



**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 $MgMoO_4$ submetido a altas pressões até o limite de 8,5 GPa, e do molibdato de lítio Li_2MoO_4 – em dois experimentos – até os limites de 5,0 e 7,0 GPa, respectivamente. A análise dos espectros obtidos revelou para o $MgMoO_4$ 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 àquelas (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 $MgMoO_4$, 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 àquele 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 $MgMoO_4$ e outros cristais de molibdatos e tungstatos. Entre algumas possibilidades sugere-se que a transição de fase seja do tipo $C2/m \rightarrow P2/c (C_{2h}^4)$, o que descarta a eventualidade de uma transição de fase isoestrutural. Para o Li_2MoO_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 MgMoO_4 subjected to high pressures up to 8.5 GPa, and lithium molybdate Li_2MoO_4 - in two experiments – up to the limits of 5.0 and 7.0 GPa, respectively. The analysis of the spectra obtained for 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 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 of the possible nature of the high-pressure phase, which takes into account some similarities between MgMoO_4 and other molybdates and tungstates crystals. Among some possibilities it is suggested that the phase transition is of type $\text{C}2/\text{m} \rightarrow \text{P}2/\text{c}$ (C_{2h}^4), which discards the possibility of an isostructural phase transition. For Li_2MoO_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 $MgMoO_4$ em pressão ambiente. Região espectral de 50 a 1200 cm^{-1} ...	46
Figura 12 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do $MgMoO_4$ na região espectral de 50 a 250 cm^{-1}	49
Figura 13 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do $MgMoO_4$ na região espectral de 50 a 250 cm^{-1}	50
Figura 14 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do $MgMoO_4$ na região espectral de 250 a 600 cm^{-1}	51
Figura 15 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do $MgMoO_4$ na região espectral de 250 a 600 cm^{-1}	52
Figura 16 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do $MgMoO_4$ na região espectral de 600 a 820 cm^{-1}	53
Figura 17 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do $MgMoO_4$ na região espectral de 820 a 1050 cm^{-1}	54
Figura 18 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do $MgMoO_4$ na região espectral de 600 a 1050 cm^{-1}	56
Figura 19 Comparação entre os espectros obtidos do $MgMoO_4$ na fase de alta pressão e o $MgWO_4$ em pressão ambiente, na região espectral acima de 600 cm^{-1}	58
Figura 20 Espectro Raman do Li_2MoO_4 em pressão ambiente. Região espectral entre 50 e 1200 cm^{-1}	59
Figura 21 Evolução dos espectros Raman do Li_2MoO_4 com pressão até 5,0 GPa. Região espectral entre 50 e 700 cm^{-1}	63
Figura 22 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 50 a 300 cm^{-1}	64
Figura 23 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 300 a 700 cm^{-1}	65
Figura 24 Evolução dos espectros Raman do Li_2MoO_4 com pressão até 5,0 GPa. Região espectral entre 700 e 1000 cm^{-1}	67

Figura 25 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 700 a 1000 cm^{-1}	68
Figura 26 Espectro Raman do Li_2MoO_4 em pressão ambiente. Região espectral entre 50 e 1200 cm^{-1}	71
Figura 27 Evolução dos espectros Raman do Li_2MoO_4 com pressão até 7,0 GPa. Região espectral entre 50 e 700 cm^{-1}	74
Figura 28 Comparação entre os espectros do Li_2MoO_4 do primeiro (3,1 GPa) e segundo experimento (3,8 GPa), na região de 50 a 700 cm^{-1}	75
Figura 29 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 50 a 300 cm^{-1}	76
Figura 30 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 300 a 700 cm^{-1}	77
Figura 31 Evolução dos espectros Raman do Li_2MoO_4 com pressão até 7,0 GPa. Região espectral entre 700 e 1000 cm^{-1}	78
Figura 32 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 700 a 1000 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 irreduutíveis 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 irreduutíveis 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

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Molibdatos	12
1.2 Estudos realizados anteriormente em molibdatos.....	14
1.3 Molibdato de magnésio - MgMoO₄.....	16
1.4 Molibdato de lítio – Li₂MoO₄.....	18
2 ASPECTOS TEÓRICOS.....	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 MgMoO₄	35
2.4 Análise de Teoria de Grupos para o Li₂MoO₄.....	39
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	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
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Espectro Raman do MgMoO₄ à pressão ambiente.....	46
4.2 Espectroscopia Raman do MgMoO₄ em função da pressão	48
4.3 Espectroscopia Raman do Li₂MoO₄ à pressão ambiente – primeiro experimento	59
4.4 Espectroscopia Raman do Li₂MoO₄ em função da pressão – primeiro experimento	62
4.5 Espectroscopia Raman do Li₂MoO₄ em pressão ambiente – segundo experimento	70
4.6 Espectroscopia Raman do Li₂MoO₄ em função da pressão – segundo experimento	73
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	81
REFERÊNCIAS	83
APÊNDICE A – Transições de Fase	87
A.1. Teoria de Landau.....	90
A.2. Transições isossimétricas	94
APÊNDICE B – Publicação.....	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.

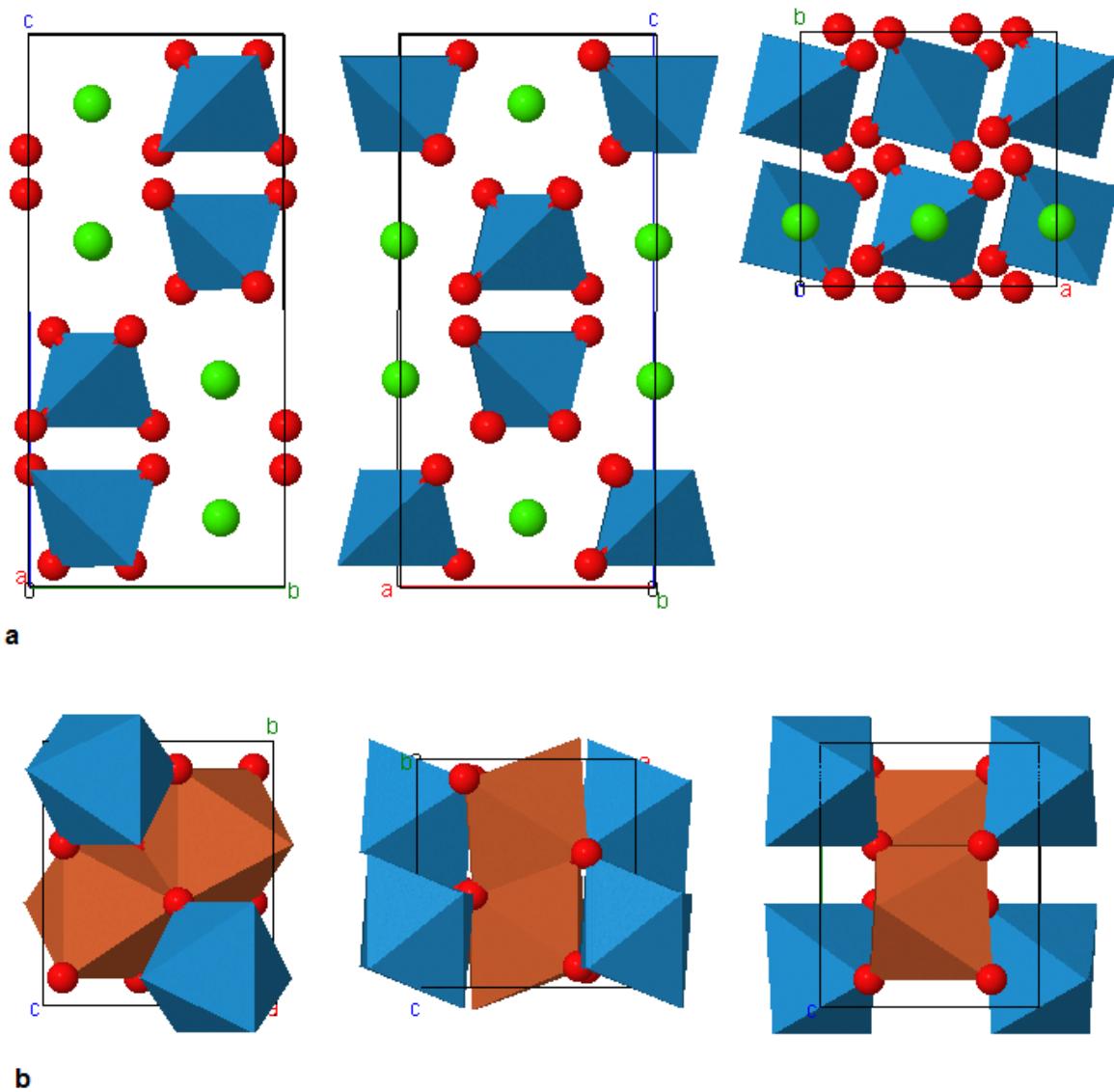
As muitas propriedades desses materiais os tornam ótimos candidatos para aplicações em equipamentos para detecção de radiação ionizante e cintiladores para uso em experimentos de físicas de partículas [1-3], em tecnologias de baterias de hidrogênio [20], lasers sintonizáveis [21], dispositivos óptico-eletrônicos [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 Fe^{++} e o 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 mutualmente, formando séries parciais entre a scheelita (CaWO_4) e a powelita (CaMoO_4), e entre a stolzita (PbWO_4) e a wulffenita (PbMoO_4). A substituição entre o Ca e Pb, forma séries parciais entre scheelita e a stolzita e entre a powellita e a wulffenita.

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 $AB(MoO_4)_4$ (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 $KFe(MoO_4)_2$ exibe propriedades magnéticas muito interessantes, ao passo que o $RbFe(MoO_4)_2$ descobriu-se recentemente ser o único material multiferróico no qual o ordenamento ferroelétrico é induzido por ordenamento magnético quiral. Os molibdatos do tipo $B_2(MoO_4)_3$ têm sido investigados devido às suas propriedades ópticas, de expansão térmica negativa, ferroelasticidade e ferroelétricidade. Expansão térmica negativa também foi reportada para os molibdatos $Dy_2Mo_4O_{15}$ e $Y_2Mo_4O_{15}$. Filmes de Bi_2MoO_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, césio e rubídio se transformam numa estrutura tipo β - $KY(WO_4)_2$ ($C2/c$ 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 $KTb(MoO_4)_2$ 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 $KDy(MoO_4)_2$ e $KY(MoO_4)_2$ em torno de 3 GPa [29]. Estes três materiais ($KTb(MoO_4)_2$, $KDy(MoO_4)_2$ e $KY(MoO_4)_2$) 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 $NaLa(MoO_4)_2$, sendo que o mesmo estudo mostrou que o material amorfizou com pressão em torno de 27 GPa [8].

Molibdatos do tipo $AB(MoO_4)_2$ contendo Al, Bi, Sc e Fe passaram a ser estudados na última década, por meio de altas pressões. Especificamente, estudos Raman mostraram que $KSc(MoO_4)_2$, $NaAl(MoO_4)_2$, $CsBi(MoO_4)_2$, $KFe(MoO_4)_2$ e $RbFe(MoO_4)_2$ exibem maior polimorfismo em altas pressões que os molibdatos de lantanídeos e metais alcalinos [30-35].

Para molibdatos do tipo $B_2(MoO_4)_3$, o primeiro estudo de altas pressões realizado foi reportado em 1972. Brixner estudou a estrutura do $Gd_2(MoO_4)_3$ até 6,0 GPa e descobriu amorfização [36]. Ganguly et al. seguiram os estudos de alta pressão do $Gd_2(MoO_4)_3$. 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 cm⁻¹ [37]. Outros estudos posteriores confirmaram a amorfização do $Gd_2(MoO_4)_3$ [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 $Tb_2(MoO_4)_3$ [14], $Eu_2(MoO_4)_3$ [11,38], $Sm_2(MoO_4)_3$ [11] e $Nd_2(MoO_4)_3$ [14]. Para esta família, em relação aos membros que vão do $Pr_2(MoO_4)_3$ ao $Ho_2(MoO_4)_3$, Jayaraman [9] reportou transições de uma fase $P\bar{4}_12m$ para $Pba2$ na qual eles exibem ferroelétricidade 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 $B_2(MoO_4)_3$ com $B = Sc$, Al e 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 Bi_2MoO_6 [35]. A energia deste modo tendia para zero com a aproximação da pressão de transição. Segundo, a amorfização foi observada para $Dy_2Mo_4O_{15}$ 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 $Y_2(MoO_4)_3$ revelou expansão térmica negativa entre 403 e 1173 K, ao passo que o molibdato de alumínio $Al_2(MoO_4)_3$ 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 monoclinica $I2/a$ 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 MoO_4 . Por conta disso, os cátions não podem mais migrar através dos canais formados pelos tetraedros MoO_4 , o que inviabilizou qualquer outra transição de fase até 25 GPa [43].

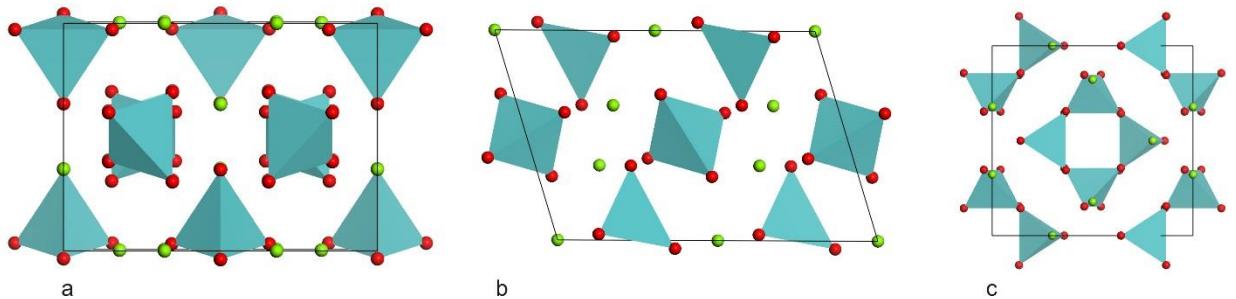
Ao estudar as propriedades térmicas do $\text{Cr}^{3+}:\text{MgMoO}_4$, verificou-se expansão térmica positiva, com forte dependência direcional. O coeficiente de expansão ao longo da direção b é 3,3 vezes àquele para a direção c [21]. O mesmo estudo mostra que este material tem potencial para aplicação em laser de pulso curto, devido ao pequeno tempo de vida da fluorescência - 1 μs . Sabe-se ainda que o CdMoO_4 sofre uma transição de fase schelita-volframita [44].

1.3 Molibdato de magnésio - MgMoO_4

Molibdatos de fórmula geral AMoO_4 ($\text{A} = \text{Mg, Cd, Pb, Zn e Ca}$) atraem muita atenção devido suas importantes aplicações em dispositivos optoeletrônicos [21]. Diversos estudos já

determinaram as estruturas do CoMoO_4 (monoclínico $\text{C}2/\text{m}$ com parâmetros $a = 9,666 \text{ \AA}$, $b = 8,854 \text{ \AA}$, $c = 7,755 \text{ \AA}$ e $\beta = 113^\circ 49'$) [45,46], NiMoO_4 (isomorfo com o 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], MnMoO_4 (monoclínico $\text{C}2/\text{m}$ com parâmetros $a = 10,469 \text{ \AA}$, $b = 9,516 \text{ \AA}$, $c = 7,143 \text{ \AA}$ e $\beta = 106^\circ 17'$) [46], ZnMoO_4 (triclínico $\text{C}2_1$ com parâmetros $a = 9,625 \text{ \AA}$, $b = 6,965 \text{ \AA}$, $c = 8,373 \text{ \AA}$ e $\beta = 96,30^\circ$) [46] e FeMoO_4 (também isomorfo com o 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 monoclinica e grupo espacial $\text{C}2/\text{m}$ (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 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 Cr^{3+}), térmicas, espectrais [21], de luminescência [2], dielétricas [48], vibracionais [49,50], etc.

