



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MARCELO NUNES COELHO**

**ESPECTROSCOPIA RAMAN NO MOLIBDATO DE MAGNÉSIO E MOLIBDATO  
DE LÍTIO SOB ALTAS PRESSÕES**

**FORTALEZA**

**2014**

**MARCELO NUNES COELHO**

**ESPECTROSCOPIA RAMAN NO MOLIBDATO DE MAGNÉSIO E MOLIBDATO DE  
LÍTIO SOB ALTAS PRESSÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

**FORTALEZA**

**2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca do Curso de Física

- 
- C678e      Coelho, Marcelo Nunes  
Espectroscopia Raman no Molibdato de Magnésio e Molibdato de Lítio sob altas pressões / Marcelo Nunes Coelho. – Fortaleza, 2014.  
105 f.: il. color. enc.; 30 cm.
- Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2014.  
Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Filho.  
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.
1. Espectroscopia Raman.    2. Molibdatos.    3. Altas pressões.    4. Transições de fase.  
5. Amorfização.    I. Cavalcante Filho, Paulo de Tarso.    II. Título.

Aos meus Pais Evandro e Cecília.

À minha esposa Simony.

À minha filha Fernanda.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, pois sem o apoio e compreensão incomensuráveis do mesmo este trabalho não teria sido possível;

Aos professores do mestrado e doutorado pela excelência na transmissão de seus saberes e experiências;

Aos colegas e amigos de disciplinas e, de uma forma especial, como não poderia deixar de ser, ao Agmael (Sakurai), ao Valdenir, ao Florêncio e à Sílvia Helena;

À todos os servidores do Departamento de Física pela facilitação que propiciaram ao longo dessa etapa;

Aos que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho: Prof. Dr. Mirek Maczka, Prof. Dr. Cleânio da Luz-Lima, Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva, Prof. Dr. Waldecir Paraguassu, Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho e Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani;

Aos meus amigos eternos e companheiros incondicionais Mardônio Coelho e Auxiliadora (Lelê), pela mais que valiosa e inestimável ajuda para subir o primeiro degrau;

Aos meus ex-professores e pra sempre amigos Carlos Braga e Miguel Petrarca pelo incentivo e confiança;

Aos meus familiares, em especial, meu pai Evandro e minha mãe Cecília, pela dedicação com que me educaram tornando possível sonhar com essa realização;

À minha filha Fernanda, por ser minha fonte de inspiração; e

À minha esposa Simony, por ser, além de fonte de inspiração, a maior incentivadora, a companheira ideal e a pessoa mais leal que conheço.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

“É melhor atirar-se à luta em busca de dias melhores, mesmo correndo o risco de perder tudo, do que permanecer estático, como os pobres de espírito, que não lutam, mas também não vencem, que não conhecem a dor da derrota, nem a glória de ressurgir dos escombros. Esses pobres de espírito, ao final de sua jornada na Terra não agradecem... por terem vivido, mas desculpam-se..., por terem apenas passado pela vida.”

Bob Marley

## RESUMO

Neste trabalho, foi realizada uma investigação, através de espectroscopia Raman, dos modos vibracionais do molibdato de magnésio  $\text{MgMoO}_4$  submetido a altas pressões até o limite de 8,5 GPa, e do molibdato de lítio  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  – em dois experimentos – até os limites de 5,0 e 7,0 GPa, respectivamente. A análise dos espectros obtidos revelou para o  $\text{MgMoO}_4$  uma mudança significativa no padrão espectral do material em torno da pressão de 1,4 GPa. Para o molibdato de lítio, no primeiro experimento, as mudanças ocorrem, entre 0,0 e 3,1 GPa e acima de 4,5 GPa. No segundo experimento, mudanças semelhantes às aquelas (entre 0,0 e 3,1 GPa) do primeiro experimento, aparecem entre 1,1 e 3,8 GPa, além de algumas alterações acima de 5,0 GPa. Todas as mudanças foram confirmadas pela análise das curvas  $\omega \times P$ . Para o  $\text{MgMoO}_4$ , essas alterações nos espectros foram interpretadas como sendo devidas a uma transição de fase sofrida pelo material em 1,4 GPa. Foi possível perceber também, que a transição é irreversível, tendo em vista que o espectro do material medido 16 horas após a pressão ter sido relaxada para 1 atm resultou semelhante àquela obtido acima de 1,4 GPa (pressão da transição). É feita uma discussão sobre a possível fase de alta pressão, onde se leva em conta algumas semelhanças entre o  $\text{MgMoO}_4$  e outros cristais de molibdatos e tungstatos. Entre algumas possibilidades sugere-se que a transição de fase seja do tipo  $\text{C2/m} \rightarrow \text{P2/c}$  ( $\text{C}_{2h}^4$ ), o que descarta a eventualidade de uma transição de fase isoestrutural. Para o  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , no primeiro experimento, as primeiras alterações são interpretadas como sendo devidas a uma transição de fase. Esta transição de fase, no segundo experimento, parece acontecer entre 1,1 e 3,8 GPa. Já as alterações que acontecem em seguida em ambos os experimentos, foram explicadas como sendo oriundas ou de uma possível amorfização (primeiro experimento) ou de uma nova transição de fase (segundo experimento). É feita uma discussão sobre o mecanismo da amorfização no primeiro experimento, e o porquê do fenômeno não ter sido observado no segundo experimento. Para isso levou-se em conta as diferentes condições experimentais e a hidrostaticidade/quasehidrostaticidade do fluido compressor utilizado.

**Palavras-chave:** Espectroscopia Raman, Molibdatos, Altas Pressões, Transição de Fase, Amorfização

## ABSTRACT

In this work it was carried out an investigation by Raman spectroscopy, of the vibrational modes of the magnesium molybdate  $\text{MgMoO}_4$  subjected to high pressures up to 8.5 GPa, and lithium molybdate  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  - in two experiments – up to the limits of 5.0 and 7.0 GPa, respectively. The analysis of the spectra obtained for  $\text{MgMoO}_4$  revealed a significant change in the spectral pattern of the material around the pressure of 1.4 GPa. For the lithium molybdate in first experiment, such changes occurred between 0.0 and 3.1 GPa and above 4.5 GPa. In second experiment, changes similar to those observed (between 0.0 and 3.1 GPa) in the first experiment, appeared between 1.1 and 3.8 GPa, and additional changes occurred above 5.0 GPa. All changes were confirmed by analysis of the  $\omega \times P$  curves. For  $\text{MgMoO}_4$ , these changes in the spectra were interpreted as being due to a phase transition undergone by the material at 1.4 GPa. It was also possible to see that the transition is irreversible, taking into consideration that the spectrum of the material measured 16 hours after the pressure releasing to 1 atm was similar to that obtained above 1.4 GPa (the pressure transition). It is made a discussion about the possible nature of the high-pressure phase, which takes into account some similarities between  $\text{MgMoO}_4$  and other molybdates and tungstates crystals. Among some possibilities it is suggested that the phase transition is of type  $\text{C2/m} \rightarrow \text{P2/c}$  ( $\text{C}_{2h}^4$ ), which discards the possibility of an isostructural phase transition. For  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  in the first experiment, the first changes are interpreted as being due to a structural phase transition. This phase transition, in the second experiment, seems to happen between 1.1 and 3.8 GPa. However the additional changes that happen in both experiments at the higher pressures, were explained as being derived either from a possible amorphization (first experiment) or from a new structural phase transition (second experiment). It is made a discussion of the amorphization mechanism in the first experiment, and why the phenomenon has not been observed in the second experiment. For this we took into consideration the different experimental conditions and the hydrostaticity / quasi-hydrostaticity of the compressing fluid used.

**Keyword:** Raman Spectroscopy, Molybdates, High Pressure, Phase Transition, Amorphization



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura Scheelita (a) e Wolframita (b), vistas ao longo dos eixos cristalográficos, a, b e c da esquerda para a direita.....	13
Figura 2 Célula unitária da estrutura cristalina do molibdato de magnésio vista ao longo dos eixos cristalográficos a, b e c respectivamente .....	17
Figura 3 Célula unitária da estrutura cristalina do molibdato de lítio ao longo das direções cristalográficas a, b e c respectivamente. ....	18
Figura 4 Duas massas m1 e m2 presas por uma mola de constante k. Representação simplificada de uma molécula diatômica.....	20
Figura 5 Diagrama com a representação do modelo de transferência de energia para os espalhamentos Raman Stokes, Raman anti-Stokes e Rayleigh. ....	25
Figura 6 Estrutura do molibdato de magnésio ao longo das direções cristalográficas a, b e c, respectivamente. Átomos de oxigênio em vermelho, átomos de molibdênio no centro dos tetraedros em azul e átomos de magnésio no centro dos octaedros em verde. ....	35
Figura 7 Estrutura do molibdato de lítio ao longo das direções cristalográficas a, b e c, respectivamente. Átomos de oxigênio em vermelho, átomos de molibdênio no centro dos tetraedros em verde e átomos de lítio no centro dos tetraedros em lilás.....	39
Figura 8 Esquema do sistema de espalhamento Raman utilizado para as medidas desse trabalho.....	41
Figura 9 Espectrômetro Jobin-Yvon T64000 usado nas medidas de espalhamento Raman. ....	42
Figura 10 Representação esquemática da célula de pressão utilizada nos experimentos.....	43
Figura 11 Espectro Raman do $\text{MgMoO}_4$ em pressão ambiente. Região espectral de 50 a $1200\text{ cm}^{-1}$ ...	46
Figura 12 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do $\text{MgMoO}_4$ na região espectral de 50 a $250\text{ cm}^{-1}$ . ....	49
Figura 13 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do $\text{MgMoO}_4$ na região espectral de 50 a $250\text{ cm}^{-1}$ .....	50
Figura 14 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do $\text{MgMoO}_4$ na região espectral de 250 a $600\text{ cm}^{-1}$ .....	51
Figura 15 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do $\text{MgMoO}_4$ na região espectral de 250 a $600\text{ cm}^{-1}$ . ....	52
Figura 16 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do $\text{MgMoO}_4$ na região espectral de 600 a $820\text{ cm}^{-1}$ . ....	53
Figura 17 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do $\text{MgMoO}_4$ na região espectral de 820 a $1050\text{ cm}^{-1}$ . ....	54
Figura 18 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do $\text{MgMoO}_4$ na região espectral de 600 a $1050\text{ cm}^{-1}$ . ....	56
Figura 19 Comparação entre os espectros obtidos do $\text{MgMoO}_4$ na fase de alta pressão e o $\text{MgWO}_4$ em pressão ambiente, na região espectral acima de $600\text{ cm}^{-1}$ . ....	58
Figura 20 Espectro Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ em pressão ambiente. Região espectral entre 50 e $1200\text{ cm}^{-1}$ . ....	59
Figura 21 Evolução dos espectros Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ com pressão até 5,0 GPa. Região espectral entre 50 e $700\text{ cm}^{-1}$ . ....	63
Figura 22 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ na região espectral de 50 a $300\text{ cm}^{-1}$ .....	64
Figura 23 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ na região espectral de 300 a $700\text{ cm}^{-1}$ .....	65
Figura 24 Evolução dos espectros Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ com pressão até 5,0 GPa. Região espectral entre 700 e $1000\text{ cm}^{-1}$ . ....	67

Figura 25 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ na região espectral de 700 a $1000\text{ cm}^{-1}$ .....	68
Figura 26 Espectro Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ em pressão ambiente. Região espectral entre 50 e $1200\text{ cm}^{-1}$ . .....	71
Figura 27 Evolução dos espectros Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ com pressão até 7,0 GPa. Região espectral entre 50 e $700\text{ cm}^{-1}$ . ....	74
Figura 28 Comparação entre os espectros do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ do primeiro (3,1 GPa) e segundo experimento (3,8 GPa), na região de 50 a $700\text{ cm}^{-1}$ . ....	75
Figura 29 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ na região espectral de 50 a $300\text{ cm}^{-1}$ . ....	76
Figura 30 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ na região espectral de 300 a $700\text{ cm}^{-1}$ . ....	77
Figura 31 Evolução dos espectros Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ com pressão até 7,0 GPa. Região espectral entre 700 e $1000\text{ cm}^{-1}$ . ....	78
Figura 32 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ na região espectral de 700 a $1000\text{ cm}^{-1}$ . ....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Principais tipos de técnicas espectroscópicas, com os comprimentos de onda e os tipos de transições quânticas envolvidas. ....	23
Tabela 2 Carta de caracteres do grupo pontual $C_{2v}$ . ....	34
Tabela 3 Carta de correlação do grupo de simetria do tetraedro $MoO_4$ livre e do grupo fator $C_{2h}$ da célula unitária. ....	37
Tabela 4 Distribuição dos modos vibracionais do $MgMoO_4$ em termos das representações irredutíveis do grupo fator da célula unitária. A divisão é feita por modos internos e externos, e ativos no Raman e no IR. ....	38
Tabela 5 Carta de correlação do grupo de simetria do tetraedro $MoO_4$ livre e do grupo fator $S_6$ da célula unitária. ....	40
Tabela 6 Distribuição dos modos vibracionais do $Li_2MoO_4$ em termos das representações irredutíveis do grupo fator da célula unitária. A divisão é feita por modos internos e externos, e ativos no Raman e no IR. ....	40
Tabela 7 Número de onda experimental em pressão atmosférica [ $\omega_{obs}(cm^{-1})$ ] e seus assinalamentos (para pressão ambiente com coordenação tetraedral do íon Mo), com ajuste linear do tipo $\omega = \omega_0 + \alpha P$ [ $\omega_0 (cm^{-1})$ ] e [ $\alpha (cm^{-1}/GPa)$ ] para as fases de pressão ambiente e de alta pressão do molibdato de magnésio. ....	47
Tabela 8 Número de onda experimental em pressão atmosférica [ $\omega_{obs} (cm^{-1})$ ] e seus assinalamentos, com ajuste linear do tipo $\omega = \omega_0 + \alpha P$ [ $\omega_0 (cm^{-1})$ ] e [ $\alpha (cm^{-1}/GPa)$ ] para as fases de pressão ambiente e de alta pressão do $Li_2MoO_4$ . ....	59
Tabela 9 Número de onda experimental em pressão atmosférica [ $\omega_{obs} (cm^{-1})$ ] e seus assinalamentos, com ajuste linear do tipo $\omega = \omega_0 + \alpha P$ [ $\omega_0 (cm^{-1})$ ] e [ $\alpha (cm^{-1}/GPa)$ ] para as fases de pressão ambiente e de alta pressão do $Li_2MoO_4$ . ....	72
Tabela 10 Possíveis transições de fases e exemplos dos sistemas onde elas ocorrem. ....	87

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	12
1.1 Molibdatos	12
1.2 Estudos realizados anteriormente em molibdatos	14
1.3 Molibdato de magnésio - $\text{MgMoO}_4$	16
1.4 Molibdato de lítio – $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	18
<b>2 ASPECTOS TEÓRICOS</b>	20
2.1 Vibrações moleculares	20
2.2 Teoria do efeito Raman	23
2.2.1 Tratamento clássico do espalhamento Raman	26
2.2.2 Tratamento parcialmente quântico	30
2.3 Análise de Teoria de Grupos para o $\text{MgMoO}_4$	35
2.4 Análise de Teoria de Grupos para o $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	39
<b>3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	41
3.1 Medidas de Espectroscopia Raman	41
3.2 Medidas em altas pressões	42
3.3 Procedimentos experimentais para as medidas sob pressão hidrostática	43
3.4 Amostras	45
3.4.1 Molibdato de magnésio	45
3.4.2 Molibdato de lítio	45
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	46
4.1 Espectro Raman do $\text{MgMoO}_4$ à pressão ambiente	46
4.2 Espectroscopia Raman do $\text{MgMoO}_4$ em função da pressão	48
4.3 Espectroscopia Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ à pressão ambiente – primeiro experimento	59
4.4 Espectroscopia Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ em função da pressão – primeiro experimento	62
4.5 Espectroscopia Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ em pressão ambiente – segundo experimento	70
4.6 Espectroscopia Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ em função da pressão – segundo experimento	73
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	81
<b>REFERÊNCIAS</b>	83
<b>APÊNDICE A – Transições de Fase</b>	87
A.1. Teoria de Landau	90
A.2. Transições isossimétricas	94
<b>APÊNDICE B – Publicação</b>	99

# 1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico desejável e inevitável passa pela descoberta ou engenharia de materiais que se adequem às necessidades tecnológicas. Conhecer, pois, as propriedades químicas e físicas desses materiais é de fundamental importância para que possamos compreender o comportamento dos mesmos quando em uso.

Embora possuam estruturas bem diferentes, alguns materiais apresentam propriedades similares do ponto de vista para aplicação tecnológica. Alguns molibdatos apresentam essa característica e este é o motivo pelo qual resolveu-se explorar as propriedades vibracionais de molibdatos sob altas pressões. Este capítulo apresenta uma revisão das principais características e estudos realizados com molibdatos, bem como a caracterização do molibdato de magnésio e do molibdato de lítio, os objetos de estudo deste trabalho.

## 1.1 Molibdatos

Na busca por novos materiais com propriedades que são potenciais para aplicações tecnológicas, a ciência deparou-se com uma família de compostos promissores: os molibdatos. Materiais pertencentes a esta família, apresentam características físicas e químicas interessantíssimas do ponto de vista de possíveis aplicações. São propriedades como cintilação [1-3], expansão térmica negativa [4-7], amorfização induzida por pressão [8-19] etc.

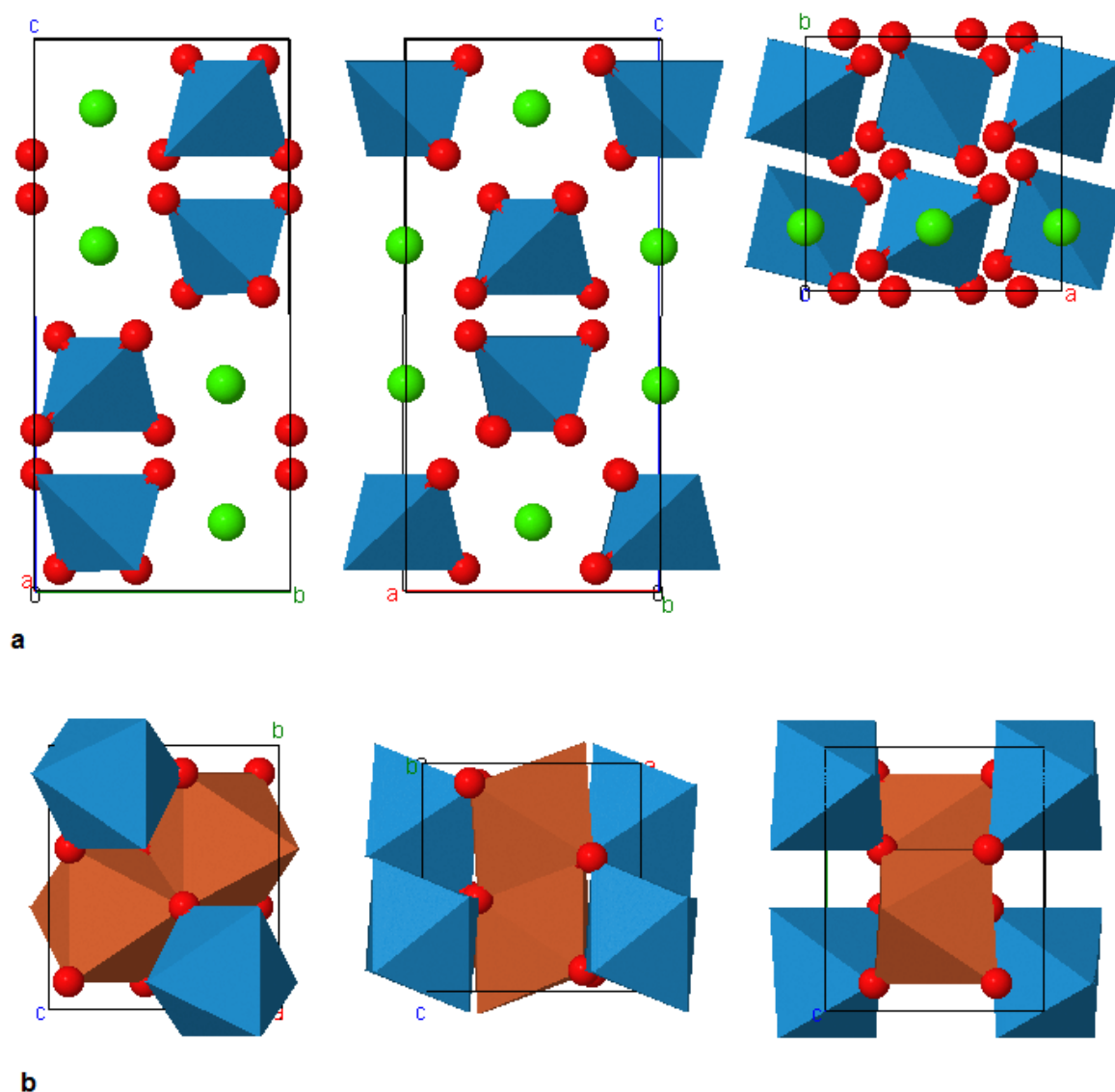
As muitas propriedades desses materiais os tornam ótimos candidatos para aplicações em equipamentos para detecção de radiação ionizante e cintiladores para uso em experimentos de físicas de partículas [1-3], em tecnologias de baterias de hidrogênio [20], lasers sintonizáveis [21], dispositivos óptico-eletrônicos [22], etc. O molibdato de cádmio é sabido apresentar propriedades de detectores por cintilação no intervalo de temperaturas de 8 a 295 K [1,3], tornando-o um material com potencial para aplicação em experimentos de física de partículas.

Os minerais desta classe química distribuem-se em dois grupos isoestruturais principais: o grupo da volframita e o grupo da scheelita. O grupo da volframita consiste de compostos com

pequenos cátions bivalentes, como o ferro, manganês, magnésio, níquel e cobalto, em coordenação 6 com os íons molibdato. Nesse conjunto ocorre solução sólida completa entre o  $\text{Fe}^{++}$  e o  $\text{Mn}^{++}$  e a estrutura resultante é monoclinica.

O grupo da scheelita contém compostos de íons bivalentes maiores, como o cálcio e o chumbo, em coordenação oito com os íons molibdato. O tungstênio e o molibdênio podem substituir-se mutuamente, formando séries parciais entre a scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) e a powelita ( $\text{CaMoO}_4$ ), e entre a stolzita ( $\text{PbWO}_4$ ) e a wulffanita ( $\text{PbMoO}_4$ ). A substituição entre o Ca e Pb, forma séries parciais entre scheelita e a stolzita e entre a powellita e a wulffanita.

*Figura 1 Estrutura Scheelita (a) e Wolframita (b), vistas ao longo dos eixos cristalográficos, a, b e c da esquerda para a direita.*



As diversas propriedades que caracterizam estes materiais dependem de sua estrutura. Por exemplo, os molibdatos com estrutura  $AB(\text{MoO}_4)_4$  ( $A$  = metal alcalino;  $B$  = Bi, Fe, Sc, Al, Y, lantanídeos) são objeto de considerável interesse desde que encontraram aplicação como radiador de Cherenkov para calorímetros eletromagnéticos, cintiladores e na operação de lasers de tunelamento e de pulso curto. O  $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$  exibe propriedades magnéticas muito interessantes, ao passo que o  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  descobriu-se recentemente ser o único material multiferróico no qual o ordenamento ferroelétrico é induzido por ordenamento magnético quiral. Os molibdatos do tipo  $\text{B}_2(\text{MoO}_4)_3$  têm sido investigados devido às suas propriedades ópticas, de expansão térmica negativa, ferroelasticidade e ferroeletricidade. Expansão térmica negativa também foi reportada para os molibdatos  $\text{Dy}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  e  $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Filmes de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  são também usados como sensores de umidade, mas eles também exibem propriedades fotoeletroquímicas [23].

## 1.2 Estudos realizados anteriormente em molibdatos

Os primeiros estudos de altas pressões em molibdatos começaram nos anos 60 [24]. Nos anos 70 e 80, estudos de difração de raios-X determinaram a existência de fases de alta pressão para molibdatos de metais alcalinos e lantanídeos/Ítrio. Esses estudos mostraram que molibdatos dos mais pesados lantanídeos e potássio, cério e rubídio se transformam numa estrutura tipo  $\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$  (C2/c n. 15) na região entre 2 e 8 GPa em temperaturas de 700 a 1000 °C [25,26].

Nos anos 90, Jayaraman e outros reportaram o espectro Raman, absorção óptica e estudos de difração de raios-X para o  $\text{KTb}(\text{MoO}_4)_2$  para pressões tão altas quanto 35,5 GPa [27]. Depois, Shieh et al. realizaram estudos de difração de raios-X no mesmo cristal até 45 GPa [28] e, neste estudo, uma transição de fase induzida por pressão já foi observada em torno de 3 GPa. Transformações de fase induzidas por pressão também foram descobertas em  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  em torno de 3 GPa [29]. Estes três materiais ( $\text{KTb}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ ) são isoestruturais em suas fases de baixa e alta pressão. As três transições se mostraram reversíveis. Uma transição de fase gradual foi reportada acima de 10 GPa em  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ , sendo que o mesmo estudo mostrou que o material amorfizou com pressão em torno de 27 GPa [8].

Molibdatos do tipo  $AB(\text{MoO}_4)_2$  contendo Al, Bi, Sc e Fe passaram a ser estudados na última década, por meio de altas pressões. Especificamente, estudos Raman mostraram que  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  exibem maior polimorfismo em altas pressões que os molibdatos de lantanídeos e metais alcalinos [30-35].

Para molibdatos do tipo  $B_2(\text{MoO}_4)_3$ , o primeiro estudo de altas pressões realizado foi reportado em 1972. Brixner estudou a estrutura do  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  até 6,0 GPa e descobriu amorfização [36]. Ganguly et al. seguiram os estudos de alta pressão do  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Ele submeteu o cristal a uma pressão uniaxial na direção do eixo [100] em 140 °C e observou a dependência com a pressão do modo instável  $A_1$  (TO) em torno de  $50 \text{ cm}^{-1}$  [37]. Outros estudos posteriores confirmaram a amorfização do  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  [11,12,17,19]. Com estes novos estudos, foi possível verificar que a amorfização desse composto acontece entre 3 e 9 GPa, dependendo das condições de hidrostaticidade. Posteriormente também descobriu-se amorfização induzida por pressão em  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$  [14],  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  [11,38],  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  [11] e  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  [14]. Para esta família, em relação aos membros que vão do  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  ao  $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$ , Jayaraman [9] reportou transições de uma fase  $P\bar{4}_12m$  para  $Pba2$  na qual eles exibem ferroeletricidade e ferroelasticidade. A temperatura  $T_c$  de transição fica entre 235 °C e 121 °C indo do Pr ao Ho.

Estudos em altas pressões têm sido desenvolvidos com os molibdatos  $B_2(\text{MoO}_4)_3$  com  $B = \text{Sc}, \text{Al}$  e  $\text{Ga}$  [4,13,15,16,7,39,40]. E, de forma similar ao que foi observado para os molibdatos de lantanídeo, em muitos dos compostos estudados, houve transição de fase cristalina antes da amorfização induzida por pressão [15,16,40].

Transições de fases sob alta pressão foram observadas em outros molibdatos, fornecendo importantes informações sobre a estrutura das fases polimorfas. Primeiro, verificou-se que a instabilidade de um modo de baixa frequência que se comportava como um modo macio, estava relacionada à transição de fase em 4,5 GPa para o  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [35]. A energia deste modo tendia para zero com a aproximação da pressão de transição. Segundo, a amorfização foi observada para  $\text{Dy}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  acima de 4,7 GPa precedida por uma transição de fase estrutural em 2,5 GPa [6].

Em estudos com temperatura, o molibdato de ítrio  $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$  revelou expansão térmica negativa entre 403 e 1173 K, ao passo que o molibdato de alumínio  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  apresentou esta característica somente acima de 473 K. De acordo com o autor, essa propriedade se deve ao



rearranjo dos tetraedros que giram e se aproximam uns dos outros, reduzindo assim o volume da célula com o aumento de temperatura [41]. Esse tipo de vibração é conhecido como RUM (*Rigid Unit Mode*) e é um dos principais mecanismos que explicam a expansão térmica negativa de materiais. Também apresenta expansão térmica negativa, o molibdato de escândio  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ . [19].

Estudos do calor específico das fases cristalina e amorfa do  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  em baixas temperaturas mostraram que o calor específico da fase cristalina abaixo de 7,5 K é descrito por uma função cúbica da temperatura, enquanto que o calor específico da fase amorfa tem um forte caráter não-Debye no intervalo de temperatura experimentado [42].

Uma mudança de simetria em 190 K foi observada em estudos com o  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ . Estudos de difração de raios-X mostraram que a evolução da célula unitária deste material é anisotrópica de 100 a 300 K com forte descontinuidade em 190 K [30].

Estudos de raios-X feitos no  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  reportam transição de fase ferroelástica associada com uma mudança de simetria, de tetragonal  $I4_1/a$  para monoclínica  $I2/a$  em 241 K. Observando a evolução da célula unitária como função da temperatura, verifica-se uma transição contínua. Estudo de difração de raios-X com pressão evidenciou a maior compressibilidade ao longo do eixo  $c$ , o que causa um encurtamento nas distâncias entre as camadas  $\text{MoO}_4$ . Por conta disso, os cátions não podem mais migrar através dos canais formados pelos tetraedros  $\text{MoO}_4$ , o que inviabilizou qualquer outra transição de fase até 25 GPa [43].

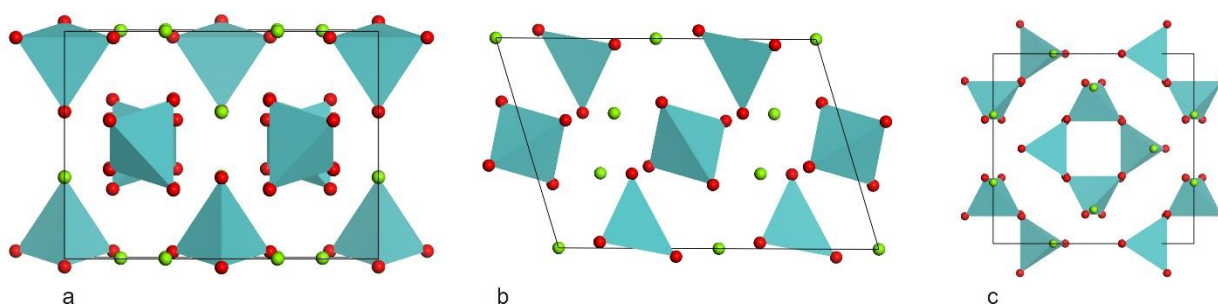
Ao estudar as propriedades térmicas do  $\text{Cr}^{3+}:\text{MgMoO}_4$ , verificou-se expansão térmica positiva, com forte dependência direcional. O coeficiente de expansão ao longo da direção  $b$  é 3,3 vezes àquele para a direção  $c$  [21]. O mesmo estudo mostra que este material tem potencial para aplicação em laser de pulso curto, devido ao pequeno tempo de vida da fluorescência - 1  $\mu\text{s}$ . Sabe-se ainda que o  $\text{CdMoO}_4$  sofre uma transição de fase schelita-volframita [44].

### 1.3 Molibdato de magnésio - $\text{MgMoO}_4$

Molibdatos de fórmula geral  $\text{AMoO}_4$  ( $A = \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Zn}$  e  $\text{Ca}$ ) atraem muita atenção devido suas importantes aplicações em dispositivos optoeletrônicos [21]. Diversos estudos já

determinaram as estruturas do  $\text{CoMoO}_4$  (monoclínico  $C2/m$  com parâmetros  $a = 9,666 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,854 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,755 \text{ \AA}$  e  $\beta = 113^\circ 49'$ ) [45,46],  $\text{NiMoO}_4$  (isomorfo com o  $\text{CoMoO}_4$  com parâmetros  $a = 8,86 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,65 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,71 \text{ \AA}$  e  $\beta = 113,4^\circ$ ) [46],  $\text{MnMoO}_4$  (monoclínico  $C2/m$  com parâmetros  $a = 10,469 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,516 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,143 \text{ \AA}$  e  $\beta = 106^\circ 17'$ ) [46],  $\text{ZnMoO}_4$  (triclínico  $C2_1$  com parâmetros  $a = 9,625 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,965 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,373 \text{ \AA}$  e  $\beta = 96,30^\circ$ ) [46] e  $\text{FeMoO}_4$  (também isomorfo com o  $\text{CoMoO}_4$  com parâmetros  $a = 10,290 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,394 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,072 \text{ \AA}$  e  $\beta = 106,31^\circ$ ) [39].

*Figura 2 Célula unitária da estrutura cristalina do molibdato de magnésio vista ao longo dos eixos cristalográficos a, b e c respectivamente*



O molibdato de magnésio, um dos materiais estudados neste trabalho, pertence a família mencionada no parágrafo anterior e, em condições de pressão e temperatura ambientes é isomorfo ao  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  [46] tem simetria monoclínica e grupo espacial  $C2/m$  ( $C^3_{2h}$ ) com oito moléculas por célula unitária. Os parâmetros da célula unitária são  $a = 10,273 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,288 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,025 \text{ \AA}$  e  $\beta = 106,96^\circ$  [2,21,47]. Nesta estrutura, cada átomo Mo é rodeado por quatro átomos de oxigênio com coordenação aproximadamente tetraédrica em sítios de simetria  $C_2$  e  $C_s$ . Os íons  $\text{Mg}^{2+}$  ocupam sítios com coordenação octaédrica [2]. Esta estrutura é isoestrutural às fases de alta temperatura  $\beta\text{-NiMoO}_4$ ,  $\beta\text{-FeMoO}_4$  e  $\beta\text{-CoMoO}_4$ . Diversos estudos têm sido feitos sobre este material com o intuito de estudar suas propriedades mecânicas (dopado com  $\text{Cr}^{3+}$ ), térmicas, espectrais [21], de luminescência [2], dielétricas [48], vibracionais [49,50], etc.

