

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

"MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA NO CsLiSO_4 SUBMETIDO A
DEFORMAÇÕES HOMOGÊNEAS"

Jürgen Alfred Baier Saip

ORIENTADOR: Francisco Erivan de Abreu Melo

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

JUNHO - 1991

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)

S139m Saip, Jürgen Alfred Daier.

Medidas de constante dielétrica no CsLiSO₄ submetido a deformações homogêneas /
Jürgen Alfred Daier Saip. – 1991.
147 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1991.

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

1. Mecânica. 2. Engenharia elétrica. I. Título.

CDD 530

DEFORMAÇÕES HOMOGÊNEAS

JÜRGEN ALFRED BAIER SAIP

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 - ORIENTADOR
UFC

José Mendes Filho - UFC

Alaor Silvério Chaves - UFMG

Aprovada em: 14 de junho de 1991

D E D I C A T Ó R I A

Aos meus pais

Rene Alfredo Baier Scherer

e

Ingrid Annemarie Saip Wolf

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

. Ao Professor *Francisco Erivan de Abreu Melo*, pela dedicação, incentivo e apoio na orientação deste trabalho.

. Ao Professor *Josué Mendes Filho*, pelas sugestões e discussões durante todo o decorrer deste trabalho.

. Ao Professor *Francisco Alcides Germano*, pelas discussões e sobretudo pela ajuda no Laboratório de Medidas Dielétricas.

. Ao Professor *José Evangelista de Carvalho Moreira*, pelo auxílio prestado dentro dos Laboratórios.

Ao Professor *José Francisco Julião*, que gentilmente cedeu seu Laboratório para corte das amostras.

. Aos demais **Professores** que contribuíram para minha formação.

. Aos colegas, Kleber, Sanclayton, Regina (que contribuiu de maneira fundamental na montagem das experiências), Paulo de Tarso, Ramos, Jeferson, Simone, Guilherme, Ana Emília, Pádua, e demais colegas do Curso de Pós-Graduação.

. Ao pessoal da Oficina Mecânica e Criogenia nas pessoas de Sales, Ismael, Piau, Vezamar, Batata, Adauto (carpintaria), pela presteza nos serviços a mim conferidos.

. Ao Pessoal da Eletrônica, pela eficiência na prestação de serviços.

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

A *Regina Fátima Alves da Costa*, pela tremenda paciência que teve para datilografar este trabalho.

Aos demais funcionários do Departamento de Física da UFC, sem os quais seria impossível a realização deste trabalho.

R E S U M O

Medidas de constante dielétrica foram realizadas no CsLiSO_4 em função da pressão uniaxial e da temperatura próximo à transição de fase estrutural que este material sofre em 202K. Mostramos que a transição de fase pode ser observada medindo-se a constante dielétrica no eixo-c e é confirmado que neste eixo não há nenhum mecanismo responsável pela transição. É verificado também pela primeira vez que a anomalia da constante dielétrica nos eixos-a e b tem a mesma natureza, apesar de ser bem mais pronunciada no eixo-b. Logo, o mecanismo responsável pela transição está no plano-ab, e isto reflete as rotações anômalas dos íons SO_4 em torno do eixo-c. A origem desta anomalia é explicada com base no acoplamento de segunda ordem entre o modo TA "soft" e um modo TO "hard". A energia do fonon TO é calculada e notamos que está na região dos modos librácio nais dos íons SO_4 . Mostramos então que este fonon é o principal responsável pela anomalia no calor específico.

Uma força paralela a $[001]$ não influencia a transição de fase, enquanto que uma força paralela a $[100]$ altera a transição da mesma forma que uma força paralela a $[010]$. É estimado o acréscimo na energia do fonon TA quando aplicamos uma pressão igual a 1Kbar no eixo-b e encontramos que pode ser suficiente para favorecer a estabilidade da fase monoclinica, inibindo a transição de fase $C_{2h}^5 \rightarrow D_{2h}^{16}$. O modo TO é deslocado do modo TA, passando a ter um comportamento normal com a temperatura. Medidas com pressão uniaxial no eixo-b sugerem ainda que pode existir uma outra transição de fase.

Fazemos um estudo da Energia Livre de Landau e mos-

tramos que ela não explica todos os resultados experimentais obtidos. Atribuímos isto ao fato desta teoria levar em conta apenas as mudanças no grupo pontual, mas não as mudanças que acontecem no grupo espacial, como por exemplo a rotação dos SO_4 que passam de sítios de simetria C_s para sítios C_1 .

A partir de nossas medidas de constante dielétrica em função da pressão e temperatura, separamos a contribuição implícita da explícita. O termo explícito $(\Delta\epsilon_{2T})_V$ é dominante próximo a temperatura de transição e isto reflete as anarmonicidades relacionadas principalmente com a rotação dos íons SO_4 . Nos eixos-a e c os termos implícitos $-(\Delta\epsilon_{1P})_T$ e $-(\Delta\epsilon_{3P})_T$ dominam em todas as temperaturas, mostrando que as anarmonicidades existentes nestas direções são devidas a expansão térmica que é comum em cristais iônicos.

A B S T R A C T

Dielectric measurement was done on CsLiSO_4 submitted to variations of temperature and uniaxial stress near the structural phase transition that takes place at 202K. It is shown that the phase transition is observed through measurements of the dielectric constant in the c-axes direction and it is confirmed that in this direction there is no mechanism responsible for the ferroelastic phase transition. We also verify, for the first time, that the anomaly of the dielectric constant in a or b-axis directions has the same nature although it is much more pronounced in the b direction. The mechanism responsible for the phase transition appears to be in the ab-plane and this reflects the anomalous rotations of the SO_4 ions about the c-axes. The origin of this anomaly is explained taking into account the second order coupling between the soft TA mode and hard TO mode. The energy of the phonon is calculated and it is observed that it is in the same region that is attributed to the librational modes of the SO_4 ions in CsLiSO_4 crystals. We show that this phonon is the main responsible for the anomalous specific heat.

The phase transition is not influenced when the force is parallel to the $[001]$ direction, while a force parallel to the $[100]$ direction changes the phase transition in the same way as a force parallel to the $[010]$ direction. The energy variation of the TA phonon is calculated when we apply a stress of the order of 1Kbar in the b-axes direction and it is shown that this change is sufficient to stabilize the monoclinic phase. The TO mode is uncoupled and it is seen that

then we have a normal dependence with temperature.

A Landau Free Energy study was done and it is shown that it does not explain all experimentally observed results. This is attributed to the fact that this theory does not take into account the changes in the sites of the ions in the primitive cell of the crystal.

Implicit and explicit contributions of the anharmonicities were separated through the dielectric measurements as a function of the uniaxial stress and the temperature. The explicit term $(\Delta\epsilon_{2T})_V$ dominates at temperatures near the phase transition and this is associated with anharmonicities coming from the librational mode of the SO_4 ions. Implicit terms $(\Delta\epsilon_{1P})_T$ and $-(\Delta\epsilon_{3P})_T$ dominate at all temperatures, showing that the anharmonicities that exist in these directions are due only to thermal expansion.

Í N D I C E

	<u>Página</u>
DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	vi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	06
2.1. As Amostras.....	06
2.2. Medidas de Constante Dielétrica..	09
2.3. Controle de Temperatura.....	11
2.4. Pressão Uniaxial.....	12
2.4.1. Parte Mecânica.....	12
2.4.2. Parte Elétrica.....	13
2.4.3. Funcionamento.....	13
CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO CLS.....	15
3.1. Estrutura Cristalina.....	15
3.2. Módulos de Elasticidade.....	18
3.3. Coeficientes de Expansão Térmica..	24
3.4. Constante Dielétrica.....	26
3.5. Raman e Transições de Fase.....	28
CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	30
4.1. Dielétricos.....	30
4.2. Ferroelasticidade.....	39
4.3. Energia Livre de Landau.....	44
4.4. Transição de Fase Estrutural.....	62
4.5. Efeitos da Pressão Uniaxial na Simetria.....	65

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO..	68
5.1. Medidas de Constante Dielétrica em função da Temperatura para Várias Pressões.....	69
5.2. Medidas Mistas.....	81
5.3. Medidas de Constante Dielétrica em função da Pressão Uniaxial para várias temperaturas.....	83
5.4. Dependência Implícita e Explícita da Constante Dielétrica.....	89
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	111
FIGURAS.....	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145

INTRODUÇÃO

O CsLiSO_4 (CLS) pertence a uma extensiva família de compostos cuja fórmula geral é ABXY_4 (ex.: RbLiSO_4 , NH_4LiSO_4 , KLiSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SeO_4 , K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnCl_4). O CLS é um cristal pseudo-hexagonal e na temperatura ambiente pertence ao grupo espacial D_{2h}^{16} . Este é o mesmo grupo espacial do NH_4LiSO_4 ($T > 462\text{K}$) e do RbLiSO_4 ($T > 477\text{K}$), mas ao contrário destes sulfatos mistos que apresentam várias transições de fase com a temperatura, o CLS experimenta uma única transição em 202K . A transição é ferroelástica pura e o grupo espacial do CLS na fase de baixa temperatura é o mesmo do RbLiSO_4 , C_{2h}^5 . A fase ortorrômbica do CLS é conhecida como paraelástica e a monoclinica como ferroelástica.

Os primeiros a estudar o CLS com temperatura foram KRUGLIK et al [1] que observaram com um microscópio de luz polarizada o aparecimento de Twins entre 206K e 199K . Estes autores fizeram difração de Raios-X e determinaram o grupo espacial para $T > 206\text{K}$ (D_{2h}^{16}) e $T < 199\text{K}$ (C_{2h}^5), porém não foram capazes de estabelecer qual a estrutura cristalina para temperaturas entre 199K e 206K . A disposição dos tetraedros de SO_4 e LiO_4 no CLS é semelhante a do NH_4LiSO_4 [2], que é uma variação da estrutura geral "Tridymite". Como em outros sulfatos mistos, a principal mudança na transição são as rotações anômalas dos SO_4 [1]. DELFINO et al [3] mediram o coeficiente piezoelétrico e testaram a geração de segundo harmônico acima da temperatura ambiente. O resultado obtido foi negativo, e desta for

ma confirmaram que o CLS é um cristal centrosimétrico. ALEKSANDROV et al [4] fizeram difração de Raios-X na qual mostraram a evolução com a temperatura do desvio do ângulo monoclínico de 90° , e das intensidades integradas das reflexões 006 e 021. Junto a estes resultados, medidas de NMR, calor específico, expansão térmica e permissividade dielétrica levaram estes autores a concluir que o CLS apresenta uma única transição de fase em 202K, a qual é tipicamente de segunda ordem. Uma análise mais cuidadosa utilizando a técnica de difração de raios-X foi feita logo a seguir por PIETRASZKO et al [5], e a conclusão destes autores é que não existe uma fase intermediária como proposto por KRUGLIK et al [1], em pleno acordo com os resultados de ALEKSANDROV et al [4]. BRONOWSKA e DZIEDZIC [6] fizeram estudos dilatométricos da transição de fase e seus resultados para as direções [100] e [001] estão em bom acordo com os obtidos por PIETRASZKO et al [5] que utilizou difração de raios-X. Entretanto, para o eixo-b observaram uma histerese com a temperatura, diferente dos resultados com difração de Raios-X. A histerese deve-se à reestruturação de domínios que não são completamente reversíveis com a temperatura [6] e reflete a instabilidade neste eixo.

Medidas das propriedades elásticas no CLS foram realizadas pela primeira vez por ALEKSANDROV et al [7] usando a técnica de ultrassom pulsado, onde foi verificado que a constante elástica C_{66} vai a zero na temperatura de transição. A formação de domínios ferroelásticos não permite o emprego desta técnica na fase de baixa temperatura. PAKULSKI et al [9] calcularam as constantes elásticas indiretamente através dos módulos de cisalhamento e da fricção interna, os quais foram medidos com a técnica do pêndulo de torção [10]. No entanto, os resultados obtidos foram apenas semiquantitativos [11]. DRODOVSKI e HOLUJ [12] fizeram Espalhamento Brillouin, mas so

na temperatura ambiente. Finalmente, MRÓZ et al [11] fizeram Brillouin com temperatura e determinaram todas as constantes elásticas da fase paraelástica e algumas da fase ferroelástica.

Propriedades ópticas no CLS foram medidas por ZAMKOV e ANISTRATOV [13], ANISTRATOV et al [14,15], DRODOWSKI e HOLUJ [12] e IVANOV e PIETRASZKO [16]. Os primeiros realizaram um estudo termodinâmico em termos da Energia Livre de Landau, mas consideraram o CLS como sendo um cristal ferroelástico "próprio". De acordo com o estudo de IVANOV e PIETRASZKO [16], a transição de fase é "pseudopropia" e deve estar muito próxima a um ponto tricrítico. Nos Capítulos seguintes mostraremos evidências de que o CLS pode ser considerado como um cristal "pseudopróprio" e veremos quais as implicações que isto tem na Energia Livre. Além disso no Capítulo 5 apresentaremos uma série de resultados que sugerem que a transição de fase é inibida com pressão uniaxial ou estamos induzindo uma nova transição de fase neste material. Isto implicaria que realmente existe um ponto de coexistência de três fases (ponto tricrítico). Infelizmente não temos medidas de Espalhamento Raman para confirmar estes resultados.

Medidas de constante dielétricas têm sido realizadas por vários autores [4,9,17,18]. Em particular, PAKULSKI et al [17] demonstraram a existência de ferrobieletricidade no CLS, sobre a qual voltaremos a falar no Capítulo 4. Eles também exibiram os ciclos de histerese do "strain" e "stress", ponto chave para provar a ocorrência de ferroelasticidade no CLS. RAGHUNATHA et al [18] fizeram medidas de constante dielétrica variando a temperatura em várias pressões hidrostáticas fixas. A forma da curva de constante dielétrica permanece inalterada quando aumenta a pressão hidrostática, mas o mesmo

nao acontece com a pressao uniaxial, como ficará claro mais adiante neste trabalho.

A Espectroscopia Raman tem sido empregada para melhor compreender a transição de fase que o CLS sofre em 202 K [19,20,21]. O mais completo e correto de todos estes trabalhos foi o de PEREIRA [21], que conseguiu identificar 36 dos 42 modos ativos que devem aparecer no Raman em cada uma das fases segundo a teoria de grupo. Um estudo minucioso próximo da temperatura de transição revelou uma única transição de fase, a qual consiste fundamentalmente na rotação dos SO_4 em torno ao eixo-c como proposto por KRUGLIK et al [1]. Finalmente, outras técnicas que tem sido utilizadas para estudar o CLS são: NMR do Li^7 no CLS [22,23], NMR do Cs^{133} no CLS [24], EPR [25], e ESR de radical de amonia livre [26].

O comportamento observado para a constante elástica C_{66} do CLS é idêntico ao do KH_2PO_4 (KDP) na transição de fase ferroelétrica-ferroelástica que este material sofre em 122 K. MOREIRA [27] e ARAÚJO [28] mostraram que é possível induzir uma transição de fase com pressão uniaxial abaixo de 122 K. Via de Regra, a pressão uniaxial num cristal consegue produzir deformações muito maiores do que a pressão hidrostática quando a força é aplicada em direções preferenciais. Além disso, não se pode produzir tensões de cisalhamento com a pressão hidrostática por exemplo. Motivados por estes resultados e tendo em vista o que foi exposto anteriormente, a nossa intenção neste trabalho é fazer um estudo semelhante com pressão uniaxial, so que num material que tem uma transição puramente ferroelástica, o CLS. Entre outros resultados, verificamos que é possível desacoplar um modo TO anômalo do modo acústico transversal que vai a zero na transição, aplicando uma força perpendicular ao eixo-c. Provaremos que a pressão uniaxial aumenta a frequência dos fonons de tal forma que o modo TA "soft" não

vai mais a zero em 202 K. Calculamos também a frequência deste modo TO libracional dos SO_4 , baseados na descontinuidade do calor específico [4,19,20] e na derivada da constante dielétrica com a temperatura. Mostraremos que a dependência deste modo TO com a temperatura explica de maneira satisfatória a anomalia no calor específico próximo a transição. Além disso, faremos um estudo das anarmonicidades no CLS, utilizando para isto nossas medidas de constante dielétrica em função da temperatura e pressão uniaxial. Veremos que as rotações dos provocam praticamente todas as anomalias próximo a transição. Este estudo poderá ajudar a compreender melhor a "parte ferroelástica" da transição no KDP e consequentemente facilitará o entendimento da "parte ferroelétrica".

O restante deste trabalho está organizado da seguinte forma. No Capítulo 2 descrevemos todo o procedimento experimental e a preparação de amostras, com especial atenção para a orientação do cristal. No Capítulo 3 fazemos uma exposição sobre as propriedades físicas do CLS, obtemos os coeficientes de expansão térmica e calculamos as compressibilidades isotérmicas a partir de dados existentes na literatura. No Capítulo 4 fazemos uma breve exposição sobre teorias de dielétricos, ferroelásticos, e estudamos a Energia Livre de Landau e o efeito da pressão uniaxial na transição de fase. No Capítulo 5 apresentamos e discutimos os resultados experimentais por nós obtidos, mostrando com detalhes a separação da parte implícita e explícita devido às anarmonicidades existentes na constante dielétrica. No Capítulo 6 apresentamos nossas conclusões e sugerimos novas propostas de trabalhos que podem complementar e ajudar a esclarecer a dinâmica destas transições não só no CLS, mas também em diversos materiais que são de grande interesse científico e tecnológico.

C A P Í T U L O 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste Capítulo faremos uma descrição da aparelhagem utilizada nas experiências, com enfoque especial para o princípio de funcionamento e precisão. Inicialmente explicamos o procedimento utilizado na obtenção e preparação das amostras de CLS. Em seguida descrevemos o sistema para medida de capacitância. Depois tratamos do sistema para o controle de temperatura e finalmente da máquina usada para aplicar pressão uniaxial.

2.1. - As Amostras

Os cristais foram crescidos pelo método de evaporação lenta de soluções supersaturadas a temperatura controlada no laboratório especializado em crescimento de cristais do Departamento de Física da UFC. Os sais de Cs_2SO_4 e Li_2SO_4 usados para preparar a solução de CsLiSO_4 foram fornecidos pela Merk, Darmstadt (Alemanha), e Vetec Química e Representações Ltda respectivamente. A solução supersaturada foi preparada dissolvendo-se em água bidestilada (numa temperatura superior a 40°C) os sais na proporção equimolar, ou a partir da reutilização de sais de CsLiSO_4 das soluções anteriores. Em seguida a solução era coada num filtro com porosidade da ordem de $0,2\mu\text{m}$. A solução assim preparada era colocada dentro de uma estufa a uma temperatura constante de 42°C , e após um mês aproximadamente retirávamos os cristais da solução.

Os cristais crescem na forma pseudo-hexagonal apresentando domínios alternados "Twinning" (Fig.(2-1)). Estes podem ser visualizados com o auxílio de polarizadores cruzados: o cristal apresenta-se na forma de regiões claras e escuras, mostrando claramente uma configuração de domínios alternados. O quadro se inverte ao girar o cristal de 45° , fazendo com que regiões claras fiquem escuras e vice-versa. Isto se deve ao fato do cristal ser biaxial.

Na literatura [4,9,17,18,21,26] existe uma certa controvérsia na escolha dos eixos cristalográficos. Por isso fizemos difratometria de Raio-X utilizando equipamento da Rigaku, série D/max-B com uma Multi-CPU incorporada. Conhecendo os parâmetros de rede na temperatura ambiente [1] ($a = 9.456 \text{ \AA}$, $b = 5.456 \text{ \AA}$, $c = 8.820 \text{ \AA}$) e o comprimento de onda da radiação de Raio-X ($\lambda = 1.5046 \text{ \AA}$), determinamos os ângulos para os quais ocorre difração do tipo θ - 2θ . Isto foi feito utilizando-se a lei de reflexão de Bragg $2d \sin \theta = \lambda$ onde $d = 2\pi / |\vec{G}|$. Quando o cristal pertence ao grupo espacial D_{2h}^{16} [29], somente vetores da rede recíproca $\vec{G}$ com índices de Müller h, k e ℓ par contribuem, porque devido ao fator de estrutura a intensidade é nula se pelo menos um índice for ímpar. Nas figuras (2-a,b) encontram-se os espectros quando as faces são perpendiculares aos eixos-a e c respectivamente, suficientes para orientar o cristal em caso de dúvida. Também damos uma tabela com os ângulos 2θ entre 3° e 103° para os quais ocorre reflexão. Nosso resultado está de acordo com os das Ref. 4,18,26.

A Figura (2-1) mostra como estão posicionados os eixos cristalográficos em um dos monodomínios. O CLS apresenta outros hábitos de crescimento, podendo a forma exterior até mesmo ser hexagonal, porém com uma disposição de domínios diferentes da que aparece na fig. (2-1). Quando os monodomínios

nao aparecem na forma triangular, os eixos cristalográficos podem nao estar dispostos como na fig. (2-1). Neste caso e necessário a utilização de uma técnica como o Raio-X para determinar os eixos na amostra.

Uma vez encontrados os eixos, as amostras eram cortadas na forma de placas retangulares em uma máquina a disco de diamante, fabricado pela South Bay Technology Inc., modelo 650. As faces maiores eram perpendiculares a uma das 3 direções cristalográficas principais: $[100]$, $[010]$, ou $[001]$. Um dos fatores mais importantes na preparação das amostras e o paralelismo das faces a serem apertadas, que também são as faces ao longo das quais sera feita a medida de constante dielétrica. Por isso tivemos particular atenção na preparação destas faces, usando para isto lixas especiais e polidores altamente retificados. O paralelismo entre as faces, e muito importante porque evita ao máximo as forças de cisalhamento que destroem as amostras, fazendo com que estas nao suportem o máximo de pressão possível. Depois de prontas, a espessura das amostras variava entre 0.50 e 0.80 mm, enquanto que as áreas variavam de 8 a 15mm² aproximadamente.

Medidas em dielétricos sao complicadas pela presença de "anomalias dielétricas", as quais se devem principalmente ao fato de que dielétricos nao sao isolantes perfeitos. Considere o seguinte exemplo: um dielétrico entre duas placas paralelas de um capacitor, separado das mesmas por um gap. Quando as placas do capacitor sao conectadas a uma bateria, inicialmente haverá cargas de polarização na superfície do dielétrico, mas nao cargas livres. Como o dielétrico não e perfeito, com o passar do tempo cargas livres migrarao para superfície onde ficarão acumuladas. Já que neste tipo de medida a constante dielétrica varia proporcionalmente com a carga de polarização induzida na superfície, isto alterará o valor da medida, a

qual dependerá inclusive do tempo em que seja realizada. Para evitar este problema o polimento das faces do cristal foi deixado grosseiro fazendo com que a tinta de prata aderisse bem à superfície. Mesmo com a eliminação do gap entre as placas e o dielétrico por meio de um sputtering, pode ocorrer uma considerável anomalia dielétrica devido à condução em pequenas regiões do dielétrico. Na prática um cristal nunca é perfeitamente homogêneo e pequenas concentrações de impurezas permitem a acumulação de carga em seu redor. A migração de carga é então facilitada porque estas regiões conduzem melhor que partes perfeitas do cristal. A escolha somente de amostras com excelente qualidade aparentemente evitou este problema nas nossas experiências.

2.2. - Medidas de Constante Dielétrica

As medidas de constante dielétrica (CD) foram realizadas com equipamento fabricado pela General Radio Co, constituído por uma Ponte de Capacitância modelo 1615-A, um Oscilador de Audio modelo 1311-A, e um Detetor de Nulo modelo 1232-AP que consiste de um preamplificador modelo 1232-P2 e um amplificador sintonizável modelo 1232-A.

A Ponte de Capacitância modelo 1615-A é um instrumento de laboratório standard para medida precisa de capacitância (CAP) e propriedades dielétricas. O esquema básico do circuito empregado nas medidas está mostrado na fig. (2-3). No modo de três terminais utilizado para medir a CAP, temos o capacitor C_x no qual estamos interessados (CAP direta) e as capacitâncias que resultam da blindagem do capacitor e dos cabos utilizados. Estes estão representados por C_{LG} e C_{HG} na fig. (2-3) e sua presença não altera a medida da CAP direta

O circuito mede a CAP direta e a resistência em série

equivalente. O secundário do transformador funciona como um divisor de tensão de altíssima precisão. Mas como o transformador não é ideal, nas características em que a Ponte de Capacitância foi operada ($\nu_0 = 10\text{KHz}$, $2\text{pF} < \text{CAP} < 5\text{pF}$), a precisão nas medidas de CAP é $+ 0.01\%$. Já o erro no fator de dissipação é 10^{-4} , que é da mesma ordem de grandeza do valor medido. Por ser muito pequeno e estar no limite de precisão do instrumento, não o levaremos em consideração.

Ruídos externos podem perturbar a medida, como é o caso da frequência de 60Hz da rede. Após passar pelo filtro no Detetor este ruído é reduzido por um fator proporcional a

$$\frac{1}{(60-\nu_0)^2 + \gamma^2} - \frac{1}{20} \quad (2.1)$$

para $\nu_0 \gg 60\text{ Hz}$. Com a finalidade de diminuir o ruído existente principalmente em baixas frequências, operamos o sistema na frequência de 10 KHz . Utilizamos a saída de 30V do Oscilador de Audio, o que nos garantiu uma amplitude razoável para o sinal que estavamos interessados em obter no Detetor. Com isto o campo elétrico na amostra era da ordem de 500 V/cm .

A montagem do capacitor usado nas experiências está mostrado na fig. (2-4a): a amostra depois de preparada é colocada entre duas placas circulares no cabeçote para aplicar a pressão uniaxial. As placas metálicas e a amostra formam o capacitor cuja CAP será medida. As placas estão isoladas do restante do sistema por duas pastilhas de safira. O termopar fica soldado em uma das placas que está em contato direto com a amostra.

O emprego da máquina de pressão uniaxial (fig. (2-4b)) não permitiu que se fizesse uma blindagem completa do sistema,

essencial para o funcionamento ideal do modo de três terminais. Além disso não levamos em conta o efeito de borda no cálculo da CD. A influência destes fatores no ~~computo~~ final da CD é que o valor medido difere do valor real por uma constante, a qual depende da montagem da experiência (condições de contorno) mas não da temperatura ou pressão. Este não é o caso quando se utilizam amostras simplesmente pintadas (sem as placas metálicas mostradas na fig. (2-4a)) para formar o capacitor, pois o efeito de borda depende da CD [30], ou seja, da pressão e da temperatura. Com o objetivo de manter um maior controle nas nossas experiências, sempre fazíamos no início uma medida da CAP com pressão zero e a temperatura subindo. A variação da CD no intervalo de temperatura estudado está de acordo com os dados existentes na literatura para pressão zero.

2.3. - Controle de Temperatura

Foram realizados dois tipos de experiências: um no qual variamos a temperatura e mantivemos a pressão constante (isobáricas), e outro no qual variamos a pressão e mantivemos a temperatura constante (isotérmicas). Em ambos os casos é indispensável o máximo controle de temperatura.

Aferimos a temperatura através de um termopar de cobre-constantan, tendo como referência uma mistura de água e gelo no equilíbrio cuidadosamente mantida durante a experiência. A temperatura em milivolts era então lida com quatro algarismos significativos num multímetro digital da Hewlett-Packard, modelo 3465-A. Este sistema foi calibrado tomando como pontos de referência a temperatura de fusão do gelo e a do nitrogênio líquido. Nas experiências isotérmicas a oscilação máxima de temperatura era de 2 a 3 microvolts, o que corresponde a uma variação de 0.1K mais ou menos. Já nas experiências isobáricas variávamos a

temperatura a razão de 0.15K/min aproximadamente.

Para poder controlar a temperatura introduzimos o cabeçote da máquina de pressão uniaxial dentro de um criostato cilíndrico de vidro pirex com uma janela de vidro (fig.(2-4b)). Adicionávamos nitrogênio líquido no criostato até um certo nível tendo o cuidado para não mergulhar a amostra, o que era observado através da janela transparente.. Como o criostato era completamente fechado após a introdução do cabeçote, isto permitia a realização da experiência em atmosfera de nitrogênio que é inerte e seca. Anexamos à haste da máquina de pressão uniaxial uma barra metálica, a qual ficava com uma ponta imersa no nitrogênio possibilitando uma maior condução de calor e por conseguinte um maior resfriamento. Além disso, acoplamos uma resistência elétrica ao cabeçote móvel, ligada a uma fonte estabilizada modelo FCC-3010D da Dower. Na prática conseguimos controlar a temperatura com uma potência inferior a 1W.

2.4. - Pressão Uniaxial

A máquina de pressão uniaxial foi construída na oficina mecânica do Departamento de Física da UFC. Ela pode ser dividida basicamente em duas partes: uma mecânica (com a qual aplicamos a pressão) e outra elétrica (que nos permite calcular a pressão).

2.4.1. **Parte Mecânica**

Esta parte é constituída de: suportes; uma mola de constante elástica $k = 2.59342 \text{ N/m}$; uma alavanca interfixa, onde um braço é 10 vezes maior que o outro; 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 os componentes é feita conforme a fig. (2-5a) o cabeçote preso a vareta de aço (parafuso de rosca) que se encaixa no braço menor da alavanca. No extremo do outro braço da alavanca está acoplada a mola.

2.4.2. Parte Elétrica

Esta parte é constituída de: 2 LVDT, que é um sistema formado por um solenoide com um núcleo de alta precisão, sendo a indução mútua proporcional ao deslocamento do núcleo; um Osciloscópio modelo MO-1221 da Minipa Indústria Eletrônica; um oscilador modelo 209 da Hewlett-Packard; e um potenciômetro fabricado na oficina eletrônica do Departamento de Física da UFC. O esquema da montagem deste sistema está na fig. (2-5b)

2.4.3. Funcionamento

Dos 2 LVDT, um fica dentro da máquina de pressão com seu núcleo preso a uma extremidade da mola. O outro LVDT fica fora da máquina e tem seu núcleo preso a um micrômetro. Quando os núcleos dos 2 LVDT estão na mesma posição relativa, o sinal visto no osciloscópio tem amplitude mínima. Qualquer diferença na posição relativa dos núcleos gera uma força eletromotriz resultante não nula que é mostrada no osciloscópio sob a forma de um aumento da amplitude de sinal. À medida que pressionamos a amostra a mola se deforma, deslocando o núcleo do LVDT a ela ligado. Para fazer a amplitude do sinal retornar a zero, deslocamos o núcleo do outro LVDT usando o micrometro. Desta forma é possível medir o deslocamento dos dois núcleos e consequentemente a distensão Δx sofrida pela mola. Assim, usando a

lei de Hook $F = k\Delta x$ obtemos a força exercida pela mola, o que por sua vez nos permite calcular a força sobre a amostra conhecendo as dimensões da alavança interfixa. Numa fórmula compacta, encontramos que a pressão sobre uma amostra de área S (em mm^2) é dada por

$$P = \frac{2.59342}{S} \Delta x, \quad (2.2)$$

onde Δx é medido em mm e a pressão em Kbar. O erro na medida da pressão com este equipamento é inferior a 1%.