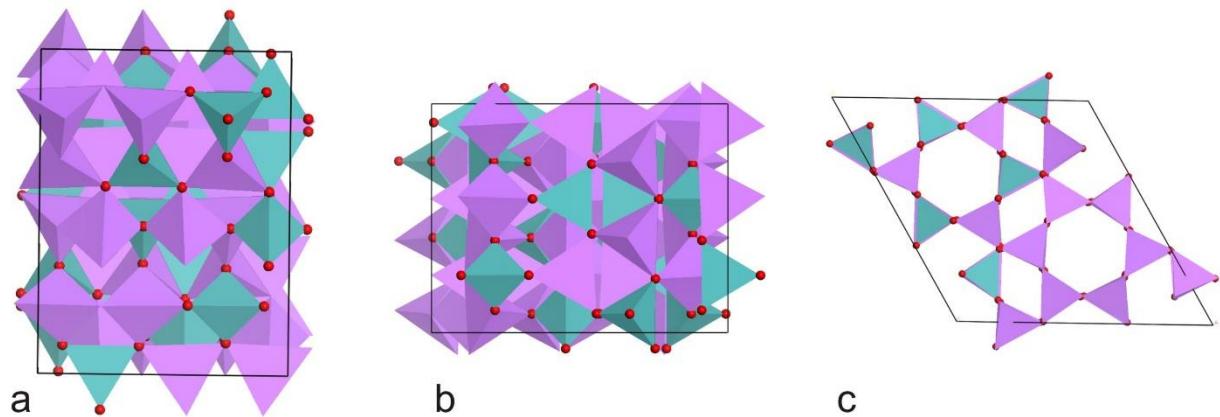
Estes estudos revelaram que o molibdato de magnésio dopado com Cr^{3+} é um potencial meio de ganho para laser sintonizável [21]. Dopado com Yb^{3+} foi reportado como um detector criogênico de fóton-cintilação [51]. Estudos de propriedades dielétricas mostraram que o MgMoO_4 , tem um significativo aumento 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 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 ($\text{P}6_3/\text{mmc}$) [49].

1.4 Molibdato de lítio – Li_2MoO_4

A estrutura dos compostos da família A_2MO_4 ($\text{A} = \text{metal alcalino, M} = \text{Mo, W}$), é altamente dependente da natureza do cátion A . Para $\text{A} = \text{K, Na, Rb e Cs}$ modificações com estrutura hexagonal, ortorrômbica e monoclinica já foram reportadas [52]. Sabe-se ainda que o K_2MoO_4 sofre duas transições de fase com a temperatura: uma delas, da fase isoestrutural ao α - K_2SO_4 (hexagonal D_{6h}^4) para uma fase incomensurada em 733 K, e outra da fase incomensurada para uma fase isoestrutural ao β - K_2SO_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 K_2WO_4 e o Rb_2WO_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 Rb_2WO_4 sofre uma transição de fase para a estrutura $\text{C}2/\text{m}$ (monoclínica) 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 $\text{R}\bar{3}$ (S_6^2). É isomorfo com a fenacita (phenacite – Be_2SiO_4) [55] e com o tungstato de lítio – Li_2WO_4 [56]. Os parâmetros de rede do Li_2MoO_4 são $a = 14,330(2)$, $c = 9,584(2)$ Å, sendo assim da mesma

ordem que aqueles do Li_2WO_4 , $a = 14,361(3)$, $c = 9,602(2)$ Å [56], como esperado devido aos raios iônicos similares do Mo^{6+} e do W^{6+} .

O arranjo de átomos na estrutura é baseado em uma rede tridimensional com tetraedros LiO_4 e 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 LiO_4 e um tetraedro 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 LiO_4 . O tetraedro 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 Li_2WO_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 Li_2MoO_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 Li_2MoO_4 não sofre transição de fase até 750 °C [59]. Estudos de difração de raios-X em baixas temperaturas com o Li_2MoO_4 não reportaram qualquer transição de fase entre 293 e 103 K [57].

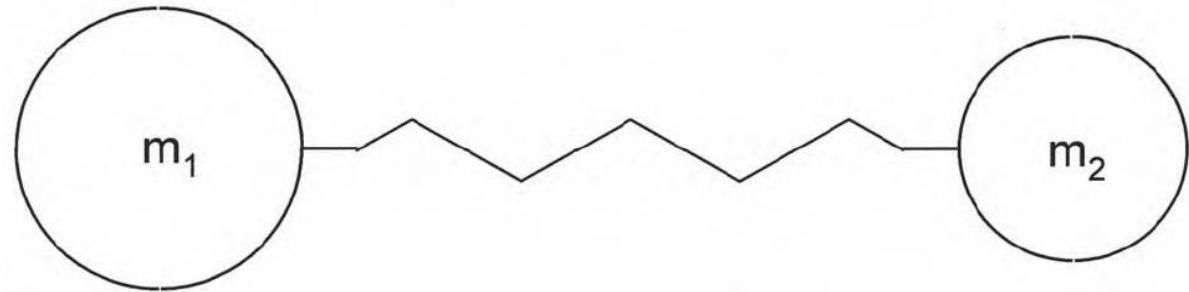
2 ASPECTOS TEÓRICOS

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:

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

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:

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

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 ν . O número de onda é dado pela expressão abaixo:

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

onde λ 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 $E_{vib} = \frac{1}{2} h\nu_0$.

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 sobretom. 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 sobretom 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 sobretomos.

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 espetro 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, acrescendo-a ou diminuindo-a de uma quantidade ΔE . 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 ΔE .

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 v_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 ΔE , tal que $\Delta E = E_2 - E_1$, onde $\Delta E = h\nu_m$ (ν_m é a frequência da vibração molecular que foi excitada pela radiação). Isso acontece porque o sistema aniquila um fóton incidente de frequência v_i e,

simultaneamente, cria um fóton de radiação $v_i - v_m$ 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 ΔE . Assim sendo, há a aniquilação de um fóton de frequência v_i e a criação simultânea de um fóton com frequência $v_i + v_m$.

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 $h(v_i - v_M)$	$h(v_i - v_M)$
	Sistema espalhador	E_2 ————— E_1 ●————	E_2 ————— E_1 —————	E_2 ●———— E_1 —————
	Energia total	$h\nu_i + E_1$		$h(v_i - v_M) + E_2$
Espalhamento Raman anti-Stokes	Radiação	$h\nu_i$	Aniquilado $h\nu_i$ Criado $h(v_i + v_M)$	$h(v_i + v_M)$
	Sistema espalhador	E_2 ●———— E_1 —————	E_2 ————— E_1 —————	E_2 ————— E_1 ●————
	Energia total	$h\nu_i + E_2$		$h(v_i + v_M) + E_1$
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 α , β e γ são tensores. O tensor α é chamado polarizabilidade, β é o tensor hiperpolarizabilidade e γ é o tensor segunda hiperpolarizabilidade. As polarizabilidades α , β e γ medem a facilidade com que elétrons se deslocam de suas posições de equilíbrio para produzir dipolos sob a ação de campos elétricos.

α , β e γ 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 Vm^{-1} ; e um campo elétrico da ordem de 10^{10} 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 α_{ij} são chamadas de componentes do tensor polarizabilidade α . 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 ν_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 α_{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 α_{ij} na configuração de equilíbrio da molécula, Q_k , Q_l , ... são coordenadas normais de vibração associadas às frequências ν_k , ν_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 α_{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:

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

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

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

Das equações 2.202 e 2.214, temos

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

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

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad 2.216$$

substituindo 2.216 em 2.215, temos

$$\vec{\mu}_k^1 = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \alpha'_k \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) Q_{k0} \cos(2\pi\nu_k t + \delta_k) \quad 2.217$$

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

$$\vec{\mu}_k^1 = \vec{E}_0 \alpha_0 \cos(2\pi v_0 t) + \frac{\alpha'_k \vec{E}_0 Q_{k0}}{2} \{ \cos[2\pi(v_0 - v_k + \delta_k)t] + \cos[2\pi(v_0 + v_k + \delta_k)t] \} \quad 2.218$$

Dessa equação, é possível ver que o dipolo linear induzido pela k -ésima vibração da molécula varia temporalmente com três componentes, que são v_0 , $v_0 - v_k$ e $v_0 + v_k$. Devido a isso, o dipolo emite radiação eletromagnética de frequências v_0 , $v_0 - v_k$ e $v_0 + v_k$, respectivamente. A primeira corresponde ao espalhamento Rayleigh e as duas últimas aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Observe que a componente v_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 α'_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 α 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 ψ_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 ψ_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, pudemos considerar a aproximação linear do momento de dipolo induzido, a saber

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

Em termos quânticos, pudemos 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 pudemos 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 pudemos escrever as componentes do momento de dipolo induzido em termos das componentes do campo elétrico da radiação e da polarizabilidade da seguinte forma

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

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

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

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 ψ_i e ψ_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

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

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 Γ 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 ψ_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 intrinsecamente 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	σ_v^{xz}	σ_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	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	$T_x; R_y$	α_{xz}^x
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}^y
χ_T	3	-1	1	1		

Na tabela acima, a primeira coluna se refere às espécies de simetria do grupo C_{2v} . São representações irreduzíveis deste grupo. A segunda coluna apresenta os caracteres de cada representação irreduzível. 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 α_{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 irreduzível 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 MgMoO₄

Foi verificado por difração de raios-X que o cristal de MgMoO₄ investigado nessa tese, pertence à fase β -MgMoO₄, em temperatura e pressão ambientais. Como já mencionado, esta fase tem uma estrutura monoclínica, 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.

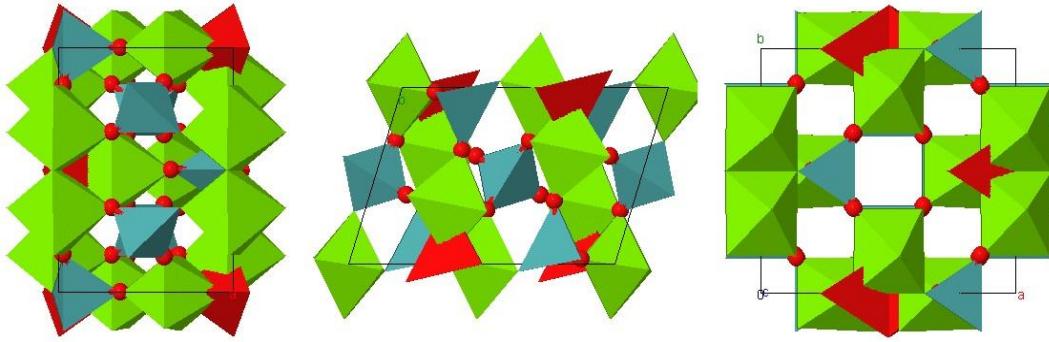
Da referência [63] (tabela 5A), vemos que os possíveis sítios Wyckoff para a estrutura C2/m (C^3_{2h}) são:

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

A equação acima nos diz que a multiplicidade dos sítios C_s, C₂ e C_i é 4, a do sítio C₁ é 8 e a do sítio C_{2h} é 2. Consultando a ficha cristalográfica do MgMoO₄ e fazendo a correlação dos possíveis sítios com os elementos de simetria do MgMoO₄, 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 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:

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

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

$$T(\text{Mo}_1) \rightarrow 2A_g + A_u + B_g + 2B_u$$

$$T(\text{Mo}_2) \rightarrow A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$$

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:

$$R(\text{Mo}_1) \rightarrow A_g + 2A_u + 2B_g + B_u$$

$$R(\text{Mo}_2) \rightarrow A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$$

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:

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

Os modos internos são obtidos por meio da correlação das representações irreduzíveis do tetraedro livre (T_d) com as representações irreduzíveis do grupo fator (C_{2h}). O processo se baseia no fato de que o grupo MoO_4 (livre) tem simetria T_d cujas representações irreduzíveis

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 irreduutíveis são A e B (C_2), e A' e A'' (C_s). Procuramos saber como as representações irreduutíveis da molécula livre se transformam nas representações irreduutíveis associadas aos sítios ocupados por estas no cristal, e como estas se transformam nas representações irreduutíveis 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 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 γ por conjunto de átomos equivalentes; C_ζ é a degenerescência de cada espécie ζ do grupo fator; e a_ζ é o número de graus de liberdade obtidos pela distribuição de f^γ em termos das componentes ζ 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 MoO_4 livre e do grupo fator C_{2h} da célula unitária.

f^γ	v_{vib}	Simetria molecular T_d	Sítio de Simetria C_2	C_ζ	a_ζ	Grupo fator C_{2h}	C_ζ	a_ζ
2	v_1	A_1	A ($v_{1,2,3,4}$)			A_g	1	5
4	v_2	E	B ($v_{3,4}$)	1	10	A_u	1	5
12	v_3, v_4	F_2	B ($v_{3,4}$)	1	8	B_g	1	4
		E	B ($v_{3,4}$)			B_u	1	4
f^γ	v_{vib}	Simetria molecular T_d	Sítio de Simetria C_s	C_ζ	a_ζ	Grupo fator C_{2h}	C_ζ	a_ζ
2	v_1	A_1	A' ($v_{1,2,3,4}$)			A_g	1	6
4	v_2	E	A'' ($v_{2,3,4}$)	1	12	A_u	1	3
12	v_3, v_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 irreduutível A_1 da simetria T_d se transforma como a representação irreduutível 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 irreduutíveis da célula unitária como:

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

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 irreduutíveis 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_2		Sítio C_s		
	Raman	I.R.	Raman	I.R.	
v_1	A_g	A_u	A_g	B_u	
v_2	$2A_g$	$2A_u$	A_g, B_g	A_u, B_u	
v_3	$A_g, 2B_g$	$A_u, 2B_u$	$2A_g, B_g$	$A_u, 2B_u$	
v_4	$A_g, 2B_g$	$A_u, 2B_u$	$2A_g, B_g$	$A_u, 2B_u$	
Modos externos da rede					
	Raman		I.R.		
	$8A_g, 10B_g$		$6A_u, 9B_u$		
Total de modos ativos					
	Raman		I.R.		
	$19A_g, 17B_g$		$14A_u, 19B_u$		

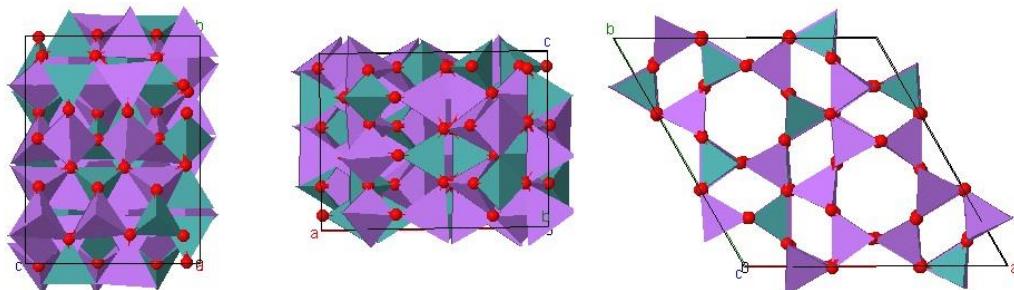
2.4 Análise de Teoria de Grupos para o Li_2MoO_4

O Li_2MoO_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 Li_2MoO_4 ocupam sítios de simetria C_1 . Nossa análise será feita supondo que a unidade Li_2MoO_4 é composta de três partes, a saber: dois átomos de lítios, cada um em um sítio C_1 e um grupo 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 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 MoO_4 na estrutura S_6 .