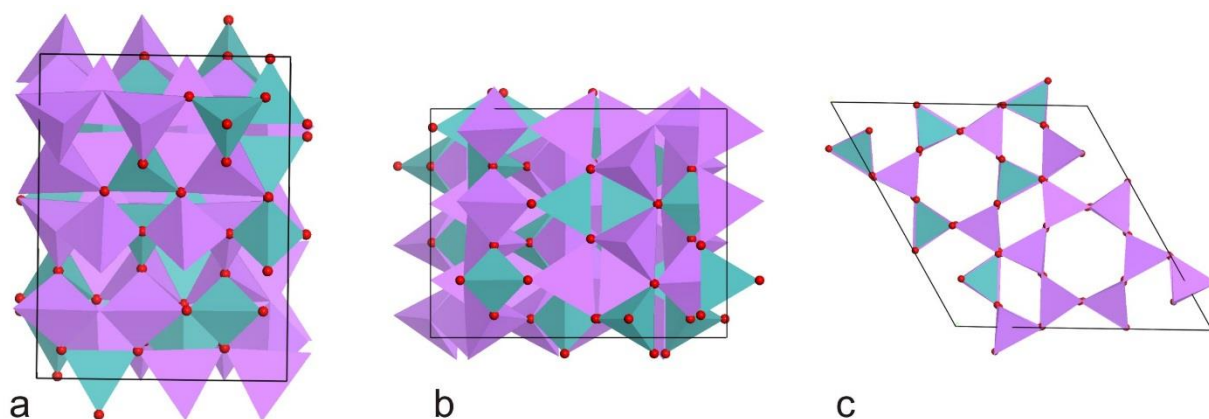
Estes estudos revelaram que o molibdato de magnésio dopado com  $\text{Cr}^{3+}$  é um potencial meio de ganho para laser sintonizável [21]. Dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  foi reportado como um detector criogênico de fóton-cintilação [51]. Estudos de propriedades dielétricas mostraram que o  $\text{MgMoO}_4$ , tem um significativo aumento na sua constante dielétrica  $K$  e perda dielétrica  $\tan \delta$  com o aumento do conteúdo de material [48]. Ao estudar as propriedades de luminescência deste material, verificou-se que o espectro de emissão exibe um caráter complexo e a cinética de decaimento da luminescência depende de alguns poucos componentes [2].

Ao estudar as propriedades vibracionais e estruturais do  $\text{MgMoO}_4$  com temperatura, foi possível observar uma transição de fase para uma fase desconhecida entre 640 e 690 K. O estudo mostrou que o material permanece com esta estrutura até por volta de 770 K, onde ocorre nova transição de fase, levando o material para uma fase hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) [49].

#### 1.4 Molibdato de lítio – $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

A estrutura dos compostos da família  $\text{A}_2\text{MO}_4$  ( $A$  = metal alcalino,  $M$  = Mo, W), é altamente dependente da natureza do cátion  $A$ . Para  $A$  = K, Na, Rb e Cs modificações com estrutura hexagonal, ortorrômbica e monoclinica já foram reportadas [52]. Sabe-se ainda que o  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  sofre duas transições de fase com a temperatura: uma delas, da fase isoestrutural ao  $\alpha$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  (hexagonal  $D_{6h}^4$ ) para uma fase incomensurada em 733 K, e outra da fase incomensurada para uma fase isoestrutural ao  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  (ortorrômbico  $D_{2h}^{16}$ ) em 593 K [53].

Figura 3 Célula unitária da estrutura cristalina do molibdato de lítio ao longo das direções cristalográficas a, b e c respectivamente.



Outros dois compostos, a saber, o  $\text{K}_2\text{WO}_4$  e o  $\text{Rb}_2\text{WO}_4$  passam pela mesma sequência de transições de fase em 707 e 643 K para o primeiro e 753 e 681 K para o segundo [53]. Além do mais, o  $\text{Rb}_2\text{WO}_4$  sofre uma transição de fase para a estrutura  $C2/m$  (monoclinica) em 568 K [52]. Essa última fase foi estabelecida como sendo a de pressão e temperatura ambientes [54].

O molibdato de lítio cristaliza na estrutura romboédrica trigonal  $R\bar{3}$  ( $S_6^2$ ). É isomorfo com a fenacita (phenacite –  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) [55] e com o tungstato de lítio –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  [56]. Os parâmetros de rede do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  são  $a = 14,330(2)$ ,  $c = 9,584(2)$  Å, sendo assim da mesma

ordem que aqueles do  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $a = 14,361(3)$ ,  $c = 9,602(2)$  Å [56], como esperado devido aos raios iônicos similares do  $\text{Mo}^{6+}$  e do  $\text{W}^{6+}$ .

O arranjo de átomos na estrutura é baseado em uma rede tridimensional com tetraedros  $\text{LiO}_4$  e  $\text{MoO}_4$  de vértices compartilhados, contendo um canal aberto na direção do eixo ternário. O diâmetro do canal é de aproximadamente 5 Å. Cada um dos quatro átomos de oxigênio posiciona-se em um vértice compartilhado por dois tetraedros  $\text{LiO}_4$  e um tetraedro  $\text{MoO}_4$ . O máximo deslocamento dos átomos de oxigênio se dá ao longo da direção perpendicular às paredes do canal. As distâncias médias das ligações são  $\text{Li1} - \text{O}$ , 1,965 Å e  $\text{Li2} - \text{O}$ , 1,967 Å. Os ângulos de ligação  $\text{O} - \text{Li} - \text{O}$  vão de 104,92 a 114,60° para Li1 e, de 106,43 a 117,48° para Li2, o que indica uma certa distorção nos tetraedros  $\text{LiO}_4$ . O tetraedro  $\text{MoO}_4$  é consideravelmente menos distorcido, com ligações  $\text{Mo} - \text{O}$  indo de 1,7586 a 1,7690 Å e com ângulos  $\text{O} - \text{Mo} - \text{O}$  indo de 107,20 a 111,71°. A menor distância  $\text{O} - \text{O}$  entre poliedros diferentes é 2,83 Å. Para o  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  este valor é 2,85 Å [57]. Para a fenacita, encontramos a menor distância correspondente já reportada, 2,75 Å [58].

Nenhuma outro polimorfo de pressão e temperatura ambiente foi reportado até o momento para o  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , embora estudo com alta pressão e alta temperatura tenha produzido uma estrutura tipo espinélio [59,60]. Em temperatura ambiente, não houve transição de fase até a pressão de 2 GPa. Em pressão ambiente, sob temperatura variável, o  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  não sofre transição de fase até 750 °C [59]. Estudos de difração de raios-X em baixas temperaturas com o  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  não reportaram qualquer transição de fase entre 293 e 103 K [57].

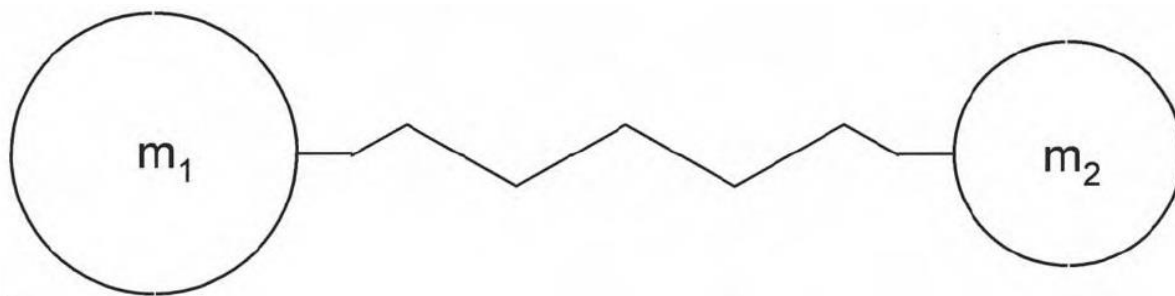
## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo faremos a análise de teoria de grupos para o molibdato de magnésio e para o molibdato de lítio a fim de verificar o número de modos vibracionais ativos no Raman. É feita também uma discussão acerca do efeito Raman. Esta discussão é levada a cabo através de um tratamento clássico e, em seguida, por meio de um tratamento parcialmente quântico. Também é feita uma discussão da física das transições de fase com ênfase para as transições de fase isossimétricas.

### 2.1 Vibrações moleculares

Podemos, de forma bastante simplificada, modelar vibrações moleculares, imaginando os átomos como bolas e as ligações químicas como molas sem massa conectando os átomos.

*Figura 4 Duas massas  $m_1$  e  $m_2$  presas por uma mola de constante  $k$ . Representação simplificada de uma molécula diatômica.*



A energia potencial desse sistema pode ser expandida em uma série de Taylor da seguinte forma:

$$U(x) = U(x_0) + (x - x_0) \frac{dU}{dx}_{x=x_0} + \frac{(x-x_0)^2}{2} \frac{d^2U}{dx^2}_{x=x_0} + \frac{(x-x_0)^3}{6} \frac{d^3U}{dx^3}_{x=x_0} + \dots \quad 2.101$$

O primeiro termo da expansão é a energia potencial de equilíbrio, que pode ser escolhida como sendo igual a zero. O segundo termo é a derivada primeira da energia potencial no ponto de equilíbrio. Como este o ponto de equilíbrio é um ponto de força zero, este termo é

essencialmente zero. Restam então apenas os termos de ordem maior ou igual a 2. Para vibrações pequenas, podemos desprezar os termos de ordem maior ou igual a 3, teremos:

$$U(x) = \frac{(x-x_0)^2}{2} \frac{d^2U}{dx^2}_{x=x_0} \quad 2.102$$

o que nos dá, para a força, neste movimento

$$F = -k(x - x_0) \quad 2.103$$

onde  $k = \left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{x=x_0}$  é a constante de força e mede quão forte é a ligação entre os átomos. Nestas circunstâncias, o oscilador é dito ser harmônico. A frequência de tal oscilador harmônico é dada por

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 2.104$$

onde

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad 2.105$$

Em espectroscopia vibracional é comum usar o número de onda  $\tilde{\nu}$  ao invés da frequência  $\nu$ . O número de onda é dado pela expressão abaixo:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad 2.106$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

Note da equação 2.104 que a frequência de uma vibração depende tão somente das massas dos átomos ligados e da força da ligação.

De acordo com a mecânica quântica, a energia de uma vibração harmônica é dada por

$$E_{vib} = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad 2.107$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $n$  é o número quântico do estado vibracional ( $n = 0$  para o estado fundamental). Dessa forma, o oscilador harmônico quântico em seu estado vibracional fundamental, tem energia dada por  $E_{vib} = 1/2 h\nu_0$ .

Em moléculas reais, os osciladores não são harmônicos, ou seja, os termos de ordem maior ou igual a 3 na expansão da energia, passam a contribuir. Dessa forma, a energia potencial do sistema pode ser escrita como

$$U(x) = \frac{k(x-x_0)^2}{2} + \frac{sk(x-x_0)^3}{3} \quad 2.108$$

onde consideramos apenas a primeira contribuição anarmônica e  $s$  é chamada de constante de anarmonicidade do potencial. Nesse caso, a energia vibracional do oscilador quântico é dada por

$$E_{vib} = h\nu_0 \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) - s \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad 2.109$$

Uma consequência da anarmonicidade da energia potencial é que são permitidas transições para estados excitados mais altos ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ). Este tipo de transição é chamado de sobreton. Como exemplo, veja que a transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, tem número de onda dado por

$$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 1) = \frac{\nu_0}{c} (1 - 2s) \quad 2.110$$

ao passo que uma transição entre o estado fundamental e o segundo estado excitado ( $n = 2$ ), tem número de onda dado por

$$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 2) = 2 \frac{\nu_0}{c} (1 - 3s) \quad 2.111$$

É possível ver que a razão entre o número de onda do primeiro sobreton e da frequência fundamental é aproximadamente 2. Assim, em espectroscopia, é possível que encontremos picos correspondentes a modos não previstos pela teoria de grupos, mas que podem ser atribuídos a sobretons.

## 2.2 Teoria do efeito Raman

Espectroscopia é o estudo do espectro de uma determinada radiação, após sua interação com a matéria. A Tabela 1 apresenta as principais técnicas espectroscópicas em uso, os comprimentos de onda envolvidos e os tipos de transição que elas promovem. Dentre elas, uma das técnicas usadas mais extensivamente é a Espectroscopia Raman.

O espalhamento de radiação sem a alteração do comprimento de onda (frequência) já era conhecido há algum tempo antes da descoberta do efeito Raman. Tal fenômeno chama-se espalhamento Rayleigh. Em qualquer medida de espalhamento Raman, haverá espalhamento Rayleigh, a não ser que sejam usados filtros seletivos. A presença do espalhamento Rayleigh nos experimentos de espalhamento Raman tem como vantagem o fato de ser usado como um referencial a partir do qual pode-se determinar as frequências de transições (sejam elas rotacionais, vibracionais ou eletrônicas) do sistema em estudo.

*Tabela 1 Principais tipos de técnicas espectroscópicas, com os comprimentos de onda e os tipos de transições quânticas envolvidas.*

Tipo de espectroscopia	Faixa de comprimento de onda	Tipo de transição quântica
Emissão de raios gama	0,005 a 1,4 Å	Nuclear
Absorção, emissão e fluorescência de raios-X	0,1 a 100 Å	Elétrons internos
Absorção no ultravioleta de vácuo	10 a 180 nm	Elétrons de ligação
Absorção, emissão e fluorescência UV-vis	180 a 780 nm	Elétrons de ligação
Absorção no IR e espalhamento Raman	0,78 a 300 µm	Rotação/vibração das moléculas ou da rede
Absorção de micro-ondas	0,75 a 3,75 µm	Rotação das moléculas
Ressonância de spin eletrônico	3 cm	Spin de $e^-$ em um campo magnético
Ressonância magnética nuclear	0,6 a 10 m	Spin nuclear em um campo magnético

O fenômeno de espalhamento foi previsto por Smekal em 1923 [61], usando a teoria quântica para este fim. Contudo, só foi verificado experimentalmente em 1928 por C. V. Raman [62]. Durante uma série de experimentos realizados, Raman estudou a radiação espalhada por várias amostras sólidas transparentes, líquidas e gasosas. Para isso, Raman utilizou a radiação de uma lâmpada de mercúrio para excitar as amostras. Após verificar a luz espalhada através



de um espectrógrafo, Raman observou que algumas linhas e bandas adicionais apareciam deslocadas em relação ao espectro original da lâmpada e que essas novas linhas dependiam da substância utilizada como centro espalhador. Observou também que a diferença de frequência entre a frequência da radiação incidente e da radiação espalhada, para várias linhas do espectro da radiação espalhada, eram iguais as frequências das bandas de absorção no infravermelho da própria substância. Com isso, C. V. Raman concluiu que os deslocamentos de frequências observados nada mais eram que frequências de oscilação dos átomos de uma molécula e que estas frequências dependiam das ligações químicas e da geometria das moléculas. Daí este fenômeno ser conhecido como Efeito Raman.

Em um experimento de espalhamento Raman, luz monocromática intensa é irradiada sobre uma amostra. A frequência de tal radiação é, geralmente, mais alta que as frequências vibracionais (dessa forma, também é mais alta que as frequências rotacionais), porém, mais baixa que as frequências eletrônicas. O espalhamento Rayleigh pode ser visto como uma colisão elástica entre os fótons incidentes e uma partícula da amostra. Visto que em um espalhamento desse tipo, as energias rotacional e vibracional da partícula não se alteram, também não se altera a energia do fóton incidente. Portanto sua frequência permanece a mesma. Assim o fóton espalhado tem a mesma frequência que o fóton incidente. Já o espalhamento Raman pode ser visto como uma colisão inelástica. Nesse caso, o fóton alterará a energia da partícula, acrescentando-a ou diminuindo-a de uma quantidade  $\Delta E$ . Para que a energia se conserve na colisão, a energia do fóton espalhado,  $E_s$ , deve ser diferente da energia do fóton incidente,  $E_i$ , por um valor  $\Delta E$ .

Se o fóton espalhado tem energia menor que o fóton incidente, as linhas do espectro correspondente a estes fótons são chamadas de linhas Stokes. Caso contrário, se o fóton espalhado tiver maior energia que o fóton incidente originam-se daí as linhas anti-Stokes do espectro.

A origem de fótons com frequências diferentes daquela da radiação incidente pode ser explicada da seguinte maneira. Quando o sistema interage com radiação de frequência  $\nu_i$  ele pode sofrer uma transição de um nível mais baixo de energia  $E_1$  para um nível mais alto  $E_2$ . Isto requer que o sistema subtraia da radiação incidente uma quantidade de energia  $\Delta E$ , tal que  $\Delta E = E_2 - E_1$ , onde  $\Delta E = h\nu_m$  ( $\nu_m$  é a frequência da vibração molecular que foi excitada pela radiação). Isso acontece porque o sistema aniquila um fóton incidente de frequência  $\nu_i$  e,

simultaneamente, cria um fóton de radiação  $\nu_i - \nu_m$  o qual é espalhado. Alternativamente, a radiação pode incitar o sistema a transicionar de um estado de energia mais alta  $E_2$  para um estado de energia mais baixa  $E_1$ . Nesse caso, o sistema soma à energia do fóton incidente uma quantia  $\Delta E$ . Assim sendo, há a aniquilação de um fóton de frequência  $\nu_i$  e a criação simultânea de um fóton com frequência  $\nu_i + \nu_m$ .

No caso do espalhamento Rayleigh, embora não haja mudança na frequência da radiação, não se pode dizer que nada aconteceu. Há também nesse caso, a aniquilação e criação de fótons. Isso pode ser verificado, estudando-se a polarização das radiações incidente e espalhada. Percebe-se que o espalhamento modifica esta propriedade da luz. A figura mostra os três tipos de espalhamento através do modelo de transferência de energia que utilizamos.

Figura 5 Diagrama com a representação do modelo de transferência de energia para os espalhamentos Raman Stokes, Raman anti-Stokes e Rayleigh.

		Estado inicial	Processo	Estado final
Espalhamento Raman Stokes	Radiação	$h\nu_i$	Aniquilado $h\nu_i$ Criado $h(\nu_i - \nu_m)$	$h(\nu_i - \nu_m)$
	Sistema espalhador	$E_2$ ————— $E_1$ —●—————	$E_2$ ————— $E_1$ ————— ↑	$E_2$ —●————— $E_1$ —————
	Energia total	$h\nu_i + E_1$		$h(\nu_i - \nu_m) + E_2$
Espalhamento Raman anti-Stokes	Radiação	$h\nu_i$	Aniquilado $h\nu_i$ Criado $h(\nu_i + \nu_m)$	$h(\nu_i + \nu_m)$
	Sistema espalhador	$E_2$ —●————— $E_1$ —————	$E_2$ ————— $E_1$ ————— ↓	$E_2$ ————— $E_1$ —●—————
	Energia total	$h\nu_i + E_2$		$h(\nu_i + \nu_m) + E_1$
Espalhamento Rayleigh	Radiação	$h\nu_i$	Aniquilado $h\nu_i$ Criado $h\nu_i$	$h\nu_i$
	Sistema espalhador	$E_2$ ————— $E_1$ —●—————	$E_2$ ————— $E_1$ —●—————	$E_2$ ————— $E_1$ —●—————
	Energia total	$h\nu_i + E_1$		$h\nu_i + E_1$

A experiência mostra que as bandas anti-Stokes em uma medida Raman são bem menos intensas do que as correspondentes bandas Stokes. Isso ocorre porque espalhamento anti-Stokes envolve transições de estados de alta energia para estados de baixa energia. A população desses estados excitados decresce exponencialmente com sua energia de acordo com a distribuição de Boltzman. Assim sendo, há bem menos população nos estados mais excitados do que no estado fundamental.

É importante ressaltar a diferença entre o efeito Raman e a simples absorção ou emissão induzida. No caso de absorção (ou emissão induzida) basta que a luz incidente tenha frequência correspondente à diferença de energia entre os níveis inicial e final. Portanto, o efeito não cria novas frequências e o que acontece é apenas uma variação na intensidade da radiação incidente; por outro lado, no efeito Raman surgem novas frequências como já explicado e a variação que isso causa na intensidade da radiação incidente é quase que desprezível (não fosse pela própria ocorrência do efeito).

### ***2.2.1 Tratamento clássico do espalhamento Raman***

Um tratamento completo do efeito Raman só será possível se considerarmos os aspectos quânticos tanto da radiação como da matéria. No entanto, um modelo clássico para este fenômeno pode ser formulado. Tal modelo não nos permite extrair todas as informações contidas num experimento de espalhamento Raman, porém é possível obter algumas previsões satisfatórias. Neste modelo clássico, considera-se o caráter corpuscular da matéria e o aspecto ondulatório da radiação.

#### ***2.2.1.1 O dipolo elétrico induzido***

Quando a radiação interagir com a matéria, seu campo elétrico afetará as distribuições de cargas positiva e negativa da molécula, deslocando-as. A molécula adquire, assim, um

momento de dipolo elétrico induzido,  $\vec{\mu}$ , causado pelo campo elétrico da radiação. O dipolo e o campo elétrico  $\vec{E}$  estão relacionados pela série

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}^1 + \vec{\mu}^2 + \vec{\mu}^3 + \dots \quad 2.201$$

onde

$$\vec{\mu}^1 = \alpha \cdot \vec{E} \quad 2.202$$

$$\vec{\mu}^2 = \beta : \vec{E}\vec{E} \quad 2.203$$

$$\vec{\mu}^3 = \gamma : \vec{E}\vec{E}\vec{E} \quad 2.204$$

Nas equações acima,  $\vec{\mu}$  e  $\vec{E}$  são vetores, ao passo que  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são tensores. O tensor  $\alpha$  é chamado polarizabilidade,  $\beta$  é o tensor hiperpolarizabilidade e  $\gamma$  é o tensor segunda hiperpolarizabilidade. As polarizabilidades  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  medem a facilidade com que elétrons se deslocam de suas posições de equilíbrio para produzir dipolos sob a ação de campos elétricos.

$\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  têm magnitude típicas da ordem de  $10^{-40} \text{ CV}^{-1}\text{m}^2$ ,  $10^{-50} \text{ CV}^{-2}\text{m}^3$  e  $10^{-61} \text{ CV}^{-3}\text{m}^4$ , respectivamente. Dessa forma, para que a contribuição de  $\vec{\mu}^2$  seja de pelo menos um por cento da contribuição de  $\vec{\mu}^1$  é necessário um campo elétrico de intensidade em torno de  $10^9 \text{ Vm}^{-1}$ ; e um campo elétrico da ordem de  $10^{10} \text{ Vm}^{-1}$  para que a contribuição de  $\vec{\mu}^3$  seja de um por cento da contribuição de  $\vec{\mu}^1$ .

Visto que espalhamento Raman já é prontamente observado para campos elétricos de intensidades muito menores, nós podemos afirmar que é possível explicar o fenômeno em termos da componente de dipolo induzido  $\vec{\mu}^1$  somente.

#### 2.2.1.2 O tensor polarizabilidade

A equação 2.202 implica que a magnitude das componentes de  $\vec{\mu}$  estão relacionadas às magnitudes das componentes de  $\vec{E}$  da seguinte maneira:

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad 2.205$$

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad 2.206$$

$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad 2.207$$

Os nove elementos  $\alpha_{ij}$  são chamadas de componentes do tensor polarizabilidade  $\alpha$ . Para sistemas nos quais podemos considerar o tensor polarizabilidade como real e simétrico, temos  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$  e  $\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$ . É sabido o fato de que um determinado campo elétrico, agindo sobre um determinado sistema, irá produzir um dipolo elétrico único. Suas componentes, porém, dependem do sistema de referência escolhido. Deve haver portanto, um sistema que, ao ser escolhido, simplifique as equações em termos das componentes do tensor.

O conjunto de equações 2.205, 2.206 e 2.207, podem ser escritos na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad 2.208$$

Considerando o caso em que o tensor polarizabilidade é simétrico, a matriz que o representa também será. É fácil ver das equações 2.205, 2.206 e 2.207 que a direção do dipolo elétrico induzido irá, geralmente, ser diferente da direção do campo que o induziu. Um campo elétrico com uma única componente ainda irá produzir três componentes de dipolo induzido.

Agora, consideremos a interação de um sistema molecular com uma radiação cujo campo elétrico oscila harmonicamente com frequência  $\nu_0$ . Consideremos que a molécula está fixa no espaço, mas seus átomos estão livres para vibrar em torno de suas posições de equilíbrio. Espera-se que a polarizabilidade seja função das coordenadas nucleares. A variação da polarizabilidade com as vibrações da molécula pode ser expressa expandindo cada componente  $\alpha_{ij}$  da polarizabilidade em uma série de Taylor com respeito às coordenadas normais de vibração, como segue:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad 2.209$$

onde  $(\alpha_{ij})_0$  é o valor de  $\alpha_{ij}$  na configuração de equilíbrio da molécula,  $Q_k$ ,  $Q_l$ , ... são coordenadas normais de vibração associadas às frequências  $\nu_k$ ,  $\nu_l$ , ..., e as somatórias são feitas sobre todas as coordenadas. Se considerarmos apenas pequenas vibrações da molécula, os termos que aparecem na somatória dupla em  $k$  e  $l$  são desprezíveis. Assim sendo, consideramos

a expansão até termos de primeira ordem. Por hora, vamos nos ater a apenas um modo de vibração  $k$ . Para este modo a componente do tensor polarizabilidade em questão fica:

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + (\alpha'_{ij})_k Q_k \quad 2.210$$

onde

$$(\alpha'_{ij})_k = \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad 2.211$$

A expressão acima é válida para qualquer componente  $\alpha_{ij}$  do tensor. Assim sendo, ela é válida para todo o tensor. Podemos reescrevê-la então como:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k \quad 2.212$$

Se assumirmos que a coordenada  $Q_k$  oscila harmonicamente, temos:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(2\pi v_k t + \delta_k) \quad 2.213$$

onde  $Q_{k0}$  é a amplitude da  $k$ -ésima coordenada normal e  $\delta_k$  é um fator de fase. Inserindo 2.213 em 2.212, temos:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k0} \cos(2\pi v_k t + \delta_k) \quad 2.214$$

Das equações 2.202 e 2.214, temos

$$\vec{\mu}_k^1 = \alpha_0 \vec{E} + \alpha'_k \vec{E} Q_{k0} \cos(2\pi v_k t + \delta_k) \quad 2.215$$

Como já mencionado, o campo elétrico  $\vec{E}$  oscila harmonicamente com a forma

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) \quad 2.216$$

substituindo 2.216 em 2.215, temos

$$\vec{\mu}_k^1 = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) + \alpha'_k \vec{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) Q_{k0} \cos(2\pi v_k t + \delta_k) \quad 2.217$$

Por meio de uma identidade trigonométrica, a equação 2.217 pode ser reescrita como

$$\vec{\mu}_k^1 = \vec{E}_0 \alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{\alpha'_k \vec{E}_0 Q_{k0}}{2} \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_k + \delta_k)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_k + \delta_k)t] \} \quad 2.218$$

Dessa equação, é possível ver que o dipolo linear induzido pela  $k$ -ésima vibração da molécula varia temporalmente com três componentes, que são  $\nu_0$ ,  $\nu_0 - \nu_k$  e  $\nu_0 + \nu_k$ . Devido a isso, o dipolo emite radiação eletromagnética de frequências  $\nu_0$ ,  $\nu_0 - \nu_k$  e  $\nu_0 + \nu_k$ , respectivamente. A primeira corresponde ao espalhamento Rayleigh e as duas últimas aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Observe que a componente  $\nu_0$  sempre estará presente no fenômeno de espalhamento, ao passo que as outras duas componentes, dependem do comportamento da derivada da polarizabilidade com as coordenadas normais. Assim, se  $\alpha'_k$  for diferente de zero, presenciamos o espalhamento Raman. Caso contrário, tal fenômeno não será observado. Dessa forma, diz-se que um modo  $k$  só é ativo no Raman se a polarizabilidade  $\alpha$  da molécula varia com a coordenada normal  $Q_k$ .

### 2.2.2 Tratamento parcialmente quântico

O tratamento físico clássico do fenômeno de espalhamento prevê resultados condizentes com a experiência. No entanto, esta abordagem não é suficiente para explicar algumas características do fenômeno. Para entendermos mais a fundo a forma pela qual o espalhamento Raman acontece, reproduziremos aqui uma abordagem parcialmente quântica, onde o sistema espalhador é tratado como quântico e a radiação como uma onda clássica.

Durante o espalhamento Raman, o sistema transita entre estados quânticos vibracionais de energias diferentes (no caso do espalhamento Rayleigh o sistema permanece no mesmo estado quântico). Doravante nos referimos ao estado vibracional inicial do sistema como sendo aquele que ele possuía antes da interação com a radiação e o representaremos por  $\psi_i$ . De forma análoga, chamaremos de estado vibracional final aquele acessado pelo sistema ao absorver ou emitir energia imediatamente após sua interação com a radiação. Representamos o estado final por  $\psi_f$ . Dessa forma, é possível definir um momento de transição  $\vec{\mu}_{fi}$  associado aos estados inicial e final do sistema por

$$\vec{\mu}_{fi} = \langle \psi_f | \vec{\mu} | \psi_i \rangle \quad 2.219$$

onde  $\vec{\mu}$  é o momento de dipolo induzido na sistema.

Como já foi explicado no tratamento clássico, o momento de dipolo induzido pode ser representado por uma série de termos dependentes do campo elétrico e dos tensores de polarizabilidade. E devido ao fato de já podermos observar espalhamento Raman mesmo para campos elétricos de intensidades relativamente baixas, podemos considerar a aproximação linear do momento de dipolo induzido, a saber

$$\vec{\mu}^1 = \alpha \cdot \vec{E}$$

Em termos quânticos, podemos escrever o momento de dipolo da transição como

$$[\vec{\mu}^1]_{fi} = \langle \psi_f | \alpha | \psi_i \rangle \cdot \vec{E} \quad 2.220$$

onde podemos retirar o campo elétrico da integral pelo fato de que o comprimento de onda da radiação é geralmente muito maior que as dimensões do sistema espalhador. Motivo pelo qual, consideramos que o mesmo permanece sensivelmente constante sobre o sistema.

### 2.2.2.1 Elementos de matriz das componentes da polarizabilidade

Da mesma forma que para o tratamento clássico, aqui também podemos escrever as componentes do momento de dipolo induzido em termos das componentes do campo elétrico da radiação e da polarizabilidade da seguinte forma

$$[\vec{\mu}^1_x]_{fi} = [\alpha_{xx}]_{fi} E_x + [\alpha_{xy}]_{fi} E_y + [\alpha_{xz}]_{fi} E_z \quad 2.221$$

$$[\vec{\mu}^1_y]_{fi} = [\alpha_{yx}]_{fi} E_x + [\alpha_{yy}]_{fi} E_y + [\alpha_{yz}]_{fi} E_z \quad 2.222$$

$$[\vec{\mu}^1_z]_{fi} = [\alpha_{zx}]_{fi} E_x + [\alpha_{zy}]_{fi} E_y + [\alpha_{zz}]_{fi} E_z \quad 2.223$$

onde



$$[\alpha_{xy}]_{fi} = \langle \psi_f | \alpha_{xy} | \psi_i \rangle \quad 2.224$$

são chamados de elementos matriciais dos componentes do tensor polarizabilidade para a transição  $f \leftrightarrow i$ .

### 2.2.2.2 Transições vibracionais

Vamos agora olhar mais detalhadamente para um elemento matricial típico do tensor polarizabilidade. Analogamente ao que fizemos na equação 2.209, expandimos este elemento matricial numa série em termos das coordenadas normais. Assim temos

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = (\alpha_{xy})_0 \langle \psi_f | \psi_i \rangle + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \psi_f | Q_k | \psi_i \rangle \quad 2.225$$

Como sabemos, as funções vibracionais totais  $\psi_i$  e  $\psi_f$  podem ser escritas como produtos das funções vibracionais de cada modo normal.

$$\psi_i = \prod_k \psi_{ki}(Q_k) \quad 2.226$$

$$\psi_f = \prod_k \psi_{kf}(Q_k) \quad 2.227$$

onde  $\psi_{ki}(Q_k)$  e  $\psi_{kf}(Q_k)$  são funções de onda associadas à  $k$ -ésima coordenada normal com números quânticos vibracionais  $v_k^i$  e  $v_k^f$  nos estados inicial e final, respectivamente. Substituindo isso na equação 2.225, temos

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = (\alpha_{xy})_0 \langle \prod_k \psi_{kf}(Q_k) | \prod_k \psi_{ki}(Q_k) \rangle + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \prod_k \psi_{kf}(Q_k) | Q_k | \prod_k \psi_{ki}(Q_k) \rangle \quad 2.228$$

Olhemos inicialmente para o primeiro termo da direita da equação acima. Devido a ortogonalidade das funções de onda do oscilador harmônico este termo será zero a menos que os estados inicial e final sejam idênticos, ou seja,  $\psi_{ki} = \psi_{kf}$ . Se esta condição for satisfeita, devido a normalização das funções do oscilador harmônico, a integral resulta na unidade. Assim, o termo reduz-se a simplesmente  $(\alpha_{xy})_0$ . Visto que, ao menos um dos componentes do

tensor polarizabilidade no equilíbrio é diferente de zero, o primeiro termo resulta sempre diferente de zero, o que nos garante observarmos sempre o espalhamento Rayleigh. Este resultado foi o mesmo obtido no tratamento clássico.

