

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

"TRANSIÇÕES DE FASE NO KH_2PO_4 INDUZIDAS POR PRESSÃO UNIAXIAL"

Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

ORIENTADOR: Francisco Erivan de Abreu Melo

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

MARÇO - 1989

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M839t Moreira, Sanclayton Geraldo Carneiro.

Transições de fase no KH_2PO_4 induzidas por pressão uniaxial / Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira. – 1989.

107 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1989.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo.

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Cristais. I. Título.

CDD 530

TRANSIÇÕES DE FASE NO KH_2PO_4 INDUZIDAS POR PRESSÃO UNIAXIAL

Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

Comissão Julgadora:

FRANCISCO ERIVAN DE ABREU MELO - UFC

VOLIA LEMOS CRIVELANTI-UNICAMP

JOSUÉ MENDES FILHO - UFC

FORTALEZA, 10 de Março de 1989.

D E D I C A T Ó R I A

*À minha querida avó
Luíza da Silva Guedes*

A G R A D E C I M E N T O

Ao Prof. *Francisco Erivan de Abreu Melo*, pela sugestão deste trabalho, bem como a orientação eficiente no desenvolvimento do mesmo. Gostaria de ressaltar a dedicação e a disponibilidade a mim dedicada, durante todo o período em que fiz este curso de mestrado, dentro e fora do Laboratório. Um particular agradecimento à paciência com que me ensinou desde pequenos detalhes das montagens experimentais às armações bem mais complexas do Laboratório de Espectroscopia Raman da UFC. Por isso e por tantas coisas mais que me fizeram assimilar com maior precisão o todo deste trabalho, apresento-lhe meus protestos de estima e consideração.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. **Luis Sérgio Guimarães Cancela** por estimular o meu interesse na área de espalhamento de Luz, bem como ao acompanhamento e incentivo durante todo o curso e também ' pela motivação na minha vinda para fazer o mestrado na UFC.

A todo o Departamento de Física da UFPa, particularmente à aqueles que contribuíram diretamente na minha formação como físico. Particular agradecimento ao Prof. **José ~~Mário~~ Filardo Bassalo** por ter absorvido no seu convívio o valor de estudar e investigar a natureza descobrindo a beleza incommensurável deste simples fato.

Ao Professor **Josué Mendes Filho** pelo incentivo constante e apoio total na realização e acompanhamento no desenvolvimento deste trabalho.

. Aos Professores **José Evangelista**, **Lindberg Gonçalves** e **Françisco Alcides Germano** pelas importantes discussões a respeito de assuntos ligados com esta tese.

. Aos meus colegas de mestrado *Ríbamar, José Maria, Mônica Machado, Mônica Lenz, Consuelo* (pela estimável amizade), *Gorete, Amélia, Silas Lenz, Raimundo Paiva* (pela considerável ajuda em algumas montagens experimentais), *Carioca, João, Telésforo, Pestana, Marcos, Ana Emília, Pádua, Paulinho, Kleber*, pela agradável convivência e também incentivo durante todo o curso, particularmente *José Humberto e Antonio Oliveira* amigos e companheiros de todos os momentos.

Ao saudoso *Antonio Carlos Xavier Barreto*, amigo e ajudante através do fornecimento do serviço de criogenia sem o qual não poderia realizar nenhuma experiência.

Ao pessoal de apoio, da oficina mecanica pela eficiência e presteza nos serviços a mim conferidos. Nas pessoas de *Sales*, *Antonio Barros*, *Júlio*, *Ismael*, *Carlos Antonio* (Bata), *Mestre Aduino* e *Creusa* (pelos serviços de xerox).

Ao grande amigo *Ramos* pela ajuda na formulação dos programas que usei para cálculos de constantes e gráficos.

A todo pessoal da eletrônica pelo apoio e presteza dos serviços.

A *Regina Fátima Alves da Costa*, pela dedicação com que datilografou este trabalho.

. Ao *Dedê*, pelo excelente desempenho na confecção das figuras.

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

. Especial agradecimento ao amigo - *tio Ciro* pela amizade constante em todos os momentos.

. Este trabalho foi parcialmente financiado pela CAPES-PICD e UFC.

R E S U M O

O espectro Raman do KH_2PO_4 (KDP) foi estudado em função da pressão uniaxial em várias temperaturas. A fase paraelétrica foi estudada nas temperaturas de 300K e 126K e a fase ferroelétrica foi estudada na temperatura de aproximadamente de 109K. As mudanças nos espectros Raman foram bem descritas por uma teoria de potencial de deformação, quando a força aplicada estava na direções (001) e (100) para a fase paraelétrica (estrutura tetragonal) e (001) e (110) para a fase ferroelétrica (estrutura ortorrômbica). Entretanto, para a direção (110) da fase paraelétrica e (100) da fase ferroelétrica, observamos grandes mudanças qualitativas nos espectros Raman do KDP. Estas mudanças são interpretadas com base em transições de fase que este material experimenta quando submetido a variações de pressões para temperaturas próximas da temperatura de transição paraelétrica $\rightarrow$ ferroelétrica ($T_c = 122\text{K}$). Na transição de fase paraelétrica $\rightarrow$ nova fase para $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y}) D_{2d}$, o cristal passa da estrutura tetragonal com grupo de simetria D_{2d}^{12} para uma estrutura ortorrômbica com grupo de simetria $C_{2v}^{s \neq 19}$. Esta transição, embora observada pela primeira vez, era esperada já que a constante elástica C_{66} vai a zero quando a temperatura no cristal aproxima-se de $T_c = 122\text{K}$. Na transição de fase ferroelétrica $\rightarrow$ nova fase, para $\vec{F} || \hat{x} C_{2v}$, o cristal mantém a estrutura ortorrômbica mas muda o grupo de simetria C_{2v}^{19} para $C_{2v}^{s \neq 19}$. Esta transição é entendida com base na mudança de sítios de simetria dos íons que compoem o cristal. A partir das medidas de espalhamento Raman, foi possível construirmos um diagrama de fase T-P e discutimos

qualitativamente a reversibilidade das transições de fase que o KDP experimenta quando submetido a pequenas variações de pressões e temperaturas, para temperaturas próximas de 122K.

A B S T R A C T

Raman spectra of KH_2PO_4 (KDP) as a function of the uni-axial pressure were studied at various temperatures. The paraelectric phase was studied at 300K and 126K and the ferroelectric phase was studied at approximately 109K. Changes in the Raman spectra were well described by a deformation potential theory, when the applied force was in the (001) and (100) directions for the paraelectric phase (tetragonal structure), and (001) and (110) for the ferroelectric phase (orthorhombic phase). However, for the (110) direction in the paraelectric phase and (100) in the ferroelectric phase, large qualitative modifications were observed in the Raman spectra of KDP. These modifications were interpreted as phase transitions that occur when the as due to changes in the symmetry sites of the ions that form the crystal. From the Raman scattering measurements it was possible to draw a T-P phase diagram. The reversibility of the phase transitions that KDP undergoes when submitted to small variations of pressure and temperature near 122K is also qualitatively discussed.

Í N D I C E

	<u>Página</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	05
1. Os Espectros Raman...	05
2. As Amostras.....	06
3. Pressão Uniaxial....	07
4. Procedimento.....	09
CAPÍTULO III - ESPECTRO RAMAN E INFRAVERMELHO NO KDP.....	10
1. Estrutura Cristalina do KH_2PO_4	10
2. Vibrações e Rotações do Grupo PO_4^{-3}	12
3. Modos Normais de Vibrações do KH_2PO_4 ..	13
3.1. Análise de Grupo para Estrutura Tetragonal do KDP.....	13
3.2. Análise de Grupo para Estrutura Ortorrômbica do KDP.....	17
4. Espectro Raman e Infra-vermelho no KH_2PO_4	19
4.1. Infra-vermelho..	20
4.2. Raman com temperatura.....	20
4.3. Raman com pressão hidrostática.....	22
5. Espalhamento Brillouin no KH_2PO_4	23
CAPÍTULO IV - EFEITOS DE DEFORMAÇÕES HOMOGÊNEAS NOS FONONS ÓTICOS DO KH_2PO_4 : TEORIA.....	25
1. Deformações, tensões e propriedades elásticas.....	25
2. Transição de fase estrutural.....	35
3. Efeito de deformação homogêneas nos fonons óticos ativos no Raman do KDP.....	37

3.1. Teoria do potencial de deforma- ção para a fase tetragonal do KDP.....	.. 37
3.2. Teoria do potencial de deforma- ção para a fase ortorrômbica do KDP.....	55
 CAPÍTULO V - EFEITOS DE DEFORMAÇÕES HOMOGÊNEAS NOS FONONS ÓTICOS DO KH_2PO_4 : RESULTADOS EXPERIMENTAIS...	 62
1. Resultados experimentais e discussões para o KDP na fase paraelétrica.....	62
2. Resultados experimentais e discussões para o KDP na fase ferroelétrica....	 70
3. Transições de fase no KDP induzidas por pressão uniaxial-0 Diagrama de fase.....	75
 CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO..	80
FIGURAS.....	84
REFERÊNCIAS.....	103

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO

O KH_2PO_4 , conhecido abreviadamente como KDP, é um cristal largamente estudado por pertencer a uma classe de cristais que apresenta transição de fase ferroelétrica. À pressão atmosférica, o KDP apresenta três modificações cristalinas no intervalo de temperatura de 10K a 525K que são:

1. Fase tetragonal, pertencente ao grupo D_{2d}^{12} e existe na faixa de temperatura de 122K a 453K, e onde o cristal é paraelétrico.
2. Fase ortorrômbica, pertencente ao grupo C_{2v}^{19} , existindo para $T < 122\text{K}$, onde o cristal é ferroelétrico.
3. Fase monoclínica que existe na faixa de temperatura de 453K a 525K que é o ponto de fusão do material.

Devido a transição ferroelétrica (em $T_c = 122\text{K}$), e ao seu comportamento elástico e piezoelétrico (1), e todas as suas propriedades eletro-ópticas, o KDP tem sido estudado extensivamente com várias técnicas de espectroscopia: absorção de radiação infra-vermelho (2-10); espalhamento Raman e Brillouin (11,12) e RNM (13-15). Além disso, os cristais de KDP são largamente usados em tecnologia de laser e aparelhos eletro-mecânicos e eletro-ópticos.

Os primeiros pesquisadores a estudarem as propriedades ferroelétricas do KDP foram SLATER e TAKAGI (16) porém nenhuma teoria obteve sucesso em explicar o mecanismo da transição paraelétrica $\leftrightarrow$ ferroelétrica em cristais de KDP e seus isomorfos.

Estudos de Raios-X feito por B.C.FRAZER e R.PEPINSKY (16) mostraram que na fase ferroelétrica, os íons K^+ , P^{+5} e O^{-2} são deslocados ao longo do eixo c relativamente às suas posições simétricas na fase paraelétrica, e estes deslocamentos explicam satisfatoriamente a magnitude observada na polarização saturada. BLINC (9,17) propôs um modelo no qual o próton sofre um efeito de tunelamento entre os dois mínimos ao longo da ligação de hidrogênio. Mas este modelo, como mostram, TOKUNAGA e MATSUBARA (60) parece insuficiente a esse respeito, como também falha na explicação de um efeito isotópico apreciável na polarização espontânea.

TOKUNAGA e MATSUBARA (60) propõem então um novo modelo de ordem-desordem admitindo que existem duas configurações possíveis para o complexo $[K-PO_4]$.

KOBAYASHI (18) explicou a dinâmica de rede da transição de fase ferroelétrica em cristais do tipo KDP, com base no acoplamento entre o modo do tunelamento do próton e a vibração do modo ótico do complexo $[K - PO_4]$ ao longo do eixo $\vec{C}$. SILVA e ROVERS (19) propuseram um modelo de um poço de potencial associado com o efeito de tunelamento. Comparando resultados experimentais sobre dependência isotópica da temperatura crítica, constante de Curie e polarização máxima espontânea (para zero absoluto) concluem que, não se permite ainda uma determinação a favor da característica de um poço duplo e ordem e desordem para estes cristais ferroelétricos.

Como síntese desses estudos, TOKUNAGA (20) propôs um modelo de ordem-desordem do dipolo PO_4^{-3} o que é feito numa forma explícita considerando um sistema de pseudo-spin de Ising e que está de acordo com estudos de espectroscopia Raman dos modos internos do PO_4^{-3} (21).

Recentemente K.C.SERRA et al (73), fizeram estudos de espectroscopia Raman variando a temperatura de 10K até 476K, onde foram feitas medidas detalhadas das frequências e larguras de linha dos modos Raman-ativos e onde foi detectada uma nova transição de fase que acontece no intervalo de temperatura de 14K à 117K.

Neste trabalho fazemos o estudo dos deslocamentos das frequências dos modos de cada representação tanto na fase paraelétrica acima de $T_c = 122K$, como na fase ferroelétrica abaixo de T_c , com a pressão uniaxial, nas direções $[100]$, $[110]$ e $[001]$. Apresentamos também as duas transições de fase observadas e um diagrama de fase proposto.

O resto do trabalho está organizado da seguinte maneira: no Capítulo II descrevemos todo o procedimento experimental bem como foram obtidas as amostras; no Capítulo III fazemos a descrição dos modos normais de vibração e a distribuição dos graus de liberdade do KH_2PO_4 nas representações irredutíveis do grupo e ainda apresentamos considerações sobre o conhecimento de espectroscopia Raman com temperatura e com pressão hidrostática e espectroscopia no infra-vermelho; no Capítulo IV, fazemos todo o estudo de tensões e deformações onde é previsto o deslocamento nas frequências dos fônons por efeito de pressão e é feita a aplicação da teoria estrada, nas fases paraelétrica (D_{2d}) e ferroelétrica (C_{2v}).

No Capítulo V, apresentamos e analisamos os resultados experimentais por nós obtidos mostrando com detalhe em cada representação, as novas transições de fase observadas pela primeira vez no KDP e discutimos o diagrama de fase construído a partir de nossas medidas experimentais. No Capítulo VI, fazemos as conclusões e apresentamos novas propos

tas de trabalhos que podem complementar e esclarecer a dinâmica destas transições de fase apresentadas pelo KDP quando submetido a pressões uniaxiais em temperaturas próximos de 122K.

C A P Í T U L O I I

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste Capítulo apresentamos uma descrição de todo o equipamento experimental utilizado nas experiências de pressão uniaxial. Descrevemos, com detalhe, a obtenção e preparação das amostras utilizadas nas experiências. No item 1 apresentamos os equipamentos usados nas medidas dos espectros Raman. O item 2 descreve o equipamento usado na preparação das amostras. O item 3 apresenta a máquina de pressão uniaxial e os procedimentos usados nas experiências.

Os Espectros Raman Os espectros foram tirados em todas as representações possíveis que serão descritas no Capítulo V ao apresentarmos as mudanças observadas em cada configuração. Para a obtenção dos espectros Raman, usamos um (1) laser de argônio, fabricado pela Spectra Physics, modelo 170 emitindo 1.5 watt nas linhas $4880\text{\AA}$ e $5145\text{\AA}$; um (1) monocromador duplo da Spex, modelo 1402, acoplado com uma fotomultiplicadora da Products Research Inc. modelo C31034-RF, resfriada a -25°C e detecção eletrônica com memória multicanal e saída analógica e digital, com uma resolução instrumental de aproximadamente 10 cm^{-1} mantida constante durante todas as experiências; um (1) micro-computador CP-500 com inter-face acoplada ao espectrômetro capaz de tirar e gravar os espectros com múltiplas passagens; um (1) registrador Hewlett-Packard 7100-B; um (1) eletroscópio fabricado pela Keithley Instruments, modelo 610C e um conjunto de prismas, lentes, polarizadores e rodador para controlar o feixe do laser na condição desejada até a amostra. Ver Figura II-1.

2. As amostras

2.1. - **Crescimento:** Os cristais foram crescidos no laboratório especializado em crescimento de cristais da UFC, a partir do pó de KH_2PO_4 (KDP), fornecido pela VETEC, dissolvido em água tri-destilada, até que a solução ficasse supersaturada, em seguida coada com filtro de porosidade da ordem de $0.2\mu\text{m}$. A solução assim preparada com o maior grau de pureza possível, foi colocada em cubas especiais de evaporação lenta, e a temperatura permaneceu constante em 35°C . Após 2 semanas foram retirados os cristais e selecionados através de microscópio ótico, e somente aqueles de excelente qualidade ótica e monocristais, foram utilizados para se preparar as amostras.

2.2. **Preparação das amostras:** O corte que dimensionou o tamanho das amostras foi feito por uma máquina feita na oficina do Departamento de Física da UFC, no qual o elemento cortante é um fio de diamante, semelhante a Lastec Modelo 6A.

As amostras tinham as seguintes dimensões: $4 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$, em que a maior dimensão (4mm) coincidia com a direção de aplicação da força para comprimir o cristal. Assim quando tiver a direção $[100]$ a dimensão de 4mm é a mesma do eixo $\hat{x}$; for a direção $[001]$ a dimensão de 4mm é a mesma do eixo z e assim também na direção $[110]$, $(\hat{x} + \hat{y})$.

O polimento dado as amostras foi feito com uma suspensão de pó de alumina e álcool.

2.3. **Paralelismo:** Um dos fatores mais importantes na preparação das amostras é o paralelismo das faces a serem

apertadas. Por isso, tivemos particular atenção na preparação do paralelismo destas faces, usando para isto polidores e lixadores altamente retificados. Esse paralelismo é importante para que as amostras pudessem suportar o máximo de pressão possível. Particular atenção foi tomada na confecção das amostras que foram tensadas na direção $[110]$.

3. Pressão Uniaxial: Os espectros foram obtidos nas temperaturas de 126K e 109K com e sem pressão.

Tivemos particular atenção na precisão das medidas de pressão. A máquina de pressão uniaxial foi construída na oficina do Departamento de Física da UFC e é constituída basicamente de duas (2) partes: uma parte mecânica e uma parte elétrico-eletrônica.

3.1. A Parte Mecânica: Esta parte é constituída de: suportes, uma alavanca interfixa, onde um braço é 10 vezes maior que o outro; uma mola de constante elástica $K = 2.59 \text{ N/m}$; um cabeçote móvel e regulável onde se coloca a amostra e um parafuso de rosca através do qual a alavanca desloca o cabeçote. A ligação entre esses componentes é feita da seguinte maneira: o cabeçote é preso a uma vareta de aço que se encaixa no braço menor da alavanca. O outro braço da alavanca está acoplada à mola. Figura II-2(a).

3.2. A parte elétrico-eletrônica: Essa parte é constituída de 2 LVDT que é um sistema formado por um solenóide com núcleo e que tem linearidade entre o deslocamento (x) do núcleo e a voltagem (v); um osciloscópio do tipo 543B, fabricado pela Tektronix Inc. Portland, Oregon USA, um oscilador do tipo 209A, fabricado por Hewlett USA e uma fonte de 220V, veja Figura II-2 (b)

3.3. Funcionamento: Dos 2 LVDT, um fica dentro da máquina de pressão com o seu núcleo preso numa extremidade da mola. Qualquer deformação na mola desloca o núcleo do LVDT preso a ela. O outro LVDT fica fora da máquina e tem o seu núcleo preso a um micrômetro. Quando os dois núcleos dos 2 LVDT estão na mesma posição relativa, o sinal visto no osciloscópio, enviado pelo oscilador, tem amplitude zero. Qualquer diferença na posição relativa dos núcleos aparece no osciloscópio sob a forma de um aumento da amplitude do sinal. É muito importante que antes de se fazer pressão sobre a amostra, o sistema esteja zerado, ou seja, que os 2 LVDT estejam com os seus núcleos na mesma posição relativa aos respectivos solenóides.

Quando se aperta a amostra, a mola se deforma, acarretando um deslocamento no núcleo do LVDT a ela ligado. Isso no osciloscópio, aparece sob a forma de um aumento de amplitude do sinal. Essa amplitude pode retornar a zero, deslocando-se agora o núcleo do outro LVDT, através do micrometro, onde é possível se medir o deslocamento sofrido pelos dois núcleos. Esse deslocamento é exatamente a deformação (Δx) sofrida pela mola e $F = K \cdot \Delta x$ (lei de Hooke). De posse de K e de Δx sabemos a força que aplicamos ao cristal. Se a área do cristal é conhecida, a pressão T será $T = F/S$ (II.1)

Assim podemos saber a cada deslocamento efetuado a pressão exercida sobre a amostra.

Numa fórmula mais compacta, a pressão T em função de Δx em Kbar, e:

$$T = \frac{2.59342}{S} \Delta x \quad (\text{II.2})$$

onde Δx e S são medidas em mm e mm^2 respectivamente.

PROCEDIMENTO

A amostra era colocada no cabeçote da máquina de ressaio uniaxial, este sistema introduzido dentro de um criostato cilíndrico de vidro pirex, com janela lateral panorâmica. O sistema era então fechado e através de canalizações próprias, colocava-se nitrogênio líquido no criostato. A temperatura era então controlada por meio de um controlador Thermac' Controller 600-Research Incorporated e uma resistência de 10 ohms enrolada no cabeçote. Estabilizada a temperatura começava-se as medidas do espectro Raman para cada pressão aplicada.

Foi também necessário o uso de um prisma de Dover' para que o máximo de luz espalhada fosse captada pelo espectrômetro e o sinal fosse o melhor possível para podermos analisar com maior precisão a evolução do espectro Raman com a pressão uniaxial.

C A P Í T U L O III

ESPECTRO RAMAN E INFRAVERMELHO NO KDP

1. Estrutura Cristalina do KH_2PO_4

Neste Capítulo faremos uma descrição da estrutura e dos modos de vibração do KH_2PO_4 na sua rede cristalina levando em conta os seus compostos iônicos e a distribuição dos seus graus de liberdade nas representações irredutíveis do grupo a que pertence, nas duas fases paraelétrica (tetragonal com grupo fator D_{2d}) e ferroelétrica (ortorrômbica com grupo fator C_{2v}). Fazemos também um breve resumo sobre o estudo com infra-vermelho, espalhamento Raman com temperatura, Raman com pressão hidrostática e Espalhamento Brillouin.

1. Estrutura Cristalina do KH_2PO_4 - De acordo com (22,23) as estruturas do (KDP) foram determinadas para as temperaturas $T < T_c$ e $T > T_c$ da transição paraelétrica $\leftrightarrow$ ferroelétrica que ocorre em $T_c = 122\text{K}$.

Para $T > T_c$ a estrutura é tetragonal pertencente ao grupo D_{2d}^{12} ($\bar{1}42d$) onde sua célula unitária contém 4 moléculas e suas dimensões em

$$T = 26^\circ\text{C}, \text{ são:}$$

$$a_0 = 7.448\text{\AA}$$

$$c_0 = 6.977\text{\AA} \quad (\text{III-1})$$

Com a finalidade de compararmos mais facilmente as duas estruturas, a forma tetragonal pode ser descrita através de uma nova célula com 8 moléculas onde sua aresta e a diagonal da célula supra mencionada onde o novo grupo é $F\bar{4}d_2$ ao invés de $\bar{1}42d$. Suas dimensões são

$$\begin{aligned} a_0 &= a_0 \sqrt{2} = 10.48 \text{ \AA} \\ c_0 &= 6.977 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

Nesta configuração as coordenadas dos átomos para esta célula maior é:

$$K: (1) \quad (0, 0, 1/2); (1/4, 1/4, 1/4) \text{ F.C.} \quad (\text{III-3})$$

$$P: (2) \quad (0, 0, 0); (1/4, 1/4, 3/4) \text{ F.C.}$$

$$\begin{aligned} O: (3) \quad & (x, y, z); (\bar{x}, \bar{y}, z); (1/4-x, y+1/4, z+3/4); \\ & (x+1/4, 1/4-y, z+3/4); (\bar{y}, x, \bar{z}); (y, \bar{x}, \bar{z}); \\ & (y+1/4, x+1/4, 3/4-z); (1/4-y, 1/4-x, 3/4-z) \text{ F.C.} \end{aligned}$$

$$\text{onde } x = 0.118 \quad y = 0.033 \quad z = 0.132$$

Para $T < T_c$ a estrutura é ortorrômbica e a célula unitária contém 8 moléculas, pertencendo ao grupo C_{2v}^{19} (F_{dd2}) e suas dimensões são:

$$a_0 = 10.53 \text{ \AA}; \quad b_0 = 10.44 \text{ \AA} \quad c_0 = 6.9 \text{ \AA} \quad (\text{III-4})$$

Definindo-se:

$$\begin{aligned} (4) \quad & (0, 0, u); (1/4, 1/4, u+3/4) \text{ F.C.} \\ (5) \quad & (x, y, z); (\bar{x}, \bar{y}, z); (x+1/4, 1/4-y, z+3/4); \\ & (1/4-x, y+1/4, z+3/4) \text{ F.C.} \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

A probabilidade de encontrar os átomos nesta célula maior nas seguintes posições:

$$A: \rightarrow (4) \text{ com } u = 0$$

$$B: \rightarrow (4) \text{ com } u = 0.512$$

$$(A): \rightarrow (5) \text{ com } x = 0.116 \quad y = 0.035 \quad z = 0.136$$

$$(B): \rightarrow (5) \text{ com } x = -0.035 \quad y = 0.116 \quad z = 0.124$$

(III-6)

O hidrogênio está assimetricamente colocado entre dois oxigenios ao longo da linha O-H-O, de tal maneira que as duas distâncias H-O são 1.04Å e 1.45⁰Å. (Veja Figura III.1).

2. Vibrações e Rotações do Grupo PO_4^{-3}

As moléculas que compõem a célula unitária de um cristal podem ser decompostas em partes (que são os íons) de maneira que cada parte apresenta propriedades de simetria que lhe conferem um certo grupo. Então é conveniente estudarmos isoladamente as vibrações e rotações de cada íon para podermos identificar com maior nitidez os responsáveis por cada propriedade que apresenta o cristal ou caso haja uma transição de fase, sabermos o que aconteceu com cada íon ou com suas posições relativas.

O íon PO_4^{-3} tem a forma de um tetraedro e possui as seguintes simetrias ($E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$) pertencendo ao grupo

Os seus 15 graus de liberdade (conferidos pelos seus 5 átomos) são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo T_d como: $\Gamma = A_1 + E + F_1 + 3F_2$ (18), onde A_1 como é totalmente simétrica consiste numa vibração "stretching" que não deforma o íon. O modo da representação E é duplamente degenerado e consiste de vibrações "bending" que deformam o íon. O modo F_1 é triplamente degenerado e está ligado a rotação em torno dos eixos x, y e z . Os 3 modos F_2 , cada um triplamente degenerado, consistem de translações ao longo dos eixos x, y e z e de duas vibrações características, uma do tipo "stretching" e outra do tipo "bending". Observe a figura (III-2) onde os eixos do íon foram escolhidos como os eixos cartesianos x, y, z .