Tabela 5 Carta de correlação do grupo de simetria do tetraedro MoO_4 livre e do grupo fator S_6 da célula unitária

f^γ	v_{vib}	Simetria molecular T_d	Sítio de Simetria C_1	C_ζ	a_ζ	Grupo fator S_6	C_ζ	a_ζ
6	v_1	A_1				A_g	1	9
12	v_2	E	$\geqslant A(v_{1,2,3,4})$	1	54	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 irreduutíveis 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 Li_2MoO_4 em termos das representações irreduutíveis do grupo fator da célula unitária. A divisão é feita por modos internos e externos, e ativos no Raman e no IR.

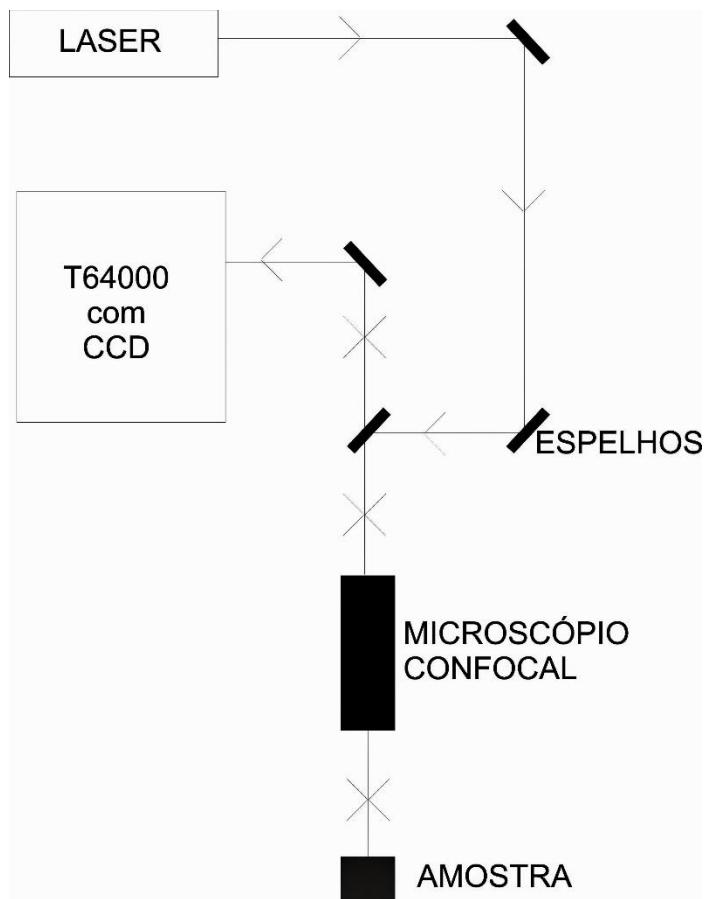
Vibrações internas do tetraedro		
Modo	Sítio C_1	
	Raman	I.R.
v_1	A_g, E_g	A_u, E_u
v_2	$2A_g, 2E_g$	$2A_u, 2E_u$
v_3	$3A_g, 3E_g$	$3A_u, 3E_u$
v_4	$3A_g, 3E_g$	$3A_u, 3E_u$
Modos externos da rede		
Raman		I.R.
$12A_g, 12E_g$		$11A_u, 11E_u$
Total de modos ativos		
Raman		I.R.
$21A_g, 21E_g$		$21A_u,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

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).

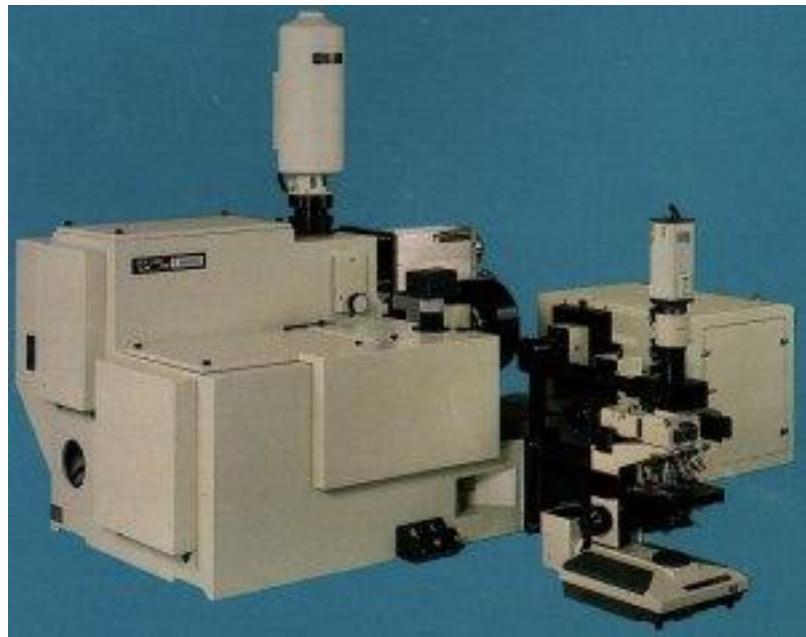
Figura 8 Esquema do sistema de espalhamento Raman utilizado para as medidas desse trabalho.



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 espetrômetro Jobin Yvon T64000 equipado com uma CCD (Charge Coupled Device) resfriado com nitrogênio líquido. Na Figura 9 apresenta-se uma fotografia do espetrômetro 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 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.

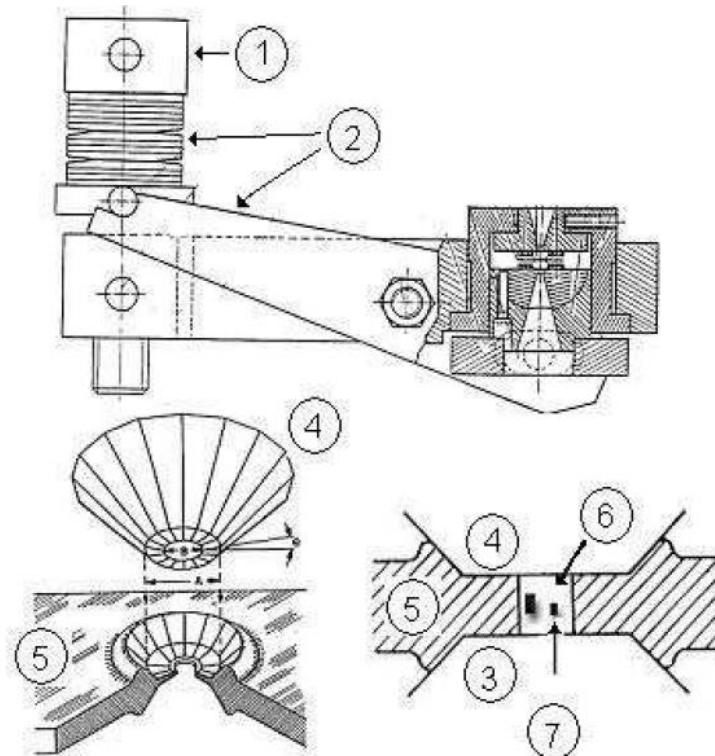
Existem dois métodos de aplicação de pressão, sendo um uniaxial e outro hidrostático. No método de pressão uniaxial existe a possibilidade de se atingir pressões que ultrapassem a

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 μm foram pré-indentadas até 45 μm . Um buraco com 120 μm 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 constituindo 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 regulagem 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 ω_{R_i} é o número de onda de qualquer uma das linhas do rubi (em unidades de 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 β -MgMoO₄ ($C2/m$).

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 (MoO₄) 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 ($R\bar{3}$).

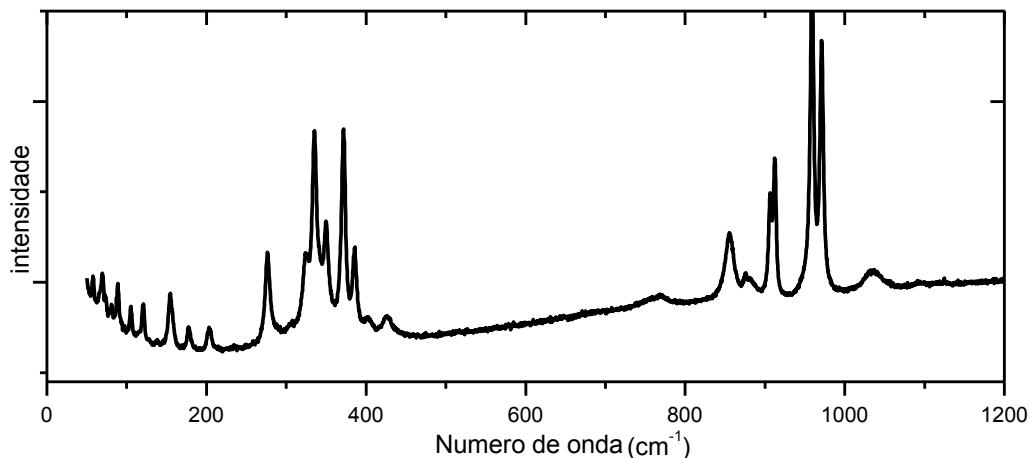
Com o intuito de se obter pó de Li₂MoO₄ em uma única fase cristalina, diferentes condições e valores para razão de Li/Mo na solução inicial, pH da solução, tipo de precipitador orgânico, concentração da solução aquosa e método de agitação, foram usados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo faremos a análise dos espectros medidos para o MgMoO_4 (até 8,5 GPa) e para o Li_2MoO_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 MgMoO_4 à pressão ambiente

Figura 11 Espectro Raman do MgMoO_4 em pressão ambiente. Região espectral de 50 a 1200 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 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 MoO_4^{2-} e os modos externos, o que dificulta a diferenciação entre eles. Isso se deve à forte ligação entre o íon Mg^{2+} e o tetraedro 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 de veras 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.

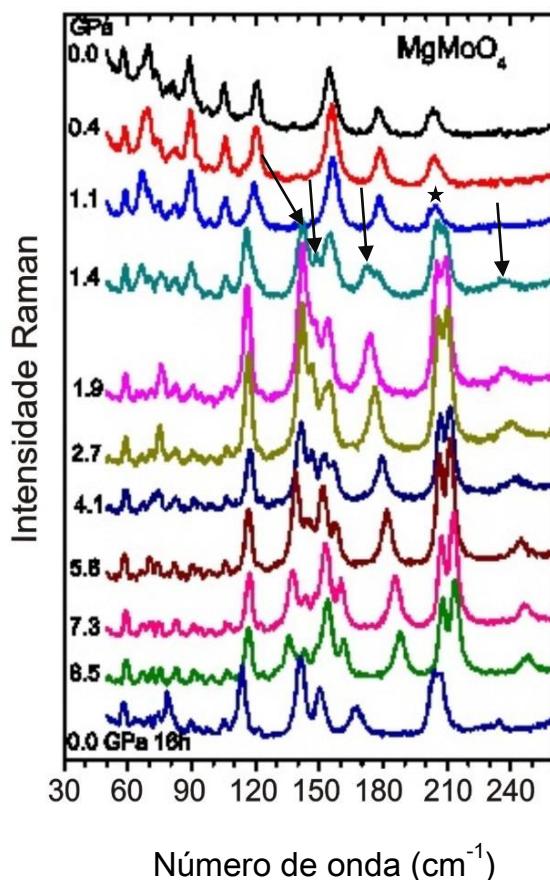
0,0 – 1,4 GPa			1,4 – 8,5 GPa		
$\omega = \omega_0 + \alpha P$			$\omega = \omega_0 + \alpha P$		
$\omega_{obs}(cm^{-1})$	$\omega_0(cm^{-1})$	$\alpha(cm^{-1}/GPa)$	$\omega_0(cm^{-1})$	$\alpha(cm^{-1}/GPa)$	Atribuição
69	69,0	1,06	70,6	0,01	rede
74	74,0	0,64	75,0	-0,07	rede
81	81,7	0,72	81,8	0,07	rede
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	bend./rede
			295,2	4,60	
			302,2	4,76	
324	325,4	5,36			bend./rede
335	335,7	0,60			
351	348,6	5,10	315,5	4,74	bend./rede
			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			bend./rede
385	385,9	4,96	380,8	2,73	bend./rede
401	401,8	9,70	405,8	3,92	bend./rede
			414,9	2,90	
427	426,8	7,47	432,2	4,54	bend./rede
			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 MgMoO₄ em função da pressão

Para facilitar a nossa análise, o espectro foi dividido em quatros regiões, uma entre 50 a 250 cm⁻¹, de 250 a 550 cm⁻¹, de 600 a 820 cm⁻¹ e uma última, de 820 a 1050 cm⁻¹. A Figura 12 mostra a evolução do espectro do MgMoO₄ em função da pressão de 0,0 a 8,5 GPa, na região espectral de 50 a 250 cm⁻¹. 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.

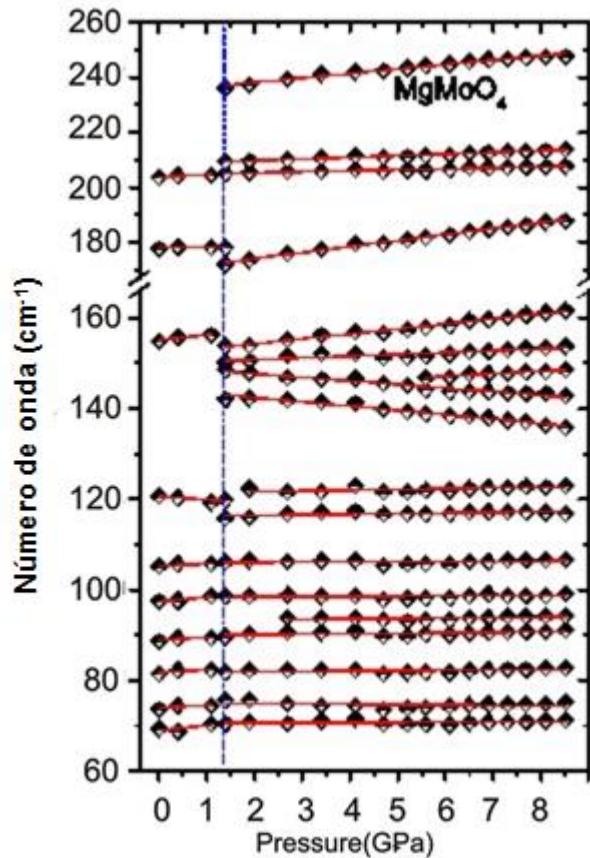
Figura 12 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do $MgMoO_4$ na região espectral de 50 a 250 cm^{-1} .