O segundo termo está relacionado ao espalhamento Raman. Das propriedades das funções do oscilador harmônico, podemos afirmar que a integral neste termo é não nula desde que somente um número quântico vibracional varie pela unidade durante a transição, ou seja,  $v_k^f = v_k^i + 1$ . Esta condição, embora necessária, não é suficiente para que o termo persista na expansão de  $[\alpha_{xy}]_{fi}$ . Ao menos uma das componentes da derivada da polarizabilidade deve ser diferente de zero. Assim, verificamos que o tratamento quântico nos dá duas condições que devem ser satisfeitas para que observemos espalhamento Raman: i) o tensor de polarizabilidade deve variar com as coordenadas normais (mesmo resultado obtido classicamente); ii) o sistema só pode transitar entre estados iniciais e finais para os quais apenas um número quântico difere da unidade (resultado obtido apenas por meio do tratamento parcialmente quântico).

A intensidade Raman é proporcional à probabilidade de transição, sendo dada por

$$I_{if} \propto \sum_{x,y} |(\alpha_{xy})_{if}|^2 \quad 2.229$$

Outra forma de olhar para as regras de seleção é fazendo uso da Teoria de Grupos. Antes, devemos lembrar que

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = \langle \psi_f | \alpha_{xy} | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* \alpha_{xy} \psi_i d\tau \quad 2.230$$

Haverá transição se a integral acima for não nula. Se ambos os estados inicial e final da transição são não-degenerados, o requisito para que a transição seja não-nula é que a espécie de simetria da quantidade a ser integrada deve ser totalmente simétrico. Escrevemos isso da seguinte forma:

$$\Gamma(\psi_f^*) \times \Gamma(\alpha_{xy}) \times \Gamma(\psi_i) = A \quad 2.231$$

onde  $\Gamma$  representa “a espécie de simetria de”. Se um ou ambos os estados são degenerados, a equação 2.231 não é suficiente, visto que o produto de uma espécie qualquer por uma espécie degenerada resulta em mais de uma espécie. Assim a equação é modificada da seguinte forma:

$$\Gamma(\psi_f^*) \times \Gamma(\alpha_{xy}) \times \Gamma(\psi_i) \supset A \quad 2.232$$

onde o símbolo  $\supset$  significa “contém a representação”.

Na aproximação de oscilador harmônico, os modos vibracionais  $\psi_i$  que correspondem, na grande maioria das vezes (devido à distribuição de Boltzman) ao estado fundamental do sistema, são representados por funções totalmente simétricas, ou seja,  $\Gamma(\psi_i) = A$ . Dessa forma, para que o produto seja igual a  $A$ , é necessário que  $\Gamma(\psi_f^*) \times \Gamma(\alpha_{xy}) = A$ , donde concluímos que  $\Gamma(\psi_f^*) = \Gamma(\alpha_{xy})$ . Ou seja, a atividade de um modo Raman está intrinsicamente ligada à componente do tensor de polarizabilidade relacionado a ele: a espécie de simetria do estado acessado após a interação deve ser igual à espécie de simetria da componente do tensor de polarizabilidade. No caso de degenerescência, a regra de seleção é  $\Gamma(\psi_f^*) \supset \Gamma(\alpha_{xy})$ . Ou seja, para que aconteça a transição, a espécie de simetria do estado final da transição deve conter a espécie de simetria da componente do tensor de polarizabilidade.

Em outras palavras, o modo vibracional adquirido pelo sistema devido sua interação com a radiação deve ter uma espécie de simetria igual a alguma componente do tensor de polarizabilidade (caso não degenerado) ou conter alguma componente do tensor de polarizabilidade (caso degenerado). A Tabela 2 é uma reprodução da Tabela 7E [63].

Tabela 2 Carta de caracteres do grupo pontual  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	E	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	Regras de seleção	
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx}^z, \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$\alpha_{xy}$
$B_1$	1	-1	1	-1	$T_x; R_y$	$\alpha_{xz}^x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y, R_x$	$\alpha_{yz}^y$
$\chi_T$	3	-1	1	1		

Na tabela acima, a primeira coluna se refere às espécies de simetria do grupo  $C_{2v}$ . São representações irredutíveis deste grupo. A segunda coluna apresenta os caracteres de cada representação irredutível. Os caracteres são importantes porque são invariantes sob mudança de coordenadas. As terceira e quarta colunas apresentam as regras de seleção para IR e Raman. No quarto bloco, os símbolos  $\alpha_{ij}$  correspondem à componente do tensor de polarizabilidade a ser observada mediante o uso de polarizações apropriadas do feixe incidente (i) e espalhado (j). Dessa forma, podemos prever quais modos são ativos no Raman ou no IR apenas observando quais componentes do tensor de polarizabilidade (Raman) ou do vetor translação (IR) se transformam de acordo com cada representação irredutível desse grupo. No caso do grupo  $C_{2v}$ ,

todos os modos vibracionais são ativos no Raman (observe que há pelo menos uma componente do tensor de polarizabilidade associada a qualquer espécie de simetria). Apenas os modos  $A_1$ ,  $B_1$  e  $B_2$  são ativos no I.R. pois apenas estes se transformam da mesma forma que as componentes do vetor translação (lembre que as componentes do vetor translação se transformam da mesma forma que as componentes do vetor momento de dipolo elétrico induzido).

### 2.3 Análise de Teoria de Grupos para o $\text{MgMoO}_4$

Foi verificado por difração de raios-X que o cristal de  $\text{MgMoO}_4$  investigado nessa tese, pertence à fase  $\beta\text{-MgMoO}_4$ , em temperatura e pressão ambientes. Como já mencionado, esta fase tem uma estrutura monoclinica, com grupo espacial  $C2/m$  ( $C^3_{2h}$ ). Com a análise desses dados é possível verificar que o composto tem oito moléculas por célula unitária convencional. A cristalinidade do material garante a disposição de seus átomos em posições específicas, o que define seus sítios de simetria. Com isso, é possível, além de obter o grupo espacial do material, identificar os sítios de simetria de todos os átomos. Tendo isso em mãos, podemos fazer a análise de teoria de grupos desse material.

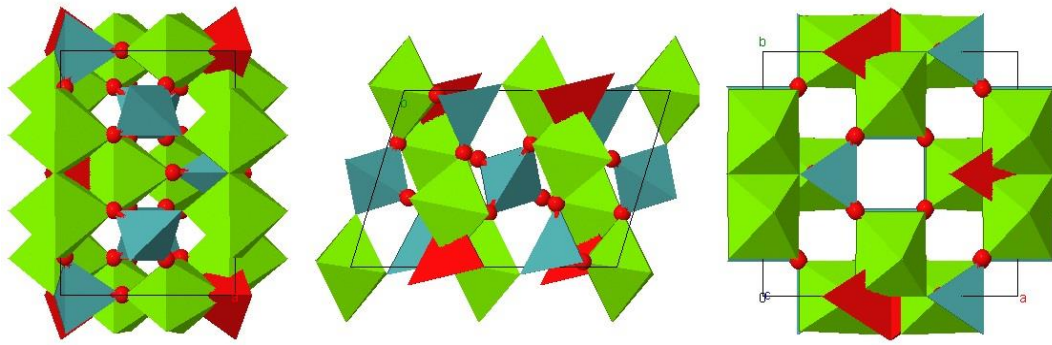
Da referência [63] (tabela 5A), vemos que os possíveis sítios Wyckoff para a estrutura  $C2/m$  ( $C^3_{2h}$ ) são:

$$C^3_{2h} = \infty[jC_1(8)] + \infty[iC_s(4)] + \infty[(h+g)C_2(4) + (f+e)C_i(4) + (d+c+b + a)C_{2h}(2)]$$

A equação acima nos diz que a multiplicidade dos sítios  $C_s$ ,  $C_2$  e  $C_i$  é 4, a do sítio  $C_1$  é 8 e a do sítio  $C_{2h}$  é 2. Consultando a ficha cristalográfica do  $\text{MgMoO}_4$  e fazendo a correlação dos possíveis sítios com os elementos de simetria do  $\text{MgMoO}_4$ , obtemos os sítios abaixo para o molibdato de magnésio:

$$C^3_{2h} = 3[jC_1(8)] + 4[iC_s(4)] + (h+g)C_2(4)$$

*Figura 6 Estrutura do molibdato de magnésio ao longo das direções cristalográficas a, b e c, respectivamente. Átomos de oxigênio em vermelho, átomos de molibdênio no centro dos tetraedros em azul e átomos de magnésio no centro dos octaedros em verde.*



Faremos a análise, considerando que a molécula consiste de duas partes, a saber: um átomo de Mg (que ocupa sítios  $C_2$  e  $C_s$ ) e uma unidade  $\text{MoO}_4$  (que ocupa sítios  $C_2$  e  $C_s$ ). Por meio da tabela 5B [63] (que dá o número de modos translacionais e as espécies de simetria de cada um deles para cada sítio dentro do grupo  $C_{2h}$ ), obtemos os modos translacionais T:

$$T(Mg_1) \rightarrow A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$$

$$T(Mg_2) \rightarrow 2A_g + A_u + B_g + 2B_u$$

$$T(Mo_1) \rightarrow 2A_g + A_u + B_g + 2B_u$$

$$T(Mo_2) \rightarrow A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$$

Da tabela 5C [63] (que dá o número de modos libracionais e as espécies de simetria de cada um deles para cada sítio dentro do grupo  $C_{2h}$ ), podemos contar os modos libracionais (R) dos tetraedros. Temos então:

$$R(Mo_1) \rightarrow A_g + 2A_u + 2B_g + B_u$$

$$R(Mo_2) \rightarrow A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$$

o que dá um total de modos externos expresso por

$$\Gamma_{ext} = 8A_g + 7A_u + 10B_g + 11B_u$$

Os modos acústicos são  $A_u$  e  $2B_u$ . Dessa forma, os modos óticos externos são:

$$\Gamma_{ext}^{opt} = 8A_g + 6A_u + 10B_g + 9B_u$$

Os modos internos são obtidos por meio da correlação das representações irredutíveis do tetraedro livre ( $T_d$ ) com as representações irredutíveis do grupo fator ( $C_{2h}$ ). O processo se baseia no fato de que o grupo  $\text{MoO}_4$  (livre) tem simetria  $T_d$  cujas representações irredutíveis

são  $A_1, A_2, E, F_1$  e  $F_2$ . No cristal, estes grupos ocupam sítios de simetria  $C_2$  e  $C_s$ , cujas representações irredutíveis são  $A$  e  $B$  ( $C_2$ ), e  $A'$  e  $A''$  ( $C_s$ ). Procuramos saber como as representações irredutíveis da molécula livre se transformam nas representações irredutíveis associadas aos sítios ocupados por estas no cristal, e como estas se transformam nas representações irredutíveis do grupo fator da célula unitária  $C_{2h}$ , que são,  $A_g, A_u, B_g$  e  $B_u$ . A Tabela 3 apresenta a carta de correlação para o grupo  $\text{MoO}_4$  na estrutura  $C_{2h}$ .

A primeira coluna ( $f^\gamma = Z_P \cdot v_{vib}$ ) representa o número de graus de liberdade de cada sítio  $\gamma$  por conjunto de átomos equivalentes;  $C_\zeta$  é a degenerescência de cada espécie  $\zeta$  do grupo fator; e  $a_\zeta$  é o número de graus de liberdade obtidos pela distribuição de  $f^\gamma$  em termos das componentes  $\zeta$  do grupo fator. Por exemplo: o grupo  $T_d$  só tem uma vibração  $v_1$  que é unidimensional ( $A_1$ ). Como temos quatro moléculas na célula primitiva (duas no sítio  $C_s$  e duas no sítio  $C_2$ ), temos um total de 4 graus de liberdade. No caso da vibração  $v_2$  (também uma para cada grupo tetraédrico), temos 8 graus de liberdade associados, tendo em vista que cada uma delas é bidimensional. A correlação é feita de modo a obtermos, no fim, o mesmo número de graus de liberdade que tínhamos no início para cada vibração. Os símbolos na segunda coluna correspondem aos modos internos:  $v_1$  (estiramento simétrico),  $v_2$  (*bending* simétrico),  $v_3$  (estiramento antissimétrico) e  $v_4$  (*bending* antissimétrico).

Tabela 3 Carta de correlação do grupo de simetria do tetraedro  $\text{MoO}_4$  livre e do grupo fator  $C_{2h}$  da célula unitária.

$f^\gamma$	$v_{vib}$	Simetria molecular $T_d$	Sítio de Simetria $C_2$	$C_\zeta$	$a_\zeta$	Grupo fator $C_{2h}$	$C_\zeta$	$a_\zeta$
2	$v_1$	$A_1$	$A (v_{1,2,3,4})$	1	10	$A_g$	1	5
4	$v_2$	$E$	$B (v_{3,4})$	1	8	$A_u$	1	5
12	$v_{3,4}$	$F_2$	$B (v_{3,4})$	1		$B_g$	1	4
		$E$				$B_u$	1	4
$f^\gamma$	$v_{vib}$	Simetria molecular $T_d$	Sítio de Simetria $C_s$	$C_\zeta$	$a_\zeta$	Grupo fator $C_{2h}$	$C_\zeta$	$a_\zeta$
2	$v_1$	$A_1$	$A' (v_{1,2,3,4})$	1	12	$A_g$	1	6
4	$v_2$	$E$	$A' (v_{1,2,3,4})$	1		$A_u$	1	3
12	$v_{3,4}$	$F_2$	$A'' (v_{2,3,4})$	1	6	$B_g$	2	3
		$F_2$				$B_u$	2	6

É fácil ver que o modo  $v_1$  é não degenerado,  $v_2$  é duplamente degenerado e,  $v_3$  e  $v_4$  são triplamente degenerados. Neste caso, a representação irredutível  $A_1$  da simetria  $T_d$  se transforma como a representação irredutível  $A$  da simetria  $C_2$  e como  $A'$  da simetria  $C_s$ .

Ademais, com  $T_d$  no sítio  $C_2$ ,  $E$  se transforma como  $A + A$ , e  $F_2$  se transforma como  $A + 2B$ ; com  $T_d$  no sítio  $C_s$ ,  $E$  se transforma como  $A' + A''$  e  $F_2$  se transforma como  $2A' + A''$ . Esses dados foram obtidos com o auxílio das Tabelas 5D e 31D [63]. Assim, vemos que as vibrações internas do cristal podem ser decompostas em termos das representações irredutíveis da célula unitária como:

$$\Gamma_{int} = 11A_g(2v_1 + 3v_2 + 3v_3 + 3v_4) + 8A_u(v_1 + 3v_2 + 2v_3 + 2v_4) + 7B_g(v_2 + 3v_3 + 3v_4) + 10B_u(v_1 + v_2 + 4v_3 + 4v_4)$$

Finalmente como:

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{ext} + \Gamma_{int}$$

então:

$$\Gamma_{total} = 19A_g + 15A_u + 17B_g + 21B_u$$

Onde  $1A_u + 2B_u$  são acústicos, como já comentado.

Destes modos, somente aqueles de simetria  $A_g$  e  $B_g$  são ativos no Raman, os demais, ou seja,  $A_u$  e  $B_u$  são ativos no infravermelho.

A Tabela 4 sintetiza os resultados da análise de teoria de grupos.

*Tabela 4 Distribuição dos modos vibracionais do  $MgMoO_4$  em termos das representações irredutíveis do grupo fator da célula unitária. A divisão é feita por modos internos e externos, e ativos no Raman e no IR.*

	Vibrações internas do tetraedro			
Modo	Sítio C <sub>2</sub>		Sítio C <sub>s</sub>	
	Raman	I.R.	Raman	I.R.
$\nu_1$	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>u</sub>
$\nu_2$	2A <sub>g</sub>	2A <sub>u</sub>	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>
$\nu_3$	A <sub>g</sub> , 2B <sub>g</sub>	A <sub>u</sub> , 2B <sub>u</sub>	2A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>	A <sub>u</sub> , 2B <sub>u</sub>
$\nu_4$	A <sub>g</sub> , 2B <sub>g</sub>	A <sub>u</sub> , 2B <sub>u</sub>	2A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>	A <sub>u</sub> , 2B <sub>u</sub>
Modos externos da rede				
	Raman		I.R.	
	8A <sub>g</sub> , 10B <sub>g</sub>		6A <sub>u</sub> , 9b <sub>u</sub>	
Total de modos ativos				
	Raman		I.R.	
	19A <sub>g</sub> , 17B <sub>g</sub>		14A <sub>u</sub> , 19B <sub>u</sub>	

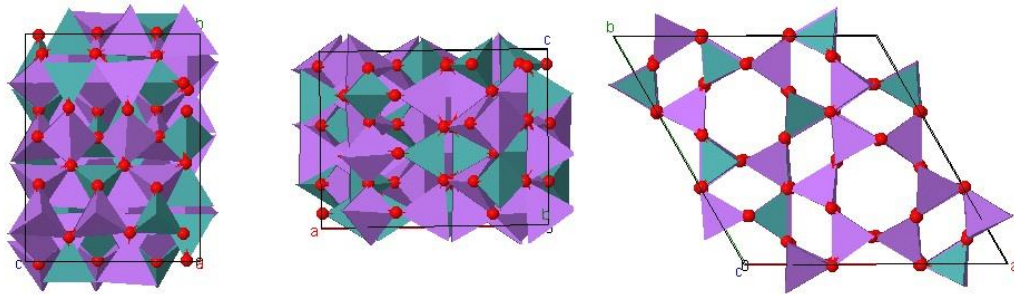
## 2.4 Análise de Teoria de Grupos para o $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

O  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  pertence ao grupo espacial  $R\bar{3} (S_6^2)$ , romboédrico, com  $Z = 18$ . A célula primitiva, onde é feita a contagem do número de modos, tem  $Z_P = 6$ . Dos dados de difração de raios-X é possível inferir que todos os átomos do molibdato de lítio ocupam sítios de Wyckoff 18f (ou 6f no caso da célula primitiva). Da tabela 17A [63], temos

$$S_6^2(R\bar{3}) = \infty[fC_1(6)] + (e + d)C_i(3) + \infty[cC_3(2)] + (b + a)S_6(1)$$

onde podemos ver que somente sítios  $C_1$  possuem multiplicidade 6. Assim, afirmamos que todos os átomos do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  ocupam sítios de simetria  $C_1$ . Nossa análise será feita supondo que a unidade  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  é composta de três partes, a saber: dois átomos de lítios, cada um em um sítio  $C_1$  e um grupo  $\text{MoO}_4$  também em sítio  $C_1$ .

*Figura 7 Estrutura do molibdato de lítio ao longo das direções cristalográficas a, b e c, respectivamente. Átomos de oxigênio em vermelho, átomos de molibdênio no centro dos tetraedros em verde e átomos de lítio no centro dos tetraedros em lilás.*



A contagem dos modos translacionais (T) pode ser feita, consultando a tabela 17B [63]. Dessa forma teremos

$$\begin{aligned} T(\text{Li1}) &\rightarrow 3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u \\ T(\text{Li2}) &\rightarrow 3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u \\ T(\text{MoO}_4) &\rightarrow 3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u \end{aligned}$$

Os modos libracionais (R) do tetraedro  $\text{MoO}_4$  são obtidos por meio da tabela 17C [63]:

$$R(\text{MoO}_4) \rightarrow 3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u$$

Isso dá um total de modos externos expresso por



$$\Gamma_{ext} = 12A_g + 12A_u + 12E_g + 12E_u$$

A Tabela 5 mostra a carta de correlação para o grupo  $\text{MoO}_4$  na estrutura  $S_6$ .

Tabela 5 Carta de correlação do grupo de simetria do tetraedro  $\text{MoO}_4$  livre e do grupo fator  $S_6$  da célula unitária

$f^\gamma$	$v_{vib}$	Simetria molecular $T_d$	Sítio de Simetria $C_1$	$C_\zeta$	$a_\zeta$	Grupo fator $S_6$	$C_\zeta$	$a_\zeta$
6	$v_1$	$A_1$	$A(v_{1,2,3,4})$	1	54	$A_g$	1	9
12	$v_2$	$E$				$A_u$	1	9
36	$v_3, v_4$	$F_2$				$E_g$	2	18
						$E_u$	2	18

Assim, vemos que as vibrações internas do cristal podem ser decompostas em termos das representações irredutíveis da célula unitária como:

$$\begin{aligned}\Gamma_{int} = & 9A_g(v_1 + 2v_2 + 3v_3 + 3v_4) + 9A_u(v_1 + 2v_2 + 3v_3 + 3v_4) \\ & + 9E_g(v_1 + 2v_2 + 3v_3 + 3v_4) + 9E_u(v_1 + 2v_2 + 3v_3 + 3v_4)\end{aligned}$$

Do total de modos, somente aqueles de simetria  $A_g$  e  $E_g$  são ativos no Raman. A Tabela 6 sintetiza os resultados da análise de teoria de grupos.

Tabela 6 Distribuição dos modos vibracionais do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  em termos das representações irredutíveis do grupo fator da célula unitária. A divisão é feita por modos internos e externos, e ativos no Raman e no IR.

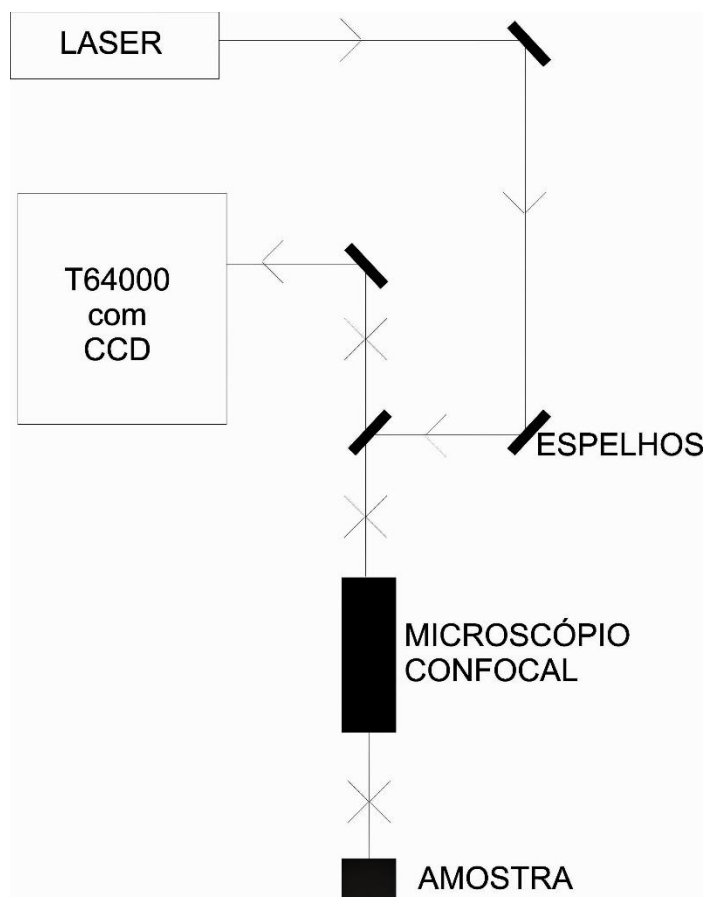
Vibrações internas do tetraedro		
Modo	Sítio $C_1$	
	Raman	I.R.
$v_1$	$A_g, E_g$	$A_u, E_u$
$v_2$	$2A_g, 2E_g$	$2A_u, 2E_u$
$v_3$	$3A_g, 3E_g$	$3A_u, 3E_u$
$v_4$	$3A_g, 3E_g$	$3A_u, 3E_u$
Modos externos da rede		
	Raman	I.R.
	$12A_g, 12E_g$	$11A_u, 11E_u$
Total de modos ativos		
	Raman	I.R.
	$21A_g, 21E_g$	$21A_u, 21E_u$

## 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 3.1 Medidas de Espectroscopia Raman

Na Figura 8 mostramos o diagrama de um equipamento utilizado para a obtenção de um espectro Raman. O sistema é constituído de uma fonte de radiação monocromática (de energia maior que a energia de vibração molecular da amostra, porém, menor que a energia de excitação eletrônica), um dispositivo para suporte da amostra, um espectrômetro para dispersão da radiação espalhada, e um dispositivo de detecção da luz que pode ser de natureza fotográfica, de natureza fotoelétrica ou de natureza de cargas acopladas (CCD).

Figura 8 Esquema do sistema de espalhamento Raman utilizado para as medidas desse trabalho.



As medidas de espalhamento Raman apresentadas nesse trabalho foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman da UFSCar, usando um sistema micro-Raman preparado

para a geometria de retro-espalhamento num espectrômetro Jobin Yvon T64000 equipado com uma CCD (Charge Coupled Device) resfriado com nitrogênio líquido. Na Figura 9 apresenta-se uma fotografia do espectrômetro usado para a obtenção dos espectros Raman desse estudo. Para a excitação da amostra, usamos um laser de argônio operando em 514,5 nm e as fendas foram ajustadas para uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ . O feixe foi focalizado utilizando-se um microscópio OLYMPUS BH-2 equipado com uma lente de distância focal  $f = 20\text{ mm}$ .

*Figura 9 Espectrômetro Jobin-Yvon T64000 usado nas medidas de espalhamento Raman.*



### 3.2 Medidas em altas pressões

Na realização das medidas em altas pressões utilizou-se uma célula de pressão com extremos de diamantes no padrão NBS (*National Bureau of Standards*) conhecida na literatura como DAC (*Diamond Anvil Cell*). O modelo usado foi produzido pela EasyLab, projetado para trabalhar em temperatura ambiente com um limite superior teórico de pressão de 30 GPa. Tal célula é ideal para se trabalhar a altas pressões conjuntamente com medidas ópticas devido ao fato de possuir duas janelas ópticas, que são os extremos de diamantes de altíssima pureza.

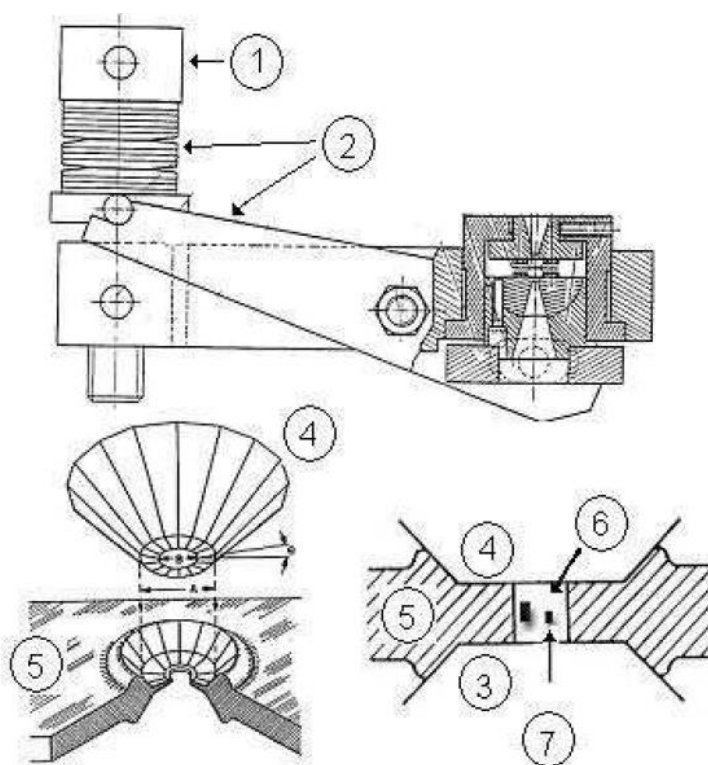
Existem dois métodos de aplicação de pressão, sendo um uniaxial e outro hidrostático. No método de pressão uniaxial existe a possibilidade de se atingir pressões que ultrapassem a

resistência mecânica do material, levando à destruição da amostra em estudo. Na técnica de pressão hidrostática, usamos um líquido compressor o qual exerce uma pressão igual em todos os pontos da amostra.

### 3.3 Procedimentos experimentais para as medidas sob pressão hidrostática

Em todos os experimentos, as altas pressões foram obtidas com a amostra carregada em uma célula bigorna de diamante da EasyLab com diamantes de 0,5 mm. Gaxetas de aço inoxidável com espessura de 200  $\mu\text{m}$  foram pré-indentadas até 45  $\mu\text{m}$ . Um buraco com 120  $\mu\text{m}$  de diâmetro foi perfurado no centro da indentação usando uma máquina de descarga elétrica da EasyLab. A Figura 10 apresenta o esquema da célula de pressão usada para a aplicação de altas pressões hidrostáticas. O equipamento é constituído dos seguintes componentes:

*Figura 10 Representação esquemática da célula de pressão utilizada nos experimentos.*



1. Um parafuso principal que é o responsável direto pelo controle da pressão durante o experimento. A regulação da pressão deve ser feita muito cuidadosamente, pois ao contrário

do que se possa pensar, a pressão não aumenta linearmente com o número de voltas do parafuso. Existe um processo de acomodação das molas prato que faz com que giros por ângulos iguais no parafuso produza incrementos de pressão;

2. Uma alavanca com as molas prato e mais alguns periféricos que são responsáveis pela transmissão de pressão aos diamantes;

3 e 4. Diamantes superior e inferior. São as peças de maior valor e podem sofrer danos irreparáveis com o manuseio errado do equipamento. São os responsáveis diretos pela transmissão de pressão ao fluido compressor;

5. A gaxeta é uma peça metálica de aço inoxidável no interior da qual ficará o fluido compressor, a amostra a ser medida e uma amostra de rubi;

6. No que diz respeito ao fluido transmissor de pressão, o mais utilizado é uma mistura de metanol e etanol numa proporção de 4:1. Utiliza-se também o nujol (óleo mineral);

7. Rubi. É colocado no interior da gaxeta, junto com a amostra a ser medida e o fluido compressor. A calibração da pressão no interior da célula foi feita através da técnica de luminescência do rubi. Sabe-se que as duas linhas de luminescência do rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ),  $R_1$  e  $R_2$ , deslocam-se linearmente em função da pressão até o limite de 30 GPa.

No experimento com molibdato de magnésio, no entanto, devido à região de hidrostaticidade da mistura metanol:etanol ir até aproximadamente 10 GPa [70], o experimento foi conduzido a até 8,5 GPa somente. Já no caso do molibdato de lítio, embora a hidrostaticidade do nujol seja garantida até 4,0 GPa [71], ele ainda é quase-hidrostático até aproximadamente 10 GPa. Por isso, as medidas foram feitas até 7,0 GPa. A pressão no interior da célula pode ser determinada usando a expressão:

$$P(\text{GPa}) = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i^0}}{7,535} \quad 3.301$$

onde  $\omega_{R_i}$  é o número de onda de qualquer uma das linhas do rubi (em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ) à pressão  $P$  e  $\omega_{R_i^0}$  é o número de onda da respectiva linha à pressão ambiente.

### 3.4 Amostras

#### 3.4.1 Molibdato de magnésio

As amostras de molibdato de magnésio em forma de pó foram obtidas diretamente da Sigma Aldrich e foram usadas sem qualquer purificação. As medidas de raios-X confirmaram que a fase de pressão e temperatura ambiente é realmente a fase  $\beta$ - $\text{MgMoO}_4$  ( $C2/m$ ).

#### 3.4.2 Molibdato de lítio

As amostras de molibdato de lítio foram preparadas em temperatura ambiente de uma solução aquosa usando etanol como agente precipitante. O molibdato de amônio hidratado  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  e hidróxido de lítio hidratado  $(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O})$  foram pesadas em diferentes razões e então dissolvidos em água destilada. A solução aquosa assim preparada foi aquecida até em torno de 100 °C onde o amônio evaporou por completo. As soluções contendo lítio (Li) e molibdato ( $\text{MoO}_4$ ) foram misturadas em etanol e agitadas com um agitador magnético. O precipitado assim obtido foi filtrado, lavado com etanol e então seco em um forno a 80 °C. O pó resultante foi caracterizado por difração de raios-X e verificou-se ser a fase romboédrica do molibdato de lítio ( $R\bar{3}$ ).

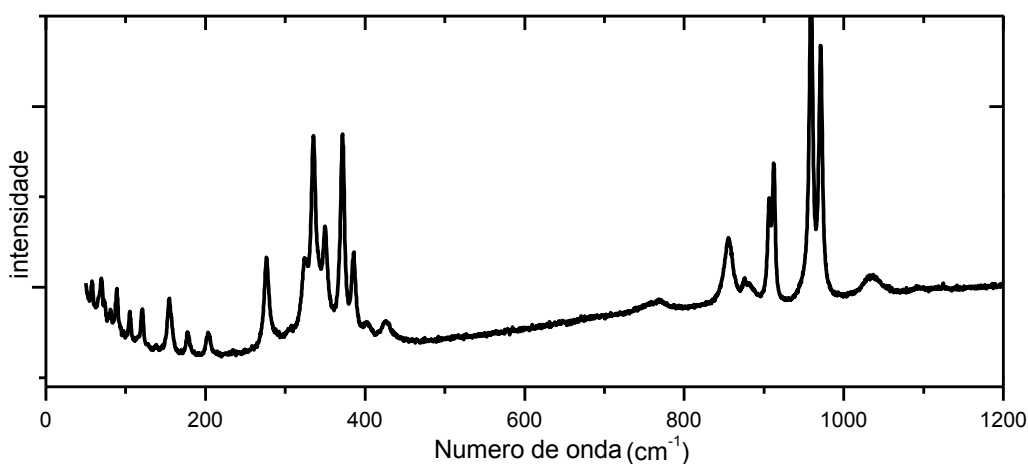
Com o intuito de se obter pó de  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  em uma única fase cristalina, diferentes condições e valores para razão de Li/Mo na solução inicial, pH da solução, tipo de precipitador orgânico, concentração da solução aquosa e método de agitação, foram usados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo faremos a análise dos espectros medidos para o  $\text{MgMoO}_4$  (até 8,5 GPa) e para o  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (até 5,0 GPa em um primeiro experimento e 7,0 GPa em um segundo experimento). A análise será complementada pela observação dos gráficos  $\omega \times P$ . Baseados nestas observações, faremos algumas suposições acerca do comportamento destes materiais induzido pela pressão.