C A P Í T U L O 3

PROPRIEDADES FÍSICAS DO CLS

Neste Capítulo fazemos inicialmente uma descrição da estrutura cristalina do CLS. Em seguida, usando dados existentes para as constantes elásticas em diversas temperaturas, calculamos os módulos de elasticidade. Apresentamos também os coeficientes de expansão térmica, que serão usados no Capítulo 5 juntamente com os módulos de elasticidade no estudo das anarmonicidades existentes neste material. A seguir, discutimos de maneira breve os resultados que há na literatura sobre a dependência da constante dielétrica com a temperatura e pressão hidrostática. Finalmente salientamos algumas características importantes da transição de fase que foram estudadas por meio de Espectroscopia Raman.

3.1. - Estrutura Cristalina

As estruturas cristalinas do CLS foram determinadas por KRUGLIK et al [1] tanto para fase paraelástica ($T > 202\text{K}$) como para fase ferroelástica ($T < 202\text{K}$).

Na fase paraelástica o CLS apresenta estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial D_{2h}^{16} (Pnma), contendo 4 moléculas por célula unitária. Os parâmetros de rede em $T = 293\text{K}$ são

$$\begin{aligned} a &= 9.456 \text{ \AA}, \\ b &= 5.456 \text{ \AA}, \\ c &= 8.820 \text{ \AA} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Todos os íons (Cs^+ , Li^+ , SO_4) encontram-se localizados em sítios C_s (fig. 3-1a), tendo as seguintes posições dadas em função dos parâmetros de rede [29]

$$\begin{aligned}
 & (x, 1/4, z); (x, 3/4, z); (1/2+x, 1/4, 1/2-z); (1/2-x, 3/4, 1/2+z), \\
 & \hspace{25em} (3.2)
 \end{aligned}$$

onde as coordenadas x, y, z dos átomos são medidas a partir do centro de inversão e iguais a

	X	Y	Z	
C_s :	0.28432	3/4	0.99848	
Li:	0.416	1/4	0.331	
S	0.0831	1/4	0.2040	
O_1 :	0.0840	1/4	0.0412	(3.2a)
O_2 :	0.0101	1/4 - 0.2175	0.2609	
O_3 :	0.2260	1/4	0.2632	
O_4 :	0.0101	1/4 + 0.2175	0.2609	

Segundo KRUGLIK et al [1], nesta fase os tetraedros de vibram como um todo em torno do eixo c , ocupando com igual probabilidade duas posições simétricas com respeito ao plano de simetria. As posições medidas para os átomos de oxigênio representam apenas posições médias.

Na fase ferroelástica o CLS apresenta estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^5 ($P2_1/c$), contendo 4 moléculas por célula unitária. Os parâmetros da célula em $T = 163K$ são

$$\begin{aligned}
a &= 9.379 \text{ \AA}, \\
b &= 5.423 \text{ \AA}, \\
c &= 8.834 \text{ \AA}, \\
\gamma &= 89^{\circ}45'
\end{aligned}
\tag{3.3}$$

Todos os íons encontram-se em sítios C_1 (fig. 3-1b), ocupando as seguintes posições espaciais [29]

$$(x,y,z); (\bar{x},\bar{y},\bar{z}); (\bar{x},1/2+y,1/2-z); (x,1/2-y,1/2+z), \tag{3.4}$$

onde as coordenadas x,y,z são dadas por

	X	Y	Z	
C_s :	0.28113	0.75382	0.99917	
Li:	0.416	0.238	0.327	
S :	0.0818	0.2470	0.2030	
O_1 :	0.0851	0.2491	0.0379	(3.4a)
O_2 :	0.9809	0.0552	0.2555	
O_3 :	0.2239	0.1886	0.2632	
O_4 :	0.0348	0.4867	0.2612	

A principal mudança estrutural que ocorre na transição de fase $D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2h}^5$ é o desaparecimento dos planos espelhos ac, bc e dos eixos de rotação C_2 perpendiculares ao eixo principal. Isto é provocado pela rotação de 14° (ordenamento) do tetraedro em torno ao eixo-c, que envolve o movimento dos íons oxigênio no plano ab .

3.2. - Módulos de Elasticidade

Utilizaremos a rotação de Voigt para os índices [31] sempre que tivermos um tensor de ordem 2 ou maior, a não ser que seja explicitado o contrário. Assim escreveremos ϵ_i para o tensor de permissividade dielétrica, σ_i para o tensor de tensão (stress mecânico), η_i para o tensor de deformação (strain), C_{ij} para o tensor de rigidez elástica (stiffness) e S_{ij} para o tensor de compressibilidade elástica (compliances).

O módulo de compressibilidade (Bulk modulus) pode ser calculado a partir da compressibilidade volumétrica através da seguinte relação

$$B = \frac{1}{K} \quad (3.5)$$

onde por definição

$$K_v = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (3.6)$$

Para pequenas deformações podemos expressar a variação de volume em função do tensor de deformação como se segue

$$\frac{\Delta V}{V} = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 \quad (3.7)$$

No caso de simetria ortorrômbica, a deformação e a tensão estão relacionados da seguinte forma

$$\begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \eta_3 \\ \eta_4 \\ \eta_5 \\ \eta_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

onde em geral os S_{ij} são diferentes entre si. Para pressão hidrostática $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -P$, $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$. Assim

$$\eta_1 = -P(S_{11} + S_{12} + S_{13})$$

$$\eta_2 = -P(S_{12} + S_{22} + S_{23}) \quad (3.8a)$$

$$\eta_3 = -P(S_{13} + S_{23} + S_{33})$$

Substituindo a equação (3.8a) na (3.7) e usando o resultado na equação (3.6) obtemos

$$K_v = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \approx - \frac{1}{P} \frac{\Delta V}{V} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}). \quad (3.9)$$

A compressibilidade isotérmica linear correspondente ao i -ésimo eixo ($x_i = a, b, c$) é dada por

$$K_i = - \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{x_i} \left(\frac{\partial x_i}{\partial P} \right) \approx - \frac{1}{P} \frac{\Delta x_i}{x_i} = - \frac{\eta_i}{P}. \quad (3.10)$$

Considerando novamente a pressão hidrostática, encontramos após substituir as equações (3.8a) na (3.10) que

$$K_a = S_{11} + S_{12} + S_{13},$$

$$K_b = S_{12} + S_{22} + S_{23}, \quad (3.11)$$

$$K_c = S_{13} + S_{23} + S_{33}.$$

As constantes de compressibilidade elástica e as

constantes de rigidez elástica estão relacionadas por meio da seguinte expressão

$$S_{ij} = (C_{ij})^{-1} \quad (3.12)$$

Para cristais pertencentes ao sistema ortorrômbico especificamente, a equação (3.12) tem a seguinte forma

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{C_{22}C_{33} - C_{23}^2}{C} , & S_{22} &= \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{C} , \\ S_{33} &= \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C} , & S_{12} &= \frac{C_{13}C_{23} - C_{12}C_{33}}{C} , \\ & & & (3.12a) \end{aligned}$$

$$S_{13} = \frac{C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}}{C} , \quad S_{23} = \frac{C_{12}C_{13} - C_{11}C_{23}}{C} ,$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}} , \quad S_{55} = \frac{1}{C_{55}} , \quad S_{66} = \frac{1}{C_{66}} ,$$

$$\text{onde } C = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{33}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2$$

As constantes de rigidez elástica podem ser encontradas em várias referências [7,8,9,10,11,12,14,15], mas nenhuma tem os dados completos. Os dados existentes para diversas temperaturas estão compilados na Tabela 3-la e são mostrados nas figuras (3-2a,b). Sabendo que $10^9 \text{ dinas/cm}^2 = 1\text{Kbar}$, podemos calcular as constantes de compressibilidade elástica e os módulos de compressibilidade linear em unidades de $10^{-3}(\text{Kbar})^{-1}$

TABELA 3-1a: A temperatura (T) é dada em Kelvins e as constantes elásticas (C_{ij}) em unidades de 10^9 dinas/cm². $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}$ e C_{13}, C_{23} foram tiradas das figuras (3-2a) e (3-2b) (Ref.11) respectivamente. C_{66} para $T \leq 202$ e C_{12} para $T \geq 202$ foram calculadas a partir de equações dadas na Ref. 11. C_{66} para $T > 202$ foi obtida da fórmula na Ref. 8.

T	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
192	567	640	330	110	163	153.9	-	-	-
194	567	640	330	110	162	123.9	-	-	-
196	566	640	330	111	161	93.9	-	-	-
198	564	640	329	112	160	63.9	-	-	-
200	561	640	328	113	159	33.9	-	-	-
202	557	640	325	114	157	3.9	460	309	196
204	562	640	338	115	159	25.7	440	305	195
206	567	640	339	115	161	46.2	420	301	194
208	571	640	340	115	162	63.0	400	297	193
210	574	640	341	115	162	77.0	380	293	192
212	577	640	341	115	162	88.8	360	290	191

TABELA 3-1b: A temperatura (T) é dada em Kelvins, as constantes elásticas (S_{ij}) e os módulos de compressibilidade linear (K_i) em unidades de $10^{-3} \text{ (Kbar)}^{-1}$, e o módulo de Bulk (B) em Kbar. Os S_{ij} foram calculados usando-se a equação (3.12a) e os dados da Tabela 3-1a. Os valores de B e K foram então calculados a partir das equações (3.5,9,11).

T	S_{11}	S_{22}	S_{33}	S_{44}	S_{55}	S_{66}	S_{12}	S_{13}	S_{23}	K_a	K_b	K_c	B
202	8.35	4.21	7.14	8.77	6.37	256.4	-4.38	-5.30	1.62	-1.33	1.47	3.46	278.56
204	6.47	3.52	6.02	8.70	6.29	38.91	-3.24	-3.97	0.893	-0.738	1.17	2.95	295.67
206	5.44	3.08	5.66	8.70	6.21	21.64	-2.55	-3.37	0.498	-0.480	1.03	2.78	299.57
208	4.75	2.79	5.41	8.70	6.17	15.87	-2.07	-2.97	0.226	-0.295	0.944	2.66	201.94
210	4.25	2.57	5.22	8.70	6.17	12.99	-1.72	-2.68	0.027	-0.152	0.883	2.57	303.31
212	3.89	2.41	5.13	8.70	6.17	11.26	-1.44	-2.50	-0.124	-0.052	0.845	2.50	202.37

e também o módulo de "Bulk" em Kbar (Tabela 3-1b). As figuras (3-3a,b,c) mostram a dependência com a temperatura de $S_{22}, S_{33}, S_{12}, S_{13}, S_{23}; K_a, K_b, K_c; S_{66}$, B na fase paraelástica. Infelizmente as constantes de rigidez elástica $C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{16}, C_{26}, C_{36}, C_{45}$ da fase ferroelástica não estão disponíveis na literatura, o que nos impossibilita calcular os módulos nesta fase.

Apesar de não poder calcular o módulo de Bulk abaixo da temperatura de transição por falta de dados, é possível obter a variação sofrida pela compressibilidade isotérmica volumétrica K_v na transição. Para transições de segunda ordem temos a seguinte expressão relacionando a descontinuidade no calor específico e na compressibilidade [Ref. 32, § 143]

$$\Delta C_P = T_c \left(\frac{dP}{dT_c} \right)^2 \Delta K_v, \quad (3.13)$$

onde a derivada é feita ao longo da curva dos pontos de transição de fase. Segundo RAGHUNATHA et al [18] $dT_c/dP = -1.25 \text{ K/Kbar} = -1.25 \times 10^{-8} \text{ K/Pa}$. Das equações (4.40a,c) no Capítulo 4 obtemos que

$$\Delta C_P = 32.84 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 4.838 \times 10^5 \text{ J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$$

A transição se dá em $T_c = 202 \text{ K}$, portanto

$$\Delta K_v = 3.74 \times 10^{-13} \text{ Pa}^{-1} = 3.74 \times 10^{-5} (\text{Kbar})^{-1}, \quad (3.14)$$

ou seja, a compressibilidade varia 1,04% na transição. Este valor é bem menor que a variação de aproximadamente 9% sofrida por K_v no intervalo de 202 a 212K.

3.3. - Coeficientes de Expansão Térmica

A figura (3-4) mostra a dependência com a temperatura dos coeficientes de expansão térmica linear e volumétrica segundo ALEKSANDROV et al [4]. Na Tabela 3-2 encontram-se os valores numéricos de $\beta_a, \beta_b, \beta_c$ e β_v que são definidos por

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial \ln b}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$$
(3.15)

Na fase paraelástica de estrutura ortorrômbica, o volume da célula unitária e os parâmetros de rede estão relacionados por $V = abc$. Logo os coeficientes de expansão térmica satisfazem a equação $\beta_v = \beta_a + \beta_b + \beta_c$, o que está de acordo com os dados existentes na Tabela 3-2.

No caso da fase ferroelástica temos que incluir o seno de ângulo monoclinico γ na fórmula para o volume da célula. Definindo $\Delta\gamma = \pi/2 - \gamma$ encontramos que a equação para β_v e acrescida de um termo igual a

$$\frac{\partial \ln(\sin \gamma)}{\partial T} = \frac{\partial \ln(\cos \Delta\gamma)}{\partial T} = - \frac{\sin \Delta\gamma}{\cos \Delta\gamma} \quad (3.15a)$$

TABELA 3-2: A temperatura (T) é dada em Kelvins e os coeficientes de expansão térmica (β_i) em 10^{-4}K^{-1} . Os coeficientes acima satisfazem a relação $\beta_v = \beta_a + \beta_b + \beta_c$ e foram tirados da Ref. 4.

T	β_a	β_b	β_c	β_v
192	1.30	0.54	- 1.51	0.328
194	1.50	0.59	- 1.77	0.319
196	1.73	0.67	- 2.09	0.309
198	2.17	0.76	- 2.63	0.298
200	2.85	0.94	- 3.50	0.286
202	3.81	1.10	- 4.30	0.614
204	0.48	0.50	- 0.36	0.619
206	0.43	0.33	- 0.14	0.624
208	0.38	0.30	- 0.05	0.629
210	0.33	0.27	- 0.04	0.634
212	0.29	0.25	0.10	0.639

e para ângulos pequenos

$$\beta_{\gamma V} = - \Delta\gamma \frac{\partial \Delta\gamma}{\partial T} = - \frac{1}{2} \frac{\partial (\Delta\gamma)^2}{\partial T} \quad (3.15b)$$

Segundo PIETRASZKO et al [5] numa temperatura de 2K imediatamente abaixo da transição vale a seguinte lei $(\Delta\gamma)^2 = A_0(T-T_c)$, onde $A_0 = - 1073.0$ (segundos de arco)²/K = -2.522×10^{-8} (radianos)²/K. Assim

$$\beta_{\gamma V} = 1.261 \times 10^{-8} K^{-1}, \quad (3.15c)$$

que é desprezível em comparação com os valores de $\beta_a, \beta_b, \beta_c$ ($\sim 10^{-4} K^{-1}$). Isto nos permite ignorar as variações da célula unitária com a temperatura que possam ocorrer devido ao ângulo γ e tratar macroscopicamente as estruturas ortorrômbica e monoclínica da mesma forma.

3.4. - Constante Dielétrica

A constante dielétrica (CD) foi medida pela primeira vez por ALEKSANDROV et al [4] que observaram uma anomalia em 202K. DELFINO et al [3] mediram a CD acima da temperatura ambiente e não detectaram nenhuma transição de fase.

PAKULSKI et al [9] fizeram medidas das permissividades dielétricas ϵ_1, ϵ_2 e ϵ_3 com a temperatura (fig.(3-5)). Segundo estes autores a parte imaginária da CD é pequena e não mostra nenhuma anomalia significativa, o que está de acordo com nossos resultados. No entanto, contrário a nossas observações, citam que não foi observada histerese térmica (em comparação com nossos experimentos, a taxa de aquecimento e

resfriamento por eles utilizada é cerca de 3 vezes maior, e o número de medidas por grau Kelvin que fizeram próximo à transição é bem menor que o nosso)

Em um comunicado posterior PAKULSKI et al [17] publicaram o estudo da componente ϵ_6 do tensor de permissividade dielétrica submetida a um "stress" mecânico no qual entra a componente σ_6 . $\epsilon_6(\sigma_6)$ exibe um ciclo de histerese idêntico ao do "strain" $\eta_6(\sigma_6)$ no intervalo de temperatura que vai de 190.5 a 202K (fig.(3-6)). Abaixo de 190.5K o ciclo de histerese se inverte, isto é, (ϵ_6 = valor de saturação de ϵ_6) muda de sinal. A reorientação dos domínios ferroelásticos (caracterizada pela indicatriz óptica) acompanhada pela rotação do elipsoide do tensor de permissividade dielétrica de baixa frequência, e denominado de ferrobieletricidade [33]. Este fenômeno sempre coexiste com a ferroelasticidade. É interessante notar que o "stress" coercitivo para o qual ocorre a saturação de ϵ_6 e η_6 é em ambos os casos igual a + 3bar, e que este também é o mesmo valor do "stress" com o qual é possível transformar um cristal com vários domínios ferroelásticos em um único domínio. Isto indica que a CD e a formação de domínios estão intimamente relacionados, e como os domínios dependem fortemente da história térmica da amostra [5], obtem-se uma explicação natural para histerese térmica da CD observada em nossas experiências.

ALEKSANDROV et al [4] calcularam a influência da pressão hidrostática na temperatura de transição a partir da relação de Ehrenfest ($= -1 \pm 0.5 \text{K/Kbar}$), mas obtiveram um valor experimental de -2.6K/Kbar . RAGHUNATA CHARY et al [18] também mediram a CD em função da pressão hidrostática e temperatura (fig.(3-7)) e encontraram um valor (-1.25K/Kbar) mais próximo do valor teórico esperado. A forma da curva da CD não muda com o aumento da pressão hidrostática e a transição de fase conti-

nua a ser de segunda ordem (a curva é contínua na transição mas a sua derivada não). Estes autores observaram que a variação da CD com a temperatura se comportava de acordo com a lei Curie-Weiss para temperaturas próximas da transição. Além disso, o intervalo de temperatura de validade da lei de Curie-Weiss aumentava quando a pressão hidrostática aumentava.

Já que a curva de CD com a temperatura é bem comportada, podemos supor que $\epsilon = a + b(T - T_c) + c(T - T_c)^2$ para $T > T_c$ (ou para $T < T_c$). Logo

$$\epsilon = \frac{1}{|a + b(T - T_c) + c(T - T_c)^2|^{-1}} \approx \frac{1}{\frac{1}{a} - \frac{b}{a^2}(T - T_c) - \frac{c}{a^2}(T - T_c)^2 + \frac{b^2}{a^2}(T - T_c)^2},$$

$$\epsilon = \frac{-\frac{a^2}{b}}{T - (T_c + \frac{a}{b}) + (-\frac{c}{b} - \frac{b}{a})(T - T_c)^2} \quad (3.16)$$

Assim, quanto mais $a \gg |b|$ e $|b| \gg c$, tanto mais próxima parecerá estar da lei de Curie-Weiss. Isto se verifica quando a curva começa a ficar "plana", que é o que acontece quando a pressão aumenta. Outra característica é que nestes casos $T'_c = T_c + A/b$ diverge muito da temperatura de transição original. Desta forma vemos que a afirmação feita por RAGHUNATHA CHARY et al [18] não está correta, o que era de se esperar pois a lei de Curie-Weiss é verdadeira somente para transições ferroelétricas puras onde a CD diverge.

3.5. - Raman e Transição de Fase

RAGHUNATHA CHARY et al [19] foram os primeiros a

fazer Raman em função da temperatura no CLS. Eles também fizeram IR na temperatura ambiente. Infelizmente estes autores utilizaram a tabela de correlação de forma errada [21] pois não fizeram o eixo cristalográfico principal b coincidir com o eixo z. Por esta razão cometeram alguns enganos na identificação dos modos normais.

PEREIRA [21] realizou um estudo mais completo e correto, identificando $36 (= 13A_g + 11B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g})$ dos $42 (= 13A_g + 13B_{1g} + 8B_{2g} + 8B_{2g})$ modos normais de vibração ativos no Raman que são previstos pela Teoria de Grupo para a fase de estrutura ortorrômbica. Já na fase monoclínica conseguiu identificar $36 (= 20A_g + 16B_g)$ dos $42 (= 21A_g + 21B_g)$ modos ativos. Em seu trabalho mostrou que espectros de mesma polarização não se alteram com a mudança da geometria de espalhamento antes e depois da transição, o que significa que o centro de inversão se mantém após a transição. Nos espectros de polarização zz não se verificam mudanças na transição de fase a não ser os efeitos normais de temperatura. As mudanças que ocorrem na transição afetam principalmente as polarizações xx, yy, xy e são bastante tênues nas polarizações xz, yz. Em particular, os espectros Raman de polarização xx e yy apresentam comportamentos semelhantes. Tudo isto se reflete no fato de que as mudanças ocorrem nos átomos que estão no plano xy, ou melhor, na base dos tetraedros de LiO_4 e dos íons SO_4 que sofrem rotações de 14° em torno do eixo. Finalmente, um fato que será importante no nosso estudo subsequente, e que o CLS não apresentou nenhum modo "soft" ativo no Raman [21]. Isto era de se esperar porque o CLS é um cristal centrosimétrico e os modos polares somente são ativos no Infravermelho.

C A P Í T U L O 4

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste Capítulo faremos uma introdução à teoria fundamental para a compreensão dos resultados experimentais obtidos, que são objetos de estudo desta dissertação.

Inicialmente relacionamos a polarizabilidade com as propriedades dielétricas do material. A seguir apresentamos uma descrição geral da ferroelasticidade que também inclui de certa forma a ferroeletricidade e o ferromagnetismo. Em seguida, obtemos a energia livre para o CLS e algumas de suas consequências são discutidas. Falamos então sobre a transição de fase estrutural com um enfoque especial para estudos já feitos no KDP. Finalmente mostramos os efeitos da pressão uniaxial sobre a simetria da fase ortorrômbica e monoclínica do CLS.

4.1. Dielétricos

Se um campo elétrico é aplicado a um meio dielétrico constituído de átomos ou moléculas, as cargas associadas às moléculas responderão ao campo aplicado e executarão um movimento perturbado. A densidade de carga será diferente daquela que se tem na ausência do campo. Em muitas substâncias simples quando não há campo aplicado, os momentos de multipolo são zero, pelo menos quando é feita uma média sobre muitas moléculas. Portanto o múltiplo molecular dominante com campo aplicado é o dipolo. Isto produzirá no meio uma polarização

elétrica $\vec{P}$ (momento de dipolo por unidade de volume) dada por:

$$\vec{P}(x) = \sum_n N_n \langle \vec{P}_n \rangle \quad (4.1)$$

onde $\vec{P}_n$ é o momento de dipolo do n-ésimo tipo de molécula no meio (a média indicada na eq. (4.1) é feita sobre um pequeno volume centrado no ponto x dentro do dielétrico), e N_n é o número médio por unidade de volume do n-ésimo tipo de molécula no ponto x . O efeito desta polarização equivale a uma densidade volumétrica de carga $-\text{div}(\vec{P})$ mais uma densidade superficial de carga no dielétrico igual a $\hat{n} \cdot \vec{P}$. Assim, da lei de Gauss na forma diferencial temos que para um dielétrico sem excesso de carga, no sistema C.G.S.

$$\text{div}(\vec{E}) = -4\pi \text{div}(\vec{P}) \quad (4.2)$$

ou

$$\text{div}(\vec{D}) = 0 \quad (4.3)$$

onde

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (4.3a)$$

e o vetor deslocamento elétrico.

A polarização de um cristal produzida por um campo elétrico é um exemplo de uma propriedade geralmente anisotrópica. Na aproximação linear a polarização e o campo elétrico estão relacionados por um tensor polar de segunda ordem, pois ambos são vetores polares. Quando incluímos termos não lineares torna-se necessário a introdução de tensores de ordem maior. Nesta seção adotaremos a notação tensorial para os índices e

lembrando que estamos usando a convenção da soma de Einstein (soma sobre índices que aparecem repetidos num produto), podemos escrever que

$$P_i = \chi_{ij} E_j + \chi_{ijk} E_j E_k + \chi_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (4.4)$$

No CLS χ_{ijk} é por simetria igual a zero nas duas fases devido à existência de um centro de inversão na estrutura cristalina. Termos não lineares como $\chi_{ijkl} E_j E_k E_l$ ou de ordem superior são desprezíveis em comparação com $\chi_{ij} E_j$ e não os levaremos em consideração. Substituindo a eq. (4.4) na (4.3a), obtemos no sistema C.G.S.

$$D_i = E_i + 4\pi\chi_{ij} E_j = \epsilon_{ij} E_j, \quad (4.5)$$

onde

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij} \quad (4.5a)$$

é o tensor de permissividade elétrica.

O campo macroscópico dentro de um dielétrico ($\vec{E}$) e o campo aplicado ($\vec{E}_a$) estão relacionados por $\vec{E} = \vec{E}_a + \vec{E}_c$, onde o campo de despolarização $\vec{E}_c = -4\pi\vec{P} = -4\pi\chi\vec{E}$ para o caso de um dielétrico com a forma de uma placa fina. A origem deste campo está na densidade de carga induzida na superfície do dielétrico citada anteriormente. Das equações precedentes $E = (1 + 4\pi\chi)\vec{E} = \epsilon\vec{E}$, ou seja, o campo elétrico $\vec{E}_a$ entre as placas do capacitor e o dielétrico é igual ao vetor de deslocamento $\vec{D}$. Se o "gap" entre as placas e o dielétrico for pequeno então $|\vec{E}| \approx V/d$, onde V é a voltagem aplicada e d a espessura

ra do dielétrico.

As eqs. (4.1,4,5a) permitem interpretar a CD como uma medida do efeito coletivo das polarizações. Assim, podemos encontrar uma relação entre o campo macroscópico dentro do dielétrico $\vec{E}$ e o campo local microscópico $\vec{E}_\ell$, que é o campo efetivo que atua no íon. O campo local no i -ésimo íon $\vec{E}_{\ell i}$ pode ser expresso como uma soma do campo macroscópico $\vec{E}$ mais o campo devido à polarização no dielétrico $\vec{E}_p + \vec{E}_I$ (campo de Lorenz). Com a finalidade de calcular o campo produzido pela polarização, normalmente assume-se que o dielétrico pode ser dividido em duas partes: a vizinhança imediata ao ponto i , tratada como um conjunto discreto de pontos, e o restante do dielétrico, tratado como um contínuo. No interior da cavidade esférica centrada em i , o campo $\vec{E}_p$ devido à polarização uniforme fora da cavidade é igual a $4\pi\vec{P}/3$. $\vec{E}_I$ é o campo devido aos íons dentro da cavidade esférica. Supondo que os íons podem ser tratados como cargas pontuais (q_n) e dipolos pontuais ($\vec{P}_n$) localizados em sítios da rede, esta contribuição pode ser escrita na seguinte forma

$$\vec{E}_{Ii} = \sum'_n \left[q_n \frac{\vec{r}_{in}}{r_{in}^3} + P_n \cdot \frac{(3\vec{r}_{in}\vec{r}_{in} - r_{in}^2 \vec{I})}{r_{in}^5} \right], \quad (4.6)$$

onde r_{in} é a distância entre os pontos i e n . O apóstrofe no somatório exclui o termo $n = i$, já que um íon não gera um campo sobre ele mesmo. Assim, para um cristal com k átomos por célula unitária, temos

$$\vec{E}_{\ell i} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} + \vec{E}_{Ii} = \vec{E} + \sum_{j=1}^k (q_j \vec{g}_{ij} + \vec{P}_j \cdot \vec{F}_{ij}), \quad (4.7)$$

com

$$\vec{g}_{ij} = \sum_{n(j)}' \frac{\vec{r}_{in}}{r_{in}^3}, \quad (4.7a)$$

$$\vec{F}_{ij} = \frac{4\pi}{3} \vec{I} + V \sum_{n(j)}' \frac{(3\vec{r}_{in} \vec{r}_{in} - r_{in}^2 \vec{I})}{r_{in}^5}, \quad (4.7b)$$

sendo que $\vec{P}_j = \vec{p}_j/V$ (polarização devida ao j -ésimo íon da rede) e V é o volume da célula unitária $n(j)$ indica que a soma é feita somente sobre o j -ésimo tipo de íon. O segundo termo na eq. (4.7b) é adimensional e depende unicamente da geometria da rede. O conhecimento do sítio de simetria ocupado pelo ponto i dentro da rede de Bravais formada pelo j -ésimo íon simplifica o cálculo deste termo.

O momento de dipolo de um íon, é em primeira aproximação proporcional no quadrado do campo local

$$\vec{p}_i = \vec{\alpha}_i \cdot \vec{E}_{li} \quad (4.8)$$

onde $\vec{\alpha}_i$ é o tensor de polarizabilidade do i -ésimo íon. Portanto, da eq. (4.7) encontramos que

$$\vec{p}_i = \frac{\vec{p}_i}{V} = \frac{\vec{\alpha}_i}{V} \cdot \vec{E}_{li} = \frac{\vec{\alpha}_i}{V} \cdot \vec{E} + \sum_{j=1}^k \frac{\vec{\alpha}_i}{V} \cdot (q_i \vec{g}_{ij} + \vec{P}_j \cdot \vec{F}_{ij}). \quad (4.9)$$

As eqs. (4.9) constituem um sistema de $3k$ equações lineares em

($j = 1, \dots, k$, $r = 1, 2, 3$) que são válidas quando os íons permanecem fixos na posição de equilíbrio, isto é, quando estamos considerando altas frequências e os íons não acompanham o campo elétrico. Para baixas frequências temos que considerar

o deslocamento $\vec{\delta}_j$ dos íons causado pelo campo elétrico, e em primeira aproximação a correção a eq. (4.7) é obtida adicionando-se termos do tipo [34,35]

$$\sum_{j=1}^k (\vec{p}'_j - \frac{q_j}{q_i} \vec{p}'_i) \cdot \vec{F}_{ij} \quad , \quad (4.7c)$$

onde $\vec{p}'_j = q_j \vec{\delta}_j / V$. Equações como estas tem sido resolvidas para o rutilo [35] e o titanato de bário [36]. Mesmo assim foram feitas aproximações na estimativa de q_j e principalmente $\vec{\delta}_j$. No CLS a situação é muito mais complicada: a simetria é inferior e o número de átomos por célula unitária é maior em comparação com o TiO_2 e BaTiO_3 . Além disso as aproximações são bem mais difíceis de fazer. Vamos portanto supor que $\vec{E}_I = \vec{0}$. Esta suposição resulta num cálculo completamente errado para certos campos locais do BaTiO_3 [36] por exemplo. Uma das razões para isto é que quando determinados íons estão sob a ação de um campo elétrico, são deslocados aumentando ainda mais o campo através de termos como a eq. (4.7c), o que por sua vez aumenta $\vec{\delta}$ fazendo crescer ainda mais o campo, até se chegar a uma situação de equilíbrio. Como o CLS não apresenta "polarização espontânea" em nenhuma das fases, este fenômeno não deve ser importante. Assim sendo, nesta aproximação

$$\vec{P} = \sum_{j=1}^k \vec{p}_j = \sum_{j=1}^k \frac{\vec{\alpha}_j}{V} \cdot (\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}) \quad , \quad (4.10)$$

$\vec{\alpha} = \sum_{j=1}^k \vec{\alpha}_j / V$ representa a polarizabilidade de todos os átomos por unidade de volume (adimensional). A eq. (4.10) é exata para íons que estão cercados por simetria "tetraedral" [Ref. 37, § 9]. Para um cristal com a mesma simetria do grupo pontual C_{2h} , $\alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$. Portanto

$$\begin{aligned}
(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{11}) P_1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{12} P_2 &= \alpha_{11} E_1 + \alpha_{12} E_2, \\
- \frac{4\pi}{3} \alpha_{12} P_1 + (1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{22}) P_2 &= \alpha_{12} E_1 + \alpha_{22} E_2, \quad (4.11)
\end{aligned}$$

$$(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{33}) P_3 = \alpha_{33} E_3.$$

Derivando estas equações com respeito a E_1, E_2, E_3 obtemos

$$(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{11}) \chi_{11} - \frac{4\pi}{3} \alpha_{12} \chi_{12} = \alpha_{11},$$

$$- \frac{4\pi}{3} \alpha_{12} \chi_{11} + (1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{22}) \chi_{12} = \alpha_{12},$$

$$(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{11}) \chi_{12} - \frac{4\pi}{3} \alpha_{12} \chi_{22} = \alpha_{12},$$

$$- \frac{4\pi}{3} \alpha_{12} \chi_{12} + (1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{22}) \chi_{22} = \alpha_{22},$$

$$(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{33}) \chi_{33} = \alpha_{33}.$$

(4.12)

Das 4 primeiras equações acima somente 3 são independentes. Resolvendo estas equações e usando a equação (4.5a) encontramos que

$$\epsilon_{11} = \frac{(1 + \frac{8\pi}{3} \alpha_{11})(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{22}) + 2(\frac{4\pi}{3} \alpha_{12})^2}{\Delta},$$

$$\epsilon_{12} = \frac{4\pi \alpha_{12}}{\Delta},$$

$$\epsilon_{22} = \frac{(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{11})(1 + \frac{8\pi}{3} \alpha_{22}) + 2(\frac{4\pi}{3} \alpha_{12})^2}{\Delta},$$

$$\epsilon_{33} = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \alpha_{33}}{1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{33}},$$

onde

$$\Delta = (1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{11})(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{22}) - (\frac{4\pi}{3} \alpha_{12})^2. \quad (4.13)$$

No sistema ortorrômbico por simetria $\alpha_{12} = 0$. Portanto $\epsilon_{12} = 0$ e as expressões para ϵ_{11} , ϵ_{22} ficam idênticas a de ϵ_{33} . As eqs. (4.13) são uma generalização da lei de Clausius-Mossotti para meios anisotrópicos.