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 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 ω_{obs} , o ajustado ω_0 e os coeficientes de pressão α , 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 cm^{-1} (2,7 GPa) e outro em 146 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 $MgMoO_4$ na região espectral de 50 a 250 cm^{-1} .



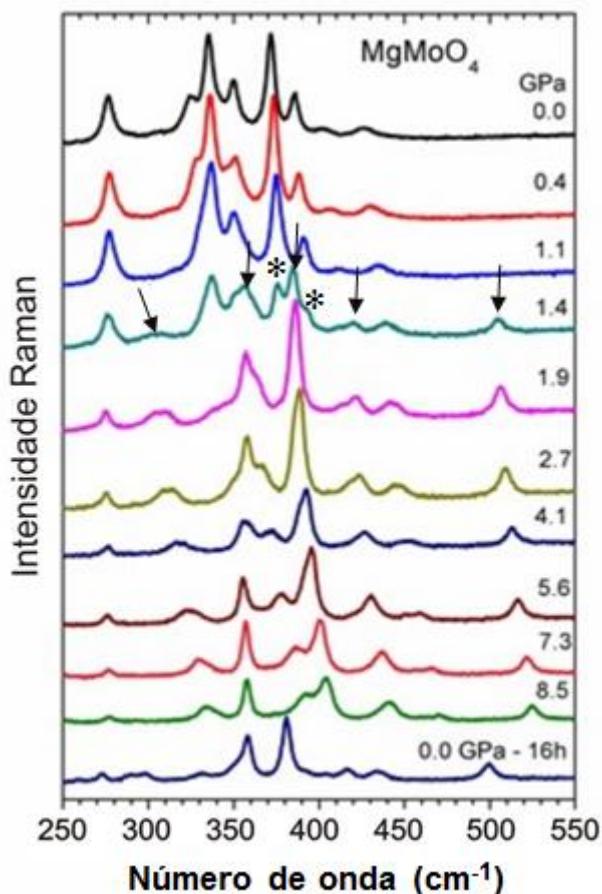
Após atingido o valor máximo de pressão no experimento (8,5 GPa), procedeu-se com a fase de relaxamento do experimento. A Figura 12 mostra (na base do gráfico) o espectro do material medido 16 horas após a amostra retornar à pressão atmosférica. Observamos que o espectro é muito semelhante àquele medido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

Entenderemos melhor a transição de fase, após analisarmos as outras regiões espetrais do material. A Figura 14 apresenta o comportamento dos modos Raman na região espectral entre 250 e 600 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 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 cm^{-1} (A_g/B_g) e 385 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.

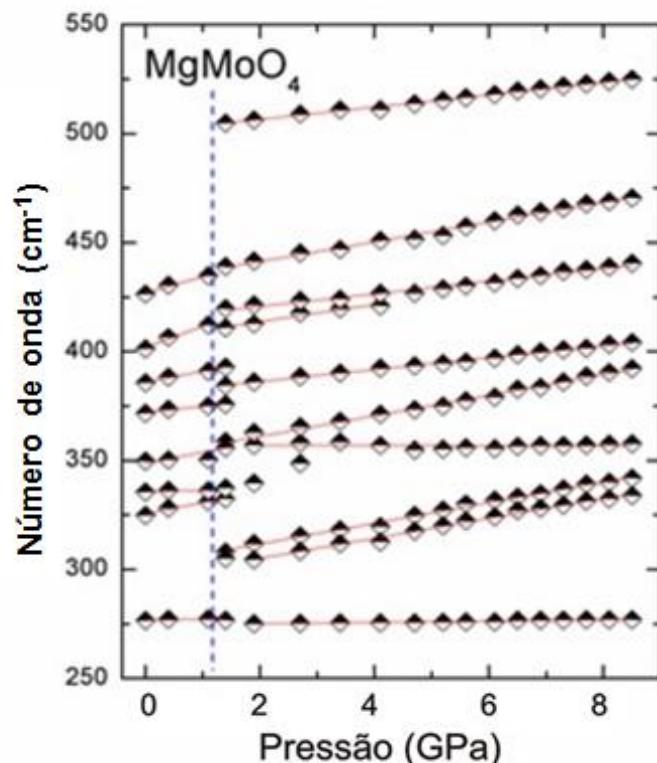
Figura 14 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do MgMoO_4 na região espectral de 250 a 600 cm^{-1} .



Desta figura é fácil observar que, praticamente todos os modos sofrem um *blue shift*. Observe que o *blue shift* é mais significativo entre 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 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 MoO_4^{2-} são as principais responsáveis pela redução do volume da célula unitária.

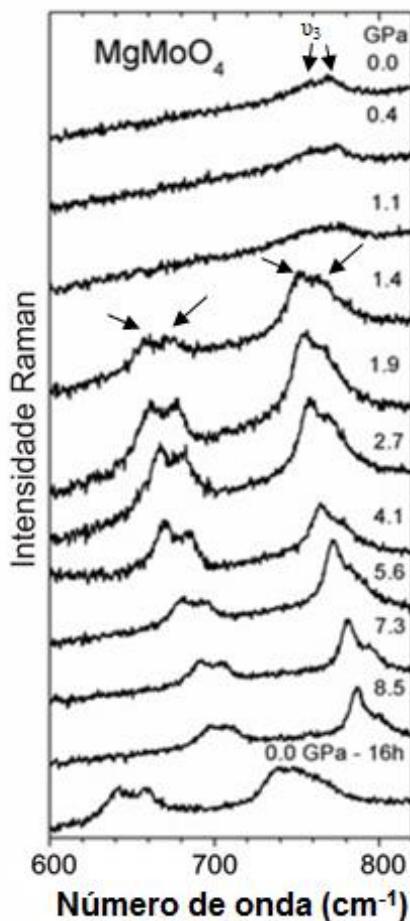
Figura 15 Dependência com a pressão até 8,5 GPa das frequências dos modos Raman do MgMoO_4 na região espectral de 250 a 600 cm^{-1} .



A Figura 16 mostra a evolução com pressão dos espectros na região entre 600 e 820 cm^{-1} . Em pressão ambiente, podemos observar duas bandas localizadas em 756 (A_g) e 773 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 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 MgMoO_4 na região espectral de 600 a 820 cm^{-1} .

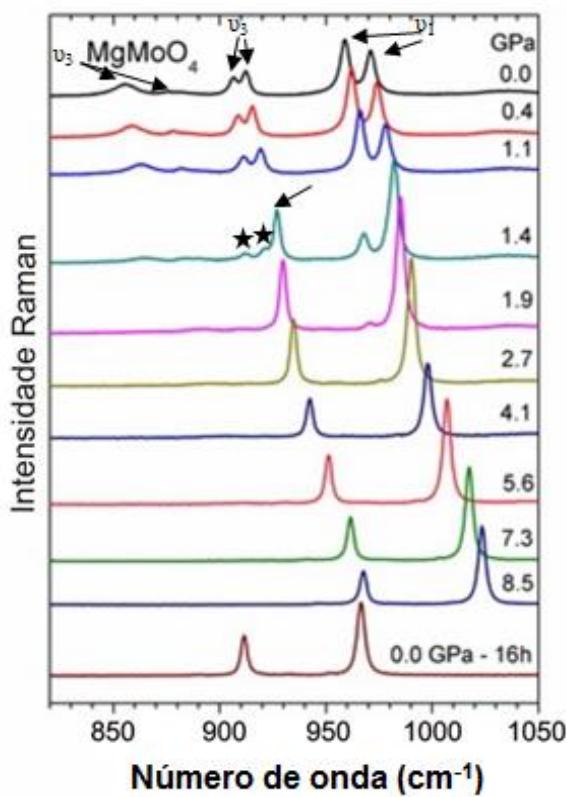


A Figura 17 mostra a evolução com a pressão dos espectros na região de 820 a 1050 cm^{-1} . Nessa região observamos bandas de estiramento antissimétrico em $856 (\text{A}_g)$, $875 (\text{B}_g)$, $906 (\text{A}_g)$ e $912 \text{ cm}^{-1} (\text{B}_g)$, e bandas de estiramento simétrico em 959 e 971 cm^{-1} (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 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 $1,4 \text{ GPa}$, pode-se observar modificações na região de estiramento antissimétrico, como o surgimento de uma banda bastante intensa em 927 cm^{-1} e a diminuição drástica da intensidade

das bandas em 906 e 912 cm^{-1} . Estas mesmas bandas, desaparecem no espectro a 1,9 GPa. Observando o comportamento das bandas associadas aos estiramentos simétricos do tetraedro MoO_4^{2-} , podemos ver que aquela menos energética (959 cm^{-1}) diminui em intensidade, ao passo que a outra (971 cm^{-1}) aumenta de intensidade. Segundo 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 MoO_4^{2-} estão ocupando sítios equivalentes.

Figura 17 Evolução com a pressão até 8,5 GPa dos espectros Raman do MgMoO_4 na região espectral de 820 a 1050 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 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 MoO_6 . A Figura 18 mostra o gráfico $\omega \times P$ para a região entre 600 e 1050 cm^{-1} .

Jayaraman et al. sugeriu que a frequência do mais alto modo interno de espécies tetraédricas 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 MgMoO_4 , observando seu modo interno mais energético 971 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 MgO_6 e devido ao encurtamento nas ligações dos tetraedros MoO_4 . Estas modificações alteram a coordenação dos íons Mo.

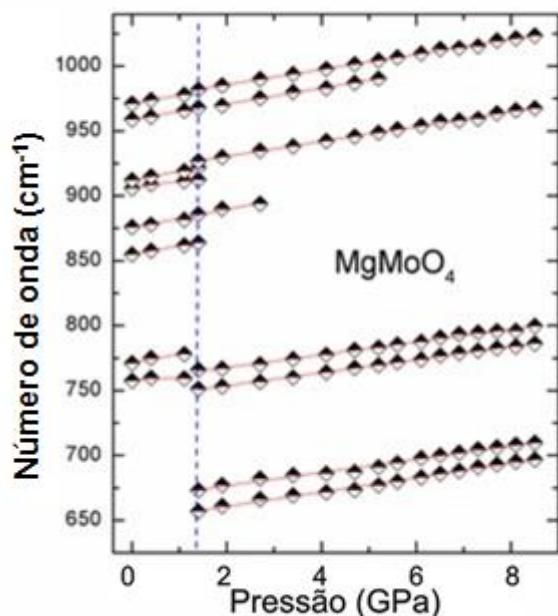
É interessante comparar a influência da pressão no MgMoO_4 com a influência do mesmo parâmetro termodinâmico em outros molibdatos recentemente estudados, tais como o PbMoO_4 [73] e o SrMoO_4 [74]. Em relação ao PbMoO_4 observou-se que as bandas associadas ao *bending* antissimétrico apresentam $d\omega/dP$ 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 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 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 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 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 PbMoO_4 (em 10,4 GPa) e para o SrMoO_4 (em 17,7 GPa)

Pudemos observar que após o relaxamento da pressão, o espectro do MgMoO_4 exibia apenas dois modos acima de 900 cm^{-1} : 912 e 966 cm^{-1} . É importante reforçar o fato de que o espectro Raman do MgMoO_4 (depois de relaxada a pressão) é semelhante ao espectro reportado para o nanocrystalino $\alpha\text{-NiMoO}_4$ [75]. Este material também só apresenta dois modos vibracionais acima de 900 cm^{-1} , a saber, em 909 e 957 cm^{-1} . Podemos ver que os modos correspondentes no 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 díbleto em

743 e 758 cm^{-1} no MgMoO_4 , somente uma banda equivalente em 702 cm^{-1} é observada no espectro do α - NiMoO_4 . Pode-se inferir que, para as bandas de estiramento acima de 900 cm^{-1} , os números de onda são poucos sensíveis a substituição de Mg por Ni. Contudo, bandas de estiramento abaixo de 900 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 MgMoO_4 na região espectral de 600 a 1050 cm^{-1} .



Com relação à simetria da fase de alta pressão do MgMoO_4 , sabemos que ela é similar à do α - NiMoO_4 . Outro estudo mostra similaridade entre MgMoO_4 , α - NiMoO_4 e α' - NiMoO_4 [80]. Sabe-se que α - NiMoO_4 cristaliza-se na forma $\text{C}2/\text{m}$ com $Z = 2$, composto de cadeias infinitas de octaedros de arestas compartilhadas NiO_6 e MoO_6 [80]. Portanto, uma possibilidade é que o MgMoO_4 tenha sofrido uma transição de fase $\text{C}2/\text{m} \rightarrow \text{C}2/\text{m}$, 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 PbCrO_4 , verificou-se que o cristal sofria transição de fase estrutural em 3,5 e $\sim 9,1$ GPa. Na primeira transição, o

cristal 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 β . 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 MoO_6 diferentes na fase α - 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 cm^{-1} no MgMoO_4 .

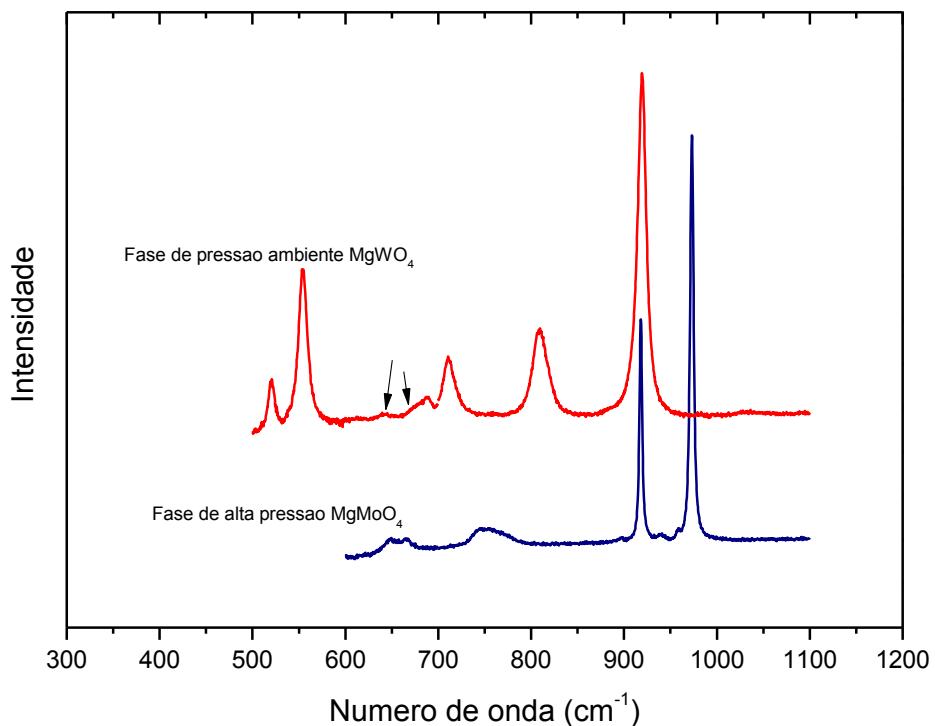
Também sabe-se que muitos molibdatos com estrutura α - MnMoO_4 (estrutura C2/m como MgMoO_4) cristalizam na estrutura volframita P2/c quando sintetizado em condições de altas pressões [82]. Assim, outra possibilidade é que o MgMoO_4 tenha sofrido uma transição de fase C2/m \rightarrow P2/c.