### 4.1 Espectro Raman do $\text{MgMoO}_4$ à pressão ambiente

Figura 11 Espectro Raman do  $\text{MgMoO}_4$  em pressão ambiente. Região espectral de 50 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .



A Figura 11 mostra o espectro Raman do molibdato de magnésio em pressão ambiente na região espectral que vai de 50 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . A Teoria de Grupos prevê, para este material, um total de 36 modos ativos no Raman (Tabela 7). No entanto, é possível observarmos 26 picos neste espectro. A atribuição destes picos foi feita de acordo com a referência [50].

De acordo com a mesma referência, 18 dos modos previstos pela teoria de grupos são internos e o mesmo número de modos conta para vibrações externas. Há um forte acoplamento entre os modos de *bending* do tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$  e os modos externos, o que dificulta a diferenciação entre eles. Isso se deve à forte ligação entre o íon  $\text{Mg}^{2+}$  e o tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Isso torna os modos de *bending* altamente influenciados pelos modos de estiramento das ligações Mg-O. Podemos, portanto, por economia, nos referirmos aos modos vibracionais simplesmente

como internos ou externos (estes últimos incluem os modos deveras externos e alguns modos acoplados a *bendings*).

*Tabela 7 Número de onda experimental em pressão atmosférica [ $\omega_{obs}(cm^{-1})$ ] e seus assinalamentos (para pressão ambiente com coordenação tetraedral do íon Mo), com ajuste linear do tipo  $\omega = \omega_0 + \alpha P$  [ $\omega_0 (cm^{-1})$ ] e [ $\alpha(cm^{-1}/GPa)$ ] para as fases de pressão ambiente e de alta pressão do molibdato de magnésio.*

0,0 – 1,4 GPa			1,4 – 8,5 GPa		
$\omega = \omega_0 + \alpha P$			$\omega = \omega_0 + \alpha P$		
$\omega_{obs}(cm^{-1})$	$\omega_0(cm^{-1})$	$\alpha(cm^{-1}/GPa)$	$\omega_0(cm^{-1})$	$\alpha(cm^{-1}/GPa)$	Atribuição
69	69,0	1,06	70,6	0,01	rede
74	74,0	0,64	75,0	-0,07	rede
81	81,7	0,72	81,8	0,07	rede
89	88,9	0,59	89,9	0,11	rede
			93,2	0,09	rede
97	97,4	1,00	98,3	0,05	rede
105	105,4	0,39	106,0	0,05	rede
			116,2	0,12	rede
121	120,7	-0,77	121,4	0,15	rede
			144,3	-0,94	rede
			149,3	-0,79	rede
			143,9	0,55	rede
			150,0	0,40	rede
155	155,1	1,19	152,0	1,11	rede
178	177,9	0,21	169,6	2,20	rede
204	203,7	0,84	204,6	0,19	rede
			208,5	0,60	rede
			234,9	1,62	
275	276,7	0,16	274,3	0,33	<i>bend./rede</i>
			295,2	4,60	
			302,2	4,76	
324	325,4	5,36			<i>bend./rede</i>
335	335,7	0,60			
351	348,6	5,10	315,5	4,74	<i>bend./rede</i>
			357,0	-0,04	

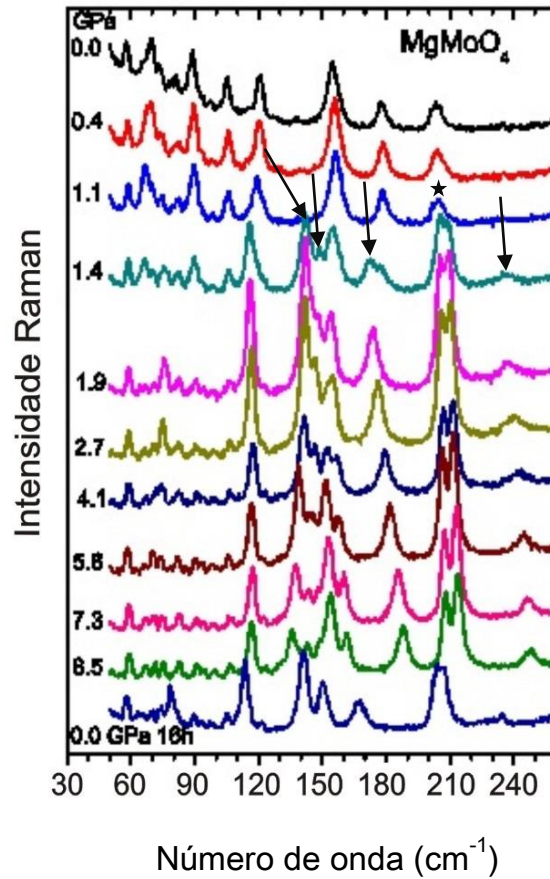


0,0 – 1,4 GPa			1,4 – 8,5 GPa		
$\omega = \omega_0 + \alpha P$			$\omega = \omega_0 + \alpha P$		
$\omega_{obs}(cm^{-1})$	$\omega_0(cm^{-1})$	$\alpha(cm^{-1}/GPa)$	$\omega_0(cm^{-1})$	$\alpha(cm^{-1}/GPa)$	Atribuição
371	372,0	2,81			<i>bend./rede</i>
385	385,9	4,96	380,8	2,73	<i>bend./rede</i>
401	401,8	9,70	405,8	3,92	<i>bend./rede</i>
			414,9	2,90	
427	426,8	7,47	432,2	4,54	<i>bend./rede</i>
			500,8	2,84	
			649,6	5,55	
			666,4	5,12	
756	758,2	1,38	743,5	5,09	est. antissim.
773	771,8	6,06	757,9	4,93	est. antissim.
856	855,2	6,29			est. antissim.
874	876,0	5,09	877,9	6,05	est. antissim.
906	906,5	4,41			est. antissim.
912	912,8	6,82	919,9	5,74	est. antissim.
959	958,7	6,47	958,3	6,19	est. sim.
971	971,2	6,29	974,0	5,85	est. sim.

## 4.2 Espectroscopia Raman do MgMoO<sub>4</sub> em função da pressão

Para facilitar a nossa análise, o espectro foi dividido em quatro regiões, uma entre 50 a 250 cm<sup>-1</sup>, de 250 a 550 cm<sup>-1</sup>, de 600 a 820 cm<sup>-1</sup> e uma última, de 820 a 1050 cm<sup>-1</sup>. A Figura 12 mostra a evolução do espectro do MgMoO<sub>4</sub> em função da pressão de 0,0 a 8,5 GPa, na região espectral de 50 a 250 cm<sup>-1</sup>. A análise desta região é importante, pois mudanças significativas aqui podem indicar uma transição de fase na amostra. Isto porque esta região é intrinsecamente ligada com a estabilidade estrutural da amostra, uma vez que os modos translacionais aí se encontram.

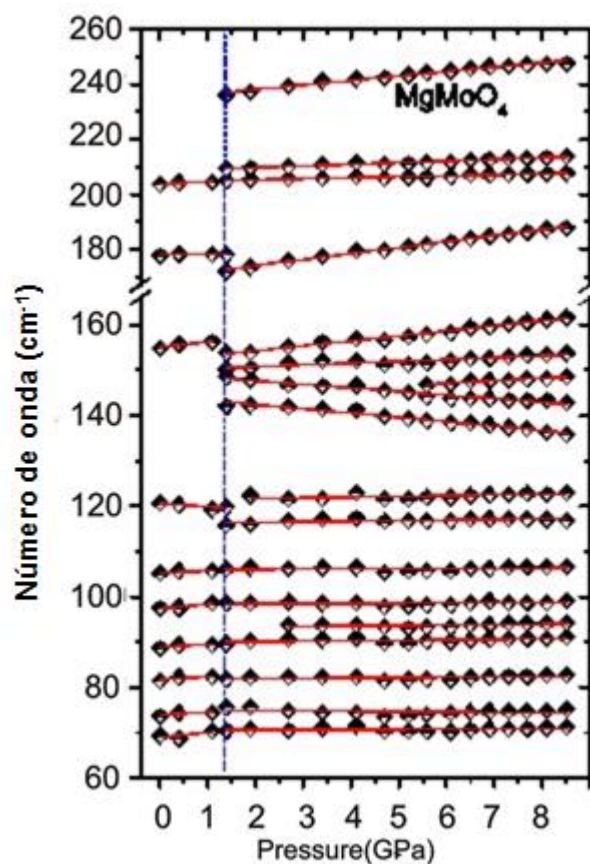
Figura 12 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do  $\text{MgMoO}_4$  na região espectral de 50 a 250  $\text{cm}^{-1}$ .



É claramente verificado que o espectro registrado a 1,4 GPa é bastante diferente daquele medido em pressão ambiente. As principais mudanças observadas foram: i) o aparecimento de quatro novas bandas em torno de 143, 150, 172 e 237  $\text{cm}^{-1}$ ; ii) a divisão (*splitting*) de algumas bandas; e iii) mudança no número de onda de vários modos vibracionais. Todas estas alterações podem ser melhor visualizadas analisando o gráfico  $\omega \times P$  mostrado na Figura 13. Todos os picos foram muito bem ajustados por meio da função linear  $\omega = \omega_0 + \alpha P$ . Os números de onda experimental  $\omega_{obs}$ , o ajustado  $\omega_0$  e os coeficientes de pressão  $\alpha$ , são todos mostrados na Tabela 3.

O que se verifica nessa figura é um forte indicativo de que o material sofre uma transição de fase estrutural próximo a 1,4 GPa. As únicas modificações observáveis que ocorrem no espectro entre 1,4 e 8,5 GPa são a redução da intensidade de todos os picos e o surgimento de um pico muito pouco intenso em 98  $\text{cm}^{-1}$  (2,7 GPa) e outro em 146  $\text{cm}^{-1}$  (5,6 GPa). Estas poucas e sensíveis mudanças, sugerem que a fase é a mesma entre 1,4 e 8,5 GPa.

Figura 13 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do  $\text{MgMoO}_4$  na região espectral de 50 a 250  $\text{cm}^{-1}$ .



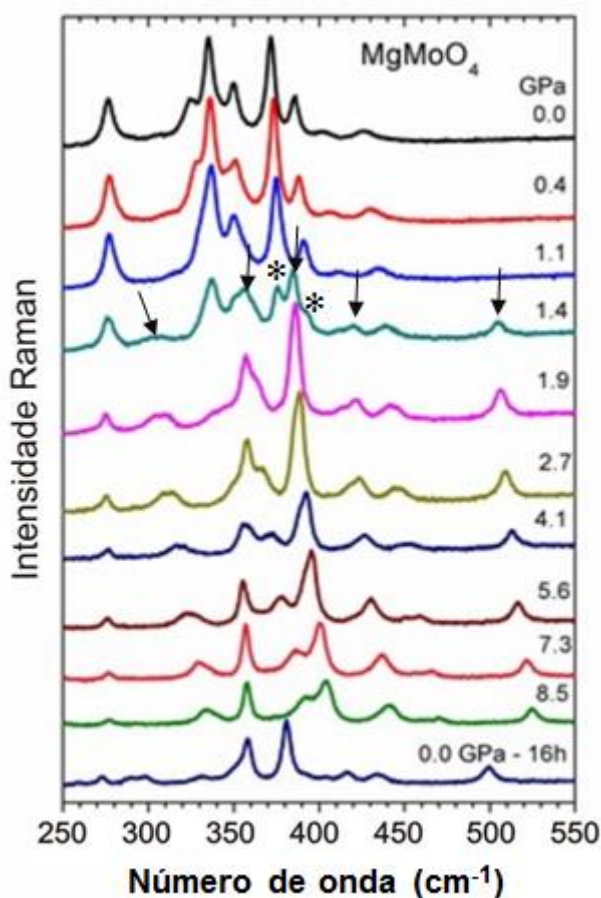
Após atingido o valor máximo de pressão no experimento (8,5 GPa), procedeu-se com a fase de relaxamento do experimento. A Figura 12 mostra (na base do gráfico) o espectro do material medido 16 horas após a amostra retornar à pressão atmosférica. Observamos que o espectro é muito semelhante àquele medido em 1,4 GPa. Este fato aponta para uma transição de fase irreversível.

Entenderemos melhor a transição de fase, após analisarmos as outras regiões espectrais do material. A Figura 14 apresenta o comportamento dos modos Raman na região espectral entre 250 e 600  $\text{cm}^{-1}$  para pressões de 0,0 a 8,5 GPa. Esta é também uma região importante, visto que ela está associada às vibrações do tipo deformação (*bending*) pois sabemos que estas vibrações são fortemente acopladas às vibrações da rede.

Novamente, é possível ver significativas modificações que ocorrem no espectro em 1,4 GPa. Dentre estas mudanças, há o surgimento de duas bandas de baixa intensidade em torno de 300  $\text{cm}^{-1}$ . Há também o aparecimento de outras bandas que na Figura 14 estão indicadas por

setas (estas foram atribuídas à transição de fase estrutural). É também observável que a intensidade das bandas localizadas em  $371\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g/B_g$ ) e  $385\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ) tornam-se muito menor. Enquanto isso, a banda que surge entre elas, aumenta em intensidade e já é a única visível no conjunto no espectro medido a 1,9 GPa. Podemos supor, então, que há uma coexistência de fases entre 1,4 e 1,9 GPa. Novamente, ao relaxar a pressão, verifica-se que o espectro obtido 16 horas após é muito diferente daquele registrado em pressão ambiente no início do experimento. Pode-se ver pela figura que, qualitativamente, o referido espectro é semelhante ao observado em 1,9 GPa. Este fato corrobora a proposição de uma transição de fase irreversível que se inicia em torno de 1,4 GPa. Todas as modificações citadas acima, podem ser mais facilmente observadas na Figura 15, que mostra o gráfico  $\omega \times P$ . De novo, os deslocamentos de todos os picos foram ajustados linearmente.

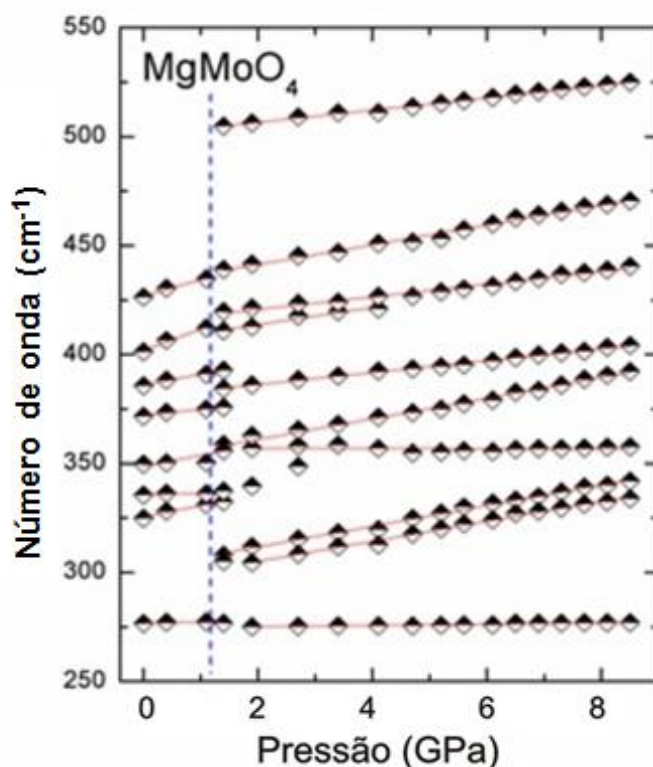
Figura 14 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do  $\text{MgMoO}_4$  na região espectral de 250 a  $600\text{ cm}^{-1}$ .



Desta figura é fácil observar que, praticamente todos os modos sofrem um *blue shift*. Observe que o *blue shift* é mais significativo dentre os modos internos. Nessa região, os modos

internos presentes são aqueles que classificamos como *bending*/rede. Isso indica que a parte da estrutura mais afetada com o aumento de pressão são as ligações dentro do tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Assim, é possível crer que o comprimento das ligações Mg-O alteram-se pouco, havendo apenas deformações angulares. De outra forma, podemos dizer que as mudanças sofridas pelos tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$  são as principais responsáveis pela redução do volume da célula unitária.

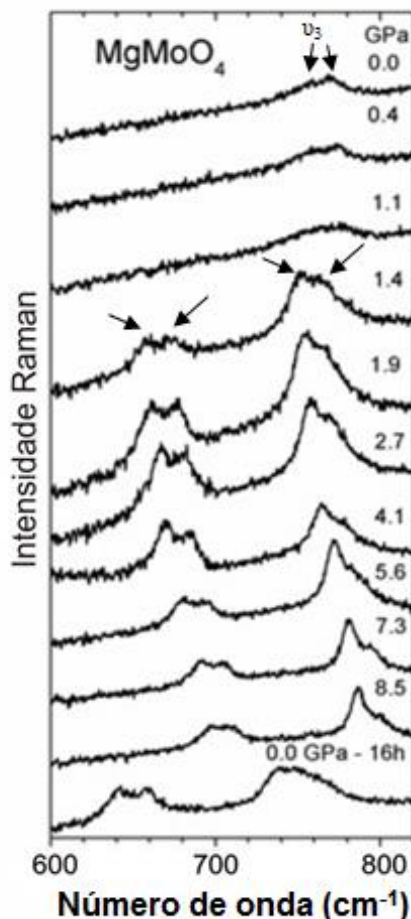
Figura 15 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do  $\text{MgMoO}_4$  na região espectral de 250 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .



A Figura 16 mostra a evolução com pressão dos espectros na região entre 600 e 820  $\text{cm}^{-1}$ . Em pressão ambiente, podemos observar duas bandas localizadas em 756 ( $A_g$ ) e 773  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ ). Novamente, o espectro medido em 1,4 GPa, exibe significativas diferenças em relação àquele medido até 1,1 GPa. É possível ver que a intensidade das duas bandas citadas aumenta consideravelmente. Também notamos o surgimento de duas novas bandas entre 640 e 680  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos nessa região são atribuídos às vibrações de estiramento antissimétrico. O espectro permanece qualitativamente o mesmo até 8,5 GPa e recupera o caráter que possuía em 1,4 GPa após o relaxamento da pressão. Também nessa região os *blue shift* sofridos pelos modos observados são bastante intensos comparados com aqueles dos modos da rede. É

novamente uma evidência de que as ligações Mo-O são mais afetadas pela pressão do que as ligações Mg-O.

Figura 16 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do  $\text{MgMoO}_4$  na região espectral de 600 a 820  $\text{cm}^{-1}$ .



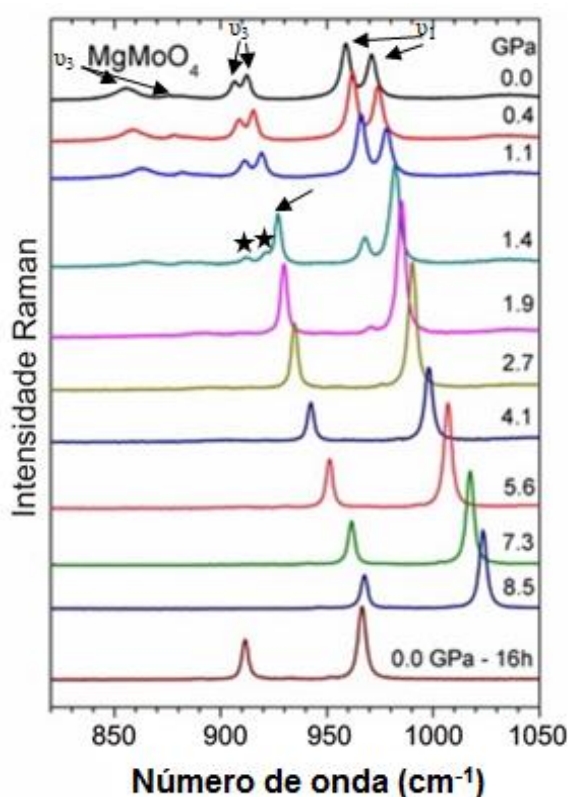
A Figura 17 mostra a evolução com a pressão dos espectros na região de 820 a 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Nessa região observamos bandas de estiramento antissimétrico em 856 ( $A_g$ ), 875 ( $B_g$ ), 906 ( $A_g$ ) e 912  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ ), e bandas de estiramento simétrico em 959 e 971  $\text{cm}^{-1}$  (ambas com simetria  $A_g$ ). A presença de duas bandas de estiramento simétrico com simetria  $A_g$  pode ser atribuída à existência de dois diferentes sítios ocupados pelo tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $C_2$  e  $C_s$ ), como discutido na análise de teoria de grupos.

Com o aumento da pressão, há um deslocamento para maiores valores de número de onda para todos os picos nessa região, mas o espectro permanece qualitativamente o mesmo. A partir de 1,4 GPa, pode-se observar modificações na região de estiramento antissimétrico, como o surgimento de uma banda bastante intensa em 927  $\text{cm}^{-1}$  e a diminuição drástica da intensidade



das bandas em 906 e 912  $\text{cm}^{-1}$ . Estas mesmas bandas, desaparecem no espectro a 1,9 GPa. Observando o comportamento das bandas associadas aos estiramentos simétricos do tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$ , podemos ver que aquela menos energética (959  $\text{cm}^{-1}$ ) diminui em intensidade, ao passo que a outra (971  $\text{cm}^{-1}$ ) aumenta de intensidade. Seguindo com o aumento de pressão, é possível notar que aquela banda já é dificilmente visível em 5,6 GPa. A presença de um único pico de estiramento simétrico na fase de alta pressão relaxada indica que todos os tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$  estão ocupando sítios equivalentes.

Figura 17 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do  $\text{MgMoO}_4$  na região espectral de 820 a 1050  $\text{cm}^{-1}$ .



O espectro medido após o relaxamento da pressão é semelhante àquele da fase de alta pressão. É mais uma confirmação que a transição de fase é irreversível. Para os mais altos valores de pressão alcançados no experimento, há apenas duas bandas na região entre 820 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Devido a indicações de que os íons Mo assumem coordenação octaédrica em altas pressões, podemos supor que uma dessas bandas, a mais energética, provavelmente, é devida a um estiramento simétrico das unidades  $\text{MoO}_6$ . A Figura 18 mostra o gráfico  $\omega \times P$  para a região entre 600 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ .

Jayaraman et al. sugeriu que a frequência do mais alto modo interno de espécies tetraédricas  $\text{MoO}_4^{2-}$ , imediatamente após a transição de fase induzida por pressão, pode indicar se houve uma compressão ou expansão do tetraedro [72]. Se usarmos esse argumento para o  $\text{MgMoO}_4$ , observando seu modo interno mais energético  $971 \text{ cm}^{-1}$ , podemos afirmar que houve um encurtamento das ligações Mo-O. De acordo com essa análise, cremos que a transição de fase é devida a deformações angulares que ocorrem nos octaedros  $\text{MgO}_6$  e devido ao encurtamento nas ligações dos tetraedros  $\text{MoO}_4$ . Estas modificações alteram a coordenação dos íons Mo.

É interessante comparar a influência da pressão no  $\text{MgMoO}_4$  com a influência do mesmo parâmetro termodinâmico em outros molibdatos recentemente estudados, tais como o  $\text{PbMoO}_4$  [73] e o  $\text{SrMoO}_4$  [74]. Em relação ao  $\text{PbMoO}_4$  observou-se que as bandas associadas ao *bending* antissimétrico apresentam  $d\omega/dP$  igual a 2,9 e  $3,4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ; o estiramento antissimétrico aparece com  $d\omega/dP$  igual a 0,9 e  $2,8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  e os estiramentos simétricos apresentam  $d\omega/dP$  de  $0,2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Já para o  $\text{SrMoO}_4$  observamos que  $d\omega/dP$  está entre 2,0 e  $2,7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  para os modos associados aos estiramentos simétricos e antissimétricos. Tais valores são menores do que os medidos para o  $\text{MgMoO}_4$ . Essa diferença nos valores das frequências medidas para os modos de estiramento dos três materiais em questão, indica que a variação do volume do tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$  é maior no material em estudo do que naqueles das referências citadas.

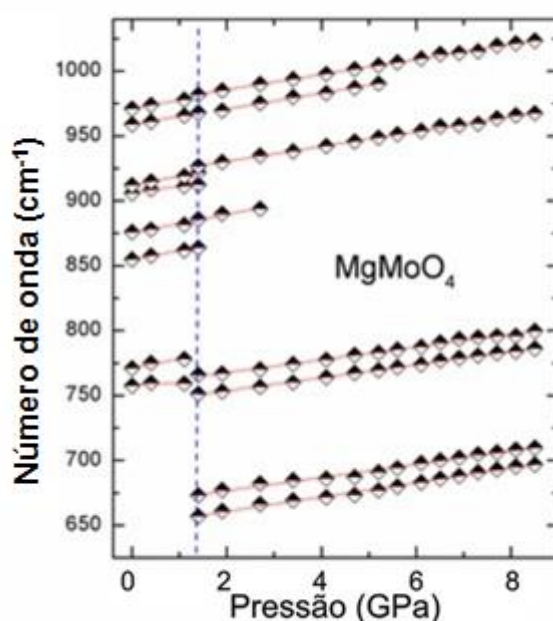
No que diz respeito às diferenças citadas para os modos do tipo *bending*, devido seu forte acoplamento com os modos externos, é possível supor que também as deformações sofridas pelas ligações Mg-O são mais intensas para este material do que nos molibdatos referidos acima. De outra forma, é possível dizer que o  $\text{MgMoO}_4$  é mais sensível à pressão que os molibdatos comparados. Isso deve ser a justificativa para que a transição de fase aqui aconteça para menores valores dessa variável termodinâmica do que aconteceu para o  $\text{PbMoO}_4$  (em 10,4 GPa) e para o  $\text{SrMoO}_4$  (em 17,7 GPa)

Pudemos observar que após o relaxamento da pressão, o espectro do  $\text{MgMoO}_4$  exibiu apenas dois modos acima de  $900 \text{ cm}^{-1}$ :  $912$  e  $966 \text{ cm}^{-1}$ . É importante reforçar o fato de que o espectro Raman do  $\text{MgMoO}_4$  (depois de relaxada a pressão) é semelhante ao espectro reportado para o nanocristalino  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  [75]. Este material também só apresenta dois modos vibracionais acima de  $900 \text{ cm}^{-1}$ , a saber, em  $909$  e  $957 \text{ cm}^{-1}$ . Podemos ver que os modos correspondentes no  $\text{MgMoO}_4$  têm números de onda quase idênticos aos do  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ . Por outro lado, se observarmos outra banda de média intensidade que aparece como um dubleto em



743 e 758  $\text{cm}^{-1}$  no  $\text{MgMoO}_4$ , somente uma banda equivalente em 702  $\text{cm}^{-1}$  é observada no espectro do  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ . Pode-se inferir que, para as bandas de estiramento acima de 900  $\text{cm}^{-1}$ , os números de onda são poucos sensíveis a substituição de Mg por Ni. Contudo, bandas de estiramento abaixo de 900  $\text{cm}^{-1}$  são muito sensíveis a essa substituição. Resultado semelhante foi descoberto para o  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$  [76],  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$  [77] e  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  [78].

Figura 18 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do  $\text{MgMoO}_4$  na região espectral de 600 a 1050  $\text{cm}^{-1}$ .



Com relação à simetria da fase de alta pressão do  $\text{MgMoO}_4$ , sabemos que ela é similar à do  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ . Outro estudo mostra similaridade entre  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  e  $\alpha'\text{-NiMoO}_4$  [80]. Sabe-se que  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  cristaliza-se na forma  $C2/m$  com  $Z = 2$ , composto de cadeias infinitas de octaedros de arestas compartilhadas  $\text{NiO}_6$  e  $\text{MoO}_6$  [80]. Portanto, uma possibilidade é que o  $\text{MgMoO}_4$  tenha sofrido uma transição de fase  $C2/m \rightarrow C2/m$ , sendo que na fase de alta pressão os íons Mo têm coordenação octaédrica.

Tal tipo de transição é conhecido na literatura como transição isossimétrica e tem como principal característica o fato de ser de primeira ordem [65] (consultar apêndice A para saber mais sobre transições de fase). Estas transições também envolvem mudanças de coordenação, como tem sido observado em alguns compostos. Em estudo feito com o  $\text{PbCrO}_4$ , verificou-se que o cristal sofria transição de fase estrutural em 3,5 e ~9,1 GPa. Na primeira transição, o

crystal permanece com a mesma simetria da fase de pressão ambiente. Dentre as modificações, é notável a descontinuidade na variação do comprimento do eixo  $c$  com o aumento de pressão em 3,25 GPa. Comportamento semelhante também é observado para a medida do ângulo  $\beta$ . Ambas as mudanças ocorrem sem modificar o grupo espacial do cristal. A distorção estrutural promovida por estas modificações, altera a coordenação do íon Mo de 9 para 10. Pelo fato de não detectar qualquer mudança na variação do volume com a pressão, o autor supõe que a transição isossimétrica que tomou lugar no experimento, seja de segunda ordem do tipo *displaciva* (contradizendo outro artigo também citado aqui – Ref. [65]). Devido a riqueza física destas transições, soaria interessante uma tal modificação no material investigado.

Contudo, um detalhe exclui a hipótese de transição isossimétrica. Há dois octaedros  $\text{MoO}_6$  diferentes na fase  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ . As distâncias Mo1-O são dadas por 1,7112, 1,7112, 1,8921, 1,9318, 2,2985 e 2,2985 e as distâncias Mo2-O são 1,7147, 1,7147, 1,9046, 1,9046, 2,3071 e 2,3071 [82]. Observe que ao menos duas distâncias em cada octaedro são muito grandes. Esse fato faria com que os espectros dos octaedros assemelhassem-se muito aos espectros de tetraedros e nós não deveríamos ver bandas próximas a  $650\text{ cm}^{-1}$  no  $\text{MgMoO}_4$ .

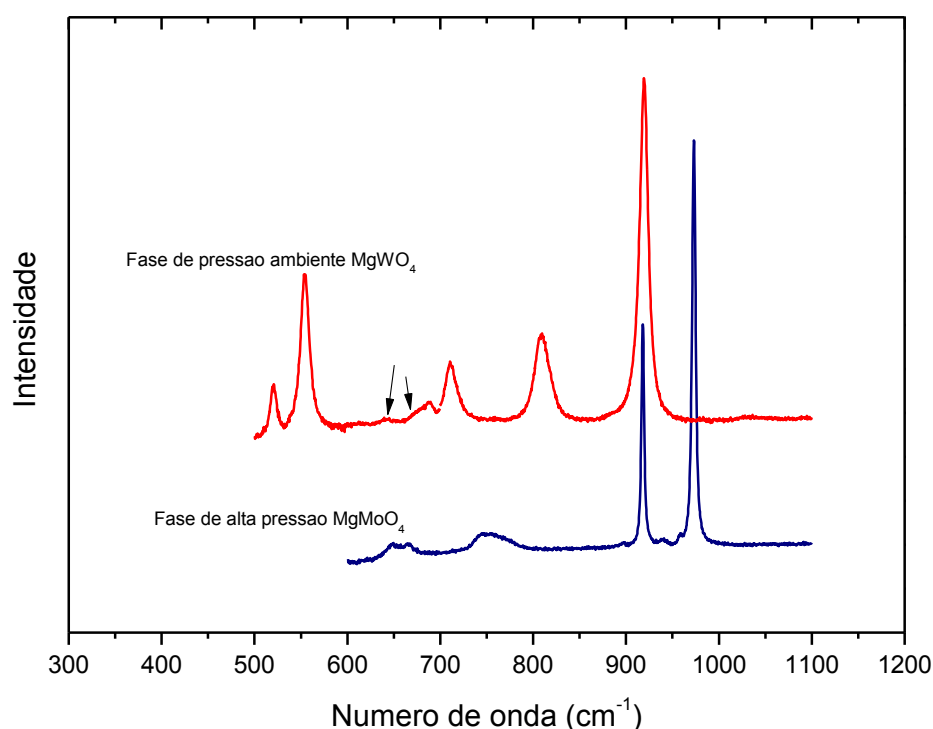
Também sabe-se que muitos molibdatos com estrutura  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  (estrutura C2/m como  $\text{MgMoO}_4$ ) cristalizam na estrutura volframita P2/c quando sintetizado em condições de altas pressões [82]. Assim, outra possibilidade é que o  $\text{MgMoO}_4$  tenha sofrido uma transição de fase C2/m  $\rightarrow$  P2/c.