Vamos encerrar esta seção discutindo qualitativamente os efeitos da pressão sobre a polarizabilidade. Fisicamente a polarizabilidade induzida representa a "facilidade" com que se consegue separar o centro geométrico das cargas positivas e negativas aplicando-se um campo elétrico.

Na aproximação adiabática a função de onda dos elétrons é separada da função de onda dos núcleos no cristal. O movimento dos elétrons é determinado pela posição instantânea dos

núcleos, isto é, eles acompanham os núcleos "adiabaticamente". Quando dois núcleos se aproximam por exemplo, a nuvem eletrônica é distorcida continuamente. Já o movimento de um núcleo no cristal é afetado pela posição dos elétrons e dos outros núcleos, o que pode ser descrito por um potencial de interação entre os núcleos que inclui termos de até quarta ordem no deslocamento da posição de equilíbrio. A pressão atua no cristal deslocando os núcleos para uma nova posição de equilíbrio. A derivada segunda do potencial nesta nova posição de equilíbrio, que determina em primeira aproximação a polarizabilidade dos íons, é função dos termos anarmônicos do potencial de interação.

Quando um campo elétrico de alta frequência incide sobre o cristal, os núcleos não respondem a este campo aplicado porque tem uma inércia muito grande. Por outro lado os elétrons executam um movimento perturbado e a nuvem eletrônica original é distorcida. Se a frequência for baixa, os núcleos acompanharão o campo executando um movimento harmônico cuja amplitude dependerá da intensidade do campo elétrico aplicado e da constante elástica (derivada segunda do potencial) associada a este movimento. Obviamente os elétrons também terão o seu movimento perturbado nesta situação.

De acordo com o que foi dito no começo desta discussão, a polarizabilidade mede a distorção da nuvem eletrônica (polarizabilidade eletrônica) e a separação dos íons que está associada aos momentos de dipolo induzidos na estrutura cristalina (polarizabilidade iônica). Em altas frequências apenas a polarizabilidade eletrônica entra no cálculo da polarizabilidade total, a qual pode ser obtida medindo-se o índice de refração do material ($\epsilon_{\infty} = n^2$). Em baixas frequências ambas contribuem para a polarizabilidade total e o cálculo desta é feito medindo-se a CD de baixa frequência. O efeito normal da

pressão hidrostática em materiais isotrópicos ou com simetria cúbica deve ser simplesmente diminuir a polarizabilidade, que só ocorre um encurtamento uniforme das distâncias interatômicas e os íons ficam desta forma mais presos a suas posições de equilíbrio. Isto não é bem verdade em materiais anisotrópicos, principalmente quando se aplica pressão uniaxial. Entretanto, no Capítulo 5 veremos que a temperatura é o principal responsável pela variação da polarizabilidade no CLS, pois ela é quem produz as principais mudanças que ocorrem na estrutura interna do cristal próximo à transição de fase que acontece em 202K.

4.2. - Ferroelasticidade

A ferroelasticidade foi proposta originalmente por KËITSIRO AIZU em 1969 [38] em analogia com a ferroeletricidade. Naquela época havia evidência de cristais que apresentavam "comportamento ferroelástico" (VO_2 , NH_4H_2 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$), sendo que alguns eram acompanhados simultaneamente da ferroeletricidade ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , BaTiO_3). AIZU classificou posteriormente [39] todas as espécies possíveis de Ferroicos, palavra usada para designar de uma maneira geral ferroelásticos ferroelétricos e ferromagnéticos. Agora sabe-se bem que as transições ferroelásticas estão entre os mais frequentemente encontrados tipos de transição de fase estrutural [40]

Para o entendimento da ferroelasticidade assim como da ferroeletricidade ou do ferromagnetismo, é necessário a introdução de um conceito muito importante que denominaremos "estado de orientação" (orientation state) e que abreviaremos por EO. Esta expressão serve para designar o estado de um cristal

caracterizado por um "strain" (uma polarização e/ou uma magnetização) bem definido. Um cristal pode apresentar na ausência de "stress" mecânico (campo elétrico... e - campo magnético) dois ou mais EO diferentes, os quais são idênticos ou enantimorfos em estrutura cristalina mas diferentes no "strain" (na polarização e/ou magnetização) espontâneo. Em particular, um cristal é dito ferroelétrico (ferromagnético) se na ausência de campo elétrico (campo magnético) puderem existir pelo menos dois EO com polarização (magnetização) espontânea diferentes, e se for possível passar de um EO para outro através da aplicação de um campo elétrico (campo magnético) apropriado. Por analogia diz-se que um cristal é ferroelástico se para "stress" nulo existirem pelo menos dois EO com "strain" diferentes, e se for possível passar de um EO para outro através da aplicação de um "stress".

É possível dar uma justificativa do ponto de vista termodinâmico para ocorrência da ferroelasticidade. Suponha dois EO tais que a diferença entre os potenciais termodinâmicos $\psi_1 - \psi_2$ possa ser expresso na seguinte forma

$$\Delta\psi = - \int_0^\sigma \Delta\eta_i d\sigma_i, \quad (4.14)$$

onde $\Delta\eta_i$ é a diferença de "strain" entre os dois estados para um mesmo "stress". Assim o estado 1 (2) será mais estável se $\Delta\psi < 0$ ($\Delta\psi > 0$). Como η_i apresenta histerese (a relação entre o "stress" e o "strain" é do tipo "square hysteretic"), variando o "stress" de maneira apropriada podemos mudar o sinal de $\Delta\psi$, ocorrendo desta forma a mudança de estado. O valor do "stress" para o qual ocorre esta transformação é conhecido como "stress" coercitivo, e no caso do CLS é $\sigma_6 = \pm 3 \text{ bar}$ [9]. Como acontece com ferroelétricos e ferromagnéticos podem ocorrer domínios. Estes domínios são em geral os responsáveis pe-

la histerese térmica, pois os movimentos de parede de domínios dependem fortemente da história do material. Segundo PIETRASZKO et al [5] no CLS aparecem ~~domínios~~ domínios ferroelástico logo abaixo da transição na forma de tiras finas. Com o progressivo abaixamento da temperatura alguns domínios desaparecem e outros se tornam maiores até que se tenha virtualmente um único monodomínio. Estes domínios não são completamente reversíveis com a temperatura, isto é, apresentam histerese térmica.

Em geral um cristal ferrôico pode ser considerado como uma pequena modificação de um cristal não ferrôico. Este último é chamado de "protótipo" do cristal ferrôico. No CLS a fase ferroelástica tem grupo pontual C_{2h} (2/m) e seu protótipo é a fase paraelástica com grupo pontual D_{2h} (mmm). A nomenclatura para representar uma espécie ferroelástica e/ou ferroelétrica é a seguinte: primeiro escreve-se o grupo pontual do protótipo, em seguida coloca-se um F, finalmente o grupo pontual do ferroelástico e/ou ferroelétrico. Em alguns casos a correspondência entre os dois grupos não é única, e torna-se necessário a inclusão de símbolos adicionais para indicar a qual estamos nos referindo. Para estender a nomenclatura a espécies ferromagnéticas devemos inserir l' sempre que a inversão temporal for um elemento de grupo pontual em questão. O CLS e nesta nomenclatura um cristal do tipo $mmml'F2/m1'$ é a espécie número 62 na classificação de ALZU [39].

Dados dois EOs S e S', S' sempre pode ser obtido a partir de S realizando-se uma operação de simetria pertencente ao grupo pontual do cristal protótipo. Esta operação é denominada operação-F (F-operation) e será abreviada por OF. Em particular, se a OF pertencer ao grupo pontual da fase ferrôica, então S e S' são iguais pois uma propriedade do

cristal deve ser invariante com relação as operações de simetria do seu grupo pontual (princípio de Neumann). Para entender melhor porque S' pode ser obtido a partir de S por meio de uma OF pertencente ao grupo pontual do protótipo, suponhamos que antes da transição para fase ferrôica seja realizada uma OF no cristal. O cristal permanecerá idêntico ao que era antes, mas após a transição a propriedade ferrôica aparecerá transformada pela OF. Fisicamente, para passar de um EO para outro não é necessário sair da fase ferrôica para o protótipo e depois voltar para a fase ferrôica na nova orientação, isto pode ser conseguido simplesmente pela aplicação de um campo externo.

Pelo que acaba de ser dito, o conjunto de todas as OF de um EO arbitrário para um outro EO está contido no grupo pontual do protótipo, e qualquer operação deste grupo pontual é uma OF. Tendo em mente estes fatos e que cada EO é um subgrupo do grupo protótipo, é possível provar uma série de teoremas utilizando a teoria de grupo [39,41]. Nós vamos citar apenas um único que empregaremos diretamente no estudo do CLS, isto porque o CLS é um caso extremadamente simples e muitos teoremas tornam-se desnecessários. O teorema [Ref.39, teorema 3] diz respeito ao número de EO possíveis: o número de EO é igual à ordem do grupo protótipo dividida pela ordem do grupo ferrôico. Quando o número de EO que ocorre (e isto também pode ser determinado teoricamente) é menor do que o previsto pelo teorema acima dizemos que o ferrôico é parcial, caso contrário o ferrôico é total (full). É importante saber se o cristal pode ser totalmente ferroelástico, ferroelétrico e/ou ferromagnético ao mesmo tempo. No caso de um ferroelétrico e ferroelástico por exemplo, é possível saber a forma em que deve ser escrita a energia livre, isto é, os termos elétricos, mecânicos e do acoplamento eletromecânico que de-

vem entrar na expansão da energia livre. Fazendo a diferença da energia livre entre dois EO podemos encontrar os termos de ordem mais baixa na expansão que não são zero (order of state shift), e isto indica a forma pela qual é mais fácil passar de um EO para outro [41], ou seja, se através da aplicação de um campo elétrico, um "stress" mecânico, ou uma combinação de ambos. Em cristais totalmente ferroelétricos e totalmente ferroelásticos a ferroeletricidade e a ferroelasticidade se acoplam completamente. Isto quer dizer uma mudança no EO ferroelétrico causado por um campo elétrico automaticamente muda o EO ferroelástico e vice-versa (piezoeletricidade). Nestes casos a ferroeletricidade e a ferroelasticidade aparecem (desaparecem) simultaneamente, isto é, a temperatura de transição é igual para ambos. Quando a ferroeletricidade ou ferroelástica não é total este acoplamento diminui.

A seguir vamos ver como tudo isto se aplica ao CLS. A ordem do grupo protótipo (D_{2h}) é 8 e a ordem do grupo da fase ferroelástica (C_{2h}) é 4, logo há em princípio dois EO possíveis. Resta saber se estes EO são diferentes em "strain". Usando o método de inspeção direta [31] é fácil mostrar que o "strain" espontâneo compatível com a simetria do grupo C_{2h} é dado por

$$\eta_s = \begin{pmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (4.15a)$$

η_s é invariante com relação as operações de simetria (OF) do grupo C_{2h} (E , C_{2z} , σ_{xy} , i). Aplicando qualquer uma das outras operações do grupo D_{2h} (C_{2x} , σ_{xz} , σ_{yz}) verifica-se que é transformado em

$$\eta'_s = \begin{pmatrix} a & -d & 0 \\ -d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (4.15b)$$

a,b,c são irrelevantes na ocorrência da ferroelasticidade pois não podem ser alterados por qualquer OF. Estes parâmetros podem representar o "strain espontâneo" advindo da expansão térmica por exemplo. Por outro lado, $d = \eta_6$ pode mudar ou permanecer inalterado conforme seja a OF em questão. Na prática podemos fazer isto por meio de um "stress" mecânico que contenha a componente σ_6 . Já que há dois EO diferentes (igual em número à quantidade de estados previstos) concluímos que o CLS é um ferroelástico total. Além disso, o CLS é centrosimétrico e seu grupo pontual inclui a reversibilidade temporal como elemento de simetria, portanto não pode ser ferroelétrico nem ferromagnético. Resaltamos no entanto que todas estas afirmações são previsões teóricas baseadas unicamente no conhecimento do grupo pontual das duas fases. A comprovação experimental de que o CLS é realmente um ferroelástico foi feita por PAKULSKI et al [17] que mostrou o ciclo de histerese de "strain" versus o "stress" (fig. (3-6)).

4.3. - Energia Livre de Landau

A Energia Livre de Landau (ELL) é uma expansão polinomial cujos termos são invariantes sob as operações de simetria do grupo espacial da fase com simetria mais alta (fase paraelástica). Em transições puramente ferroelásticas, quando o "strain" espontâneo pertence à mesma representação irreduzível que o parâmetro de ordem (PO), a transição é denominada "própria". O "strain" é na verdade o PO. A estrela da representação irreduzível

vel é necessariamente $\vec{k} = \vec{0}$ [42], isto é, a transição acontece no centro da zona de Brillouin (ponto Γ) sem mudança na simetria translacional.

Há também transições puramente ferroelásticas denominadas de "pseudopropias". Nestas o PO e o "strain" espontâneo não coincidem, mas estão acoplados bilinearmente na expressão para ELL. Ambos pertencem a mesma representação irreduzível. O PO pode corresponder [43] ao deslocamento atômico associado com um modo óptico soft do centro da zona (os modos acústico e óptico "soft" são ativos no Raman e/ou no infravermelho), ou a algum outro grau de liberdade de natureza física diferente (como um efeito eletrônico). Por último temos as transições "impróprias" que não acontecem no ponto Γ da zona de Brillouin (a célula pode dobrar de volume por exemplo) e o PO e o "strain" não pertencem a mesma representação. Este decididamente não é o caso do CLS, pois na transição o número de moléculas por célula unitária se conserva sem alterar a simetria translacional. Como o CLS não tem nenhum modo "soft" ativo no Raman [21], isto nos leva a concluir que a transição deve ser provavelmente "propria", mas a possibilidade de uma transição "pseudopropria" não está excluída.

Normalmente quando a transição é própria faz-se desde o começo o PO igual ao "strain" espontâneo na expressão para ELL, porque como estes dois termos estão acoplados linearmente, a minimização da ELL leva à condição de que o PO é proporcional ao "strain" espontâneo. No entanto uma análise mais rigorosa mostra que a constante de proporcionalidade depende da temperatura. Após substituir o PO em função do "strain" na expressão para ELL, encontramos que a variação do termo quadrático no "strain" não é bem proporcional a $T - T_c$. Se o acoplamento for muito forte, então a diferença entre o PO e o "strain" é bem pequeno e não depende da temperatura. Desta

forma temos uma transição própria onde o PO é igual ao "Strain". OZEKI e SAWADA [8] mostraram que adotando um procedimento "pseudoproprio" obtém-se uma expressão correta para a constante elástica C_{66} do CLS num amplo intervalo de temperatura. IVANOV e PIETRASZKO [16] também utilizaram este procedimento para estudar o comportamento dos coeficientes piezoóptico e elastoóptico do CLS. Próximo à transição a teoria da ELL não dá bons resultados. Como veremos no Capítulo 5, o mesmo acontece quando aplicamos a teoria para estudar a CD.

A energia de um dielétrico elástico pode ser fundamentalmente expressa em função do deslocamento elétrico e do "strain" (parte simétrica) [Ref. 44, Caps. 2 e 4]. A componente η_6 do tensor de "strain" se transforma da mesma forma que o produto xy, o qual pertence à representação B_{1g} do grupo pontual D_{2h} . De maneira análoga pode-se mostrar que os seguintes termos pertencem às representações irredutíveis do grupo D_{2h} [45]

$$A_g : \eta_1, \eta_2, \eta_3$$

$$B_{1g} : \xi, \eta_6, D_1 D_2$$

$$B_{2g} : \eta_5, D_1 D_3$$

$$B_{3g} : \eta_4, D_2 D_3$$

$$B_{1u} : D_3$$

$$B_{2u} : D_2$$

$$B_{3u} : D_1$$

(4.16)

onde ξ é o PO. Já que as representações são todas unidimensionais, o produto de dois termos na mesma representação deve pertencer à representação totalmente simétrica. Outros termos invariantes como os formados pelo produto de termos entre as representações B_{3g} , B_{1u} e B_{2u} já estão incluídos no produto $B_{3g} \times B_{3g}$

Portanto, a expansão polinomial invariante contém nenhuma duas, quatro, seis,....., vezes termos da mesma representação num produto. Isto significa que a ELL é formada a partir de uma combinação linear de termos do tipo

$$\begin{aligned}
 & \eta_1, \eta_2, \eta_3, \\
 & \xi^2, \eta_6^2, D_1^2 D_2^2, \xi \eta_6, \xi D_1 D_2, \eta_6 D_1 D_2, \\
 & \eta_5^2, D_1^2 D_3^2, \eta_5 D_1 D_3, \\
 & \eta_4^2, D_2^2 D_3^2, \eta_4 D_2 D_3, \\
 & D_3^2, \\
 & D_2^2, \\
 & D_1^2,
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

ou produto dos mesmos. Nós vamos assumir que a ELL pode ser escrita na seguinte forma

$$\begin{aligned}
 F = F_o(T) + \frac{1}{2} \alpha (T - T_o) \xi^2 + \frac{1}{4} \beta \xi^4 + \gamma \xi \eta_6 + \frac{1}{2} c_{66} \eta_6^2 + \frac{1}{4\pi} (\delta \xi + \omega \eta_6) D_1 D_2 \\
 + \frac{1}{8\pi} (\theta_i + p_{ij} \eta_j + q_i \xi^2) D_i^2 + \frac{1}{2} A_i \eta_i \xi^2 \\
 + \frac{1}{2} c_{11} \eta_1^2 + \frac{1}{2} c_{22} \eta_2^2 + \frac{1}{2} c_{33} \eta_3^2 + \frac{1}{2} c_{44} \eta_4^2 + \frac{1}{2} c_{55} \eta_5^2 + c_{12} \eta_1 \eta_2 + \\
 + c_{13} \eta_1 \eta_3 + c_{23} \eta_2 \eta_3,
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

onde $i, j = 1, 2, 3$ e em geral os coeficientes não dependem da tempe

ratura. Termos de ordem mais alta são desprezíveis e não devem alterar as conclusões a que chegaremos. A razão de não incluir um termo do tipo $B_1\eta_1+B_2\eta_2+B_3\eta_3$ na eq. (4.18) é que isto equivaleria a escolher uma nova "posição de equilíbrio" para η_1, η_2, η_3 fisicamente idêntica a anterior. Se B_1 , dependessem da temperatura, então estes coeficientes estariam associados à expansão térmica, o que não é do nosso interesse. As unidades dos termos que aparecem na eq. (4.18) são

$$[\xi] = [\eta_k] = \text{adimensional}, \quad [D_i] = \text{statvolt.cm}^{-1},$$

$$[\alpha] = \text{erg.k}^{-1}.\text{cm}^{-3}, \quad [\beta] = [\gamma] = [c_{k\ell}] = [A_i] = \text{erg.cm}^{-3} = \text{d.cm}^{-2},$$

$$[\delta] = [\omega] = [\theta_i] = [p_{ij}] = [q_i] = \text{adimensional}.$$

(4.18a)

O PO na eq. (4.18) é determinado de tal forma que a ELL seja um mínimo. A partir da energia livre pode-se calcular o campo elétrico e o "stress" mecânico [Ref. 44, caps. 2 e 4], e desta forma obter uma relação entre $\vec{E}, \vec{\sigma}$ e $\vec{D}, \vec{\eta}$. Tudo isto se resume nas seguintes equações

$$0 = \frac{\partial F}{\partial \xi} = \alpha(T-T_0)\xi + \beta\xi^3 + \gamma\eta_6 + \frac{\delta}{4\pi} D_1 D_2 + \frac{q_i}{4\pi} \xi D_i^2 + A_i \eta_i \xi,$$

(4.19a)

$$E_1 = 4\pi \frac{\partial F}{\partial D_1} = (\theta_1 + P_{ij} \eta_j + q_1 \xi^2) D_1 + (\delta \xi + \omega \eta_6) D_2, \quad (4.19b_1)$$

$$E_2 = 4\pi \frac{\partial F}{\partial D_2} = (\delta \xi + \omega \eta_6) D_1 + (\theta_2 + P_{2j} \eta_j + q_2 \xi^2) D_2, \quad (4.19b_2)$$

$$E_3 = 4\pi \frac{\partial F}{\partial D_3} = (\theta_3 + P_{3j} \eta_j + q_3 \xi^2) D_3, \quad (4.19b_3)$$

$$\sigma_i = \frac{\partial F}{\partial \eta_i} = c_{ij} \eta_j + \frac{P_{2j}}{8\pi} D_j^2 + \frac{A_i}{2} \xi^2, \quad (4.19c_1)$$

$$\sigma_4 = \frac{\partial F}{\partial \eta_4} = c_{44} \eta_4, \quad \sigma_5 = \frac{\partial F}{\partial \eta_5} = c_{55} \eta_5, \quad (4.19c_2)$$

$$\sigma_6 = \frac{\partial F}{\partial \eta_6} = c_{66} \eta_6 + \gamma \xi + \frac{\omega}{4\pi} D_1 D_2. \quad (4.19c_3)$$

Vamos resolver estas equações para $E_1 = E_2 = E_3 = 0$ e $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$ com a finalidade de obter as constantes dielétricas do CLS submetido a condições de pressão uniaxial ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) e analisar o comportamento das constantes elásticas próximo à transição. Das eqs. (4.19b_{1,2,3}) e (4.19c₂) obtemos que

$$D_1 = D_2 = D_3 = 0, \quad (4.20a)$$

$$\eta_4 = \eta_5 = 0, \quad (4.20b)$$

Substituindo estes resultados nas eqs. (4.19a, c_{1,3}) encontramos as seguintes relações

$$\alpha(T-T_o)\xi + \beta\xi^3 + \gamma\eta_6 + A_i\eta_i\xi = 0, \quad (4.21a)$$

$$C_{ij}\eta_j = \sigma_i - \frac{A_i}{2}\xi^2, \quad (4.21b)$$

$$C_{66}\eta_6 = -\gamma\xi. \quad (4.21c)$$

Resolvendo as eqs. (4.21b,c) e substituindo os resultados na eq. (4.21a) obtemos

$$\eta_i = S_{ij}\sigma_j - \frac{a_i}{2}\xi^2, \quad (4.22a)$$

$$\eta_6 = -\frac{\gamma}{C_{66}}\xi, \quad (4.22b)$$

$$[\alpha(T-T_c) + a_i\sigma_i]\xi + D\xi^3 = 0, \quad (4.22c)$$

onde

$$a_i = S_{ij}A_j, \quad (4.22d)$$

$$D = \beta - \frac{1}{2}S_{ij}A_iA_j, \quad (4.22e)$$

$$T_c = T_o + \frac{\gamma^2}{\alpha C_{66}}, \quad (4.22f)$$

Na eq. (4.22e) $\frac{1}{2}S_{ij}A_iA_j > 0$ pois a matriz (S_{ij}) é positiva definida. Na eq. (4.22f) T_c é a temperatura de transição do

cristal livre e T_0 e a temperatura de transição no cristal grampeado (clamped), isto é, a temperatura em que o PO torna-se instável quando não está acoplado com o "strain" η_6 . A solução da eq. (4.22c) que leva a um mínimo e

$$\xi = 0, \quad \text{se } T > T_c - \frac{a_i \sigma_i}{\alpha}, \quad (4.23a)$$

$$\xi^2 = \frac{\alpha(T_c - T) - a_i \sigma_i}{D}, \quad \text{se } T < T_c - \frac{a_i \sigma_i}{\alpha}. \quad (4.23b)$$

Vemos portanto que a pressão uniaxial desloca linearmente a temperatura de transição $\frac{dT'_c}{dP_i} = - \frac{dT'_c}{d\sigma_i} = \frac{a_i}{\alpha}$. Na seção 5.4 mostraremos que a derivada com respeito à pressão hidrostática é igual à soma dos derivados com respeito à pressão uniaxial nas 3 direções cristalográficas principais. Assim sendo, $\frac{dT_c}{dP} = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{\alpha}$. Substituindo as eqs. (4.23 a,b) nas eqs. (4.22a,b) encontramos que

$$\eta_i = S_{ij} \sigma_j, \quad (4.24a)$$

$$\eta_6 = 0, \quad (4.24b)$$

para $T > T_c - a_j \sigma_j / \alpha$, e

$$\eta_i = S_{ij} \sigma_j - a_i \left[\frac{\alpha(T_c - T) - a_j \sigma_j}{2D} \right], \quad (4.24c)$$

$$\eta_6 = \frac{\gamma}{C_{66}} \sqrt{\frac{\alpha(T_c - T) - a_j \sigma_j}{D}}, \quad (4.24d)$$

para $T < T_c - a_j \sigma_j / \alpha$. Em particular, quando $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 0$ a última equação pode ser reescrita na seguinte forma

$$\eta_6^2 = - \frac{\gamma^2 \alpha}{C_{66}^2 D} (T - T_c) \quad . \quad (4.24e)$$

O "strain" espontâneo na fase ferroelástica é igual a $\Delta\gamma$ (seção 3.3). Já que $(\Delta\gamma)^2 = -A_0(T - T_c)$, isto permite identificar A_0 com o coeficiente na eq. (4.24e). O aparecimento de $\pm$ na eq. (4.24d) se deve ao fato de que existem dois EO com "strain" espontâneo possíveis e de sinal oposto como foi visto no final da seção 4.2.

A seguir vamos obter as componentes do tensor de compressibilidade elástica. Das eqs. (4.24a,b) e (4.24c,d) segue-se que

$$s'_{ij} = \frac{\partial \eta_i}{\partial \sigma_j} = s_{ij} \quad , \quad (4.25a)$$

$$s'_{6j} = \frac{\partial \eta_6}{\partial \sigma_j} = 0 \quad , \quad (4.25b)$$

para $T > T_c - a_j \sigma_j / \alpha$, e

$$s'_{ij} = s_{ij} + \frac{a_i a_j}{2D} \quad , \quad (4.25c)$$

$$s'_{6j} = \pm \frac{\gamma}{C_{66}} \frac{a_j}{\sqrt{D [\alpha (T_c - T) - a_i \sigma_i]}} \quad , \quad (4.25d)$$

para $T < T_c - a_i \sigma_i / \alpha$. Chegamos assim a um importante resultado: segundo esta teoria S'_{ij} não são contínuos na transição. Os valores de S'_{11} , S'_{22} , S'_{33} crescem ao passar da fase paraelástica para fase ferroelástica. Além disso, o módulo de "Bulk" na fase ferroelástica

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{B_f} &= S'_{11} + S'_{22} + S'_{33} + 2(S'_{12} + S'_{13} + S'_{23}) \\
 &= S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \left(\frac{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + 2a_1 a_2 + 2a_1 a_3 + 2a_2 a_3}{2D} \right) \\
 &= \frac{1}{B_p} + \left(\frac{a_1 + a_2 + a_3}{2D} \right)^2 \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

é menor que o módulo de "Bulk" na fase paraelástica. Tudo isto está de acordo com os gráficos nas figuras (3-3a,c), e em especial concluímos que $a_1 a_2 < 0$, $a_1 a_3 < 0$, $a_2 a_3 > 0$. Este mesmo tipo de descontinuidade pode ser obtido relacionando a variação do calor específico com a compressibilidade ao longo da curva de transição de fase de segunda ordem [Ref. 32, § 143] como foi feito na seção 3.2. A descontinuidade no módulo de compressibilidade é de acordo com a eq. (4.26)

$$\Delta K_v = \frac{1}{B_p} - \frac{1}{B_f} = - \frac{(a_1 + a_2 + a_3)^2}{2D} = - \frac{\alpha^2}{2D} \left(\frac{dT_c}{dP} \right)^2 \quad (4.27a)$$

Comparando esta equação com a eq. (3.13) do Capítulo 3 obtemos

$$\frac{\alpha^2}{2D} = - \frac{\Delta C_p}{T_c} \quad (4.27b)$$

Falta calcular ainda uma constante elástica que é de grande interesse, a S_{66} . Das eqs. (4.19c), (4.20a), (4.21a) e (4.22a)

$$\eta_6 = \frac{\sigma_6}{C_{66}} - \frac{\gamma}{C_{66}} \xi, \quad (4.28a)$$

$$\left[\alpha(T-T_c) + a_i \sigma_i \right] \xi + \frac{\gamma}{C_{66}} \sigma_6 + D \xi^3 = 0. \quad (4.28b)$$

Portanto

$$S'_{66} = \frac{\partial \eta_6}{\partial \sigma_6} = \frac{1}{C_{66}} - \frac{\gamma}{C_{66}} \frac{\partial \xi}{\partial \sigma_6} = \frac{1}{C_{66}} + \frac{\frac{\gamma^2}{C_{66}^2}}{\alpha(T-T_c) + a_i \sigma_i + 3D\xi^2} \quad (4.29)$$

Assim, para $T > T_c - a_i \sigma_i / \alpha$

$$S'_{66} = \frac{1}{C_{66}} \left[\frac{T - T_o + a_i \sigma_i / \alpha}{T - T_c + a_i \sigma_i / \alpha} \right], \quad (4.29a)$$

e para $T < T_c - a_i \sigma_i / \alpha$

$$S'_{66} = \frac{1}{C_{66}} \left[\frac{\frac{1}{2}(3T_c - T_o) - T - a_i \sigma_i / \alpha}{T_c - T - a_i \sigma_i / \alpha} \right]. \quad (4.29b)$$

Pela eq. (4.22f) $T_c > T_o$. Logo S'_{66} diverge para mais infinito ($\sim |T - T_c|^{-1}$) tanto por cima como por baixo da temperatura de transição (fig. (4-1)). Mais uma vez verificamos que de acordo com a teoria da ELL o único efeito da pressão é deslocar a temperatura.

