longo de x' . Linhas cheias e interrompidas representam ajustes aos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados.

pontos experimentais. As inclinações obtidas destes ajustes foram usadas para calcular as constantes de de formação, e estas por sua vez, para calcular o parâmetro de Grüneisen, γ^a . Comparação do valor obtido por nós, γ^a , com γ^b de Peercy e colaboradores⁸, mostra certa concordância, embora não tão boa quanto a verificada para os outros modos. Note-se, entretanto, que a inclinação da reta para os dados de pressão [110] é bem pequena e negativa; qualquer erro, por pequeno que seja, neste valor, leva a um valor de γ^a bastante diferente do que consta da tabela VII. Além disso, os deslocamentos para pressão [100], são muito grandes e positivos, iê, no sentido oposto dos deslocamentos para pressão [110]. Então, é de se esperar que qualquer desvio da orientação do eixo da pressão venha a alterar bastante o valor da inclinação da reta e portanto o valor de γ^a . Nestes termos, a concordância entre γ^a e γ^b obtida para este modo é bem razoável.

Na figura 20, vê-se que para pressão ao longo de [100], a frequência aumenta supra-linearmente. É um comportamento sistemático, observado para diversas amostras em configurações diferentes. Os círculos fechados desta figura, representam os pontos experimentais obtidos por retro-espalhamento (back-scattering), na confi

guração $y(xx)\bar{y}$. Triângulos abertos, correspondem aos dados da configuração $x(yz)y$, onde fonons B_1 são proibidos pelas regras de seleção. Entretanto, o modo B_1 de 61 cm^{-1} , esteve presente nestes espectros com intensidade considerável (aproximadamente um quinto da intensidade do modo E - 121 cm^{-1} , permitido nesta configuração). Medidas foram feitas também para a configuração $y(xx)z$. Estes dados, embora em pleno acordo com os anteriores, foram omitidos da figura 20 para evitar acúmulo de pontos experimentais na curva, impedindo a observação clara do ajuste aos pontos. O ajuste foi feito pelo método dos mínimos quadrados a uma expressão do tipo: $\omega = \omega_0 + AT + BT^2$, e o resultado numérico deste ajuste fornece: $\omega_0 = 61,14\text{ cm}^{-1}$, $A = 0,40\text{ cm}^{-1}\text{ kbar}^{-1}$ e $B = 0,66\text{ cm}^{-1}\text{ kbar}^{-2}$. A mesma curva serviu extremamente bem para o ajuste dos dados de todas as amostras medidas (ver figura 20).

O comportamento não-linear deste modo B_1 , é observado somente para pressão ao longo do eixo cristalográfico a . Sendo B_1 a representação dos auto-valores da matriz de constantes elásticas que vão a zero, era de se esperar comportamento anômalo na frequência de um modo ótico B_1 , nas proximidades da transição de fase. Então, as não-linearidades observadas para o fonon

B_1 de 61 cm^{-1} , indicam possivelmente uma aproximação da região de transição. O fato de que o modo B_1 não apresenta anomalia alguma em frequência para a pressão em outras direções que a $[100]$, vem apoiar esta idéia. Isto porque, comprimir o cristal nesta direção produz o mesmo tipo de deformação observada⁴⁻⁶ nos parâmetros da rede do TeO_2 na transição.

Outro modo de simetria B_1 (em $176,8 \text{ cm}^{-1}$ para $T = 0$), foi examinado sob pressão. Este pico, tem comportamento linear em frequência para todas as direções da força, permanecendo praticamente inafetado pela pressão aplicada.

O aumento excessivo na frequência do pico B_1 (61 cm^{-1}) com a pressão $[100]$ é um contraste marcante com a pequena variação observada para pressão $[110]$. Inclusive, pela teoria dos potenciais de deformação (capítulo IV), era de se esperar resultados idênticos para ambas as direções. O contraste é marcante também, em relação a todos os outros modos unidimensionais observados que apresentam pequenas variações na frequência com a pressão. Mesmo o comportamento não-linear do modo A_1 de 148 cm^{-1} com a pressão $[100]$ não é comparável ao do modo B_1 de 61 cm^{-1} . O deslocamento deste último ainda é bem mais acentuado. Isto sugere a existência de

TABELA VII

Constantes de deformação para os modos não degenerados. Todas as constantes foram calculadas dos dados de pressão nas direções $[001]$ e $[110]$. As constantes elásticas utilizadas nos cálculos foram obtidas da ref. 35.

Modo	$\Delta\omega(\text{cm}^{-1}/\text{kbar})$			a (cm^{-1})	b (cm^{-1})	$\gamma^{(a)}$ (uniaxial)	$\gamma^{(b)}$ (hidrostática)
	F $\parallel[001]$	F $\parallel[100]$	F $\parallel[110]$				
B ₁ (61)	0.46 ± 0.03	—	-0.10 ± 0.05	-7	442	1.8	1.3
A ₁ (148)	-0.08 ± 0.03	—	0.20 ± 0.03	187	-2	0.9	1.1
B ₂ (154)	-0.13 ± 0.06	0.17 ± 0.03	0.17 ± 0.03	147	-67	0.6	0.5

b - Da ref. 8.

alguma relação entre o fonon ótico B_1 de 61 cm^{-1} e a transição de fase tetragonal a ortorômbica, desde que as maiores anomalias ocorrem quando, ambos o fonon e a pressão aplicada tem a simetria própria para produzir a distorção ortorômbica responsável pela transição. A natureza desta relação é um enigma, pois, a frequência do modo aumenta ao invés de ir a zero, como era esperado⁴. Além disso, o mesmo fonon apresenta comportamento linear frente a pressões hidrostáticas⁸ inclusive para valores de pressão no limiar da transição.