É válido notar que a presença de um pequeno *gap* de energia ( $150\text{ cm}^{-1}$ ) entre os modos de estiramento e *bending* suportam nossa conclusão de que houve mudança na coordenação do íon Mo de tetraédrico para octaédrico. A irreversibilidade da transição também é forte indicativo disso, visto que tal fato é, geralmente, devido a reconstruções significativas na estrutura cristalina. Mais ainda: só pudemos encontrar seis modos de estiramento no espectro de alta pressão, o que aponta para o fato de uma única unidade  $\text{MoO}_6$  na célula unitária.

Uma observação atenta, revela uma semelhança entre a fase relaxada (após cessar a pressão) do  $\text{MgMoO}_4$  e a fase de pressão ambiente do  $\text{MgWO}_4$  [83] (ver Figura 19), principalmente na região de números de onda maiores que  $600\text{ cm}^{-1}$ . É sabido que o  $\text{MgWO}_4$  em temperatura ambiente, cristaliza-se na estrutura da volframita (P2/c). É mais um fato para suportar a hipótese de que a transição tenha sido do tipo C2/m  $\rightarrow$  P2/c. Além do mais, no material  $\text{MgWO}_4$  a coordenação do íon W é octaédrica, como esperamos que o seja a

coordenação do íon Mo na fase de alta pressão. Outro artigo [84] apresentou os resultados da sintetização do  $\text{MgMoO}_4$  em altas pressões. O mesmo reportou as medidas da célula unitária deste material como sendo  $a = 4,66 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,64 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,86 \text{ \AA}$  e  $\beta = 90^\circ$ . Estes valores estão muito próximos daqueles reportados no mesmo artigo para o  $\text{MgWO}_4$  em pressão ambiente, a saber  $a = 4,68 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,66 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,92 \text{ \AA}$  e  $\beta = 89^\circ 40'$ . Este fato é mais um reforço para nossa tese de que ocorreu uma transição  $\text{C2/m} \rightarrow \text{P2/c}$ .

*Figura 19 Comparação entre os espectros obtidos do  $\text{MgMoO}_4$  na fase de alta pressão e o  $\text{MgWO}_4$  em pressão ambiente, na região espectral acima de  $600 \text{ cm}^{-1}$ .*

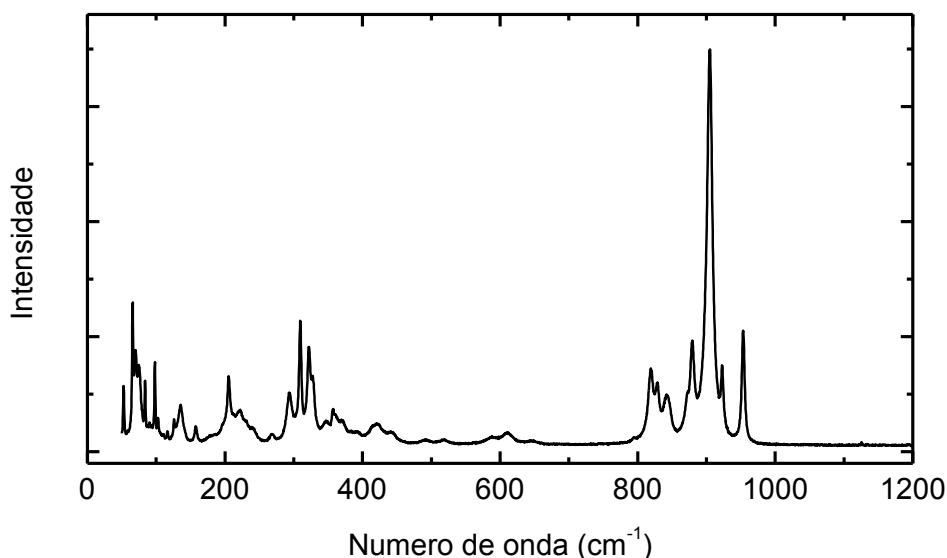


Esta transição é de certa forma previsível. Devido à grande semelhança entre os raios atômicos dos íons  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{W}^{6+}$ , esperaríamos que os molibdatos  $\text{AMoO}_4$  tivessem uma estrutura semelhante aos seus correspondentes tungstatos. No entanto, sabemos que isso não ocorre. Este fato é prontamente observado se considerarmos o  $\text{MgMoO}_4$  ( $\text{C2/m}$ ) e o  $\text{MgWO}_4$  ( $\text{P2/c}$ ). A aplicação de pressão externa foi o ingrediente que faltava para que isso acontecesse.

Por último, nós fazemos uma suposição em torno do comportamento do  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  sob altas pressões. O volume da célula unitária do  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  é maior que o volume da célula do  $\text{MgMoO}_4$ . Assim nós supomos que a transição de fase ocorrida aqui, se ocorrer no  $\alpha\text{-MnMoO}_4$ , acontecerá em pressões ainda mais altas.

### 4.3 Espectroscopia Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ à pressão ambiente – primeiro experimento

Figura 20 Espectro Raman do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  em pressão ambiente. Região espectral entre 50 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .



A Figura 20 mostra o espectro Raman do molibdato de lítio em pressão ambiente na região espectral que vai de 50 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . A teoria de grupos prevê, para este material, um total de 42 modos ativos no Raman (Tabela 6). No entanto, é possível observarmos 45 picos neste espectro.

Dos modos previstos, 24 são externos e 18 são internos. Destes modos internos, 8 são de estiramento e 10 são de *bending*. Como no caso do  $\text{MgMoO}_4$ , há um acoplamento entre os modos de *bending* do tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$  e os modos externos, o que dificulta a diferenciação entre eles.

Tabela 8 Número de onda experimental em pressão atmosférica [ $\omega_{obs}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )] e seus assinalamentos, com ajuste linear do tipo  $\omega = \omega_0 + \alpha P$  [ $\omega_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ )] e [ $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )] para as fases de pressão ambiente e de alta pressão do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

0,0 – 2,1 GPa			3,1 – 4,0 GPa		
$\omega = \omega_0 + \alpha P$			$\omega = \omega_0 + \alpha P$		
$\omega_{obs}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	Atribuição
53					Rede
59					Rede

0,0 – 2,1 GPa			3,1 – 4,0 GPa		Atribuição
$\omega = \omega_0 + \alpha P$			$\omega = \omega_0 + \alpha P$		
$\omega_{obs}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	
66	64,9	-0,7			Rede
			68,3	-10,4	
70					rede
75	74,8	-0,2			rede
			81,6	0,0	
84	83,9	0,2			rede
90	90,4	-0,3	89,8	4,6	rede
98			97,3	1,5	rede
103			104,7	1,4	rede
110					rede
116	116,3	-0,3	114,2	3,6	rede
126			125,0	4,5	rede
135					rede
158					rede
			169,9	12,8	
182					rede
198					rede
205					rede
			212,1	3,4	
221					rede
230			227,5	2,5	rede
241					rede
			267,7	0,3	
268					rede
293			300,6	7,3	rede
310	309,6	0,8			<i>bending</i>
322	322,0	1,3	327,7	9,1	<i>bending</i>

	0,0 – 3,1 GPa		3,1 – 4,0 GPa		
	$\omega = \omega_0 + \alpha P$		$\omega = \omega_0 + \alpha P$		
$\omega_{obs}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	Atribuição
328					<i>bending</i>
347					<i>bending</i>
357					<i>bending</i>
361	361,5	-0,4			<i>bending</i>
371	370,8	-0,5	366,9	3,9	<i>bending</i>
391					<i>bending</i>
			409,7	5,9	
420					<i>bending</i>
442			461,4	2,0	<i>bending</i>
491					<i>overtone / 490 IR</i>
			505,5	10,6	
518					<i>overtone / 520 IR</i>
587					<i>overtone / 591 IR</i>
610					<i>overtone / 614 IR</i>
646					<i>overtone / 649 IR</i>
			750,5	16,5	
			803,3	-3,2	
819					estiramento
829	828,8	3,3	845,9	1,6	estiramento
843			859,1	0,9	estiramento
			868,8	4,4	
872	871,8	1,9			estiramento
880	879,6	3,2	890,9	7,9	estiramento
905					estiramento
923			932,9	8,1	estiramento
953	953,4	3,7			estiramento

Como é visível do espectro em pressão ambiente, o número de modos observado é superior ao número de modos previstos por teoria de grupos. Existem algumas possibilidades

que devem ser consideradas ao tentar explicar esses modos extras. Para tanto, levaremos em conta os trabalhos de Hezel e Ross. [85] e Silva *et al.* [86]. Assim consideramos duas possíveis explicações para a origem desses modos extra: *i)* são combinações ou sobretons intensificada por uma ressonância de Fermi com os modos fundamentais  $\nu_3$  e  $\nu_4$ . Essa suposição é bastante pertinente, tendo em vista que a ocorrência de sobretons e combinações é bem acentuada em cristais com sítios de simetria  $C_1$ . *ii)* são modos infravermelho ativados por defeitos estruturais do cristal. A proposição (*i*) explicou bem os cinco modos extras que aparecem no espectro, a saber aqueles entre 490 e 650  $\text{cm}^{-1}$  (em geral, nessa região, há um “gap”). A outra hipótese só poderá ser confirmada através do espectro infravermelho do material. Uma análise do espectro infravermelho do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  revela modos com frequências muito próximas aos modos aqui mencionados. Na Tabela 8, é possível ver as comparações.

#### 4.4 Espectroscopia Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ em função da pressão – primeiro experimento

Neste primeiro experimento, a pressão variou de 0,0 a 5,0 GPa. Logo na primeira tentativa de ajuste da pressão na célula, houve um salto para 2,1 GPa. Deve-se também destacar o fato de que o material ficou algo em torno de 12 horas sob a pressão de 4,0 GPa. As medidas foram feitas usando óleo mineral nujol como fluido transmissor de pressão. A hidrostaticidade do nujol é garantida até 4,0 GPa. No entanto, ele é quasehidrostático até 10 GPa.

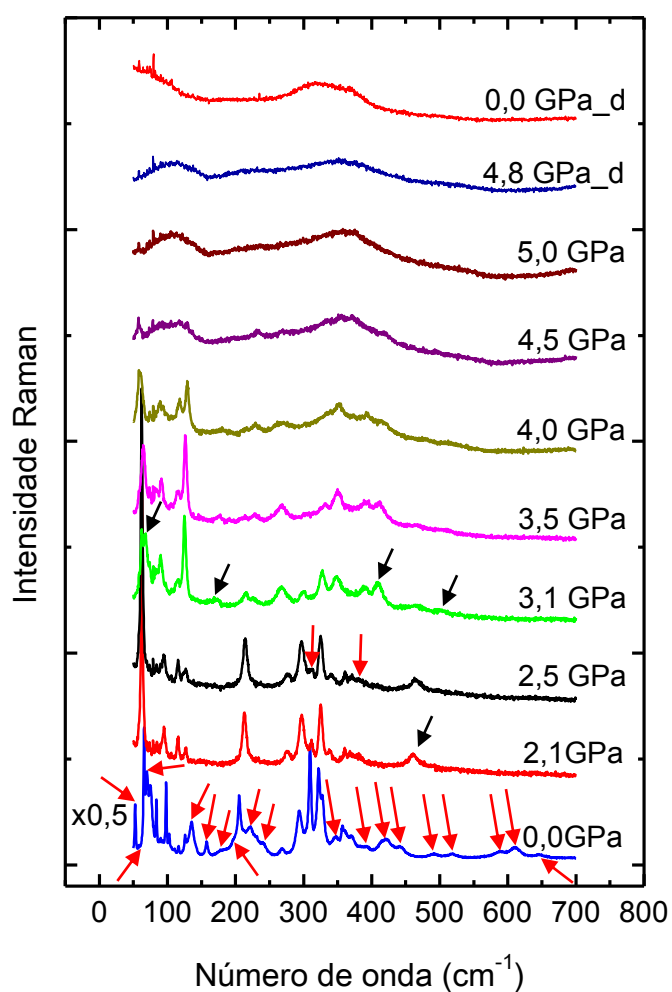
A Figura 21 apresenta a evolução dos espectros do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  em função da pressão, até 5,0 GPa na região espectral entre 50 e 700  $\text{cm}^{-1}$ . Como já dito anteriormente, a separação entre os modos da rede e os modos de *bending* não é muito evidente. Neste trabalho, consideramos como modos da rede ou externos, aqueles até 300  $\text{cm}^{-1}$ . É possível contar exatamente 22 picos (dois a menos que o número previsto por teoria de grupos) correspondentes a modos vibracionais do material nessa região. Alguns deles são bem pouco intensos.

Os modos entre 300 e 700  $\text{cm}^{-1}$  são modos do tipo *bending*. Nessa região, contamos 15 picos correspondentes a modos vibracionais do material. Desses, 10 são previstos pela teoria de grupos. Os outros 5, curiosamente, encontram-se numa região onde normalmente, para materiais com coordenação tetraédrica, aparece um *gap* de energia que divide os modos de *bending* dos modos de estiramento simétrico e antissimétrico. Os 5 modos citados são aqueles

em 491, 518, 587, 611 e 646  $\text{cm}^{-1}$ . Esses modos podem ser devidos à picos ativos no infravermelho que estão ativos no Raman [85,86]. Essa quebra das regras de seleção pode ocorrer devido distorções nos tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$ , pois os cálculos de teoria de grupos são realizados levando-se em conta que estes elementos são perfeitamente regulares.

Como pode ser visto de algumas referências, os tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$  são irregulares. Na referência [87], foi mencionado que as distâncias Mo-O médias variam entre 1,756 a 1,799 Å. Na referência [57], apesar de uma forte discordância com a referência anterior, há ainda a menção a uma considerável distorção, tendo em vista que o comprimento das ligações varia entre 1,759 e 1,770 Å.

*Figura 21 Evolução dos espectros Raman do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  com pressão até 5,0 GPa. Região espectral entre 50 e 700  $\text{cm}^{-1}$ .*

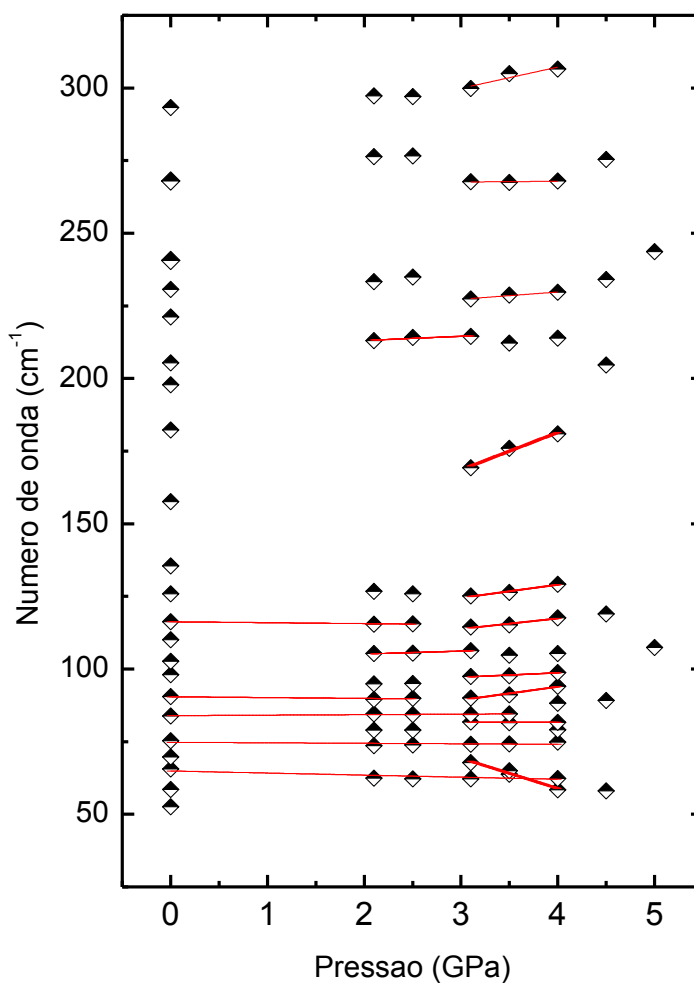




Outra possibilidade é que esses picos sejam correspondentes a sobretons de picos da rede ou *bending* (de acordo com o que foi visto na seção 2.3, sobretons aparecem em frequências próximas ao dobro das frequências fundamentais). Assim,  $491\text{ cm}^{-1}$  seria um sobreton do modo  $240\text{ cm}^{-1}$ ;  $518\text{ cm}^{-1}$  seria sobreton do  $268\text{ cm}^{-1}$ ;  $587\text{ cm}^{-1}$  seria sobreton do  $293\text{ cm}^{-1}$ ;  $611\text{ cm}^{-1}$  seria sobreton do  $309\text{ cm}^{-1}$ ; e  $646\text{ cm}^{-1}$  seria sobreton do  $321\text{ cm}^{-1}$ .

É possível ver claramente que o espectro a 2,1 GPa é consideravelmente diferente daquele a 0,0 GPa. Como se pode ver, os cinco modos extras desaparecem já nesse valor de pressão e surge um único modo próximo a  $450\text{ cm}^{-1}$ . Na região de modos da rede ( $50$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ ), há o desaparecimento dos modos 53, 59, 70, 135, 158, 182, 198, 221 e  $241\text{ cm}^{-1}$ . Há ainda, nessa mesma região, mudanças relevantes na intensidade de alguns modos como aqueles em 75, 84 e  $98\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 22 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  na região espectral de  $50$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ .

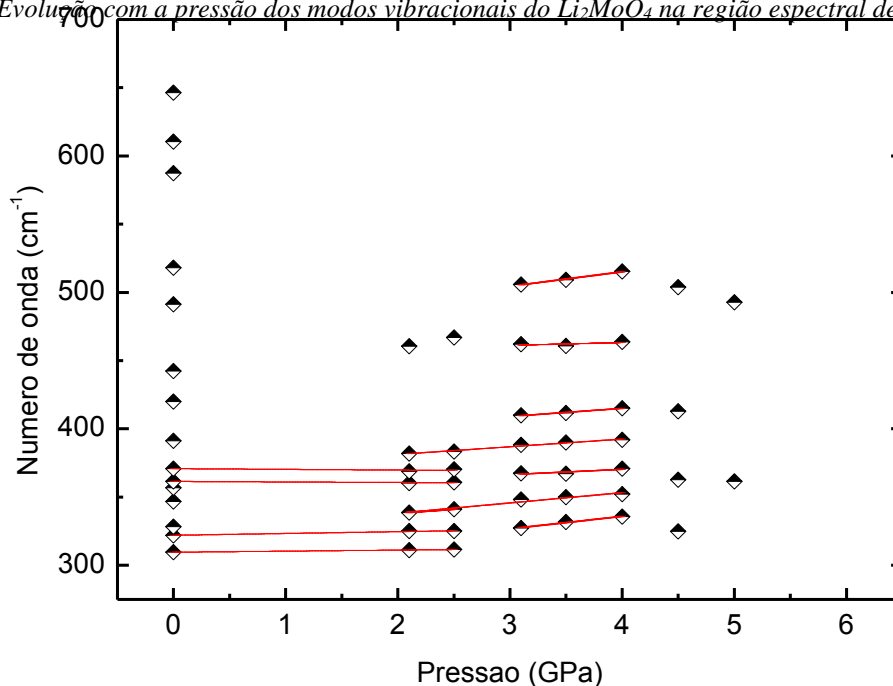


Em 3,1 GPa as mudanças continuam acontecendo. Entre as principais, podemos citar: o surgimento de um pico muito intenso em  $68\text{ cm}^{-1}$ ; o aparecimento de outro pico, menos intenso, em  $169\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 22 apresenta a evolução com pressão dos números de onda dos modos vibracionais do material, na região de  $50$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ . Os dois picos citados ( $68$  e  $169\text{ cm}^{-1}$ ), sofrem deslocamentos na frequência bem mais intensos que o restante dos modos presentes no espectro. O primeiro deles, desloca-se para valores menores de frequência com um  $d\omega/dP = -10,40\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . O outro, desloca-se para valores maiores de frequência com um  $d\omega/dP = 12,85\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Ambos permanecem no espectro até  $4,0\text{ GPa}$ . É também perceptível que alguns modos sofrem uma mudança brusca na sua intensidade relativa.

O pico mais intenso nessa região ( $66\text{ cm}^{-1}$ ), com a pressão, apresenta um *redshift* com um  $d\omega/dP = -0,71\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Ele também persiste no espectro até  $4,0\text{ GPa}$ . Um grande número de picos apresenta descontinuidade em  $d\omega/dP$  entre  $2,1$  e  $3,1\text{ GPa}$ .

A região de *bending* propriamente dito (entre  $300$  e  $450\text{ cm}^{-1}$ ) também sofre alterações no número de picos em  $2,1\text{ GPa}$ . Dentre elas, os modos em  $347$ ,  $391$ ,  $420$  e  $442\text{ cm}^{-1}$  desaparecem; surge um novo pico em  $460\text{ cm}^{-1}$ . Há, também, uma substancial mudança nas relações de intensidade entre os picos que permanecem visíveis. Nessa região, também, é possível notar que as diferenças continuam a aparecer no espectro a  $3,1\text{ GPa}$ . Dentre elas, o desaparecimento dos modos em  $311$  e  $383\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento de outros dois, em  $410$  e  $506\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 23 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  na região espectral de  $300$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ .



A Figura 23 apresenta a evolução com a pressão dos números de onda dos modos vibracionais do material na região de 300 a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Aqui é possível ver claramente que muitos modos apresentam descontinuidades no  $d\omega/dP$  em 2,1 e 3,1 GPa. Em 4,0 GPa, além de uma redução no número de picos e um alargamento dos mesmos, notamos outra descontinuidade nos valores de  $d\omega/dP$ . Em 5,0 GPa o espectro é ajustado com somente 2 picos,  $\nu_2$  e  $\nu_4$ .

Mudanças na intensidade de modos que correspondem a vibrações do mesmo tipo, como acontece com os modos de rede e *bending* - em função de pressão ou temperatura - são indicativos de mudanças de orientação do íon poliatômico. Tal fato é conhecido ser responsável pelo processo de amorfização de alguns materiais [13,88,89].

Estas mudanças intensas que ocorrem no espectro, principalmente na região de modos da rede, pode ser o indicativo de uma transição de fase estrutural que o material está sofrendo. Essa transição se inicia em algum ponto entre 0,0 e 2,1 GPa. Algumas mudanças sutis ainda no espectro a 3,1 GPa, indicam que a transição de fase ainda não foi concluída. Essas novas características permanecem até por volta de 4,0 GPa, a partir de onde o espectro começa a exibir bandas largas a partir das quais é impossível distinguir picos correspondentes a modos vibracionais específicos. A partir daí até 5,0 GPa o espectro permanece o mesmo, indicando que o material, possivelmente, amorfizou após 4,0 GPa.

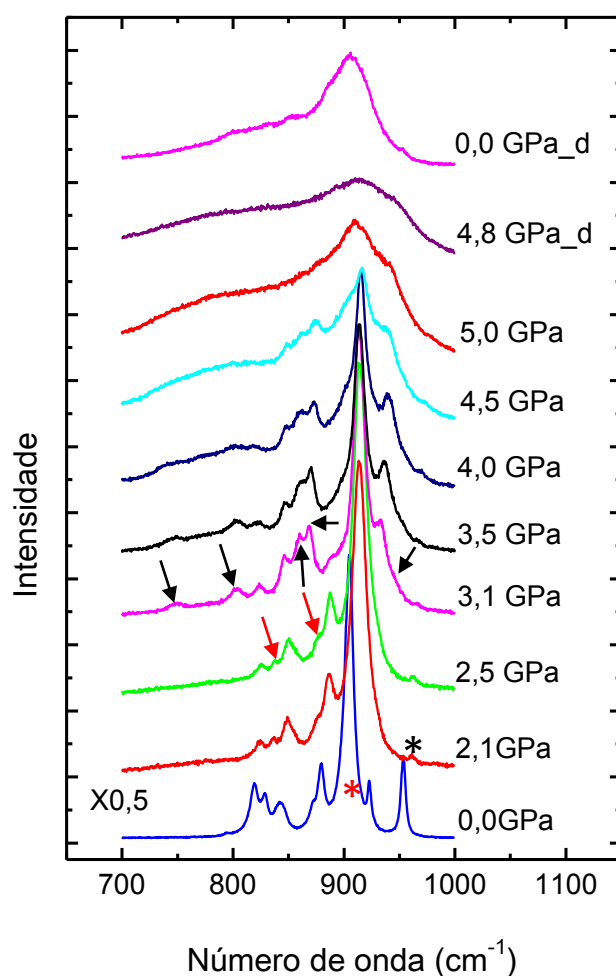
Na parte superior da Figura 21 é possível ver a evolução dos espectros durante a descompressão. É possível verificar que o espectro em 0,0 GPa depois da descompressão é idêntico àquele em 4,5 GPa o que indica que a possível amorfização é irreversível.

A Figura 24 mostra os espectros Raman do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  sob compressão até 5,0 GPa na região espectral entre 700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, encontramos oito modos vibracionais, como previsto por teoria de grupos.

Nesta figura é possível ver também que o espectro em 2,1 GPa exibe mudanças consideráveis em comparação ao espectro de 0,0 GPa. Dentre as principais, podemos citar a alteração significativa na intensidade do pico em 953  $\text{cm}^{-1}$ ; o alargamento do pico mais intenso em 905  $\text{cm}^{-1}$ . Contudo, o número de picos permanece o mesmo. Novamente, algumas mudanças ainda ocorrem no espectro a 3,1 GPa: o surgimento de cinco modos em 752, 803, 859, 869 e 946  $\text{cm}^{-1}$ . Há ainda, o desaparecimento dos modos em 837 e 877  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro permanece qualitativamente o mesmo até 4,0 GPa onde, novamente, passa a exibir bandas largas praticamente indistinguíveis em termos de picos, o que aponta para a amorfização do material. O alargamento das bandas correspondentes à modos internos ocorre devido a não unicidade dos ângulos e comprimentos das ligações [9], o que é característico de materiais amorfos. Além do mais, observe-se que as bandas largas aparecem em valores de comprimento de onda próximos àqueles onde encontrávamos modos vibracionais internos. Assim é possível crer que, mesmo com a amorfização, os tetraedros  $\text{MoO}_4$  ainda existam, embora bastante distorcidos [90]. O experimento de descompressão, como pode ser visto na figura, mostrou que o espectro a pressão ambiente, depois da descompressão, é semelhante ao espectro em 5,0 GPa, indicando novamente a irreversibilidade da possível amorfização.

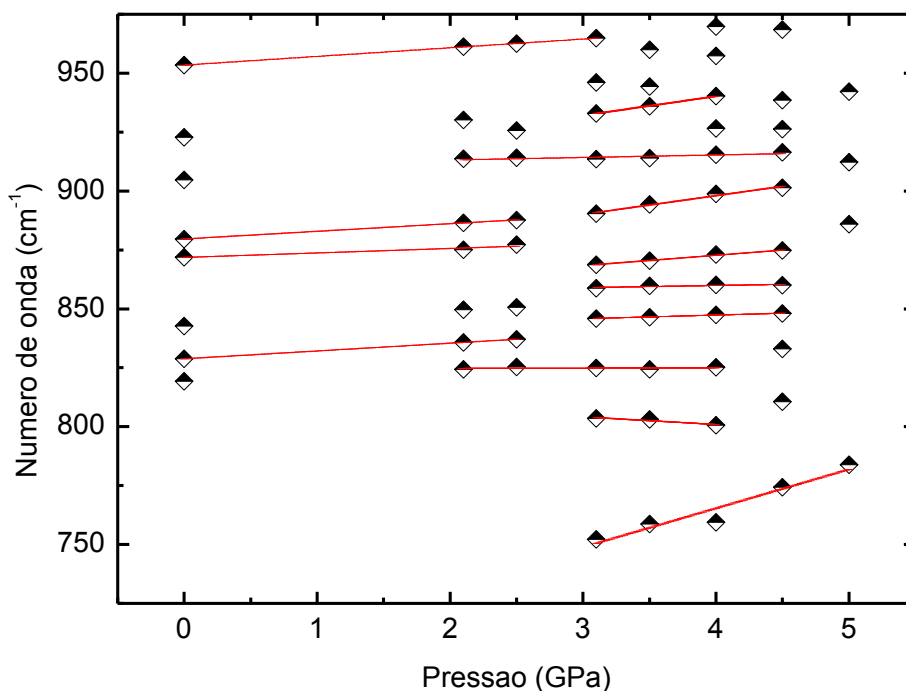
Figura 24 Evolução dos espectros Raman do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  com pressão até 5,0 GPa. Região espectral entre 700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



Na Figura 25 podemos acompanhar a evolução com a pressão do número de onda dos modos vibracionais do material na região de 700 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Percebe-se claramente que muitos modos apresentam descontinuidade na derivada  $d\omega/dP$  em 2,1 GPa. Essa descontinuidade é

bem evidente para os modos em 905 e 923  $\text{cm}^{-1}$ . Também em 3,1 GPa, a maioria dos modos tem uma descontinuidade na inclinação da curva  $d\omega/dP$ . É possível ver também que o modo que surge em 752  $\text{cm}^{-1}$  a 3,1 GPa, tem o maior deslocamento de frequência entre todos os modos nessa região, 16,52  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$

Figura 25 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  na região espectral de 700 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



Todas as mudanças percebidas no espectro para as três regiões espectrais consideradas, levam-nos a supor que o material sofre uma transição de fase que se inicia entre 0,0 e 2,1 GPa, e que não se conclui antes de 3,1 GPa. Além do mais, os mesmos dados nos permitem supor uma possível amorfização a partir de 4,0 GPa e que a amorfização foi irreversível. Das análises dos dados dos gráficos  $d\omega/dP$  é possível perceber que a estrutura de alta pressão é mais “mole” que a estrutura de pressão ambiente.

Transições de fase antes da amorfização são muito comuns, tendo sido reportadas em diversos materiais, tais como  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  e  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  [11],  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$  [9].

É importante lembrar que 4,0 GPa é o valor de pressão ao qual o material ficou submetido durante 12 horas, aproximadamente. O tempo durante o qual a amostra é deixada sob aquele valor de pressão parece ser um fator importante. No trimolibdato de térbio, ao alcançar 1,95 GPa e medir o espectro imediatamente, percebe-se que o material apresentava

ainda a fase  $\beta'$ . Após uma noite, sob esse mesmo valor de pressão, no entanto, verificou-se que o espectro era equivalente ao de outra fase [9]. Também importante frisar que este é o valor de pressão onde o nujol começa a perder sua hidrostaticidade. Além do mais, reversibilidade e mesmo a ocorrência da amorfização em sólidos sob altas pressões, depende consideravelmente das condições experimentais, especialmente da hidrostaticidade do fluido compressor [91,92,11]. Dessa forma, a possível amorfização do material pode ter sido induzida ou simplesmente antecipada por meio de estresse provocado pela não hidrostaticidade do fluido compressor e pelo tempo que o material foi submetido a essa tensão não hidrostática.

Como será visto na análise do segundo experimento, o material parece, ao invés de amorfizar, sofrer uma transição de fase. É possível pois, que a amorfização ocorrida aqui, seja resultado claro de uma transição de fase impedida, principalmente, devido às condições experimentais. Como pode ser visto da Tabela 9, os modos de estiramento, em geral, são mais rígidos que os modos de *bending*. Isso nos mostra que o principal meio de modificação da estrutura é por meio de deformações nas ligações Li-O-Mo. Tais modificações, aumentam a repulsão entre átomos não ligados, conduzindo a distorções nos tetraedros, ao mesmo tempo que o material busca se acomodar em uma nova estrutura. Dessa forma, essas alterações podem frustrar a transição de fase cristal-cristal, levando o material a amorfizar [90]. Esse mecanismo de amorfização também foi reportado ser o responsável pela amorfização do  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$  [9] e do  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$  [90].

A reversibilidade ou irreversibilidade de uma transformação cristal-amorfo também é difícil de prever. Mas uma hipótese para a reversibilidade é que a presença de unidades rígidas indeformáveis guiam o material de volta a estrutura original durante o relaxamento da pressão. Por exemplo, a estrutura  $\text{AlPO}_4$  é formada por tetraedros  $\text{AlO}_4$  e tetraedros  $\text{PO}_4$  e a estrutura  $\text{LiKSO}_4$ , de tetraedros  $\text{LiO}_4$  e  $\text{SO}_4$ . Durante a aplicação de pressão somente os tetraedros mais fracos,  $\text{AlO}_4$  e  $\text{LiO}_4$  sofrem alterações, enquanto os tetraedros  $\text{PO}_4$  e  $\text{SO}_4$  permanecem intactos. São esses tetraedros que conduzem a estrutura a sua forma original [93]. No entanto, a mesma referência deixa claro que a presença de estresse não hidrostático pode modificar esse cenário.

É importante ainda destacar a dificuldade em determinar a amorfização de um material experimentalmente. Alguns artigos fazendo uso de técnicas experimentais diferentes, reportaram resultados contraditórios quanto a amorfização ou não amorfização de algumas substâncias [93].