As CD podem ser obtidas das eqs. (4.19b₁, b₂, b₃) e (4.22a, b)

$$\theta'_i = \frac{\partial E_i}{\partial D_i} = \theta_i + P_{ij} \eta_j + q_i \xi^2 = \theta_i + b_{ij} \sigma_j + \Gamma_i \xi^2, \quad \forall_i \quad (4.30a)$$

$$\theta'_6 = \frac{\partial E_1}{\partial D_2} = \delta \xi + \omega \eta_6 = \left(\delta - \frac{\omega \delta}{C_{66}} \right) \xi, \quad (4.30b)$$

com

$$b_{ij} = P_{ik} S_{kj}, \quad (4.30c)$$

$$\Gamma_i = q_i - \frac{P_{ij} a_j}{2}. \quad (4.30d)$$

A permissividade dielétrica (ϵ_i) é dado pela matriz inversa $(\theta_i)^{-1}$. Na fase ortorrômbica

$$\epsilon_i = \frac{1}{\theta_i}, \quad (4.31a)$$

$$\epsilon_6 = 0. \quad (4.31b)$$

Na fase monoclínica, como mostraremos logo a seguir $\theta'_6 \ll \theta'_1, \theta'_2$. Assim sendo

$$\varepsilon_i \approx \frac{1}{\theta'_i}, \quad (4.31c)$$

$$\varepsilon_6 \approx - \frac{\theta'_6}{\theta'_1 \theta'_2}. \quad (4.31d)$$

Do gráfico nas figuras (3-5,6) $\frac{\varepsilon_6}{\varepsilon_1} \approx - \frac{\theta'_6}{\theta'_2}$ e $\frac{\varepsilon_6}{\varepsilon_2} = - \frac{\theta'_6}{\theta'_1}$ são da ordem de $\frac{1}{100}$, o que justifica nossa afirmação. O erro nas equações (4.31c,d) é da ordem de 10^{-4} .

As derivadas com relação à temperatura são iguais a

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} = - \frac{1}{\theta'^2_i} \frac{d\theta_i}{dT}, \quad \forall_i \quad (4.32a)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_6}{\partial T} = 0, \quad (4.32b)$$

para $T > T_c - a_i \sigma_i / \alpha$, e

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} = - \frac{1}{\theta'^2_i} \left[\frac{d\theta_i}{dT} - \frac{\alpha \Gamma_i}{D} \right], \quad \forall_i \quad (4.32c)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_6}{\partial T} &= - \frac{-\theta'_6}{\theta'_1 \theta'_2} \left[\frac{1}{\theta'_6} \frac{d\theta'_6}{dT} - \frac{1}{\theta'_1} \frac{d\theta'_1}{dT} - \frac{1}{\theta'_2} \frac{d\theta'_2}{dT} \right] \\ &= + \frac{\alpha}{2} \frac{(\delta - \frac{\omega \gamma}{C_{66}}) \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\sqrt{D [\alpha (T_c - T) - a_i \sigma_i]}} + \frac{\varepsilon_6}{\varepsilon_1} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} + \frac{\varepsilon_6}{\varepsilon_2} \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial T} \end{aligned} \quad (4.32d)$$

para $T < T_c - a_i \sigma_i / \alpha$. Assim, no limite em que nos aproximamos da transição na fase ferroelástica $\epsilon_6 \rightarrow 0$ e $\frac{\partial \epsilon_6}{\partial T}$ diverge. Isto está de acordo com as medidas de PAKULSKI et al [17]. A descontinuidade na derivada da CD na temperatura de transição é igual a

$$\Delta \left(-\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right) = - \frac{\Gamma_i \epsilon_i^2}{D} \quad , \quad \forall_i \quad (4.33)$$

De acordo com esta equação, quando variamos a pressão e consequentemente a CD, a descontinuidade na derivada da CD na transição deve ser proporcional ao quadrado da CD neste ponto.

A derivada com relação à pressão uniaxial $\sigma_j = -P_j$ é dada por

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P_j} = \frac{1}{\theta_i'^2} \frac{\partial \theta_i'}{\partial \sigma_j} = b_{ij} \epsilon_i^2 \quad , \quad \forall_i \quad (4.34a)$$

$$\frac{\partial \epsilon_6}{\partial P_j} = 0 \quad , \quad (4.34b)$$

para $T > T_c - a_i \sigma_i / \alpha$, e

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P_j} = \left(b_{ij} - \frac{\Gamma_i a_j}{D} \right) \epsilon_i^2 \quad , \quad \forall_i \quad (4.34c)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_6}{\partial P_j} &= \frac{\theta_6'}{\theta_1' \theta_2'} \left[\frac{1}{\theta_6'} \frac{\partial \theta_6'}{\partial \sigma_j} - \frac{1}{\theta_1'} \frac{\partial \theta_1'}{\partial \sigma_j} - \frac{1}{\theta_2'} \frac{\partial \theta_2'}{\partial \sigma_j} \right] \\ &= + \frac{a_j}{2} \frac{\left(\delta - \frac{\omega \gamma}{C_{66}} \right) \epsilon_1 \epsilon_2}{\sqrt{D \left[\alpha (T_c - T) - a_i \sigma_i \right]}} + \frac{\epsilon_6}{\epsilon_1} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_j} + \frac{\epsilon_6}{\epsilon_2} \frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_j} , \end{aligned} \quad (4.34d)$$

para $T < T_c - a_i \sigma_i / \alpha$. As eqs. (4.33,34) vão ser utilizadas no capítulo 5 para encontrar valores numéricos para os coeficientes que entram na ELL (eq. (4.18)).

Finalmente vamos calcular o calor específico do cristal "livre" ($E_i = 0$, $\sigma_j = 0$) usando a ELL dada pela eq. (4.18). Derivando a equação com respeito a T encontramos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{E, \sigma} &= \left(-\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{D, \eta, T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{E, \sigma} + \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_j} \right)_{D, \eta', \xi, T} \left(\frac{\partial \eta_j}{\partial T} \right)_{E, \sigma} + \\ &+ \left(-\frac{\partial F}{\partial D_i} \right)_{D', \eta, \xi, T} \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{E, \sigma} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{D, \eta, \xi} = \\ &= \frac{dF_o}{dT} + \frac{\alpha}{2} \xi^2, \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\text{pois } \left(-\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{D, \eta, T} = 0, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_j} \right)_{D, \eta', \xi, T} = \sigma_j = 0,$$

$$\left(-\frac{\partial F}{\partial D_i} \right)_{D', \eta, \xi, T} = E_i = 0.$$

ξ^2 pode ser obtido das eqs. (4.23a,b) fazendo-se $\sigma_i = 0$. Por tanto

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{E, \sigma} = - \frac{dF_o}{dT} = S_o, \quad (4.36a)$$

$$C_{E, \sigma} = T \left(-\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E, \sigma} = -T \frac{d^2 F_o}{dT^2} = C_o, \quad (4.36b)$$

para $T > T_c$, e

$$S = S_o - \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\alpha_c(T_c - T)}{D}, \quad (4.36c)$$

$$C_{E,\sigma} = C_o + \frac{\alpha^2 T}{2D}, \quad (4.36d)$$

para $T < T_c$. Comparando as eqs. (4.36b,d) vemos que na transição o calor específico sofre uma descontinuidade. O modelo de energia livre que nós utilizamos leva em conta somente a mudança de simetria do grupo pontual, não as particularidades do cristal na transição. A principal delas é a rotação do tetraedro de SO_4 em torno ao eixo-c. Comportamentos deste tipo sempre dão origem a anomalias no calor específico, e por isso devem ocorrer outras anomalias que não são descritas pela ELL. Como será visto no capítulo seguinte, as librações dos SO_4 provocam um comportamento anômalo na CD, o qual também não pode ser explicado pela ELL. Foi por esta razão que consideramos os coeficientes θ_i como sendo funções de T ao contrário do que se faz normalmente, quando os θ_i são constantes.

Na eq. (4.18) para energia livre temos 33 constantes. Destas $T_o, C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$ podem ser encontradas diretamente em referências [8,11]. Temos de nos lembrar no entanto que os valores de C_{ij} são os "puros" (sem acoplamento), isto é, os valores de C_{ij} quando se está na fase paraelástica longe da transição. Vamos agora obter outras constantes. Da eq. (4.22f) segue-se que

$$\frac{\gamma^2}{\alpha} = (T_c - T_o) C_{66} = 3.696 \times 10^{12} \text{ erg.K.cm}^{-3}. \quad (4.37)$$

Da comparação feita anteriormente com a eq. (4.24e) tiramos a seguinte relação

$$A_o = \frac{\gamma^2 \alpha}{C_{66}^2 D} = \frac{\alpha^2 (T_c - T_o)}{C_{66} D}, \quad (4.38a)$$

ou

$$\frac{\alpha^2}{D} = \frac{C_{66} A_o}{T_c - T_o} = 364.1 \text{ erg.K}^{-2} \cdot \text{cm}^{-3}. \quad (4.38b)$$

A componente η_6 do "strain" pode ser relacionada com a permissividade dielétrica ϵ_6 na fase ferroelástica a partir das eqs. (4.22b), (4.30b) e (4.31c,d)

$$\epsilon_6 = \frac{-\theta'_6}{\theta'_1 \theta'_2} = -\epsilon_1 \epsilon_2 \left(\delta - \frac{\omega \gamma}{C_{66}} \right) \xi = \epsilon_1 \epsilon_2 \left(C_{66} \frac{\delta}{\gamma} - \omega \right) \eta_6, \quad (4.39a)$$

ou seja, ϵ_6 é proporcional ao "strain" espontâneo η_6 . Este é o fenômeno de ferrobieletricidade citado na seção 3.4, e da fig. (3-6) encontramos que em 197K ($\sigma_6 = 0$)

$$\epsilon_1 \epsilon_2 \left(C_{66} \frac{\delta}{\gamma} - \omega \right) = \frac{\epsilon_6}{\eta_6} = \frac{2,8 \times 10^{-2}}{0,55 \times 10^{-3}} = 51. \quad (4.39b)$$

Todos estes dados estão compilados na Tabela 4-1 juntamente com os valores de T_c e S_{ij} . No Capítulo 5 utilizaremos nossos resultados experimentais para encontrar outras relações numéricas entre as constantes que entram na ELL (Tabela 5-2).

Por último vamos comparar a descontinuidade no calor específico calculado através da ELL com o valor experimental. O CLS contém 4 moléculas por célula unitária, e cada célula

TABELA 4-1. - Constantes que entram na ELL.

$$T_o = 186K, \quad T_c = 202K$$

$$\frac{a_1 + a_2 + a_3}{\alpha} = \frac{dT_c}{dP} = -1.25 \times 10^{-9} K.cm^2/d$$

$$\frac{\gamma^2}{\alpha} = 3.696 \times 10^{12} erg.K.cm^{-3}$$

$$\frac{\alpha^2}{\beta-D} = 364.1 erg.K^{-2}.cm^{-3}$$

$$\epsilon_1 \epsilon_2 (C_{66} \frac{\delta}{\gamma} - \omega) = 51 \quad (em \ 197K)$$

Constantes Elásticas de Stifness na temperatura ambiente (unidade = $10^9 d/cm^2$):

$$C_{11} = 578, C_{22} = 640, C_{33} = 349, C_{44} = 115, C_{55} = 162, C_{66} = 231, C_{12} = 231, C_{12} = 231, C_{13} = 136, C_{23} = 282$$

Constantes elásticas de compliança na temperatura ambiente (unidade = $10^{-12} cm^2/d$):

$$S_{11} = 2.40, S_{22} = 3.06, S_{33} = 4.45, S_{44} = 8.70, S_{55} = 6.17, S_{66} = 4.33, S_{12} = 1.23, S_{13} = 0.058, S_{23} = -1.9$$

unitária ocupa um volume igual a $450.92\text{\AA}^3$. Logo

$$\rho = \frac{4}{N_A V} = 0.01473 \text{ mol.cm}^{-3} \quad (4.40a)$$

Com isto podemos calcular qual a descontinuidade no calor específico molar na transição segundo a teoria da ELL (eqs.(4.36 b,d), (4.38b) e (4.40a))

$$\Delta C_{E,\sigma} = - \frac{\alpha^2 T_c}{2D} = -3.68 \times 10^4 \text{ erg.K}^{-1}.\text{cm}^{-3} = 0.250 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (4.40b)$$

De acordo com os dados experimentais de ABELLO et al [20] a descontinuidade no calor específico é

$$(16.21-12.26) \times 8.3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 32.842 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (4.40c)$$

um valor que é 131 vezes maior que o obtido pela teoria da ELL. Como mencionado anteriormente, isto está relacionado ao fato de que as rotações de SO_4 não estão representadas na ELL. A descontinuidade no calor específico aqui calculada depende fundamentalmente de A_0 , que por sua vez está associado à distorção da célula como um todo (efeito de volume). No próximo capítulo mostraremos que as anomalias na transição são devidas ao efeito de temperatura.

4.4. - Transição de Fase Estrutural

Quando um cristal é submetido a deformações homogê -

neas, a densidade de energia potencial pode ser expressa em termos das componentes de deformação (strain) e das constantes elásticas,

$$U = \frac{1}{2} C_{ij} \eta_i \eta_j \quad (4.41)$$

A rede cristalina é dita estável quando a densidade de energia é uma forma quadrática positiva (Ref. 37, §12). Podemos dizer então que o cristal é estável frente a deformações homogêneas quando a matriz das constantes elásticas tem autovalores positivos. Se um ou mais autovalores decresce a zero, o cristal pode ser distorcido de forma contínua a uma nova estrutura com simetria determinada pelo autovetor do autovalor referido.

Próximo a uma transição de fase associada com uma deformação homogênea o cristal sofre flutuações nas ondas acústicas de baixa velocidade. 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 em que a distorção correspondente é exatamente a da representação irredutível da constante elástica que tende a zero. O modo acústico típico envolvido numa transição de fase está tabelado na Ref. 46 para as diversas classes cristalinas juntamente com as condições de estabilidade e as componentes do tensor de deformação correspondentes a cada representação.

Uma transição de fase estrutural também pode envolver fonons óticos acoplados com um modo da rede, resultando

num modo superamortecido. O CLS não tem nenhum modo "soft" ativo no Raman [21], mas mostraremos no capítulo seguinte que deve existir um modo polar anômalo ativo no infravermelho.

O KDP é um cristal que tem sido extensivamente estudado. Em particular, foram realizados trabalhos de Espectroscopia Raman [27] e constante dielétrica [28] no KDP submetido a pressão uniaxial. No primeiro descobriram-se duas novas transições de fase induzidas por pressão uniaxial para temperaturas abaixo e acima de $T_c = 122K$. Em 122K a constante elástica C_{66} vai a zero (como acontece no CLS) e o cristal passa de uma estrutura tetragonal (D_{2d}^{12}) para uma estrutura ortorrômbica (C_{2v}^{19}) que é ferroelétrica e ferroelástica. De acordo com a teoria de grupo e a teoria do potencial de deformação [27], na nova fase o KDP mantém a estrutura ortorrômbica e o grupo fator C_{2v}^S , mas a classe é diferente da original ($s \neq 19$). Estas afirmações estão baseadas nas mudanças qualitativas que sofrem os espectros Raman em função da temperatura e pressão uniaxial. Além disso conseguiu-se montar um diagrama de fase e mostrar que a transição da fase ferroelétrica para nova fase ferroelétrica não é reversível.

No segundo trabalho [28] confirmaram-se as conclusões do primeiro. A irreversibilidade da transição de fase referida anteriormente foi verificada através da realização de ciclos que envolvem a variação de temperatura e pressão, sobre os quais voltaremos a falar na seção 5.2. Estes ciclos também permitiram afirmar que todas as outras transformações são reversíveis. Na transição da fase ferroelétrica para nova fase, apesar de não haver nenhuma mudança quantitativa anormal na CD, em cima da transição observou-se que a CD é instável. Isto indica que a nova fase também é ferroelétrica e tem uma estrutura semelhante a anterior. No KDP observou-se uma característica peculiar nas medidas de CD em função da temperatura e pres-

são uniaxial. O valor de ϵ_3 em função da temperatura (variável) em várias pressões (fixas) diminui com o aumento da pressão, enquanto que mantendo a temperatura fixa e aumentando a pressão ϵ_3 aumenta. Mostraremos no capítulo seguinte que este comportamento dual não ocorre no CLS. No KDP encontrou-se que as contribuições anarmônicas explícitas são dominantes no intervalo de temperatura que vai de 122 a 130K. A forma de se calcular estas contribuições é dada no capítulo seguinte, onde ficará claro que o termo dominante no eixo-b também é o explícito. Este está associado as anarmonicidades devido ao número de ocupação de fonons que reflete as mudanças na polarizabilidade infravermelho ou da rede.

4.5. Efeitos da Pressão Uniaxial na Simetria

Nesta seção discutiremos os efeitos da pressão uniaxial na simetria das estruturas cristalinas do CLS. A simetria do cristal deformado é determinada pelos elementos comuns à simetria do cristal não deformado e ao elipsoide de deformação.

A fase ortorrômbica do CLS pertence ao grupo pontual D_{2h} que tem como elementos de simetria $E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}, i, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$. Aplicando uma força paralela aos eixos $[100]$, $[010]$ ou $[001]$ os elementos do elipsoide de deformação são os mesmos do grupo D_{2h} . No entanto, para uma força paralela a $[110]$ os elementos do elipsoide de deformação comuns a simetria do cristal não deformado são apenas $E, C_{2z}, i, \sigma_{xy}$, ou seja, os mesmos elementos de simetria do grupo C_{2h} .

A fase monoclinica do CLS pertence ao grupo pontual C_{2h} . Aplicando uma força paralela a $[100]$, $[010]$, $[001]$ ou

[110] os elementos de simetria em comum com o elipsoide de deformação continuam sendo os mesmos do grupo C_{2h} . A Tabela sumariza estes resultados mostrando como devem mudar as estruturas na fase ortorrômbica e monoclínica quando submetidas a uma força aplicada nas direções preferenciais indicadas.

TABELA 4-2

	T>202K	T<202K
$\vec{F} = \vec{0}$	Estrutura ortorrômbica D_{2h}	Estrutura monoclínica C_{2h}
$\vec{F} [100],$ [010], ou [001].	Estrutura ortorrômbica D_{2h}	Estrutura monoclínica C_{2h}
$\vec{F} [110]$	Estrutura monoclínica C_{2h}	Estrutura monoclínica C_{2h}

Como vimos na seção 4.3 (eqs.(4.29a,b)) e também na seção 3.2 (Tabela 3-1b) a constante elástica S_{66} tende a infinito quando a temperatura se aproxima da transição, tanto por cima como por baixo. De acordo com a Tabela 4-2 é de se esperar que para uma temperatura logo acima de 202K, uma força paralela a [110] induza a transição que normalmente ocorreria através do abaixamento de temperatura. Da mesma forma, podemos supor que subindo a temperatura a partir da fase monoclínica a mesma força iniba a transição de fase. Este resultado também pode ser obtido da teoria da ELL fazendo-se $\sigma_6 \neq 0$. Neste caso o PO é sempre diferente de zero e

consequentemente a simetria é a mesma do grupo C_{2h} .

C A P Í T U L O 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo discutiremos as mudanças observadas na CD do CLS ao aplicarmos pressão uniaxial nas direções preferenciais para temperaturas próximas da transição de fase para elástica $\rightarrow$ ferroelástica em $T_c = 202K$, e as mudanças quando variamos a temperatura em várias pressões mantidas constantes. Para facilitar a discussão dividimos nossas experiências em três tipos:

(i) Medidas de CD em função da temperatura em várias pressões constantes. Dos resultados destas medidas concluímos que existe um fonon TO ativo no infravermelho acoplado ao fonon TA que vai a zero na transição. Calculamos a frequência do fonon TO em função da temperatura usando os resultados de nossas medidas de CD e a descontinuidade do calor específico que não pode ser explicada pela ELL. Mostramos que estes modos são desacoplados aplicando-se pressão uniaxial ao longo do eixo-a ou b, e que o modo TA não vai mais a zero em 202K, inibindo a transição quando o cristal está submetido a pressões da ordem de 1Kbar.

(ii) Medidas de CD em função da pressão com a temperatura constante, e em função da temperatura com a pressão constante, que chamaremos de medidas mistas. Deste tipo de medidas verificamos que todas as transformações com pressão e temperatura são reversíveis, apesar de algumas instabilidades próximo a temperatura de transição.

(iii) Medidas de CD em função da pressão uniaxial em várias temperaturas constantes. Inicialmente analisamos o comportamento da CD com a pressão nos 3 eixos e provamos que existe uma função de estado. Em particular notamos que as derivadas de ϵ_1 e ϵ_2 com relação à pressão dependem fortemente da temperatura quando se está próximo à transição. No final obtemos valores numéricos para constantes que aparecem na ELL.

Em seguida fazemos um estudo separando as contribuições implícita (puro volume) e explícitas (puro temperatura) da CD, onde verificamos que o termo explícito é o dominante na fase paraelástica até 210K. Com base nos resultados obtidos do estudo da ELL no capítulo 4, afirmamos que isto também deve acontecer na fase ferroelástica perto da transição. Finalmente utilizamos a teoria desenvolvida na seção 5.1 para calcular qual deve ser a dependência implícita e explícita do fonon TO ativo no infravermelho.

5.1. - Medidas de Constante Dielétrica em função da Temperatura para várias pressões

As experiências de CD em função da temperatura foram realizadas no intervalo de 196 a 212K aproximadamente, com a pressão uniaxial mantida constante. A força era aplicada nas direções $[100]$ $[010]$ $[001]$ e a pressão tinha valores fixos entre 0 e 1 Kbar.

A figura (5-1) mostra a dependência com a temperatura da componente ϵ_3 da permissividade dielétrica em várias pressões fixas com a força paralela a $[001]$ (a curva cheia tanto para a fig. (5-1) como para as figs. (5-2,3), serão discutidas na seção 5.3). Como podemos notar nesta figura, ocorre uma mudança na inclinação da curva da CD em 202K, evidenciando de forma clara a transição ferroelástica. Medidas fei-

tas por outros autores [9] não haviam detectado a transição neste eixo. O fato de ϵ_3 ter uma variação linear com a temperatura tanto acima como abaixo de 202K, indica que neste eixo não há nenhum mecanismo responsável pela transição. O decréscimo da CD com o aumento da temperatura é um efeito normal em dielétricos. A inclinação da reta muda na transição simplesmente porque passamos para uma estrutura diferente, isto é, em primeira aproximação a dependência linear da polarizabilidade com a temperatura passa a ser outra (eq. (4.13)).

Um resultado importante das medidas de ϵ_3 com pressão uniaxial, e que o único efeito da pressão é aumentar a CD. De acordo com o modelo da ELL desenvolvido no capítulo 4, a descontinuidade da derivada de ϵ com relação a T na temperatura de transição é proporcional ao quadrado da CD. Como a CD não varia muito com a pressão, a descontinuidade na derivada deve permanecer aproximadamente a mesma, o que está de acordo com a figura (5-1). Dentro do erro experimental, não conseguimos observar o deslocamento da temperatura de transição quando a pressão na direção [001] aumenta. Tudo isto sugere que uma força paralela ao eixo-c não altera a transição de fase estrutural no CLS. Este resultado é semelhante ao obtido quando se fez pressão no eixo-a do KDP [28]: a CD apenas aumenta com a pressão e a transição não é afetada. Isto já tinha sido previamente observado utilizando-se a técnica de Espalhamento Raman [27].

Na figura (5-2) temos o gráfico de ϵ_1 versus a temperatura para várias pressões, sendo a força paralela a [100]. Como veremos logo a seguir, este gráfico é semelhante ao de ϵ_2 com pressão zero (fig. (5-3)), ou seja, ϵ_1 e ϵ_2 são qualitativamente iguais. Na literatura [9] havia sido observado apenas que ϵ_1 tinha uma pequena anomalia na temperatura de transição. O comportamento de ϵ_1 próximo à transição mostra que ocor

rem pequenas transformações no eixo-a, ao contrário do que acontece com (eixo-c). Estas transformações devem ser mais pronunciadas no eixo-b, já que a variação de ϵ_1 é cerca de 20 vezes menor que a variação de ϵ_2 na temperatura de transição. Como podemos observar na fig. (5-2), a CD na fase ferro-elástica diminui quando baixamos a temperatura, indicando que além de variar com a temperatura, a componente α_1 da polarizabilidade sofre uma mudança anômala, contrário ao que é visto no eixo-c.

Aumentando a pressão, verificamos o progressivo desaparecimento da anomalia que ϵ_1 exibe em $P = 0\text{Kbar}$, a qual vai se tornando cada vez mais suave, tendendo para uma reta para pressões acima de 0.7Kbar . Além disso, observamos o aumento da CD, o qual é um pouco menor na região de temperatura próxima a $T_c = 202\text{K}$. A variação na descontinuidade da derivada, como descrito anteriormente para ϵ_3 , não é satisfatória para ϵ_1 : a CD aumenta e a descontinuidade diminui, ao contrário do que previsto na teoria da ELL (cap. 4). Por último cabe salientar que na fig. (5-2) não é observada nenhuma variação na temperatura de transição quando a força é aplicada na direção $[100]$, e se houver $\frac{dT}{dP_a}$ deve ser maior do que zero.

Finalmente, na fig.(5-3) está o gráfico de ϵ_2 versus a temperatura para diversas pressões ao longo do eixo-b. Uma característica do CLS observada nos experimentos foi a existência de histerese térmica. A fig. (5-3) é a medida da CD com a temperatura subindo. Curvas semelhantes (não mostradas nesta figura) se obtêm com a temperatura descendo, porém a temperatura de transição é de 3 a 5 graus Kelvin maior do que $T_c = 202\text{K}$. A variação da CD com a temperatura descendo é menos pronunciada e a curva é mais alargada num intervalo de temperatura em torno de T_c . A diferença entre as duas curvas diminui à medida que

a pressão aumenta. Esta histerese está certamente relacionada com a evolução dos domínios ferroelásticos, e a histerese deve diminuir com o aumento da pressão, pois o stress favorece a formação de um único ferrodomínio.

Bem abaixo da temperatura de transição ϵ_1 e ϵ_2 tendem assintoticamente para o mesmo valor (fig. (3-5)). No entanto, a anomalia de ϵ_2 é muito maior que ϵ_1 , mostrando que praticamente todo o mecanismo da transição está no eixo-b. Esta anomalia se estende sobre um grande intervalo de temperatura, 160 a 260K aproximadamente. Como a CD é contínua e a sua derivada tem uma descontinuidade finita nos 3 eixos (figs. (5-1,2,3)), confirmamos que se trata de uma transição de segunda ordem [4].

Comparando as figs. (5-3) e (5-2) podemos dizer que o efeito da pressão sobre ϵ_2 é qualitativamente o mesmo de no que se refere ao desaparecimento da anomalia na CD em 202K. Isto nos permite supor que os mecanismos responsáveis por estas anomalias são os mesmos. Logo, se fizermos pressão no eixo-a ou no eixo-b devemos observar o mesmo comportamento nas CD ϵ_1 e ϵ_2 . Podemos notar comparando as figs. (5-1,2,3), que quando aumentamos a pressão para uma dada temperatura fixa, ϵ_2 tem um comportamento contrário ao apresentado por ϵ_1 e ϵ_3 . Isto é, o valor de ϵ_2 diminui quando aumentamos a pressão. Notamos também que a temperatura de transição T_c , na fig. (5.3), "aumenta" quando aumentamos a pressão com força aplicada na direção [010]. Como visto anteriormente $\frac{dT_c}{dP} \sim 0$, e assim, a variação de T_c com a pressão hidrostática deve ser $\frac{dT_c}{dP} \sim \frac{dT_c}{dP_b} > 0$. RAGHUNATHA CHARY et al [18] observaram que a temperatura de transição diminui com o aumento da pressão hidrostática à taxa de $\frac{dT_c}{dP} \sim -1.25\text{K/Kbar}$. Isto es

tã claramente em desacordo com os nossos resultados. Como RA-GHUNATHA CHARY et al [18] nao observaram nenhuma nova transi-
 ção de fase com pressão hidrostática (a forma da curva da CD
 permanece inalterada), podemos concluir que nossos resultados
 evidenciam que o cristal de CLS pode sofrer uma transição de
 fase induzida por pressao uniaxial com a força paralela a
 [010], ou que a transição de fase ferroelástica $\rightarrow$ paraelástica
 em 202K está sendo inibida para pressões em torno de 1Kbar.
 Desta forma, o CLS poderia estar mantendo sua estrutura mono -
 clínica com grupo pontual C_{2h} pelo menos para temperaturas pro-
 ximas de 213K, como visto na fig. (5-3).

Com a finalidade de comprovar que nao estamos sim-
 plesmente deslocando o pico para temperaturas maiores, fizemos
 uma experiência na qual subimos a temperatura até a temperatu-
 ra ambiente. A figura (5-4) mostra o resultado da medida da
 CD no eixo-(a+b) com força paralela a [110]. Este resultado
 é qualitativamente o mesmo dos eixos-a e b, e assim concluimos
 que tanto faz apertar na direção [100], [010] ou [110]. Como
 foi discutido no capítulo 4, uma força paralela a [110] deve
 inibir a transição da fase ferroelástica para fase paraelástica.
 O fato disto também ocorrer nos outros eixos pode ser com-
 preendido da seguinte maneira. Segundo COWLEY [46] a transição
 de fase em cristais que envolve a mesma mudança de simetria do
 CLS está associada a um fônnon acústico transversal com vetor
 de onda paralelo a [100] e polarização [010] ou vice-versa.
 Fica evidente então que uma força aplicada ao longo do eixo-a
 tem o mesmo efeito que uma força ao longo do eixo-b. Além dis-
 so, uma força paralela a [110] pode ser decomposta em uma
 força paralela a [100] [010] e mais uma força de cisalhamen-
 to pura no plano ab, o que estabelece a ligação da primeira com
 as outras duas.