4. Doblete E_{TO} (121 cm^{-1}), E_{LO} (123 cm^{-1})

Este modo E duplamente degenerado é separado por forças eletrostáticas de longo alcance numa componente transversal em $121,2 \text{ cm}^{-1}$ e outra longitudinal em $123,2 \text{ cm}^{-1}$.

Para pressão na direção do eixo cristalográfico c , os espectros foram obtidos nas configurações $x(yz)y$ e $x(zx)y$. Como para este tipo de pressão, todas as direções de vibração no plano $x-y$ são equivalentes, não pode haver diferença na posição do pico para ambas as configurações. De fato, isto foi observado em nos⁹ espectros, para cada valor de pressão, dentro de

um erro experimental de $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$. Para ambas as polarizações, as duas componentes do dobrlete TO-LO são vistas simultaneamente com intensidades comparáveis, resultando numa linha única de largura maior que a de um membro isolado do dobrlete (ver figura 17). Para pressão zero, a localização em frequência deste pico, é 122 cm^{-1} . Como o pico não se resolve e a largura permanece inalterada para todos os valores de pressão, foi admitido que ambas as componentes do dobrlete TO-LO, se deslocam na mesma razão com a pressão aplicada. Então, o deslocamento do centro desta linha composta, foi considerado igual ao deslocamento tanto do modo TO como do modo LO.

A figura 21 mostra o gráfico destas frequências em função da pressão. Os pontos experimentais foram ajustados a uma linha reta pelo método dos mínimos quadrados.

Para pressão na direção $[100]$, os modos E se separam em duas componentes vibrando paralelo e perpendicularmente a força aplicada. A componente paralela a pressão ocorre no espectro para modo puro, com caráter transversal (TO) e a componente perpendicular com caráter longitudinal (LO). Então elas não puderam ser resolvidas no mesmo espectro. Duas configurações distin-

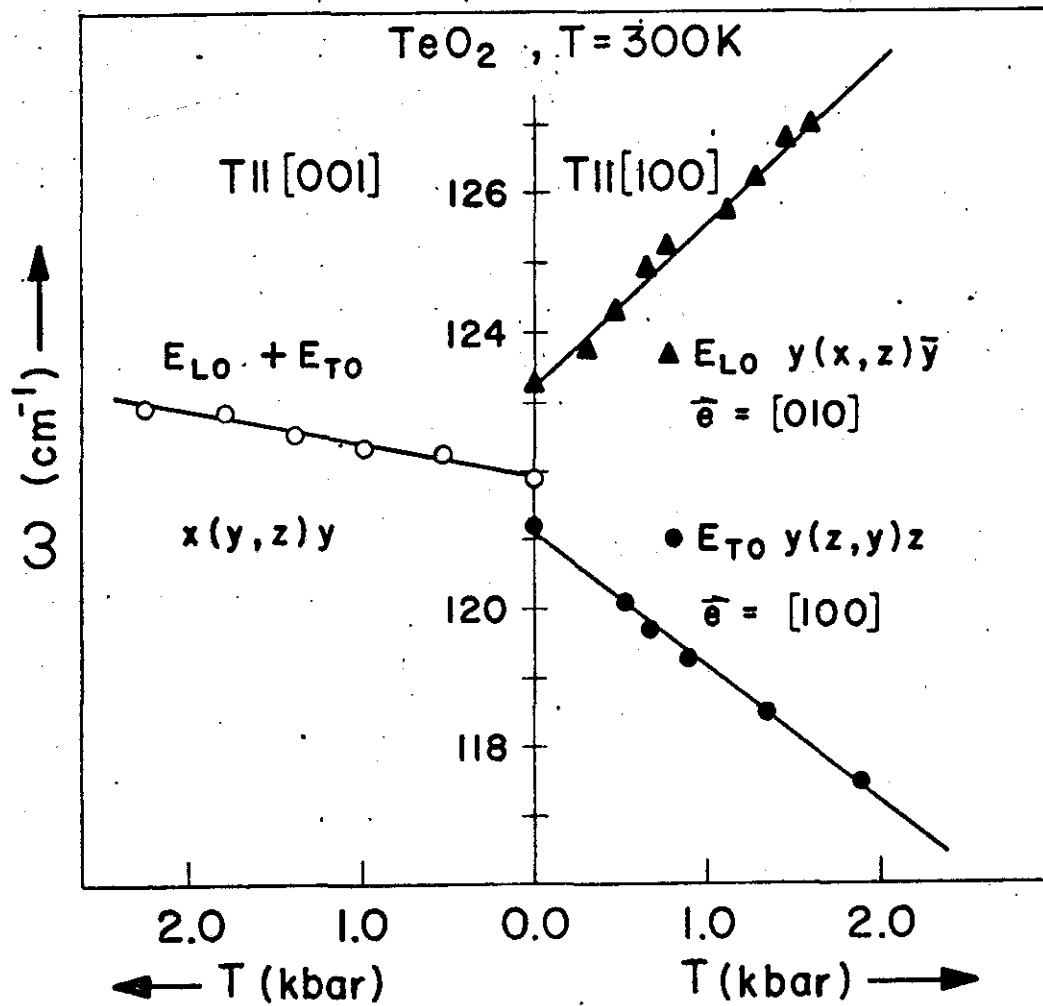


Figura 21 - Variação da frequência em função da pressão para os modos puros pertencentes ao duplete E_{TO} (121 cm^{-1}), E_{LO} (123 cm^{-1}).