É válido notar que a presença de um pequeno *gap* de energia (150 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 MoO_6 na célula unitária.

Uma observação atenta, revela uma semelhança entre a fase relaxada (após cessar a pressão) do MgMoO_4 e a fase de pressão ambiente do MgWO_4 [83] (ver Figura 19), principalmente na região de números de onda maiores que 600 cm^{-1} . É sabido que o 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 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 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 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 $\text{C}2/\text{m} \rightarrow \text{P}2/\text{c}$.

Figura 19 Comparação entre os espectros obtidos do MgMoO_4 na fase de alta pressão e o MgWO_4 em pressão ambiente, na região espectral acima de 600 cm^{-1} .

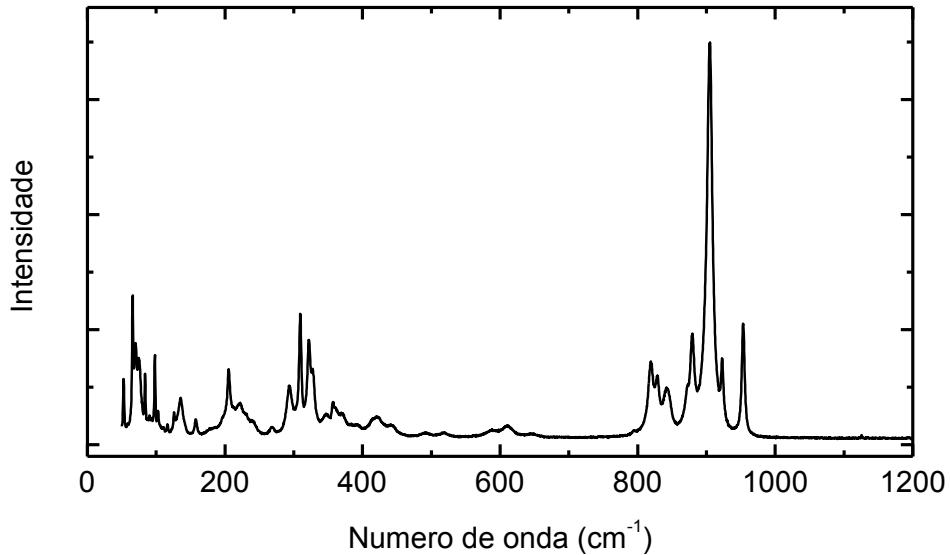


Esta transição é de certa forma previsível. Devido à grande semelhança entre os raios atômicos dos íons Mo^{6+} e W^{6+} , esperaríamos que os molibdato AMoO_4 tivessem uma estrutura semelhante aos seus correspondentes tungstato. No entanto, sabemos que isso não ocorre. Este fato é prontamente observado se considerarmos o MgMoO_4 ($\text{C}2/\text{m}$) e o MgWO_4 ($\text{P}2/\text{c}$). 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 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 Li_2MoO_4 à pressão ambiente – primeiro experimento

Figura 20 Espectro Raman do Li_2MoO_4 em pressão ambiente. Região espectral entre 50 e 1200 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 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 MgMoO_4 , há um acoplamento entre os modos de *bending* do tetraedro 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 Li_2MoO_4 .

0,0 – 2,1 GPa			3,1 – 4,0 GPa		
$\omega = \omega_0 + \alpha P$			$\omega = \omega_0 + \alpha P$		
ω_{obs}	ω_0	α	ω_0	α	Atribuição
53					Rede
59					Rede

ω_{obs}	0,0 – 2,1 GPa		3,1 – 4,0 GPa		Atribuição
	$\omega = \omega_0 + \alpha P$	$\omega = \omega_0 + \alpha P$	ω_0	α	
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		Atribuição
	$\omega = \omega_0 + \alpha P$	$\omega = \omega_0 + \alpha P$	ω_0	α	
ω_{obs}	ω_0	α	ω_0	α	
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 ν_3 e ν_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 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 Li_2MoO_4 revela modos com frequências muito próximas aos modos aqui mencionados. Na Tabela 8, é possível ver as comparações.

4.4 Espectroscopia Raman do Li_2MoO_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.

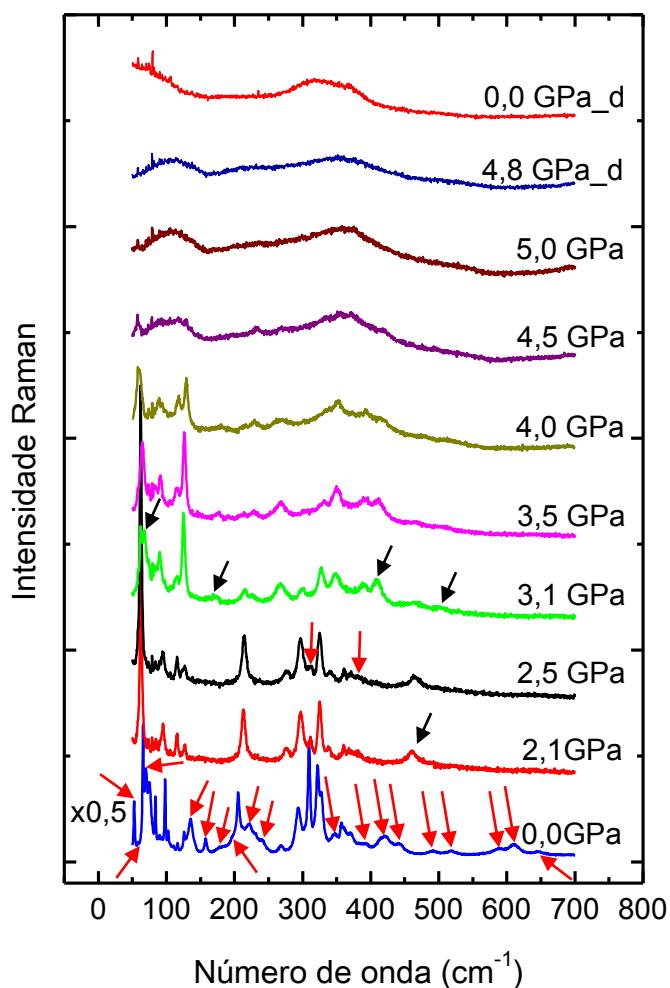
A Figura 21 apresenta a evolução dos espectros do Li_2MoO_4 em função da pressão, até 5,0 GPa na região espectral entre 50 e 700 cm^{-1} . Como já dito anteriormente, a separação entre os modos da rede e os modos de *bending* não é muito evidente. Neste trabalho, consideramos como modos da rede ou externos, aqueles até 300 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 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 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 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 MoO_4^{2-} são irregulares. Na referência [87], foi mencionado que as distâncias Mo-O médias variam entre 1,756 a 1,799 \AA . 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 \AA .

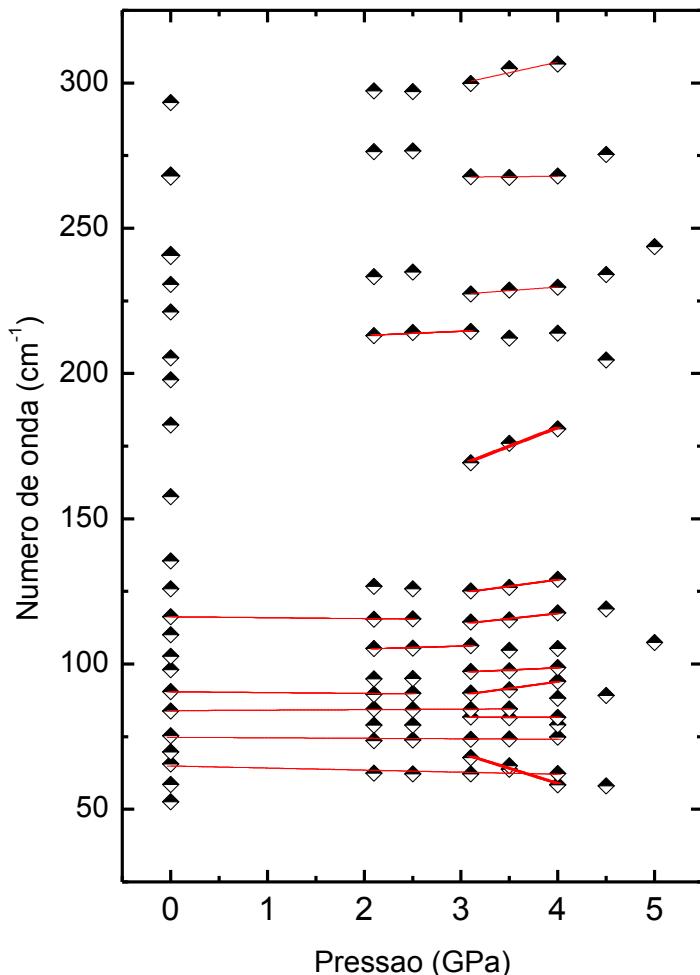
Figura 21 Evolução dos espectros Raman do Li_2MoO_4 com pressão até 5,0 GPa. Região espectral entre 50 e 700 cm^{-1} .



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 cm^{-1} seria um sobreton do modo 240 cm^{-1} ; 518 cm^{-1} seria sobreton do 268 cm^{-1} ; 587 cm^{-1} seria sobreton do 293 cm^{-1} ; 611 cm^{-1} seria sobreton do 309 cm^{-1} ; e 646 cm^{-1} seria sobreton do 321 cm^{-1} .

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

Figura 22 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 50 a 300 cm^{-1} .

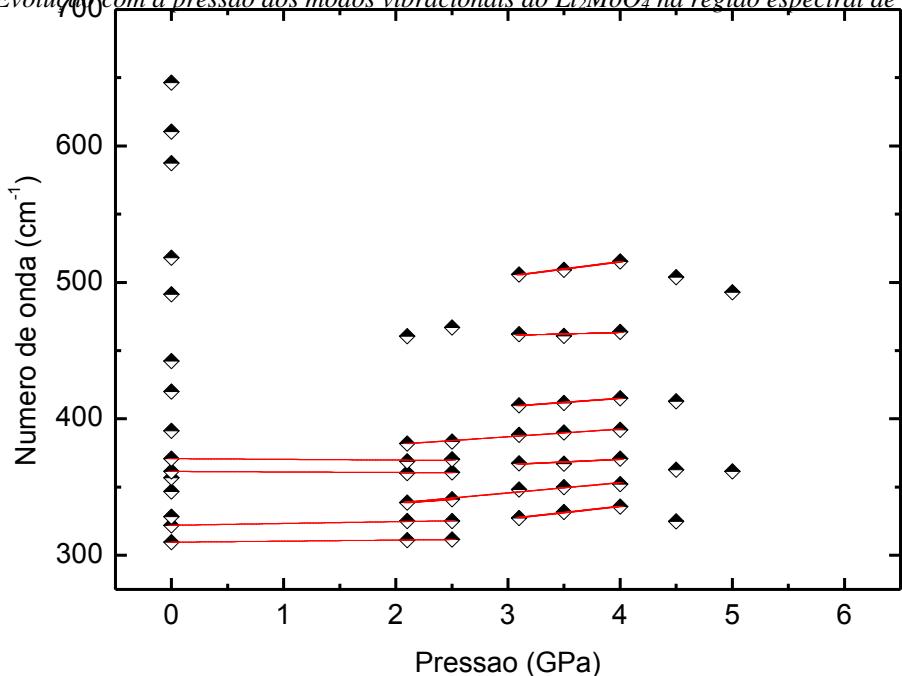


Em 3,1 GPa as mudanças continuam acontecendo. Entre as principais, podemos citar: o surgimento de um pico muito intenso em 68 cm^{-1} ; o aparecimento de outro pico, menos intenso, em 169 cm^{-1} . A Figura 22 apresenta a evolução com pressão dos números de onda dos modos vibracionais do material, na região de 50 a 300 cm^{-1} . Os dois picos citados (68 e 169 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 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 cm^{-1}) também sofre alterações no número de picos em $2,1\text{ GPa}$. Dentre elas, os modos em 347 , 391 , 420 e 442 cm^{-1} desaparecem; surge um novo pico em 460 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 cm^{-1} e o surgimento de outros dois, em 410 e 506 cm^{-1} .

Figura 23 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 300 a 700 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 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, ν_2 e ν_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.

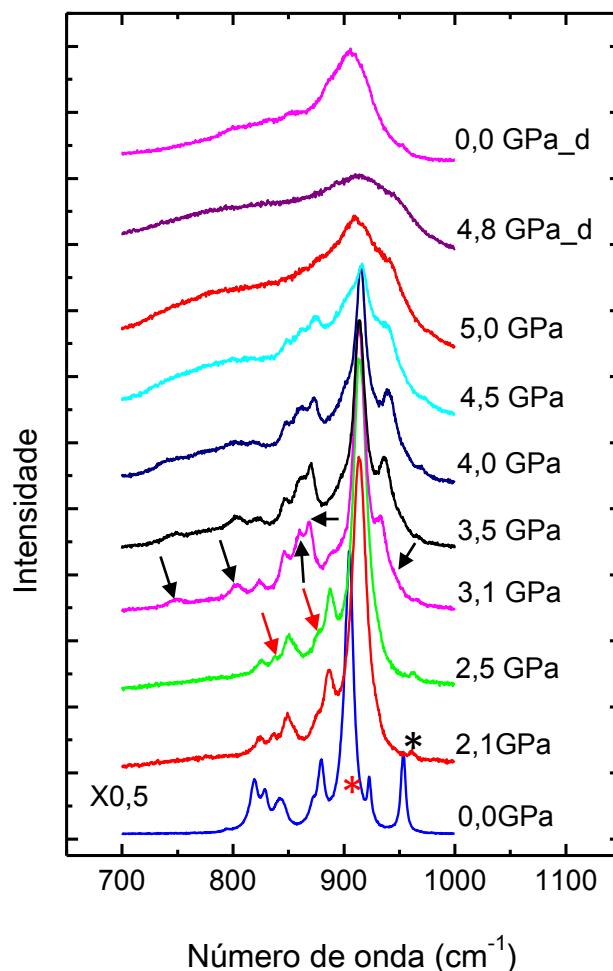
Na parte superior da Figura 21 é possível ver a evolução dos espectros durante a descompressão. É possível verificar que o espectro em 0,0 GPa depois da descompressão é idêntico àquele em 4,5 GPa o que indica que a possível amorfização é irreversível.

A Figura 24 mostra os espectros Raman do Li₂MoO₄ sob compressão até 5,0 GPa na região espectral entre 700 e 1000 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 cm⁻¹; o alargamento do pico mais intenso em 905 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 cm⁻¹. Há ainda, o desaparecimento dos modos em 837 e 877 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 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.