A seguir discutiremos a origem da anomalia observada

em ϵ_1 e principalmente ϵ_2 . Sabemos que no CLS os modos acústicos (vetor de onda $[100]$, polarização $[010]$) e (vetor de onda $[010]$, polarização $[100]$) associados com a constante elástica C_{66} vão a zero na temperatura de transição $[11]$. No entanto modos num cristal não piezoelétrico acústico não contribuem para a CD, pois numa onda acústica todos os íons sofrem um deslocamento igual ao mesmo tempo (a rede formada pelos íons positivos e negativos não é distorcida e a variação na polarização iônica é nula). PEREIRA $[21]$ não observou nenhum modo "soft" ativo no Raman. Como o CLS não tem modos polares no Raman, deve existir pelo menos um modo ótico ativo no infravermelho acoplado ao modo TA "soft" que seja responsável pela anomalia na CD. Isto pode ser expresso em termos da relação generalizada de LST

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \pi \sum_i \frac{\omega_{LOi}^2}{\omega_{TOi}^2}, \quad (5.1)$$

onde ω_{LOi} e ω_{TOi} são as frequências do i -ésimo modo polar LO e TO respectivamente, ϵ_0 e ϵ_∞ são a CD estática e de alta frequência. É importante salientar que a eq. (5.1) pode conter ainda um termo devido a desordem, mas PEREIRA $[21]$ não observou nenhuma evidência de que existisse tal desordem em seus estudos Raman do CLS. No desenvolvimento que se segue vamos tomar ϵ_0 como sendo igual a ϵ_2 , já que é neste eixo onde se encontram praticamente todas as anomalias da transição. Além disso $\epsilon_\infty = n^2$ não apresenta uma variação significativa durante a transição $[15,16]$ e nos nossos cálculos vamos considerá-lo constante.

É muito improvável que existam dois ou mais fonons óticos responsáveis simultaneamente pela anomalia da CD em 202K e que estejam simultaneamente acoplados ao modo acústico. Por isso suporemos que é apenas um fonon TO anômalo "hard", e isto quer dizer que o modo amolece na transição mas não vai a

zero (caso contrário a CD explodiria como acontece em ferro - elétricos). O KDP é um caso semelhante ao CLS: um modo TO (ativo no Raman e no Infravermelho) e a constante elástica C_{66} associada a um modo TA vão a zero na transição. De uma maneira geral os modos TO são os responsáveis pela anomalia na CD. Tendo em mente estes fatos, podemos reescrever a eq. (5-1) na seguinte forma

$$\frac{\epsilon_2(T)}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2(T)} \pi' \frac{\omega_{LOi}^2}{\omega_{TOi}^2}, \quad (5.1a)$$

onde o apóstrofe indica que o modo polar anômalo está excluído do produto. Os únicos termos que dependem da temperatura são $\epsilon_2(T)$ e $\omega_{TO}(T)$. Consequentemente

$$\frac{\epsilon_2(T)}{\epsilon_2(T_c)} = \frac{\omega_{TO}^2(T_c)}{\omega_{TO}^2(T)}, \quad (5.2)$$

ou

$$\omega_{TO}(T) = \omega_{TO}(T_c) \sqrt{\frac{\epsilon_2(T_c)}{\epsilon_2(T)}} \quad (5.2a)$$

No Capítulo 4 mostramos que a ELL não é capaz de explicar de maneira satisfatória a descontinuidade no calor específico e dissemos que a anomalia deveria estar associada às rotações dos SO_4 . Vamos estimar a energia do fonon na eq.(5.2a) supondo que ele seja o responsável pela descontinuidade no calor específico. A contribuição para a energia interna molar do cristal advinda deste modo é dada na aproximação de Einstein por

$$U = N_A K_B T \cdot \frac{x}{e^x - 1}, \quad (5.3)$$

onde N_A é o número de Avogadro, K_B a constante de Boltzman e $x = \hbar\omega_{T0}(T)/K_B T$. A aproximação de Einstein é apropriada para obter a parte do calor específico advinda das vibrações dos modos óticos, e a aproximação será tanto melhor quanto menos $\omega(\vec{K})$ depender de $\vec{K}$ [Ref. 37, §5]. Considerando ω_{T0} como uma função de T , estamos assumindo implicitamente que a frequência do modo depende de termos anarmônicos, pois na aproximação harmônica ω não varia com a temperatura. Em primeira aproximação temos que

$$\epsilon_2(T) = \begin{cases} \epsilon_2(T_c) + a_1(T-T_c) + a_2(T-T_c)^2, & T < T_c, \\ \epsilon_2(T_c) - b_1(T-T_c) + b_2(T-T_c)^2, & T > T_c, \end{cases} \quad (5.4)$$

onde $\epsilon_2(T_c) = 14.495$, $a_1 = 1.319K^{-1}$, $b_1 = 0.319K^{-1}$, $a_2 = 0.0884K^{-2}$, $b_2 = 0.00795K^{-2}$. Portanto

$$\frac{d\omega_{T0}}{dT} = \omega_{T0}(T_c) \cdot \frac{\frac{1}{2} \epsilon_2(T_c)}{\frac{3}{2} \epsilon_2(T)} \times \begin{cases} -\frac{a_1}{2} - a_2(T-T_c), & T < T_c, \\ \frac{b_1}{2} - b_2(T-T_c), & T > T_c. \end{cases} \quad (5.5)$$

Assim, a descontinuidade da derivada na temperatura de transição é igual a

$$\Delta\left(\frac{d\omega_{T0}}{dT}\right) = \frac{(a_1 + b_1)}{2} \frac{\omega_{T0}(T_c)}{\epsilon_2(T_c)}. \quad (5.6)$$

Derivando a eq. (5.3) com respeito a T e usando a eq. (5.6) podemos encontrar a descontinuidade do calor específico molar em $T=T_c$

$$\Delta C_{F,\eta} = N_A K_B T_c \cdot \frac{(a_1 + b_1)}{2\varepsilon(T_c)} \left[\frac{x_c}{e^{x_c} - 1} - \left(\frac{x_c}{e^{x_c} - 1} \right)^2 e^{x_c} \right], \quad (5.7)$$

onde $x_c = \hbar\omega_{TO}(T_c)/K_B T_c$ e $\Delta C_{F,\eta} = -(32.842 - 0.250) = -32.592 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

é a descontinuidade no calor específico excluindo a contribuição da ELL (eqs. (4.40b,c)). Note que a diferença $C_{E\sigma} - C_{E\eta} = T C_{ij} \beta_i \beta_j \approx T_c S_{66}^{-1} \beta_j^2$ é nula para $T > T_c$ e igual a $0.250 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ para $T < T_c$ (Veja eqs. (4.29b) e (5.38b)). Substituindo os valores de $\Delta C, N_A, K_B, T_c, a_1, b_1, \varepsilon_2(T_c)$ e resolvendo numericamente a equação obtemos duas raízes. A primeira é $x_c = 1.02576$ e corresponde a um fonon com energia.

$$\hbar\omega_{TO}(T_c) = 1.02576 K_B T_c = 0.0178554 \text{ eV} = 144.012 \text{ cm}^{-1}. \quad (5.8)$$

Esta energia está no intervalo de 111 a 150 cm^{-1} dos modos libacionais do SO_4 que são ativos no Raman [21]. Na fase C_{2h} todos os íons estão em sítios C_1 e na fase D_{2h} em sítios C portanto as frequências dos modos ativos no Raman e no infravermelho são muito próximas. Isto mostra que é razoável se supor que a anomalia seja devida a um fonon TO associado com a liberação do SO_4 . A energia do fonon correspondente a segunda raiz é 415.282 cm^{-1} , e está próxima à região dos modos internos do $(450 \text{ cm}^{-1} < \nu_2 < 468 \text{ cm}^{-1})$ e dos modos translacionais Li-O $(375 \text{ cm}^{-1} < \nu < 410 \text{ cm}^{-1})$. Os últimos não apresentam nenhuma anomalia [21] que justifique uma variação tão grande no calor específico. Assim, já que a principal mudança na transição de fase é a rotação dos SO_4 , e como as frequências dos modos internos do

sao pouco afetadas na transição e nao devem dar origem a nenhuma anomalia, concluimos que a segunda raiz é expuria. Na figura (5-5) estão os pontos experimentais da parte anômala do calor específico e o gráfico do nosso cálculo teórico. O ajuste é razoavelmente bom e explica de maneira satisfatória a parte principal na anomalia do calor específico. A diferença entre os pontos experimentais e a curva teórica na figura (5-5) poderia ser diminuida se o "zero" dos pontos experimentais, que foi escolhido de maneira arbitrária, fosse redefinido.

Vamos agora estimar a influência da pressão uniaxial na frequência dos modos. Um cálculo rigoroso envolveria Dinâmica de Redes e levaria em conta termos anarmônicos no potencial de interação entre os íons. Isto seria muito complicado e envolveria cálculos muito elaborados e longos. Por isso faremos algumas suposições "ad hoc" com a finalidade de obter uma idéia aproximada da variação das frequências dos fonons acústicos. Consideraremos uma força aplicada ao longo do eixo-b, pois as anomalias neste eixo sao bem mais pronunciadas do que no eixo-a, e uma força paralela a [001] (eixo-c) nao deve afetar muito os modos acústicos γ_2 ou γ_6 citados anteriormente.

Quando é feito uma pressão de 1Kbar na temperatura de 202K, a densidade de energia elástica acumulada no CLS é igual a

$$U_{\text{elast.}} = \frac{1}{2} S_{22} \sigma_2^2 = 2.105 \times 10^{-3} \text{ Kbar} = 2.105 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3} \\ = 142.9 \times 10^6 \text{ erg.mol}^{-1},$$

(5.9)

onde foi utilizada a Tabela 3-1b e a eq. (4.40a). Um cristal de CLS constituído por $4N_A$ moléculas (4 moles) tem $4 \times 3 \times 7 \times N_A$ graus

de liberdade correspondentes a $84N_A$ frequências independentes de vibração, sendo $3N_A$ pertencentes aos 3 ramos acústicos. Se a energia na eq. (5.9) fosse térmica, então ela seria distribuída entre os modos com um peso proporcional ao fator de Boltzmann, pois estamos em altas temperaturas (202K). Vamos supor que a energia dada a cada modo não seja dada para aumentar o número de ocupação de fônons, mas para aumentar a frequência do fonon como deve realmente acontecer. Isto significa que estamos dando a modos com frequência menor um maior acréscimo na frequência, o que não deve estar muito longe da realidade já que os modos "soft" de baixa frequência devem ser os mais afetados pela pressão. Não dispomos da frequência de todos os fonons, por isso tomaremos uma média para cada tipo de modo vibracional. Na tabela abaixo fornecemos para os diversos tipos de fonons o seu número, a energia média e o peso estatístico de cada um.

TABELA 5-1

	N	$\hbar\omega(\text{cm}^{-1})$	$e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T_c}}$
Acústicos	3	0	1
Translacionais	33	60	0.65223
Libracionais	12	130	0.39615
Vibracionais	ν_2 8	450	0.04055
	ν_4 12	620	0.01208
	ν_1 4	1010	0.00075
	ν_3 12	1020	0.00034

O fator de normalização é $1/29.754$. Assim 3.361% da energia vai para um dos ramos acústicos transversos com N_A modos. Lembrando que estamos considerando 4 moles, a energia do fonon TA em 202K au -

menta de

$$\Delta(\hbar\omega) = 0.03361 \times \frac{4U_{\text{elast.}}}{N_A} = 1.991 \times 10^{-5} \text{ eV} = 0.1606 \text{ cm}^{-1}. \quad (5.10)$$

A energia do fonon acústico que tende a zero em 202K e 0.0457 cm^{-1} [11], e pelos cálculos que acabamos de fazer, aplicando uma pressão igual a 1Kbar, a energia deve aumentar 351%. Na figura (5-6) temos a frequência do fônion em função da temperatura sem pressão (linha cheia) conforme MRÖZ et al [11] e com pressão (linha tracejada). A dependência do fônion acústico com a temperatura e $P = 1\text{Kbar}$ foi calculada levando-se em conta que a variação na frequência do fônion é proporcional à energia elástica, que por sua vez é proporcional a S_{22} (Tabela 3-1b). Para $T < 202\text{K}$ foi suposto que a curva deve ser aproximadamente simétrica, pois baseado no estudo da ELL podemos inferir que S_{22} sofre apenas um pequeno aumento na temperatura de transição (eq. (4.25)) sem qualquer outro tipo de divergência mais grave. Também plotamos na fig. (5-6) a frequência do fonon T_0 em função da temperatura para várias pressões diferentes, usando para isso a eq. (5.2a), o valor calculado de $\hbar\omega_{T_0}(T_c)$ (eq. (5.8)), e nossos dados experimentais para $\epsilon_2(T)$.

Uma análise da figura (5-6) sugere que aplicando pressão ao longo do eixo-b o acoplamento existente entre o modo acústico transversal e o modo ótico transversal seja progressivamente desfeito. A instabilidade do modo acústico "soft" é fundamental para que possa ocorrer a transição. Devido ao acréscimo na energia potencial cristalina provocado pelo aumento da energia elástica, as frequências dos modos acústicos aumentam favorecendo a estabilidade da rede cristalina na fase monoclinica (C_{2h}) pelo menos até a temperatura ambiente como medido.

por nos. Fisicamente a transição pode estar sendo inibida pelo aprisionamento dos SO_4 em sítios C_1 (o grupo D_{2h} não comporta 4 moléculas por célula unitária em sítios C_1) fazendo com que aconteça o desacoplamento, em segunda ordem, dos modos TA "soft" e TO "hard". Na fig. (5-4) podemos notar que apesar do pico ter sido suprimido ocorre uma variação na CD, e isto parece indicar que a estrutura cristalina sofre uma acomodação onde antes era a temperatura de transição, acarretando desta forma uma mudança na polarizabilidade.

5.2. Medidas Mistas

Para compreender melhor as transformações que ocorrem com pressão uniaxial próximo à transição de fase, fizemos medidas de ϵ_2 com força aplicada na direção $[010]$. As figuras (5-7a,b,c,d) mostram a realização de ciclos no sentido anti-horário ($a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$) e horário ($d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$) num intervalo de temperatura de 16K em torno da transição. O ciclo anti-horário é feito da seguinte forma: começando em $T = 195\text{K}$ e $P_b = 0\text{Kbar}$, subimos a pressão até 0.8Kbar mantendo a temperatura constante (fig. (5-7a)); a seguir, com a pressão fixa em 0.8Kbar, subimos a temperatura até 210K (fig. (5-7b)); depois tiramos a pressão na temperatura de 210K (fig. (5-7c)); e finalmente descemos a temperatura com pressão zero (fig. (5-7d)), voltando assim ao ponto de partida. O ciclo antihorário (também mostrado na figura) é feito no sentido contrário partindo-se do mesmo ponto inicial. Os dois ciclos eram realizados numa mesma experiência.

Na figura (5-7d) podemos observar a histerese térmica citada na seção anterior. A temperatura de transição na descida é maior do que na subida, ou seja, talvez seja mais correto falarmos numa anti-histerese térmica. Nossas medidas re-

velam que todas as transformações são reversíveis, e mostraremos na próxima seção que existe uma função de estado que expressa a CD em termos da temperatura e pressão uniaxial. Em particular, o pico na CD que é suprimido com a aplicação de pressão uniaxial, é reobtido se a pressão voltar a zero (figs. (5-7b,d)). Se houver uma nova transição de fase induzida por pressão uniaxial, então podemos passar de uma fase para outra, variando a temperatura e/ou pressão conforme seja o caso, sem qualquer problema. Isto não acontece no KDP, onde a transição da fase ferroelétrica para nova fase ferroelétrica é irreversível. A confirmação disto foi feita através da realização de ciclos idênticos aos descritos acima [28].

Em outra experiência repetimos os ciclos anti-horário e horário, porém no intervalo de 9K em torno da temperatura de transição (figs. (5-8a,b,c,d)). Apesar das transformações serem reversíveis (os pontos iniciais e finais em cada etapa destes dois ciclos coincidem), na fig. (5-8a) vemos que as curvas da CD na região intermediária são qualitativamente diferentes. Isto reflete a instabilidade do cristal próximo a transição, como pode ser visto de maneira clara no trabalho publicado por BRONOWSKA e DZIEDZIC [6], e que está intimamente associado com a formação de domínios ferroelásticos (strain espontâneo). A evolução do "strain" e dos domínios ferroelásticos não é totalmente reversível com a pressão, como é mostrado na fig. (3-6) e de uma forma mais completa na Ref. 17. Assim concluímos que termos não-lineares de interação entre o deslocamento elétrico e o "strain" devem ser importantes nesta região de temperatura.

5.3. Medidas de Constante Dielétrica em Função da Pressão Uniaxial para Várias Temperaturas.

Nesta seção tratamos das medidas da CD em função da pressão a temperatura constante, que serão usados juntamente com os resultados da seção 5.1 para separar a dependência implícita e explícita. As experiências foram realizadas num intervalo de temperatura compreendido entre 192 e 212K, com a força aplicada nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$. A pressão máxima aplicada neste tipo de experiência variava entre 0.3 e 0.6Kbar aproximadamente.

Nas figs. (5-9a,b,c) temos o gráfico com pontos experimentais de ϵ_3 versus P_c ; as linhas sólidas são ajustes polinomiais que serão discutidos nesta seção e na próxima. A CD aumenta com a pressão e o comportamento se desvia do linear. Podemos ver que este eixo não apresenta histerese com a pressão; a pequena diferença existente entre a pressão subindo e descendo deve-se provavelmente a problemas de relaxação e ao erro experimental a que todas as medidas estão sujeitas. Os resultados mostrados nos gráficos das figs. (5-1) e (5-9a,b,c) estão coerentes, pois na fig. (5-1) vimos que a CD é maior quando a pressão também é maior, em pleno acordo com o que foi discutido neste parágrafo. Isto quer dizer que a CD é uma função que depende da temperatura e de P_c . Na seção 5.1 foi visto que uma força paralela a $[001]$ não afeta a transição, e como os eixos-a,b não estão acoplados com o eixo-c, é razoável se supor que

$$\frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_c} \approx 0, \quad \frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_c} \approx 0, \quad (5.11a)$$

5.3. Medidas de Constante Dielétrica em Função da Pressão Uniaxial para Várias Temperaturas.

Nesta seção tratamos das medidas da CD em função da pressão a temperatura constante, que serão usados juntamente com os resultados da seção 5.1 para separar a dependência implícita e explícita. As experiências foram realizadas num intervalo de temperatura compreendido entre 192 e 212K, com a força aplicada nas direções [100], [010] e [001]. A pressão máxima aplicada neste tipo de experiência variava entre 0.3 e 0.6Kbar aproximadamente.

Nas figs. (5-9a,b,c) temos o gráfico com pontos experimentais de ϵ_3 versus P_c ; as linhas sólidas são ajustes polinomiais que serão discutidos nesta seção e na próxima. A CD aumenta com a pressão e o comportamento se desvia do linear. Podemos ver que este eixo não apresenta histerese com a pressão; a pequena diferença existente entre a pressão subindo e descendo deve-se provavelmente a problemas de relaxação e ao erro experimental a que todas as medidas estão sujeitas. Os resultados mostrados nos gráficos das figs. (5-1) e (5-9a,b,c) estão coerentes, pois na fig. (5-1) vimos que a CD é maior quando a pressão também é maior, em pleno acordo com o que foi discutido neste parágrafo. Isto quer dizer que a CD é uma função que depende da temperatura e de P_c . Na seção 5.1 foi visto que uma força paralela a [001] não afeta a transição, e como os eixos-a,b não estão acoplados com o eixo-c, é razoável se supor que

$$\frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_c} \approx 0, \quad \frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_c} \approx 0, \quad (5.11a)$$

$$\frac{\partial \epsilon_3}{\partial P_a} \approx 0 \quad , \quad \frac{\partial \epsilon_3}{\partial P_b} \approx 0 \quad . \quad (5.11b)$$

Na fig. (5-12c) plotamos os pontos experimentais de $\left. \frac{\partial \epsilon_3}{\partial P_c} \right|_{P_c=0}$ para várias temperaturas, tanto com a pressão subindo como descendo. Estes pontos foram obtidos fitando-se curvas como as das figs. (5-9a,b,c) por polinômios. A derivada na pressão zero é então igual ao coeficiente do termo linear. Apesar da derivada ser independente da temperatura nas duas fases, na fase ferroelástica ela é maior do que na fase paraelástica. Isto era de se esperar, pois na primeira o cristal é mais "plástico".

Fazendo pressão uniaxial ao longo do eixo-a observamos que ϵ_1 (figs. (5-10a,b)) tem um comportamento semelhante a ϵ_3 (figs. (5-9a,b,c)) quando aplicamos uma força paralela a $[001]$: ambas as CD aumentam com a pressão. Além disso o processo é reversível, isto é, tirando a pressão a curva volta aproximadamente para o mesmo valor com pressão zero. Na figura (5-12a) temos o gráfico de $\frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_a}$ versus a temperatura para pressão zero. Podemos notar que há um vale em torno da temperatura de transição, isto é, derivada é menor nesta região. Isto significa que os resultados mostrados nos gráficos das figs. (5-2) e (5-10a,b) estão coerentes da mesma forma como foi visto para o eixo-c. O fato da derivada de ser menor na região próxima à transição pode ser facilmente explicado se nos lembrarmos que na fig. (5-2) o "pico" desaparece com o aumento da pressão, isto é, para que o gráfico na fig. (5-10a,b) seja consistente com o da fig. (5-2), é necessário que ϵ_1 cresça menos com a pressão perto da temperatura

de transição, como realmente acontece. Veremos que isto também é verdade no eixo-b. Portanto, se desprezarmos a histerese térmica, então podemos afirmar que existe uma função de estado do tipo $\epsilon_i = \epsilon'_i (P_a, P_b, P_c, T)$ na fase ortorrômbica e $\epsilon_i = \epsilon'_i (P_a, P_b, P_c, P_\gamma, T)$ na fase monoclínica, onde P_a, P_b, P_c, P_γ são respectivamente as pressões com a força aplicada nas direções $[100]$, $[010]$, $[001]$ $[110]$ e T' a temperatura. Já que os parâmetros de rede e as pressões uniaxiais estão relacionados entre si, ao invés de escrever a CD em função das pressões e da temperatura, podemos colocar ϵ_i em função dos parâmetros de rede e da temperatura. Este procedimento será utilizado na seção seguinte para estudar a parte implícita e explícita da CD.

Por último, as figs. (5-11a,b,c,d,e,f,g,h,i) mostram o efeito da pressão uniaxial no eixo-b em um amplo intervalo de temperatura (nos gráficos marcados com um asterisco, o máximo atingido pela pressão foi maior que 0.3Kbar). Nos extremos longe da temperatura de transição (figs.(5-11a,b,i)), ϵ_2 apresenta um comportamento normal com a pressão. A medida que nos aproximamos da transição surge um pico (figs. (5-11c,h)), em seguida este pico é achatado (figs. (5-11d,g)) e desaparece (figs. (5-11e,f)), invertendo-se a situação inicial. Este efeito pode ser explicado da mesma forma como foi feito no eixo-a, porém neste caso a variação advinda da diminuição do pico predomina sobre a variação "normal" da CD. Os resultados com pressão uniaxial nos eixos-a e b nos permitem tratar a variação em ϵ_2 como a soma de duas contribuições diferentes: uma na qual a pressão faz simplesmente crescer a CD (normal), e outra que atua fazendo diminuir o pico. Como os eixos-a e b apresentam um comportamento idêntico com a pressão, tendo a causa já sido objeto de discussão na seção 5.1, vamos supor que

$$\frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_a} \approx \frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_b}, \quad \frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_b} \approx \frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_a} \quad (5.12)$$

Nesta aproximação estamos considerando que o modo TO responsável pela anomalia na CD é afetado da mesma maneira por uma força paralela a $[100]$ ou $[010]$. Na figura (5-12b) está plotado $\frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_b}$ versus a temperatura, onde podemos notar que desta vez a derivada com a pressão descendo é menor do que a derivada com a pressão subindo.

Antes de terminar esta seção vamos obter algumas das constantes que aparecem na ELL (capítulo 4). As funções θ_i na eq. (4.30a) podem ser obtidas fazendo-se o fit de ϵ_i^{-1} correspondente a pressão zero para $T > T_c$. A extensão para $T < T_c$ é encontrada somando-se a θ_i o termo $\Gamma_i \xi^2 = \frac{\Gamma_i \alpha}{D} (T_c - T)$, sendo $\frac{\Gamma_i \alpha}{D}$ calculado a partir da eq. (4.33). Assim temos que θ'_i na eq. (4.30a) é dado por

$$\theta'_i(T) = \sum_n \theta_{in} \cdot (T - T_c)^n, \quad T > T_c, \quad (5.13a)$$

$$\theta'_i(T) = \sum_n \theta_{in} \cdot (T - T_c)^n - \frac{\alpha \Gamma_i}{D} (T - T_c), \quad T < T_c, \quad (5.13b)$$

onde os valores de θ_{in} e $\frac{\alpha \Gamma_i}{D}$ estão na Tabela 5-2. Esta expressão para θ'_i é válida no intervalo $6K < T - T_c < 10K$ e o gráfico de $\epsilon_i = 1/\theta'_i$ (eqs. (4.31a,c)) está representado pela linha cheia nas figs. (5-1,2,3).

Tomando os valores de ϵ_1 e ϵ_2 na transição, podemos simplificar mais ainda a eq. (4.39b) obtendo

$$C_{66} \frac{\delta}{\gamma} - \omega = \frac{51}{\epsilon_1 \epsilon_2} = 0.495. \quad (5.14)$$

Finalmente, a partir dos gráficos nas figs. (5-12a,b,c) encontramos os seguintes valores numéricos para os coeficientes que

TABELA 5-2 Constantes que entram na ELL (complemento da Tabela 4-1).

Coeficientes θ_{in} e $\frac{\alpha r_i}{D}$ das eqs. (5.13a,b)

$$\begin{array}{lll} \theta_{10} = 0.1408 & \theta_{20} = 0.06899 & \theta_{30} = 0.12154 \\ \theta_{11} = 2.37 \times 10^{-4} K^{-1} & \theta_{21} = 1.478 \times 10^{-3} K^{-1} & \theta_{31} = 7.64 \times 10^{-5} K^{-1} \\ \theta_{12} = -1.2 \times 10^{-5} K^{-2} & \theta_{22} = -6.73 \times 10^{-5} K^{-2} & \\ \theta_{13} = 1.1 \times 10^{-6} K^{-3} & \theta_{23} = 1.28 \times 10^{-5} K^{-3} & \\ \theta_{14} = -4 \times 10^{-8} K^{-4} & \theta_{24} = -7.7 \times 10^{-7} K^{-4} & \end{array}$$

$$\frac{\alpha \Gamma_1}{D} = 8.56 \times 10^{-4} K^{-1}, \quad \frac{\alpha \Gamma_2}{D} = 8.403 \times 10^{-3} K^{-1}, \quad \frac{\alpha \Gamma_3}{D} = -15.70 \times 10^{-5} K^{-1}$$

$$C_{66} \frac{\delta}{\gamma} - \omega = 0.495$$

Constantes em unidades de $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{d}$

$$b_{11} = 67.8, \quad b_{22} = 13.7, \quad b_{33} = 23.9$$

$$\frac{a_1 \Gamma_1}{D} = -47.1, \quad \frac{a_2 \Gamma_2}{D} = -1.85, \quad \frac{a_3 \Gamma_3}{D} = -14.4$$

aparecem na ELL (eqs. (4.34))

$$b_{11} = \frac{1}{\epsilon_1^2} \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_a} \right)_{T \gg T_c} = 67.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{d}, \quad (5.15a)$$

$$b_{12} = \frac{1}{\epsilon_2^2} \left(\frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_b} \right)_{T \gg T_c} = 13.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{d}, \quad (5.15b)$$

$$b_{33} = \frac{1}{\epsilon_3^2} \left(\frac{\partial \epsilon_3}{\partial P_c} \right)_{T \gg T_c} = 23.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{d}, \quad (5.15c)$$

e

$$\frac{a_{1\Gamma 1}}{D} = b_{11} - \frac{1}{\epsilon_1^2} \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_a} \right)_{T < T_c} = -47.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{d}, \quad (5.16a)$$

$$\frac{a_{2\Gamma 2}}{D} = b_{22} - \frac{1}{\epsilon_2^2} \left(\frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_b} \right)_{T < T_c} = -1.85 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{d}, \quad (5.16b)$$

$$\frac{a_{3\Gamma 3}}{D} = b_{33} - \frac{1}{\epsilon_3^2} \left(\frac{\partial \epsilon_3}{\partial P_c} \right)_{T < T_c} = -14.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{d}, \quad (5.16c)$$

Tomamos as derivadas longe da temperatura de transição, porque como já vimos a teoria da ELL não explica bem todas as propriedades do CLS próximo à transição. O erro cometido na determinação das constantes que aparecem nas eqs. (5.15a,b,c) e (5.16a,b,c) provavelmente não é pequeno. Em alguns casos as constantes dependem da temperatura, como está explícito nas eqs. (5.13a,b), e isto também deve ocorrer nas eqs. (5.15a,b) e

(5.16a,b). O vale visto na fig. (5.12b) por exemplo, só pode ser explicado se b_{22} mudar de sinal em 210K. Assumir que certos coeficientes dependem da temperatura equivale a tentar remediar algumas deficiências que a ELL apresenta. Um procedimento mais correto seria a elaboração de outros modelos teóricos. Entretanto, o valor destes coeficientes é aproximadamente constante para $T > 212K$, onde a ELL deve funcionar bem. IVANOV e PIETRASZKO [16] fizeram um estudo semelhante da ELL, no qual consideraram que a transição devia ser pseudoprópria, mas também observaram desvios do comportamento que era esperado para temperaturas próximas da transição.

Em suma, das 33 constantes que entram no nosso modelo da ELL, 13 constantes (ou relações entre as constantes) puderam ser calculadas a partir de dados existentes na literatura, e das nossas medidas determinamos mais 13 (Tabela 5-2). ANISTRATOV et al [14,15] também obtiveram algumas constantes que aparecem na ELL, mas eles consideram a transição como sendo própria, e conseqüentemente essas constantes não podem ser utilizadas no nosso modelo. Logo, são necessárias ainda mais 7 medidas independentes para determinar todas as constantes da eq. (4.18). Nossos resultados se constituem numa fonte de dados parciais para testar outros modelos que venham a surgir.

5.4. - Dependência Implícita e Explícita da Constante Dielétrica

ca

As interações anarmônicas entre fonons são conhecidas por serem importantes na dinâmica de rede dos cristais [47,48]. Há muitos aspectos de cristais reais que não podem ser descritos na aproximação harmônica: o cristal não mostra expansão térmica, o calor específico se tornaria constante em altas temperaturas e muitas outras propriedades seriam

independentes da temperatura ao contrario do que acontece na realidade. Estes aspectos somente podem ser explicados por uma teoria anarmônica que leva em conta termos de ordem mais alta que os quadráticos na energia potencial de interação entre os íons. Os efeitos destas anarmonicidades são observados na dependência das frequências e larguras de linha dos fonons com a temperatura, assim como na dependência da CD com a temperatura, já que a CD e a frequência dos fonons polares estão intimamente ligados pela relação de LST generalizada [49,50]

A dependência da CD com a temperatura a pressão constante e devida a duas contribuições diferentes: (i) contribuição implícita, que é associada com a expansão térmica do cristal; (ii) contribuição explícita, que ocorre mesmo se o volume do cristal for mantido constante. Ela está associada com a variação das amplitudes de vibração dos átomos, isto é, com o número de ocupação de fonons se são mantidas as posições de equilíbrios. Em última análise, ela está relacionada com a polarizabilidade dos íons do cristal. Como sabemos, a CD está relacionada com a polarizabilidade dos íons no cristal através da relação de Clausius-Mossotti (eq.(4.13)).