tas foram necessárias para obter a separação entre as componentes paralela e perpendicular. Um modo TO puro vibrando paralelo a pressão $[100]$, foi observado na configuração $y(z\bar{y})z$. Este pico, exibe um forte decréscimo linear em frequência, com o aumento de pressão, como pode ser visto na figura 21. Na configuração $y(xz)\bar{y}$, foi observado um modo LO puro vibrando perpendicular a pressão $[100]$. Para este modo o pico tem um acréscimo pronunciado em frequência com o aumento da pressão, como mostra a figura 21. Como a razão de variação na frequência para pressão $[001]$ é igual tanto para o fonon LO quanto para o TO, a componente hidrostática do deslocamento em frequência para $F \parallel [100]$ pode ser considerada igual para ambos os fonons. Neste caso, as mudanças em frequência podem ser descritas pelas equações:

$$\Delta\omega_{TO}^{\parallel} = \Delta\omega_H + \frac{1}{2} \delta\omega_{TO} \quad , \quad (45)$$

$$\Delta\omega_{LO}^{\perp} = \Delta\omega_H - \frac{1}{2} \delta\omega_{LO} \quad .$$

Destas equações, e das inclinações obtidas do ajuste dos pontos experimentais às retas da figura 21, os valores de $\Delta\omega_H$, $\delta\omega_{LO}$ e $\delta\omega_{TO}$ foram calculados e escritos na tabela VIII. Foi encontrado o mesmo valor numérico

para $\delta\omega_{LO}$ e $\delta\omega_{TO}$. Este valor é cerca de uma potência de dez vezes o valor do deslocamento em frequência para pressão [001] e o deslocamento hidrostático ($\Delta\omega_H$), para a mesma pressão [100]. É também cerca de cinco vezes maior que $\delta\omega$ para pressão [110], como pode ser visto na tabela VIII. A equação (41) mostra que $\delta\omega = 2r(S_{11} - S_{12})T$ para pressão [100]. A combinação das constantes elásticas $(C_{11} - C_{12}) = (S_{11} - S_{12})^{-1}$, tem um valor pequeno, já a pressão atmosférica³⁵, e este valor decresce a zero quando a pressão se aproxima do valor crítico para o qual ocorre a transição de fase². Isto implica no comportamento inverso para $(S_{11} - S_{12})$. Então, $\delta\omega$ para pressão [100] deve ter um valor alto ainda que longe da transição e deve divergir supra-linearmente nas proximidades da região de transição. Embora o valor $\delta\omega$ obtido fosse extraordinariamente alto, a separação dos modos em frequência permaneceu uma função linear da pressão [100]. Portanto, pode-se concluir que, embora indo em direção da transição de fase, como sugere o comportamento do modo B_1 (61 cm^{-1}), não foi atingida a região crítica onde a divergência de $(S_{11} - S_{12})$ pudesse ser notada.

Para pressão ao longo de [110], o dobrlete aparece como modo oblíquo, de caráter misto LO + TO. 0

comportamento destes modos, bem como de outros modos oblíquos será discutido posteriormente.

Vamos antes examinar a situação de outro dobrete de simetria E observado.

5. Doblete E_{TO} (173 cm^{-1}), E_{LO} (196 cm^{-1})

Este dobrete não deve ser analisado nas mesmas bases do anterior. Aqui, a separação em frequência das componentes longitudinal e transversal é dez vezes maior, portanto LO e TO aparecem separados nos espectros para qualquer valor de pressão. Foi verificado que esta separação é a mesma nas duas configurações estudadas, $x(yz)y$ e $x(zx)y$, para cada valor da pressão na direção $[001]$. Então, foi utilizada uma média das posições dos picos nas duas configurações, para colocar os pontos no gráfico da figura 22. Embora, ambos os modos apresentem pequenas variações nos valores das frequências para pressão $[001]$, elas se deslocam a razões diferentes, como pode ser verificado pelo resultado numérico (tabela VIII) do ajuste da reta dos mínimos quadrados aos pontos experimentais. Neste caso, não foi possível considerar a parte hidrostática do deslocamento em frequência, igual para ambos os modos TO e LO.