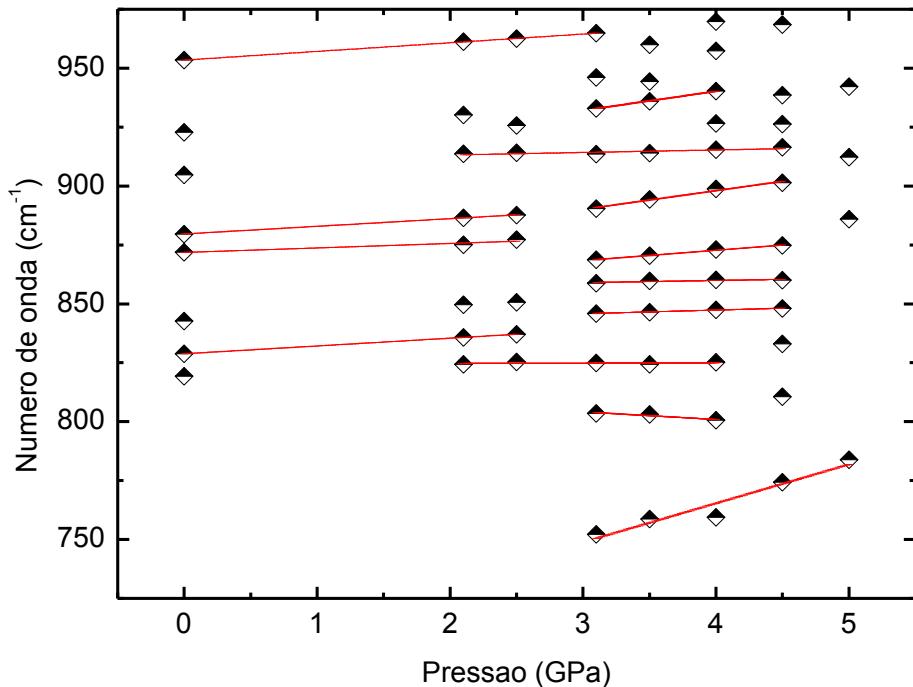
Figura 24 Evolução dos espectros Raman do Li_2MoO_4 com pressão até 5,0 GPa. Região espectral entre 700 e 1000 cm^{-1} .



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 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 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 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 Li_2MoO_4 na região espectral de 700 a 1000 cm^{-1} .



Todas as mudanças percebidas no espetro para as três regiões espetrais 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 tório, ao alcançar 1,95 GPa e medir o espetro imediatamente, percebe-se que o material apresentava

ainda a fase β' . 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 hidrostático.

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 $Tb_2(MoO_4)_3$ [9] e do $Y_2(WO_4)_3$ [90].

A reversibilidade ou irreversibilidade de uma transformação cristal-amorfo também é difícil de predizer. 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 $AlPO_4$ é formada por tetraedros AlO_4 e tetraedros PO_4 e a estrutura $LiKSO_4$, de tetraedros LiO_4 e SO_4 . Durante a aplicação de pressão somente os tetraedros mais fracos, AlO_4 e LiO_4 sofrem alterações, enquanto os tetraedros PO_4 e 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].

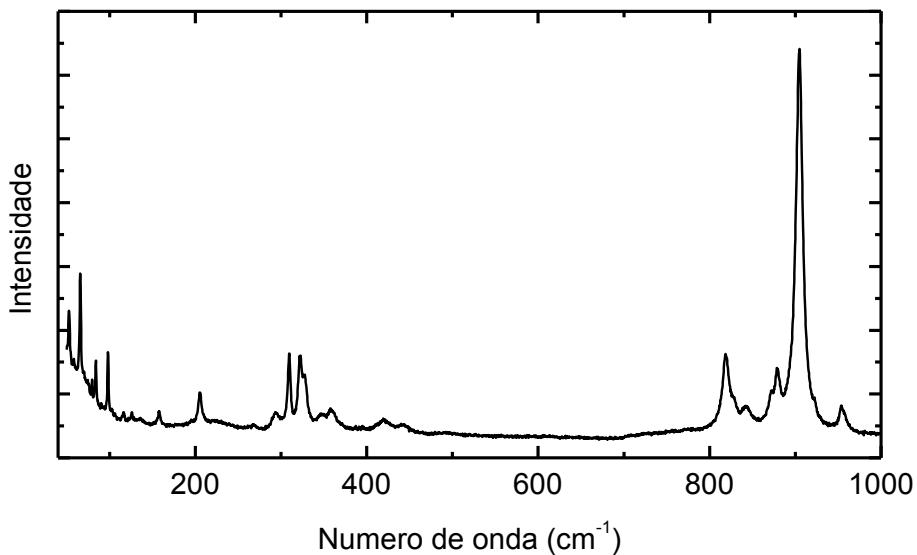
Com relação aos mecanismos da possível amorfização do material, três devem ser levados em conta: i) decomposição química; ii) deformação mecânica; iii) transformação cristalográfica. A irreversibilidade da transformação aqui observada é consistente com decomposição química, tendo em vista que altas barreiras 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 → amorfó 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 amorfá, a tendência era ele, previamente, ir para uma fase de mais baixa simetria como acontece com os molibdato 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 Li_2MoO_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 exibe o espectro de pressão ambiente, obtido nesse segundo experimento para a região espectral entre 50 e 1000 cm^{-1} .

Figura 26 Espectro Raman do Li_2MoO_4 em pressão ambiente. Região espectral entre 50 e 1200 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 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 [ω_{obs} (cm⁻¹)] e seus assinalamentos, com ajuste linear do tipo $\omega = \omega_0 + \alpha P$ [ω_0 (cm⁻¹) e [α (cm⁻¹/GPa)] para as fases de pressão ambiente e de alta pressão do Li₂MoO₄.

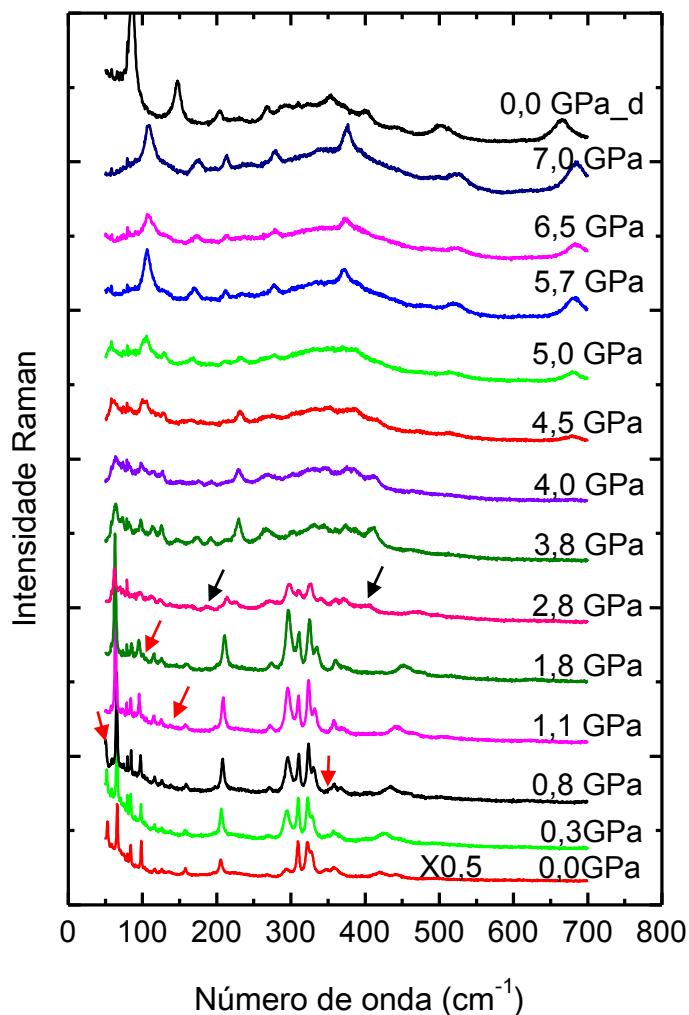
ω_{obs}	0,0 – 3,8 GPa		3,8 – 5,0 GPa		>5,0 GPa		Atribuição
	$\omega = \omega_0 + \alpha P$						
ω_{obs}	ω_0	α	ω_0	α	ω_0	α	
53							rede
59	58,7	-0,6	59,0	-0,3			rede
66	65,8	-1,4					rede
			71,1	-1,9	80,6	-4,4	
70	70,4	0,4					rede
75	74,3	-0,2					rede
80	79,4	-0,1	51,5	6,1	68,3	2,7	rede
84	83,8	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		
$\omega = \omega_0 + \alpha P$		$\omega = \omega_0 + \alpha P$		$\omega = \omega_0 + \alpha P$			
ω_{obs}	ω_0	α	ω_0	α	ω_0	α	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 Li₂MoO₄ em função da pressão – segundo experimento

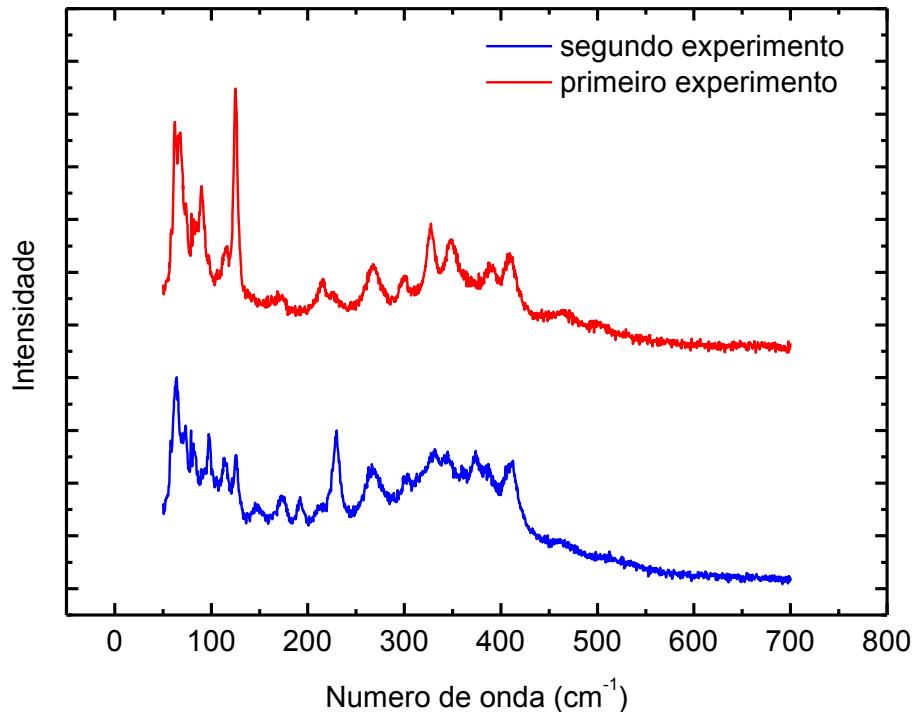
A Figura 27 mostra a evolução dos espectros Raman do Li₂MoO₄ com a pressão de 0,0 a 7,0 GPa, na região espectral de 50 a 700 cm⁻¹.

Figura 27 Evolução dos espectros Raman do Li_2MoO_4 com pressão até 7,0 GPa. Região espectral entre 50 e 700 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.

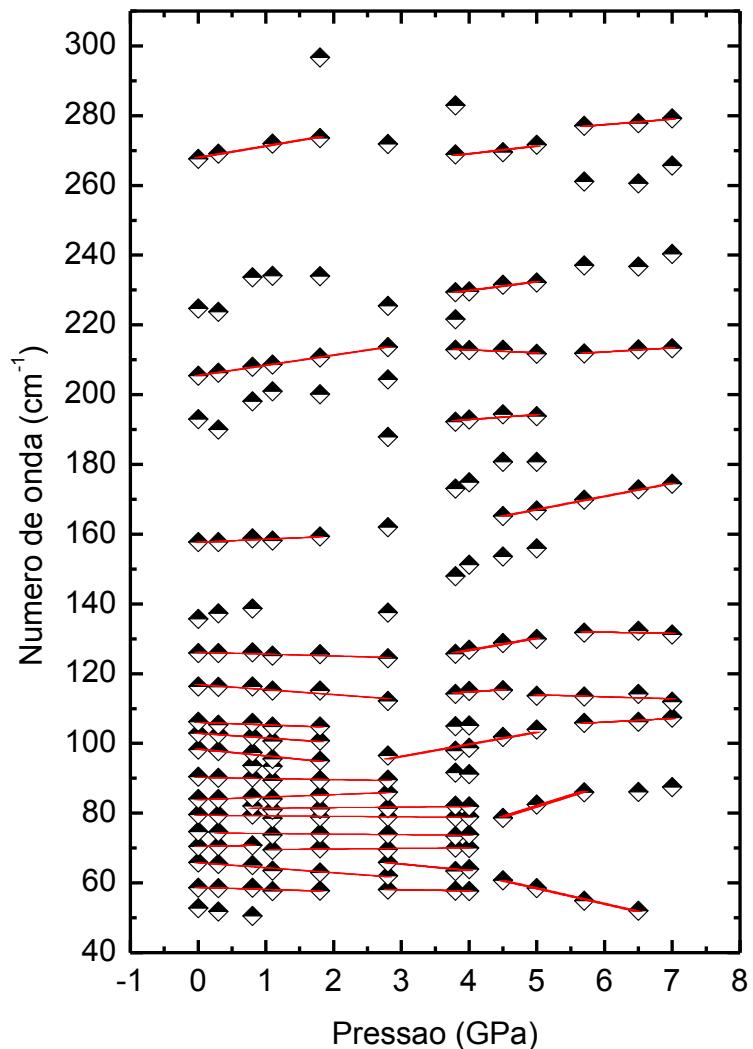
Figura 28 Comparação entre os espectros do Li_2MoO_4 do primeiro (3,1 GPa) e segundo experimento (3,8 GPa), na região de 50 a 700 cm^{-1} .



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].

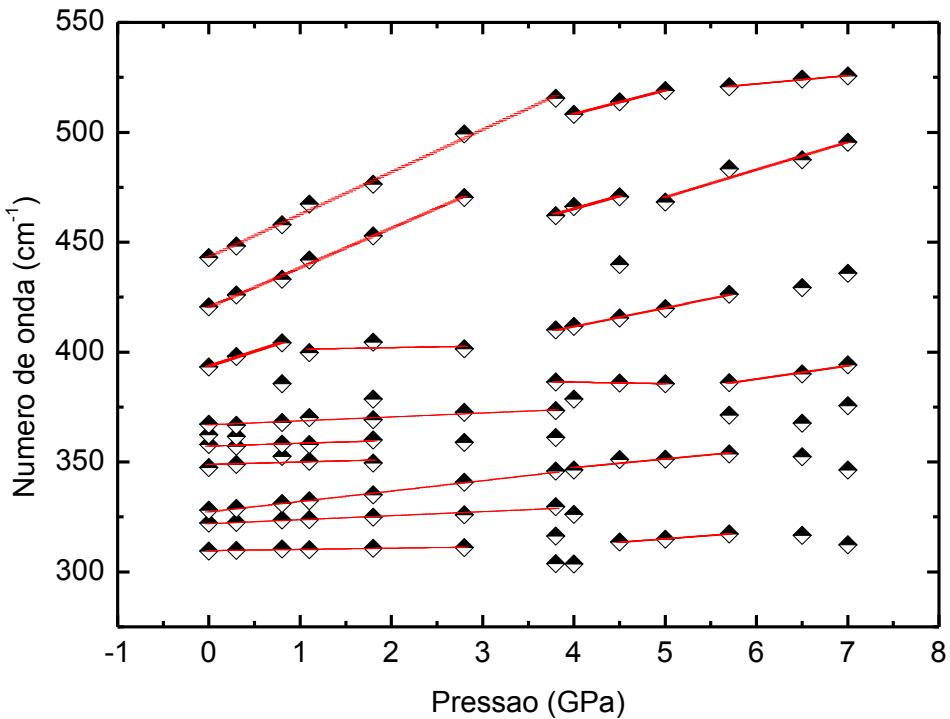
Figura 29 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 50 a 300 cm^{-1} .