A separação da dependência da CD com a temperatura a pressão constante entre as contribuições implícitas e explícitas é feita combinando-se os resultados de $\epsilon_i(P = \text{const.}, T)$ e $\epsilon_i(P, T = \text{const.})$, juntamente com a expansão térmica volumétrica e a compressibilidade volumétrica isotérmica. Se fizermos $P = P(V, T)$ e $\epsilon_i = \epsilon_i(T, V)$, usando a regra da cadeia para diferenciação podemos escrever

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_V, \end{aligned}$$

(5.17)

ou

$$\left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_P = -\beta_V B \left(-\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P} \right)_T + \left(-\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_V, \quad (5.18)$$

onde $\beta_V = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$ é o coeficiente de expansão térmica e $B = -\left(\frac{\partial P}{\partial \ln V} \right)_T$ é o módulo de "Bulk" ($=1/K_V$, o inverso da compressibilidade volumétrica). O primeiro termo do lado direito da eq. (5.18) é a contribuição implícita e o segundo é a contribuição explícita. A eq. (5.18) vale somente para materiais isotrópicos ou cristais com simetria cúbica. Um tratamento adequado para cristais com simetria mais baixa que a cúbica foi desenvolvido por SAMARA E PEERCY [51] na análise das medidas de CD e dos fonons óticos ativos no Raman para o (simetria tetragonal), e considerado com maiores detalhes por FRITZ [52] na análise da dependência das constantes elásticas com a pressão e temperatura. MELO et al [53] utilizaram este procedimento para estudar as mudanças nos Espectros Raman do LiIO_3 induzidas por pressão uniaxial. A seguir aplicaremos o mesmo procedimento utilizado por FRITZ para encontrar a expressão correta válida para cristais com simetria ortorrômbica, e depois consideraremos brevemente a generalização para o caso monoclinico.

Em cristais com simetria ortorrômbica como o CLS (fase paraelástica), a CD é uma função dos parâmetros de rede e da temperatura, $\epsilon_i = \epsilon_i(a,b,c,T)$ (seção 5.3). Para pressão hidrostática

$$x = x(P,T), \quad (x = a,b,c). \quad (5.19)$$

Assim

$$\begin{aligned}
 \left(-\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln a} \right)_{b,c,T} \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln b} \right)_{a,c,T} \left(\frac{\partial \ln b}{\partial T} \right)_P + \\
 &+ \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln c} \right)_{a,b,T} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_{a,b,c} \\
 &= \beta_a \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln a} \right)_{b,c,T} + \beta_b \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln b} \right)_{a,c,T} + \\
 &+ \beta_c \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln c} \right)_{a,b,T} + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_V, \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

onde $\beta_a, \beta_b, \beta_c$ são os coeficientes de expansão linear. Em geral as eqs. (5.17) e (5.20) não são equivalentes. Para torná-las equivalentes é necessário adicionar um termo de correção α_i no lado direito da eq. (5.18), e se quisermos saber se podemos utilizar a aproximação hidrostática (eq. (5.18)), temos de comparar $|\alpha_i|$ com $|\beta_V B \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P} \right)_T|$. Quando o primeiro termo é comparável ao segundo, a correção na eq. (5.18) torna-se importante e a aproximação hidrostática não vale. Logo temos que calcular α_i , e isto pode ser feito da seguinte maneira: somamos e subtraímos o termo $-\beta_V B \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P} \right)_T$ na eq. (5.20), e notando que

$$\beta_V B = \frac{\beta_V}{K_V} = \frac{\beta_a + \beta_b + \beta_c}{K_a + K_b + K_c}, \quad (5.21a)$$

e

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{na}}\right)_{b,c,T} \left(\frac{\partial \ell_{na}}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nb}}\right)_{a,c,T} \left(\frac{\partial \ell_{nb}}{\partial P}\right)_T + \\
&+ \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nc}}\right)_{a,b,T} \left(\frac{\partial \ell_{nc}}{\partial P}\right)_T = -K_a \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{na}}\right)_{b,c,T} \\
&- K_b \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nb}}\right)_{a,c,T} - K_c \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nc}}\right)_{a,b,T} , \quad (5.21b)
\end{aligned}$$

obtemos

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T}\right)_P &= \beta_a \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{na}}\right)_{b,c,T} + \beta_b \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nb}}\right)_{a,c,T} + \beta_c \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nc}}\right)_{a,b,T} + \\
&+ \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T}\right)_V - \beta_V B \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P}\right)_T \\
&+ \frac{\beta_V}{K_V} \left[-K_a \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{na}}\right)_{b,c,T} - K_b \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nb}}\right)_{a,c,T} - K_c \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nc}}\right)_{a,b,T} \right] \\
&= -\beta_V B \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T}\right)_V + \alpha_i , \quad (5.22)
\end{aligned}$$

onde

$$\alpha_i = \theta_a \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{na}}\right)_{b,c,T} + \theta_b \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nb}}\right)_{a,c,T} + \theta_c \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nc}}\right)_{a,b,T} , \quad (5.22a)$$

e

$$\theta_x = \frac{\beta_x K_x - \beta_V K_x}{K_x} ; \quad x = a, b, c \quad (5.22b)$$

Os valores dos módulos de compressibilidade linear K_a, K_b, K_c e dos coeficientes de expansão térmica linear $\beta_a, \beta_b, \beta_c$ foram calculados no capítulo 3 (Tabelas 3-1b e 3-2). Na prática as derivadas da CD com relação aos parâmetros de rede não podem ser medidos diretamente e é aqui onde entram as derivadas da CD com pressão uniaxial. Já que para pressões uniaxiais

$$x = x(P_a, P_b, P_c, T) \quad (5.23a)$$

ou equivalentemente

$$x = x(P_a, P_b, P_c, T) \quad (5.23b)$$

segue-se que

$$\epsilon_i(a, b, c, T) = \epsilon_i(a(P_a, P_b, P_c, T), b(P_a, P_b, P_c, T), c(P_a, P_b, P_c, T), T) \\ \epsilon'_i(P_a, P_b, P_c, T) \quad (5.23c)$$

Portanto

$$\left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nx}} \right)_{y, z, T} = \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a} \right)_{P_b, P_c, T} \left(\frac{\partial P_a}{\partial \ell_{nx}} \right)_{y, z, T} + \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T} \left(\frac{\partial P_b}{\partial \ell_{nx}} \right)_{y, z, T} + \\ + \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c} \right)_{P_a, P_b, T} \left(\frac{\partial P_c}{\partial \ell_{nx}} \right)_{y, z, T} \\ = -C_{1x} \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a} \right)_{P_b, P_c, T} - C_{2x} \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T} - C_{3x} \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c} \right)_{P_a, P_b, T} \quad (5.24)$$

Finalmente, substituindo esta equação com $x = a, b, c$ na eq.(5.22a) obtemos

$$\alpha_i = \zeta_a \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a} \right) P_b, P_c, T + \zeta_b \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_b} \right) P_a, P_c, T + \zeta_c \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c} \right) P_a, P_b, T \quad , \quad (5.25)$$

onde

$$\zeta_x = -C_{1x} \theta_a - C_{2x} \theta_b - C_{3x} \theta_c \quad . \quad (5.25a)$$

É interessante analisar como ficam estas equações quando há simetria tetragonal ($a=b$). Neste caso a equação (5.22a) toma a seguinte forma

$$\begin{aligned} \alpha_i &= 2 \frac{(\beta_a K_V - \beta_V K_a)}{K_V} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln a} \right)_{c,T} + \frac{(\beta_c K_V - \beta_V K_c)}{K_V} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln c} \right)_{a,T} \\ &= 2 \frac{(\beta_a K_c - \beta_c K_a)}{K_V} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln a} \right)_{c,T} - \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ln c} \right)_{a,T} \quad . \quad (5.26) \end{aligned}$$

Esta equação foi obtida por M.A.A.SILVA [28] para estudar a fase paraelétrica do KDP que tem estrutura tetragonal. Para $a=b$ a eq. (5.24) se reduz a

$$\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \ln a} \right)_{c,T} = - (C_{11} + C_{12}) \left(-\frac{\partial \epsilon'_1}{\partial P_a} \right)_{P_c, T} - C_{13} \left(-\frac{\partial \epsilon'_1}{\partial P_c} \right)_{P_a, T} \quad , \quad (5.27a)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial \ln c} \right)_{a,T} = -2C_{13} \left(-\frac{\partial \epsilon'_1}{\partial P_a} \right)_{P_c, T} - C_{33} \left(-\frac{\partial \epsilon'_1}{\partial P_c} \right)_{P_a, T} \quad . \quad (5.27b)$$

Logo

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{na}}\right)_{c,T} - \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \ell_{nc}}\right)_{a,T} &= (C_{33} - C_{13}) \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c}\right)_{P_a,T} - (C_{11} + C_{12} - 2C_{13}) \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a}\right)_{P_c,T} \\ &= \frac{K_a}{S} \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c}\right)_{P_a,T} - \frac{K_c}{S} \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a}\right)_{P_c,T} \end{aligned} \quad (5.28)$$

onde $S = S_{33}(S_{11} + S_{22}) - 2S_{13}^2$ [28]. Com isto a eq. (5.26) fica

$$\alpha_i = 2 \frac{(\beta_a K_c - \beta_c K_a)}{K_v} \cdot \frac{K_a K_c}{S} \left[\frac{1}{K_c} \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c}\right)_{P_a,T} - \frac{1}{K_a} \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a}\right)_{P_c,T} \right]. \quad (5.29)$$

Esta é a expressão para o termo de correção quando a simetria é tetragonal.

Antes de comparar o termo hidrostático com α_i , precisamos ainda calcular a derivada de ϵ_i com respeito à pressão hidrostática. Das eq. (5.21b) e (5.24) segue-se que as derivadas com respeito à pressão hidrostática e a pressão uniaxial na fase ortorrômbica estão relacionadas por

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P}\right)_T &= (C_{11}K_a + C_{12}K_b + C_{13}K_c) \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a}\right)_{P_b,P_c,T} + (C_{12}K_a + C_{22}K_b + C_{33}K_c) \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_b}\right)_{P_a,P_c,T} \\ &\quad + (C_{13}K_a + C_{23}K_b + C_{33}K_c) \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c}\right)_{P_a,P_b,T} \end{aligned} \quad (5.30)$$

Usando a equação $C_{ik}S_{kj} = \delta_{ij}$ e as definições de K_a, K_b, K_c (seção 3.2) obtemos

$$\begin{aligned}
C_{11}K_a + C_{12}K_b + C_{13}K_c &= (C_{11}S_{11} + C_{12}S_{13} + C_{13}S_{13}) + (C_{11}S_{12} + C_{12}S_{22} + C_{13}S_{23}) \\
&+ (C_{11}S_{13} + C_{12}S_{23} + C_{13}S_{33}) = 1 + 0 + 0 = 1,
\end{aligned}
\tag{5.31a}$$

e de maneira análoga

$$C_{12}K_a + C_{22}K_b + C_{23}K_c = 1, \tag{5.31b}$$

$$C_{13}K_a + C_{23}K_b + C_{33}K_c = 1 \tag{5.31c}$$

Logo

$$\left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P_a} \right)_{P_b, P_c, T} + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T} + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P_c} \right)_{P_a, P_b, T}.
\tag{5.32}$$

Esta mesma equação vale para o sistema monoclinico, e nao so para a função ϵ_i , mas para qualquer função que dependa da temperatura e dos parâmetros de rede (ou pressões uniaxiais). A eq. (5.32) também foi utilizada por M.A.A.SILVA [28] no estudo da CD do KDP.

Vamos finalmente comparar a correção com o termo $|\beta_V B \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial P} \right)_T|$ na aproximação hidrostática. Para isto precisamos das derivadas da CD com respeito às pressões uniaxiais. Os valores de $\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial P} \right)_{P_b, P_c, T}$, $\left(\frac{\partial \epsilon_3}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T}$ e $\left(\frac{\partial \epsilon_3}{\partial P} \right)_{P_a, P_b, T}$ para diversas temperaturas estão na Tabela 5-3a. Não dispomos das outras derivadas para fazer a comparação, portanto utilizaremos as aproximações feitas na seção 5.3 (eqs. (5.11a,b) e

TABELA - As derivadas da ϵ_D com respeito a pressão uniaxial em $P_x = 0$ para diversas temperaturas diferentes. As derivadas são dadas em $(\text{Kbar})^{-1}$ e a temperatura em Kelvins. PRES.SUB. indica que a derivada foi tomada com a pressão subindo (no sentido crescente), PRES.DESC. indica que a derivada foi tomada com a pressão descendo (tirando a pressão).

T	$(\frac{\partial \epsilon'_1}{\partial P_a})_{P_b, P_c, T}$		$(\frac{\partial \epsilon'_2}{\partial P_b})_{P_a, P_c, T}$		$(\frac{\partial \epsilon'_3}{\partial P_c})_{P_a, P_b, T}$
	PRES.SUB	PRES.DESC.	PRES.SUB.	PRES.DESC.	PRES.DESC.
202	0.9	1.6	-4.48	-6.88	2.25
204	0.7	1.7	-5.5	-7.4	1.8
206	0.95	1.9	-4.25	-5.47	1.7
208	2.0	2.2	-2.3	-4.15	1.65
210	2.5	2.9	1.4	-0.3	1.65
212	-	3.8	2.85	2.45	1.65

(5.12)). Assim, das eqs. (5.25) e (5.32) encontramos que

$$\alpha_1 \approx (\zeta_a + \zeta_b) \left(-\frac{\partial \epsilon'_1}{\partial P_a} \right)_{P_b, P_c, T}, \quad (5.33a)$$

$$\alpha_2 \approx (\zeta_a + \zeta_b) \left(-\frac{\partial \epsilon'_2}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T}, \quad (5.33b)$$

$$\alpha_3 \approx \zeta_c \left(-\frac{\partial \epsilon'_3}{\partial P_c} \right)_{P_a, P_b, T}, \quad (5.33c)$$

e

$$\beta_{vB} \left(-\frac{\partial \epsilon_1}{\partial P} \right)_T \approx 2\beta_{vB} \left(-\frac{\partial \epsilon'_1}{\partial P_a} \right)_{P_b, P_c, T}, \quad (5.34a)$$

$$\beta_{vB} \left(-\frac{\partial \epsilon_2}{\partial P} \right)_T \approx 2\beta_{vB} \left(-\frac{\partial \epsilon'_2}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T}, \quad (5.34b)$$

$$\beta_{vB} \left(-\frac{\partial \epsilon_3}{\partial P} \right)_T \approx \beta_{vB} \left(-\frac{\partial \epsilon'_3}{\partial P_c} \right)_{P_a, P_b, T}. \quad (5.34c)$$

Das eqs. (5.33a,b,c) e (5.34a,b,c) vemos que a comparação reduz-se a termos do tipo $|\zeta_a + \zeta_b|$ e $|\zeta_c|$ com $2|\beta_{vB}|$ e $|\beta_{vB}|$ respectivamente, os quais estão na tabela 5-3b. $|\zeta_a + \zeta_b|/2|\beta_{vB}|$ e $|\zeta_c|/|\beta_{vB}|$ variam de 0.143 e 0.269 em $T = 212K$, a 5.58 e 1.74 em $T = 202K$. Isto significa em primeiro lugar que não podemos usar a aproximação hidrostática, ou seja, o CLS é um material com propriedades fortemente anisotrópicas nesta região de temperatura, principalmente nos eixos-a e b. Em segundo lugar, mesmo para temperaturas maiores que 210K a anisotropia ainda é considerável, mas já não varia tanto e a anisotropia dos três eixos torna-se comparável. Coisa semelhante acontece no KDP onde a razão entre a correção e o termo hidrostático é de 0.540 em 125K (três graus acima da temperatura de transição) [28].

TABELA 5-3b - Coeficientes que entram na comparação do termo de correção $\alpha_i \cdot \zeta_a, \zeta_b, \zeta_c$ e $\beta_v B$ estão dados em unidade de $10^{-3} \text{Kbar.K}^{-1}$. Tanto $|\zeta_a + \zeta_b|/2$ como $|\zeta_c|$ são comparáveis com $|\beta_v B|$ em 212K, e muito maiores que $|\beta_v B|$ em 202K.

T	ζ_a	ζ_b	ζ_c	$\beta_v B$
202	-84.71	-105.10	29.49	16.99
204	- 8.10	- 10.95	11.23	18.33
206	- 8.18	- 6.81	7.33	18.57
208	- 6.96	- 4.46	6.65	19.02
210	- 5.72	- 2.35	5.84	19.41
212	- 4.69	- 0.88	5.22	19.42

Já que não podemos usar a aproximação hidrostática, temos que substituir a eq. (5.24) na eq. (5.20) para encontrar a expressão correta,

$$\left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T}\right)_P = -\xi_a \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a}\right)_{P_b, P_c, T} - \xi_b \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_b}\right)_{P_a, P_c, T} - \xi_c \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c}\right)_{P_a, P_b, T} +$$

$$+ \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T}\right)_V \quad (5.35)$$

onde

$$\xi_x = C_{1x} \beta_a + C_{2x} \beta_b + C_{3x} \beta_c \quad (5.35a)$$

Integrando a eq. (5.35) de T_c e T obtemos

$$(\Delta \epsilon_{iT})_P = -(\Delta \epsilon_{iP})_T + (\Delta \epsilon_{iT})_V \quad (5.36)$$

com

$$(\Delta \epsilon_{iT})_P = \int_{T_c}^T \left(-\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T}\right)_P dT \quad (5.36a)$$

$$(\Delta \epsilon_{iP})_T = \int_{T_c}^T \left[\xi_a \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a}\right)_{P_b, P_c, T} + \xi_b \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_b}\right)_{P_a, P_c, T} + \xi_c \left(-\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c}\right)_{P_a, P_b, T} \right] dT \quad (5.36b)$$

$$(\Delta \epsilon_{iT})_V = \int_{T_c}^T \left(-\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_V dT. \quad (5.36c)$$

Considerando apenas o intervalo em que as derivadas com respeito a pressão na eq. (5.36b) não sejam função da pressão, podemos interpretar os termos que aparecem na eq. (5.36), pois as integrais dependem somente dos pontos inicial e final, mas não do "caminho de integração" no plano PT. $(\Delta \epsilon_{iT})_P$ é a mudança em ϵ_i vindo da elevação da temperatura de T_c a T com a pressão constante (1 bar); $(\Delta \epsilon_{iT})_V$ é a mudança em ϵ_i causado pela elevação na temperatura quando o volume é mantido constante (o volume em $T = 202K$ e $P = 1bar$); $-(\Delta \epsilon_{iP})_T$ é a mudança em ϵ_i (na temperatura fixa T) devido ao aumento da pressão de 1 bar para um valor P_a, P_b, P_c suficiente para fazer voltar o volume ao que era em 202K e 1bar. Em geral $P_a \neq P_b \neq P_c$, pois as constantes elásticas e os coeficientes de expansão térmica são diferentes para os três eixos, isto é, para manter o volume inalterado quando variamos a temperatura devemos aplicar uma pressão uniaxial específica em cada eixo. A quantidade $(\Delta \epsilon_{iT})_P$ é medida diretamente das experiências de ϵ_i versus T com pressão constante; $(\Delta \epsilon_{iP})_T$ pode ser obtido de medidas de ϵ_i versus P_a, P_b, P_c com temperatura fixa e fazendo-se a integral na eq. (5.36b). Finalmente $(\Delta \epsilon_{iT})_V$ é calculado a partir da soma destas duas quantidades conforme a eq. (5.36). Então para obtermos valores de $(\Delta \epsilon_{iT})_V$ é necessário realizarmos medidas independentes da CD em função da temperatura a pressão constante e em função da pressão a temperatura constante. As expressões explícitas para as quantidades referidas na eq. (5.36) podem ser escritas na seguinte forma

$$(\Delta \epsilon_{iT})_P = \epsilon_i(T, P_o) - \epsilon_i(T_c, P_o) \quad (5.37a)$$

$$(\Delta \epsilon_{1P})_T \approx \int_{T_c}^T (\xi_a + \xi_b) \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P_a} \right)_{P_b, P_c, T} dT, \quad (5.37b_1)$$

$$(\Delta \epsilon_{2P})_T \approx \int_{T_c}^T (\xi_a + \xi_b) \left(-\frac{\partial \epsilon'}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T} dT, \quad (5.37b_2)$$

$$(\Delta \epsilon_{3P})_T \approx \int_{T_c}^T \xi_c \left(\frac{\partial \epsilon_3}{\partial P_c} \right)_{P_a, P_b, T} dT, \quad (5.37b_3)$$

$$(\Delta \epsilon_{iT})_V = (\Delta \epsilon_{iT})_P + (\Delta \epsilon_{iP})_T, \quad (5.37c)$$

onde $T_c = 202K$ e $P_o = 1bar$. As eqs. (5.37b₁, b₂, b₃) foram simplificadas utilizando-se as aproximações contidas nas eqs. (5.11a, b) e (5.12). As integrais para cada uma das 3 componentes foram feitas ponto a ponto usando os dados das Tabelas 5-3a e 5-3c pois o integrando não é uma constante. Os resultados das integrais estão compilados na Tabela 5-3d onde também damos os valores de $(\Delta \epsilon_{iT})_P$, necessários para o cálculo de $(\Delta \epsilon_{iT})_V$ (eq. (5.37c)). Os gráficos de $(\Delta \epsilon_{iT})_V$, $-(\Delta \epsilon_{iP})_T$ com a pressão subindo e descendo estão mostrados nas figs. (5-13a) e (5-13b) respectivamente. Os valores de $(\Delta \epsilon_{iP})_T$ obtidos com as suposições feitas anteriormente (eqs. (5.11a, b) e (5.12)) não afetam nossas conclusões, porque de qualquer forma $-(\Delta \epsilon_{1P})_T$, $(\Delta \epsilon_{2T})_V$, $-(\Delta \epsilon_{3P})_T$ sempre serão os termos dominantes no intervalo, que vai de 210K. Isto quer dizer que praticamente todas as transformações ocorrem no eixo-b, pois o termo de puro temperatura e quem está associado às mudanças dentro da célula unitária quan-

TABELA 3.30 Coeficientes que entram no cálculo do termo im-

plícito. As unidades de ξ_a, ξ_b, ξ_c são $10^{-3} \text{ Kbar.K}^{-1}$

T	ξ_a	ξ_b	ξ_c
202	129.95	161.38	-0.46
204	38.00	46.10	12.22
206	34.03	36.46	14.60
208	32.21	33.43	15.38
210	30.37	30.59	16.22
212	28.63	28.35	16.59

TABELA 5-3d Valores de $(\Delta\epsilon_{iT})_P$ e $-(\Delta\epsilon_{iP})_T$ (termo implícito) em diversas temperaturas, calculados em relação a $T = 202K$. O termo explícito $(\Delta\epsilon_{iT})_V$ é calculado fazendo-se a soma $(\Delta\epsilon_{iT})_P + (\Delta\epsilon_{iP})_T$. sistema de unidades é adimensional.

T	$(\Delta\epsilon_{1T})_P$	$(\Delta\epsilon_{2T})_P$	$(\Delta\epsilon_{3T})_P$	$(\Delta\epsilon_{1P})_T$		$(\Delta\epsilon_{2P})_T$		$-(\Delta\epsilon_{3P})_T$
				PRES.SUB.	PRES.DESC.	PRES. SUB.	PRES. DESC.	PRES. DESC.
202	0	0	0	0	0	0	0	0
204	-0.020	- 0.39	-0.013	-0.286	-0.557	1.703	2.436	-0.024
206	-0.039	- 0.91	-0.024	-0.376	-0.781	2.342	3.253	-0.075
208	-0.056	- 1.41	-0.034	-0.591	-1.105	2.911	4.060	-0.122
210	-0.063	- 1.83	-0.043	-0.873	-1.373	2.888	4.249	-0.177
212	-	- 2.12	-0.052	-	-1.818	2.676	4.198	-0.229

do os parâmetros de rede são mantidos constantes. O que se vê é uma consequência direta do arranjo dos SO_4 que envolve um movimento de rotação, cuja principal componente está no eixo-b. O eixo-a tem uma pequena componente deste movimento e no eixo-c não se observa nada, em pleno acordo com nossos resultados experimentais (figs. (5-1,2,3)).

Resta considerar a generalização das equações para o sistema monoclinico. A partir destas equações obteremos um comportamento qualitativo para as contribuições de puro-temperatura e puro-volume da fase ferroelástica, já que não dispomos de todas as constantes elásticas. É fácil ver que para simetria monoclinica as eqs. (5.25) e (5.35) se tornam

$$\alpha_i = \zeta'_a \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a} \right)_{P_b, P_c, P_\gamma, T} + \zeta'_b \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, P_\gamma, T} + \zeta'_c \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c} \right)_{P_a, P_b, P_\gamma, T} + \zeta'_\gamma \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_\gamma} \right)_{P_a, P_b, P_c, T}, \quad (5.38)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial T} \right)_P &= -\xi'_a \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_a} \right)_{P_b, P_c, P_\gamma, T} - \xi'_b \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, P_\gamma, T} - \\ &- \xi'_c \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_c} \right)_{P_a, P_b, P_\gamma, T} - \xi'_\gamma \left(\frac{\partial \epsilon'_i}{\partial P_\gamma} \right)_{P_a, P_b, P_c, T}, \end{aligned} \quad (5.39)$$

com

$$\zeta'_x = -C_{1x} \theta_a - C_{2x} \theta_b - C_{3x} \theta_c - C_{6x} \theta_\gamma, \quad (x = a, b, c, \gamma) \quad (5.38a)$$

$$\theta_{\gamma} = \frac{\beta_{\gamma} K_v - \beta_v K_{\gamma}}{K_v}, \quad K_{\gamma} = S_{16} + S_{26} + S_{36}, \quad \beta_{\gamma} = \left(\frac{\partial \ell_{n\gamma}}{\partial T} \right)_P,$$

(5.38b)

e

$$\xi'_x = C_{1x}\beta_a + C_{2x}\beta_b + C_{3x}\beta_c + C_{6x}\beta_{\gamma} \quad (5.39a)$$

Nas eqs. acima Como foi dito, não podemos calcular os coeficientes ζ'_x e ξ'_x da fase ferroelástica por falta de dados. No entanto, foi mostrado no Capítulo 4 que para $T < T_c$ S_{11} , S_{22} , S_{33} , S_{12} , S_{13} , S_{23} são constantes em primeira aproximação S_{16} , S_{26} , S_{36} tem uma divergência do tipo $(T_c - T)^{-1/2}$ e S_{66} diverge com $(T_c - T)^{-1}$. Disto concluímos que C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} devem ser essencialmente constantes; C_{16} , C_{26} , C_{36} são proporcionais a $(T_c - T)^{1/2}$ próximo da temperatura de transição; e que C_{66} varia linearmente com $T_c - T$. No Capítulo 3 vimos que $\gamma = \frac{\pi}{2} - [A_0(T_c - T)]^{1/2}$. Logo $\beta_{\gamma} \sim (T_c - T)^{-1/2}$ e como $K_{\gamma} = S_{16} + S_{26} + S_{36} \sim (T_c - T)^{-1/2}$, segue-se que $\theta_{\gamma} \sim (T_c - T)^{-1/2}$. Assim temos que ζ'_a , ζ'_b , ζ'_c e ξ'_a , ξ'_c diferem de ζ_a , ζ_b , ζ_c e ξ_a , ξ_b , ξ_c por uma constante. Além disso, ζ'_{γ} e ξ'_{γ} são proporcionais a $(T_c - T)^{1/2}$. Podemos portanto afirmar que próximo à transição a mesma análise que se aplica à fase ortorrômbica vale para fase monoclinica. Uma das consequências é que a aproximação hidrostática também não deve ser válida na fase monoclinica. Isto está coerente com a diminuição da simetria observada na transição, porque consequentemente a anisotropia deve aumentar. Logo, o termo $(\Delta \epsilon_{2T})_V$ é certamente quem domina na fase ferroelástica.

Por último vamos calcular a contribuição implícita e

explícita do fonon ω_{T0} (seção 5.1). As equações apresentadas nesta seção são relações termodinâmicas válidas para qualquer variável que seja função da temperatura e dos parâmetros de rede. Assim, basta substituir ϵ_i por ω_{T0} nas equações precedentes. A generalização da eq. (5.2a) quando incluímos a pressão é

$$\omega'_{T0}(P_a, P_b, P_c, T) = \omega_{T0}(P_o, T_c) \left[\frac{\epsilon_2(P_o, T_c)}{\epsilon'_a(P_a, P_b, P_c, T)} \right]^{1/2} \quad (5.40)$$

Levando em consideração as eqs. (5.11a) e (5.12) obtemos

$$\left(\frac{\partial \omega_{T0}}{\partial P_a} \right)_{P_b, P_c, T} \cong \left(\frac{\partial \omega_{T0}}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T} = - \frac{\omega_{T0}}{2\epsilon_2} \left(\frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T} \quad (5.41)$$

$$\left(\frac{\partial \omega_{T0}}{\partial P_c} \right)_{P_a, P_b, T} \cong 0$$

Após substituir as expressões acima nas análogas das eqs. (5.36) ($\epsilon_i \rightarrow \omega_{T0}$), encontramos um conjunto de equações parecidas com as eqs. (5.37)

$$(\Delta \omega_T)_P = \omega(T, P_o) - \omega(T_c, P_o) \quad (5.42a)$$

$$(\Delta \omega_P)_T \cong \int_{T_c}^T - (\xi_a + \xi_b) \frac{\omega_{T0}}{2\epsilon_2} \left(- \frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_b} \right)_{P_a, P_c, T} dT \quad (5.42b)$$

$$(\Delta \omega_T)_V = (\Delta \omega_T)_P + (\Delta \omega_P)_T \quad (5.42c)$$

Estas equações nos permitem separar a parte implícita da explícita de $(\Delta\omega_T)_P$, usando para isto os dados na Tabela 5-3a, 5-3c, e os valores de ϵ_2 e ω_{T0} nas figuras (5-3) e (5-6). O resultado está mostrado na fig. (5-14) tanto para pressão subindo como descendo, onde podemos ver que mais uma vez o termo de puro-temperatura é o dominante. Este resultado era esperado pois ϵ_2 e ω_{T0} estão intimamente relacionados entre si.

Os gráficos nas figs. (5-13a,b) (eixo-b) e (5-14) do CLS são semelhantes aos obtidos para muitos cristais com estrutura "perovskites" e ferroelétricos incipientes, cuja CD tem sido largamente estudada. Para $T > 210K$, quando o cristal passa a ter um comportamento normal com a temperatura, o termo de puro volume torna-se dominante como acontece em geral com os sólidos iônicos [54]. Sob condições normais, longe de regiões anômalas, os modos externos em cristais iônicos são os mais afetados por variações de volume. Por outro lado, nestes casos a temperatura não provoca grandes mudanças no espectro de fonons dos modos internos ou externos.