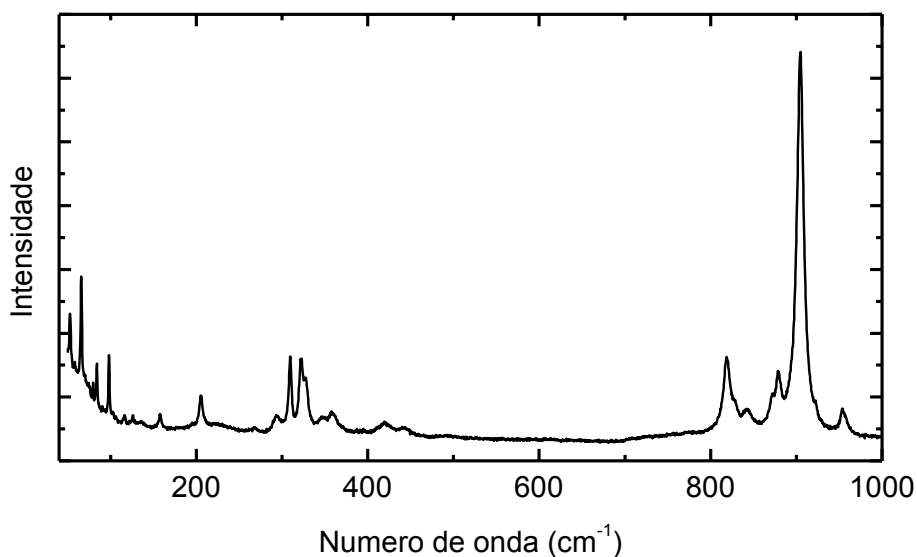
Com relação aos mecanismos da possível amorfização do material, três devem ser levados em conta: i) decomposição química; ii) deformação mecânica; iii) transformação cristalográfica. A irreversibilidade da transformação aqui observada é consistente com decomposição química, tendo em vista que altas barreiras de energia evitam que o processo reverso (a síntese dos óxidos) aconteça. Contudo, a irreversibilidade da transformação não é suficiente para garantir que houve decomposição química [11]. O processo de deformação mecânica gera uma deformação macroscópica não homogênea da amostra cristalina devido a componentes de cisalhamento não hidrostático, enquanto a ordem química de curto alcance, existente na célula unitária original do material, é preservada [11]. Dessa forma, transformações cristal  $\rightarrow$  amorfo irreversíveis não são consistentes com o cenário mecânico. A transformação cristalográfica conduz a uma desordem estrutural e posicional na estrutura do cristal, mas sem qualquer deslocamento atômico substancial ou difusão, e sem mudança na composição química inicial do material. Na transformação cristalográfica, componentes da tensão não hidrostática, podem acoplar ao parâmetro de ordem elástico. Esse acoplamento pode induzir o começo da amorfização no cristal, mesmo para uma quantidade pequena de não-hidrostaticidade [11], como é o nosso caso. Assim sendo, cremos que o mecanismo pelo qual o cristal possivelmente amorfizou seja uma transformação cristalográfica.

Com relação à estrutura da fase de alta pressão, podemos inferir que, devido ao menor número de modos Raman, principalmente na região de modos da rede, na zona entre 2,1 e 4,0 GPa, temos uma fase de simetria mais alta que aquela de pressão ambiente. Isso é bastante curioso, pois uma vez que o cristal está indo para uma fase amorfa, a tendência era ele, previamente, ir para uma fase de mais baixa simetria como acontece com os molibdatos de samário ( $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ ), de európio ( $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) e de gadolínio ( $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ). Conforme veremos na análise do segundo experimento, essa amorfização possivelmente não é intrínseca do material,

#### **4.5 Espectroscopia Raman do $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ em pressão ambiente – segundo experimento**

Neste segundo experimento, a pressão foi elevada até 7,0 GPa. O fluido compressor utilizado foi novamente o nujol. A Figura 26 exhibe o espectro de pressão ambiente, obtido nesse segundo experimento para a região espectral entre 50 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 26 Espectro Raman do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  em pressão ambiente. Região espectral entre 50 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .



O espectro exibe 37 modos vibracionais. Dentre eles, 19 pertencem à região de modos da rede, 10 pertencem à região de *bending* e 8 pertencem à região dos modos de estiramentos. Não visualizamos cinco dos modos previstos por teoria de grupos. Todos eles na região de modos da rede.

Entre 450 e 750  $\text{cm}^{-1}$  há um *gap* de energia como é de se esperar para materiais com coordenação tetraédrica. Este *gap* divide as regiões de modos de *bending* e estiramento. De um modo geral, à parte de algumas diferenças na intensidade, o espectro é semelhante àquele do experimento 1. Estas diferenças na intensidade relativa de vários modos, se deve, em parte, à impossibilidade de conseguir orientar o cristal no segundo experimento de maneira idêntica àquela conseguida no primeiro experimento, o que significa uma diferente geometria de espalhamento.

A ausência no espectro do segundo experimento dos modos denominados como modos extras observados no primeiro experimento, é um forte argumento à favor da hipótese de que eles não são modos Raman fundamentais do material em estudo.

A Tabela 9 apresenta os números de onda dos picos presentes no espectro de pressão ambiente, bem como o assinalamento dos modos referentes a cada um desses picos.



Tabela 9 Número de onda experimental em pressão atmosférica [ $\omega_{obs}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )] e seus assinalamentos, com ajuste linear do tipo  $\omega = \omega_0 + \alpha P$  [ $\omega_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ] e [ $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )] para as fases de pressão ambiente e de alta pressão do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

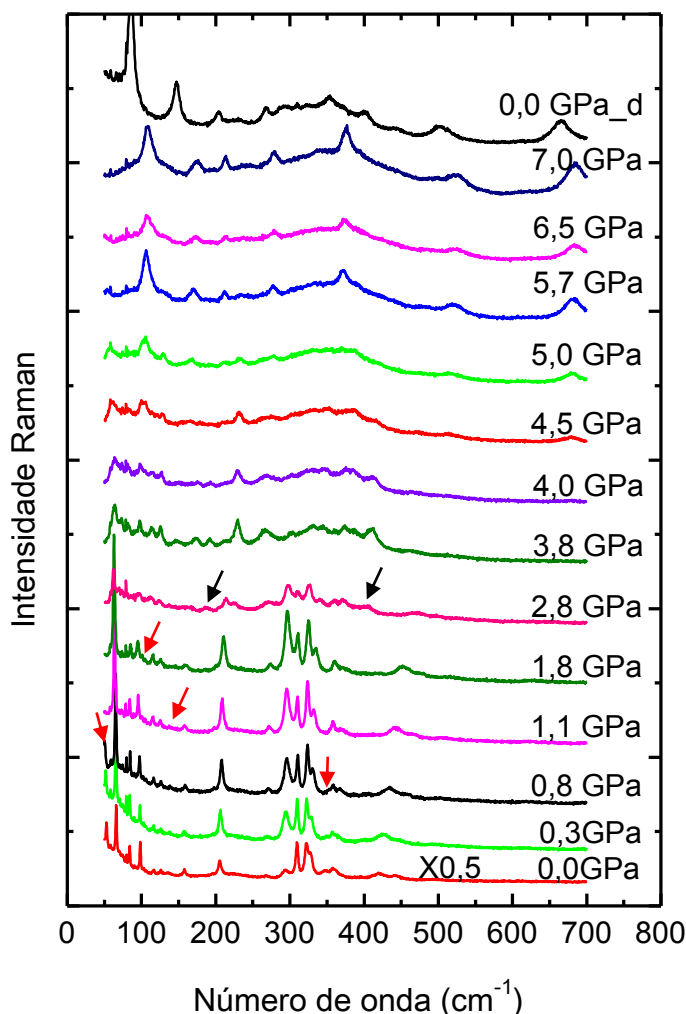
	0,0 – 3,8 GPa		3,8 – 5,0 GPa		>5,0 GPa		
	$\omega = \omega_0 + \alpha P$	$\omega = \omega_0 + \alpha P$	$\omega = \omega_0 + \alpha P$	$\omega = \omega_0 + \alpha P$			
$\omega_{obs}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	Atribuição
53							rede
59	58,7	-0,6	59,0	-0,3			rede
66	65,8	-1,4					rede
			71,1	-1,9	80,6	-4,4	
70	70,4	0,4					rede
75	74,3	-0,2					rede
80	79,4	-0,1	51,5	6,1	68,3	2,7	rede
84	83,8	0,7					rede
90	90,2	-0,3					rede
98	98,4	-1,9	85,8	3,5	100,0	1,0	rede
103	102,9	-1,3					rede
106	106,0	-0,7					rede
116	116,9	-1,4	109,4	1,3	116,8	-0,6	rede
126	126,1	-0,5	112,7	3,5	133,7	-0,3	rede
136							rede
158	157,7	0,9			148,2	3,8	rede
			187,1	1,4			
193							rede
205	205,5	2,9	216,3	-0,9	205,2	1,2	rede
225			219,6	2,5			rede
268							rede
294							rede
309	309,7	0,6	299,2	3,2	371,7	-8,5	<i>bending</i>
322	321,9	1,8					<i>bending</i>
328	327,3	4,7	331,7	3,9	430,1	-11,9	<i>bending</i>
347	348,9	1,1					<i>bending</i>

0,0 – 3,8 GPa			3,8 – 5,0 GPa		>5,0 GPa		
$\omega = \omega_0 + \alpha P$			$\omega = \omega_0 + \alpha P$		$\omega = \omega_0 + \alpha P$		
$\omega_{obs}$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	Atribuição
358	357,2	1,3					<i>bending</i>
362							<i>bending</i>
367	366,9	1,8					<i>bending</i>
			389,1	-0,7	351,2	6,1	
393	393,6	13,5	377,7	8,5	343,5	13,2	<i>bending</i>
420	420,4	18,0	418,6	11,6	407,8	12,5	<i>bending</i>
443	443,3	19,3	465,2	10,8	499,3	3,8	<i>bending</i>
			804,5	0,3			
819	818,6	2,3	814,0	1,8			estiramento
828	828,9	2,9	822,5	2,6			estiramento
842	842,0	3,0	841,8	1,2			estiramento
			850,4	3,1			
			858,9	2,9	828,6	6,5	
871	871,6	3,3					estiramento
879	879,4	3,6					estiramento
			892,1	1,5	885,5	2,9	
905	904,5	4,4	909,3	1,3	894,5	4,3	estiramento
923	921,8	3,0					estiramento
953	953,7	3,2					estiramento

#### 4.6 Espectroscopia Raman do Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> em função da pressão – segundo experimento

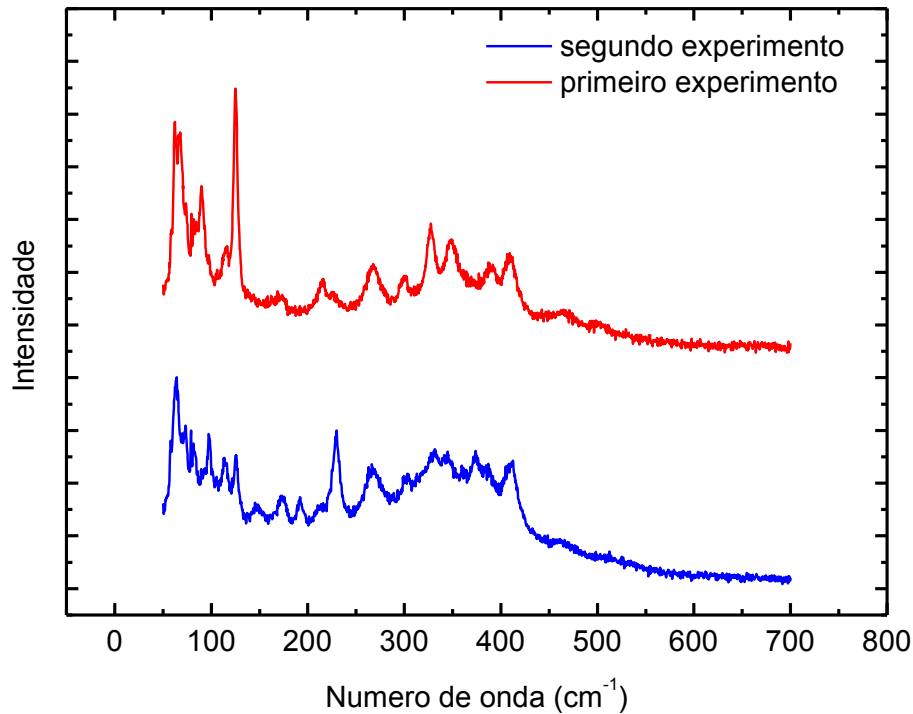
A Figura 27 mostra a evolução dos espectros Raman do Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> com a pressão de 0,0 a 7,0 GPa, na região espectral de 50 a 700 cm<sup>-1</sup>.

Figura 27 Evolução dos espectros Raman do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  com pressão até 7,0 GPa. Região espectral entre 50 e 700  $\text{cm}^{-1}$ .



É evidente nessa figura que há uma mudança (nesse caso bem menos significativa do que no primeiro experimento) no espectro a 2,8 GPa. Entre as principais mudanças, destacamos a variação na intensidade relativa de alguns picos. À parte a relação de intensidade, o espectro a 3,8 GPa parece bastante com o espectro a 3,1 GPa no primeiro experimento (Figura 28). Este fato suporta a possibilidade de que o material neste segundo experimento esteja apresentando, a mesma transição de fase que apresentou no primeiro experimento, tendo a transição, nesse caso, sido concluída por volta de 3,8 GPa. A partir daí, os picos do espectro começam a alargar e se sobrepor, e o material parece se dirigir a uma transição cristal-amorfo. No entanto, alguns picos ainda encontram-se bastante definidos no espectro a 5,7 GPa. Essa característica do espectro permanece até 7,0 GPa e se mantém após a descompressão.

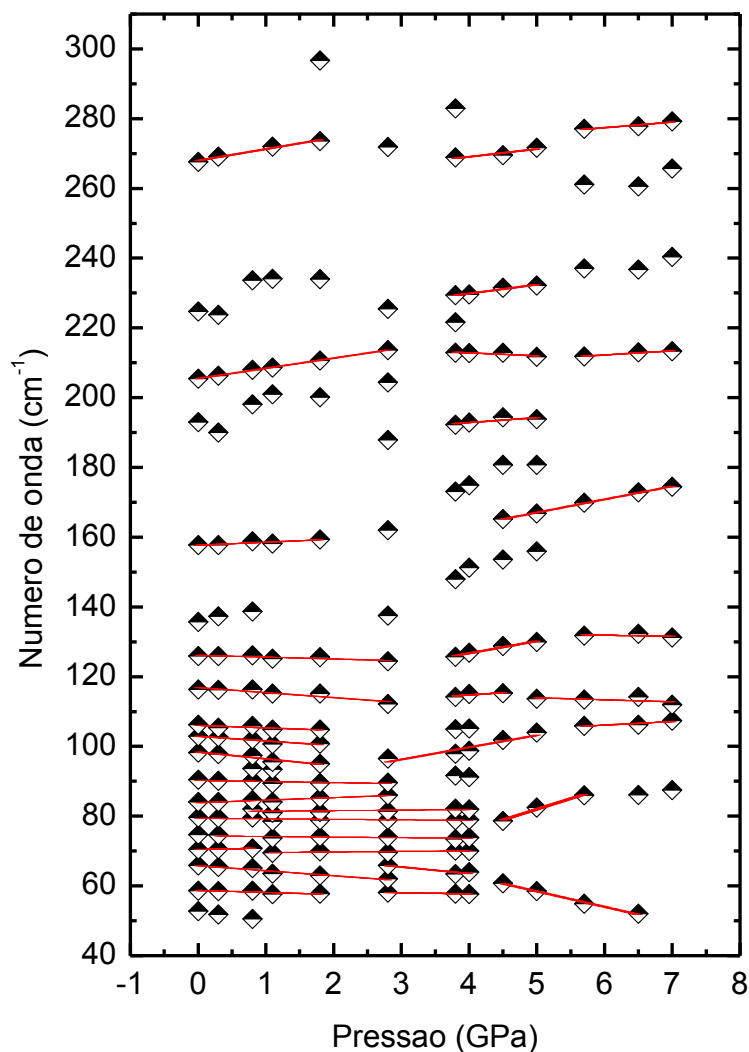
Figura 28 Comparação entre os espectros do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  do primeiro (3,1 GPa) e segundo experimento (3,8 GPa), na região de 50 a 700  $\text{cm}^{-1}$ .



Uma observação do gráfico  $d\omega/dP$  na Figura 29, torna evidente o fato de que muitos picos exibem uma descontinuidade na derivada em torno entre 2,8 e 3,8 GPa. Em 4,5 GPa, além da descontinuidade na derivada há o desaparecimento de muitos picos. Outro fato interessante a ser notado, e que foi impossível perceber para a maioria dos picos no primeiro experimento devido à ausência de dados entre 0 e 2,1 GPa, é a tendência de grande número de modos da rede em se deslocar para menores valores de frequência. Se observarmos, no entanto, aqueles modos (no primeiro experimento) para os quais conseguimos acompanhar a evolução com pressão, veremos que eles também apresentam a mesma tendência, o que parece ser uma resposta natural do material à pressão e não um efeito exclusivo das condições experimentais.

Modos *soft* como os que aparecem na região de pequenos números de onda, podem estar relacionados à instabilidades estruturais induzidas pela pressão e que podem ser a origem da transição de fase detectada [94].

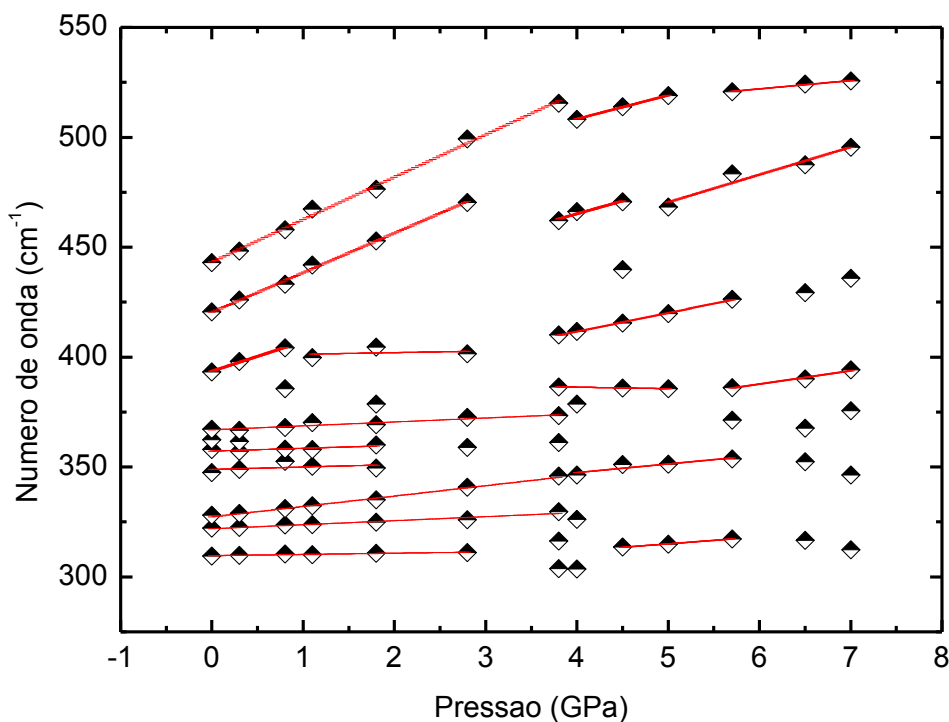
Figura 29 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  na região espectral de 50 a 300  $\text{cm}^{-1}$ .



A Figura 30 apresenta a evolução das frequências dos modos normais ativos no Raman do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  na região de 300 a 700  $\text{cm}^{-1}$  e com pressões entre 0,0 e 7,0 GPa. É possível observar mudanças semelhantes às que aconteceram na região entre 50 e 300  $\text{cm}^{-1}$ . Os dados para essa região também parecem indicar duas transições de fases. Novamente, uma entre 1,1 e 3,8 GPa e outra tendo início em torno de 5,0 GPa.

As Figuras 31 e 32, respectivamente, mostram a evolução dos espectros Raman e a evolução dos modos normais Raman do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  na região de 700 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  com pressão entre 0,0 e 7,0 GPa.

Figura 30 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  na região espectral de 300 a 700  $\text{cm}^{-1}$ .



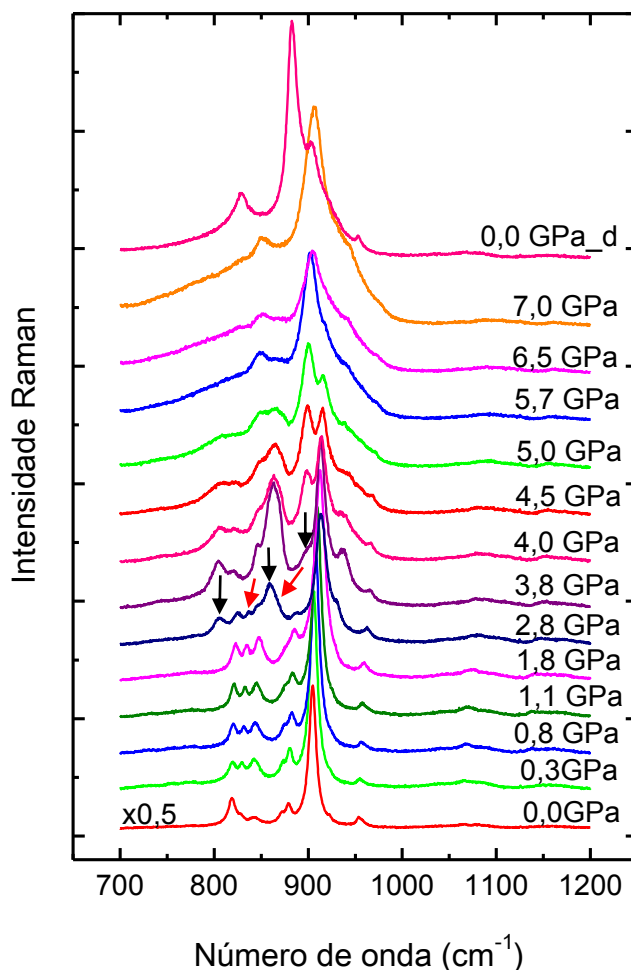
Assim como nas demais regiões espectrais, podemos observar mudanças nítidas no espectro já em 2,8 GPa. Em 3,8 GPa, novamente, algumas alterações acontecem no espectro. Destaque-se a mudança de intensidade relativa de vários picos. O espectro se modifica lentamente a partir daí e, já em 5,7 GPa, é bastante diferente.

Nesse experimento foi possível verificar por meio dos valores de  $d\omega/dP$  que as deformações nas ligações Li-O-Mo são o principal meio pelo qual a estrutura se modifica. Isso fica claro se observarmos na Tabela 10 tais valores para os dois modos de *bending* mais energéticos (18,0  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  para o modo em 420  $\text{cm}^{-1}$  e 19,3  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  para o modo em 443  $\text{cm}^{-1}$ ). Esse dado foi difícil de obter com o primeiro experimento, devido à distância em GPa entre a primeira e a segunda medida. No entanto, na análise do primeiro experimento, já havíamos suposto que as modificações da estrutura eram devidas, principalmente a essas deformações.

Dos gráficos  $d\omega/dP$  é possível perceber alterações bastante parecidas com aquelas das regiões anteriores. Descontinuidades entre 2,8 e 3,8 GPa e alteração no número de picos em 5,7 GPa. A mesma mudança no número de picos, nas regiões anteriores, é percebida em valores de pressão um pouco menores (4,5 – 5,0 GPa). As mudanças aqui, até 4,5 GPa, são muito parecidas

com aquelas que acontecem no primeiro experimento. Isso aponta para a possibilidade de os tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$  permanecerem como na fase inicial.

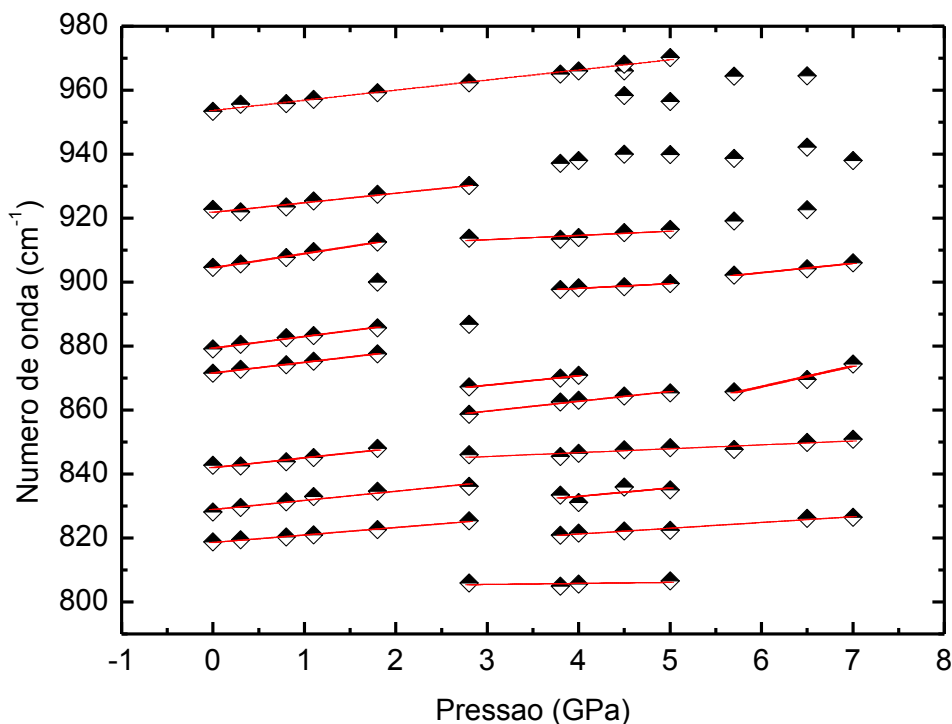
Figura 31 Evolução dos espectros Raman do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  com pressão até 7,0 GPa. Região espectral entre 700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



Observe-se que mesmo a primeira transição de fase (a mesma que acontece no primeiro experimento), acontece mais lentamente. Mudanças se iniciam já por volta de 1,0 GPa e apenas em 3,8 GPa podemos assegurar que elas foram concluídas. Como pode ser visto nos dados acima, após a primeira transição de fase, as novas alterações passam a ocorrer já por volta de 4,0 GPa. Não é possível afirmarmos categoricamente que os valores de pressão nos quais foram observadas as transições de fase seriam os mesmos se os ambientes fossem absolutamente hidrostáticos. Em outras palavras, é provável – como indica os diferentes comportamentos do material nos dois experimentos – que a quasihidrostaticidade do nujol influencia fortemente a

estabilidade do cristal. Deveremos, posteriormente, realizar medidas com outros fluidos compressores para confirmar esta suposição.

Figura 32 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  na região espectral de 700 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



Da comparação entre os dados do primeiro e do segundo experimentos, vemos que após a primeira transição, os espectros passam por uma região de pressão onde muitas semelhanças podem ser vistas. No entanto, o material possivelmente amorfiza no primeiro experimento, ao passo que sofre transição de fase no segundo. O motivo para a diferença nos resultados obtidos aqui e no experimento anterior, pode ser exclusivamente devido às condições experimentais, tendo em vista que estas foram bem mais regulares no segundo experimento. Como mencionado na análise do primeiro experimento, aquela amorfização pode não ser intrínseca do material, tendo em vista que, em geral, a transição de fase que antecede a amorfização se dá de uma fase mais simétrica para uma fase menos simétrica. Conforme pudemos observar na análise do segundo experimento, pela redução do número de modos através das transições de fase, o material tende para fases cada vez mais simétricas.

Assim, embora as dinâmicas dos experimentos tenham sido bastante diferentes, parece que a cinemática da primeira transição é a mesma nos dois casos, sendo que as irregularidades do primeiro experimento, possivelmente “ergueram” uma barreira de energia difícil de transpor,



levando o material a amorfizar quando buscava uma nova estrutura mais favorável. Este fato já é bem conhecido na literatura, e já foi diversas vezes reportado como sendo o responsável pela amorfização de alguns materiais. Em ambos os experimentos, quando relaxada a pressão, o material permanece com a estrutura (cristal ou amorfa) que adquiriu em altas pressões.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Como podemos ver, o estudo de espectros Raman é uma ferramenta valiosa no entendimento do comportamento de molibdatos submetidos a altas pressões.

Conforme foi possível verificar através da análise dos espectros do  $\text{MgMoO}_4$  e do comportamento destes sob pressão variando, o material sofre uma transição de fase entre 1,4 e 1,9 GPa. A mesma apresenta características de uma transição irreversível, fato verificado, sobretudo, pelas similaridades guardadas entre os espectros de alta pressão e aquele obtido após relaxado o estresse.

Duas possíveis fases de alta pressão foram sugeridas, mas a partir de comparações com resultados de outros tungstatos e molibdatos, foi possível concluir que a nova fase é muito mais provável ser de simetria  $P2/c$ .

Algumas diferenças nos valores de  $d\omega/dP$  do  $\text{MgMoO}_4$  comparados com outros molibdatos, a saber  $\text{PbMoO}_4$  e  $\text{SrMoO}_4$  (tais valores foram maiores para o nosso material), sugerem uma explicação para que a transição de fase tenha acontecido, nesse material, em uma pressão menor que para os outros dois.

Fica como perspectiva para continuidade do trabalho, a intenção de realizar medidas de difração de raios-X com temperatura e com pressão a fim de confirmar e entender melhor a transição observada.

Foi possível verificar também, para o molibdato de lítio ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ), através da análise dos espectros Raman do material em dois experimentos com condições experimentais bem distintas, que o material sofre uma transição de fase antes de 4,0 GPa nos dois experimentos, tendo amorfizado, em seguida, no caso do primeiro experimento e transitado para uma nova fase no caso do segundo experimento.

Em ambos os casos, a segunda transição (cristal  $\rightarrow$  amorfo para o primeiro experimento e cristal  $\rightarrow$  cristal para o segundo experimento) mostrou características de irreversibilidade. Para o primeiro experimento, também foi discutido o mecanismo da possível amorfização do material, levando-se em conta as irregularidades do experimento e as características do fluido

compressor usado. Considerou-se que a amorfização ocorreu, principalmente, devido às irregularidades do experimento. Este fato, no entanto, merece melhor atenção.

Assim sendo, fica como perspectiva a realização de medidas Raman com diferentes fluidos compressores com o intuito de compreendermos melhor a influência desse parâmetro nas transições observadas, além de difração de raios-X com pressão, a fim de confirmarmos as transições de fase aqui mencionadas e os valores de pressão nas quais elas acontecem.

## REFERÊNCIAS

1. MIKHAILIKI, V. B. et al. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 365219, 2008.
2. MIKHAILIKI, V. B. et al. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 7209, 2005.
3. MIKHAILIKI, V. B. et al. **Physica Status Solidi B**, v. 242, p. R17, 2005.
4. ARORA, A. K. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 013508, 2005.
5. SEBASTIAN, L. et al. **Materials Science and Engineering B**, v. 103, p. 289, 2003.
6. PARAGUASSU, W. et al. **Physical Review B**, v. 82, p. 174110, 2010.
7. PARAGUASSU, W. et al. **Vibrational Spectroscopy**, v. 44, p. 69, 2007.
8. JAYARAMAN, A.; WANG, S. Y.; SHARMA, S. K. **Solid States Communications**, v. 93, p. 885, 1995.
9. JAYARAMAN, A. et al. **Journal of Physics and Chemistry Solids**, v. 54, p. 827, 1993.
10. JAYARAMAN, A.; WANG, S. Y.; SHARMA, S. K. **Pramana Journal of Physics**, v. 40, p. 357, 1993.
11. DMITRIEV, V. et al. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, p. 307, 2003.
12. PONYATOVSKY, E. G. et al. **American Institute of Physics**, v. 3, p. 217, 1995.
13. ARORA, A. K. et al. **Solid States Communications**, v. 129, p. 9, 2004.
14. JAYARAMAN, A. et al. **Solid States Communications**, v. 101, p. 237, 1997.
15. GATES, S. D.; COLIN, J. A.; LIND, C. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 4214, 2006.
16. PARAGUASSU, W. et al. **Physical Review B**, v. 69, p. 094111, 2004.
17. LUCAZEAU, G. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 452, 2011.
18. MACHON, D. et al. **Physical Review B**, v. 70, p. 094117, 2004.
19. LUCAZEAU, G. et al. **Acta Physica Polonica**, v. 116, p. 25, 2009.
20. INAGAKI, M.; NISHIKAWA, Y.; SAKAI, M. **Journal of Material Chemistry**, v. 2, p. 323, 1992.
21. LI, L. et al. **PLoS ONE**, v. 7, p. e30327, 2012.
22. MIKHAILIK, V. B. et al. **Physics Research Section A**, v. 562, p. 513, 2006.
23. MACZKA, M. et al. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 1335, 2012.
24. SLEIGHT, A. W.; CHAMBERLAND, B. L. **Inorganic Chemistry**, v. 7, p. 1672, 1968.
25. EVDOKIMOV, A. A.; TRUNOV, V. K.; SOKOLOVSKII, B. M. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 389, 1980.