As frequências do íon PO_4^{-3} livre, de acordo com (24,58) estão tabelados a seguir:

$\omega(\text{cm}^{-1})$	Ref. 24	Ref. 58
$A_1 (\nu_1)$	→ 980	(stretching)
$E (\nu_2)$	→ 363	(bending)
$F_2 (\nu_3)$	→ 1082	(stretching)
$F_2 (\nu_4)$	→ 515	(bending)

Tabela III-1. Frequências observadas e suas identificações para o íon PO_4^{-3} livre segundo as refs. 24 e 58.

3. Modos Normais de Vibrações do KH_2PO_4

Na faixa de temperatura de 10K até 525K e sob pressão normal ($p = 1 \text{ atm}$) o KH_2PO_4 apresenta 3 fases. Uma para $T < 122\text{K}$ outra para $122\text{K} < T < 476\text{K}$ e uma terceira para $476\text{K} < T < 525\text{K}$, onde esta última não foi possível se determinar com precisão o grupo espacial e as distribuições atômicas na célula unitária. Sabe-se porém que nesta faixa ($476\text{K} < T < 525\text{K}$) sua estrutura deve ser monoclinica e que $T = 525\text{K}$ é o seu ponto de fusão.

Para $122\text{K} < T < 476\text{K}$ sua estrutura é tetragonal e pertence ao grupo D_{2d}^{12} ($I\bar{4}2d$) (22) com 4 moléculas por célula unitária ou 2 moléculas na célula primitiva.

Para $T < 122\text{K}$ a sua estrutura é ortorrômbica pertencente ao grupo C_{2v}^{19} (Fdd_2) (25), contendo 8 moléculas por célula unitária ou 2 moléculas na célula primitiva.

1. Análise de Grupo para Estrutura Tetragonal do KDP

Na célula unitária da estrutura tetragonal D_{2d}^{12} , os

ions do P^{+5} e do K^{+} ocupam simetria local S_4 , os íons H^{+} situam-se em sítios C_2 e os íons O^{-2} ocupam sítios de simetria C_1 . Como mostrado por F.JONA (2), a molécula do KDP pode ser considerada como constituída de íons de K^{+} e de (H_2PO_4) ocupando sítios de simetria S_4 no grupo espacial D_{2d}^{12}

Considerando a molécula de KH_2PO_4 como formada de íons de K^{+} , H^{+} e de PO_4^{-3} podemos fazer a correlação entre os 8 graus de liberdade da molécula toda com a de seus íons, levando em conta vibrações, rotações e translações dos íons PO_4^{-3} e as translações dos íons K^{+} e H^{+} correlacionando-os no grupo D_{2d} , (Veja Tabela III-2). Assim temos (25):

$$\Gamma = 4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 7B_2 + 13E \quad (III-7)$$

que são distribuídos da seguinte maneira entre os íons:

$$\begin{aligned} & \text{K}^+ \quad B_2 + E \\ & \text{H}^+ \quad B_2 + E \\ & \text{PO}_4^{-3} \quad 3A_1 + 4A_2 + 4B_1 + 5B_2 + 7E \\ & \text{Total} \quad A_1 + A_2 + 2E \\ & \quad \quad 2B_1 + B_2 + 3E \end{aligned} \quad (III-8)$$

TABELA III.2

	Γ_4	Γ_2	Γ_2	Γ_2	Γ_2	n_i	T	T'	R'	n_i	Raman (R)	I.R
A ₁	1	1	1	1	1	4	0	0	1	3	x^2+y^2, z^2	
A ₂	1	1	1	-1	-1	5	0	0	1	4		
B ₁	1	-1	1	1	-1	6	0	2	0	4	x^2-y^2	
B ₂	1	-1	1	-1	1	7	1	1	0	5	xy	z
E	2	0	-2	0	0	13	1	3	2	7	(xz,yz)	(x,y)
ϕ_G	0°	90°	180°	180°	0°	ϕ_g						
ω_G	16	4	4	2	0	ω_g						
$\omega_G(S)$	4	4	4	0	0	$\omega_g(s)$						
$\omega_G(S-P)$	2	2	2	0	0	$\omega_g(s-p)$						
$\chi(ni)$	48	-4	-4	-2	0	$\chi(T) = +1 + 2\cos\phi_g$						
$\chi(T)$	3	-1	-1	-1	1	$\chi(ni) = \omega_g \chi(T)$						
$\chi(T')$	9	-3	-3	1	-1	$\chi(T') = \omega_g(s) - 1 - \chi(T)$						
$\chi(R')$	6	+2	-2	0	0	$\chi(R') = \omega_g(s-p)(1 \pm 2\cos\phi_g)$						

TABELA III.2 - Carta de correlação mostrando como os modos normais de vibração do KDP são distribuídos segundo: T - modos acústicos, T' - modos da rede, R' - modos libracionais e n_i - modos internos dos íons PO_4^{3-} .

onde os modos dos A_2 são inativos tanto no Raman como no infravermelho. Os modos A_1 e B_1 são ativos no Raman mas não no infravermelho e os modos B_2 e E são ativos tanto no Raman como no infravermelho.

Na Tabela (III-3) apresentamos a carta de correlação dos íons PO_4^{-3} ocupando sítios de simetria S_4 na estrutura tetragonal. A correlação efetiva é feita para duas moléculas de KDP na célula primitiva (26).

Os tensores de polarizabilidade eletrônica associados com os diferentes fonons são conforme (27).

$$\begin{array}{rcccl}
 & a & 0 & 0 & c & 0 & 0 & & 0 & d & 0 \\
 A_1 = & 0 & a & 0 & B_1 & 0 & -c & 0 & B_2(z) = & d & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 & b & & 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & e & & & & \\
 E(x) = & 0 & 0 & e & E(y) = & 0 & 0 & 0 & & & & \\
 & 0 & e & 0 & & e & 0 & 0 & & & &
 \end{array} \quad (III-9)$$

Grupo Pontual	Sítio	Grupo Espacial
T_d	$2S_4$	

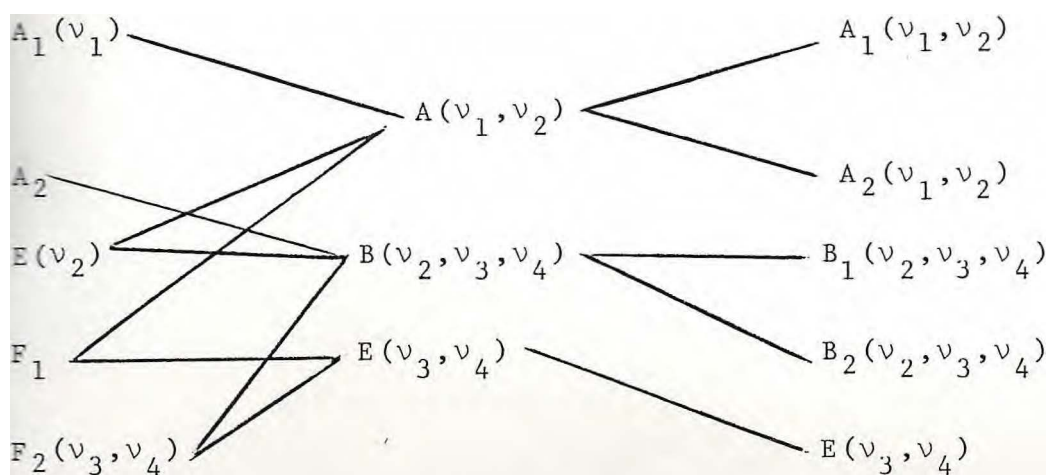
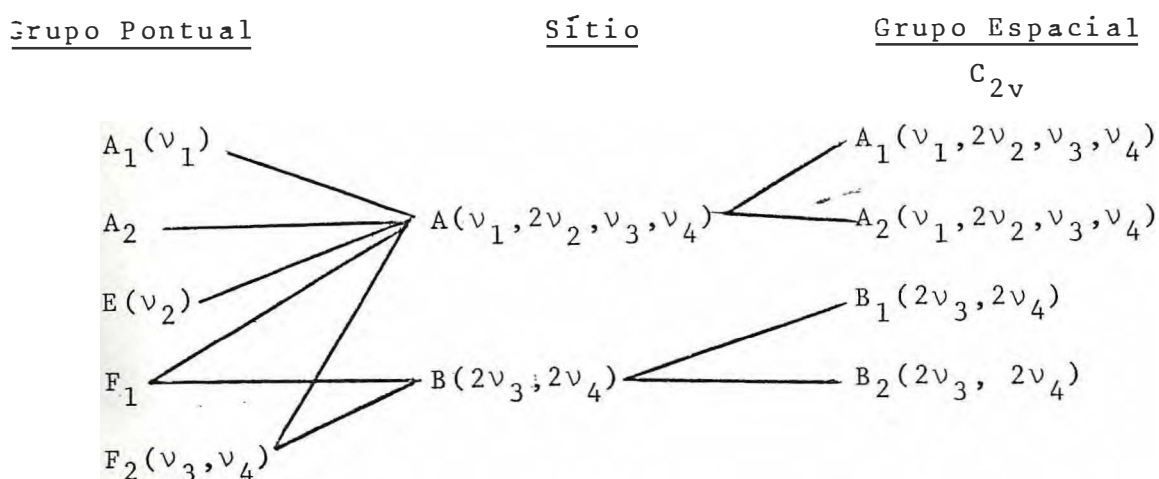


TABELA III-3 - Diagrama de correlação do PO_4^{-3} do KDP na fase não polar (tetragonal)

3.2. Análise de Grupo para a Estrutura Ortorrômbica do KDP

Para $T < T_c = 122K$ a estrutura cristalina do KDP é ortorrômbica com grupo espacial C_{2v}^{19} (25,28,29) com 8 moléculas por célula unitária ou 2 moléculas por célula primitiva. Nesta configuração, os íons do P^{+5} congelam-se em (0 0 z) em relação ao centro do tetraedro do PO_4^{-3} . Devido a esse congelamento, os sítios locais de simetria S_4 ocupados anteriormente pelos íons de PO_4^{-3} no grupo D_{2d}^{12} , tornam-se agora sítios locais de simetria $C_2(z)$ no grupo C_{2v}^{19} e os eixos de rotação $C_2(x)$ e $C_2(y)$ são agora proibidos no grupo espacial C_{2v}^{19} . Os novos eixos x' e y' sofrem uma rotação de 45° em torno do eixo z com relação aos eixos anteriores x e y (22,23).

A Tabela(III-4) mostra a nova carta de correlação do PO_4^{-3} dentro do grupo C_{2v}^{19} na estrutura ortorrômbica, que agora é polar.



ELA III-4 - Diagrama de correlação do PO_4^{-3} do KDP na fase polar (ortorrômbica)

Podemos fazer também a correlação direta do grupo D_{2d} com o grupo C_{2v} conforme a Tabela (III-5), correlacionando cada re-

representação irredutível de D_{2d} com as irredutíveis do C_{2v} . Fazendo assim, os modos $4A_1 + 7B_2 (z)$ do grupo D_{2d} transformam-se em $11A_1(z)$ do grupo C_{2v} , os modos $5A_2 + 6B_2$ de D_{2d} transformam-se em $11A_2$ de C_{2v} e os modos $13E$ que são duplamente degenerados de D_{2d} se transformam em $13B_1 + 13B_2$ do grupo C_{2v} .

D_{2d}	C_{2v}
$4A_1$	$11 A_1 (z)$
$5A_2$	$11 A_2$
$5E_1$	$13 B_1 (x)$
$7B_2 (z)$	$13 B_2 (y)$
$13E (x,y)$	

TABELA III-5 - Correlação entre as várias representações irredutíveis dos grupos D_{2d} e C_{2v} .

Conforme esta análise de grupo, concluímos que os 8 graus de liberdade do KDP ficam distribuídos nas representações irredutíveis do grupo C_{2v} conforme Ref. 31:

$$\Gamma \quad 11A_1 + 11A_2 + 13B_1 + 13B_2 \quad (\text{III-10})$$

A distribuição destes modos, entre modos acústicos, vibracionais, libracionais e translacionais dos íons PO_4^{-3} , K^+ e H^+ segundo as representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} , é:

$$\begin{aligned}
 \chi_{AC} &= A_1 + B_1 + B_2 \\
 \chi_{vib}^{-3} &= 8A_1 + 8A_2 + 7B_1 + 7B_2 \\
 \chi_{lib}^{-3} &= A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2 \\
 \chi_{lib}^{ext} &= A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2
 \end{aligned}
 \tag{III-11}$$

sendo agora os modos A_2 ativos no Raman e inativos no infra-vermelho. Os modos A_1 , B_1 e B_2 são ativos tanto no Raman quanto no infra-vermelho. A correlação efetiva é feita para operar somente entre duas moléculas do KDP na célula primitiva (26).

Na fase ortorrômbica C_{2v}^{19} os tensores de polarizabilidade eletrônica associados com os diferentes fonons, são:

$$\begin{aligned}
 A_1(z) &= \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} & A_2 &= \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 B_1(x) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} & B_2(y) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{III-12}$$

3.3. Espectro Raman e Infra-Vermelho no KH_2PO_4

Devido as propriedades importantes eletro-ópticas do KH_2PO_4 e a transição de fase paraelétrica $\leftrightarrow$ ferroelétrica (que ocorre em $T_c = 122K$), esse cristal tem sido estudado por vários pesquisadores e com várias técnicas diferentes como: espectroscopia Raman, espectroscopia infra-vermelho, espalhamento Brillouin, etc., tanto acima como abaixo de T

4.1. - Infra-vermelho

Uma série de pesquisadores estudaram o espectro de absorção no infra-vermelho do KDP na faixa de 1 a $25\mu\text{m}$ nas temperaturas de 300K e 77K. Em particular, MURPHY et al (30) observaram em 298K, bandas de simetria $\nu_1(A_1)$ nos espectros tanto nas polarizações paralelas como perpendicular ao eixo z do cristal. Como esse modo (stretching) $\nu_1(A_1)$ é proibido no infra-vermelho na fase paraelétrica, os autores (30) propuseram que o ion PO_4^{-3} ocupasse sítio de simetria C_{2v} ou na estrutura cristalina tetragonal D_{2d} .

WIENER et al (6) fizeram infra-vermelho com o po de KDP na faixa de 250 a 4000cm^{-1} nas temperaturas de 300K e 100K identificando o modo de 900cm^{-1} da fase paraelétrica como sendo um "stretching" $\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$ e as bandas em 1038cm^{-1} e 1316cm^{-1} na fase ferroelétrica como sendo vibrações O-H.

4.2. - Raman com temperatura

AGRAWAL et al (31) estudaram o KDP nas temperaturas de 300K e 20K varrendo uma faixa de frequência de 10 a 500cm^{-1} e observaram 26 dos 28 modos que são ativos no Raman na fase paraelétrica. Modos estes que foram distribuídos nas representações irredutíveis do grupo D_{2d} , como:

$$\Gamma = 4A_1 + 6B_1 + 5B_2 + 11E \quad (\text{III-13})$$

Os mesmos, pesquisadores (31) observaram 36 dos 45 modos ativos no Raman da fase ferroelétrica e que foram dis-

Incluídos nas representações irredutíveis do grupo C_{2v} da seguinte maneira:

$$\Gamma = 7A_1 + 9A_2 + 10(B_1 + B_2) \quad (\text{III-14})$$

Nestes espectros também foram observados o modo de 1318cm^{-1} e uma banda em 1318cm^{-1} que não foram identificados nem como B_1 nem como B_2 .

K.C.SERRA et al estudaram (39) o KDP observando o comportamento do espectro Raman com a temperatura no intervalo 471K, onde é proposto uma nova transição de fase na qual a transição é induzida pela mudança de sítios e simetria dos íons PO_4^{3-} . Estes autores fizeram um estudo cuidadoso das frequências e larguras de linhas dos fonons ópticos ativos no Raman observados em suas experiências. Não foi observado nenhum modo "soft" durante as transições de fase do quando se aumenta a temperatura desde 14K a 471K. As frequências e larguras de linha de quase todos modos estudados, apresentaram um comportamento linear com a temperatura que é comum em qualquer tipo de cristal para altas temperaturas. Uma **quebra**, acontece para os modos da rede de frequência de 150cm^{-1} representação A_1 , e para os modos de 147cm^{-1} e 213cm^{-1} da representação A_2 pertencentes ao grupo de simetria C_{2v} na estrutura ortorrômbica (fase ferroelétrica). Estes modos apresentam comportamento exponencial com o aumento da temperatura indicando que existe fortes efeitos anarmônicos afetando estes modos com o aumento da temperatura. K.C.SERRA et al (39), propõem que estes modos podem ser responsáveis, em parte, pelas transições de ordem-desordem e ferroelétrica-paraelétrica que acontecem no KDP no intervalo de temperatura de 14K a 122K.

3. - Raman com Pressão Hidrostática

PEERCY (32) fez estudos com pressão hidrostática no H_2PO_4 nas duas fases, ou seja: Para $T > T_c = 122\text{K}$ (paraelétrica-tetragonal- D_{2d}) e para $T < T_c = 122\text{K}$ (ferroelétrica-rômbica- C_{2v}). PEERCY (32), verificou que a resposta ao "soft" é sobreamortecida em toda a fase paraelétrica (D_{2d}) e a pressão é a atmosférica. Porém a resposta se torna subamortecida quando se aplica pressão hidrostática na amostra. Isto permite uma maior e mais precisa determinação dos parâmetros para o modo-aplicado em comparação com as medidas feitas com pressão atmosférica.

As medidas da dependência com a pressão na fase ferroelétrica (32), permitem identificar o modo "soft" do sistema. Os resultados demonstram que o movimento protonico permanece acoplado com um modo ótico da rede para $T < T_c = 122\text{K}$. A dependência de parâmetros microscópicos com a temperatura e pressão hidrostática, próxima a temperatura de transição (122K), examinados com base nos modelos de "tunelamento de próton" e "tunelamento de próton com acoplamento de um modo-ótico". É encontrado que o modelo do simples tunelamento é inadequado para a descrição detalhada do espectro, enquanto que o modelo de tunelamento modificado, ou seja, o modelo do modo acoplado, dá uma maior descrição quantitativa dos resultados.

5. Espalhamento Brillouin no KH_2PO_4

O estudo do modo acústico "soft" com espalhamento Brillouin de alta resolução foi feito por (33) na presença de pressão hidrostática na faixa de zero a 4Kbar. Este trabalho trata o problema com base no modelo do modo-acoplado, onde é retirada a relação $dT/dP = -4.79\text{K/Kbar}$.

Em pressões próximas e acima do ponto tricrítico ($T_{cp} = 109\text{K} + 1\text{K}$ e $P_{cp} = 2.8\text{Kbar} \pm 0.3\text{Kbar}$), a transição pode ser tão aproximada que o espectro do espalhamento Brillouin se torna fortemente sobreamortecido e bastante estreito (em torno de 50MHz).

KAMINOV e DAMEN (34) observaram um forte amortecimento característico no espectro Raman do KDP que foi identificado como um modo "soft" ferroelétrico. Este modo é observado com uma frequência característica, $\omega_0/2\pi$, que vai a zero em 117K. Contudo o acoplamento com o modo acústico produz um "nível de repulsão" ou "interação antechoque" (34) que leva a frequência do modo acústico a zero, fazendo com que a transição ocorra em $T_c = 122\text{K}$. O espectro Brillouin mostra claramente a frequência do modo acústico tendendo a zero em $T_c = 122\text{K}$. BRODY and CUMMINS (35) ao estudarem o espalhamento Brillouin no KH_2PO_4 na transição de fase ferroelétrica observaram que a intensidade das componentes de Brillouin aumentam quanto T se aproxima de $T_c = 122\text{K}$. Este efeito é bastante intenso e as componentes de Brillouin tornam-se visíveis a uns poucos graus abaixo de $T_c = 122\text{K}$. Com essa técnica, BRODY e CUMMINS (35) fizeram medidas da constante elástica C_{66} e os resultados estão

completamente de acordo com as medidas de ultra-som feita por GARLAND e NOVOTNY (36,37), que revelam que a constante C_{66} tende a zero quando T se aproxima de T_c 122K (35).

C A P Í T U L O I V

EFEITOS DE DEFORMAÇÕES HOMOGÊNEAS NOS FONONS ÔTICOS DO KH_2PO_4 : TEORIA

Neste Capítulo, é feita a formulação de uma teoria que nos permite calcular as modificações nos espectros Raman de um cristal de KDP nas suas fases paraelétrica (estrutura tetragonal com grupo fator D_{2d}) e ferroelétrica (estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v}) quando submetido a pressão uniaxial. Teorias semelhantes, já foram desenvolvidas para outros grupos cristalinos, apresentando grande sucesso na explicação dos espectros observados em diversos tipos de cristais (41-47).

Fazemos também neste Capítulo uma revisão dos conceitos básicos sobre tensões, deformações e propriedades elásticas em cristais. No item 1 apresentamos um resumo sobre os conceitos de tensão, deformação e propriedades elásticas; o item 2 contém um resumo sobre transição de fase estrutural; o item 3, descreve o efeito da deformação homogênea nos fônons ôticos ativos no espectro Raman do KDP, subdividido em 2 partes: 3.1 apresenta a teoria do potencial de deformação e a sua aplicação à fase paraelétrica (D_{2d}); 3.2) Aplicação da teoria do potencial de deformação à fase ferroelétrica (C_{2v}).

1. Deformações, Tensões e Propriedades Elásticas

Vamos apresentar os efeitos de pressão uniaxial sobre um cristal fazendo inicialmente alguma previsão teórica para em seguida compararmos com resultados experimentais ob-

tidos.

Quando uma força externa atua sobre a superfície de um cristal, tensões e deformações são produzidas de maneira ' que algumas propriedades do cristal se alteram. Se a pressão é uniaxial, a alteração na direção da força, deve ser consideravelmente maior do que nas outras direções, o que produz uma anisotropia que pode ser observada medindo-se grandezas que dependam da pressão.

De um modo geral toda tensão (σ) guarda uma relação de proporcionalidade com a deformação (ϵ) produzida por ela (lei de Hooke) (48)

$$\sigma = C\epsilon \quad (\text{IV-1})$$

ou

$$\epsilon = S\sigma \quad (\text{IV-2})$$

onde:

$$C = 1/S \quad (\text{IV-3})$$

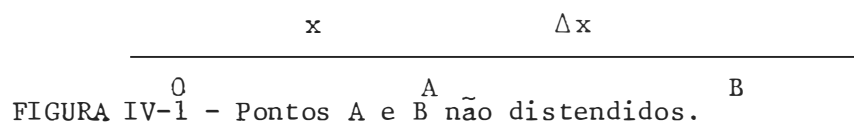
C = constante de rigidez elástica

Se parâmetros da rede cristalina são modificados por causa de forças externas (por ex.: pressão uniaxial); propriedades que dependam desses parâmetros (como: constante dielétrica, polarizabilidade, condutividade térmica e elétrica, etc), se modificam também.'

No caso dessas mudanças serem tão bruscas dentro de

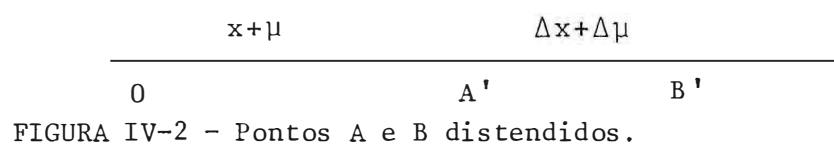
determinado padrão, podemos então observar uma transição de fase.

Imaginemos uma corda reta com origem fixa em O , vamos definir um pequeno segmento AB sobre a mesma, onde o ponto A está na posição x



e o ponto B está em $x + \Delta x$, ao longo da reta OB .

A aplicação de uma força de tração na corda, produz uma deformação e a nova configuração passa a ser:



onde A' e B' representam as novas posições de A e B .

Se o estiramento é homogêneo, então (μ) é uma função linear de (x) .

No caso mais geral,

...) não é função linear de (x) .

De acordo com as figuras IV-1 e IV-2 AB Δx e $\Delta x + \Delta \mu$.

No estudo de deformações não estamos interessados nos deslocamentos dos pontos, mas sim nos deslocamentos relativos. Estes são definidos como:

$$\frac{\text{deslocamento de comprimento}}{\text{comprimento inicial}} = \frac{A'B' - AB}{AB} = \frac{\Delta \mu}{\Delta x} \quad (\text{IV-4})$$

Deformação no ponto A é definida como sendo:

$$\epsilon = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta \mu}{\Delta x} \quad (\text{IV-5})$$

Para uma deformação homogênea $\epsilon = \text{constante}$ e a equação (IV-5) integrada resulta em:

$$\vec{\mu}_0 + \epsilon \vec{x} \quad (\text{IV-6})$$

Considerando uma situação tridimensional e seguindo o mesmo procedimento do caso unidimensional, temos para um ponto A com coordenadas (x_1, x_2, x_3) antes da deformação e A' com coordenadas $(x_1 + \mu_1, x_2 + \mu_2, x_3 + \mu_3)$ depois da deformação. O vetor μ_i

do deslocamento de A com a sua posição $\vec{x}_i$ definem agora um tensor deformação de 9 componentes e_{ij} pela equação:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{IV-7})$$

As componentes e_{11} , e_{22} e e_{33} representam extensão por unidade de comprimento paralela às direções $\hat{x}_1$, x_2 e x_3 , respectivamente. As outras componentes representam rotações de segmentos elementares em torno de determinado eixo.