A partir das expressões para $(\Delta\epsilon_{iT})_V$ e $-(\Delta\epsilon_{iP})_T$ é possível calcular as partes implícita e explícita das polarizabilidades usando as eqs. (4.13). No entanto estas equações são aproximadas e um procedimento mais apropriado seria utilizar as expressões descritas no início da seção 4.1 para fazer o cálculo da polarizabilidade. SAMARA [55] mostrou que o termo explícito (puro temperatura) é quem produz a contribuição dominante no $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$. Ele também encontrou que a dependência explícita da polarizabilidade da rede (ou polarizabilidade do infravermelho), $(\frac{\partial\alpha_{ir}}{\partial T})_V$, é quem produz a contribuição dominante para CD estática destes materiais quando variamos a temperatura e mantemos a pressão constante. Comportamento semelhante foi observado por SAMARA e PEERCY [51] para o rutilo e por M.A.A.SILVA [28] no KDP. A dependência ex

plícita de α_{ir} com T vem de termos anarmonicos no potencial do cristal e relaciona diretamente a dependência com T de um modo TO "soft" da rede cristalina. De acordo com o que foi exposto acima, podemos dizer que a contribuição predominante de $(\Delta\epsilon_{2T})_V$ é devido a grandes anarmonicidades no potencial do cristal próximo da temperatura de transição onde a constante elástica C_{66} vai a zero. Isto afeta de maneira direta a polarizabilidade da rede cristalina e é uma evidência clara das anarmonicidades existentes no cristal na transição de fase. Como foi salientado na seção 3.1, na fase paraelástica os ions vibram em torno ao eixo-c ocupando com igual probabilidade posições simétricas com respeito ao plano m, e na fase ferroelástica os SO_4 encontram-se numa posição "fixa" rodados de 14° . Uma explicação natural para tudo isto, inclusive as anarmonicidades, é supor que os SO_4 estão num poço de potencial tipo "w-well". Quando aplicamos uma força paralela a $[010]$ estamos deformando o potencial e desta forma, "congelando" os ions SO_4 em sítios C_1 . A transição de fase seria entao inibida.

CONCLUSÕES

Começamos este trabalho apresentando uma discussão geral sobre estudos que têm sido realizados no CLS por meio de diversas técnicas experimentais. O Capítulo 2 fornece detalhes experimentais sobre nossas medidas de constante dielétrica (CD) em função da temperatura e pressão uniaxial, assim como o crescimento e orientação das amostras utilizadas em nossas medidas. O Capítulo 4 apresenta um estudo teórico que foi utilizado para entender nossos resultados experimentais. No Capítulo 5, apresentamos uma discussão detalhada dos resultados experimentais e os explicamos com base nas teorias de transições de fase e efeitos anarmônicos. Neste Capítulo faremos um breve resumo dos resultados mais importantes descritos nos Capítulos anteriores.

Fomos os primeiros a detectar a transição de fase fazendo medidas de CD no eixo-c. Das medidas de ϵ_3 em função da temperatura ($P = 0$ Kbar) concluímos que no eixo-c não há nenhum mecanismo responsável pela transição. Além disso, uma força paralela a $[001]$ não afeta a transição e dentro do erro experimental não conseguimos observar o deslocamento da temperatura de transição com a pressão uniaxial. Os resultados das medidas com temperatura fixa e pressão variando estão consistentes com os resultados obtidos para pressão fixa e temperatura variando, isto é, em ambos os casos para uma dada temperatura a CD aumenta com a pressão. O mesmo não acontece no KDP quando fazemos pressão uniaxial no eixo-c [28]

Também fomos os primeiros a verificar que a anomalia de ϵ_1 é idêntica a anomalia de ϵ_2 , e que portanto as duas têm a mesma natureza (origem comum). A anomalia é bem mais pronunciada no eixo-b e desta forma concluímos que o mecanismo que governa a transição está praticamente todo neste eixo. Em termos qualitativos, a CD é afetada da mesma forma por uma pressão uniaxial tanto no eixo-a como no eixo-b. Das medidas de ϵ_2 observamos que o CLS tem uma histerese com a temperatura próximo a transição e isto está relacionado com o movimento de paredes de domínios ferroelásticos. Fazendo pressão uniaxial no eixo-b próximo da temperatura de transição, observamos uma instabilidade que também pode ser atribuída aos domínios ferroelásticos. Isto parece indicar que termos não-lineares de acoplamento entre o "stress" e o campo elétrico (ou equivalentemente entre o "strain" e o deslocamento elétrico) são importantes na região de temperatura onde a constante elástica C_{66} vai a zero. Assim como no eixo-c, os resultados das medidas nos eixos-a e b que envolvem variações de temperatura estão consistentes com as medidas onde a pressão varia. Além disso, das medidas mistas concluímos que todas as transformações com temperatura e pressão são reversíveis. Isto nos permite supor que a CD é uma função da temperatura e das pressões uniaxiais, ou equivalentemente uma função da temperatura e dos parâmetros de rede.

As anomalias na CD foram explicadas admitindo-se a existência de um fonon TO anômalo que deve ser ativo no infravermelho. Estimamos a energia deste fonon (144cm^{-1}) e verificamos que está compreendido no intervalo de energia dos modos libracionais dos SO_4 no CLS. Isto sugere que o fonon esteja associado às rotações anômalas dos íons SO_4 na transição, que em outros sulfatos mistos [1] também é responsável pelas propriedades anômalas. Em particular, mostramos que este fonon

é o principal responsável pela variação anômala do calor específico em temperaturas próximas da transição de fase.

O fato de uma força paralela a $[100]$ ter efeitos semelhantes a uma força paralela a $[010]$, pode ser compreendido com base no comportamento anômalo dos modos acústicos transversos γ_2 (vetor de onda $[100]$, polarização $[010]$) e γ_6 (vetor de onda $[010]$, polarização $[100]$) que tendem a zero e estão associados com a transição em $T = 202\text{K}$. Aplicando uma pressão igual a 1 Kbar ao longo do eixo-b por exemplo, a energia do fonon acústico aumenta 350% aproximadamente. Isto poderia favorecer a estabilidade da fase monoclinica, inibindo desta forma a transição de fase $C_{2h}^5 \rightarrow D_{2h}^{16}$, onde o cristal de CLS passa da estrutura monoclinica para a estrutura ortorrômbica.

O comportamento de ϵ_2 com pressão uniaxial é diferente do comportamento com pressão hidrostática (a forma qualitativa da curva de CD permanece a mesma), o que parece indicar que pode existir uma outra transição de fase com pressão uniaxial. Este fato também está apoiado nos resultados obtidos quando aplicamos uma pressão no eixo-b mantendo a temperatura constante, onde é observado o aparecimento de um pico na CD próximo à temperatura de transição em 202K.

Do estudo realizado com a ELL obtivemos o comportamento das constantes de deformação e da CD em função da pressão e temperatura. Em particular, calculamos como devem ser as constantes S_{ij} na fase ferroelástica, já que não existem dados experimentais suficientes para determinar as constantes nesta fase. Para temperaturas próximas a transição a teoria da ELL não explica bem as variações que ocorrem na CD, tendo o mesmo já sido observado por IVANOV e PIETRASZKO [16] no estudo de propriedades ópticas do CLS. Da mesma forma como foi feito por nós, estes autores consideraram que a transição devia ser

pseudoprópria, e atribuíram as divergências entre a teoria e os resultados experimentais à existência de um ponto tricrítico. Se houver uma nova transição de fase induzida por pressão uniaxial, então este ponto realmente existe. Isto já foi confirmado no KDP [27,28] que é um caso similar ao CLS. No entanto, nós acreditamos que a principal causa para a falha no modelo da ELL seja o fato dela representar apenas as mudanças no grupo pontual, e deixar de lado as transformações no grupo espacial. Este é o caso das rotações dos íons SO_4 que provocam uma redistribuição da carga na célula unitária e estão associadas com mudanças no sítio de simetria. Em outras palavras, a ELL representa bem as propriedades físicas que dependem do "volume", mas não as propriedades que dependem da "temperatura" (termo predominante próximo à transição)

Finalmente, a partir de medidas independentes da CD com a pressão e temperatura, conseguimos separar as contribuições anarmônicas implícitas das explícitas. Foi mostrado que na fase paraelástica as contribuições anarmônicas explícitas de ϵ_2 e também ω_{T0} são dominantes no intervalo de temperatura que vai de 202 a 210K. O mesmo deve acontecer na fase ferroelástica logo abaixo da temperatura de transição, mas para $T > 210\text{K}$ as contribuições anarmônicas implícitas passam a dominar. O termo explícito é o responsável pelas anomalias da CD na transição. Tais anomalias são induzidas pela variação na polarizabilidade da rede (α_{ir}) com a temperatura e refletem as anarmonicidades envolvidas na rotação dos íons SO_4 . Por último, nos eixos-a e c onde nada de importante acontece, as contribuições implícitas de ϵ_1 e ϵ_3 são sempre dominantes.

Trabalhos futuros poderiam ser feitos para determinar as constantes elásticas que faltam na fase ferroelástica. Isto seria de fundamental importância para depois poder reali-

zar um estudo completo das anarmonicidades, inclusive dos modos ativos no Raman. A Espectroscopia Raman também poderia ser empregada para verificar a inibição da transição de fase sugerida neste trabalho, ou então a existência de uma nova transição de fase no CLS induzida por pressão uniaxial. Um estudo de grande importância que serviria para testar algumas das previsões feitas neste trabalho, seria a utilização da técnica de Refletividade Infravermelho Polarizada para observar o comportamento do fonon anômalo em função da temperatura. Se o resultado obtido fosse negativo, então este fonon tem que estar fora do centro da zona de Brillouin (a transição ferroelástica seria "imprópria") e poderia certamente ser encontrado fazendo-se Difração de Neutrons. Um estudo de Dinâmica de Redes ajudaria a compreender melhor o mecanismo da transição de fase ferroelástica $\leftrightarrow$ paraelástica que o CLS exibe em $T = 202K$.

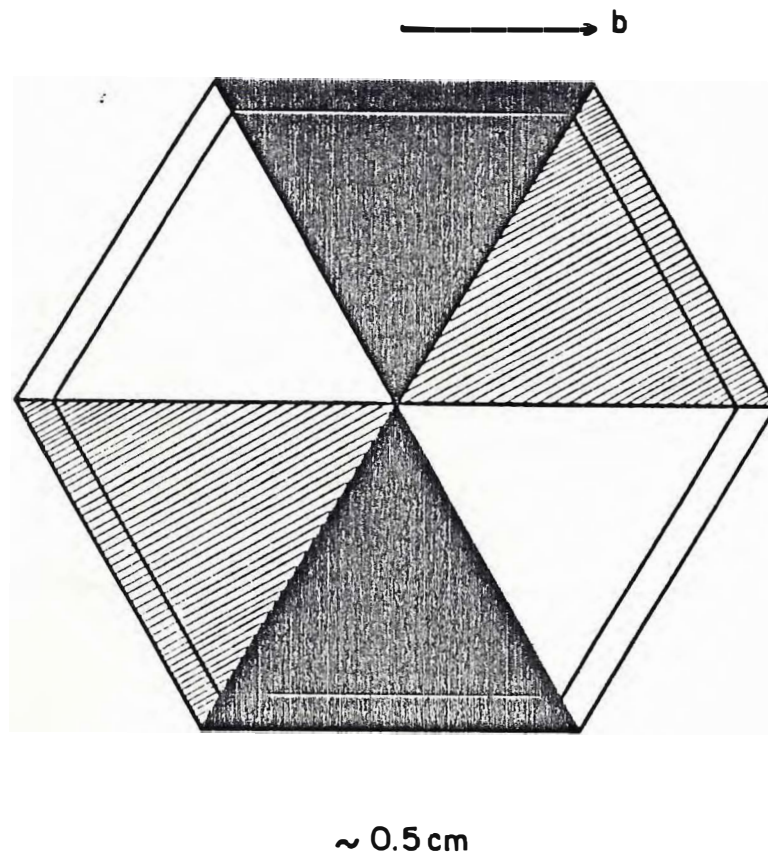


FIGURA 2-1 *Cristal de CLS típico como visto com polarizadores cruzados. O eixo-c é perpendicular ao plano da figura. Em cada um dos domínios os eixos-a' e b estão dispostos como mostrado no domínio acima.*

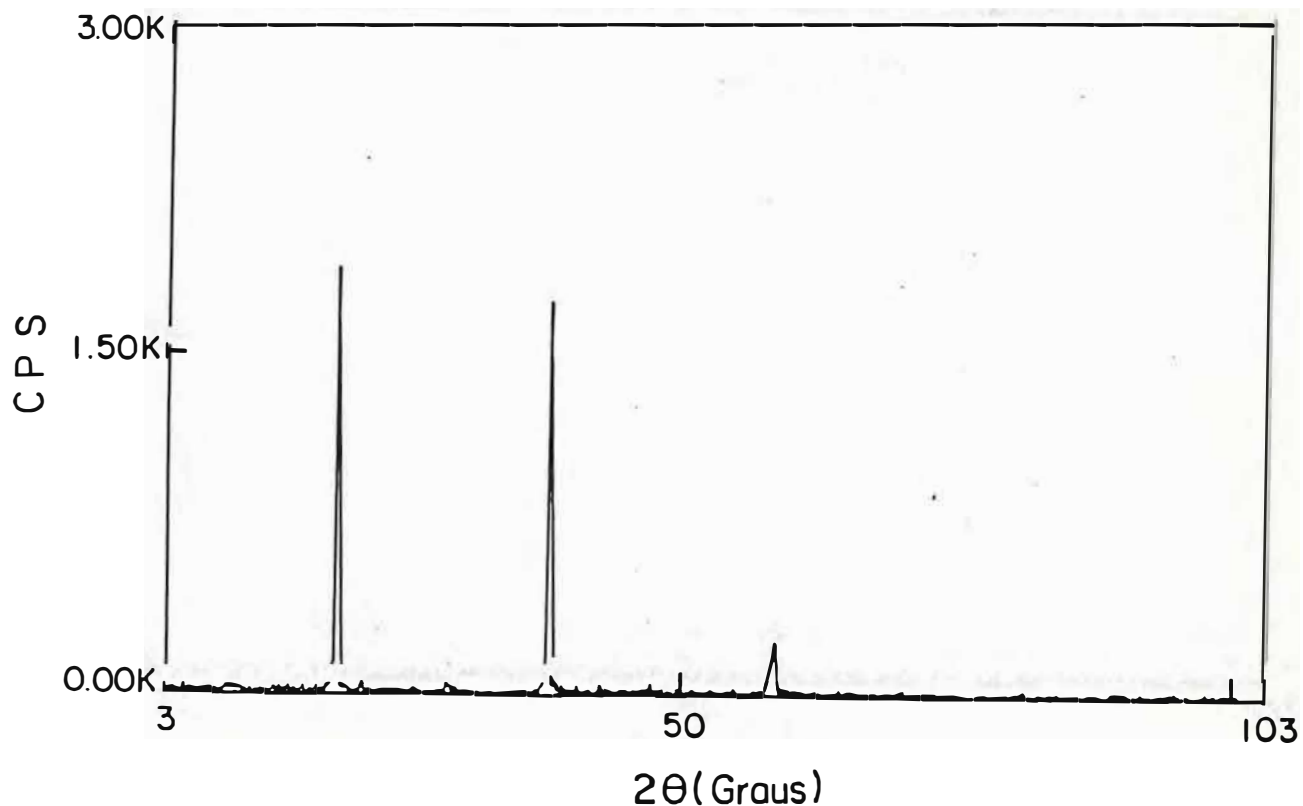


FIGURA 2-2a Espectro de Difração de Raio-x. O eixo-a é perpendicular à face do cristal, sendo o ângulo com o feixe de raios-x igual a $\pi/2 - \theta$. Na Tabela abaixo estão os ângulos 2θ entre 3° e 103° para os quais aparece a reflexão quando $\lambda = 1.5046\text{\AA}$. O ângulo $2\theta = 81.34^\circ$ não é visto na figura porque o feixe de raio-x não incidiu mais sobre a amostra quando esta foi girada. h, k, l são os índices de Miller tais que $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = \vec{K}_s - \vec{K}_i$ ($\vec{K}_i$ é o vetor de onda incidente; $\vec{K}_s$ é o vetor de onda espalhado; $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ são os vetores da rede recíproca)

h	k	l	2θ
2	0	0	18.75°
4	0	0	38.03°
6	0	0	58.52°
8	0	0	81.34°

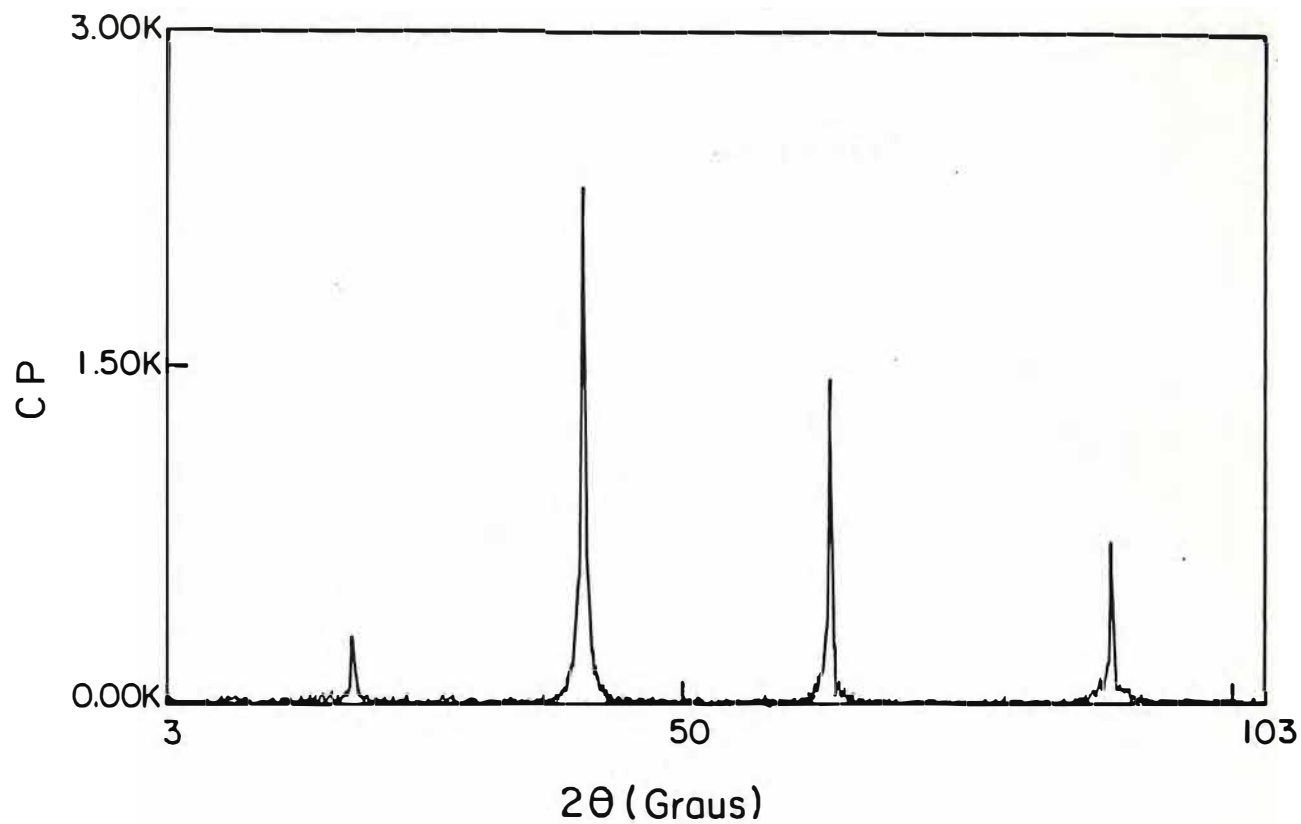


FIGURA 2-2b Espectro de Difração de Raio-x. O eixo-c é perpendicular à face do cristal. Na Tabela abaixo estão os ângulos 2θ entre 3° e 103° para os quais aparece a reflexão quando $\lambda = 1.5406\text{\AA}$. h, k, l estão definidos na fig. (2-2a).

h	k	l	2θ
0	0	2	20.12°
0	0	4	40.89°
0	0	6	63.20°
0	0	8	88.64°

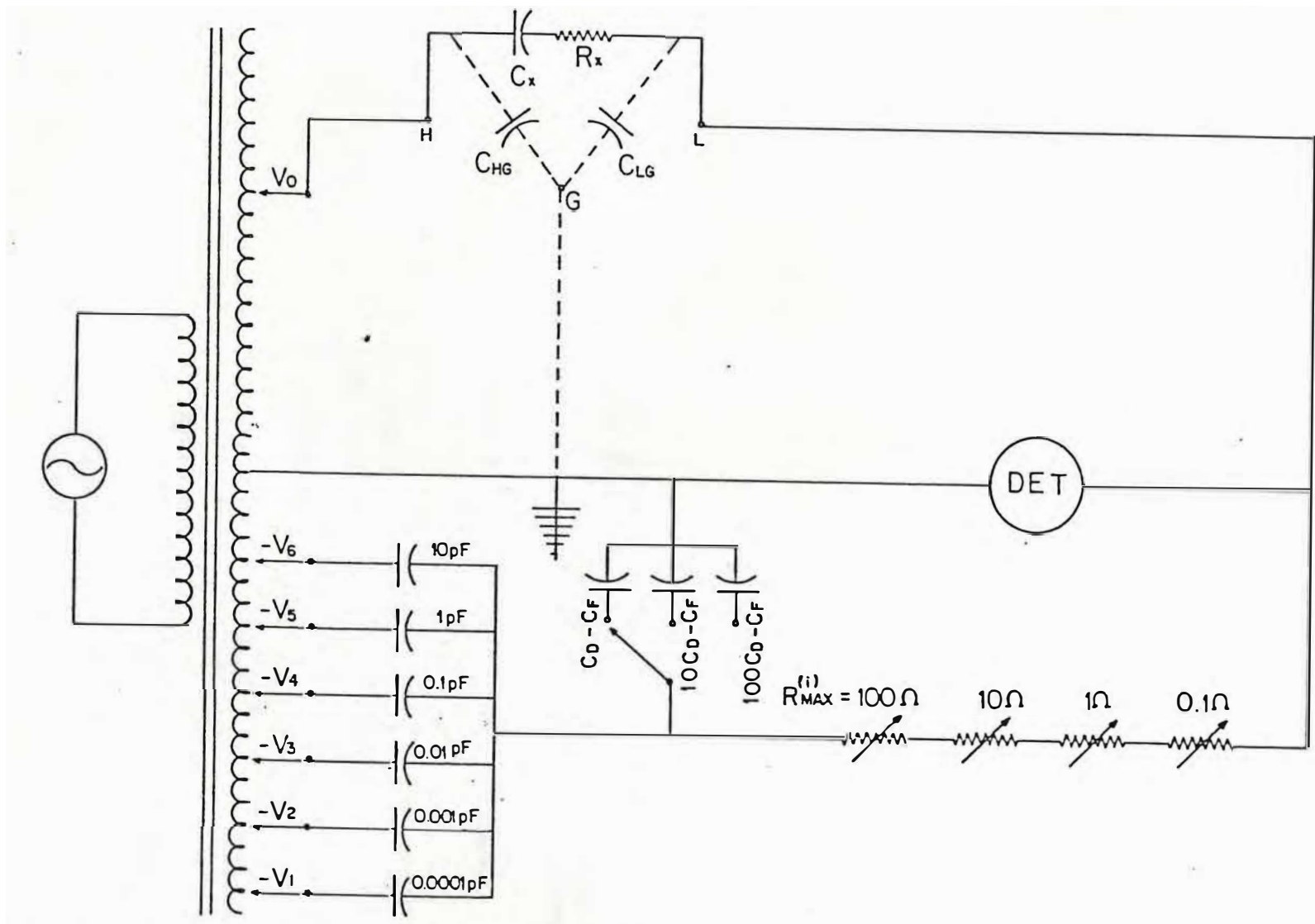
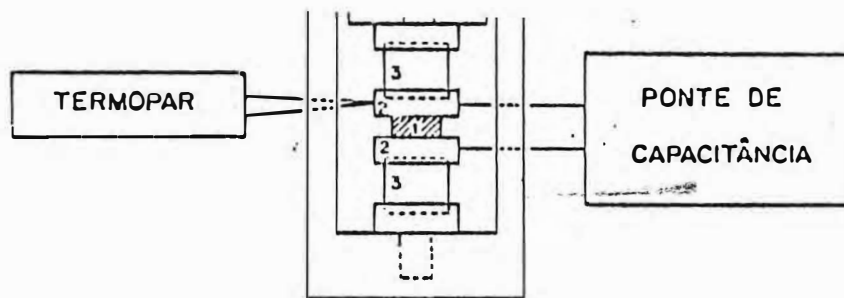


FIGURA 2-3 Esquema utilizado para medir a capacitância. Na figura $C_D = 0.001592\mu\text{F}$; $C_F = 11.1111\text{pF}$
 $R_j^{(i)} = R_{\max}^{(i)} m_i$, $V_j = V_a n_j$, onde V_a é a voltagem máxima no secundário, $m_i = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$
e $n_j = -0.1, 0.0, 0.1, \dots, 1.0$. A capacitância desconhecida é calculada igualando-se a impedância da parte superior do circuito com a impedância efetiva direta no detetor da parte inferior do circuito.



LEGENDA: 1-Amostra, 2-Placas do Capacitor, 3-Safiras.

FIGURA 2-4a - Descrição esquemática do cabeçote usado para realização das medidas de capacitância com pressão uniaxial.

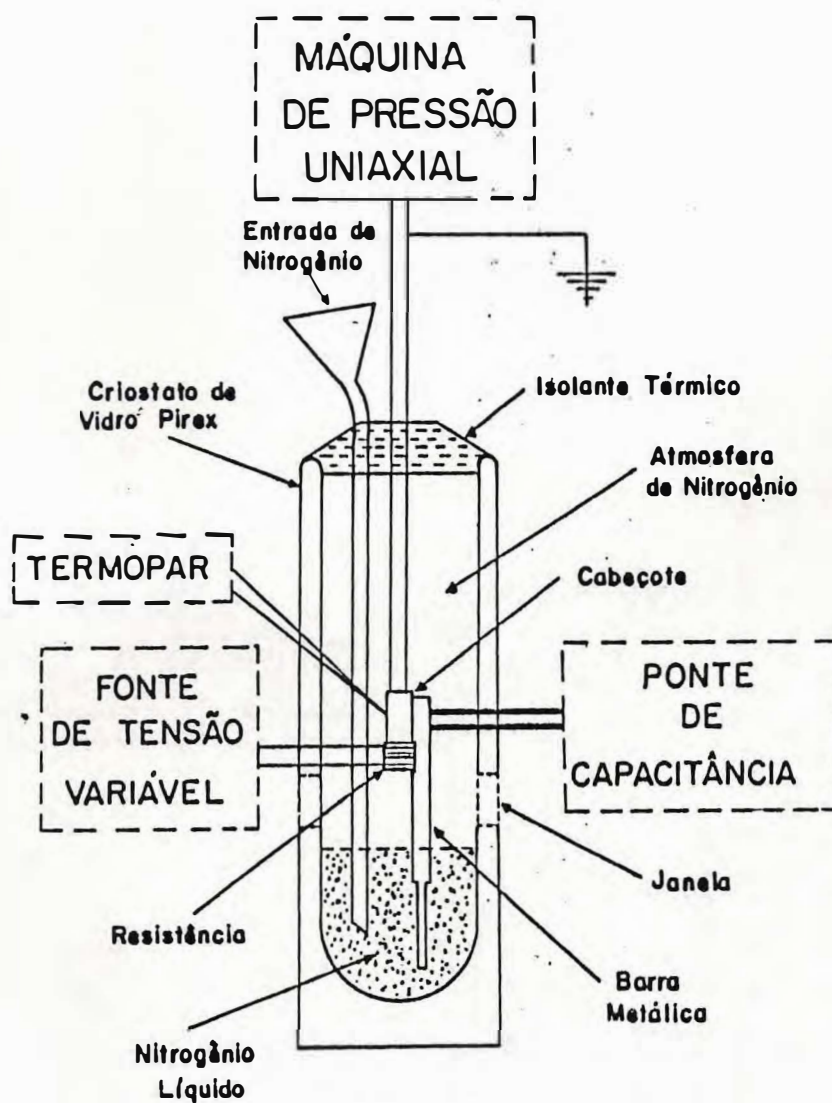
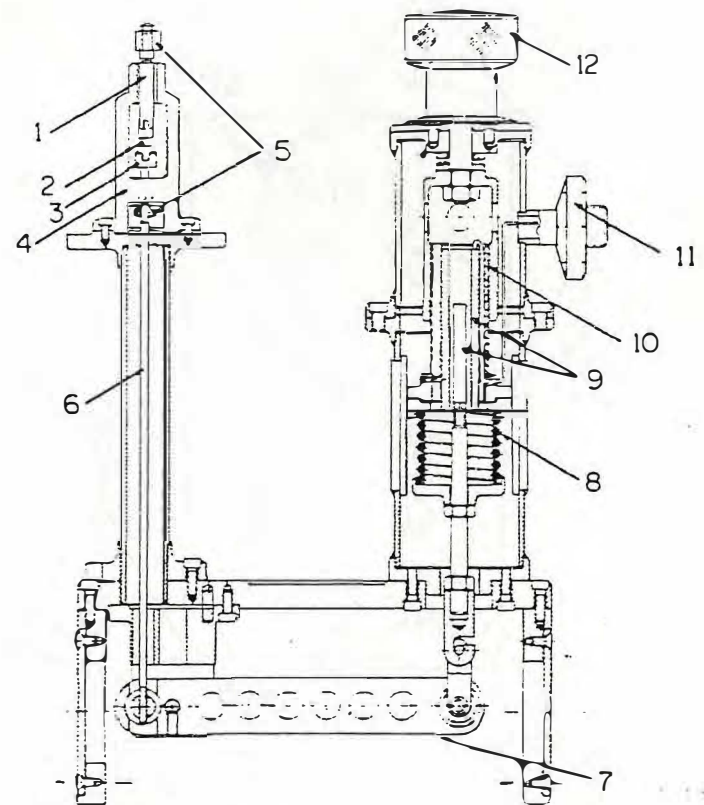
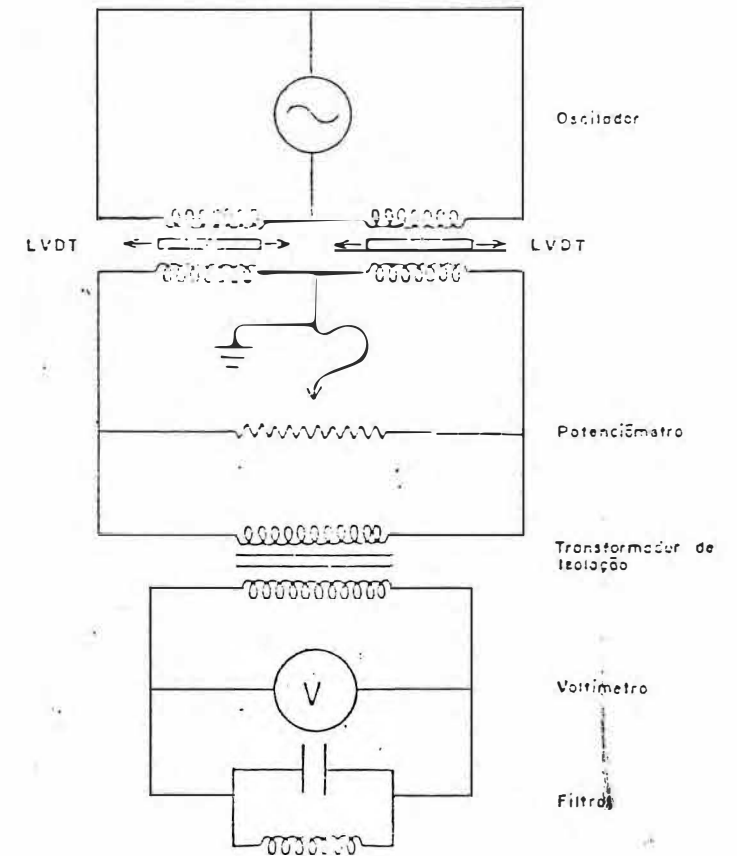


FIGURA 2-4b Descrição básica da montagem da experiência para medidas de constante dielétrica.