A Figura 30 apresenta a evolução das frequências dos modos normais ativos no Raman do Li_2MoO_4 na região de 300 a 700 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 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 Li_2MoO_4 na região de 700 a 1200 cm^{-1} com pressão entre 0,0 e 7,0 GPa.

Figura 30 Evolução com a pressão dos modos vibracionais do Li_2MoO_4 na região espectral de 300 a 700 cm^{-1} .



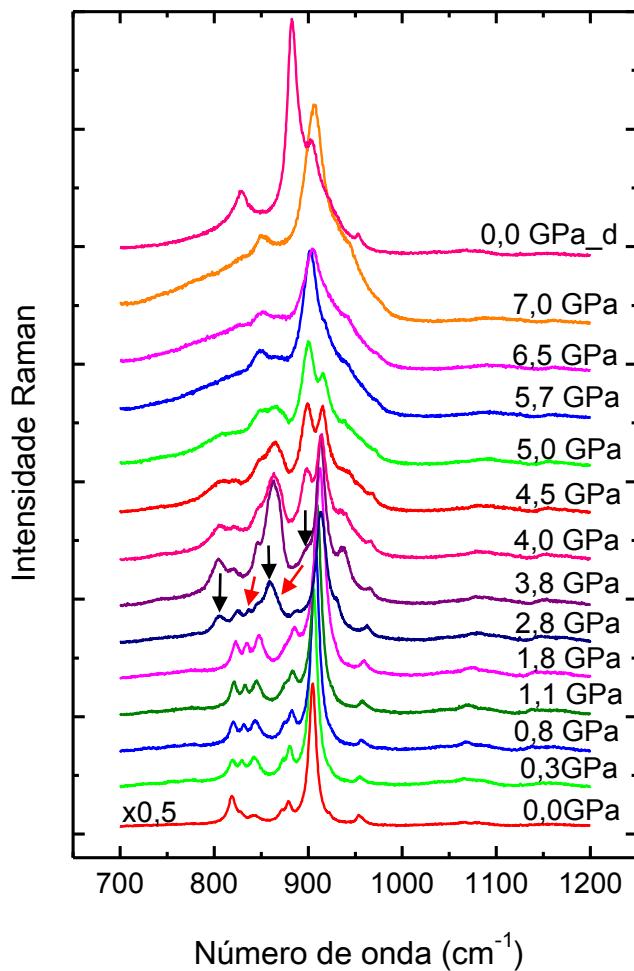
Assim como nas demais regiões espetrais, podemos observar mudanças nítidas no espetro já em 2,8 GPa. Em 3,8 GPa, novamente, algumas alterações acontecem no espetro. Destaque-se a mudança de intensidade relativa de vários picos. O espetro se modifica lentamente a partir daí e, já em 5,7 GPa, é bastante 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 cm^{-1} e $19,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ para o modo em 443 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 MoO_4^{2-} permanecerem como na fase inicial.

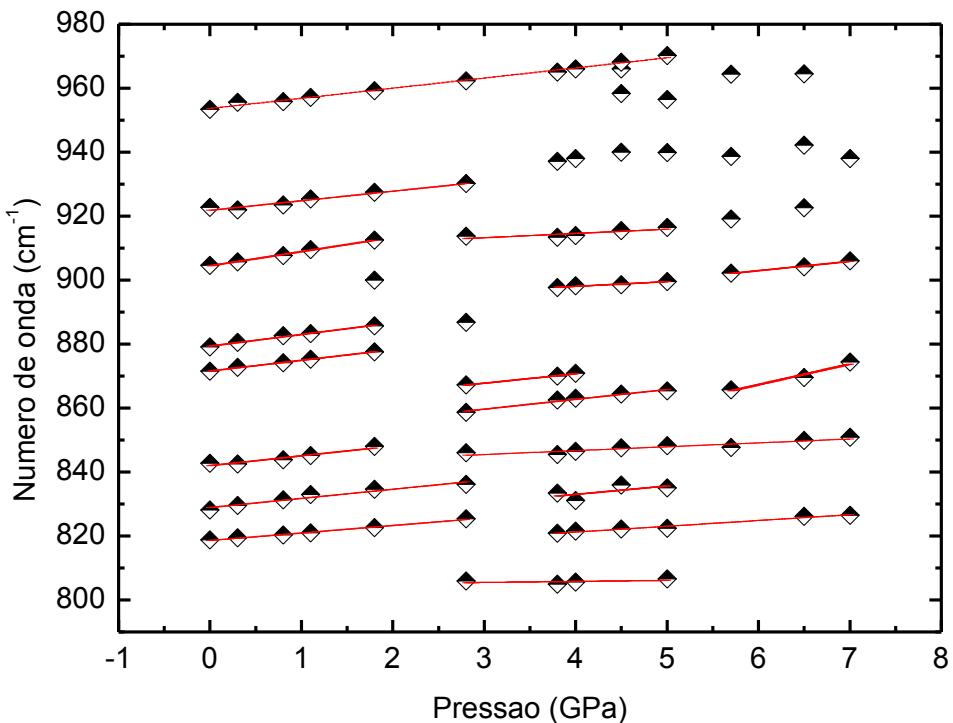
Figura 31 Evolução dos espectros Raman do Li_2MoO_4 com pressão até 7,0 GPa. Região espectral entre 700 e 1000 cm^{-1} .



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 quasehidrostaticidade 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 Li_2MoO_4 na região espectral de 700 a 1000 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 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 $\text{P}2/\text{c}$.

Algumas diferenças nos valores de $d\omega/dP$ do MgMoO_4 comparados com outros molibdatos, a saber PbMoO_4 e 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 (Li_2MoO_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 MgMoO₄ e do K₂WO₄ em função da temperatura** por. Programa de Pós-Graduação em Física - UFPI. [S.I.]. 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-GRÉGORE, 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. ORGANOV, 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. **Physical 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.

Transição	Sistema
Líquido-vapor	H_2O
Sólido-líquido	H_2O
Sólido-gás	CO_2
Líquido-líquido	Água-fenol
Sólido-sólido	Grafita-diamante
Ferromagnetismo	Fe, Ni, Co
Ferrimagnetismo	Fe_3O_4
Anti-ferromagnetismo	CoO , NiO
Ordem-desordem	Liga ZnCu
Ferroelectricidade	BaTiO_3
Supercondutividade	Hg , Nb_3Sn
Superfluidez	He_4

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 dilatem 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 η , 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 (BaTiO_3). A temperaturas superiores a 120 °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 η como sendo um parâmetro de ordem do sistema. Podemos escrever o potencial termodinâmico como uma função de P , T e η . Contudo, a última variável desempenha um papel diferente, pois, dados P e T de uma maneira arbitrária, η é determinada pelo fato de que deve ter o valor que minimiza o potencial para aqueles valores de P e T . Próximo à transição η assume valores pequenos. Por esse motivo, podemos expandir o potencial em uma série de potências de η .

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

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

$$B > 0 \quad \text{na fase simétrica}$$

$$B < 0 \quad \text{na fase assimétrica}$$

$$B(T,P) = 0 \quad \text{determina os pontos de transição}$$

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 η 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 $C_P > C_{P0}$, 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 Al_2SiO_5 [66] e experimentalmente no NH_4PF_6 [67], no KTiOPO_4 [68] e no 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].

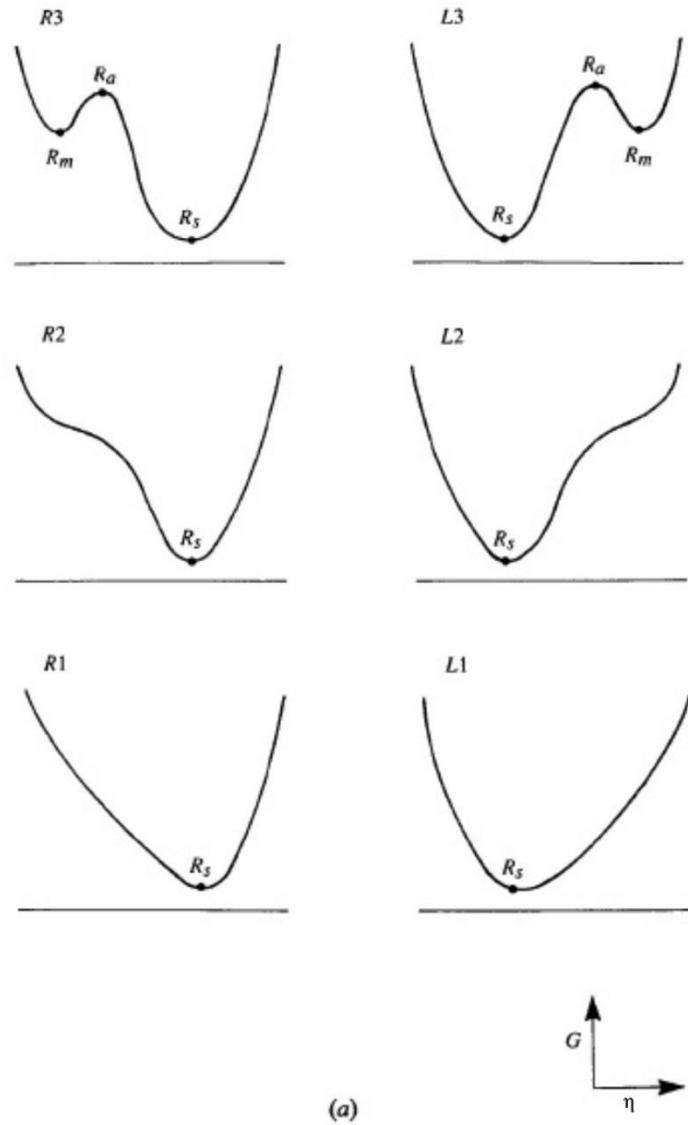
Partimos da equação A.001 a qual representa um potencial químico expandido em uma série de Taylor do parâmetro de ordem η . Para encontrarmos fases do sistema que sejam estáveis ou metaestáveis, necessitamos encontrar os valores de η para os quais o potencial G é mínimo.

A Figura 31, mostra as possíveis formas para o potencial G em função de η . É possível distinguir seis regimes de potencial distintos. Aqueles nomeados com R referem-se aos potenciais que têm o mínimo para valores altos de η , ao passo que aqueles nomeados com L , indicam os potenciais que têm o mínimo para valores pequenos de η . 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 η .

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, exibe 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

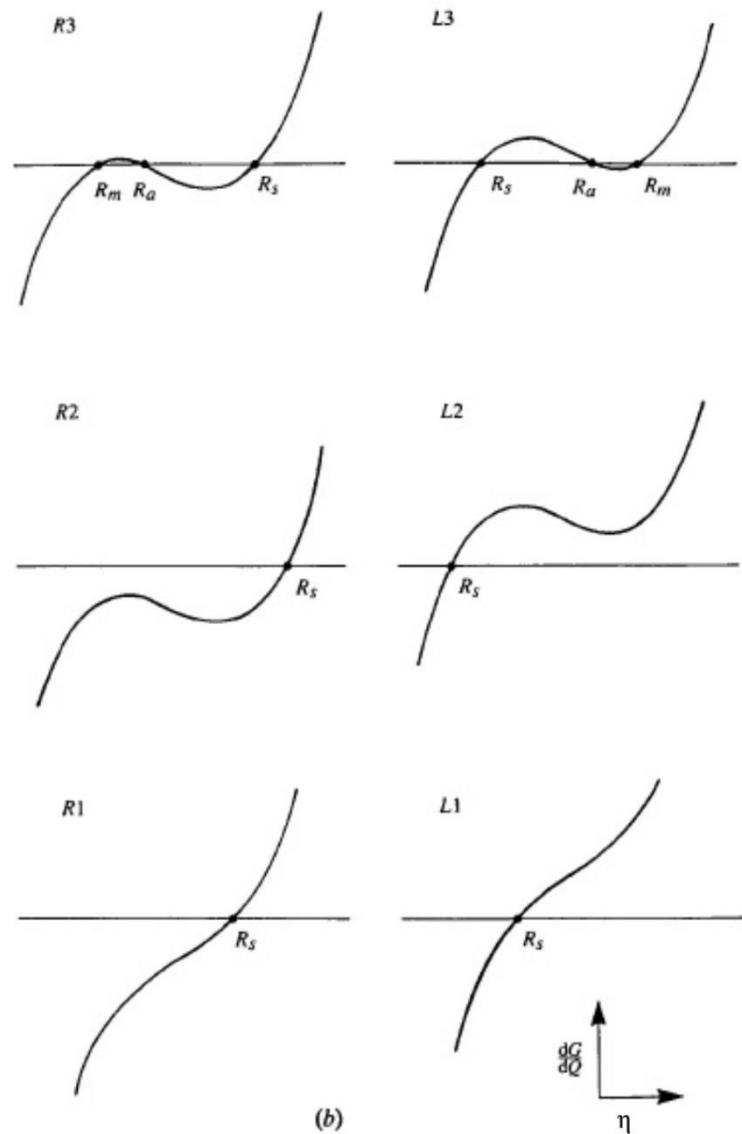
$$\frac{dG(\eta)}{d\eta} = A + 2B\eta + 3C\eta^2 + 4D\eta^3 \quad \text{A.023}$$

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.