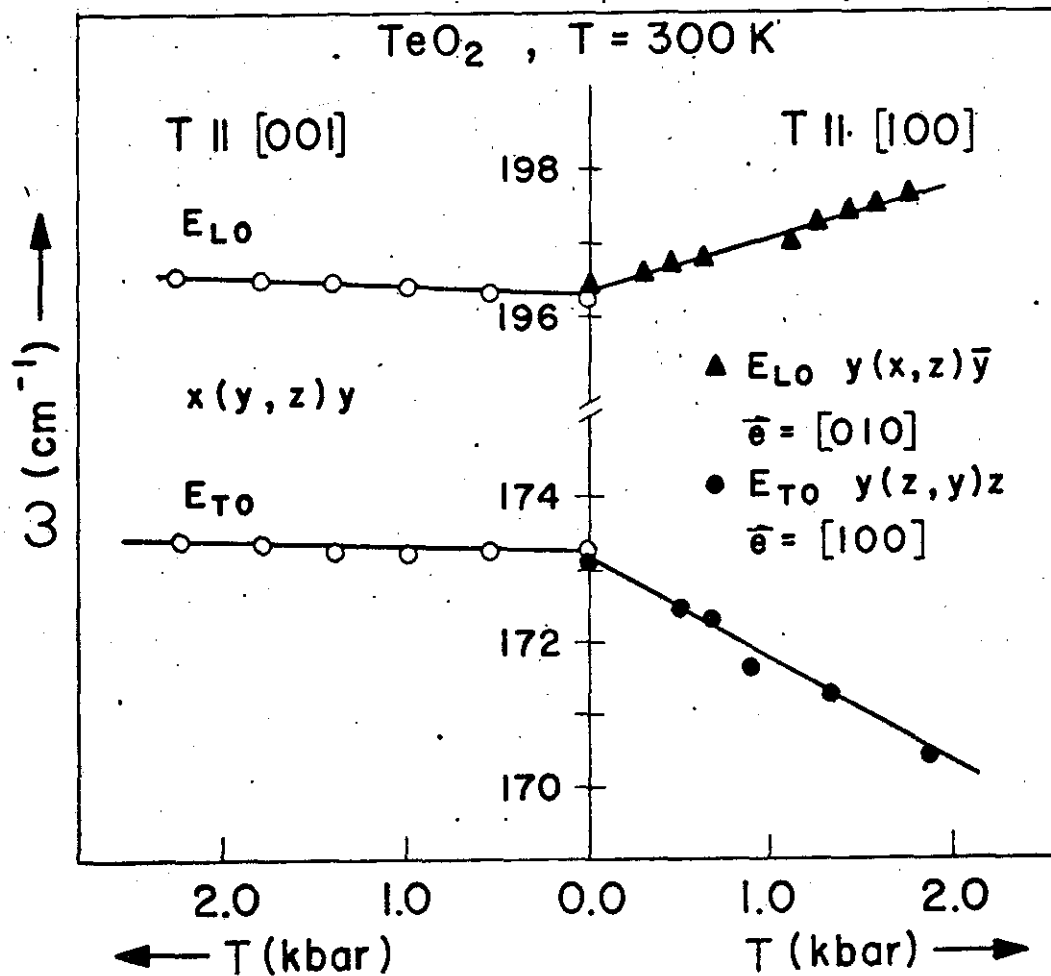


Figura 22 - Frequência em função da pressão para modos puros pertencentes ao dobrlete E_{T0} (173 cm^{-1}), E_{L0} (196 cm^{-1}).

Para pressão na direção $[100]$ foram observados modos puros nas configurações $y(zy)z$ e $y(xz)\bar{y}$: E_{TO} paralelo a força aplicada e E_{LO} perpendicular a $\vec{F}$, respectivamente. Como para este dobrlete não foi possível assumir $\Delta\omega_H^{LO} = \Delta\omega_H^{TO}$, as duas equações da relação (45) são um sistema a quatro incógnitas, e não tem solução.

Então, é necessário obter informações adicionais de medidas independentes para determinar os valores das constantes de deformação correspondentes a estes modos.

Estas informações são obtidas da análise dos modos oblíquos, discutidos a seguir.

6. Modos Oblíquos ou Quase-Modos

Para pressão ao longo de $[100]$, foram realizadas experiências com a luz incidindo na direção da pressão e espalhada na direção $[010]$. Para pressão nula, modos puros LO e TO aparecem simultaneamente nos espectros das configurações $x(yz)y$ e $x(zx)y$. Quando a equivalência entre x e y é quebrada pela força aplicada, os modos E se propagando a um ângulo Ψ do eixo a , não são mais modos puros, pois a anisotropia (introduzida pela pressão) e as interações eletrostáticas não podem ser

diagonalizadas simultaneamente³⁶⁻³⁹. Para estes modos oblíquos é possível encontrar uma solução simples para duas condições de limite:

$$a) \quad |\delta\omega| \gg |\omega_{LO}^0 - \omega_{TO}^0|$$

Neste caso os modos não conservam seu caráter longitudinal ou transversal, mas são induzidos a vibrar paralelo ou perpendicularmente a direção da força aplicada. Se tanto a parte hidrostática quanto a parte tangencial que compõe a variação total em frequência dos modos TO e LO são iguais, o mesmo deve acontecer para os modos de caráter misto LO + TO. Então, as frequências destes modos oblíquos são dadas por:

$$\begin{aligned}\tilde{\omega}_{\parallel} &= \tilde{\omega}_{\parallel}^0 + \Delta\omega_H + \frac{1}{2} \delta\omega, \\ \tilde{\omega}_{\perp} &= \tilde{\omega}_{\perp}^0 + \Delta\omega_H - \frac{1}{2} \delta\omega,\end{aligned}\quad (46)$$

onde, $\tilde{\omega}^0$ segundo Loudon³⁶, vale:

$$\begin{aligned}(\tilde{\omega}_{\parallel}^0)^2 &= (\omega_{LO}^0)^2 \cos^2\psi + (\omega_{TO}^0)^2 \sin^2\psi, \\ (\tilde{\omega}_{\perp}^0)^2 &= (\omega_{LO}^0)^2 \sin^2\psi + (\omega_{TO}^0)^2 \cos^2\psi,\end{aligned}\quad (47)$$

e para o caso específico das configurações medidas, em que $\Psi = 45^\circ$, temos:

$$(\tilde{\omega}_\parallel^0)^2 = (\tilde{\omega}_\perp^0)^2 = \tilde{\omega}_0^2 = \frac{1}{2} |(\omega_{LO}^0)^2 + (\omega_{TO}^0)^2| \quad (48)$$

Portanto os modos oblíquos devem se comportar como um doblete resolvido com aplicação de pressão. Tanto a parte hidrostática quanto a de cisalhamento na variação da frequência devem ser iguais as observadas para os modos puros.