E assim, como qualquer tensor de 2ª ordem podemos expressá-lo como a soma de dois outros tensores sendo um simétrico ϵ_{ij} e o outro anti-simétrico ω_{ij} ou seja:

$$e_{ij} = \epsilon_{ij} + \omega_{ij} \quad (\text{IV-8})$$

$$\text{tal que } \epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (e_{ij} + e_{ji}) = \epsilon_{ji}$$

(IV-9)

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (e_{ij} - e_{ji}) = -\omega_{ji}$$

A parte simétrica ϵ_{ij} representa qualquer deformação no corpo, isto é, qualquer mudança de tamanho ou forma no corpo. E a parte anti-simétrica ω_{ij} representa rotações em torno de eixos fixos. Quando as deformações são homogêneas, as componentes de ϵ_{ij} são constantes e podemos escrever as componentes de ϵ_{ij} em que $i = j$ são chamadas de componentes de deformação e as que $i \neq j$ são chamadas de componentes de cisalhamento.

$$\vec{\mu}_i = (\vec{\mu}_o)_i + e_{ij} \vec{x}_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{IV-10})$$

onde $(\mu_o)_i$ = deslocamento do ponto em relação a origem.
Substituindo-se (IV-8) em (IV-10)

$$\vec{\mu}_i = (\mu_o)_i + \varepsilon_{ij} \vec{x}_j + \omega_{ij} \vec{x}_j \quad (\text{IV-11})$$

Como esta equação é linear, ela nos garante que, para deformações homogêneas, planos e linhas retas permanecem planos e linhas retas após a deformação, elipsóides continuam elipsóides mas com excentricidade diferente, esferas mudam para elipsóides. O tensor ε_{ij} em geral é da forma:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix}$$

UFC/BG/BCT
Biblioteca Setorial de Física

Como este tensor é simétrico podemos achar os seus eixos principais, diagonalizando-o. Neste caso teremos:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{vmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{onde } \varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \text{ para } i = j \\ \varepsilon_{ij} = 0 \text{ para } i \neq j \\ (i, j = 1, 2, 3) \end{array}$$

Para a esfera de raio unitário a sua equação é:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1 \quad (\text{IV-12})$$

Sob tensão homogênea a esfera se deforma tal que

$$x_i = (1 + \epsilon_i) \quad (\text{IV-13})$$

Substituindo (IV-13) em (IV-12), temos:

$$\frac{x_1'^2}{(1+\epsilon_1)^2} + \frac{x_2'^2}{(1+\epsilon_2)^2} + \frac{x_3'^2}{(1+\epsilon_3)^2} = 1 \quad (\text{IV-14})$$

que é a equação de um elipsóide conhecida como "elipsóide de deformação".

Então numa linguagem mais geral, uma tensão homogênea (σ_{ij}) e uma deformação homogênea (ϵ_{ij}) são especificadas por tensores de 2ª ordem. A relação entre os σ_{ij} e os ϵ_{ij} é feita por um tensor de 4ª ordem.

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \text{ou} \quad \sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{IV-15})$$

A equação (IV-15) representa a lei de Hooke generalizada, onde S_{ijkl} e C_{ijkl} são tensores de 4ª ordem conhecidos como tensores de compressibilidade e rigidez elástica respectivamente e cada um deles tem 81 componentes. Devido a simetria dos tensores (tensão e deformação) com relação aos dois primeiros índices e também aos dois últimos, podemos escrever:

$$S_{ijkl} = S_{jikl} \quad \text{e} \quad C_{ijkl} = C_{jikl} \quad (\text{IV-16})$$

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

Isto implica numa redução no numero de componentes independentes de 81 para 36. E podemos usar agora uma notação mais abreviada chamada de notação de Voigt, onde

$$\epsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad \text{e} \quad \sigma_i = C_{ij} \epsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (\text{IV-17})$$

onde as matrizes de σ_{ij} e ϵ_{ij} ao invés de terem 9 componentes cada, elas possuem somente 6, logo os S_{ijkl} e C_{ijkl} ao invés de 81 passam a ter 36 componentes linearmente independente, conforme esquema abaixo:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 1/2 \epsilon_6 & 1/2 \epsilon_5 \\ 1/2 \epsilon_6 & \epsilon_2 & 1/2 \epsilon_4 \\ 1/2 \epsilon_5 & 1/2 \epsilon_4 & \epsilon_3 \end{bmatrix}$$

Nos tensores S_{ijkl} e C_{ijkl} os dois primeiros índices são abreviados num único que varia de 1 a 6 e os dois últimos são também abreviados do mesmo modo, de acordo com a Tabela IV-0.

TABELA IV-D

Notação do Tensor	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Notação abreviada	1	2	3	4	5	6

ao mesmo tempo que são introduzidas as relações:

$$S_{ijkl} = S_{mn} \text{ quando } m \text{ e } n \text{ são } 1, 2 \text{ ou } 3$$

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

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

A matriz de S_{ijkl} passa então a:

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{bmatrix}$$

E analogamente a matriz C_{ijkl} .

Introduzimos os fatores 2 e 4 nas definições dos S_{ij} para podermos escrever $\varepsilon = \varepsilon(\sigma)$ na forma simplificada da equação (IV-17). É possível mostrar a partir da termodinâmica' que as matrizes S_{ij} e C_{ij} são simétricas, ou seja:

$$S_{ij} = S_{ji} \text{ e } C_{ij} = C_{ji} \quad (\text{IV-18})$$

Esta simetria reduz o numero de coeficientes independentes de 36 para 21. Este número pode ainda ser reduzido quando consideramos a simetria do cristal.

No caso do KDP a relação entre os S_{ij} e os C_{ij} encontra-se na ref. (48), para a estrutura tetragonal, é:

$$C_{11} - C_{12} = 1/(S_{11} - S_{12})$$

$$C_{11} + C_{12} = S_{33}/S$$

$$C_{13} = -S_{13}/S$$

(IV-19)

$$C_{33} = (S_{11} + S_{12})/S$$

$$C_{14} = 1/S_{44}$$

$$C_{66} = 1/S_{66}$$

onde: $S = S_{33} (S_{11} + S_{12}) - 2S_{13}^2$.

Para o KDP na fase ferroelétrica (com estrutura ortorrômbica), encontramos:

$$C_{11} = (S_{22}S_{33} - S_{23}^2)/S$$

$$C_{22} = (S_{11}S_{33} - S_{13}^2)/S$$

$$C_{33} = (S_{11}S_{22} - S_{12}^2)/S$$

$$C_{12} = (S_{13}S_{23} - S_{12}S_{33})/S$$

(IV-20)

$$C_{13} = (S_{12}S_{23} - S_{13}S_{22})/S$$

$$C_{23} = (S_{12}S_{13} - S_{11}S_{23})/S$$

$$C_{44} = 1/S_{44}$$

$$C_{55} = 1/S_{55}$$

$$C_{66} = 1/S_{66}$$

$$\text{onde: } S = S_{11}S_{22}S_{33} + 2S_{12}S_{13}S_{23} - S_{22}S_{13}^2 - S_{11}S_{23}^2 - S_{33}S_{12}^2$$

2. Transição de Fase estrutural

Como visto na seção 1 deste Capítulo as componentes do tensor de deformação ϵ_{ij} , em função do deslocamento μ_i de cada átomo são definidas por:

$$= \sum_j \epsilon_{ij} x_j \quad (\text{IV-21})$$

a deformação é dita homogênea. A densidade de energia potencial acumulada no cristal devida a sua deformação em termos das componentes de deformação e das constantes elásticas é:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} e_i e_j \quad (\text{IV-22})$$

A rede cristalina é dita estável quando a densidade de energia é uma forma quadrática positiva (54).

Podemos então dizer que o cristal é estável frente a deformações homogêneas, quando a matriz das constantes elásticas C_{ij} , tem auto-valores positivos. Se um ou mais dos auto-valores decresce a zero, o cristal pode ser distorcido em forma contínua a uma nova estrutura com a simetria determinada pelo auto-vetor do auto-valor referido.

Próximo a uma transição de fase associada com uma deformação homogênea o cristal sofre flutuações nas ondas acústicas com baixas velocidades. A velocidade de uma onda acústica é uma combinação linear das constantes elásticas para as

diversas representações irredutíveis do grupo a que pertence o cristal. Em geral, as constantes elásticas se tornam pequenas apenas para uma das representações irredutíveis do cristal. Isto quer dizer que a velocidade das ondas acústicas se anula somente para aquelas as quais a distorção é exatamente a da representação irredutível da constante elástica de menor auto-valor. O modo acústico típico envolvido numa transição de fase está tabelado para os cristais nas diversas classes na Ref. (55) juntamente com as condições de estabilidade e as componentes do tensor de deformação correspondentes a cada representação.

Uma transição de fase estrutural implica não só instabilidade na velocidade de fonons acústicos mas envolve também fonons óticos. Um exemplo típico é o caso do KH_2PO_4 (KDP), que passa de uma fase paraelétrica (e tetragonal- D_2) para uma fase ferroelétrica (e ortorrômbica C_{2v}). Os espectros Raman da simetria B_2 (39) revelam uma estrutura de baixa frequência, altamente dependente da temperatura, interpretada como um modo super-amortecido (soft) acoplado com um modo da rede. Além disso, medidas das constantes elásticas do KDP, mostram que a componente C_{66} decresce continuamente a zero quando a temperatura T se aproxima de $T_c = 122\text{K}$. Há uma ligação entre o modo ótico característico desta transição e um modo acústico de velocidade relacionada com a constante C_{66} .

Outros exemplos, são encontrados no trabalho de revisão de estudos experimentais sobre transições de fase estrutural na Ref. (56). Nestes exemplos, em geral, fonons óticos e acústicos contribuem acoplados ou independentes nos fenômenos da transição.

3. Efeito de Deformação Homogênea nos Fonons Óticos Ativos no Raman do KDP

Nesta seção, apresentaremos um tratamento teórico detalhado sobre o efeito de Deformações homogêneas nos fonons óticos ativos no Raman do KDP para as fases tetragonal (paraelétrica) e ortorrômbica (ferroelétrica). No item 1 aplicamos esta teoria para a fase tetragonal do KDP enquanto que no item 2 tratamos com a fase ortorrômbica.

3.1. - Teoria do Potencial de Deformação para a Fase Tetragonal do KDP

A fase tetragonal do KDP pertence ao grupo pontual D_{2d} , cujos caracteres e funções de base estão listados na tabela (IV-1). Como já foi discutido em detalhe no Capítulo III, o número de tipos de simetria dos fonons óticos de $k = 0$, são:

$$4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 7B_2 + 13E \quad (25)$$

Destes, os modos A_2 são inativos tanto no Raman como no infra-vermelho, os modos A_1 e B_1 são ativos somente no Raman e os modos B_2 e E são ativos tanto no Raman como no infra-vermelho. As componentes dos tensores de polarizabilidade para os modos ativos no Raman são listadas nas Tabelas IV-2 e IV-3. O sistema de coordenadas ortogonal usado, o eixo Z coincide com o eixo tetragonal do cristal.

A simetria do cristal deformado é determinada pelos elementos da simetria do cristal não deformado e

TABELA IV.1 - Tabela de caracteres e funções de base para o grupo pontual D_{2d} . Aqui x , y e z , usados nas funções de base. São componentes de um vetor polar.

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	FUNÇÕES DE BASE
A	1	1	1	1	$\psi_0(A): z^2; x^2; y^2$
B_1	1	1	-1	-1	$\psi(B_1): z; xy$
B_2	1	-1	1	-1	$\psi(B_2): y; xz$
B_3	1	-1	-1	1	$\psi(B_3): x; yz$

TABELA IV.2 - Tensor de polarizabilidade para os modos ativos no Raman do KDP para o cristal não deformado (D_{2d}) e para o cristal deformado (D_2) sob ação de pressão com a força aplicada na direção $[100]$ ou $[010]$.

D_{2d}	$\vec{F} \parallel x \text{ ou } y$	D_2
$A_1: \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$		$A: \begin{bmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & g & 0 \\ 0 & 0 & h \end{bmatrix}$
$A_2: \text{INATIVO NO RAMAN}$		$B_1(z): \begin{bmatrix} 0 & I & 0 \\ I & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$B_1: \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		$B_2(y): \begin{bmatrix} 0 & 0 & J \\ 0 & 0 & 0 \\ J & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$B_2(z): \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		$B_3(x): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K \\ 0 & K & 0 \end{bmatrix}$
$x: \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}$		
$y: \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}$		

E

TABELA IV.3 - Tensor de polarizabilidade para os modos ativos no Raman do KDP para o cristal não deformado (D_{2d}) e para o cristal deformado (C_{2v}) sob ação de pressão com a força aplicada na direção $[\bar{1}\bar{1}0]$:

D_{2d}	$\vec{F} (\hat{x}+\hat{y})$	C_{2v}
$A_1: \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$		$A_1(z): \begin{bmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & g & 0 \\ 0 & 0 & h \end{bmatrix}$
$A_2: \text{INATIVO NO RAMAN}$		$A_2: \begin{bmatrix} 0 & I & 0 \\ I & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$B_1: \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		$B_1(x): \begin{bmatrix} 0 & 0 & J \\ 0 & 0 & 0 \\ J & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$B_2(z): \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		$B_2(y): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K \\ 0 & K & 0 \end{bmatrix}$
$(x): \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}$		
E $(y): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}$		

ao elipsoide de deformação. Assim, uma força aplicada paralela ao eixo Z não muda a simetria do cristal, enquanto que uma força aplicada paralela a x ou y , reduz a simetria do cristal para D_2 e uma força aplicada na direção $(\hat{x}+\hat{y})$, reduz a simetria do cristal para C_{2v} . As componentes dos tensores de polarizabilidade (Tabelas IV-2 e IV-3) são duplamente degeneradas para os modos E e rotulados por x e y para corresponder aos auto-modos do cristal deformado quando $\vec{F}||\hat{x}$ ou $\hat{y}$ e $\vec{F}||(\hat{x}+\hat{y})$. Esta rotulação dos tensores Raman permite-nos pensar nos modos normais como vibrações "paralelas" ou "perpendiculares" a força aplicada. Este conceito, carente de significado literal na maioria dos casos, é útil na obtenção de regras de seleção e no entendimento intuitivo das mesmas. As Tabelas IV-2 e IV-3 também mostram as correlações entre as representações irredutíveis D_{2d} e D_2 e D_{2d} e C_{2v} , respectivamente. A Tabela IV-2 mostra que na redução da simetria de D_{2d} para D_2 , o modo totalmente simétrico (A_1) e o modo (B_1) tornam-se totalmente simétrico (A), os modos (A_2) e ($B_2(z)$) correlacionam-se no modo ($B_1(z)$) e os modos duplamente degenerados E separam-se em dois modos anti-simétricos $B_2(y)$ e $B_3(x)$. Os modos (A) são ativos Raman e inativos no infra-vermelho, enquanto que, os modos $B_1(z)$, $B_2(y)$ e $B_2(x)$ são ativos tanto no Raman como no infra-vermelho. A Tabela IV-3 mostra que na redução da simetria D_{2d} para C_{2v} , os modos totalmente simétrico (A_1) e anti-simétrico ($B_2(z)$) correlacionam-se em ($A_1(z)$), os modos duplamente degenerados E separam-se em dois modos anti-simétricos $B_1(x)$ e $B_2(y)$ e os modos anti-simétricos B_1 (ativo no Raman) e A_2 (inativo no Raman e no infra-vermelho) aparecem como modos anti-simétricos com atividade somente no Raman.

Os argumentos de simetria desenvolvidos acima permitem predizer que, para $\vec{F} \parallel \hat{z}$, modos duplamente degenerados separam-se em doubletes e modos inativos adquirem atividade no Raman. As características de polarização dos modos do cristal deformado são apresentados nas Tabelas IV-2 e IV-3 para $\vec{F} \parallel \hat{x}$ ou $\hat{y}$ e $\vec{F} \parallel (\hat{x} + \hat{y})$, respectivamente. Embora estes argumentos de simetria não predigam quantitativamente os deslocamentos nas frequências e nas separações dos modos, um estudo mais profundo baseado numa teoria fenomenológica de efeitos piezoespectroscópicos usada nos estudos de níveis eletrônicos (49,50) e modos localizados (51) vem se revelando bastante útil neste sentido. Nesta teoria, conhecida como "Teoria de Potencial de Deformação", o comportamento de cada modo ativo no Raman com a força aplicada é caracterizado por um conjunto de constantes fenomenológicas chamadas de "Constantes de deformação". Na aproximação linear, isto é, quando os deslocamentos e separações na energia são lineares com a deformação, esta teoria também permite-nos estabelecer uma comparação de intensidades entre uma componente induzida por pressão e a correspondente no cristal não deformado. Os deslocamentos e separações na energia de um modo para uma dada força aplicada, são obtidos quando resolvemos o problema de auto-valor para o cristal na presença de um potencial de perturbação V . Esta perturbação é escrita para termos lineares da deformação como sendo:

$$V = \sum_{ij} V_{ij} \epsilon_{ij} \quad (\text{IV-23})$$

onde os ϵ_{ij} são as componentes do tensor de deformação e os V_{ij} são operadores e são funções do sistema coordenado

nao deformado. Ambos sao tensores simétricos de segunda ordem. Denotemos $\psi_k(\Gamma^\alpha)$ como sendo as funções de base pertencendo a linha k da representação Γ^α (veja Tabela IV-1). Omitimos, por simplicidade, os índices que diferenciam os diversos fonons de uma mesma representação. O deslocamento na energia do fonon pertencente a representação Γ^α é obtido, em primeira ordem, diagonalizando a matriz $\langle \psi_{k'}(\Gamma^\alpha) | V | \psi_k(\Gamma^\alpha) \rangle$, com $k, k' = 1, \dots, \ell_\alpha$ onde ℓ_α é a dimensão da representação Γ^α . O numero de elementos independentes desta matriz (é o numero de constantes de deformação) é igual ao número de vezes que a representação totalmente simétrica ocorre em $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha] \times \Gamma_V$, onde $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha]$ é o produto direto simétrico de Γ^α consigo mesma e Γ_V é a representação gerada pelo tensor (V_{ij}) , (52). A decomposição da representação Γ_V (tensor simétrico de segunda ordem) nas representações irredutíveis do grupo D_{2d} é feita usando os caracteres listados na tabela (IV-1), e resulta em:

$$\Gamma_V = 2A_1 + B_1 + B_2 + E \quad (IV-24)$$

Usando este critério, encontramos duas constantes de deformação para cada representação unidimensional e quatro para a representação duplamente degenerada. Considerando a ortogonalidade de (53) entre as representações irredutíveis ocorre que $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha] = A_1$ e $[\Gamma^\alpha \times \Gamma^\alpha] \times \Gamma_V = \Gamma_V$ qualquer seja para $\ell_\alpha = 1$. Para a representação duplamente degenerada, temos:

$$[E \times E] \times \Gamma = 4A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 3E \quad (IV-25)$$

A perturbação e ação IV-23) pode ser reescrita

como sendo o produto escalar de representações irredutíveis do grupo fator do cristal não deformado como:

$$V = \left\{ \frac{1}{2} (V_{xx} + V_{yy}) (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + V_{zz} \epsilon_{zz} \right\} + \quad (IV-26)$$

$$\frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) + 2V_{xy} \epsilon_{xy} + 2(V_{xz} \epsilon_{xz} + V_{yz} \epsilon_{yz})$$

onde os três primeiros termos têm a simetria das representações irredutíveis A_1 , B_1 e B_2 e o último termo e da simetria duplamente degenerada E . Usando a equação (IV-26) para V , o teorema da ortogonalidade (53) e as funções de base da tabela (IV-1), obtemos para os modos unidimensionais:

$$\Delta\omega_{A_1} = a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} \quad (IV-27)$$

$$\text{onde } a = \frac{1}{2} \langle A_1 | V_{xx} + V_{yy} | A_1 \rangle \quad (IV-28)$$

$$b = \langle A_1 | V_{zz} | A_1 \rangle$$

As constantes de deformação a e b são tratadas como parâmetros ajustáveis sendo determinadas das experiências. Para os modos duplamente degenerados E , podemos decompor os produtos $\psi_k(\Gamma^\alpha) \psi_k(\Gamma^\alpha)$ em funções de base do grupo fator D_{2d} . Isto é facilmente acompanhado usando a tabela de caracteres listada na tabela (IV-1), e notando que a representação E é composta de duas representações unidimensionais degeneradas na energia. Os

resultados deste procedimento são listados na tabela (IV-4). Podemos, então, escrever a equação secular para os modos E como:

$$\begin{vmatrix} a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} + c(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) - \lambda & 2d\epsilon_{xy} \\ 2d\epsilon_{xy} & a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} - c(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{IV-29})$$

onde:

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

$$c = \frac{1}{2} \langle B_1 | V_{xx} - V_{yy} | B_1 \rangle \quad d = \langle B_2 | V_{xy} | B_2 \rangle$$

e as constantes de deformação $\underline{a}$, $\underline{b}$, c e d são tratadas como parâmetros ajustáveis determinadas a partir das experiências. A equação (IV-29), fornece os deslocamentos e separações dos fonons E:

$$\Delta\omega_H \pm \delta\omega \quad (\text{IV-31})$$

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

$$\Delta\omega_H = a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b\epsilon_{zz} \quad (\text{IV-32})$$

$$\delta\omega = \left[c^2(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + 4d^2\epsilon_{xy}^2 \right]^{1/2}$$

É interessante poder estabelecer uma comparação de intensidades entre uma componente induzida por pressão e a cor-

TABELA IV.4 - Decomposição dos produtos das funções de base (x,y) para os modos E. Aqui $\psi(A_1) = 1/2(x^2+y^2)$; $\psi(B_1) = 1/2(x^2-y^2)$ e $\psi(B_2) = xy$

MODOS E	x	y	MODOS E	x	y
x	x^2	xy	x	$\psi(A_1)+\psi(B_1)$	$\psi(B_2)$
y	xy	y^2	y	$\psi(B_2)$	$\psi(A_1)-\psi(B_1)$

respondente no cristal não deformado. As intensidades Raman são proporcionais aos quadrados dos elementos do tensor de polarizabilidade. Tais elementos são escritos como: $\langle \Psi_f | \alpha_{ij} | \Psi_o \rangle$, onde Ψ_o se refere ao estado fundamental do cristal, Ψ_f ao estado excitado e o operador de transição, α_{ij} , é indexado de tal forma que os índices i, j percorrem os valores das coordenadas, selecionando as direções de polarização de luz incidente e espalhada. Para pressão zero, o tensor de polarizabilidade correspondente a $\Psi_f = x$ ou y de E vale:

$$\langle x | \alpha_{ij} | \Psi_o \rangle = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-33})$$

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

Na teoria de perturbação de primeira ordem os novos tensores de polarizabilidade para as linhas Raman modificadas por pressão são combinações lineares dos tensores originais. Se Ψ_f se refere a uma representação irreduzível unidimensional, o tensor de polarizabilidade, nesta aproximação, permanece na mesma forma original (veja Tabelas IV-2 e IV-3). Em particular, se $\Psi_f = A_2$ que é inativo no Raman para o cristal não deformado, temos $\langle A_2 | \alpha_{ij} | \Psi_o \rangle = 0$. Logo, em primeira aproximação, os modos A_2 não devem aparecer, no espectro Raman modificado por pressão. A atividade Raman induzida nestes modos, deve ser proveniente de efeitos não lineares com a pressão. Por outro lado, para o modo degenerado E, considerando as combinações lineares das estas x e y dadas por:

$$\Psi_1 = x \cos \phi + y \sin \phi \quad (\text{IV-34})$$

$$\Psi_2 = -x \sin \phi + y \cos \phi$$

onde os auto-vetores obtidos da equação secular (45) fornecem:

$$\begin{aligned} \cos 2\phi &= C(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) / \delta \omega \\ \sin 2\phi &= 2d\epsilon_{xy} / \delta \omega \end{aligned} \quad (\text{IV-35})$$

Os novos tensores de polarizabilidade para Ψ_f Ψ_1 ou Ψ_2 , são:

$$\langle \Psi_1 | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle = \langle x \cos \phi | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle + \langle y \sin \phi | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{IV-36})$$

$$\cos \phi \langle x | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle + \sin \phi \langle y | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle$$

$$\langle \Psi_1 | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle = \cos \phi \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} + \sin \phi \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-37})$$

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

$$\langle \Psi_2 | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle = \langle -\sin \phi x | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle + \langle \cos \phi y | \alpha_{ij} | \Psi_0 \rangle$$

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

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

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

(IV-38)

onde os S_{ij} são as constantes de compressibilidade elásticas e os σ_{ij} são as componentes do tensor de tensões obtidas por

(44)

$$\sigma_{ij} = T(\vec{F} \cdot \vec{i})(\vec{F} \cdot \vec{j}) \quad (IV-39)$$

onde $\vec{F}$ é um vetor unitário na direção da força aplicada, T é a força por unidade de área (negativa para compressão) e i, j são vetores unitários nas direções dos eixos cristalográficos.

Da equação (IV-38), temos em geral:

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= S_{11}\sigma_{xx} + S_{12}\sigma_{yy} + S_{13}\sigma_{zz} \\ \epsilon_{yy} &= S_{12}\sigma_{xx} + S_{11}\sigma_{yy} + S_{13}\sigma_{zz} \\ \epsilon_{zz} &= S_{13}\sigma_{xx} + S_{13}\sigma_{yy} + S_{33}\sigma_{zz} \\ \epsilon_{xy} &= 1/2 S_{66}\sigma_{xy} \end{aligned} \quad (IV-40)$$

Então podemos escrever as equações (IV-27) e (IV-32) em termos do tensor σ_{ij} , assim:

$$\Delta\omega_{A_1} = [a(S_{11}+S_{12})+bS_{13}](\sigma_{xx}+\sigma_{yy}) + [2aS_{13}+bS_{33}]\sigma_{zz}$$

$$\Delta\omega_E = \Delta\omega_H \pm \delta\omega$$

(IV-41)

$$\text{onde } \Delta\omega_H = \Delta\omega_{A_1}$$

$$\delta\omega = [c^2(S_{11}-S_{12})^2(\sigma_{xx}-\sigma_{yy})^2 + d^2S_{66}^2\sigma_{xy}^2]^{1/2}$$

Definindo agora a' , b' , c' e d' como:

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

$$b' = 2aS_{13} + bS_{33}$$

(IV-42)

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

$$d' = dS_{66}$$

Usando as equações (IV-42), podemos escrever as equações (IV-41), como:

$$= a'(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}) + b'\sigma_{zz}$$

$$= a'(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}) + b'\sigma_{zz} \pm [c'^2(\sigma_{xx}-\sigma_{yy})^2 + d'^2\sigma_{xy}^2]^{1/2} \quad (\text{IV-43})$$

As mudanças nas frequências e auto-funções caracterizando as duas componentes dos modos E para as forças aplicadas nas direções $\hat{z}, \hat{x}$ e $(\hat{x}+\hat{y})$ estão listadas na tabela (IV-5). As auto-funções do Hamiltoniano de tensão para os modos dupla

TABELA IV.5- Autovalores e autofunções para os modos E sob pressão uniaxial.