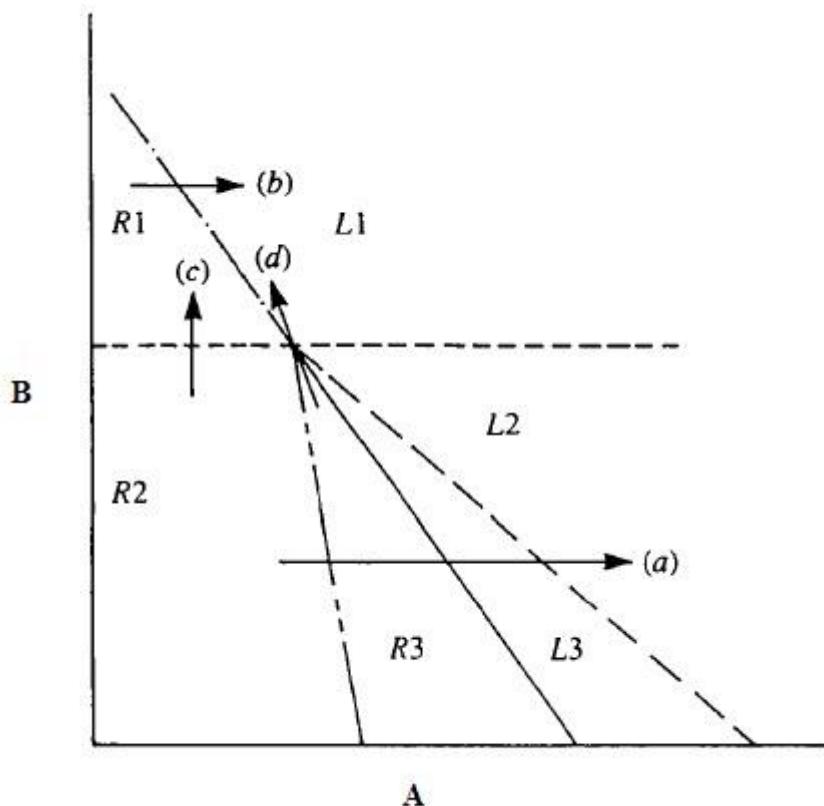
Além do mais, quando as raízes de $dG/d\eta$ forem todas iguais, as curvas R1, R2, R3, L1, L2 e L3 também serão. Isso é possível desde que

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

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

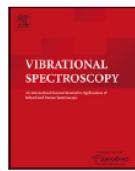
Vibrational Spectroscopy 68 (2013) 34–39



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Vibrational Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/vibspec



High-pressure Raman scattering of MgMoO_4

M.N. Coelho^a, P.T.C. Freire^{a,*}, M. Maczka^b, C. Luz-Lima^c, G.D. Saraiva^d, W. Paraguassu^e, A.G. Souza Filho^a, P.S. Pizani^f

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O. Box 6030, Fortaleza, CE 60455-900, Brazil

^b Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wroclaw 2, Poland

^c Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI 64049-550, Brazil

^d Faculdade de Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, Quixadá, CE 63900-000, Brazil

^e Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, P.O. Box 479, Belém, PA 66075-110, Brazil

^f 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 $P2/c$. 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 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, CdMoO_4 , and a scheelite-to-fergusonite

phase transition in BaWO_4 , PbWO_4 , SrWO_4 and CaWO_4 [14]. In another hand, wolframite-type structures such as MgWO_4 , MnWO_4 , CoWO_4 , NiWO_4 , ZnWO_4 and CdWO_4 show no phonon softening upon compression [15] while scheelite structures like BaWO_4 present bands with soft-mode characteristics [16].

Among the molybdates, MgMoO_4 has recently received attention due to its potential application as a tunable solid-state laser crystal [7]. Moreover, Yb^{3+} doped MgMoO_4 was also reported as a cryogenic photon-scintillation detector [9]. Two polymorphs of MgMoO_4 are known to exist, α and β . The $\alpha\text{-MgMoO}_4$ crystallizes in the cuproscheelite-type structure (space group $P-1$), similar to 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: tarsio@fisica.ufc.br, tarsofreire@gmail.com (P.T.C. Freire).

In this paper we investigate β -MgMoO₄ (hereafter MgMoO₄) 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

MgMoO₄ 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 β -MgMoO₄. The pressure-dependent Raman spectra were obtained with a triple-grating spectrometer T64000 from Jobin-Yvon equipped with a N₂-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⁻¹. 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 μ m was pre-indented to 45 μ m. A hole with 120 μ 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, MgMoO₄ 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 Γ point as 19A_g + 17B_g + 14A_u + 19B_u. The internal modes of the MoO₄²⁻ tetrahedra are distributed as 11A_g + 7B_g + 8A_u + 10B_u, where 2A_g + 1A_u + 1B_u are due to symmetric stretching ν_1 modes, 3A_g + 3B_g + 2A_u + 4B_u are due to anti-symmetric stretching ν_3 modes, 3A_g + 1B_g + 3A_u + 1B_u are due to symmetric bending ν_2 and 3A_g + 3B_g + 2A_u + 4B_u comes from anti-symmetric bending ν_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 MgMoO₄ taken at different pressures in the spectral range 550–50 cm⁻¹. Most of the bands appearing in this plot for wavenumbers lower than 250 cm⁻¹ 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⁻¹ are assigned as internal modes of MoO₄ 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⁻¹, 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 (ω) 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 (ω_{obs}), the pressure intercept ω_0 and the pressure coefficient α , 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 (ν_2 and ν_4) modes; and this is the

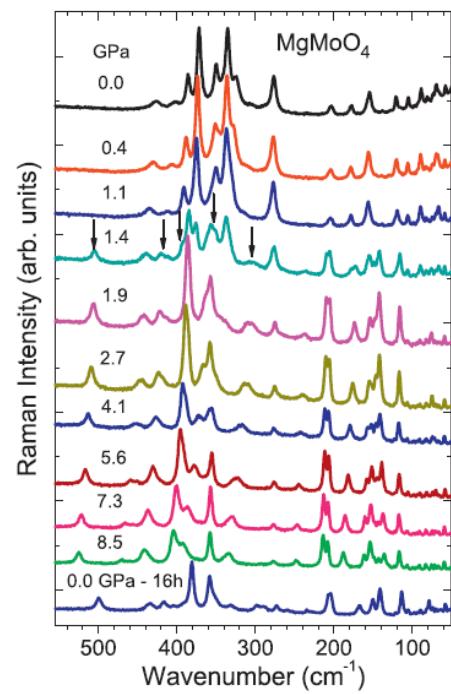


Fig. 1. Room-temperature Raman scattering spectra of MgMoO₄ up to 8.5 GPa in the wavenumber range 550–50 cm⁻¹.

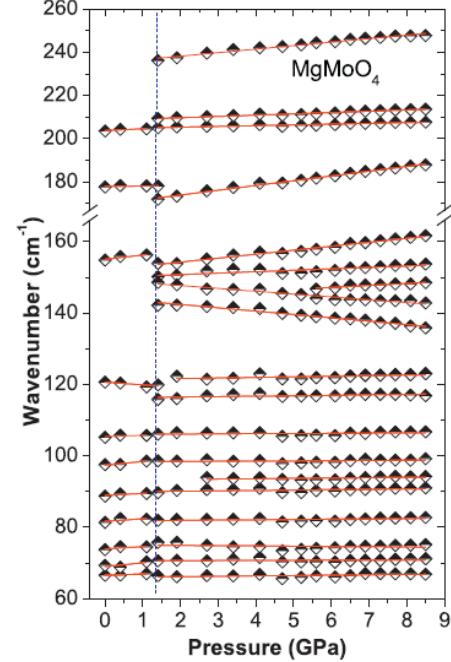


Fig. 2. Pressure dependence of the experimental Raman mode wavenumbers of the MgMoO₄. The solid lines (red) correspond to fits to the experimental data and the dashed vertical line corresponds to the boundary between the atmospheric phase and the high pressure phase. (For interpretation of the references 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 $\beta\text{-MgMoO}_4$.

$\omega_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$	0.0–1.4 GPa		1.4–8.5 GPa		Assignment	
	$\omega = \omega_0 + \alpha P$		$\omega = \omega_0 + \alpha P$			
	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$		
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	ν_2 and lattice	
			295.2	4.60		
			302.2	4.76		
324	325.3	5.36			ν_2 and lattice	
335	335.7	0.60				
351	348.6	5.10	351.5	4.74	ν_2 and lattice	
			357.0	-0.04		
371	372.0	2.81			ν_2 and lattice	
385	385.9	4.96	380.8	2.73	ν_4 and lattice	
401	401.8	9.70	405.8	3.92	ν_4 and lattice	
			414.9	2.90		
427	426.8	7.47	432.2	4.54	ν_4 and lattice	
			500.8	2.84		
			649.6	5.55		
			666.4	5.12		
756	758.2	1.38	743.5	5.09	ν_3	
773	771.8	6.06	757.9	4.93	ν_3	
856	855.2	6.29			ν_3	
874	876.0	5.09	877.9	6.05	ν_3	
906	906.5	4.41			ν_3	
912	912.8	6.82	918.9	5.74	ν_3	
959	958.7	6.47	958.3	6.19	ν_1	
971	971.2	6.29	974.0	5.85	ν_1	

reason why in the assignment column of Table 1 some modes are assigned as “ ν_2 and lattice” or “ ν_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 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 cm^{-1} the observed bands are associated with bending vibrations (ν_2 and ν_4) mixed with lattice modes [20]. In the spectrum recorded at 0.0 GPa we observe a band at 275 cm^{-1} (A_g symmetry), which is well separated from the others located at 324, 335, 385 and 427 cm^{-1} (all with A_g symmetry) and at 351 and 403 cm^{-1} (with B_g symmetry). The 371 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 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 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 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

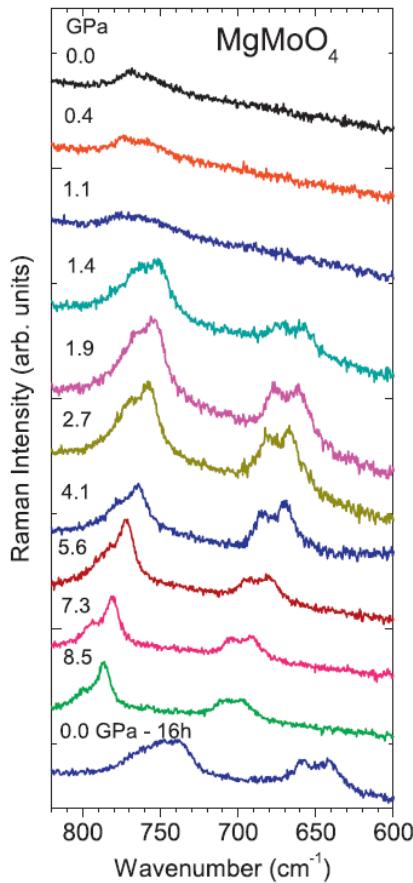


Fig. 3. Room-temperature Raman scattering spectra of MgMoO_4 up to 8.5 GPa in the wavenumber range 820–600 cm^{-1} .

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 MgMoO_4 for several pressure values between 0.0 and 8.5 GPa in the 820–600 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 MoO_4^{2-} ions. They are located at 756 and 773 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 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 MgMoO_4 for several pressures in the 1050–800 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 cm^{-1} (B_g), which are associated with the anti-symmetric stretching vibrations, and A_g bands at 959 and 971 cm^{-1} , which correspond to symmetric stretching (ν_1) vibration of MoO_4^{2-} unit. The presence of two A_g bands corresponding to the ν_1 mode can be attributed to the presence of two different sites occupied by MoO_4^{2-} ions. We observe a blue shift of all bands but up to 1.1 GPa

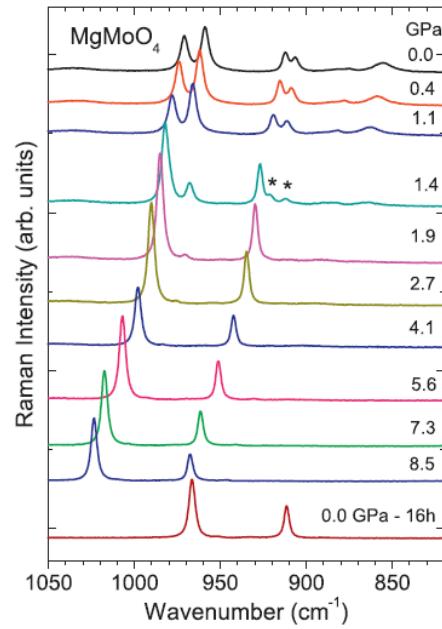


Fig. 4. Room-temperature Raman scattering spectra of MgMoO_4 up to 8.5 GPa in the wavenumber range 1050–800 cm^{-1} .

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 ν_3 modes, where originally appeared two bands (906 and 912 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 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 ν_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 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 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 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 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 MgMoO_4 with

other molybdates recently studied, such as PbMoO_4 [23] and SrMoO_4 [24]. Related to PbMoO_4 , it was observed that ν_4 presents $d\omega/dP$ equal to 2.9 and $3.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$; ν_3 appears with $d\omega/dP=0.9$ and $2.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ and ν_1 presents $d\omega/dP=0.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [23]. In a study performed on SrMoO_4 [24] it was observed that $d\omega/dP=2.0\text{--}2.7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ for bands associated with ν_1 and ν_3 modes. Observe that such values are small when compared with $d\omega/dP$ of MgMoO_4 (Table 1), indicating that the variation of volume of MoO_4 polyhedron in MgMoO_4 is higher than in both PbMoO_4 and SrMoO_4 .

It is important to comment that Raman spectrum of 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°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 cm^{-1} were observed while for MgMoO_4 two bands with the same relative intensities were observed at 966 and 912 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 MgMoO_4 . On the other hand, if we consider another band, with medium intensity, that appears as a doublet at 743 and 758 cm^{-1} (again, in the spectrum of MgMoO_4 taken at 0.0 GPa after decompression), only one equivalent band is observed at 702 cm^{-1} in the spectrum of $\alpha\text{-NiMoO}_4$. From these results we can infer that for the stretching bands above 900 cm^{-1} , there is little change of wavenumber when Ni is replaced by Mg. However, the stretching bands below 900 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 Al^{3+} when compared to In^{3+} or Sc^{3+} may also play an important role. Returning to the case of MgMoO_4 and $\alpha\text{-NiMoO}_4$, we suppose that the weak dependence of the wavenumbers for bands located above 900 cm^{-1} on type of cation may be ascribed to the fact that the main difference between MgMoO_4 and $\alpha\text{-NiMoO}_4$ lies in the bond angles of 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 MgMoO_4 . As mentioned above, the Raman spectrum of the high-pressure phase of 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 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 NiO_6 and MoO_6 octahedra [31]. Therefore, one possibility should be that 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 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 PbCrO_4 noticeable changes of the c -axis and the β 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 MgMoO_4 : there are two distinct octahedra for MoO_6 in $\alpha\text{-NiMoO}_4$, with Mo1-O distances given by 1.7112 , 1.7112 , 1.8921 , 1.9318 , 2.2985 , 2.985 \AA and Mo2-O distances given by 1.7147 , 1.7147 , 1.9046 , 1.9046 , 2.3071 , 2.3071 \AA [36]. We observe that for this phase two Mo-O distances for each octahedron are very long. In such situation we should not see bands near 650 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 MgMoO_4) crystallize in the wolframite structure, $P2/c$ (C_{2h}^4) when synthesized at high pressure conditions [14,37]. Therefore, the second possibility is that MgMoO_4 undergoes a $C2/m \rightarrow P2/c$ 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 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 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 MgMoO_4 structure. Unit cell volume of $\alpha\text{-MnMoO}_4$ is larger than the cell volume of MgMoO_4 and, as a consequence, we suppose that the transition $C2/m \rightarrow P2/c$ (or $C2/m \rightarrow C2/m$) should occur at higher pressure for $\alpha\text{-MnMoO}_4$ than for 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 (ν_1) of the MoO_4 ions: at the $C2/m$ atmospheric pressure phase, 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 ν_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 $P2/c$ structure. However, further investigations are needed in order to define exactly the high-pressure phase of the MgMoO_4 crystal. We also showed that due to large size of the unit cell of isostructural $\alpha\text{-MnMoO}_4$ when compared to 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. Kapustyanik, M. Panasyuk, V. Yu Prots, L. Tsybulskiy, Vasylechko, *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. Perrottoni, 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. Meullemeestre, 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. Rodriguez-Hernández, A. Muñoz, D. Errandonea, S.N. Achary, A.K. Tyagi, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 103510.
- [24] D. Errandonea, L. García, 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. Santamaría-Perez, F.J. Manjón, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 024108.
- [36] H. Ehrenberg, I. svoboda, G. Witschek, M. wiesmann, F. Trouw, H. Weitzel, H. Füss, *J. Mag. Mag. Mater.* 150 (1995) 371.
- [37] R.O. Keeling Jr., *Acta Crystallogr.* 10 (1967) 209.