O doblete E_{TO} (121 cm^{-1}), E_{LO} (123 cm^{-1}), satisfaz as condições de validade da análise acima, para pressão [100]. Neste caso, a separação induzida por pressão é tão grande que mesmo a pressões relativamente baixas, ela supera a separação entre TO e LO. Experimentalmente foi observada uma estrutura larga nos espectros de baixa pressão ($T \approx 0,2 \text{ kbar}$) tanto na configuração $x(yz)y$ como na configuração $x(zx)z$, correspondendo a modos oblíquos de caráter misto de $LO + TO$, e de caráter vibracional misto de paralelo e perpendicular. Para altas pressões ($T \geq 0,5 \text{ kbar}$), apenas um pico fino é observado, correspondendo a um modo oblíquo vibrando paralelo a pressão na configuração $x(yz)y$ e perpendicular a pressão na configuração $x(zx)y$.

Ambos os modos tem caráter misto de LO + TO. Os valores de $\bar{\omega}_{||}$ e $\bar{\omega}_{\perp}$ determinados experimentalmente são mostrados na figura 23, parte inferior da direita. Pelo ajuste dos mínimos quadrados aos dados, foram obtidos: $\Delta\omega_H = 0,40 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ e $\delta\omega = 3,9 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ em excelente concordância com os resultados para os modos puros, da tabela VIII.

Resultados análogos são obtidos para pressão ao longo de $[110]$, usando as configurações: $x'(y'z)y'$ e $x'(zx')y'$. Aqui, as separações induzidas por pressão são bem menores e o doblete se resolve em dois modos de caráter vibracional bem definido para pressões acima de 1 kbar. As equações (46) e (48) se aplicam também neste caso. Os valores para $\bar{\omega}_{||}$ e $\bar{\omega}_{\perp}$ são mostrados na figura 23, na parte esquerda inferior e o deslocamento $\Delta\omega_H$ e separação $\delta\omega$, na tabela VIII. O deslocamento hidrostático obtido para pressão $[110]$ é menor que o obtido para pressão $[100]$.

Usando $\Delta\omega_H$ para pressões $[110]$ e $[001]$, e as equações (40) e (42), calculamos as constantes de deformação p e q. Com estes valores, calculamos o parâmetro de Grüneisen, γ^a , da tabela VIII que apresentou boa concordância com γ^b , de Peercy e colaboradores⁸.