Direção da Força	Simetria		Auto-Valores	Auto-Funções
	$T = 0$	$T \neq 0$		
$\vec{F} \hat{z}$	D_{2d}	D_{2d}	$b'T$	$\psi_1 = x; \psi_2 = y$
$\vec{F} \hat{x}$	D_{2d}	D_2	$(a' \pm c')T$	$\psi_1 ; \psi_2$
$\vec{F} (\hat{x} + \hat{y})$	D_{2d}	C_{2v}	$(a' \pm d'/2)T$	$\psi_1 = 1/\sqrt{2}(x+y); \psi_2 = 1/\sqrt{2}(-x+y)$

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

(b) ψ_1 e ψ_2 são as auto-funções de E.

mente degenerados são obtidas da equação (IV-29) como combinações lineares das funções de base Ψ_1 e Ψ_2 (Tabela (IV-1)). O tensor de polarizabilidade para cada auto-modo é dado por:

$$\langle \Psi_f | \alpha | \Psi_o \rangle$$

onde Ψ_o é o estado fundamental do cristal e Ψ_f o auto-modo correspondente. Para os modos unidimensionais, usamos as mesmas funções de base para o cristal deformado e não deformado. Esta seleção das funções de base leva aos tensores de polarizabilidade das tabelas (IV-2) e (IV-3).

Considerando as equações (IV-39) e (IV-43), podemos escrever os deslocamentos nas energias dos fonons, como:

Para $\vec{F} || \hat{z}$; $\vec{F} || (001)$ (força paralela ao eixo tetragonal):

$$\Delta\omega_A = b'T \quad (IV-44)$$

$$\Delta\omega_E = b'T$$

Para $\vec{F} || \hat{x}$ ou $\hat{y}$; $\vec{F} || (100)$ ou (010) :

$$\Delta\omega_A = a'T \quad (IV-45)$$

$$\Delta\omega_E = (a' \pm c')T$$

Para $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})$ $\vec{F} || (110)$

$$\Delta\omega_{A_1} = 2a'T \quad (IV-46)$$

$$\Delta\omega_E = (a' \pm d'/2)T$$

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

$$\gamma_j = - \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} = - \frac{1}{\omega_{oj}} \frac{d \omega_j}{d \ln V} = - \frac{1}{\omega_{oj}} \frac{d \omega_j}{d P} \frac{d P}{d \ln V}$$

ou

$$\gamma_j = \frac{B}{\omega_{oj}} \frac{d \omega_j}{d P} \quad (\text{IV-47})$$

onde $B = - \frac{dP}{d \ln V}$ e o módulo de Bulk (the Bulk modulus). Assim, γ_j pode ser calculado dos resultados da experiência conhecendo-se o módulo de Bulk, B. Isto é acompanhado facilmente quando substituimos $\sigma_{ij} = P \delta_{ij}$ que são as componentes apropriadas para a pressão hidrostática, dentro das equações (IV-44) e (IV-45) e usando o resultado na equação (IV-47). Neste procedimento obtemos:

$$\gamma_j = \frac{B}{\omega_{oj}} (2a' + b') \quad (\text{IV-48})$$

Para o sistema tetragonal temos que as relações entre os S_{ij} e C_{ij} para as classes $4mm$, $\bar{4}2m$, 422 , $4/mmm$ são dados por:

$$\begin{aligned} C_{11} + C_{12} &= S_{33}/S; \quad C_{11} - C_{12} = 1/(S_{11} - S_{12}); \quad C_{13} = -S_{13}/S \\ C_{33} &= (S_{11} + S_{12})/S; \quad C_{44} = 1/S_{44}; \quad C_{66} = 1/S_{66} \end{aligned} \quad (\text{IV-49})$$

$$S = S_{33}(S_{11} + S_{12}) - 2S_{13}^2 = 1/[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - C_{13}^2]$$

Das equações (IV-42); podemos escrever:

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

$$2S_{13}a + S_{33}b = b'$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} s_{11}+s_{12} & s_{13} \\ 2s_{13} & s_{33} \end{vmatrix} = s_{33}(s_{11}+s_{12}) - 2s_{13}^2 = s$$

$$a = \frac{1}{s} \begin{vmatrix} a' & s_{13} \\ b' & s_{33} \end{vmatrix} = \frac{1}{s} (s_{33}a' - s_{13}b')$$

$$a = (c_{11} + c_{12})a' + c_{13}b'$$

$$b = \frac{1}{s} \begin{vmatrix} s_{11}+s_{12} & a' \\ 2s_{13} & b' \end{vmatrix} = \frac{1}{s} [(s_{11}+s_{12})b' - 2s_{13}a']$$

$$b = 2c_{13}a' + c_{33}b'$$

Assim:

$$a = (c_{11}+c_{12})a' + c_{13}b'$$

$$b = 2c_{13}a' + c_{33}b'$$

(IV-50)

$$c = (c_{11}-c_{12})c'$$

$$d = c_{66}d'$$

Substituindo os valores de C_{ij} de HAUSSÜHL (59), vem:

$$a = 6.538a' + 1.494b'$$

$$b = 2.988a' + 5.640b'$$

(IV-51)

$$c = 7.792c'$$

3.2. - Teoria do Potencial de Deformação para a Fase Ortorrômbica do KDP

A fase ortorrômbica do KDP pertence ao grupo pontual C_{2v} , cujos caracteres e funções de base estão listados na tabela (IV-6). Como discutido no Capítulo III, a distribuição dos modos normais de vibrações segundo as representações irredutíveis do grupo C_{2v} , é: $11A_1 + 11A_2 + 13B_1 + 13B_2$ (31). Agora, seguiremos o mesmo desenvolvimento do item (3.1). As tabelas (IV-7) e (IV-8) mostram as componentes dos tensores de polarizabilidade dos modos óticos ativos no Raman das representações irredutíveis dos grupos pontuais tanto para o cristal não deformado como para o cristal deformado. A tabela (IV-7) mostra que a simetria do cristal deformado é a mesma simetria do cristal não deformado. A tabela (IV-8) mostra a correlação entre as representações irredutíveis C_{2v} e C_2 . Na redução da simetria C_{2v} para C_2 , o modo totalmente simétrico $A_1(z)$ e o modo anti-simétrico A_2 tornam-se totalmente simétrico $A(z)$ e os modos anti-simétricos $B_1(x)$ e $B_2(y)$ tornam-se anti-simétrico $B(x,y)$ de C_2 . Tanto os modos $A(z)$ como os modos $B(x,y)$ são ativos tanto no Raman como no infravermelho.

A decomposição de Γ_V nas representações irredutíveis do grupo C_{2v} é feita usando os caracteres listados na tabela (IV-6), e resulta em:

$$\Gamma_V = 3A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \quad (IV-52)$$

Como todos os modos são unidimensionais, encontra-

TABELA IV-6 - Tabela de caracteres e funções de base para o grupo pontual C_{2v} . Aqui x,y e z, usados nas funções de base, são componentes de um vetor polar.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$	FUNÇÕES DE BASE
A_1	1	1	1	1	$\psi_0(A): z^2; x^2; y^2; z$
A_2	1	1	-1	-1	$\psi(A_2): xy$
B_1	1	-1	1	-1	$\psi(B_1): xz; x$
B_2	1	-1	-1	1	$\psi(B_2): yz; y$

TABELA IV-7 - Os tensores de polarizabilidade Raman são idênticos tanto para o cristal não deformado (C_{2v}) como para o cristal deformado (C_{2v}) sob ação de pressão com a força aplicada nas direções $[001]$, $[100]$ e $[010]$.

FASE FERROELÉTRICA

	Ortorrômbico	Ortorrômbico
$\vec{F} \hat{z}$	C_{2v}	C_{2v}
$\vec{F} \hat{x}$	C_{2v}	C_{2v}

TABELA IV-8 - Tensores de polarizabilidade para os modos ativos no Raman do KDP para o cristal não deformado (C_{2v}) e para o cristal deformado (C_2) sob ação de pressão com a força aplicada na direção $[110]$.

	C_{2v}	$\vec{F} (\hat{x} + \hat{y})$	C_2
	Ortorrômbico		Monoclínico
$A_1(z):$	$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$	$A(z):$	$\begin{bmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & e \end{bmatrix}$
$A_2:$	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$B(x,y):$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{bmatrix}$
$B_1(x):$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}$		
$B_2(y):$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}$		

mos três constantes de deformação para cada representação unidimensional do grupo pontual C_{2v} . A perturbação V (equação IV-23) pode ser reescrita como sendo o produto escalar de representações irredutíveis do grupo fator do cristal não deformado, como sendo:

$$V = V_{xx}\epsilon_{xx} + V_{yy}\epsilon_{yy} + V_{zz}\epsilon_{zz} + 2V_{xy}\epsilon_{xy} + 2V_{xz}\epsilon_{xz} + 2V_{yz}\epsilon_{yz} \quad (IV-53)$$

onde os três primeiros termos têm a simetria de $A_1(z)$, o quarto termo a de A_2 , o quinto de $B_1(x)$ e o sexto de $B_2(y)$. Usando a equação (IV-53) para V , o teorema da ortogonalidade e as funções de base da tabela (IV-6), obtemos para os modos $A_1(z)$, A_2 , $B_1(x)$ e $B_2(y)$:

$$\Delta\omega_A = a\epsilon_{xx} + b\epsilon_{yy} + c\epsilon_{zz} \quad (IV-54)$$

$$\begin{aligned} \text{onde} \quad a &= \langle A_1 | V_{xx} | A_1 \rangle \\ b &= \langle A_1 | V_{yy} | A_1 \rangle \\ c &= \langle A_1 | V_{zz} | A_1 \rangle \end{aligned} \quad (IV-55)$$

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

$$\begin{array}{c}
 \epsilon_{xx} \\
 \epsilon_{yy} \\
 \epsilon_{zz} \\
 2\epsilon_{yz} \\
 2\epsilon_{xz} \\
 2\epsilon_{xy}
 \end{array}
 \left| \begin{array}{cccccc}
 S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\
 S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66}
 \end{array} \right|
 \left| \begin{array}{c}
 \sigma_{xx} \\
 \sigma_{yy} \\
 \sigma_{zz} \\
 \sigma_{yz} \\
 \sigma_{xz} \\
 \sigma_{xy}
 \end{array} \right| \quad (IV-56)$$

Da equação (IV-56), temos em geral:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{xx} &= S_{11}\sigma_{xx} + S_{12}\sigma_{yy} + S_{13}\sigma_{zz} \\
 \epsilon_{yy} &= S_{12}\sigma_{xx} + S_{22}\sigma_{yy} + S_{23}\sigma_{zz} \\
 \epsilon_{zz} &= S_{13}\sigma_{xx} + S_{23}\sigma_{yy} + S_{33}\sigma_{zz}
 \end{aligned} \quad (IV-57)$$

Em termos das constantes a' , b' e c' , que são obtidas das experiências, temos:

$$\begin{aligned}
 &a\epsilon_{xx} + b\epsilon_{yy} + c\epsilon_{zz} \\
 &= a(S_{11}\sigma_{xx} + S_{12}\sigma_{yy} + S_{13}\sigma_{zz}) + b(S_{12}\sigma_{xx} + S_{22}\sigma_{yy} + S_{23}\sigma_{zz}) + \\
 &+ c(S_{13}\sigma_{xx} + S_{23}\sigma_{yy} + S_{33}\sigma_{zz}) \\
 \Delta\omega_{A_1} &= (aS_{11} + bS_{12} + cS_{13})\sigma_{xx} + (aS_{12} + bS_{22} + cS_{23})\sigma_{yy} + \\
 &+ (aS_{13} + bS_{23} + cS_{33})\sigma_{zz} \quad (IV-58)
 \end{aligned}$$

Chamando agora a' , b' e c' de :

$$a' = (aS_{11} + bS_{12} + cS_{13})$$

$$b' = (aS_{12} + bS_{22} + cS_{23}) \quad (\text{IV-59})$$

$$c' = (aS_{13} + bS_{23} + cS_{33})$$

$$\text{Temos que: } \Delta\omega_{A_1} = a'\sigma_{xx} + b'\sigma_{yy} + c'\sigma_{zz} \quad (\text{IV-60})$$

A relação entre a' , b' e c' com a , b e c é:

$$a = C_{11}a' + C_{12}b' + C_{13}c' \quad (\text{IV-61})$$

$$b = C_{12}a' + C_{22}b' + C_{23}c'$$

$$c = C_{13}a' + C_{23}b' + C_{33}c'$$

onde a relação entre os S_{ij} e C_{ij} para o sistema ortorrômbico é dada, por:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{1}{s} (S_{22}S_{33} - S_{23}^2) \\ C_{22} &= \frac{1}{s} (S_{11}S_{33} - S_{13}^2) \\ C_{33} &= \frac{1}{s} (S_{11}S_{22} - S_{12}^2) \\ C_{12} &= \frac{1}{s} (S_{13}S_{23} - S_{12}S_{33}) \\ C_{13} &= \frac{1}{s} (S_{12}S_{23} - S_{13}S_{22}) \\ C_{23} &= \frac{1}{s} (S_{12}S_{13} - S_{11}S_{23}) \\ C_{44} &= \frac{1}{s_{44}} \quad C_{55} = \frac{1}{s_{55}} \quad C_{66} = \frac{1}{s_{66}} \end{aligned} \quad (\text{IV-62})$$

$$s = (S_{11}S_{22}S_{33} + 2S_{12}S_{13}S_{23} - S_{22}S_{13}^2 - S_{11}S_{23}^2 - S_{33}S_{12}^2)$$

Os deslocamentos na energia dos fonons sao dados para a força aplicada nas direções dos eixos cristalográficos , usando as equações (IV-39) e (IV-60) , para:

$$\vec{F} || \hat{z}; \vec{F} || (001):$$

$$\Delta\omega_{A_1} = c' T \quad (IV-63)$$

$$\vec{F} || \hat{x}; \vec{F} || (100):$$

$$\Delta\omega_{A_1} = a' T \quad (IV-64)$$

$$\vec{F} || (010): \quad \vec{F} || (\hat{x}+\hat{y})/\sqrt{2} \quad \vec{F} || (110)$$

$$\Delta\omega_{A_1} = b' T \quad (a'+b')T/2 \quad (IV-65)$$

Finalmente, o parâmetro de Grüneisen de cada modo, conforme equações (IV-47); (IV-63); (IV-64) e (IV-65) é dado por:

$$\frac{B}{\omega_{oj}} (a'+b'+c') \quad (IV-66)$$

C A P Í T U L O V

EFEITOS DE DEFORMAÇÕES HOMOGÊNEAS NOS FONONS ÓTICOS DO KH_2PO_4 : RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste Capítulo discutimos as mudanças observadas nos espectros Raman do KH_2PO_4 ao aplicarmos pressão uniaxial. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 300K, 126K na fase paraelétrica (tetragonal) e 109K na fase ferroelétrica (ortorrômbica). Como foi discutido no Capítulo IV, a pressão uniaxial produz deslocamentos nas frequências dos modos Raman assim como desdobramentos para os modos duplamente degenerados. A força aplicada em nossas experiências foi nas direções (001), (100) e (110) tanto na estrutura tetragonal (P.E.) como na estrutura ortorrômbica (F.E.). Estas experiências tinham o objetivo de estudarmos os deslocamentos nas frequências dos fonons óticos ativos no Raman, produzir um possível desdobramento nos fonons duplamente degenerados, assim como observarmos possíveis transições de fase no KDP induzidas por pressão uniaxial conforme a teoria discutida no Capítulo IV desta Tese.

1. - Resultados Experimentais e Discussões para o KDP na Fase Paraelétrica (Estrutura tetragonal):

As experiências de pressão uniaxial foram realizadas com $\vec{F} || \hat{z}$ nas temperaturas de 300K e 126K e com $\vec{F} || \hat{x}$ e $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})$ somente em 126K. As experiências de $\vec{F} || \hat{x}$ e $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})$ não foram realizadas em 300K porque as larguras de linha impedem uma medição precisa dos deslocamentos das frequências das linhas Ra-

man e esta temperatura é muito alta comparada com a temperatura de transição P.E. $\leftrightarrow$ F.E. ($T_c = 122K$), onde a constante elástica C_{66} do KDP vai a zero (35), produzindo assim, uma grande instabilidade na rede cristalina do KDP e para pequenas variações de pressões podemos provocar grandes deformações na rede cristalina.

Usamos a notação do PORTO (57) para a geometria de espalhamento $A(BC)D$, que significa: luz incidente na direção A com polarização na direção B e luz espalhada na direção D polarizada na direção C. A figura V.1 mostra os espectros Raman do KDP na fase tetragonal (D_{2d}) para as simetrias $(x+y)(zz)(x-y)-A_1$; $(x+y)(x-y;x+y)(x-y)-B_1$ e

$(x+y)(z;x+y)(x-y)-E(x,y)$ do grupo fator D_{2d} . Os modos E aparecem como quasi-modos ou modos oblíquos. Aqui, o cristal foi cortado a 45° com os eixos x,y e z é o eixo tetragonal do cristal. Como podemos ver na Figura V.1, a força foi aplicada na direção do eixo cristalográfico z. As medidas foram obtidas à temperatura de $T = 126K$, que garante que o material está na fase tetragonal. Como discutido no Capítulo IV, a pressão uniaxial na direção do eixo principal z do material, não altera sua simetria e os efeitos que podemos observar nos espectros Raman, são simplesmente deslocamentos nas frequências dos fonons óticos ativos no Raman. As figuras V.1 apresentam três espectros Raman para cada simetria, onde podemos observar a evolução das frequências dos fonons desde a pressão $P = 0.0Kbar$ a $1,8Kbar$, que foi a máxima pressão que o cristal suportou antes de quebrar. Observando estes espectros, notamos que a única mudança, além dos deslocamentos nas frequências os fonons, é no espectro de simetria B_1 (Figura V.1(b))

para pressão 1,8Kbar. Para esta pressão, observamos o aparecimento de um modo com frequência entre 300cm^{-1} e 400cm^{-1} , que pode ser explicado como sombra do modo de simetria $A_1(353\text{cm}^{-1})$ por causa da quebra nas regras de seleção. A figura V.2 mostra os gráficos de ω_j versus P para todos os fonons óticos ativos no Raman observados na Figura V.1. Tanto nesta figura como nas Figuras (V.4,6,8,10 e 12), os pontos representam os dados experimentais e as linhas sólidas são ajustes de mínimos quadrados polinomiais do tipo $\omega_j = \omega_{0j} + a_\mu P^\mu$. Como podemos observar, a evolução das frequências dos fonons com a pressão uniaxial tem um comportamento linear para todos os fonons observados conforme a teoria discutida no Capítulo IV. A Figura V.3, mostra a evolução dos espectros Raman do KDP com a pressão uniaxial aplicada na direção do eixo cristalográfico $\hat{x}$. As medidas foram realizadas na temperatura de 126K. As geometrias usadas nestas experiências foram: $y(xx)z - A_1 + B_1$, $y(xy)z - B_2(z)$ e $y(z, x+y)z - E(x,y)$. Os modos $B_2(z)$ e $E(x,y)$ aparecem como modos oblíquos. Para a força aplicada na direção $\hat{x}$, o cristal suportou uma pressão máxima da ordem 1,0Kbar. Dentro deste intervalo de pressão, as mudanças observadas nos espectros Raman do KDP com a pressão, são simplesmente os deslocamentos nas frequências dos fonons óticos ativos no Raman. Como discutido no Capítulo IV (Tabela IV-2), a força aplicada na direção $\hat{x}$, leva o cristal da estrutura tetragonal com grupo fator D_{2d} para uma estrutura ortorrômbica com grupo fator D_2 , onde, os modos A_1 e B_1 de D_{2d} transformam-se em modos totalmente simétricos A de D_2 , os modos A_2 (inaativos) e $B_2(z)$ transformam-se em $B_1(z)$ e os modos duplamente degenerados $E(x,y)$, transformam-se em modos unidimensionais de simetrias $B_2(y)$ e $B_3(x)$. Então, se a simetria

tria do cristal tivesse de fato mudado, deveríamos observar um desdobramento dos fonons de simetria $E(x,y)$. Assim, podemos concluir que dentro do intervalo de pressão (0,0-1,0 Kbar) medido, o cristal permanece com sua estrutura tetragonal D_{2d} . A figura V.4 mostra os gráficos de ω_j versus P para a força aplicada na direção $\hat{x}$. Podemos observar nesta figura que todas as frequências observadas exibem um comportamento linear com a pressão, como previsto pela teoria de potencial de deformação. A figura V.5 mostra a dependência dos espectros Raman do KDP com a pressão aplicada na direção $(\hat{x}+\hat{y})$. Como nas outras medidas Raman com pressão na fase tetragonal, as experiências foram realizadas na temperatura de 126K. As geometrias usadas nestas medidas foram:

$(x-y)(x+y;x+y)z-A_1+B_1+B_2(z); (x-y)(x+y;x-y)z-B_1$ e $(x-y)(z;x+y)z-E(x,y)$ onde os modos $B_2(z)$ e $E(x,y)$ aparecem obliquos. A pressão de 1,12Kbar foi a máxima pressão suportada pelo cristal antes de quebrar. Aqui, o cristal foi cortado a 45° com os eixos cristalográficos x e y para proporcionar uma força aplicada na direção $\vec{F} || (\hat{x}+\hat{y})$. Como podemos observar nas figuras V.5, os espectros relativos pressão 1,12Kbar são qualitativamente diferentes daqueles obtidos a pressão 0,0Kbar. Como previsto no Capítulo IV (Tabela IV-3), a força aplicada na direção $(\hat{x}+\hat{y})$, leva o cristal da estrutura tetragonal com grupo fator D_{2d} , para uma estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} , onde, os modos A_1 e $B_2(z)$ de D_{2d} transformam-se em modos totalmente simétricos $A_1(z)$ de C_{2v} , os modos A_2 (inativos) e B_1 de D_{2d} , transformam-se em modos A_2 de C_{2v} e os modos duplamente degenerados $E(x,y)$ de D_{2d} , transformam-se em modos unidimensionais $B_1(x)$ e $B_2(y)$

Com isto nas figuras V.5(a) e 5(b), os espectros'

Raman das representações unidimensionais mudam qualitativamente à medida que aumentamos a pressão uniaxial com $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})$. Podemos observar o desaparecimento dos modos de 481cm^{-1} e 1015cm^{-1} na figura V.5(a). A figura V.5(b) mostra o aparecimento do modo de 530cm^{-1} e uma grande anomalia nas alturas dos modos de 350cm^{-1} e 390cm^{-1} . A figura V.5(c) mostra a dependência dos espectros Raman de simetria E com a pressão. O espectro Raman relativo a $P = 0,0\text{Kbar}$ apresenta cinco modos com frequência abaixo de 600cm^{-1} , o modo "stretching" de 915cm^{-1} que entra como furo da representação A_1 e uma vibração $\gamma(\text{OH})$ em 1113cm^{-1} . Quando aumentamos a pressão, podemos observar: o aparecimento de um modo de 110cm^{-1} entre os modos 97cm^{-1} e 115cm^{-1} , o aparecimento de um modo em 360cm^{-1} ($P = 1,12\text{Kbar}$), o desdobramento dos modos de 187cm^{-1} e 530cm^{-1} e finalmente, um aumento anômalo na intensidade do modo "stretching" de 915cm^{-1} participando no espectro Raman como fonon desta simetria para $P = 1,12\text{Kbar}$. As mudanças qualitativas observadas nos espectros Raman do KDP nas figuras V.5, evidenciam que o cristal de KDP sofreu uma transição de fase passando da estrutura tetragonal (D_{2d}), para uma estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} . Conforme discutido no Capítulo IV - Seção 2, esta transição de fase pode ser explicada com base no amolecimento da constante elástica C_{66} do KDP que vai a zero na temperatura de transição P.E. $\neq$ F.E. ($T_c = 122\text{K}$). Podemos esperar, que o cristal de KDP, na temperatura de 126K , pode sofrer grandes mudanças em sua rede cristalina quando aplicamos pequenas variações de pressões para a força aplicada na direção $(\hat{x} + \hat{y})$ (isto é, para $\vec{F} || (110)$) da estrutura tetragonal. Este comporta-

mento fica mais evidente quando observamos as figuras V.6. Nesta figura, notamos que o comportamento linear das frequências dos fonons óticos ativos no Raman com a pressão uniaxial está em acordo com a teoria discutida no Capítulo IV. A transição de fase fica evidenciada para pressões $P \geq 0,8 \text{ Kbar}$, quando observamos o surgimento de novas frequências nestes gráficos. Finalmente, as tabelas (V-1) e (V-2) apresentam os resultados dos ajustes indicados pelas linhas sólidas nas figuras (V-2), (V-4) e (V-6), onde a inclinação das curvas representam as constantes de "potencial de deformação" a' , b' , c' e d' . A tabela (V-1) apresenta as frequências e suas primeiras derivadas para experiências com a pressão uniaxial com $\vec{F} || \hat{z}$ para as temperaturas de 300K e 126K. As frequências foram divididas em duas regiões, a saber: região de modos externos ou da rede cristalina e região de modos internos dos íons PO_4^{-3} ("bending" e "stretching"). Como é mostrado nesta tabela, valores de b' em 300K e 126K para os modos externos, permanecem praticamente inalterados dentro do erro experimental. Os valores de b' em 300K e 126K para os modos internos apresentam uma grande variação. Esta discrepância pode ser explicada pelo efeito de temperatura. Quando abaixamos a temperatura, as ligações intra-moleculares nos íons PO_4^{-3} tornam-se muito mais fortes do que as ligações inter-moleculares entre grupos e íons, fazendo assim com que as frequências dos modos internos dos íons PO_4^{-3} fiquem menos sensíveis à pressão na temperatura de 126K do que na temperatura de 300K. A tabela V-2 lista os valores das derivadas dos modos $\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial P}\right)$ para as experiências com pressão com a força aplicada nas direções $\vec{F} || \hat{z}$; $\vec{F} || \hat{x}$ e $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})$ na temperatura de 126K.

TABELA V.1 - Constantes de potencial de deformação b' e frequências dos modos estudados com pressão uniaxial para $\vec{F} || \vec{z}$ nas temperaturas de 300K e 126K,

M O D O S	$\omega_o (\text{cm}^{-1})$		$b' (\text{cm}^{-1} \text{Kbar}^{-1})$		
	300K	126K	300K	126K	Classificação
$B_1(158)$	177.0	158.3	2.95	3.08	odos da
$E(99)$	94.3	99.0	1.62	1.38	
$E(117)$	111.5	117.3	0.15	0.12	
$E(192)$	185.8	192.3	0.20	0.80	
$E(528)$	524.8	528.5	2.27	-0.36	
$A_1(353)$	360.0	353.5	1.80	-0.48	odos Inte nos do fon PO_4^3
$A_1(521)$	-	521.0	-	0.45	
$A_1(915)$	912.6	915.0	-0.56	-0.09	
$B_1(477)$	389.0	477.5	1.27	0.51	
$B_1(570)$	515.5	570.5	-4.24	1.05	
$E(580)$	557.5	580.0	4.26	1.03	

TABELA V-2 - Constantes de potencial de deformação dos modos Raman do KDP estudados nas fases paraelétrica e Nova Fase sob pressão uniaxial com a força aplicada nas direções $[001]$, $[100]$ e $[110]$ da estrutura tetragonal. As medidas foram feitas na temperatura de 126K. As frequências dos modos entre parênteses são aquelas observadas em 126K.