26. SOKOLOVSKII, B. M.; EVDOKIMOV, A. A.; TRUNOV, V. K. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 22, p. 816, 1977.
27. JAYARAMAN, A. et al. **Pranama Journal of Physics**, v. 47, p. 151, 1996.
28. SHIEH, S. R. et al. **Journal of Physics and Chemistry Solids**, v. 58, p. 1069, 1997.
29. JAYARAMAN, A. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 27, p. 485, 1996.
30. WASKOWSKA, A. et al. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, p. 055406, 2010.
31. MACZKA, M. et al. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 6285, 2005.
32. PARAGUASSU, W. et al. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 5151, 2004.
33. MACZKA, M. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, p. 56, 2005.
34. MACZKA, M. et al. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 2812, 2011.
35. SARAIVA, G. D. et al. **Physical Review B**, v. 67, p. 224108, 2003.
36. BRIXNER, L. H. **Materials Research Bulletin**, v. 7, p. 879, 1972.
37. GANGULY, B. N. et al. **Physical Review B**, v. 12, p. 3783, 1975.
38. SHMYT'KO, I. M. et al. **JETP Letters**, v. 82, p. 409, 2005.
39. SLEIGHT, A. W.; BRIXNER, L. H. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 7, p. 172, 1973.
40. VARGA, T. et al. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 4271, 2005.
41. MARINKOVIC, B. A. et al. **Solid State Sciences**, v. 7, p. 1377, 2005.
42. PAL'NICHENKO, A. V. et al. **JETP Letters**, v. 68, p. 657, 1998.
43. WASKOWSKA, A. et al. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 2218, 2005.
44. MANJON, D. E. A. F. J. **Progress in Materials Science**, v. 53, p. 711, 2008.
45. SMITH, S. W.; IBERS, J. A. **Acta Crystallographica**, v. 19, p. 269, 1965.
46. ABRAHAMS, S. **The Journal of Chemical Physics**, v. 46, p. 2052, 1967.
47. BAKAKIN, V. V.; KLEVTSOVA, R. F.; GAPONENKO, L. A. **Soviet Physics Crystallography**, v. 27, p. 38, 1982.
48. KIM, E. S.; JEON, C. J. 16th International Conference on Composite Structures. Porto: [s.n.]. 2011.
49. BATISTA, J. C. **Estudos das Propriedades Vibracionais e Estruturais do MgMoO<sub>4</sub> e do K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> em função da temperatura por**. Programa de Pós-Graduação em Física - UFPI. [s.l.]. 2011.
50. MILLER, P. J. **Spectrochimica Acta A**, v. 27, p. 957, 1971.

51. SPASSKII, D. A. et al. **Optical Spectroscopy**, v. 106, p. 556, 2009.
52. KOOLS, F. X. N. M.; KOSTER, A. S.; RIECK, G. D. **Acta Crystallographica B**, v. 26, p. 1974, 1970.
53. TUINSTRA, F.; BERG, A. J. V. D. **Phase Transitions**, v. 3, p. 275, 1983.
54. JORIO, A.; SAINT-GRÉGOIRE, P.; PIMENRA, M. A. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, p. 1, 2000.
55. ZACHARIASEN, W. H. **Soviet Physics - Crystallography**, v. 16, p. 1021, 1971.
56. ZACHARIASEN, W. H.; PLETTINGER, H. A. **Acta Crystallographica**, v. 14, p. 229, 1961.
57. KOLITSCH, U. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 216, p. 449, 2001.
58. ZEMANN, J. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 175, p. 299, 1986.
59. LIEBERTZ, J.; ROOYAMS, C. J. M. **Solid State Communications**, v. 5, p. 405, 1967.
60. TAKAYAMA MUROMACHI, E.; NAVROTSKY, A.; YAMAOKA, S. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 65, p. 241, 1986.
61. SMEKAL, A. **Naturwiss**, v. 11, p. 873, 1923.
62. RAMAN, C. V. **Indian Journal of Physics**, v. 2, p. 387, 1928.
63. ROUSSEAU, D. L.; BAUMANA, R. P.; PORTO, S. P. S. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p. 253, 1981.
64. GONÇALVES, R. O. **Espalhamento Raman em cristais de L-alanina deuterados sob pressão**. Universidade Federal do Ceará - UFC. Fortaleza. 2008.
65. CHRISTY, A. G. **Acta Crystallographica B**, v. 51, p. 753, 1995.
66. ORGANOVA, A. R.; PRICE, G. D.; P., B. J. **Acta Crystallographica A**, v. 57, p. 548, 2001.
67. SWAINSON, I. P. et al. **Physical Review B**, v. 66, p. 174109, 2002.
68. ALAN, D. R.; NELMES, R. J. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 8, p. 2337, 1996.
69. BADRO, J. et al. **Physical Review B**, v. 56, p. 5897, 1997.
70. PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S.; BARNETT, J. D. **Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 5377, 1973.
71. MACZKA, M. et al. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, p. 345403, 2012.
72. JAYARAMAN, A.; BATLOGG, B.; VANUITERT, L. G. **Physical Review B**, v. 28, p. 4774, 1983.
73. VILAPLANA, R. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 112, p. 103510, 2012.
74. ERRANDONEA, D. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 123510, 2013.
75. CHEN, M. et al. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 3357, 2011.

76. MACZKA, M. et al. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 3319, 2004.
77. MACZKA, M. et al. **Optical Materials**, v. 31, p. 167, 2008.
78. SARAIVA, G. D. et al. **Physical Review B**, v. 67, p. 224108, 2003.
79. MAIONE, A.; DEVILLERS, M. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 2339, 2004.
80. ZOU, J. Y.; SCHRADER, G. L. **Thin Solid Films**, v. 324, p. 53, 1998.
81. EHRENBERG, H. et al. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 150, p. 371, 1995.
82. ERRANDONEA, D.; MANJÓN, F. J. **Progress in Material Science**, v. 53, p. 711, 2008.
83. FUERTES, J. R. et al. **Physical Review**, v. 83, p. 214112, 2011.
84. YOUNG, A. P.; SCHWARTZ, C. M. **Science**, v. 141, p. 348, 1963.
85. HEZEL, A.; ROSS, S. D. **Spectrochimica Acta A**, v. 25, p. 1654, 1969.
86. SILVA, E. N. et al. **Optical Materials**, v. 29, p. 224, 2006.
87. BARINOVA, A. V. et al. **Doklady Chemistry**, v. 376, p. 343, 2001.
88. SAKUNTALA, T. et al. **Europhysics Letters**, v. 44, p. 728, 1998.
89. SAKUNTALA, T. et al. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 12, p. 44217, 2000.
90. KARMAKAR, S. et al. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 4087, 2004.
91. BRAZHKIN, V. V. et al. **Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, v. 71, p. 293, 2000.
92. HAINES, J. et al. **Physics Review Letters**, v. 87, p. 155503/1, 2001.
93. SHARMA, S. M.; SIKKA, S. K. **Progress in Material Science**, v. 40, p. 1, 1996.
94. BANDIELLO, E. et al. **Physical Review B**, v. 85, p. 024108, 2012.
95. ARORA, A. K.; SAKUNTALA, T. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 4, p. 8697, 1992.

## APÊNDICE A – Transições de Fase

A maioria dos cristais pode exibir mais de uma fase cristalina. Como regra, tais fases aparecem estáveis em certos intervalos de temperatura e pressão. Ao modificarmos alguma dessas variáveis termodinâmicas, modificamos a energia do sistema. Por exemplo, aplicar pressão sobre um cristal promove uma redução nas distâncias inter-atômicas e a consequente redução do volume da amostra. Esta redução de volume implica em um trabalho realizado sobre a amostra, o que leva a um aumento de energia do sistema. Qualquer sistema físico busca uma configuração de menor energia. Os sistemas cristalinos fazem isso tentando preservar a simetria do cristal. Acontece que, ao se atingirem altos valores de pressão, nem sempre é possível minimizar a energia, preservando a simetria. Ocorre, então, uma transição de fase estrutural da amostra [64].

Como entendemos até agora, as transições são a busca incessante do sistema pela configuração menos energética, quando algum parâmetro externo que o afeta está variando. Dessa forma existem diversos tipos de transições que dependem, sobretudo, do tipo de sistemas que estamos trabalhando. A Tabela 10 dá uma lista dos possíveis tipos de transições e exemplos de sistemas nos quais cada uma delas pode ocorrer.

*Tabela 10 Possíveis transições de fases e exemplos dos sistemas onde elas ocorrem.*

<b>Transição</b>	<b>Sistema</b>
Líquido-vapor	H <sub>2</sub> O
Sólido-líquido	H <sub>2</sub> O
Sólido-gás	CO <sub>2</sub>
Líquido-líquido	Água-fenol
Sólido-sólido	Grafita-diamante
Ferromagnetismo	Fe, Ni, Co
Ferrimagnetismo	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Anti-ferromagnetismo	CoO, NiO
Ordem-desordem	Liga ZnCu
Ferroeletricidade	BaTiO <sub>3</sub>
Supercondutividade	Hg, Nb <sub>3</sub> Sn
Superfluidez	He <sub>4</sub>



Mesofases	Cristais líquidos
Polimerização	Enxofre, polímeros
Sol-gel	Gelatina, borracha

É impossível que se processe continuamente a transição de fase entre duas fases de simetrias diferentes. Isso significa que não há um estado de coexistência entre as duas fases cristalinas. Será sempre possível especificar em que fase o sistema se encontra.

Este tipo de transição, geralmente se dá por saltos que produzem uma reestruturação súbita da rede cristalina acompanhada de uma mudança no estado de agregação do corpo. Há, contudo, um outro tipo de transição entre simetrias diferentes onde algumas propriedades do sistema variam continuamente (embora a simetria varie descontinuamente). São as chamadas transições de fase de segunda ordem. Para exemplificar, recorreremos inicialmente a um exemplo imaginário.

Imagine-se um corpo que, a baixas temperaturas, cristalize no sistema tetragonal, isto é, tenha uma célula cristalina em forma de paralelepípedo retangular de base quadrada, com a altura  $c$  diferente da aresta da base  $a$ . Suponhamos que  $c$  seja ligeiramente maior do que  $a$ , e que os coeficientes de dilatação sejam tais, a baixas temperaturas, que as arestas da base se dilatam mais do que a aresta  $c$ . A uma determinada temperatura,  $a$  se tornará igual a  $c$ . Suponhamos que, a partir dessa temperatura, os coeficientes de dilatação passem a ser iguais. Então, àquela temperatura, a simetria cristalina passa a ser cúbica. Como a modificação das posições dos átomos é contínua, muitas das propriedades do corpo variarão continuamente: volume, energia interna, entropia, etc. Por isso, em particular, uma transição desse tipo não é acompanhada de liberação de calor.

Por outro lado, há uma variação descontínua das derivadas das grandezas termodinâmicas como função da temperatura. É fácil ver, no exemplo anterior, que pela própria construção do exemplo, o coeficiente de dilatação térmica será muito diferente de uma fase para a outra. Isso também acontece com os calores específicos.

Para que seja possível passar de uma simetria a outra por mudanças contínuas das posições dos átomos, é necessário que uma das fases possua uma simetria mais elevada que a outra, isto é, contenha todos os elementos de simetria da outra fase e mais alguns. Assim, é

impossível uma transição de segunda ordem entre um sistema hexagonal e um cúbico, ou entre um cristal qualquer e um líquido.

Para caracterizar quantitativamente as simetrias (ou a ordem), introduz-se, seguindo Landau, o parâmetro de ordem  $\eta$ , definindo-o de maneira que seja zero na fase mais simétrica, e diferente de zero na fase menos simétrica. A fase menos simétrica será chamada, por brevidade, de fase assimétrica.

Exemplo: o cristal de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ). A temperaturas superiores a  $120^\circ\text{C}$  o cristal é cúbico. Quando se abaixa a temperatura os átomos de Ti e O deslocam-se ao longo de uma das arestas do cubo, e a célula cristalina se transforma em um paralelepípedo, isto é, a simetria vira tetragonal. Neste caso o parâmetro de ordem pode ser o tamanho do deslocamento. Na fase cúbica, mais simétrica,  $\eta = 0$ . Na fase tetragonal,  $\eta \neq 0$ .

As transições de fase de segunda ordem não ocorrem apenas nos cristais. Transformações entre fases que se distinguem por simetrias de outro tipo podem também ser de segunda ordem: assim, o ferromagnetismo; a passagem de um metal ao estado supercondutor; a passagem do hélio ao estado superfluido.

Examinemos o comportamento dos potenciais termodinâmicos nas transições de fase de primeira e segunda ordem, em particular o da energia livre de Gibbs. Em transições de primeira ordem, o ponto de transição não é uma singularidade dos potenciais termodinâmicos. Sejam  $G_1(P, T)$  e  $G_2(P, T)$  os potenciais termodinâmicos das fases 1 e 2. Prolongando o potencial 1 além da temperatura de transição (com a mesma pressão), há ainda uma situação de equilíbrio (por exemplo, superfusão) que é um mínimo local, mas não global. Logo, os dois potenciais são contínuos na transição (e, portanto, iguais na temperatura de transição). A situação é diferente nas transições de segunda ordem. Prolongando-se o potencial termodinâmico para o outro lado do ponto de transição, ele não corresponde a nenhum estado de equilíbrio. Não há um fenômeno análogo à superfusão nesse tipo de transições. Deve-se, portanto, esperar que o ponto de transição de segunda ordem seja uma singularidade para o potencial termodinâmico.

### A.1. Teoria de Landau

Consideremos  $\eta$  como sendo um parâmetro de ordem do sistema. Podemos escrever o potencial termodinâmico como uma função de  $P$ ,  $T$  e  $\eta$ . Contudo, a última variável desempenha um papel diferente, pois, dados  $P$  e  $T$  de uma maneira arbitrária,  $\eta$  é determinada pelo fato de que deve ter o valor que minimiza o potencial para aqueles valores de  $P$  e  $T$ . Próximo à transição  $\eta$  assume valores pequenos. Por esse motivo, podemos expandir o potencial em uma série de potências de  $\eta$ .

$$G(T, P, \eta) = G_0 + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + \dots \quad \text{A.001}$$

Sendo os coeficientes  $A = A(T, P)$ ,  $B = B(T, P)$ ,  $C = C(T, P)$  e  $D = D(T, P)$ .

Teorema 1: se os estados com  $\eta = 0$  e  $\eta \neq 0$  se distinguem pela simetria, então  $A = 0$ .

Teorema 2: no ponto de transição,  $B(P, T) = B_c(P, T) = 0$ .

Teorema 3:

$$C_c(P, T) = 0$$

$$D_c(P, T) > 0$$

Veja que, no ponto de transição

$$G = G_0 + C_c\eta^3 + D_c\eta^4 \quad \text{A.002}$$

Para que haja mínimo para  $\eta = 0$  é preciso que

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 3C_c\eta^2 + 4D_c\eta^3 \quad \text{A.003}$$

mude de sinal ao passar por  $\eta = 0$ . Para isso,  $C_c = 0$ . É óbvio que o mínimo implica  $D_c > 0$ . Por continuidade,  $D$  é positivo também nas vizinhanças do ponto de transição.

Há duas situações possíveis:

1)  $C(P,T) = 0$ . ( $C$  é identicamente nulo). A condição que determina o ponto de transição é, então

$$B(T, P) = 0 \quad \text{A.004}$$

e se tem uma linha de pontos de transição no plano  $P,T$ .

2)  $C$  não é identicamente nulo. Há então duas equações

$$C(T, P) = 0 \quad \text{A.005}$$

e

$$B(T, P) = 0 \quad \text{A.006}$$

Os pontos de transição são isolados.

Usaremos o nome de transições de segunda ordem apenas para o caso 1). Logo, estaremos sempre supondo  $C = 0$ . A forma geral para  $G$  é, então,

$$G(T, P, \eta) = G_0(T, P) + B(T, P)\eta^2 + D(T, P)\eta^4 + \dots \quad \text{A.007}$$

sendo  $D > 0$  e

$B > 0$  na fase simétrica

$B < 0$  na fase assimétrica

$B(T,P) = 0$  determina os pontos de transição

Vamos examinar  $G$  do ponto de vista da temperatura. Para isso, fixamos a pressão. Nas vizinhanças do ponto de transição  $T_c$ , temos

$$B(T) = a(T - T_c) \quad \text{A.008}$$

Para  $D$ , usaremos

$$D(T) = D(T_c) \quad \text{A.009}$$

Para determinar  $\eta$  em função da temperatura, põe-se

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 2\eta(B + 2D\eta^2) = 0 \quad \text{A.010}$$

que dá

$$\eta = 0 \quad \text{A.011}$$

ou

$$\eta^2 = \frac{-B}{2D} \quad \text{A.012}$$

Note-se que

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = 2B + 12D\eta^2 \quad \text{A.013}$$

Para  $\eta^2 = -B/2D$ , temos

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = -4B \quad \text{A.014}$$

Para que a segunda derivada forneça um mínimo, é necessário que  $\partial^2 G / \partial \eta^2$  seja positivo. Portanto,  $B < 0$ . Isto é,  $\eta^2 = -B/2D$  é um estado de equilíbrio na fase em que  $B < 0$  (não simétrica).

Inversamente, para  $\eta = 0$ ,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = 2B \quad \text{A.015}$$

mostrando que  $\eta = 0$  é um estado de equilíbrio para a fase na qual  $B > 0$  (simétrica).

Para calcular a entropia usamos

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\eta} - \left(\frac{\partial G}{\partial \eta}\right)_{P,T} \frac{\partial \eta}{\partial T} \quad \text{A.016}$$

e, pela condição de mínimo,  $\partial G / \partial \eta$ , logo,

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\eta} \quad \text{A.017}$$

o que dá

$$S = -\frac{\partial G_0}{\partial T} - \eta^2 \frac{\partial B}{\partial T} + O(\eta^4)$$

$$S = S_0 - \eta^2 \frac{\partial B}{\partial T} \quad \text{A.018}$$

Esta expressão é válida nas vizinhanças do ponto de transição. Na fase simétrica,  $\eta = 0$  e então  $S = S_0$ . Na fase não-simétrica,  $\eta^2 = -B/2D$ . Logo,

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2D}(T - T_c) \quad \text{A.019}$$

Resumindo,

$$S = \begin{cases} S_0 & \text{para } T > T_c \\ S_0 & \text{para } T = T_c \\ S_0 + \frac{a^2}{2D}(T - T_c) & \text{para } T < T_c \end{cases} \quad \text{A.020}$$

logo, a entropia é contínua na transição.

Da expressão A.020 se pode determinar facilmente o calor específico a pressão constante

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad \text{A.021}$$

obtendo

$$C_P = \begin{cases} C_{P0} & \text{para } T > T_c \\ C_{P0} + \frac{a^2 T_c}{2D} & \text{para } T = T_c \\ S_0 + \frac{a^2 T}{2D} & \text{para } T < T_c \end{cases} \quad \text{A.022}$$

sendo  $C_{P0} = T \left( \frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_P$ .

O calor específico é então descontínuo na transição. Uma informação importante é que, como  $D > 0$ , no ponto de transição se tem  $C_{P0} > C_{P0}$ , isto é, o calor específico aumenta na passagem da fase simétrica para a não-simétrica.

## A.2. Transições isossimétricas

Dentre as transições em cristais, é interessante notar aquelas nas quais a simetria do sistema é preservada. Tais tipos de transições são denominadas isossimétricas. A fenomenologia de transições deste tipo foram estudadas por A.G. Christy [65] e foram reportadas em cálculos teóricos do  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  [66] e experimentalmente no  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  [67], no  $\text{KTiOPO}_4$  [68] e no  $\text{SiO}_2$  [69].

Na mesma base teórica do estudo feito acima, faremos um estudo fenomenológico das transições de fase isossimétricas. Todo o escopo dessa seção será baseado na referência [65].

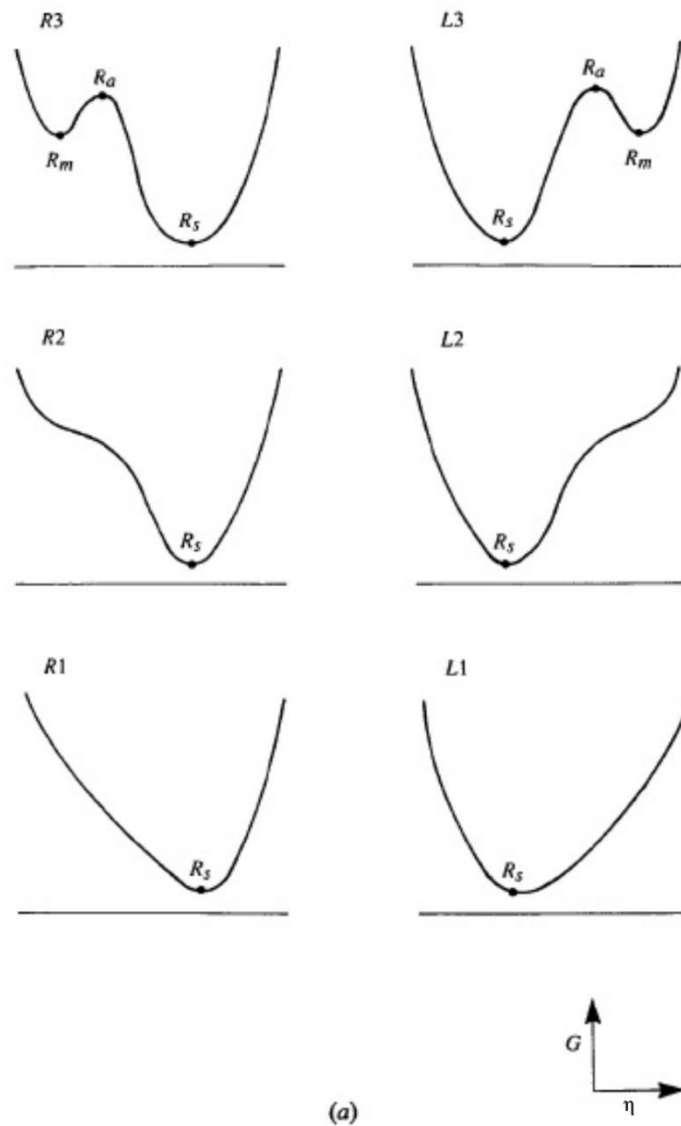
Partimos da equação A.001 a qual representa um potencial químico expandido em uma série de Taylor do parâmetro de ordem  $\eta$ . Para encontrarmos fases do sistema que sejam estáveis ou metaestáveis, necessitamos encontrar os valores de  $\eta$  para os quais o potencial  $G$  é mínimo.

A Figura 31, mostra as possíveis formas para o potencial  $G$  em função de  $\eta$ . É possível distinguir seis regimes de potencial distintos. Aqueles nomeados com R referem-se aos potenciais que têm o mínimo para valores altos de  $\eta$ , ao passo que aqueles nomeados com L, indicam os potenciais que têm o mínimo para valores pequenos de  $\eta$ . O índice 1 refere-se aos regimes com um único mínimo. O índice 3 refere-se aos regimes com dois mínimos (um absoluto e outro local) e um máximo separando os dois. O índice 2 refere-se ao regime com um mínimo bem definido com uma região ao seu lado onde há uma instabilidade espinodal com respeito a flutuações em  $\eta$ .

O parâmetro  $G_0$  na expressão A.001 é uma constante que não altera a forma do potencial. Portanto, vamos abrir mão desse fator na análise que se segue. Observe que alterar o parâmetro  $A$ , modifica a forma do gráfico. Aumentando-se o valor de  $A$  podemos progredir através dos regimes R2-R3-L3-L2 ou R1-L1. Da mesma forma, alterar o parâmetro  $B$ , também modifica a forma da curva. Fazendo isso no sentido crescente de  $B$ , podemos progredir através dos regimes R2-R1 ou R2-R3-L3-L2-L1.

A Figura 32, exhibe as derivadas de todos os possíveis regimes do potencial  $G$ . A nomenclatura utilizada é a mesma da figura anterior.

Figura 31 Possíveis formas da função potencial expandido até quarta ordem em função do parâmetro de ordem. Extraída da referência [65].



Obviamente, a derivada do potencial  $G$  é uma curva cúbica do tipo

$$\frac{dG(\eta)}{d\eta} = A + 2B\eta + 3C\eta^2 + 4D\eta^3 \quad \text{A.023}$$

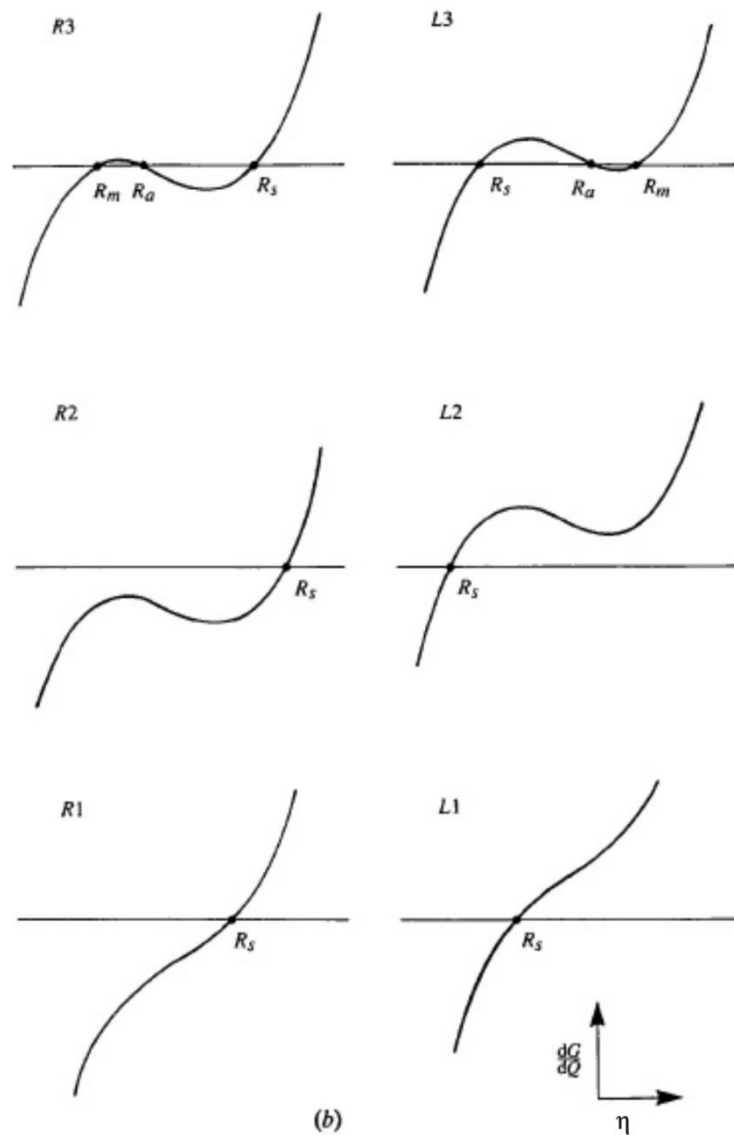
Observe que nos regimes R3, L3, R2 e L2, a curva da derivada tem máximo e mínimo distintos. Para que a cúbica acima, tenha máximo e mínimo distintos, é necessário que

$$\frac{d^2G(\eta)}{d\eta^2} = 2B + 6C\eta + 12D\eta^2 = 0 \quad \text{A.024}$$

tenha duas raízes reais.



Figura 32 Possíveis formas da função derivada do potencial expandido até quarta ordem em função do parâmetro de ordem. Extraída da referência [65].



Resolvendo a equação, vemos que a condição é satisfeita desde que

$$B < \frac{3C^2}{8D} \quad \text{A.025}$$

Este é o valor de B que delimita a transição do regime  $R2 \rightarrow R1$  e  $L2 \rightarrow L1$ .

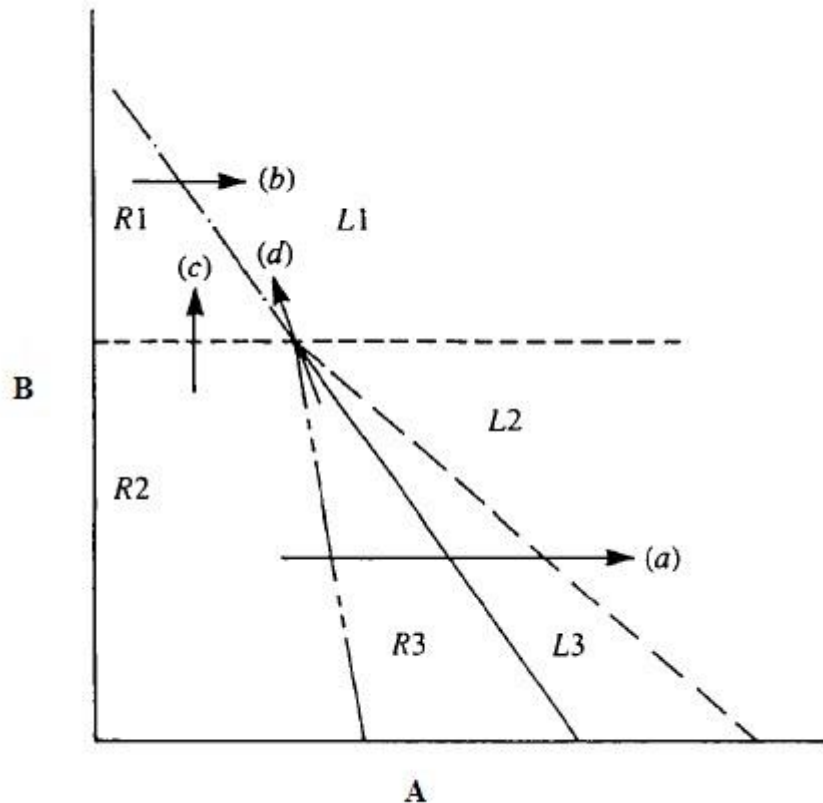
Além do mais, quando as raízes de  $dG/d\eta$  forem todas iguais, as curvas R1, R2, R3, L1, L2 e L3 também serão. Isso é possível desde que

$$B = \frac{3C^2}{8D} \quad e \quad A = \frac{C^3}{64D^3} \quad \text{A.026}$$

Dessa forma, o ponto (A,B) acima define um ponto crítico - desde que C e D sejam constantes.

A Figura 33 mostra um diagrama de fases generalizado para os regimes em questão.

Figura 33 Diagrama de fases generalizado para as configurações R1, R2, R3, L1, L2 e L3 do potencial termodinâmico. Extraída da referência [65].



Uma transição acontece quando a raiz central de  $dG/d\eta$  atravessa o ponto de inflexão da curva da cúbica, que, por diferenciação, encontramos como sendo em

$$\eta = -\frac{C}{4D} \quad \text{A.027}$$

- A progressão R2-R3-L3-L2 (representada pelo caminho (a) na figura) corresponde a uma transição de primeira ordem;
- A progressão R2-R1 ou L2-L1 não corresponde a uma transição de fase;
- A progressão R1-L1 corresponde a uma transição difusa;

Note que uma transição de segunda ordem não pode ocorrer sem unir os contornos R1/R2/R3/L3/L2/L1 em uma única linha. Isto requer que  $C = 0$  (condição para transição de

segunda ordem na Teoria de Landau). Visto que não há mudança de simetria no modelo, não há nada que force esta condição. Assim sendo, transições verdadeiramente contínuas não serão observadas, embora os caminhos no diagrama (A, B) que vão através do ponto crítico resultem em uma transição aparentemente contínua.

Assim sendo, o modelo aqui apresentado concluiu que há a possibilidade de que ocorra mudanças de fase sem mudanças na simetria do sistema. Além do mais, é provável que tais transições de fase sejam de primeira ordem.

## APÊNDICE B – Publicação

Vibrational Spectroscopy 68 (2013) 34–39



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Vibrational Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/vibspec](http://www.elsevier.com/locate/vibspec)High-pressure Raman scattering of  $\text{MgMoO}_4$ M.N. Coelho<sup>a,\*</sup>, P.T.C. Freire<sup>a,\*</sup>, M. Maczka<sup>b</sup>, C. Luz-Lima<sup>c</sup>, G.D. Saraiva<sup>d</sup>, W. Paraguassu<sup>e</sup>, A.G. Souza Filho<sup>a</sup>, P.S. Pizani<sup>f</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O. Box 6030, Fortaleza, CE 60455-900, Brazil<sup>b</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI 64049-550, Brazil<sup>d</sup> Faculdade de Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, Quixadá, CE 63900-000, Brazil<sup>e</sup> Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, P.O. Box 479, Belém, PA 66075-110, Brazil<sup>f</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP 13565-905, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 25 April 2013

Received in revised form 18 May 2013

Accepted 22 May 2013

Available online 30 May 2013

## Keywords:

High pressure

Molybdate

Raman scattering

Phase transition

## ABSTRACT

In this paper, we present results of high-pressure Raman scattering studies in  $\beta\text{-MgMoO}_4$  from atmospheric to 8.5 GPa. The experiments were carried out using methanol–ethanol as pressure medium. By analyzing the pressure dependence of the Raman data (change in the number of lattice modes, splitting of bands and wavenumber discontinuities) we were able to observe a phase transition undergone by the  $\beta\text{-MgMoO}_4$  at 1.4 GPa, which is only completed at  $\sim 5$  GPa. The transition was observed to be irreversible and the modifications in the Raman spectra were attributed to the changes in coordination of Mo ions from tetrahedral to octahedral. The transition possibly changes the original  $C2/m$  symmetry to  $C2/m$  or to  $P2_1/c$ . Implication on the phase transition for similar molybdate structures, such as  $\alpha\text{-MnMoO}_4$ , is also highlighted.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Molybdate and tungstate crystals belong to a class of compounds with interesting physical and chemical characteristics, thus leading them to be used in several technological applications [1], including hydrogen batteries [2,3], equipments for ionizing radiation detectors and scintillators for use in cryogenic experiments in particle physics [4–6], tunable lasers [7], optoelectronic devices [8,9], among others. Furthermore, some molybdates and tungstates exhibit negative thermal expansion in wide temperature range, a phenomenon which has been exploited in view of producing certain devices [10–12].