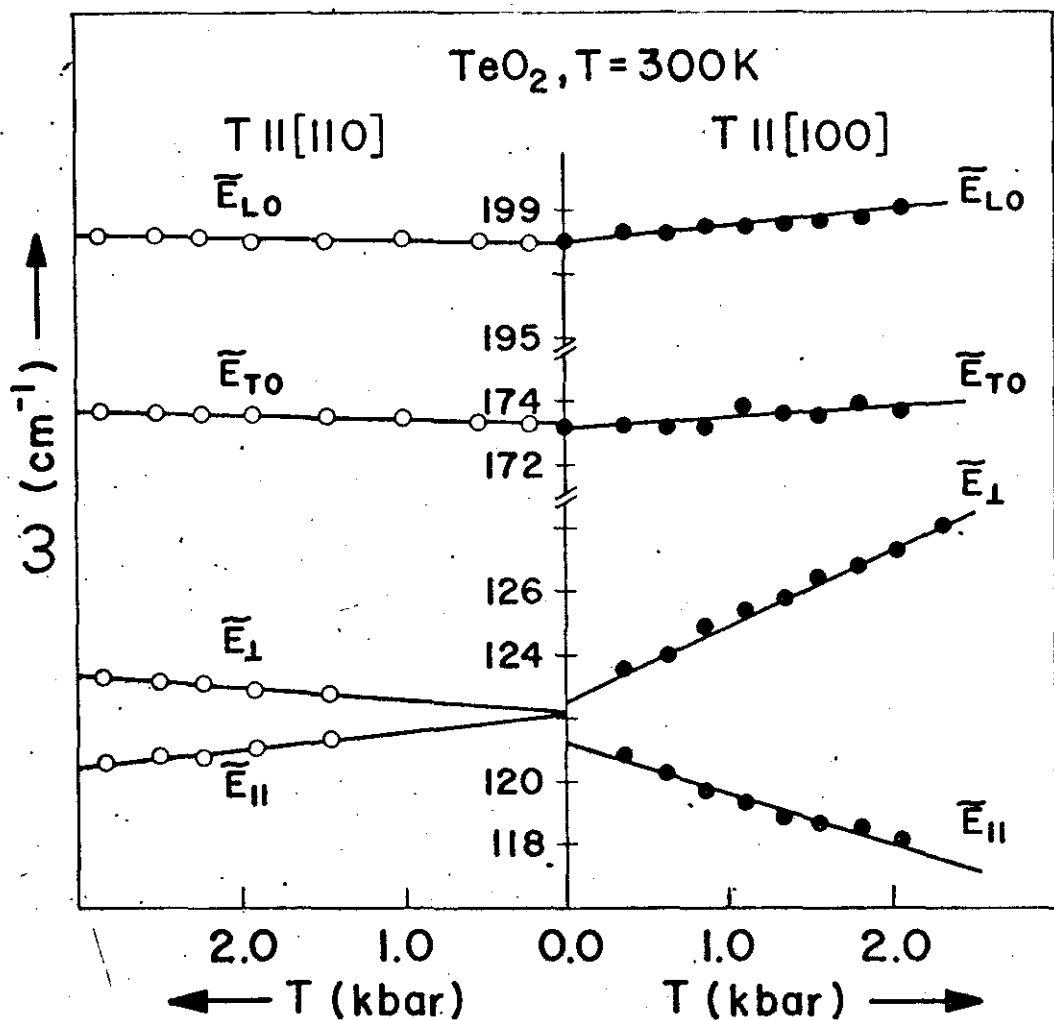


Figura 23 - Frequência em função da pressão para modos oblíquos pertencentes aos doubletes (121 - 123 cm⁻¹) e (173 - 196 cm⁻¹) de simetria E. No lado direito, são representados os resultados para pressão ao longo do eixo a, nas configurações x(yz)y e x(zx)y. No lado esquerdo, os resultados para pressão [110] nas configurações x'(y'z)y' e x'(zx')y', onde x' = 1/√2 (x + y) e y' = 1/√2 (-x + y).

$$b) \quad |\delta\omega| \ll |\omega_{LO}^0 - \omega_{TO}^0|$$

Este é o caso do doblete E_{TO} (173 cm^{-1}), E_{LO} (196 cm^{-1}). Aqui, os fonons preservam seu caráter TO ou LO sob pressão, mas misturam o caráter vibracional entre paralelo e perpendicular. As frequências dos modos oblíquos LO e TO, são:

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_{LO}^2 &= \frac{1}{2} |(\omega_{LO}^{\parallel})^2 + (\omega_{LO}^{\perp})^2| \\ \bar{\omega}_{TO}^2 &= \frac{1}{2} |(\omega_{TO}^{\parallel})^2 + (\omega_{TO}^{\perp})^2| \end{aligned} \quad (49)$$

onde as frequências $\omega^{\parallel}$ e $\omega^{\perp}$ podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \omega_{TO}^{\parallel} &= \omega_{TO}^0 + \Delta\omega_H^{TO} + \frac{1}{2} \delta\omega_{TO} \\ \omega_{TO}^{\perp} &= \omega_{TO}^0 + \Delta\omega_H^{TO} - \frac{1}{2} \delta\omega_{TO} \end{aligned} \quad (50)$$

E analogamente para os modos LO. Levando estes valores à equação (49) e mantendo apenas os termos lineares com a pressão, obtém-se:

$$\bar{\omega}_{LO} = \omega_{LO}^0 + \Delta\omega_H^{LO}$$

$$\omega_{TO}^2 = \omega_{TO}^0 + \Delta\omega_H^{TO} \quad (51)$$

Então, para pressão [100], o termo $\delta\omega$ não contribui para o deslocamento em frequência do fonon, sendo que tanto o pico TO quanto o LO aparecem em ambas as configurações $x(yz)y$ e $x(zx)y$, nas mesmas posições para cada ponto de pressão. O mesmo pode ser dito para pressão [110] e os modos observados nas configurações: $x'(y'z)y'$ e $x'(zx')y'$.

Os resultados experimentais para o dobrete E_{TO} (173 cm^{-1}), E_{LO} (196 cm^{-1}), foram levados a figura 23, parte superior. O ajuste dos mínimos quadrados aos pontos forneceram os deslocamentos hidrostáticos para pressões [100] e [110], escritos na tabela VIII.

As constantes de deformação p e q , puderam ser obtidas dos valores $\Delta\omega_H$ para as direções de pressão [110] e [001]. Em consequência, o parâmetro γ^a foi calculado para ambos os modos TO e LO, e colocados na tabela VIII. Embora não tenha sido publicado γ^b para o modo E_{TO} (173 cm^{-1}), a concordância observada entre γ^a e γ^b para E_{LO} (196 cm^{-1}) é excelente.

TABELA VIII

Constantes de deformação para os modos E. As constantes usadas nestes cálculos foram obtidas da ref. 35.

Modo	$\Delta\omega_H(\text{cm}^{-1}/\text{kbar})$			$\delta\omega(\text{cm}^{-1}/\text{kbar})$		$p(a)$	$q(a)$	$ \alpha $	$\gamma(a)$	$\gamma(b)$
	$\vec{F} \parallel [001]$	$\vec{F} \parallel [100]$	$\vec{F} \parallel [110]$	$\vec{F} \parallel [100]$	$\vec{F} \parallel [110]$	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(Uniaxial)	(hidrostática)
$E_{TO}(121)$ and $E_{LO}(123)$	0.49 ± 0.05	0.22 ± 0.07	-0.08 ± 0.04	4.4 ± 0.2	0.9 ± 0.1	19	482	500	1.2	1.0
$E_{TO}(173)$	0.05 ± 0.03	0.27 ± 0.08	0.15 ± 0.05	3.5 ± 0.5	—	163	114	—	0.9	—
$E_{LO}(196)$	0.10 ± 0.03	0.54 ± 0.03	0.08 ± 0.04	0.3 ± 0.2	—	102	138	—	0.6	0.7

a - Calculado dos deslocamentos hidrostáticos obtidos para pressão nas direções $[001]$ e $[110]$.

b - Da ref. 8.