M O D O S	FASE PARAELETRICA			NOVA FASE	
	$\vec{F} z$	$\vec{F} x$		$\vec{F} (\hat{x}+\hat{y})/\sqrt{2}$	
	b'	a'	a' + c'	a'	a' ± d'/2
A ₁ (353) ~ 2	-0,48	0,21		-3,54	
A ₁ (521)	0,45	-		-4,57	
A ₁ (915) $\sim$	-0,09	1,11		-2,17	
B ₁ (158)	3,08	0,82		-1,08	
B ₁ (477)	0,51	1,63		1,35	
B ₁ (570)	1,05	-		5,50	
B ₂ (392)	-	0,97		-0,17	
E (99)	1,38		-0,48		-1,18
E(108)	-		-		4,84
E(117)	0,12		0,15		-0,31
E(129)	-		-		-0,26
E(192)	0,80		1,44		-10,58
E(528)	-0,37		0,31		0,15
E(580)	1,03		0,47		3,33

Todas as constantes a', b', c' e d' estão medidas em $\text{cm}^{-1} \times \text{KBar}^{-1}$

OBS.: Os valores de a' deveriam ser iguais nas experiências com $\vec{F} || \hat{x}$ e $\vec{F} || (\hat{x}+\hat{y})/\sqrt{2}$ na fase paraelétrica. Observamos que existe uma grande discrepância nos valores de a' evidenciando que o cristal realmente mudou de fase para $\vec{F} || (\hat{x}+\hat{y})/\sqrt{2}$.

Como é mostrado nesta tabela, não foi possível separarmos os valores de a' , b' , c' e d' para os modos duplamente degenerados porque: para $\vec{F} || \hat{x}$, estes modos não desdobram-se antes que o cristal venha a se quebrar e para $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})$, quando alguns destes modos se desdobram o cristal está experimentando a transição de fase induzida por pressão, passando assim da estrutura tetragonal (D_{2d}) para a estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} .

2. - Resultados Experimentais e Discussões para o KDP na Fase Ferroelétrica (Estrutura Ortorrômbica):

As experiências foram realizadas com $\vec{F} || \hat{z}$, $\vec{F} || \hat{x}$ ou $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})$ na temperatura de 109K. A figura V.7 mostra os espectros Raman do KDP na fase ortorrômbica (C_{2v}) para as simetrias $x(zz)y - A_1(z)_{T_0}$, $x(yx)y - A_2$ e $x(zx)y - (B_1 + B_2)_{\text{oblíquo}}$ onde x, y, z são referidos aos eixos cristalinos do KDP na fase tetragonal. Quando o KDP passa da estrutura tetragonal para a estrutura ortorrômbica, os eixos x' e y' desta estrutura estão rodados de 45° com os eixos x e y da estrutura tetragonal e o eixo principal $z' = z$. Aqui, existe um problema sério de uma completa identificação dos fonons na estrutura ortorrômbica que nunca foi tratado pelos pesquisadores que estudaram o KDP, anteriormente. No momento, estamos interessados nas mudanças que a pressão uniaxial produz nos espectros Raman do KDP nesta fase. Assim, podemos dizer, com base na figura V.7, que a pressão uniaxial com $\vec{F} || \hat{z}$, produz simplesmente mudanças quantitativas nos espectros Raman, isto é, observamos apenas deslocamentos nas frequências dos fonons quando

aumentamos a pressão uniaxial. A figura V.8 mostra um comportamento linear destas frequências com o aumento da pressão uniaxial, conforme a teoria de potencial de deformação discutida no Capítulo IV. A figura V.9 mostra os espectros Raman para as simetrias $x(y, x+y)z - A_1(z) + A_2$ e $x(z, x+y)z - B_1(x) + B_2(y)$ para a força aplicada na direção $\vec{F} || \hat{y}_{D_{2d}}$ ou $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})_{C_{2v}}$ na temperatura de 109K. A pressão máxima aplicada que o cristal suportou, foi de aproximadamente $\sim 1,2$ Kbar. Como todos os modos são unidimensionais, esperamos que o efeito da força aplicada na direção $\hat{y}_{D_{2d}}$, seja simplesmente de efeitos quantitativos nos deslocamentos das frequências dos fonons óticos ativos no Raman. Se a pressão uniaxial produzisse uma deformação na rede cristalina suficiente para o cristal mudar de fase (veja tabela IV-7), o cristal de KDP passaria da estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} para uma estrutura monoclinica com grupo fator C_2 . Observando a tabela IV-7, vemos que os fonons óticos pertencentes as simetrias $A_1(z)$ e A_2 se transformariam em $A(z)$ e $B_1(x)$ e $B_2(y)$ se transformariam em $B(x, y)$. Assim, os espectros Raman do KDP deveriam mudar qualitativamente com o aumento da pressão uniaxial. De acordo com a figura V.9, esta mudança não é observada para pressões uniaxiais de até $\sim 1,2$ Kbar, que foi a máxima pressão que o cristal de KDP suportou antes de se quebrar, para a força aplicada na direção $\vec{F} || \hat{y}_{D_{2d}}$ ou $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})_{C_{2v}}$. A figura V.10 mostra os deslocamentos das frequências dos fonons óticos estudados nesta experiência. Como pode ser observado, todas as frequências dos modos óticos estudados têm um deslocamento linear com a pressão uniaxial, no intervalo de pressão de 0Kbar a 1,2Kbar. A figura V.11 mostra a evolução dos espectros Raman do KDP com a

pressão para a força aplicada na direção $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})_{D_{2d}}$ ou $\vec{F} || \hat{x}_{C_{2v}}$ ou $\hat{y}_{C_{2v}}$. Os espectros Raman apresentados nesta figura foram obtidos nas configurações, relativas aos eixos tetragonais, como: $(x-y)(x+y; x+y)z$; $(x-y)(x+y; x-y)z$ e $(x-y)(z; x+y)z$ que correspondem aos eixos ortorrômbicos: $x' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x-y)$; $y' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x+y)$ e $z' = z$ e as geometrias vem: $y'(x'x')z' - A_1(z)$; $y'(x'y')z' - A_2$ e $y'(z'; x' \pm y')z' - B_1(x) + B_2(y)$, onde, os modos $A_1(z)$, $B_1(x)$ e $B_2(y)$ aparecem como modos oblíquos. A pressão máxima apresentada nestes espectros é de $\sim 0,47$ Kbar. Como podemos notar, todas as representações irreduzíveis apresentadas na figura V.11, são representações unidimensionais. Então, o efeito da pressão é de produzir deslocamentos nas frequências dos fonons óticos pertencentes a estas representações, a menos que, o cristal sofra uma transição de fase quando sujeito a pressões com a força aplicada na direção $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})_{D_{2d}}$ ou $\vec{F} || \hat{x}_{C_{2v}}$ ou $\hat{y}_{C_{2v}}$. Como mostra a figura V.11, os espectros Raman do KDP submetido a pressão são qualitativamente diferentes daqueles com pressão 0.0 Kbar. Observamos claramente na figura V.11(a) o aparecimento de um modo com frequência $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ e o desaparecimento de modos com frequências em torno de 500 cm^{-1} . Na figura V.11(b), observamos o desaparecimento de modos com frequências em torno de 400 cm^{-1} e uma queda abrupta na intensidade do modo "stretching" de 915 cm^{-1} . A figura V.11(c), mostra a região do espectro Raman com frequências $\omega < 700 \text{ cm}^{-1}$. Nesta figura, observamos o aparecimento de modos com frequências em torno de 280 cm^{-1} e 450 cm^{-1} e o desaparecimento abrupto do modo com frequência em torno de 580 cm^{-1} . Isto evidencia uma transição de fase. Conforme a tabela IV-7, o cristal de KDP quando sub-

metido a pressões com a força aplicada na direção $\vec{F} || \hat{x}_{C_{2v}}$ ou $\hat{y}_{C_{2v}}$ mantêm a estrutura ortorrômbica com o mesmo grupo fator $C_{2v}^{S^{19}}$ mas a classe (s) deverá ser diferente da classe do cristal não deformado, isto é, $S \neq 19$. Uma transição de fase deste tipo é caracterizada como uma transição de fase de 2ª ordem, onde existe mudanças de sítios de simetria dos íons que compõem a célula unitária cristalina. Esta transição pode ser explicada via instabilidade da rede cristalina. Segundo COWLEY (55) a condição de estabilidade para a estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} é $\det(C_{ij}) > 0$ com $i, j \leq 3$ (55). A figura V.12 mostra a evolução das frequências ω_j em função da pressão uniaxial para força $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})_{D_{2d}}$ e na temperatura constante $T = 109K$ nas três representações respectivamente: V.12 (a) $(x-y)(x+y, x+y)z$; V.12(b) $(x-y)(x+y, x-y)z$ e V.12(c) $(x+y)(z, x+y)(z)$. Como vemos, o comportamento de $\omega_j \times P$ é linear, conforme previsto no Capítulo IV.

Finalmente, a tabela V-3 apresenta os resultados dos ajustes indicados pelas linhas sólidas nas figuras (V-8) (V-10) e (V-12), onde a inclinação das curvas representam as constantes de "potencial de deformação" a' , b' e c' relativas as experiências com pressão com a força aplicada nas direções $\vec{F} || \hat{x}_{C_{2v}}$ ou $\vec{F} || \hat{y}_{C_{2v}}$ e $\vec{F} || \hat{z}_{C_{2v}}$, respectivamente. Com a força aplicada na direção $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})_{C_{2v}}$ obtemos $(a' + b')/2$. Os valores de c' e $(a' + b')$ para a estrutura ortorrômbica não deformada C_{2v}^{19} , estão listados juntamente com os valores de a' ou b' para a estrutura ortorrômbica deformada com $\vec{F} || \hat{x}_{C_{2v}}$ ou $\hat{y}_{C_{2v}}$. Não conseguimos separar a' de b' para a estrutura não deformada porque, como mostra os espectros Raman da figura V.11, uma pequena variação na pressão induz a mudança de fase na qual o cristal passa do grupo espacial de simetria C_{2v}^{19} para $C_2^{S \neq 19}$.

TABELA V-3 - Constantes de potencial de deformação dos modos Raman do KDP estudados nas fases ferroelétrica e Nova Fase sob pressão uniaxial com a força aplicada nas direções $[001]$, $[100]$ e $[110]$ da estrutura ortorrômbica. As medidas foram feitas na temperatura de 109K. As frequências dos modos entre parênteses são aquelas observadas em 109K. Aqui $(\hat{x}+\hat{y})_{C_{2v}}$ e $x_{C_{2v}}(\hat{x}+\hat{y})_{D_{2d}}$

M O D O S	FASE FERROELÉTRICA		NOVA FASE
	$\vec{F} \hat{z}$	$\vec{F} (\hat{x}+\hat{y})_{C_{2v}}$	$\vec{F} \hat{x}_{C_{2v}}$
	c'	(a' + b')/2	a'
A ₁ (348)	0,27	-0,27	-
A ₁ (395)	-0,23	2,14	
A ₁ (513)	-0,27	2,03	
A ₂ (156)	-	3,24	
A ₂ (204)	-0,58	3,80	
A ₂ (297)	-	0,35	
A ₂ (481)	-	2,02	
A ₂ (569)	-	3,02	
B (97)	1,22	0,75	1,60
B (110)	-0,37	1,13	6,18
B (126)	0,89	-	3,69
B (138)	-0,75	-0,31	2,79
B(178)	-0,52	1,27	0,68
B (209)	-1,18	-0,28	4,80
B (257)	-0,22	-	4,52
B (418)	0,16	-	9,17
B (516)	-0,71	0,86	4,34
B (528)	-0,75	0,42	6,94
B (584)	-2,89	-0,63	-

Todas as constantes a', b', c' e d' estão medidas em $\text{cm}^{-1} \times \text{KBar}^{-1}$.

produzida pelas mudanças dos sítios de simetria dos ions que compõem a célula unitária cristalina do KDP.

3. Transições de Fase no KDP Induzidas por Pressão Uniaxial O Diagrama de Fase

Como vimos nas seções 1 e 2, o cristal de KDP experimenta duas transições de fase inéditas, quando submetido a pressões uniaxiais com a força aplicada em direções preferenciais. Nesta seção, trataremos do estudo, no qual, mostramos a reversibilidade nas transições de fase que o KDP exhibe quando variamos a temperatura e a pressão uniaxial, em torno da temperatura de transição P.E. $\leftrightarrow$ F.E. ($T_c = 122K$). A figura V.13 mostra os espectros Raman do KDP, para $\omega < 600\text{cm}^{-1}$ em função da temperatura e pressão uniaxial com a força aplicada na direção $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})_{D_{2d}}$. A geometria de espalhamento escolhida foi $(x-y)(z; x+y)z$, por mostrar mais claramente as mudanças qualitativas nos espectros Raman quando o cristal de KDP muda de fase quando submetido a variações de temperatura e pressão uniaxial. Tanto na figura V.13 como na figura V.14, o cristal de KDP foi cortado em ângulos de 45° com os eixos cristalinos x e y do cristal na estrutura tetragonal. A figura V.13(a) mostra o espectro Raman característico do KDP na fase ferroelétrica para a temperatura de $109K$ e $P = 0.0Kbar$. Mantendo a temperatura em $109K$ e aplicando uma pressão de $0.32Kbar$ (figura V.13(b)), obtemos um espectro Raman idêntico ao da figura V.11(c). Este espectro Raman, como já vimos, é qualitativamente diferente daqueles espectros Raman conhecidos das fases ferroelétrica e paraelétrica a $P = 0,0 Kbar$. O espectro Raman da figura V.13(b) é característico da

nova fase que o cristal de KDP experimenta quando submetido a uma temperatura de 109K e $P = 0,32\text{Kbar}$. Mantendo agora a pressão em $P = 0,32\text{Kbar}$ e subindo a temperatura para 125 K (figura V.13(c)) obtemos o espectro Raman qualitativamente idêntico ao da figura V.5.(c) para $T = 126\text{K}$ e $P = 1,12\text{Kbar}$. As diferenças existentes entre os espectros das figuras V.13(c) e V.5(c), são apenas mudanças quantitativas nos deslocamentos das frequências dos fonons observados quando submetemos o cristal a uma variação de pressão de $\Delta P \sim 0,9\text{Kbar}$. Variando agora a pressão para $P = 0,0\text{Kbar}$ e mantendo a temperatura em 125K, obtemos o espectro Raman do KDP característico da fase paraelétrica, como na figura V.13(d) ou V.5(d). Mantendo a pressão em 0,0Kbar e baixando a temperatura para 100K, figura V.13(e), obtemos o espectro que é idêntico ao espectro da figura V.13(a). Portanto, voltamos à fase ferroelétrica original do KDP. Assim, concluimos que estas fases são cíclicas no sentido anti-horário. Isto é partindo da fase ferroelétrica, variamos primeiro a pressão e depois, variamos a temperatura. A figura V.14 mostra os espectros Raman do KDP (para $\omega < 700\text{cm}^{-1}$) em função da temperatura e pressão uniaxial. A geometria de espalhamento e a força aplicada são idênticas as da figura V.13. A variação da temperatura e da pressão é agora no sentido horário. Isto é, variamos primeiro a temperatura e depois, a pressão. Como na figura V.13, partimos da figura V.14(a) que é o espectro Raman característico da fase ferroelétrica do KDP na temperatura de 119K e 0,0Kbar. Mantendo a pressão em 0,0Kbar e subindo a temperatura para 123K, obtemos o espectro Raman característico do KDP na fase tetragonal para a

representação irreduzível E, como é mostrado no espectro da figura V.14(b). No espectro da figura V.14(c), que é qualitativamente o mesmo daquele da figura V.14(b), o cristal está submetido a uma temperatura de 128K e 0,16Kbar, para garantir que a fase paraelétrica está bem estabilizada. Aumentando a pressão para 0,21Kbar e depois baixando a temperatura para 118K, obtemos o espectro Raman característico da nova fase do KDP, como é mostrado na figura V.14(d). Mantendo agora a temperatura de 118K e levando a pressão aplicada a 0,0Kbar, figura V.14(e), observamos que o espectro Raman' ainda é aquele espectro característico da nova fase do KDP. A partir das condições de temperatura e pressão do espectro da figura V.14(e), mantivemos a pressão em 0,0Kbar e baixamos a temperatura de 118K para 77K (temperatura do nitrogênio líquido). O espectro Raman do KDP manteve-se qualitativamente idêntico ao espectro da figura V.14(e), mesmo quando o cristal foi mantido por um tempo de 12hs nestas condições. Com base em nossas medidas experimentais, podemos dizer que a transição de fase ferroelétrica $\rightarrow$ nova fase não é reversível, no sentido horário, quando variamos a temperatura e pressão no cristal de KDP. Finalmente, a figura V.15 apresenta o diagrama de fase T-P para o KDP baseado em nossas medidas Raman. Nesta figura, os quadrados são pontos representantes da fase paraelétrica, os triângulos representam a fase ferroelétrica e os círculos são devidos à nova fase' do KDP. As linhas tracejadas com as setas, indicam dois dos muitos ciclos que efetuamos durante as medidas. A linha tracejada que forma o quadrado maior, representa os espectro Raman do KDP da figura V.13. A linha tracejada do quadrado' menor, mostra claramente que o ponto tríplice está em torno

do ponto (0,16Kbar; 121K) no diagrama de fase T-P para o KDP. Os quadrados (P.E.) que aparecem na região da fase ferroelétrica e os triângulos (F.E.) que aparecem na região da fase paraelétrica, podem ser explicados com base nos resultados de medidas no KDP com pressão hidrostática realizadas por PEERCY (32). Os quadrados (P.E.) na região F.E. foram observados quando estudamos a transição P.E. $\rightarrow$ F.E. Os triângulos (F.E.) na região P.E. foram observados quando estudamos a transição P.E. $\leftarrow$ F.E.. PEERCY (32) determinou que a temperatura da transição P.E. $\rightleftharpoons$ F.E. ($T_c = 122K$) no KDP muda quando o cristal está submetido a altas pressões. Da análise de seus resultados, PEERCY (32) encontrou que a temperatura de transição, T_c , muda de acordo com a equação $\Delta T \sim \pm 4,7\Delta P$. O sinal menos (-) é aplicado quando estudamos a transição P.E. $\rightarrow$ F.E., resultando no abaixamento na temperatura de transição, T_c . O sinal mais (+) é para a transição F.E. $\rightarrow$ P.E., resultando no aumento da temperatura de transição. Com base em nossos resultados e aplicando $\Delta T/\Delta P \sim \pm 4,7K/Kbar$, determinado por PEERCY (32), aos pontos no diagrama T-P representados por quadrados e triângulos nas fases F.E. e P.E., respectivamente, estão em bom acordo dentro de um erro experimental de 7%. Evidentemente, os resultados de pressão hidrostática não podem ser usados em medidas de pressão uniaxial com a força aplicada na direção $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})_{D_{2d}}$, pelo fato da pressão hidrostática exercer uma pressão isotrópica em todas as direções cristalinas, enquanto que a pressão uniaxial exerce uma pressão anisotrópica na rede cristalina.

Conforme o que foi apresentado nas seções anteriores, o cristal de KDP sofre duas novas transições de fase quando submetido a pressões uniaxiais com a força aplicada:

- i) $\vec{F} || (\hat{x} + \hat{y})_{D_{2d}}$, na fase paraelétrica, onde o cristal passa da estrutura tetragonal com grupo fator D_{2d} para uma estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} .
- ii) $\vec{F} || x_{C_{2v}}$ ou $y_{C_{2v}}$, na fase ferroelétrica, onde o cristal mantém a estrutura ortorrômbica e o mesmo grupo fator, C_{2v}^s , mas a classe s vem $\neq 19$ que é a classe do cristal não deformado. Para finalizar, observando os espectros das figuras (V.5), (V.7), (V.13) e (V.14), concluimos que o KDP passa da estrutura tetragonal, (fase paraelétrica), para a mesma estrutura ortorrômbica ($C_{2v}^{s \neq 19}$) que o cristal apresenta na fase ferroelétrica deformada.

C A P Í T U L O V I

CONCLUSÃO

Começamos este trabalho, no Capítulo I, apresentando uma discussão geral sobre os trabalhos realizados no KDP por várias técnicas; em função da temperatura e pressão hidrostática, sobre a transição de fase paraelétrica $\leftrightarrow$ ferroelétrica. Nos Capítulos II-V, fornecemos um tratamento detalhado sobre nossas experiências de espalhamento Raman em função da pressão uniaxial em várias temperaturas. Neste Capítulo, faremos um breve resumo dos resultados mais importantes descritos nos Capítulos anteriores.

Desenvolvemos a teoria de potencial de deformação para o KDP nas fases tetragonal (D_{2d}) e ortorrômbica (C_{2v}). Esta teoria (28,32) vem sendo usada com sucesso para descrever as mudanças nos espectros Raman em uma grande variedade de materiais quando submetidos a deformações anisotrópicas produzidas por pressão uniaxial. Os resultados de pressão uniaxial foram bem entendidos com base na teoria de potencial de deformação e obtivemos valores para as constantes de potencial de deformação para quase todos os modos estudados pertencentes as fases tetragonal e ortorrômbica. A utilidade desses números encontra-se nos seus relacionamentos com os termos anarmonicos do potencial iônico. Estes números constituem um teste de validade para qualquer modelo da dinâmica de rede, para este material. A habilidade que um modelo tem em reproduzir tais números tem sido considerado recentemente como um importante critério

de sua viabilidade a fase tetragonal (paraelétrica) do KDP foi estudada em função da pressão uniaxial nas temperaturas de 300K e 126K. Para a força aplicada na direção Z, em 300K e 126K, a constante de potencial de deformação b' permanece constante para a rede e apresenta uma grande variação para os modos internos do íon PO_4^{3-} . Este comportamento foi explicado via expansão térmica que reflete o fato das constantes elásticas C_{13} e C_{33} não dependerem fortemente da temperatura. As experiências de pressão uniaxial mostraram que o KDP exibe uma transição de fase quando a força aplicada está na direção (110) dos eixos cristalinos relativos a estrutura tetragonal. Esta transição, embora seja inédita, era esperada já que a constante elástica C_{66} da estrutura tetragonal do KDP vai a zero quando a temperatura no cristal aproxima-se da temperatura de transição ($T_c = 122\text{K}$) paraelétrica $\leftrightarrow$ ferroelétrica (35). Nesta transição o cristal muda da estrutura tetragonal com grupo fator D_{2d} para uma estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} , com $P \neq 19$ que é o grupo da fase ferroelétrica conhecida. A fase ortorrômbica (ferroelétrica) do KDP foi estudada em função da pressão uniaxial na temperatura de aproximadamente 109K. A força aplicada foi nas direções (001), (100) e (110) relativos aos eixos cristalinos da estrutura ortorrômbica. Para as direções (001) e (110), o cristal de KDP comporta-se de acordo com a teoria de potencial de deformação e os efeitos observados nos espectros Raman são mudanças quantitativas nos deslocamentos das frequências dos fonons óticos ativos no Raman pertencentes a fase ferroelétrica. Para a força aplicada na direção (100), observamos, pela primeira vez, grandes mudanças qualitativas nos espectros Raman deste material. Estas mudan

ças só podem ser entendidas se o cristal de KDP sofre uma transição de fase. De acordo com a teoria de grupos e a teoria de potencial de deformação, nesta transição, o cristal de KDP mantém a estrutura ortorrômbica e o grupo fator C_{2v}^S , mas a classe ($S \neq 19$) é diferente da classe na fase ferroelétrica original. Esta transição é entendida como sendo uma transição em que os íons da estrutura cristalina mudam de sítios de simetria dentro da célula unitária com simetria C_{2v} , pertencente a estrutura ortorrômbica. Comparando os espectros Raman desta nova fase com grupo fator C_{2v} , com os espectros Raman da nova fase obtida a partir da fase tetragonal, concluímos que seus espectros são qualitativamente idênticos. Assim, concluímos que as classes P e S são iguais e diferentes de 19. Isto é, $P = S \neq 19$ e a nova fase tem estrutura ortorrômbica com grupo de simetria $C_{2v}^{S \neq 19}$. Finalmente, por meio da técnica de espalhamento Raman, estudamos o diagrama de fase T-P para o KDP em temperaturas próximas à temperatura de transição paraelétrica $\leftrightarrow$ ferroelétrica ($T_c = 122K$). Destes estudos, observamos que estas transições são cíclicas no sentido horário, isto é, no sentido de aumentarmos primeiro a pressão e depois aumentamos a temperatura. Para o sentido anti-horário, observamos que a transição de fase ferroelétrica $\rightarrow$ nova fase é irreversível, mesmo que o cristal esteja inicialmente na nova fase e levamos a pressão a zero e a temperatura para 77K. Para finalizar, podemos resumir a dinâmica destas transições de fase de acordo com o esquema:

P.E.

N.F.

F.E.

onde:

P.E. representa a fase paraelétrica

F.E. representa a fase ferroelétrica

N.F. - representa a nova fase

Como observado no esquema acima, as transições de fase apresentadas pelo KDP, quando submetido a variações de temperatura e pressão uniaxial, são reversíveis quando consideramos as transições paraelétrica $\rightleftharpoons$ nova fase e paraelétrica $\rightleftharpoons$ ferroelétrica e é irreversível quando consideramos a transição ferroelétrica $\rightarrow$ nova fase. Assim, concluimos este trabalho, enfatizando que observamos pela primeira vez duas transições de fase inéditas que o KDP experimenta quando submetido a variações de temperatura e pressão uniaxial. A nova fase tem estrutura ortorrômbica com grupo de simetria $C_{2v}^S \neq 19$

Trabalhos futuros poderiam ser feitos nos cristais isomorfos do KDP, tais como: RDP, RDA, ADP. O objetivo desses estudos seria na direção de entendermos melhor o mecanismo das transições de fase que acontece no KDP e possivelmente em seus isomorfos.