When submitted to extreme pressure conditions, molybdates and tungstates exhibit several lattice instabilities giving rise to a rich polymorphism, which will depend on the original structure as well as type of ions present in a compound [1]. It is known that  $\text{BWO}_4$  wolframites (B = divalent ion) are much harder than the scheelite-type tungstates, thus leading pressure-induced phase transitions at wolframites to occur at much higher pressure values as compared to scheelite [13]. Under high pressure it was also possible to observe a scheelite-to-wolframite phase transition in cadmium molybdate,  $\text{CdMoO}_4$ , and a scheelite-to-fergusonite

phase transition in  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$  and  $\text{CaWO}_4$  [14]. In another hand, wolframite-type structures such as  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$  and  $\text{CdWO}_4$  show no phonon softening upon compression [15] while scheelite structures like  $\text{BaWO}_4$  present bands with soft-mode characteristics [16].

Among the molybdates,  $\text{MgMoO}_4$  has recently received attention due to its potential application as a tunable solid-state laser crystal [7]. Moreover,  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{MgMoO}_4$  was also reported as a cryogenic photon-scintillation detector [9]. Two polymorphs of  $\text{MgMoO}_4$  are known to exist,  $\alpha$  and  $\beta$ . The  $\alpha\text{-MgMoO}_4$  crystallizes in the cuproscheelite-type structure (space group  $P-1$ ), similar to  $\text{CuMoO}_4$ , and it is isostructural to  $\alpha\text{-ZnMoO}_4$  [17,18]. The  $\beta\text{-MgMoO}_4$  crystallizes in a monoclinic structure in the  $C2/m$  ( $C_{2h}^3$ ) space group with cell parameters  $a = 10.273 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.288 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.025 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.96^\circ$ ,  $Z = 8$  [18,19]. This phase is isostructural to the high-temperature phases of  $\alpha\text{-MnMoO}_4$ ,  $\beta\text{-NiMoO}_4$ ,  $\beta\text{-FeMoO}_4$  and  $\beta\text{-CoMoO}_4$ . According to Ref. [20] the primitive cell contains four Mo atoms (two of them in sites with  $C_2$  symmetry and the other two in sites with  $C_2$  and  $C_s$  symmetry) surrounded by slightly distorted oxygen tetrahedra. Temperature-dependent Raman study showed that the monoclinic phase is stable from 293 K to 640 K. However, at higher temperatures the crystal undergoes two structural phase transitions changing from monoclinic to an incommensurate phase at 640 K and from the incommensurate state to a hexagonal phase at 770 K [21].

\* Corresponding author. Tel.: +55 85 33669906; fax: +55 85 33669450.

E-mail addresses: [tarso@fisica.ufc.br](mailto:tarso@fisica.ufc.br), [tarsofreire@gmail.com](mailto:tarsofreire@gmail.com) (P.T.C. Freire).

In this paper we investigate  $\beta$ -MgMoO<sub>4</sub> (hereafter MgMoO<sub>4</sub>) under high pressure conditions for pressures in the range 0.0–8.5 GPa. We report the occurrence of a phase transition as well as a discussion about the new crystal phase.

## 2. Experimental

MgMoO<sub>4</sub> salt was furnished by Aldrich Chemicals, being used without further purification. X-ray diffraction measurements confirmed that the room temperature and atmospheric phase of the material is  $\beta$ -MgMoO<sub>4</sub>. The pressure-dependent Raman spectra were obtained with a triple-grating spectrometer T64000 from Jobin-Yvon equipped with a N<sub>2</sub>-cooled charge coupled device detector system. The excitation was the 514.5 nm line of an argon laser and the spectrometer slits were set for a resolution of 2 cm<sup>-1</sup>. The high pressure was reached with the samples loaded into a diamond anvil cell from EasyLab with diamond of 0.5 mm of culets. A stainless steel gasket with a thickness of 200  $\mu$ m was pre-indented to 45  $\mu$ m. A hole with 120  $\mu$ m diameter was drilled in the center of the indentation by using an electric discharge machine from EasyLab. The transmitting media utilized was the methanol–ethanol 4:1 mixture and the pressure was calibrated from the shifts of the ruby  $R_1$  and  $R_2$  fluorescence lines [22].

## 3. Results and discussion

At room temperature and atmospheric pressure, MgMoO<sub>4</sub> crystallizes in a monoclinic structure, space group  $C2/m$  ( $C_{2h}^3$ ), with 8 molecules per unit cell [18,19]. Group theory analysis predicts that the optical modes are distributed among the irreducible representations of the factor group  $C_{2h}$  in the  $I'$  point as  $19A_g + 17B_g + 14A_u + 19B_u$ . The internal modes of the MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tetrahedra are distributed as  $11A_g + 7B_g + 8A_u + 10B_u$ , where  $2A_g + 1A_u + 1B_u$  are due to symmetric stretching  $\nu_1$  modes,  $3A_g + 3B_g + 2A_u + 4B_u$  are due to anti-symmetric stretching  $\nu_3$  modes,  $3A_g + 1B_g + 3A_u + 1B_u$  are due to symmetric bending  $\nu_2$  and  $3A_g + 3B_g + 2A_u + 4B_u$  comes from anti-symmetric bending  $\nu_4$  modes. The external lattice modes are distributed as  $8A_g + 10B_g + 6A_u + 9B_u$ . The selection rules state that modes with  $A_g$  and  $B_g$  are Raman active while modes with  $A_u$  and  $B_u$  symmetry are infrared active.

Fig. 1 presents the Raman spectra of MgMoO<sub>4</sub> taken at different pressures in the spectral range 550–50 cm<sup>-1</sup>. Most of the bands appearing in this plot for wavenumbers lower than 250 cm<sup>-1</sup> are assigned to lattice vibrations following the model of Ref. [20]. It is worth to mention that because we have recorded the unpolarized Raman spectra, the vibrational modes with  $A_g$  and  $B_g$  symmetries were observed. The modes above 250 cm<sup>-1</sup> are assigned as internal modes of MoO<sub>4</sub> units, although some bending modes are mixed with some lattice modes as discussed in Ref. [20]. By further increasing pressure, we observe that Raman spectra remain qualitatively the same up to 1.1 GPa. However, the spectrum recorded at 1.4 GPa shows a very different profile from that obtained at 1.1 GPa, with the emergence of six new bands at about 143, 150, 172 and 237 cm<sup>-1</sup>, splitting of some bands and wavenumber change of various vibrational modes. The main changes observed in the spectra can be better understood by analyzing the wavenumber ( $\omega$ ) vs. pressure ( $P$ ) plot shown in Fig. 2. This figure indicates clearly that the material experiences a structural modification at  $P \sim 1.4$  GPa. The wavenumber vs. pressure data are well fit with a linear function  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ . The experimental wavenumber ( $\omega_{\text{obs}}$ ), the pressure intercept  $\omega_0$  and the pressure coefficient  $\alpha$ , as well as the assignment of the bands are listed in Table 1. As far as the assignment is concerned, it is important to remember that some of the lattice modes couple with bending ( $\nu_2$  and  $\nu_4$ ) modes; and this is the

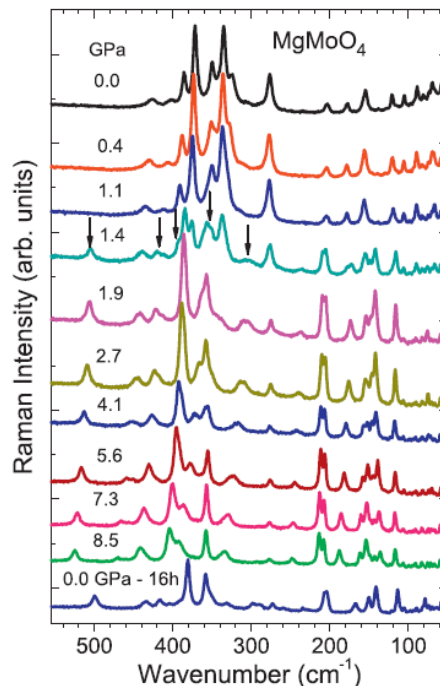


Fig. 1. Room-temperature Raman scattering spectra of MgMoO<sub>4</sub> up to 8.5 GPa in the wavenumber range 550–50 cm<sup>-1</sup>.

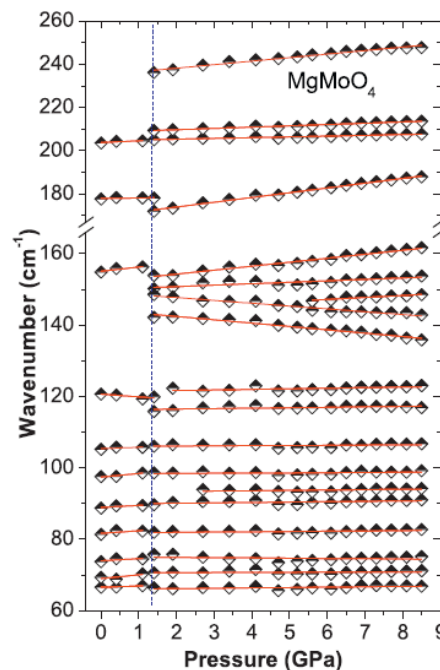


Fig. 2. Pressure dependence of the experimental Raman mode wavenumbers of the MgMoO<sub>4</sub>. The solid lines (red) correspond to fits to the experimental data and the dashed vertical line corresponds to the boundary between the atmospheric phase and the high pressure phase. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Table 1**

Experimental wavenumber of bands at atmospheric pressure [ $\omega_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ ] and their assignment (for ambient pressure phase with tetrahedral coordination of Mo atoms), pressure intercepts [ $\omega_0(\text{cm}^{-1})$ ] and pressure coefficients [ $\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$ ] for ambient and high pressure phase of  $\beta\text{-MgMoO}_4$ .

$\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> )	0.0–1.4 GPa		1.4–8.5 GPa		Assignment
	$\omega = \omega_0 + \alpha P$		$\omega = \omega_0 + \alpha P$		
	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> /GPa)	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> /GPa)	
69	69.0	1.06	70.6	0.02	Lattice
74	74.0	0.64	75.0	−0.07	Lattice
81	81.7	0.72	81.8	0.07	Lattice
89	88.9	0.59	89.9	0.11	Lattice
			93.2	0.09	Lattice
97	97.4	1.00	98.3	0.05	Lattice
105	105.4	0.39	106.0	0.05	Lattice
			116.2	0.12	Lattice
121	120.7	−0.77	121.4	0.15	Lattice
			144.3	−0.94	Lattice
			149.3	−0.79	Lattice
			143.9	0.55	Lattice
			150.0	0.40	Lattice
155	155.1	1.19	152.0	1.11	Lattice
178	177.9	0.21	169.6	2.20	Lattice
204	203.7	0.84	204.6	0.19	Lattice
			208.5	0.60	Lattice
			234.9	1.62	
275	276.7	0.16	274.3	0.33	$\nu_2$ and lattice
			295.2	4.60	
			302.2	4.76	
324	325.3	5.36			$\nu_2$ and lattice
335	335.7	0.60			
351	348.6	5.10	351.5	4.74	$\nu_2$ and lattice
			357.0	−0.04	
371	372.0	2.81			$\nu_2$ and lattice
385	385.9	4.96	380.8	2.73	$\nu_4$ and lattice
401	401.8	9.70	405.8	3.92	$\nu_4$ and lattice
			414.9	2.90	
427	426.8	7.47	432.2	4.54	$\nu_4$ and lattice
			500.8	2.84	
			649.6	5.55	
			666.4	5.12	
756	758.2	1.38	743.5	5.09	$\nu_3$
773	771.8	6.06	757.9	4.93	$\nu_3$
856	855.2	6.29			$\nu_3$
874	876.0	5.09	877.9	6.05	$\nu_3$
906	906.5	4.41			$\nu_3$
912	912.8	6.82	918.9	5.74	$\nu_3$
959	958.7	6.47	958.3	6.19	$\nu_1$
971	971.2	6.29	974.0	5.85	$\nu_1$

reason why in the assignment column of Table 1 some modes are assigned as “ $\nu_2$  and lattice” or “ $\nu_4$  and lattice”. By further increasing pressure up to 8.5 GPa, we observe some changes in intensity of all bands as well as the appearance of a very small peak at  $146 \text{ cm}^{-1}$  in the spectrum recorded at 5.6 GPa. However, no modification occurs that could be ascribed to a pressure induced phase transition. This result indicates that the high pressure phase remains stable in the 1.4–8.5 GPa pressure range. After we reach at the maximum pressure value used in the experiment, we have released the diamond cell down to the atmospheric pressure. The spectrum recorded after releasing pressure is shown in the bottom of Fig. 1. This spectrum was recorded 16 h after the pressure was decreased to ambient value. We have also recorded the spectra at different times after decompression in order to check if the structure will modify as a function of time. This experiment shows that the spectrum recorded just 1 min after pressure was released (not shown in the plot) is exactly the same as that recorded after 16 h, and these spectra are very different from the original spectrum recorded at 0 GPa during the compression run. This result indicates that the structural phase transition is not reversible, and this issue will be better understood after discussing the Raman spectra in other spectral regions.

In the spectral region from  $600$  to  $250 \text{ cm}^{-1}$  the observed bands are associated with bending vibrations ( $\nu_2$  and  $\nu_4$ ) mixed with lattice modes [20]. In the spectrum recorded at 0.0 GPa we observe a band at  $275 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$  symmetry), which is well separated from the others located at 324, 335, 385 and  $427 \text{ cm}^{-1}$  (all with  $A_g$  symmetry) and at 351 and  $403 \text{ cm}^{-1}$  (with  $B_g$  symmetry). The  $371 \text{ cm}^{-1}$  band is due to both  $A_g$  and  $B_g$  symmetries [20]. It is worth to note that Miller observed additional bands at 280, 290 and  $308 \text{ cm}^{-1}$  belonging to the  $B_g$  symmetry [20]. These bands are not observed in our experiment due to their low intensities. When pressure reaches 1.4 GPa, remarkable changes can be observed in the Raman spectrum. The first change is the appearance of two low intensity bands at about  $300 \text{ cm}^{-1}$  (marked by a down arrow). Additional bands appear also in other regions of the spectrum, as indicated by arrows (see Fig. 1), which we attributed to a structural phase transition. We also observe that the intense band located originally at  $371 \text{ cm}^{-1}$  becomes much weaker in the spectrum recorded at 1.4 GPa and it disappears in the spectrum recorded at 1.9 GPa. This result can be attributed to coexistence of two phases at 1.4 GPa. When pressure is released to atmospheric pressure, the original spectrum is not recovered. Furthermore, if one compares the spectrum taken after releasing pressure (0.0 GPa 16 h) with the spectrum recorded at

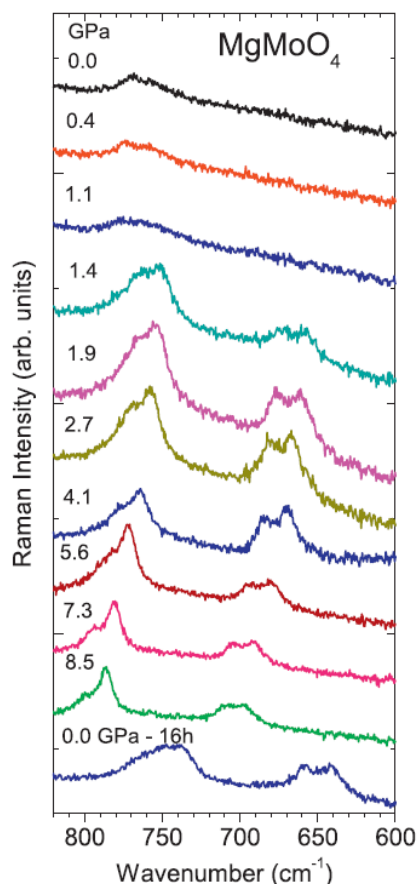


Fig. 3. Room-temperature Raman scattering spectra of  $\text{MgMoO}_4$  up to 8.5 GPa in the wavenumber range 820–600  $\text{cm}^{-1}$ .

1.9 GPa, one notes that they are qualitatively similar unless some shift of the bands due to the very different pressures they were taken.

Fig. 3 presents the Raman spectra of  $\text{MgMoO}_4$  for several pressure values between 0.0 and 8.5 GPa in the 820–600  $\text{cm}^{-1}$  range. In this wavenumber range, two low intensity bands are observed at ambient pressure, which can be attributed to anti-symmetric stretching modes of  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions. They are located at 756 and 773  $\text{cm}^{-1}$  and their symmetries are  $A_g$  and  $B_g$ , respectively. Upon increasing pressure up to 1.1 GPa, intensity of the bands decreases. At 1.4 GPa the two bands shift to lower wavenumbers and their intensities increase. Moreover, two new bands appear with wavenumbers between 640 and 680  $\text{cm}^{-1}$ . Under further increase of pressure, the bands remain qualitatively the same up to the highest pressure reached in the experiment.

Fig. 4 presents the Raman spectra of  $\text{MgMoO}_4$  for several pressures in the 1050–800  $\text{cm}^{-1}$  range. In this region it is possible to observe bands at 856 ( $A_g$  symmetry), 875 ( $B_g$ ), 906 ( $A_g$ ) and 912  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ ), which are associated with the anti-symmetric stretching vibrations, and  $A_g$  bands at 959 and 971  $\text{cm}^{-1}$ , which correspond to symmetric stretching ( $\nu_1$ ) vibration of  $\text{MoO}_4^{2-}$  unit. The presence of two  $A_g$  bands corresponding to the  $\nu_1$  mode can be attributed to the presence of two different sites occupied by  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions. We observe a blue shift of all bands but up to 1.1 GPa

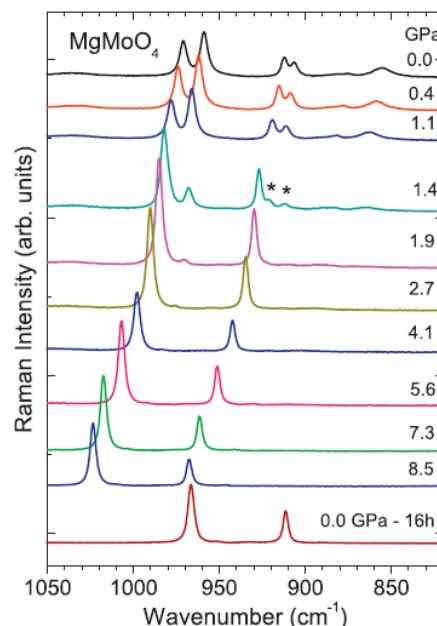


Fig. 4. Room-temperature Raman scattering spectra of  $\text{MgMoO}_4$  up to 8.5 GPa in the wavenumber range 1050–800  $\text{cm}^{-1}$ .

the contour of the spectrum remains the same as we increase the pressure.

At 1.4 GPa some modifications are observed in the spectrum. In the region of  $\nu_3$  modes, where originally appeared two bands (906 and 912  $\text{cm}^{-1}$ ), now it is possible to observe three bands. However, the two bands of low wavenumber (marked by stars in the 1.4 GPa spectrum) present very small intensity, while an intense band appears at 927  $\text{cm}^{-1}$ . In the spectrum taken at 1.9 it is possible to observe that the two bands marked by stars disappeared and the new band arising at 1.4 GPa becomes most intense. This new band is clearly observed up to the highest pressure reached in our experiments.

The spectrum taken at 1.4 GPa shows that intensity of the band with lower wavenumber, assigned as  $\nu_1$  in the phase of atmospheric pressure decreases while intensity of the higher wavenumber component increases. Upon further increase of pressure, intensity of the 959  $\text{cm}^{-1}$  band continues decreasing and this band is hardly visible at 5.2 GPa. In contrast to this behavior, the other band, originally observed at 971  $\text{cm}^{-1}$ , exhibit a weak change in intensity. When pressure is released down to the atmospheric pressure, the spectrum becomes similar to that observed at high pressure conditions, even several hours after the system is decompressed (see the bottom trace of Fig. 4). This result indicates that the original phase is not reached during decompression, thus confirming the irreversible behavior of the phase transformation. For the highest pressure values, there are only two bands in the 1050–820  $\text{cm}^{-1}$  range. Because we have indications that Mo ions assume octahedral coordination in the high pressure phase (see discussion below), one of these bands, possibly the more intense one observed at the highest wavenumber can be attributed to the symmetric stretching of  $\text{MoO}_6$  unit.

From Table 1 we observe that although lattice modes present low  $\alpha = d\omega/dP$  values, many of the internal modes present high  $d\omega/dP$  values. In this point we think it is interesting to compare the pressure influence on internal modes of  $\text{MgMoO}_4$  with

other molybdates recently studied, such as  $\text{PbMoO}_4$  [23] and  $\text{SrMoO}_4$  [24]. Related to  $\text{PbMoO}_4$ , it was observed that  $\nu_4$  presents  $d\omega/dP$  equal to 2.9 and  $3.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ;  $\nu_3$  appears with  $d\omega/dP = 0.9$  and  $2.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  and  $\nu_1$  presents  $d\omega/dP = 0.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  [23]. In a study performed on  $\text{SrMoO}_4$  [24] it was observed that  $d\omega/dP = 2.0\text{--}2.7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  for bands associated with  $\nu_1$  and  $\nu_3$  modes. Observe that such values are small when compared with  $d\omega/dP$  of  $\text{MgMoO}_4$  (Table 1), indicating that the variation of volume of  $\text{MoO}_4$  polyhedron in  $\text{MgMoO}_4$  is higher than in both  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$ .

It is important to comment that Raman spectrum of  $\text{MgMoO}_4$  in the high-pressure phase is very similar to the spectra reported for nanocrystalline  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  obtained by direct grinding at  $600^\circ\text{C}$  [25], with both having octahedral coordination for Mo ions. In the spectral region  $1050\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  for  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  two bands at 957 and  $909 \text{ cm}^{-1}$  were observed while for  $\text{MgMoO}_4$  two bands with the same relative intensities were observed at 966 and  $912 \text{ cm}^{-1}$  (in the spectrum taken at 0.0 GPa after releasing pressure, which corresponds to the high pressure phase due to irreversible character of the phase transition). From this comparison we note that the two modes have approximately the same wavenumbers in both  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  and high-pressure phase of  $\text{MgMoO}_4$ . On the other hand, if we consider another band, with medium intensity, that appears as a doublet at 743 and  $758 \text{ cm}^{-1}$  (again, in the spectrum of  $\text{MgMoO}_4$  taken at 0.0 GPa after decompression), only one equivalent band is observed at  $702 \text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ . From these results we can infer that for the stretching bands above  $900 \text{ cm}^{-1}$ , there is little change of wavenumber when Ni is replaced by Mg. However, the stretching bands below  $900 \text{ cm}^{-1}$  are very sensitive to the replacement of Ni by Mg in molybdate crystals. In previous studies, similar behavior was discovered for high wavenumber modes of  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$  [24],  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$  [26] and  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  [27,28]: in the sample containing Al, the anti-symmetric stretching modes were observed at much higher wavenumbers when compared to the samples containing In or Sc. This behavior was interpreted as due to much smaller mass of Al compared with In and Sc, although significantly smaller ionic size of  $\text{Al}^{3+}$  when compared to  $\text{In}^{3+}$  or  $\text{Sc}^{3+}$  may also play an important role. Returning to the case of  $\text{MgMoO}_4$  and  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ , we suppose that the weak dependence of the wavenumbers for bands located above  $900 \text{ cm}^{-1}$  on type of cation may be ascribed to the fact that the main difference between  $\text{MgMoO}_4$  and  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  lies in the bond angles of  $\text{MoO}_4$  tetrahedra. As a consequence, the stretching vibration should be weakly sensitive to changes in this kind of bond angles.

Let us discuss symmetry of the high pressure phase of  $\text{MgMoO}_4$ . As mentioned above, the Raman spectrum of the high-pressure phase of  $\text{MgMoO}_4$  is similar to the Raman spectra of  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  taken at atmospheric pressure [25]. Other studies also show similarity between our high-pressure Raman spectrum of  $\text{MgMoO}_4$  and the Raman spectra of  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  [29] and  $\alpha'\text{-NiMoO}_4$  [30]. An important point is that  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  crystallizes in a  $C2/m$  structure with  $Z = 2$ , composed of infinite chains of edge-sharing  $\text{NiO}_6$  and  $\text{MoO}_6$  octahedra [31]. Therefore, one possibility should be that  $\text{MgMoO}_4$  undergoes a  $C2/m \rightarrow C2/m$  phase transition above 1.4 GPa but the high-pressure phase has higher coordination of Mo atoms than the ambient pressure one. Such a kind of phase transition is known in the literature as isosymmetric transition, which has as main characteristic to be first order [32] and discontinuous, i.e., in a meanfield description the Landau condition is always violated [33,34]. Also, this transition involves coordination changes as have been recently observed in some oxides. As a beautiful example we should cite a study on  $\text{PbCrO}_4$  under high pressure conditions, where the crystal undergoes phase transition at 3.5 GPa and at  $\sim 9.1 \text{ GPa}$  [35]. In the first phase transition, in particular, the crystal maintains the symmetry of the atmospheric

pressure but with a slight distortion at high pressures. In fact, it was observed for  $\text{PbCrO}_4$  noticeable changes of the  $c$ -axis and the  $\beta$  angle, compatible with a structural distortion, but without changes in the space-group symmetry of the crystal. Because it was observed only a subtle change of volume throughout the phase transition, authors of Ref. [35] state the possibility of the phase transition to be of second-order displacive type. Most importantly than the order of the phase transition, however, is the occurrence of a band-gap collapse, as verified by optical absorption experiment. So, due the existence of richness physics behind an isosymmetric phase transition the possibility of such modification in the material investigated in the present paper could sound very interesting.

However, a detail rules out the hypothesis of an isosymmetric phase transition in  $\text{MgMoO}_4$ : there are two distinct octahedra for  $\text{MoO}_6$  in  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ , with  $\text{Mo1-O}$  distances given by 1.7112, 1.7112, 1.8921, 1.9318, 2.2985, 2.985 Å and  $\text{Mo2-O}$  distances given by 1.7147, 1.7147, 1.9046, 1.9046, 2.3071, 2.3071 Å [36]. We observe that for this phase two  $\text{Mo-O}$  distances for each octahedron are very long. In such situation we should not see bands near  $650 \text{ cm}^{-1}$  and the spectrum should be more like for tetrahedral coordination.

It is also known that many molybdates with  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  structure ( $C2/m$ , like  $\text{MgMoO}_4$ ) crystallize in the wolframite structure,  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^4$ ) when synthesized at high pressure conditions [14,37]. Therefore, the second possibility is that  $\text{MgMoO}_4$  undergoes a  $C2/m \rightarrow P2_1/c$  phase transition. It is worth to note that presence of small energy gap between the stretching and bending modes in the high-pressure phase (ca.  $150 \text{ cm}^{-1}$ , see Table 1) supports our conclusion on octahedral coordination of the Mo atoms in the high-pressure phase. The irreversibility of the phase transition further supports this conclusion since such transformation should be associated with significant reconstruction of the crystal structure. One can also note that only six stretching modes are observed for the high-pressure phase. This result indicates that there is only one unique  $\text{MoO}_6$  octahedron in the primitive cell.

Finally, we sketch a drawing about the expected high pressure behavior of  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  when compared to the  $\text{MgMoO}_4$  structure. Unit cell volume of  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  is larger than the cell volume of  $\text{MgMoO}_4$  and, as a consequence, we suppose that the transition  $C2/m \rightarrow P2_1/c$  (or  $C2/m \rightarrow C2/m$ ) should occur at higher pressure for  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  than for  $\text{MgMoO}_4$ .

#### 4. Conclusions

In this work we have investigated the high pressure Raman spectra of  $\beta\text{-MgMoO}_4$  up to 8.5 GPa. Our study showed that a phase transition occurs starting from 1.4 GPa, as evidenced by the appearance of new bands, splitting of other bands and the wavenumber change of various vibrational modes. One of the most impressive change in the Raman spectrum during the phase transition is the modification in the number of modes associated originally with the symmetric stretching vibrations ( $\nu_1$ ) of the  $\text{MoO}_4$  ions: at the  $C2/m$  atmospheric pressure phase,  $\text{MgMoO}_4$  shows two bands due to presence of two nonequivalent sites and in the high-pressure phase only one band originally associated with the  $\nu_1$  mode can be noticed. Although the phase transition begins at 1.4 GPa, it is not complete up to about 5 GPa, when finally the second low-intensity band above 1.4 GPa disappears. We suppose that the phase transition, which has an irreversible character, is from  $C2/m$  to  $C2/m$  or from  $C2/m$  to  $P2_1/c$  structure. However, further investigations are needed in order to define exactly the high-pressure phase of the  $\text{MgMoO}_4$  crystal. We also showed that due to large size of the unit cell of isostructural  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  when compared to  $\text{MgMoO}_4$ , the former compound is expected to undergo the same type phase transition at significantly higher pressure value.



## Acknowledgments

Brazilian authors acknowledge support from CNPq (INCT – Nano(Bio)Simes), CAPES and FUNCAP. P.T.C.F. thanks CNPq for financial support (PDS 157997/2011-1) to develop part of the research at UFSCar.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.05.007>.

## References

- [1] M. Maczka, A.G. Souza Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, J. Hanuza, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1335.
- [2] M. Inagaki, Y. Nishikawa, M. Sakai, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 323.
- [3] S. Terada, K. Higaki, I. Nagashima, Y. Ito, *J. Power Sources* 83 (1999) 178.
- [4] V.B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, M.S. Mykhaylyk, *Phys. Status Solidi B* 242 (2005) R17.
- [5] V.B. Mikhailik, H. Kraus, M. Itoh, D. Iri, M. Uchida, *J. Phys. – Condens. Matter* 17 (2005) 7209.
- [6] V.B. Mikhailik, H. Kraus, V. Kapustanyuk, M. Panasyuk, V. Yu Prots, L. Tsybul'skyi, Vasylychko, *J. Phys. – Condens. Matter* 20 (2008) 365219.
- [7] L. Li, Y. Huang, L. Zhang, Z. Lin, G. Wang, *PLoS ONE* 7 (2012) e30327.
- [8] V.B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, H. Ehrenberg, M.S. Mykhaylyk, *Phys. Res. A* 562 (2006) 513.
- [9] D.A. Spasskii, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, L. Yu Berezovskaya, L.I. Ivleva, I.S. Voronina, *Opt. Spectrosc.* 106 (2009) 556.
- [10] C.A. Perottoni, J.A.H. da Jornada, *Science* 280 (1998) 886.
- [11] S.O. Evans, T.A. Mary, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 137 (1998) 148.
- [12] A.K. Tyagi, S.N. Achary, M.D. Mathews, *J. Alloy Compd.* 339 (2002) 207.
- [13] J. Ruiz-Fuertes, S. López-Moreno, D. Errandonea, J. Pellicer-porres, R. Lacomba-Perales, A. Segura, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, A.H. Romero, J. González, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 083506.
- [14] D. Errandonea, F.J. Manjón, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 711.
- [15] J.R. Fuertes, D. Errandonea, S. López-Moreno, J. González, O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, A. Friedrich, I.A. Tupitsyna, L.L. Nargonaya, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 214112.
- [16] F.J. Manjón, D. Errandonea, N. Garro, J. Pellicer-Porres, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, J. López-Solano, A. Mujica, A. Muñoz, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 144111.
- [17] S.C. Abrahams, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 2052.
- [18] J. Meullemestre, Penigault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 9/10 (1975) 1925.
- [19] P.P. Cord, P. Courtine, G. Pannetier, J. Guillermet, *Spectrochim. Acta* 28A (1972) 1601.
- [20] P.J. Miller, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 957.
- [21] C. Luz-Lima, J.C. Batista, P.T.C. Freire, G.P. de Sousa, F.E.P. dos Santos, J. Mendes Filho, B.C. Viana, G.D. Saraiva, *Vib. Spectrosc.* 65 (2013) 58.
- [22] G.J. Piermarini, S. Glock, J.D. Barnett, R.A. Forman, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 2774.
- [23] R. Vilaplana, O. Gomis, F.J. Manjón, R. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, D. Errandonea, S.N. Achary, A.K. Tyagi, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 103510.
- [24] D. Errandonea, L. Garcia, R. Lacomba-Perales, A. Polian, C. Chervin, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 123510.
- [25] M. Chen, J.-L. Wu, Y.-M. Liu, Y. Cao, L. Guo, H.-Y. He, K.-N. Fan, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 3357.
- [26] M. Maczka, K. Hermanowicz, P.E. Tomaszewski, J. Hanuza, *J. Phys. – Condens. Matter* 16 (2004) 3319.
- [27] M. Maczka, K. Hermanowicz, P.E. Tomaszewski, M. Zawadzki, J. Hanuza, *Opt. Mater.* 31 (2008) 167.
- [28] G.D. Saraiva, M. Maczka, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, J. Hanuza, Y. Morioka, A.G. Souza Filho, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 224108.
- [29] H.M. Abdel-Dayem, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2466.
- [30] A. Maione, M. Devillers, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2339.
- [31] J.Y. Zou, G.L. Schrader, *Thin Solid Films* 324 (1998) 52.
- [32] A.G. Christy, *Acta Cryst. B* 51 (1995) 753.
- [33] J.E. Callanan, R.D. Weir, E.F. Westrum Jr., *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 979.
- [34] I.P. Swainson, R.P. Hammond, J.K. Cockcroft, R.D. Weir, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174109.
- [35] E. Bandiello, D. Errandonea, D. Martinez-Garcia, D. Santamaria-Perez, F.J. Manjón, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 024108.
- [36] H. Ehrenberg, I. svoboda, G. Witschek, M. wiesmann, F. Trouw, H. Weitzel, H. Fuess, *J. Mag. Mag. Mater.* 150 (1995) 371.
- [37] R.O. Keeling Jr., *Acta Crystallogr.* 10 (1967) 209.