CAPÍTULO VI

Conclusões

Nós obtivemos os movimentos atômicos para todos os modos normais da paratelurita, utilizando técnicas de teoria de grupo¹⁰. Baseados nos deslocamentos dos átomos dentro de cada molécula TeO_2 , nós classificamos os movimentos possíveis em oito categorias. Isto permitiu desenvolver critérios simples, semi-quantitativos, para designar os diversos movimentos atômicos às estruturas identificadas na literatura^{11,12}. A cada um dos modos observados nos espectros Raman e infra-vermelho foi designado um tipo de movimento atômico de maneira bem consistente.

Nós desenvolvemos para este cristal, a teoria do potencial de deformação, teoria esta, que vem sendo utilizada com sucesso²⁸⁻³², para descrever as mudanças nos espectros de grande variedade de materiais submetidos a pressão uniaxial. Este mesmo desenvolvimento, com ligeiras modificações, se aplica também a cristais das classes $4mm$, $\bar{4}2m$, 422 ou $4/mmm$ e portanto pode vir a ser de utilidade para outros cristais.

Nós construímos um aparelho para pressão unia

xial que serviu ao trabalho descrito aqui, bem como vem sendo utilizado no laboratório para a realização de novas experiências.

Nós estudamos os efeitos da pressão uniaxial em diversos fonons da paratелurita, com ênfase nos de mais baixas frequências. As mudanças em frequência induzidas por pressão nas direções $[001]$ e $[110]$, provaram ser bem descritas pela teoria do potencial de deformação. Isto permitiu calcular constantes de deformação associadas aos diversos modos estudados. No caso dos modos degenerados E, o cálculo das constantes dependeu também de informações obtidas de espectros de modos oblíquos.

As constantes de deformação são coeficientes fenomenológicos que descrevem as mudanças na constante de mola dos fonons óticos de $\vec{q} \approx 0$ com a pressão³⁰. São portanto, de grande importância na descrição de dinâmica de rede em qualquer material.

A mudança ocorrida na frequência de um modo sob pressão uniaxial é em geral escrita como a soma de uma componente hidrostática e uma de cisalhamento. As constantes de deformação obtidas do deslocamento hidrostático permitiram calcular o parâmetro de Grüneisen para todos os modos observados. Os valores

obtidos por nós, mostram uma boa concordância com valores publicados na literatura⁸, baseados em medições dos fonons óticos sob pressão hidrostática, provando assim a consistência de nosso tratamento.

Por outro lado, a teoria prediz incorretamente as mudanças em frequência induzidas por pressão [100], neste cristal. Neste caso, dois dos fonons unidimensionais ($A_1 = 148 \text{ cm}^{-1}$ e $B_1 = 61 \text{ cm}^{-1}$) exibem deslocamentos não-lineares com a pressão o que é extraordinário (comparando com o comportamento geral em vários cristais²⁸⁻³²). Com efeito, nós verificamos que estes deslocamentos eram bem descritos por polinômios de segunda ordem, sendo a quadraticidade do modo B_1 bem mais pronunciada que a do modo A_1 . Estes deslocamentos são bem maiores que os observados para os mesmos modos, mas submetidos a pressão [110]. Isto também é extraordinário a julgar pela predição teórica de comportamento idêntico nas duas direções. Como a pressão [100] produz uma deformação do mesmo tipo da distorção ortorômbica responsável pela transição $D_4^4 \rightarrow D_2^4$ na paratelurita², nós interpretamos os desvios observados como indicações de aproximação da região de transição, que só ocorre quando a força é na direção do eixo a do cristal. O fato do modo mais afetado ser o B_1 (61 cm^{-1}),

ele deve estar relacionado de alguma forma com a transição de fase, haja visto inclusive que sua simetria é apropriada para levar à transição. A natureza desta relação, é estranha para nós, pois a frequência do fonon aumenta ao invés de decrescer com a pressão. Além disso, o comportamento deste fonon é perfeitamente normal (e linear)⁸, para o cristal submetido a pressão hidrostática.

Os modos E observados por nós, tem comportamento linear da frequência para qualquer direção da pressão aplicada. Entretanto, para pressão [100] as separações em frequência dos modos são muito maiores que para $\vec{F} \parallel [110]$. Isto é esperado pelo fato da separação ser proporcional a $(S_{11} - S_{12})$ que é grande mesmo a pressão atmosférica, e diverge para a pressão tendendo ao valor crítico da transição.

Embora o comportamento de A_1 e principalmente de B_1 , indiquem aproximação da região de transição, nenhuma evidência de atingir a pressão crítica, foi encontrada; nenhum modo A_2 foi induzido por pressão e nem mesmo divergência do termo $\delta\omega$ (com pressão [100]), foi vista para os modos E.