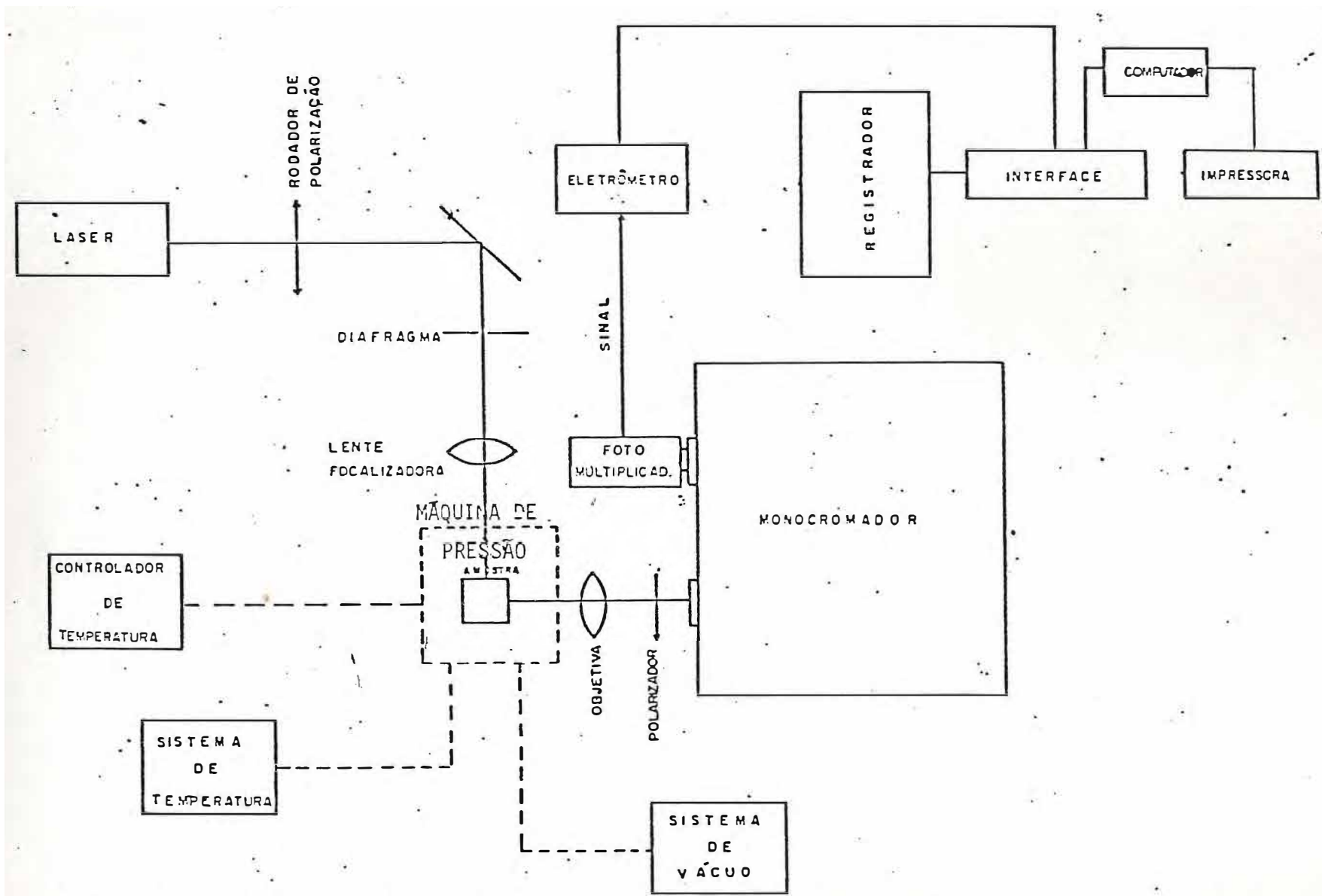
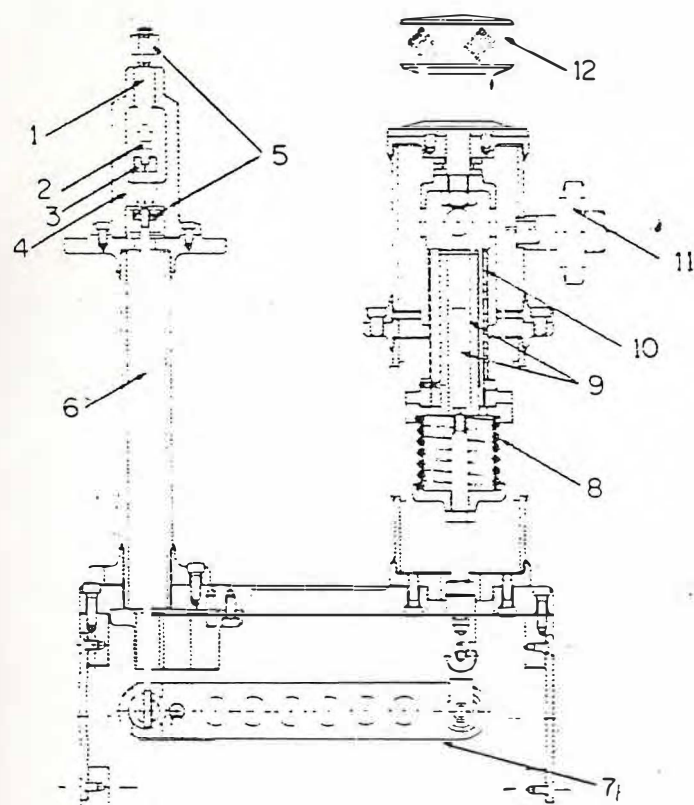
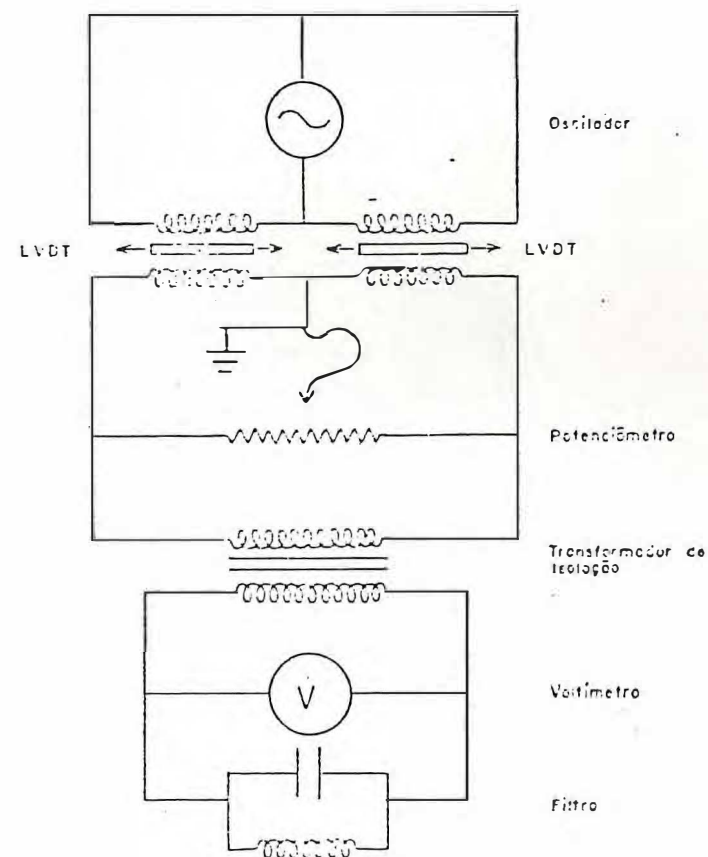


FIGURA II-1- Esquematização da montagem do equipamento para Espectroscopia Raman no KH_2PO_4



(a) Parte Mecânica.

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



(b) Circuito elétrico para medição da
força aplicada.

Figura II-2: Aparelho de Pressão Uniaxial

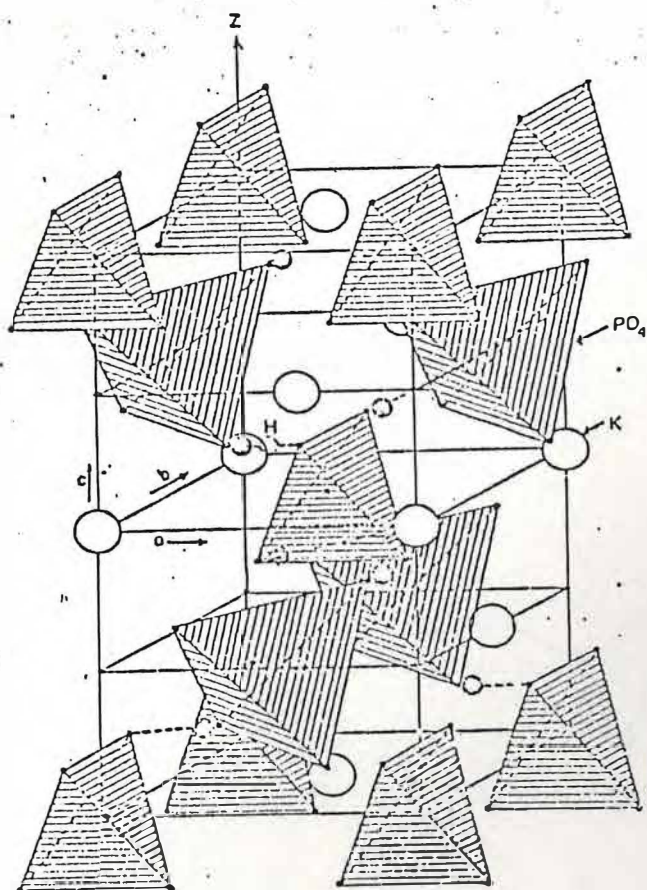


FIGURA III(a) - Estrutura cristalina do KH_2PO_4 .

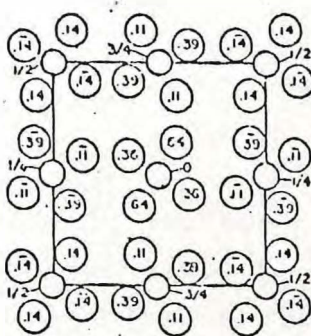


FIGURA III(b) - Projeção ao longo do eixo- c .

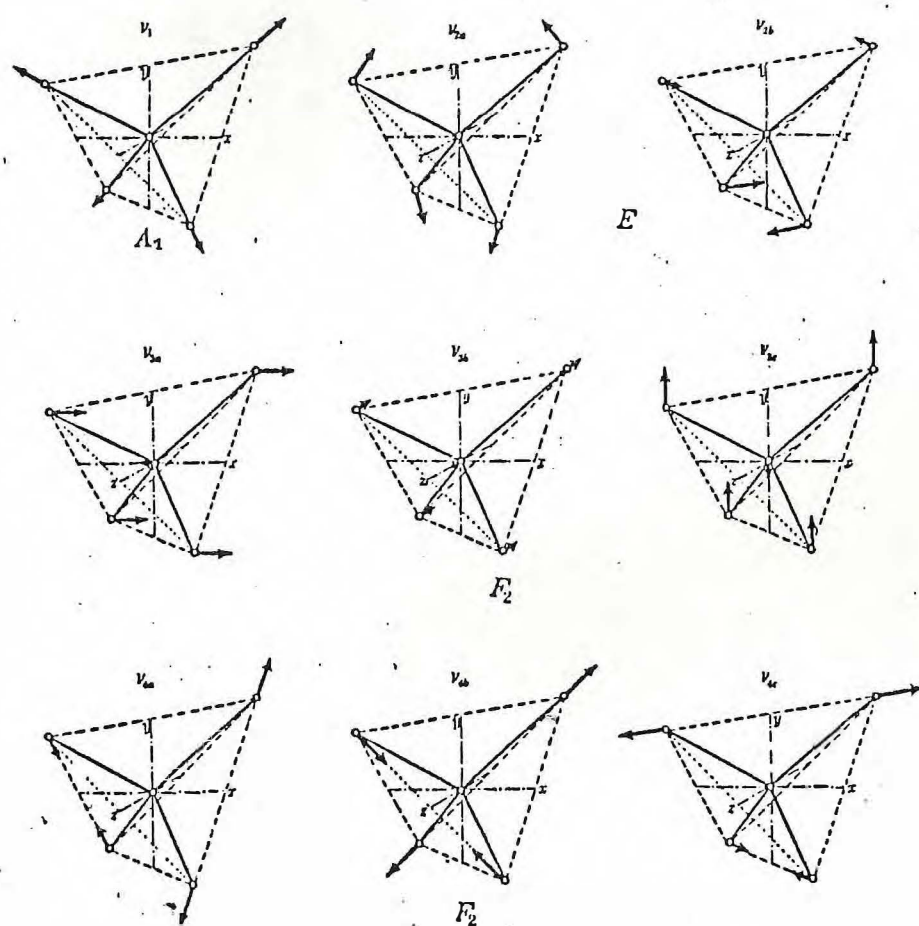


FIGURA 3.9 - Modos normais de vibração da molécula tetraédrica do PO_4^{3-} . Os três eixos C_2 (linhas tracejadas-pontilhadas) são escolhidos para coincidir com os eixos cartesianos x , y , z .

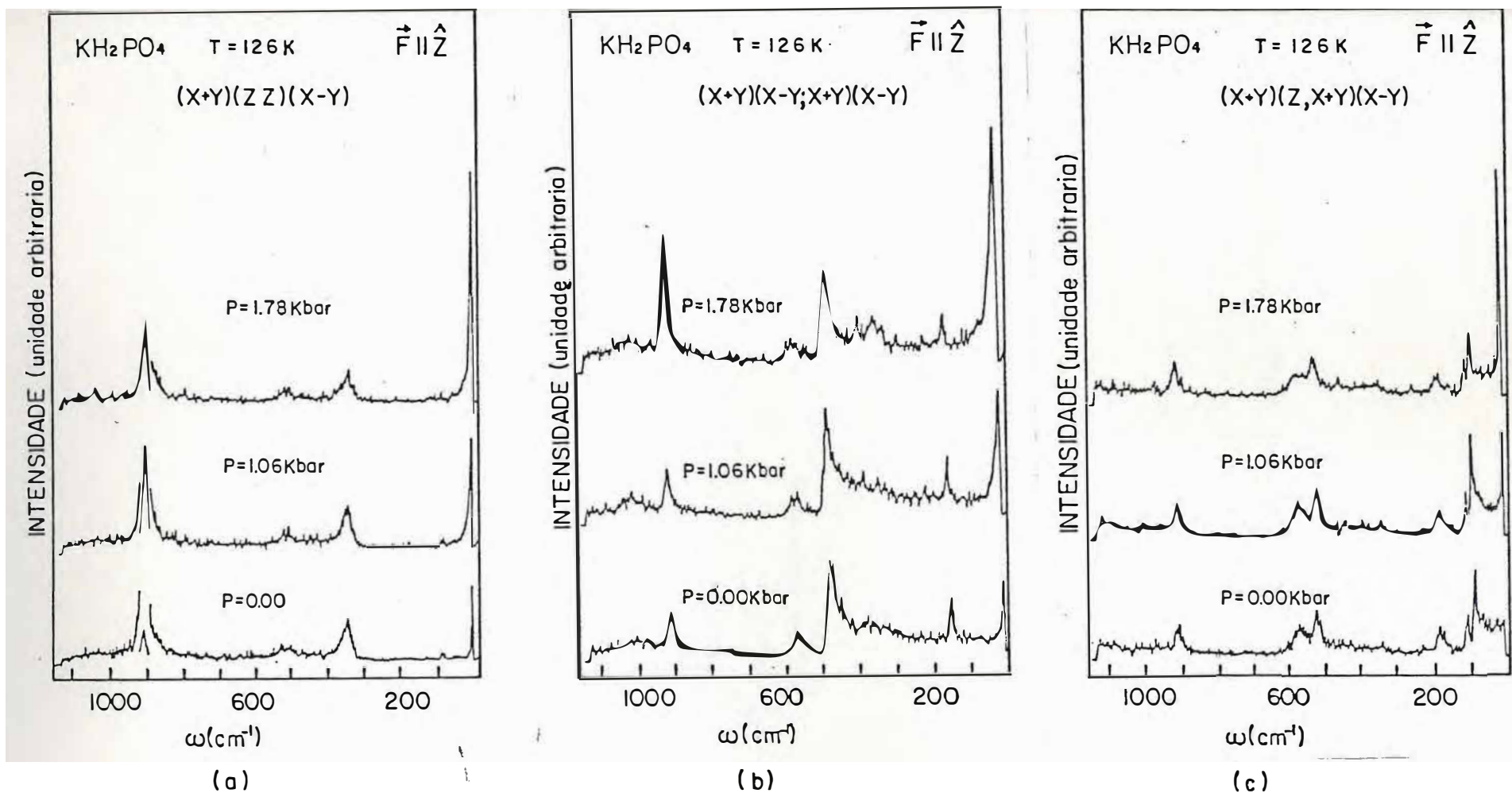


FIGURA V-1 - Espectros Raman no KDP para fase tetragonal a 126K em função da pressão uniaxial com a força aplicada na direção $[001]$.

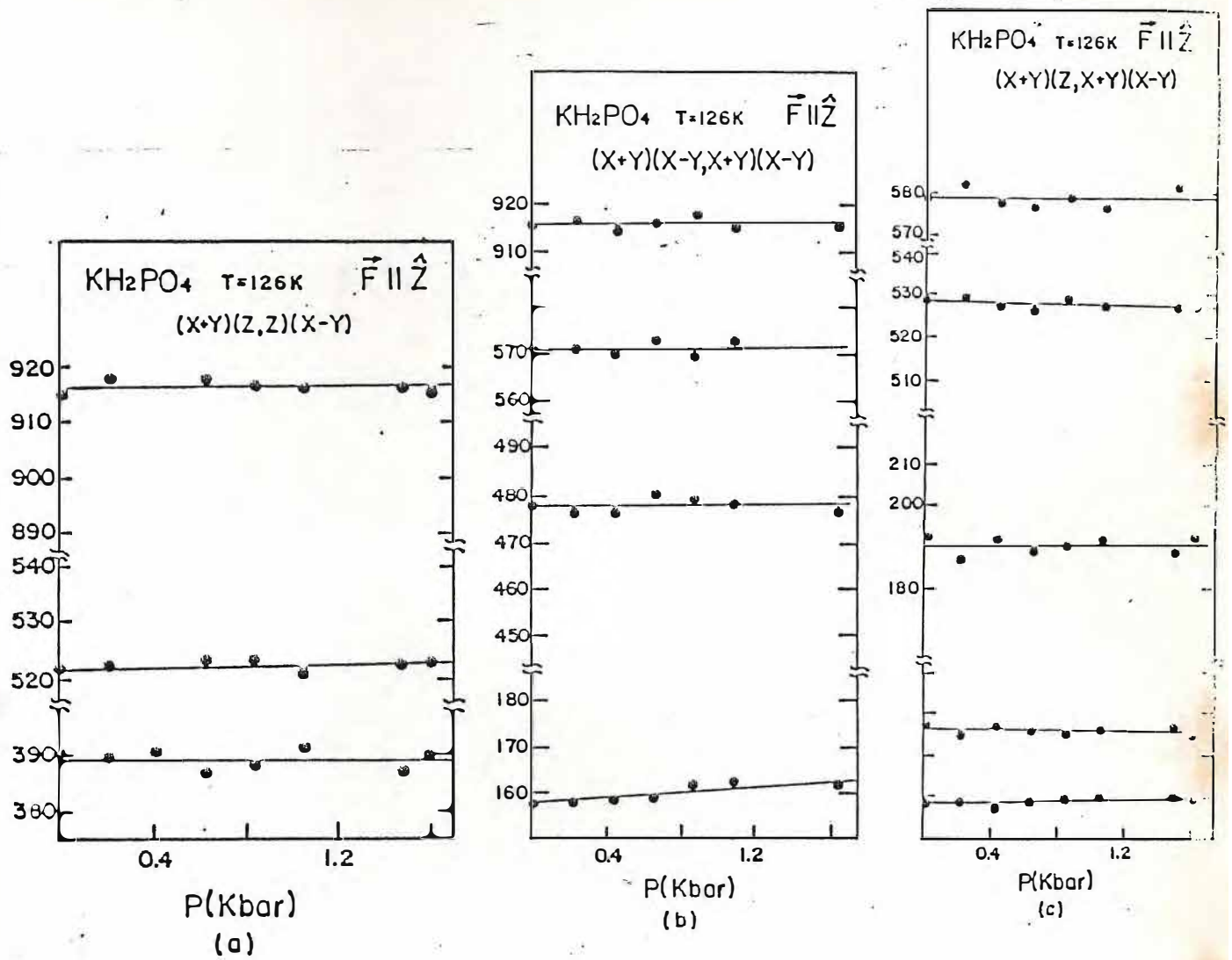


FIGURA V-2 - Dependência das frequências com a pressão uniaxial dos modos das representações A_1, B_1 e E_1 do grupo D_{2d} da fase tetragonal em 126K. Os pontos são dados experimentais e as linhas sólidas são ajustes pelo método de mínimos quadrados.

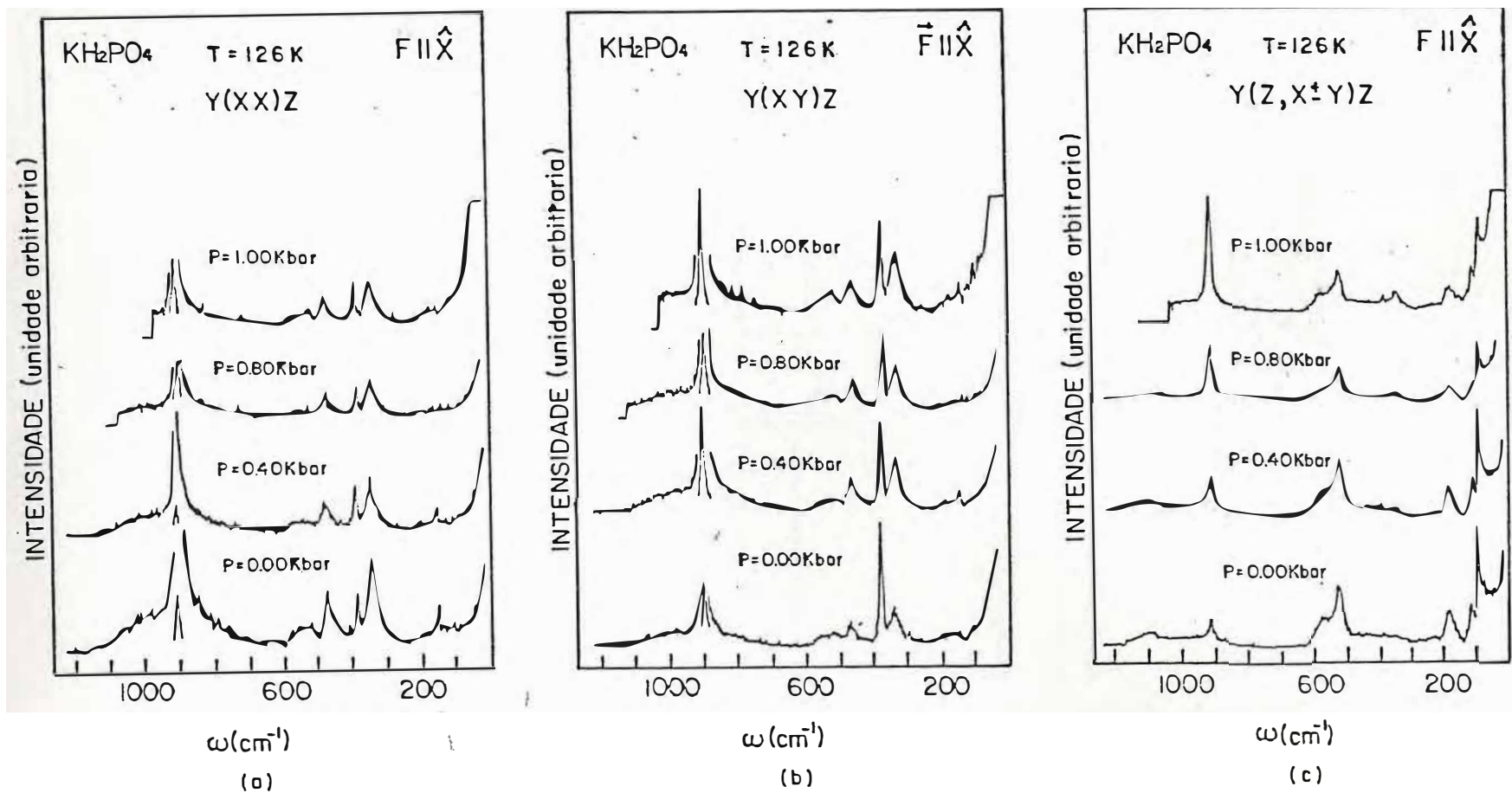


FIGURA V.3 - Espectros Raman do KDP na fase tetragonal a 126K em função da pressão uniaxial com a força aplicada na direção $[100]$.

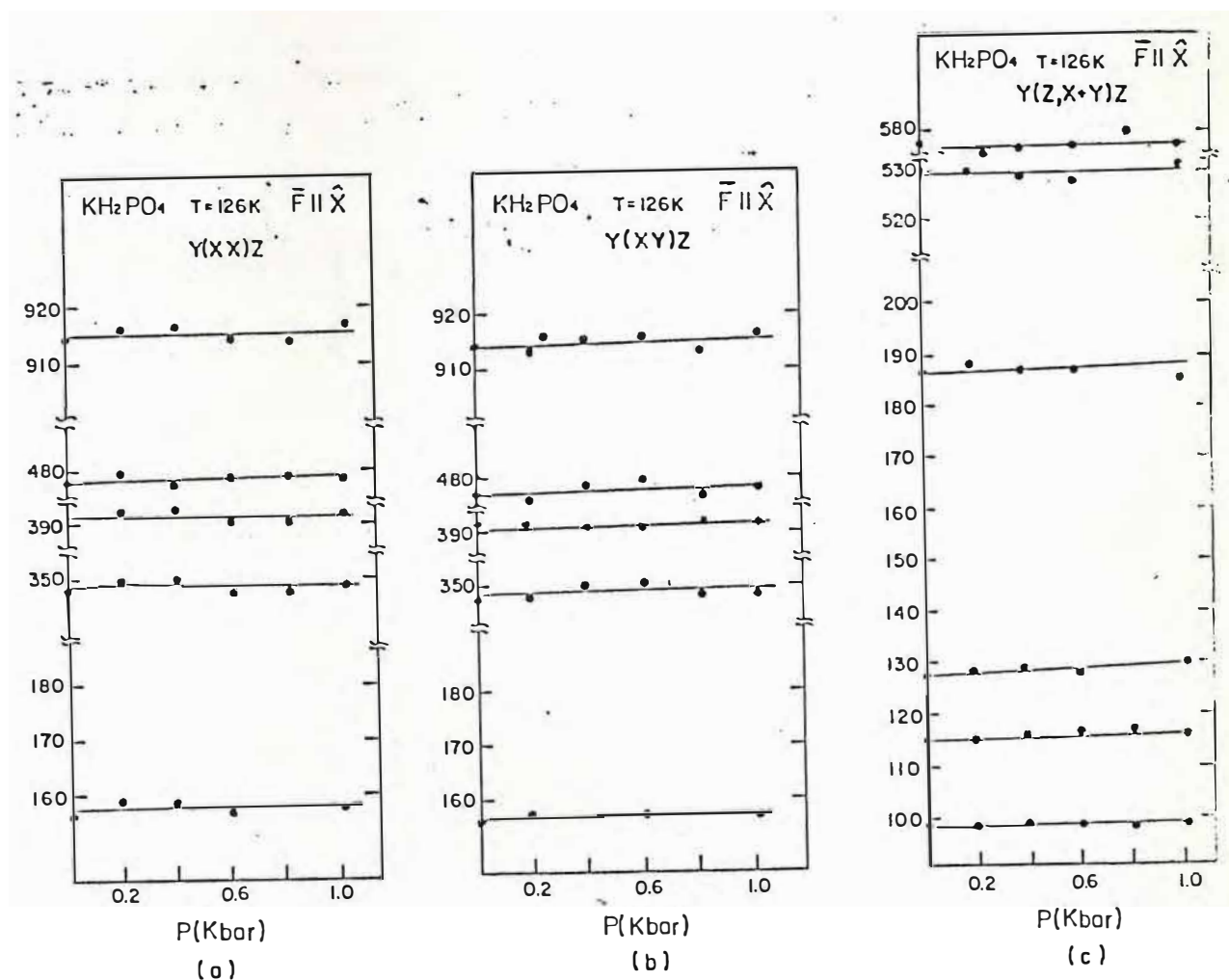


FIGURA V.4 - Dependência das frequências com a pressão uniaxial dos modos das representações A_1 e B_1 , B_2 e E do grupo D_{2d} da fase tetragonal em 126K. Os pontos são dados experimentais e as linhas sólidas são ajustes por mínimos quadrados.

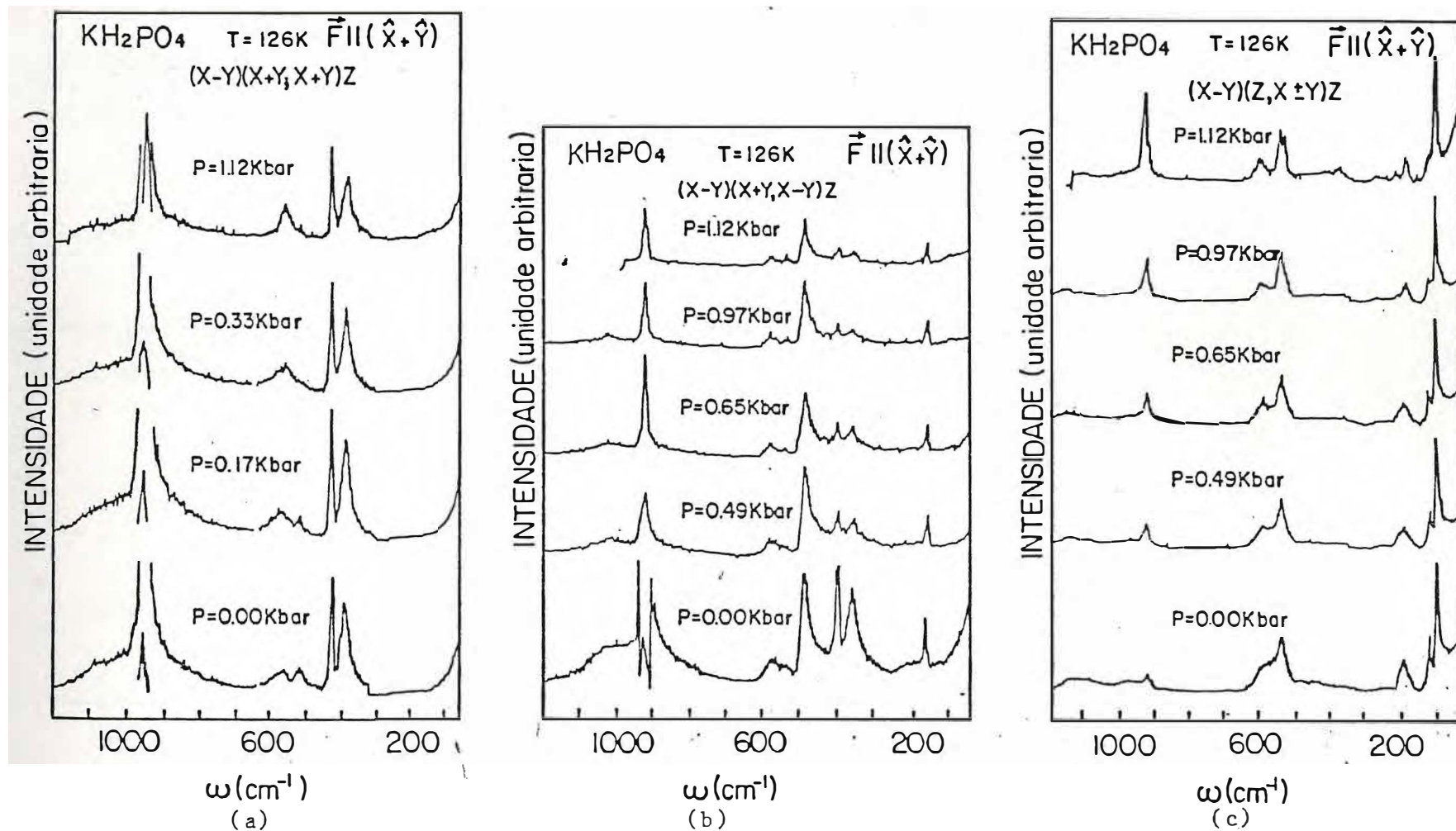


FIGURA V.5 - Espectros Raman do KDP na fase tetragonal a 126K em função da pressão uniaxial com a força aplicada na direção $[110]$.

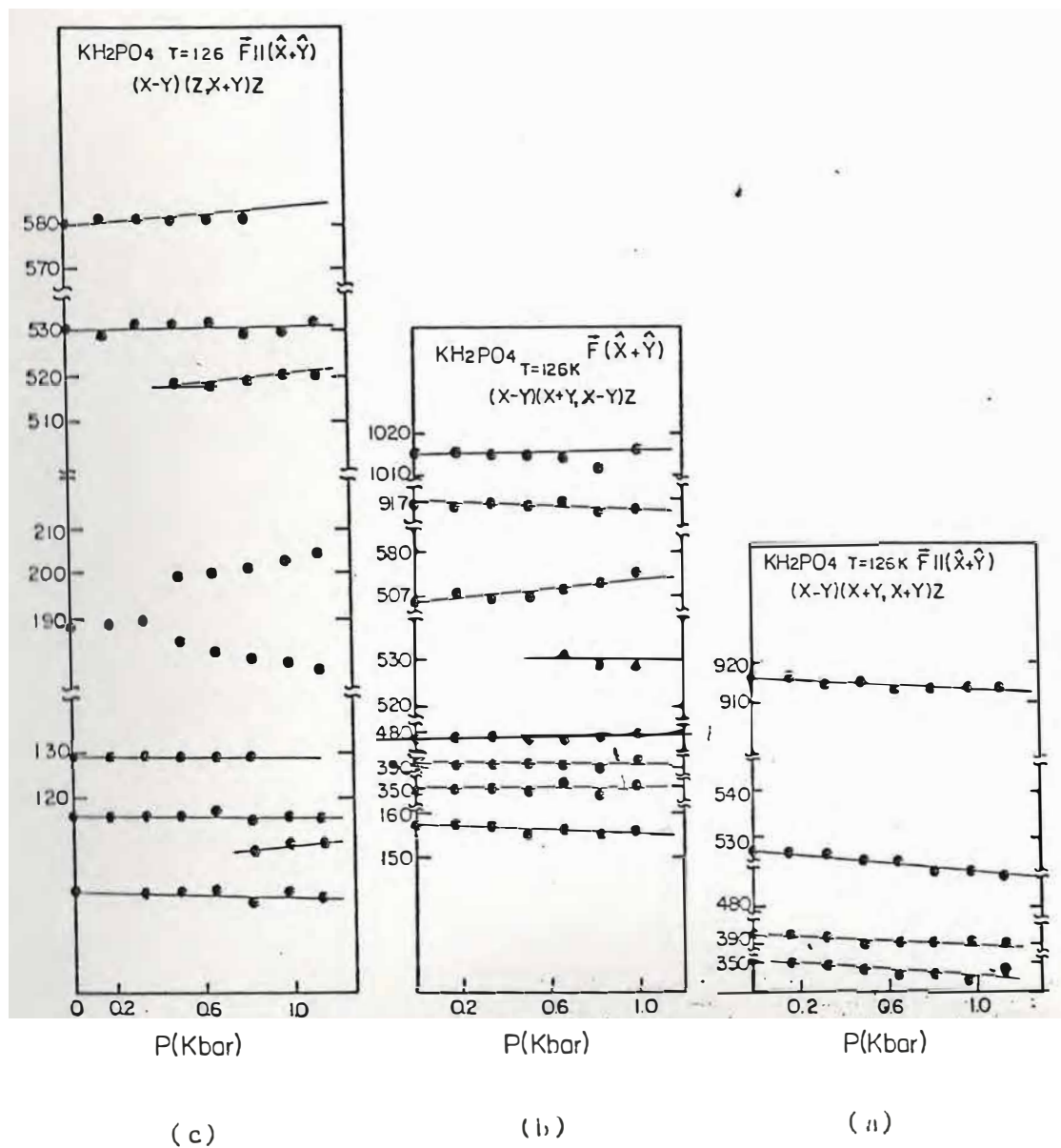


FIGURA V.6 - Dependência das frequências com a pressão uniaxial dos modos das representações $A_1+B_1+B_2$, B_1 e E do grupo D_{2d} da fase tetragonal em 126K. Os pontos são dados experimentais e as linhas sólidas são ajustes por mínimos quadrados.

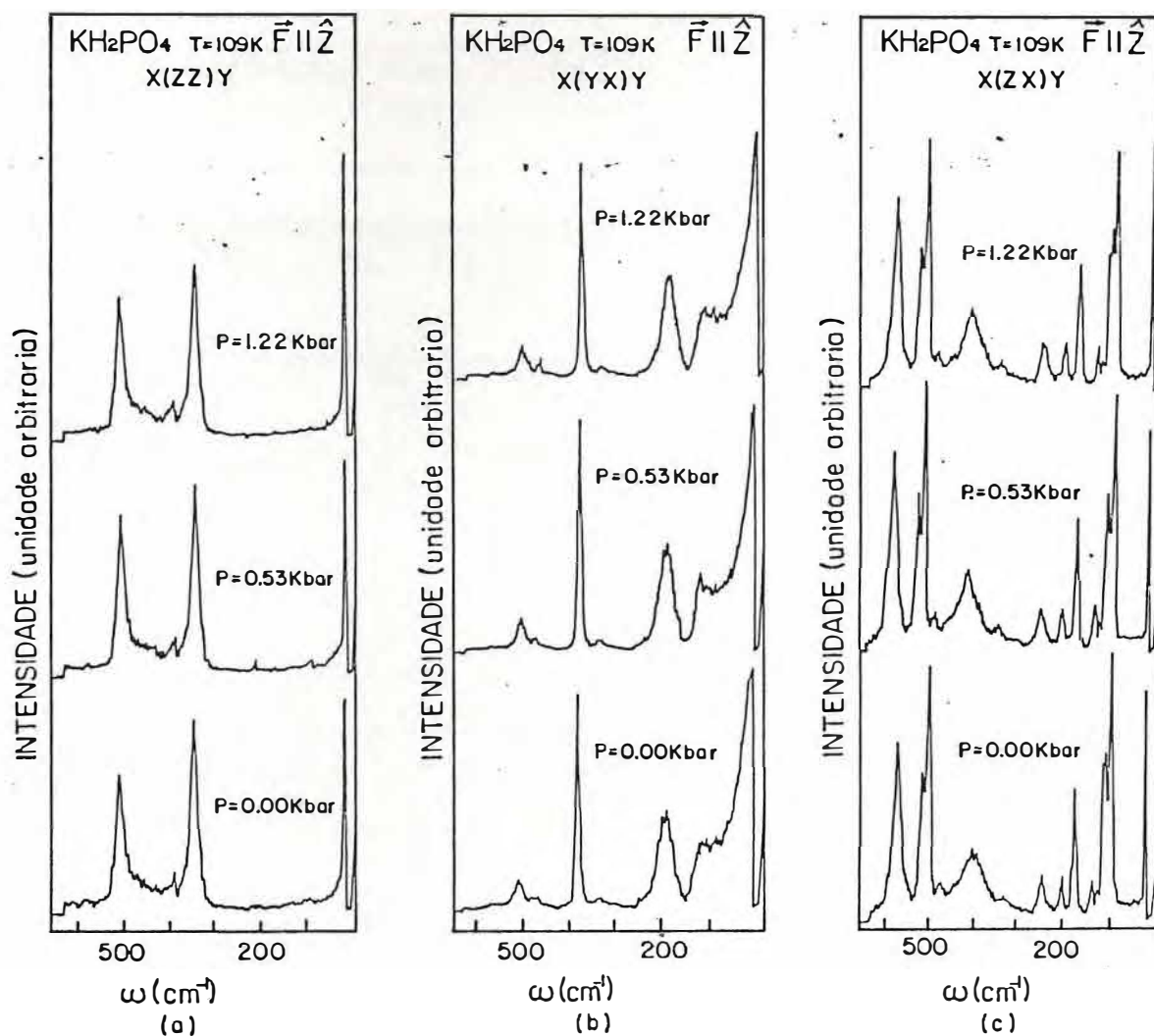


FIGURA V.7 - Espectro Raman do KDP a 109K em função da pressão uniaxial com a força aplicada na direção $[001]$.

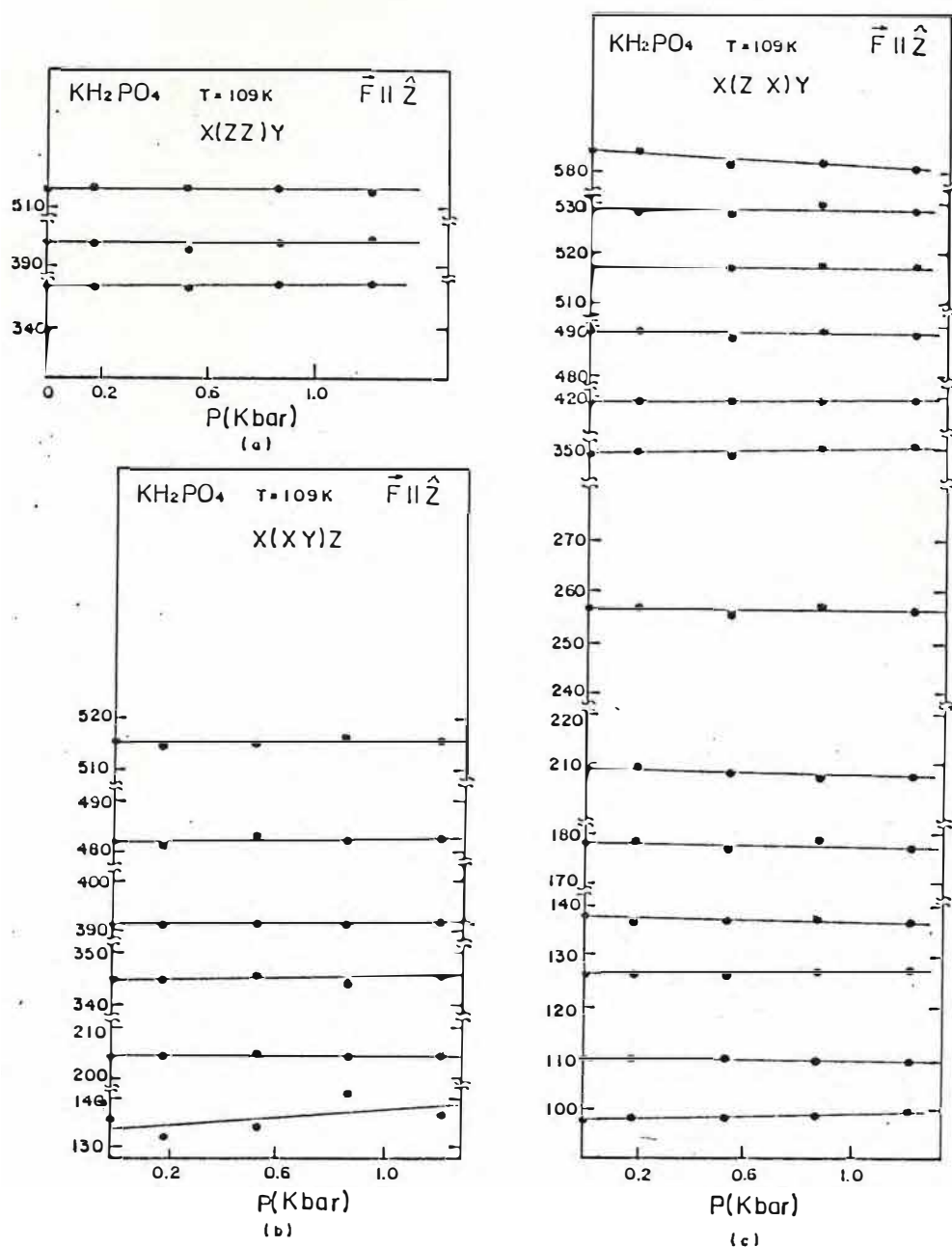


FIGURA V.8 - Dependências das frequências com a pressão uniaxial dos modos estudados relativos a Figura V.7 do Grupo C_{2v} da fase ortorrômbica em 109K. Os pontos são dados experimentais e as linhas sólidas são ajustes por mínimos quadrados.

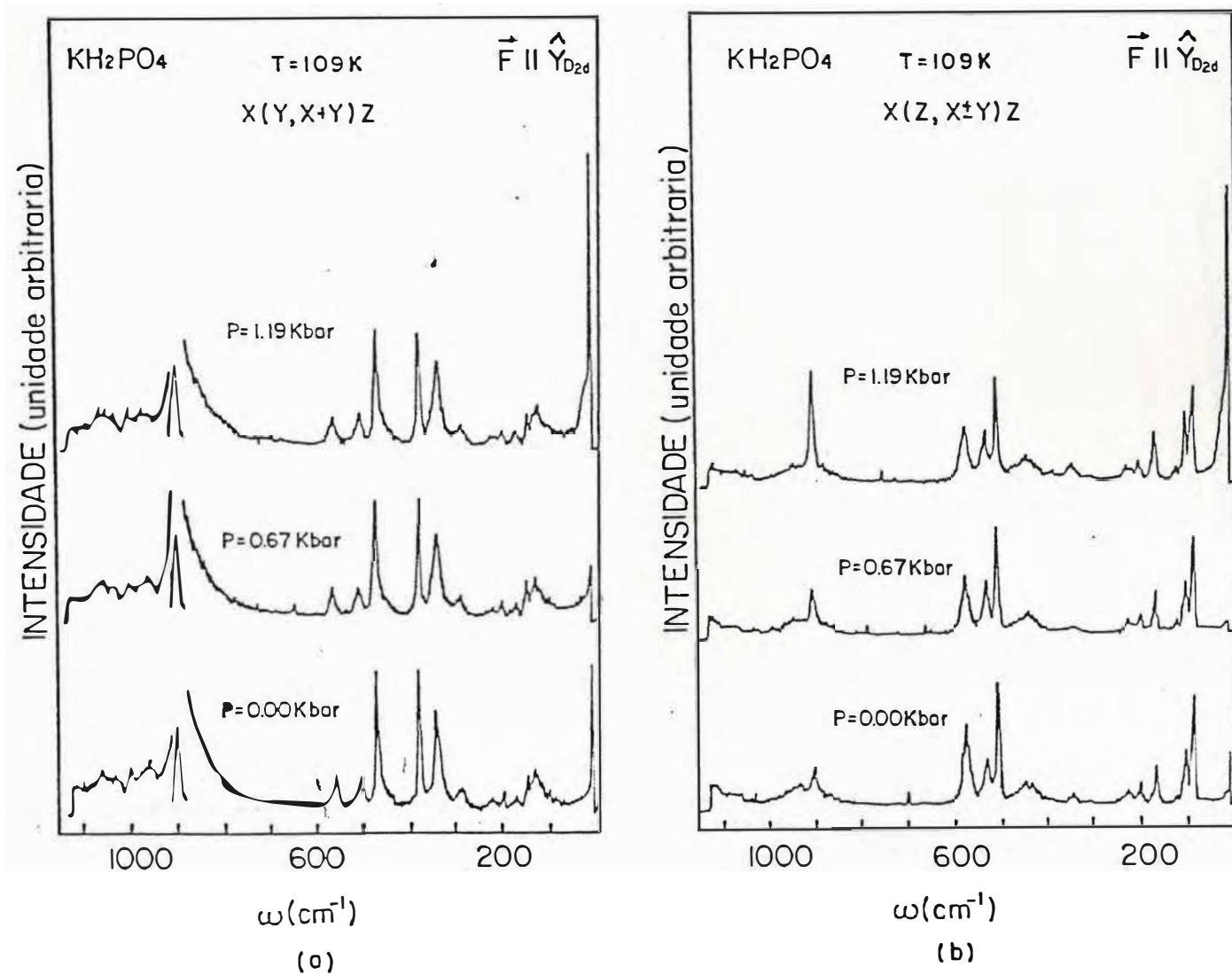


FIGURA V.9 - Espectros Raman no KDP na fase ortorrômbica a 109K em função da pressão uniaxial com a força aplicada na direção $[100]_{D_{2d}}$ ou $[110]_{C_{2v}}$.

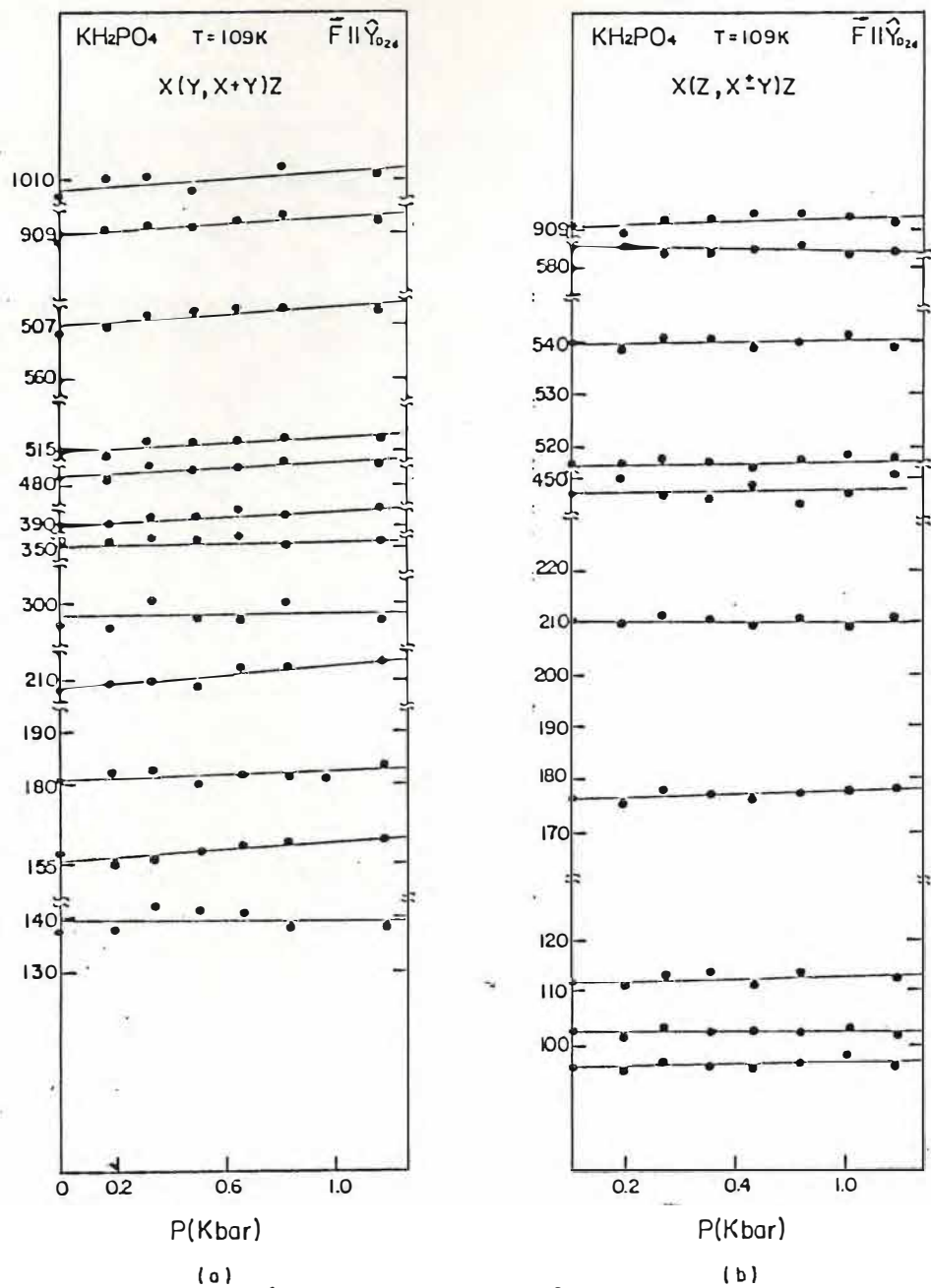


FIGURA V.10 Dependência das frequências com a pressão uniaxial dos modos estudados relativos a Figura V.9 do grupo C_{2v} da fase ortorrômbica em 109K. Os pontos são dados experimentais e as linhas sólidas são ajustes por mínimos quadrados.