O comportamento acima descrito dos modos A_1 (148 cm^{-1}) e B_1 (61 cm^{-1}) frente a pressão paralela a

[100] mostra inequivocamente que estes modos acoplam-se fortemente ao tipo de deformação homogênea que produz a transição de fase. Deste modo, formulações teóricas que ignoram estes modos no mecanismo de transição⁴⁻⁷ são incompletas. A pressão uniaxial provou ser um instrumento valioso na detecção destes modos na transição, pois com ela conseguimos produzir deformações idênticas às responsáveis pela transição. Desta forma, pequenas perturbações que não chegam a produzir a mudança de fase (como a evidência a ausência de não-linearidades nos "splittings" dos modos E e a não aparição dos modos A_2 no espectro), são suficientes para produzir fortes anomalias no comportamento dos picos A_1 (148 cm^{-1}) e B_1 (61 cm^{-1}). Estas anomalias revelam o acoplamento destes modos com os parâmetros de ordem desta transição. Esperamos que estes resultados estimulem estudos teóricos no sentido de formular expressões corretas da energia livre em ambas as fases, onde a influência dos modos óticos esteja devidamente representada.

Referências Bibliográficas

- 1) E.W. Wyckoff, "Crystal Structure" (Interscience, New York, 1963), Vol. 1, pp. 255-257.
- 2) P.S. Peercy and I.J. Fritz, Phys. Rev. Lett. 32, 466 (1974).
- 3) N. Boccara, Ann. Phys. 47, 40 (1968).
- 4) E.F. Skelton, J.L. Feldman, C.Y. Liu and I.L. Spain, Phys. Rev. B 13, 2605 (1976).
- 5) T.G. Worlton and R.A. Beyerlin, Phys. Rev. B 12, 1899 (1975).
- 6) D.B. McWhan, R.J. Birgeneau, W.A. Bonner, H. Taub and J.D. Axe, J. Phys. C 8, L81 (1975).
- 7) I.J. Fritz and P.S. Peercy, Solid State Commun. 16, 1197 (1975).
- 8) P.S. Peercy, I.J. Fritz and G.A. Samara, J. Phys. Chem. Solids 36, 1105 (1975).
- 9) Schaevitz Engineering, P.O. Box 505, Camden N.J. 08101 - U.S.A.
- 10) S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu, "Theory of Groups and its Application to Physical Problems" (Academic Press, New York), (1969).
- 11) A.S. Pine and G. Dresselhaus, Phys. Rev. B 5, 4087 (1972).

- 12) D.M. Korn, A.S. Pine, G. Dresselhaus and T.B.Reed, Phys. Rev. B8, 768 (1973).
- 13) J. Leceijewicz, Z. Kristall. 116, 345 (1961).
- 14) A notação usada no posicionamento dos átomos são três símbolos separados por vírgulas, entre parênteses. Subentende-se que aos dois primeiros símbolos é multiplicado o parâmetro da rede "a" e ao terceiro o parâmetro "c".
- 15) B. Ayrault, E.A. Decamps, F. Abba, Y. Marqueton and M. Durand, Solid State Commun. 11, 639 (1972).
- 16) L.A. Woodward, "Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy" (Oxford University Press, Oxford; 1972) pp. 4-9.
- 17) S. Bhagavantam, "Crystal Symmetry and Physical Properties" (Academic Press, New York, 1966).
- 18) N. Perelomova and M. Tagueva, "Problemas de Cristalofísica" (Editorial Mir-Moscu, URSS, (1975) p.p. 81.
- 19) J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals" (Oxford University Press, London, 1972) p.p. 136.
- 20) M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices" (Oxford University Press, London, 1954) p.p. 140.
- 21) R.A. Cowley, Phys.Rev. B13, 4877 (1976).

- 22) I.P. Kaminov and T.C. Damen, Phys. Rev. Lett. 20,
1105 (1968); C.Y. She, T.W. Broberg and D.F.
Edwards, Phys. Rev. B4, 1580 (1971); M.K. Srivastava,
R.W. Grow and C.H. Wang, Chem. Phys. Lett. 26,
157 (1974); P.S. Peercy, Phys. Rev. B12, 2725
(1975).
- 23) E.M. Brody and H.Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. 21,
1263 (1969).
- 24) R. Engeman and B. Halperin, Phys. Rev. B2, 75
(1970); Ibid., Phys. Rev. B3, 1698 (1971).
- 25) J. Kanamori, J. Appl. Phys. 31, 145 (1960).
- 26) J.F. Scott, Rev. Mod. Phys. 46, 83 (1974).
- 27) "International Tables for X-Ray Crystallography,
Vol. 1, edited by N.F.M. Henry and K. Lonsdale
(Kynoch, Birmingham, England, 1952) p.p. 538.
- 28) V.J. Tekippe, A.K. Ramdas and S. Rodrigues, Phys.
Rev. B8, 706 (1973).
- 29) E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Bustein, F.H. Pollak
and M. Cardona, Solid State Commun. 8, 133 (1970).
- 30) F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak and M.
Cardona, Phys. Rev. B5, 580 (1972).
- 31) S. Venugopalan and A.K. Ramdas, Phys. Rev. B8, 717
(1973).

- 32) R.J. Briggs and A.K. Ramdas, Phys. Rev. B13, 5518 (1976).
- 33) E.P. Wigner, "Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra" (Academic Press, New York, 1959) p.p. 115.
- 34) T.C. Damen, S.P.S. Porto and B. Tell, Phys. Rev. 142, 570 (1966).
- 35) N. Uchida and Y. Ohmachi, J. Appl. Phys. 40, 4692 (1969).
- 36) R. Loudon, Adv. Phys. 13, 423 (1964).
- 37) L. Merten, Phys. Status Solidi 28, 111 (1968).
- 38) S.M. Shapiro e J.D. Axe, Phys. Rev. B6, 2420 (1972).
- 39) J. Onstott and G. Lucovsky, J. Phys. Chem. Solids 31, 2171 (1970).