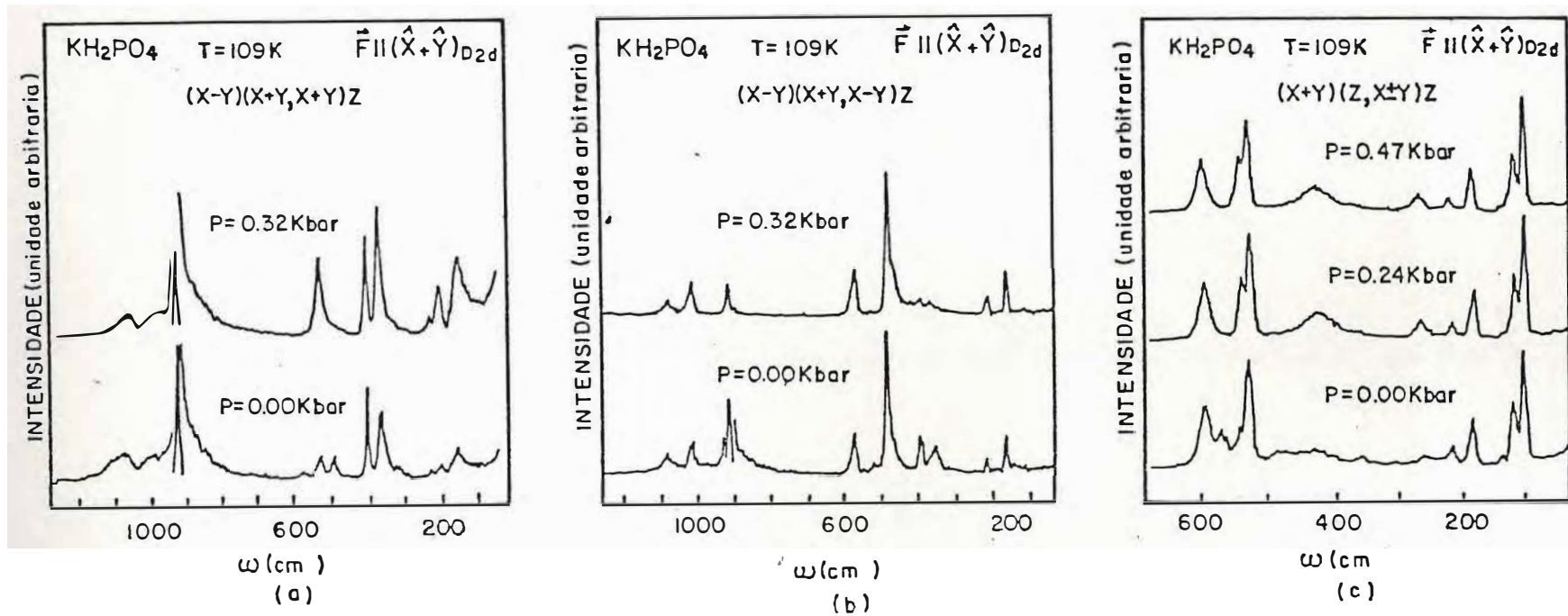


FIGURA V.11 - Espectros Raman do KDP na fase ortorrômbica a 109K em função da pressão uniaxial com a força aplicada na direção $[110]_{D_{2d}}$ ou $[100]_{C_{2v}}$.

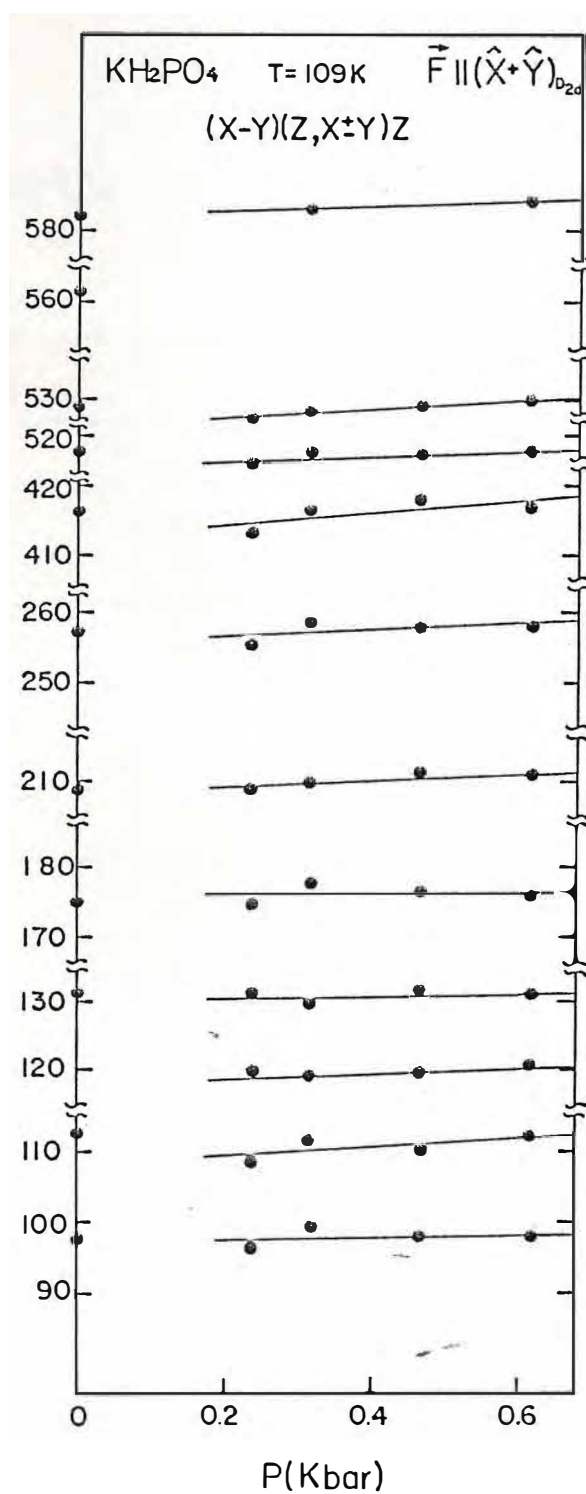


FIGURA V.12 - Dependências das frequências com a pressão uniaxial dos modos estudados relativos a Figura V.11(c) do grupo C_{2v} da fase ortorrômbica em 109K. Os pontos são dados experimentais e as linhas sólidas são as por mínimo quadrado.

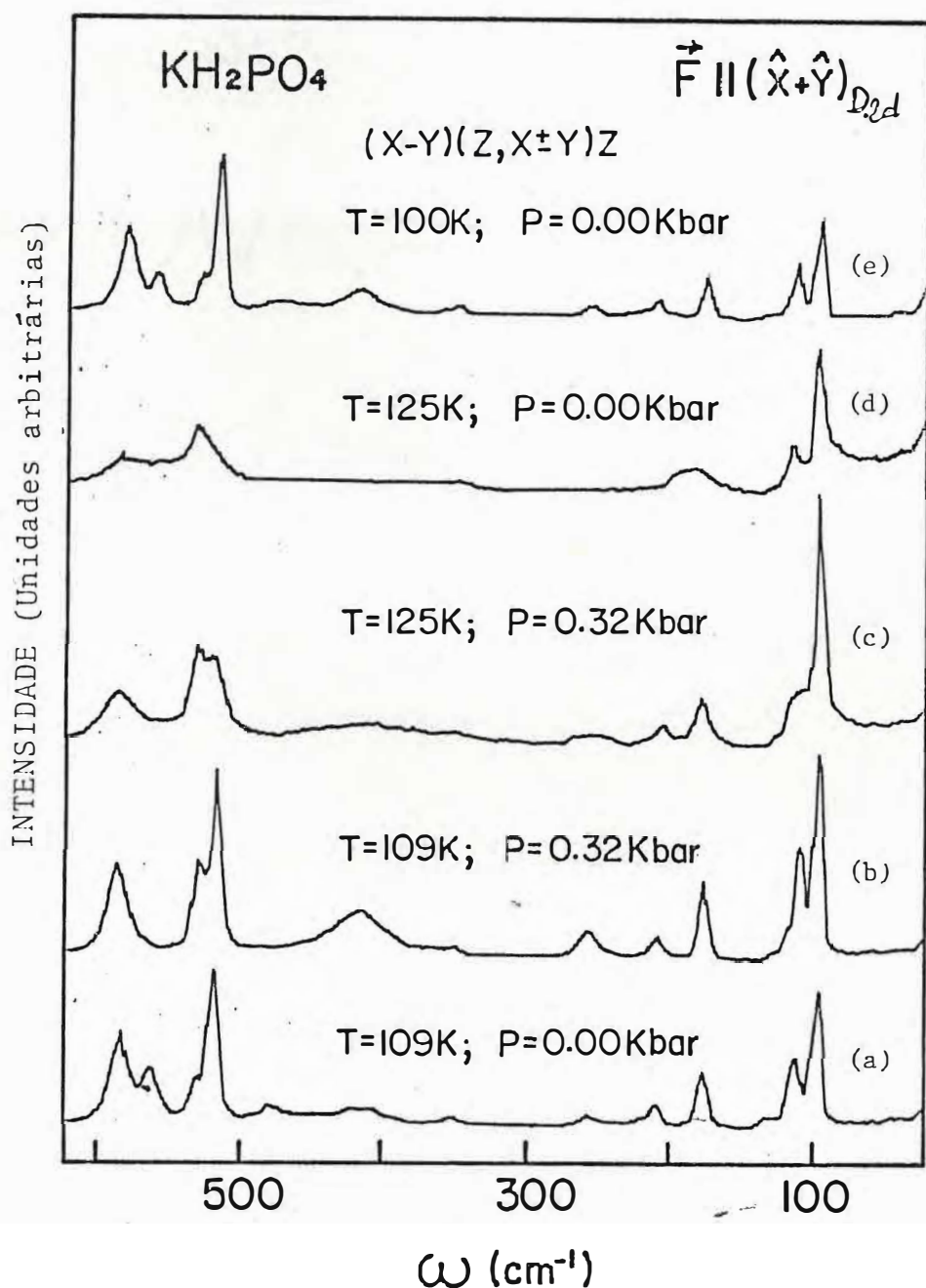


FIGURA V.13 - Espectros Raman do KDP na região $0-600\text{cm}^{-1}$, em função da temperatura e função uniaxial com a força aplicada na direção $[\ 110 \]_{D_{2d}}$ (a) e (e): representam espectros da fase ferroelétrica (F.E); (c) e (d) espectros da fase paraelétrica (P.E) deformada e não deformada respectivamente e (b) espectro da nova fase do KDP (N.F) ciclo anti-horário.

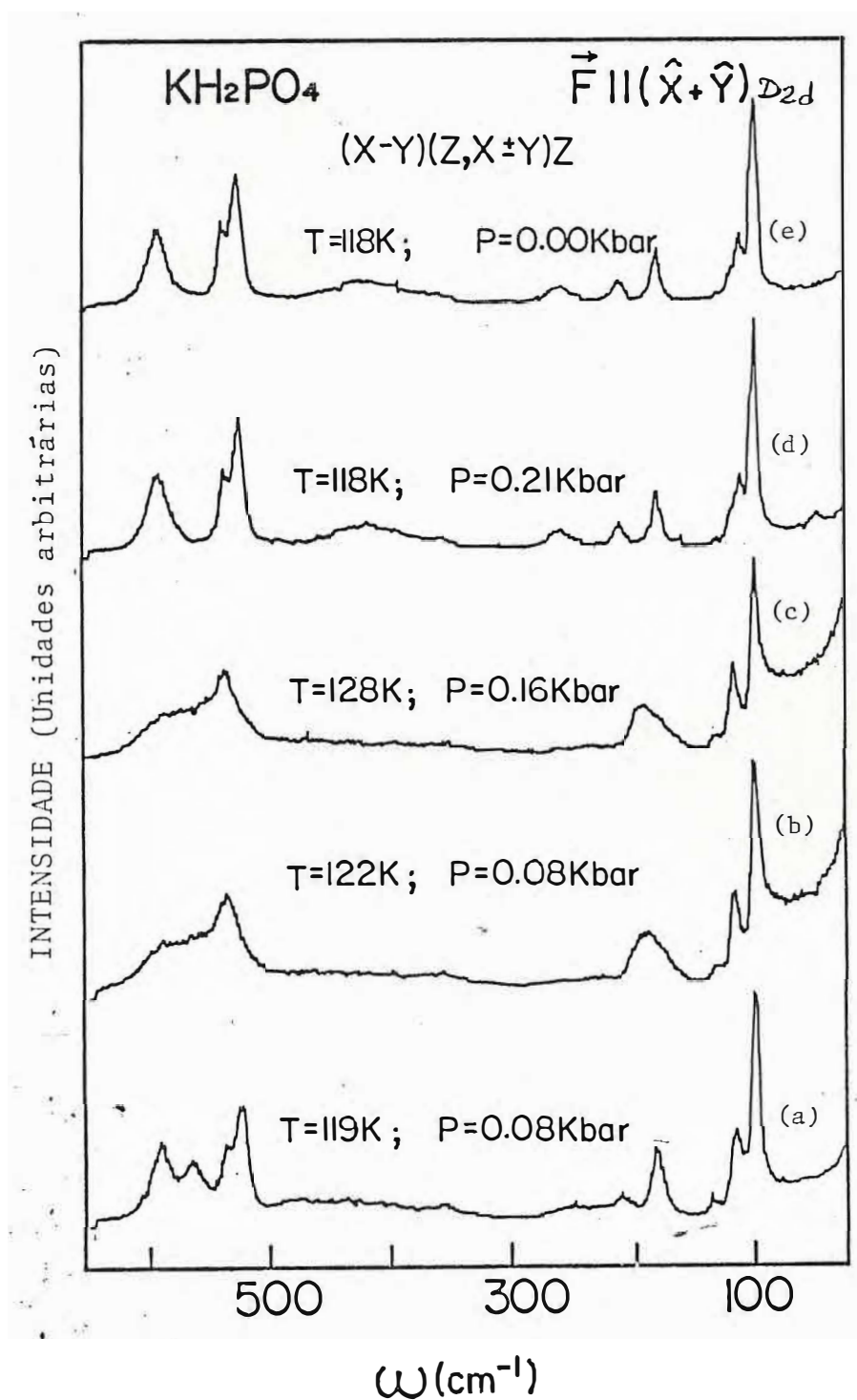


FIGURA V.14 - Espectro Raman do KDP, na região $0-600\text{cm}^{-1}$, em função da temperatura e pressão uniaxial com a força aplicada na direção $|110|D_{2d}$. (a): espectro da fase ferroelétrica (F.E); (b) e (c); espectros da fase ferroelétrica deformada; (d) e (e): espectro da Nova Fase do KDP (N.F.). Ciclo horário.

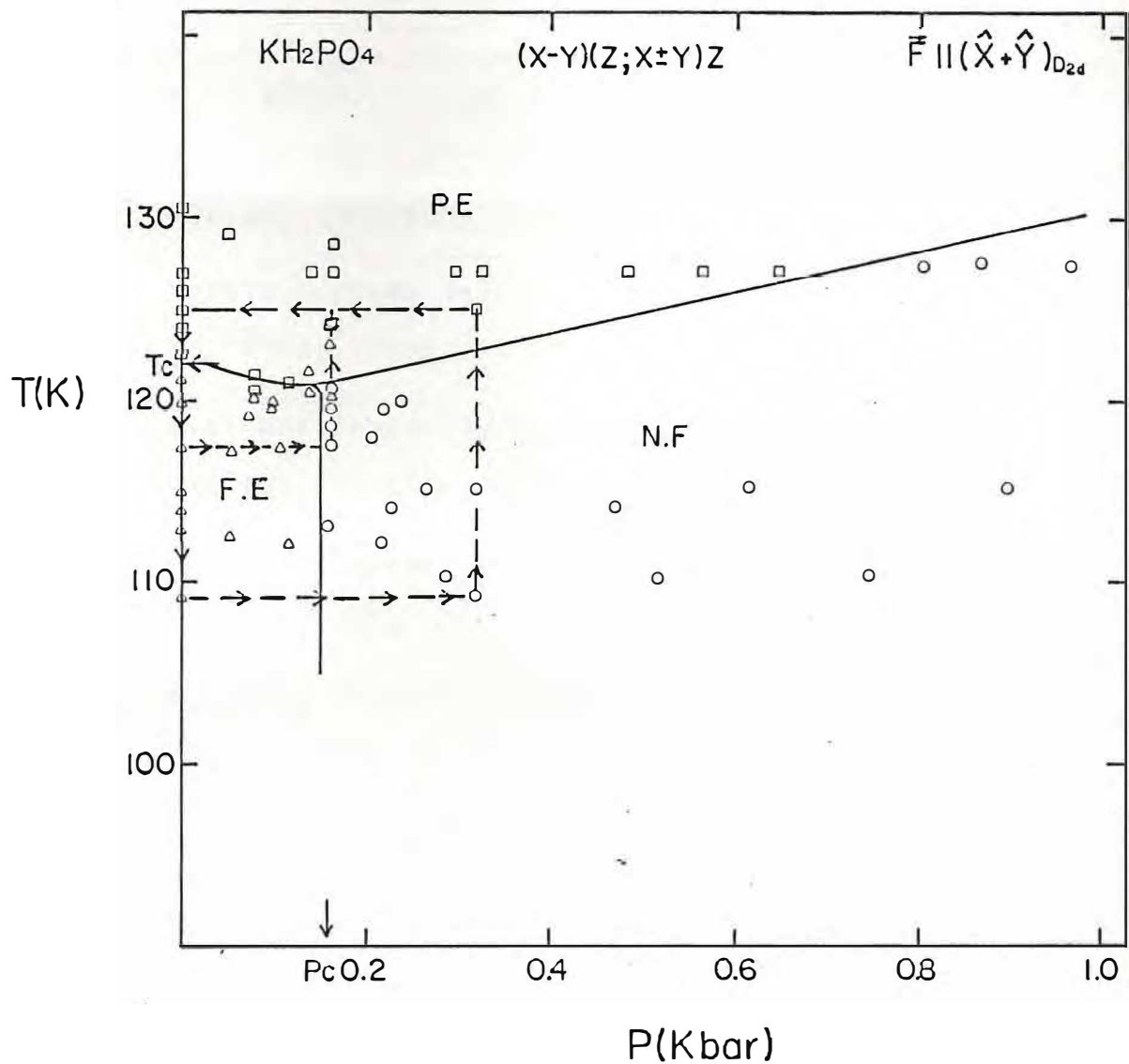


FIGURA V.15 - Diagrama de fase T-P para o KDP baseado em nossas medidas de espalhamento Raman em função da temperatura e pressão uniaxial com a força aplicada na direção $110 \parallel D_{2d}$. Os quadros representam a fase paraelétrica (tetragonal); os triângulos representam a fase ferroelétrica (ortorrômbica); os círculos representam a Nova Fase do KDP (ortorrômbica). As linhas sólidas servem para mostrar as regiões das fases apresentadas pelo KDP. $T_c = 122K$ e $P_c = 0,16Kbar$.

R E F E R Ê N C I A S

- (1) - W.P. MASON. - Phys. Rev. 69, 173 (1946)
- (2) - F. JONA and G.SHIRANE. - Ferroelectric Crystals (Pergamon Press), (1962).
- (3) - Y.IMRY, I.PELAH and E. WIENER (Avnaer). - J. Chem. Phys., 43, 2332, (1965).
- (4) - E.WIENER (Avnaer), S.LEVIN and I.PELAH. - Israel AEC Repts. IA-1135, IA-1136, (1967).
- (5) - E.WIENER (Avnaer), S.LEVIN and I.PELAH. - J.Chem. Phys.52, 2891, (1970).
- (6) - E.WIENER (Avnaer), S.LEVIN and I.PELAH. - J.Chem.Phys. 52, 2881, (1970).
- (7) - R.M.HILL and S.K.ICHIKI. - J.Chem.Phys., 48, 838 (1967).
- (8) - A.S.BAKER and M.TINKHAM. - J.Chem.Phys., 38, 2257 (1963).
- (9) - R.BLINC and D.HADZI. - Mol. Phys. 1, 391, (1958).
- (10) - S.LEVIN. - "Ferroelectric Transition in KDP Studied by Infrared Polarized Reflection". - Thesis, The Tel-Aviv University, Israel, (1968).
- (11) - A.I.STEKHANOV and E.A.POPOVA. - Sov. Phys. Solid State, 7, 2849 (1966).
- (12) - I.P.KAMINOV and T.C.DAMEN. - Phys. Rev. Letters 20, 1105 (1968).
- (13) - V.H.SCHMIDT and E.A.UHELING. - Phys. Rev. 126, 447 (1962).
- (14) - K.KREBS and I.PELAH. - Euratom Report EUR 1643, 181, (1964).

- (15) - Ch. SCHENK, E. WIENER (Avnaer), B.WECKERMANN and W.KLEY.
- Phys. Rev. 172, 576 (1968).
- (16) - B.C.FRAZER and R.PEPINSKY. - Acta Cryst. 6, 273, (1953).-
J.C.SLATER, J.Chem.Phys., 9, 6, (1941) - Y.TAKAGI, J.Phys.
Soc. Jpn. 3, 271 (1948).
- (17) - R.BLINC. - J.Phys.Chem. Solids, 13, 204 (1960).
- (18) - KENJI KOBAYASKI. - J.Phys.Soc.Jpn., 24, 3, 497 (1968).
- (19) - PAULO R.P.SILVA and J.A.ROVERSI. - Phys. Rev. B, 21,
5237 (1980).
- (20) - M.TOKUNAGA. - Prog. Theor. Phys. Supplemente, n^o 80,
156 (1984).
- (21) - Y.TOMINAGA, M.TOKUNAGA and I.TATSUZAKI. - Solid State
Commun., 54, 979 (1985).
- (22) - WYCKOFF. - V. 3, pp. 18, 160-164, 236 (1951).
- (23) - WYCKOFF. - V.3, pp. 34 (Cap. VIII), 16 (1951).
- (24) - G.HERZBERG. - "Infrared and Raman Spectra of Poliatomic
Molecules". V. 2, Van Nostrand, Princeton, New Jersey,
(1954).
- (25) - M.S.SHUR. - Sov. Phys. Solid States, 8, 43, (1966).
- (26) - WILLIAM G. FATELEY, FRANCIS R.-SOLLISH, NEIL T. McDEVIT
and FREEMAN F. BENTLEY - Infrared and Raman Slection
Rules for Molecular and Lattice Vibration: The correlation
Method; Wiley-Interscience, a Division of John Wiley &
Sons, Inc. - New York (1972).
- (27) - R.LOUNDON.-Adv. Phys. 13, 423 (1964).
- (28) - M. DE QUERVOIU. - Phys. Acta, 17, 509 (1944).
- (29) - A.R,UBBELOHD and I.WOODWARD. - Nature, 155, 170 (1945).

- (30) - GEORG M. MURPHY, GEORGE WEINER and JOHN J. OBERLY. - J. Chem. Phys. 22, 1322 (1954).
- (31) - AGRAWAL and C.H.PERRY. - Proc. on the Second Int.Conf. on Light Scatt in Solids, pp. 429-35, (1971).
- (32) - P.S.PEERCY. - Phys. Rev. B, 12, 7, 2725, (1975).
- (33) - R.W. GAMMON. - Phys. Rev. B, 27, 7, 4359 (1983).
- (34) - I.P.KAMINOV and T.C.DAMEN. - Phys. Rev. Letters 20, 1105 (1968) and paper H-5 This Conference.
- (35) - EDWARDS M. BRODY and HERMAN Z. CUMMINS - "Brillouin Scattering Study of the Ferroelectric Phase Transition of KH_2PO_4 ", Light Scattering Spectra of Solids, pp.683-688, (1969).
- (36) - C.W.GARLAND and D.B.NOVOYNY
- (37) - H.BEURMGARTNER. - Helv. Phys. Acta 23, 651 (1950).
- (38) - F.E.A.MELO - "Transições de Fase e Efeitos anarmônicos nas Vibrações da rede do LiIO_3 estudados com Espalhamento Raman", UNICAMP-SP, março/1983.
- (39) - K.C.SERRA. - "Transições de fase e efeitos anarmônicos em monocristais de KH_2PO_4 estudados por Espalhamento Raman", UFC-CE, maio/1987.
- (40) - VOLIA LEMOS CRIVELENTI. - "Propriedades Estruturais e dinâmica de rede em Paratelaúrita", UNICAMP-Abril,1978.
- (41) - E.ANASTASSAKIS,A.PINEZUK,E.BURSTEIN,F.H.POLLACK and CARDONA. - Solid State Commun, 8, 133 (1970).

- (42) - F.CERDEIRA, C.J.BUCHENAUER, F.H.POLLACK and M.CARDONA. - Phys. Rev. B, 5, 580 (1972).
- (43) - S.VENGOPALAN and A.K.RAMDAS. - Phys. Rev. B 8, 717 (1973).
- (44) - V.J. TEKIPPE, A.K.RAMDAS and S.RODRIGUEZ. - Phys. Rev. B 8, 706 (1973).
- (45) - R.J.BRIGGS and A.K.RAMDAS. - Phys. Rev. B 13, 5518 (1976).
- (46) - V.LEMOS, F.CERDEIRA, M.A.F.SCARPARO and R.S.KATYAR. - Phys. Rev. B 16, 5560 (1977).
- (47) - F.CERDEIRA, V.LEMOS and R.S.KATYAR. - Phys. Rev. B 19, 5413 (1979).
- (48) - J.F.NYE. - "Physical Properties of Crystals" (Oxford University Press, London, 1972).
- (49) - A.A.KAPLYANSKII. - Opt. Spectrosk. 16, 1031 (1964)
Opt. Spectrosc. 16, 557 (1964).
- (50) - S.RODRIGUEZ, P. FISHER and F.BORRA. - Phys. Rev. B 5, 2219 (1972).
- (51) - I.G.NOLT and A.J.SIEVERS. - Phys. Rev. 174, 1004 (1968).
- (52) - V.HEINE. - "Group Theory in Quantum Mechanics" (Pergamon, New York, 1960), pp. 103.
- (53) - E.P.WIGNER. - "Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra" (Academic Press, New York, 1959). pp. 115
- (54) - M.BORN and K.HUANG. - "Dynamical Theory of Crystal Lattices" (Oxford University Press, London, 1954), pp. - .

- (55) - R.A.COWLEY. - Phys. Rev. B13, 4877 (1976).
- (56) - J.F.SCOTT. - Rev. Mod. Phys. 46, 83 (1974).
- (57) - T.C.DAMEN, S.P.S. PORTO and B.TELL. - Phys. Rev. 142, 570 (1965).
- (58) - H.TANAKA, M.TOKUNAGA and I.TATSUZAKI. - Solid State Commun, 49, 153 (1984).
- (59) - S.HAUSSÜHL, Z. Krist. 120, 401 (1964).
- (60) - M.TOKUNAGA and T. MATSUBARA, Prog. Theor. Phys. 36, 857 (1966).