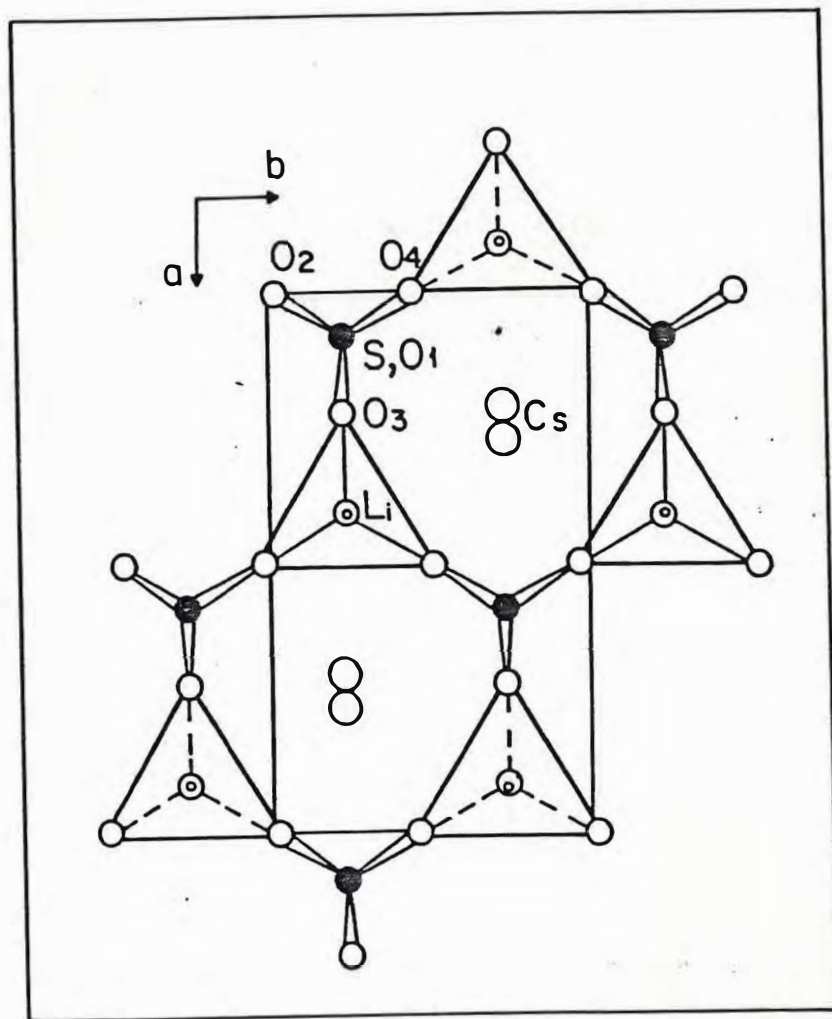
(a) Parte Mecânica.

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-
ra-fuso, 11- Entrada elétrica, 12- Manivela

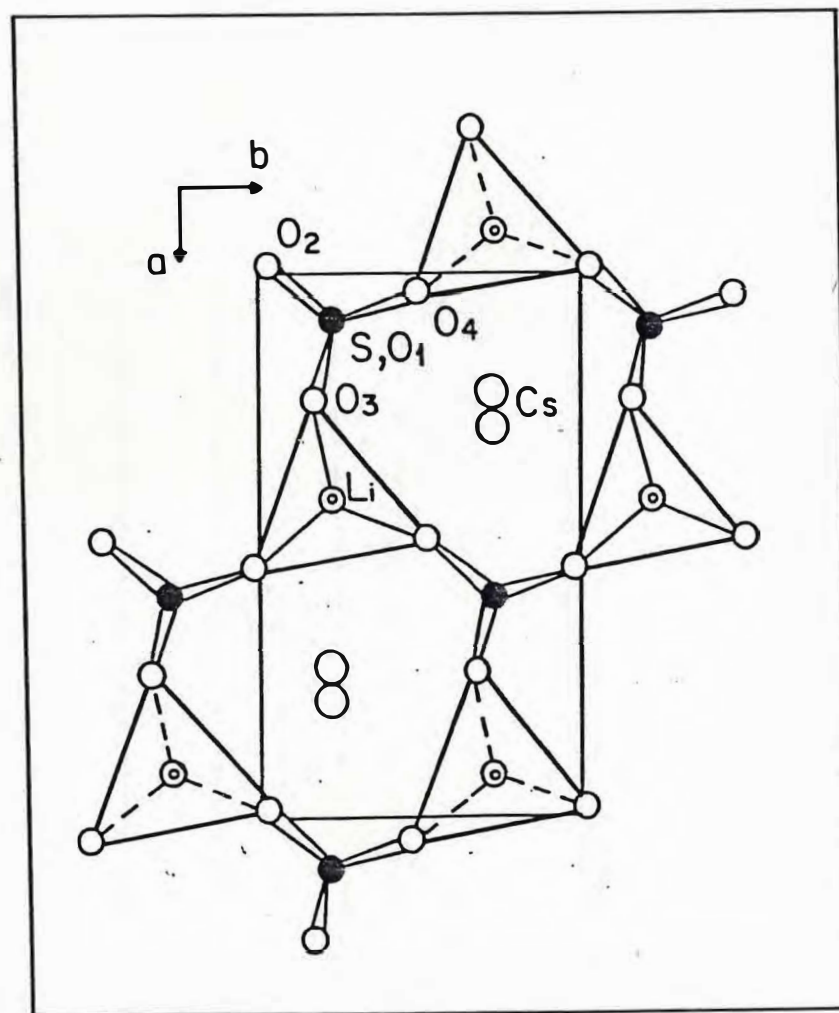


(b) Circuito elétrico para medição da
força aplicada.

Figura 2-51: Aparelho de Pressão Uniaxial



Fase D_{2h}^{16}



Fase C_{2h}^5

FIGURA 3-1 Estrutura cristalina do CLS na fase D_{2h}^{16} ($T > 202K$) e na fase C_{2h}^5 ($T < 202K$) conforme KRUGLIK et al [1]. Somente uma camada de tetraedros da célula unitária é mostrada; a segunda camada está ligada à primeira por um plano de deslizamento n .

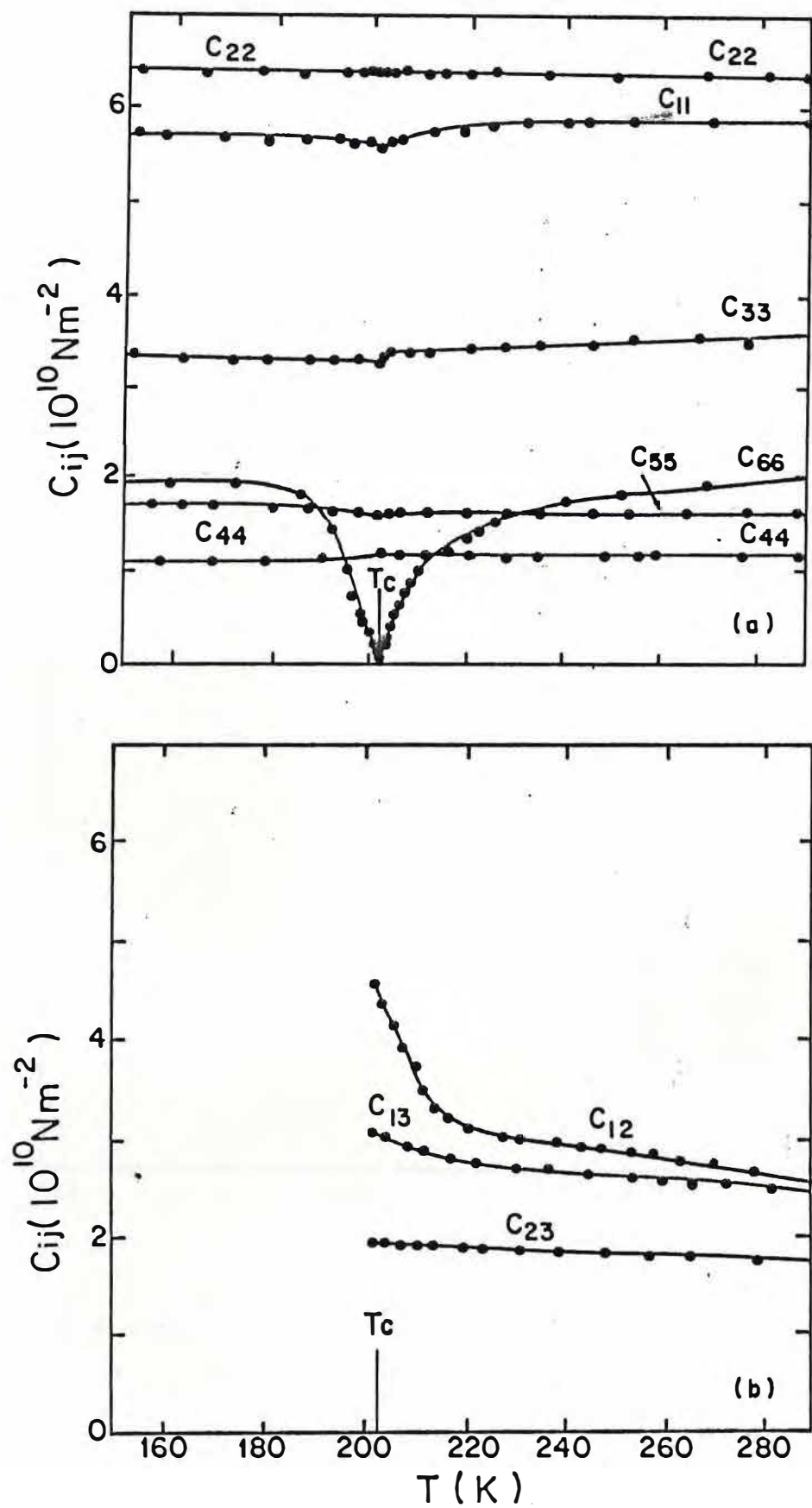


FIGURA 3-2 Constantes de Rigidez Elástica do CLS segundo MRÖZ et al [11].

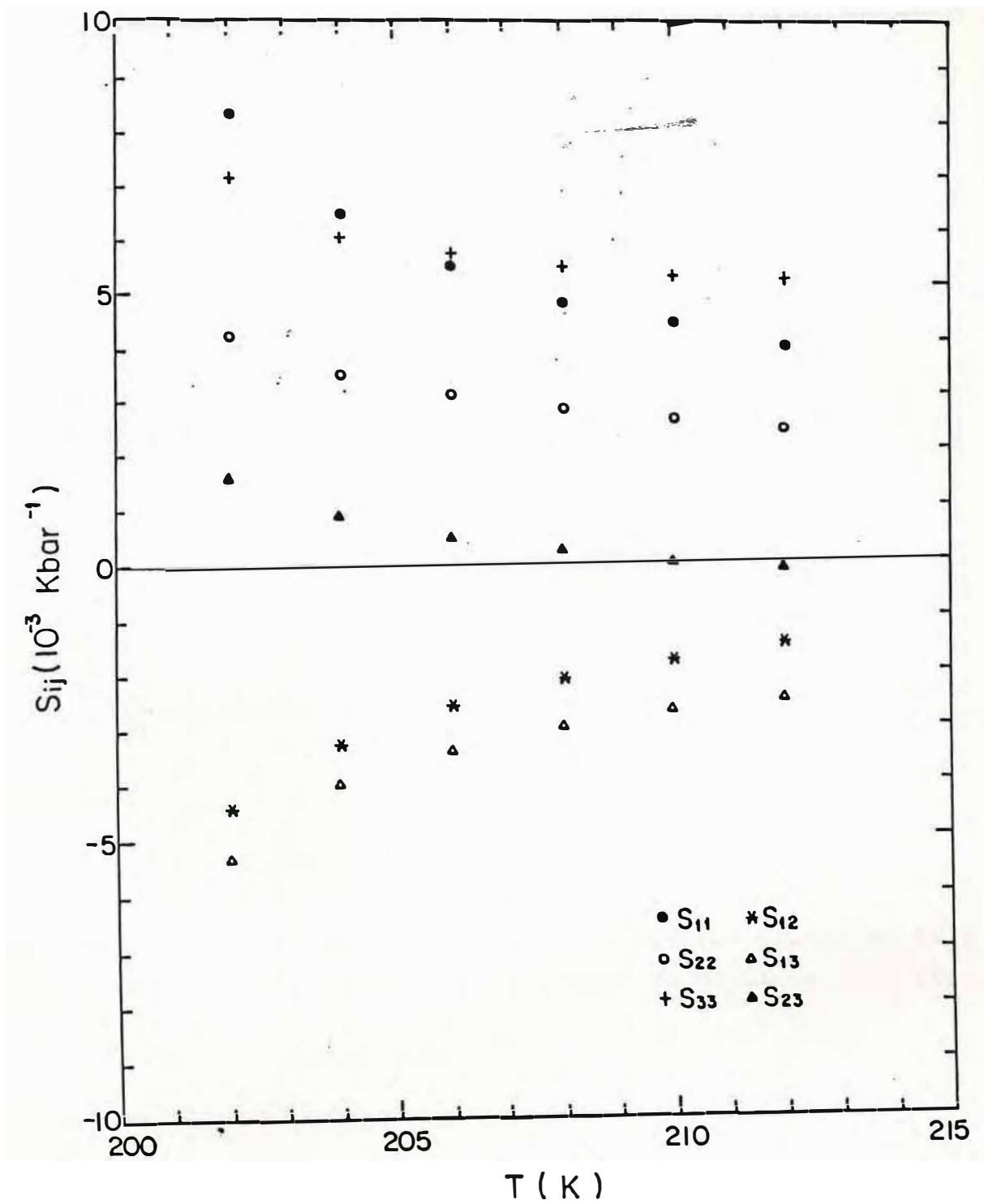


FIGURA 3-3a Constantes Elásticas de Deformação na Fase Paraelástica, calculadas a partir dos dados obtidos das figuras (3-2a,b).

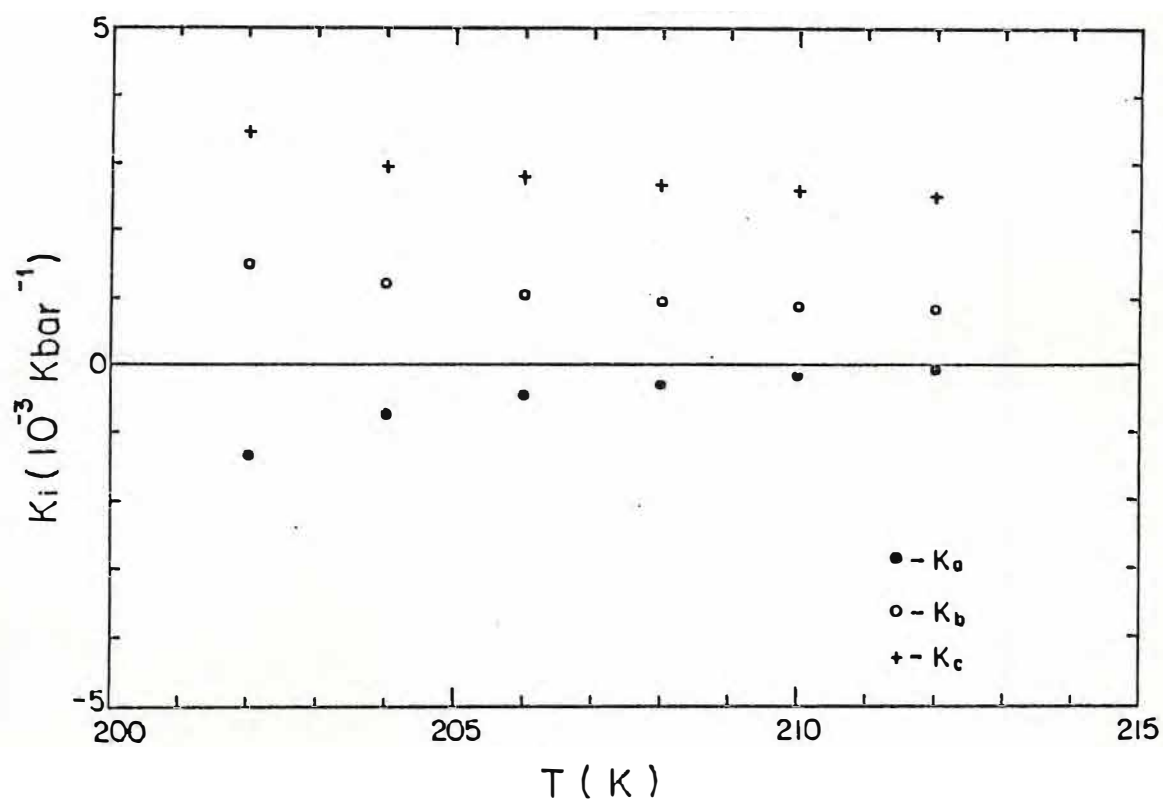


FIGURA 3-3b *Módulos de Compressibilidade Isotérmica Linear na Fase Paraelástica calculados a partir de dados na fig. (3-3a).*

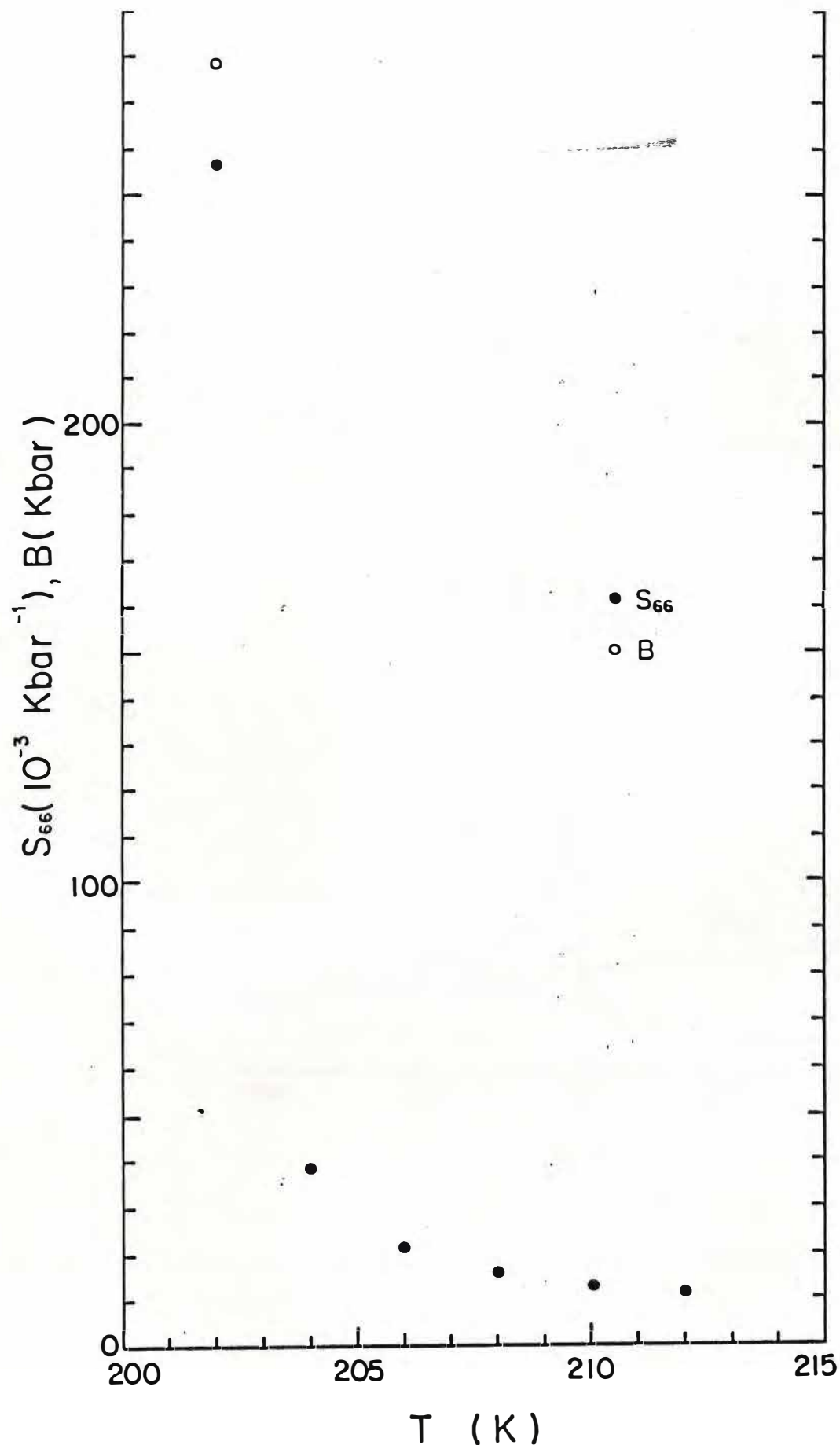


FIGURA 3-3c Módulo de Bulk e Constante Elástica S_{66} na Fase Paraelástica calculados a partir dos dados nas figs. (3-2a) e (3-3b).

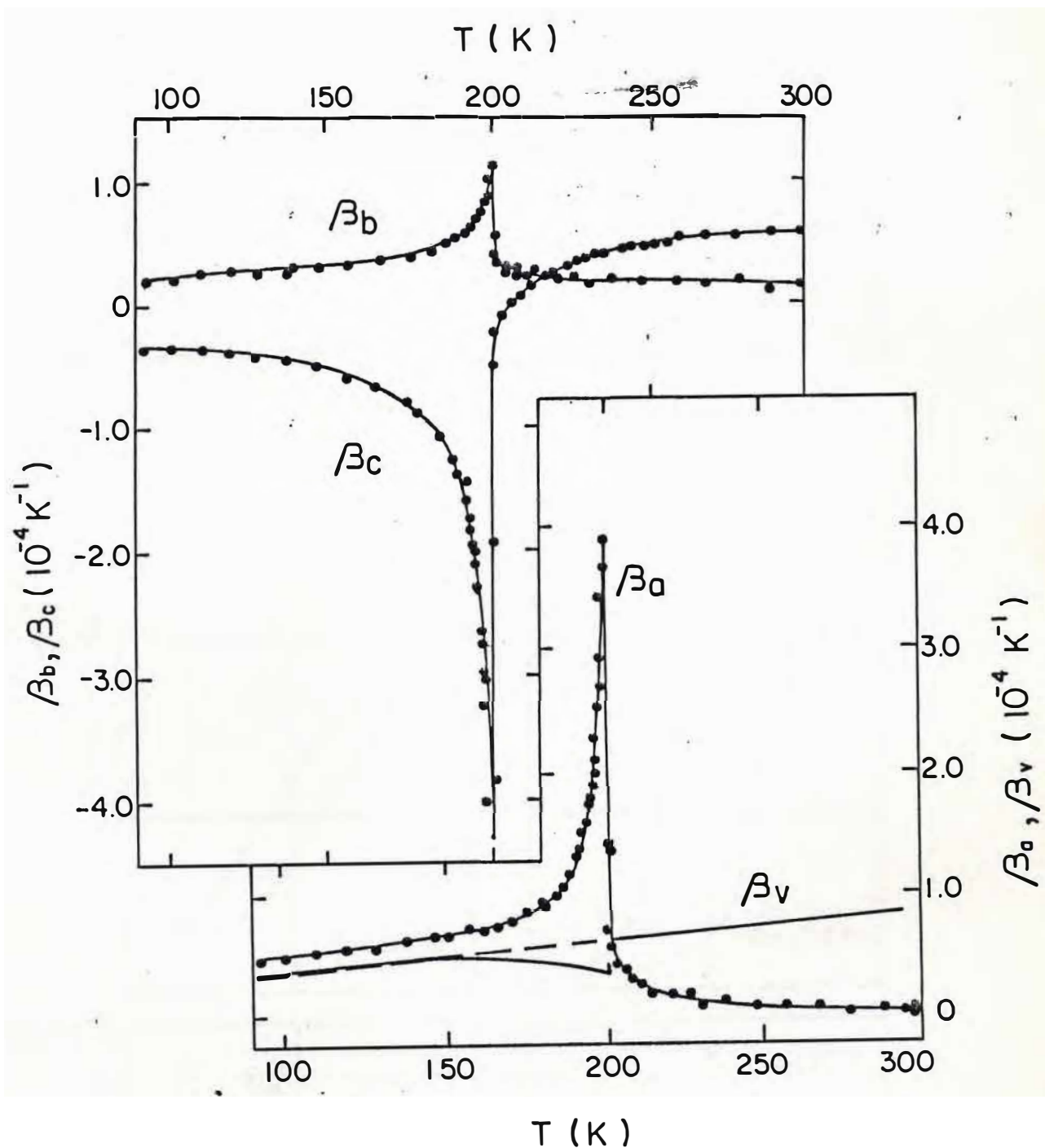


FIGURA 3-4 Coeficientes de Expansão Térmica Volumétrico e Linear conforme a Ref. 4.

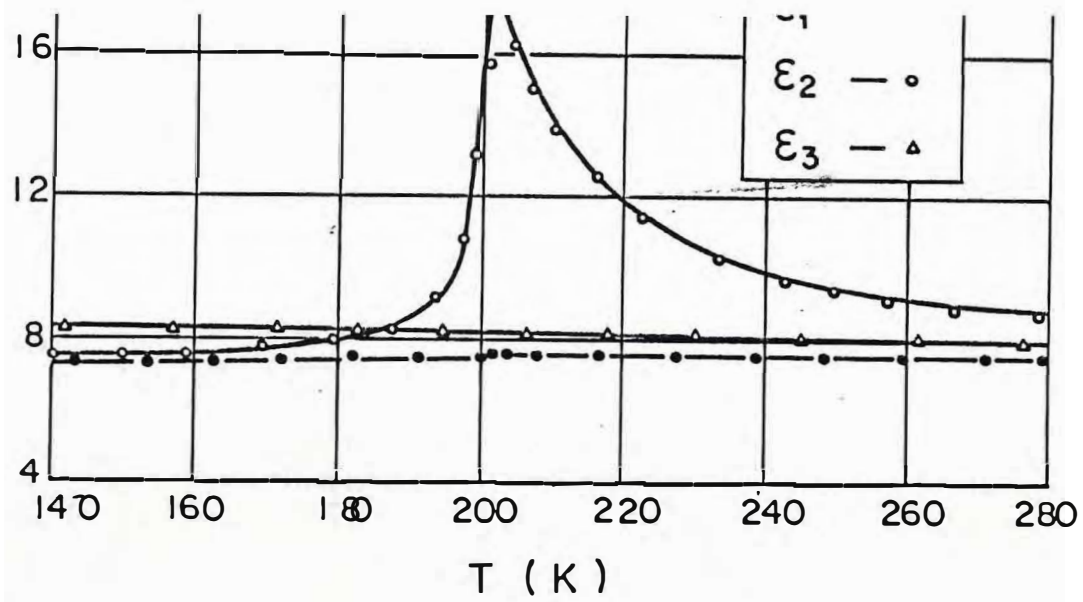


FIGURA 3-5 Constante Dielétrica do CLS (Ref. 9).

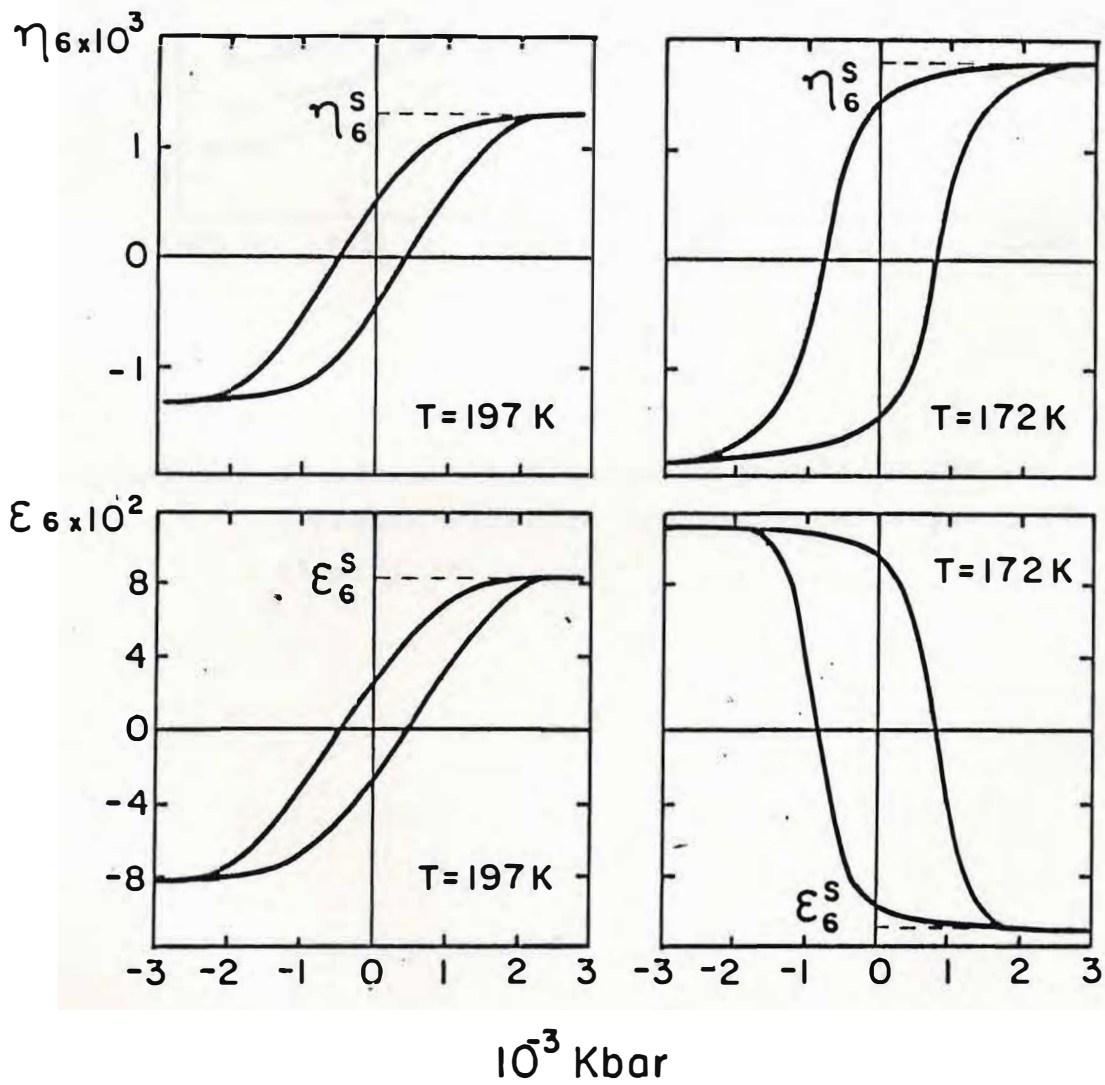


FIGURA 3-6 Ciclos de Histerese da componente η_6 do "strain" e da componente ϵ_6 da Permissividade Dielétrica versus o "stress" σ_6 conforme PAKULSKI et al [17].

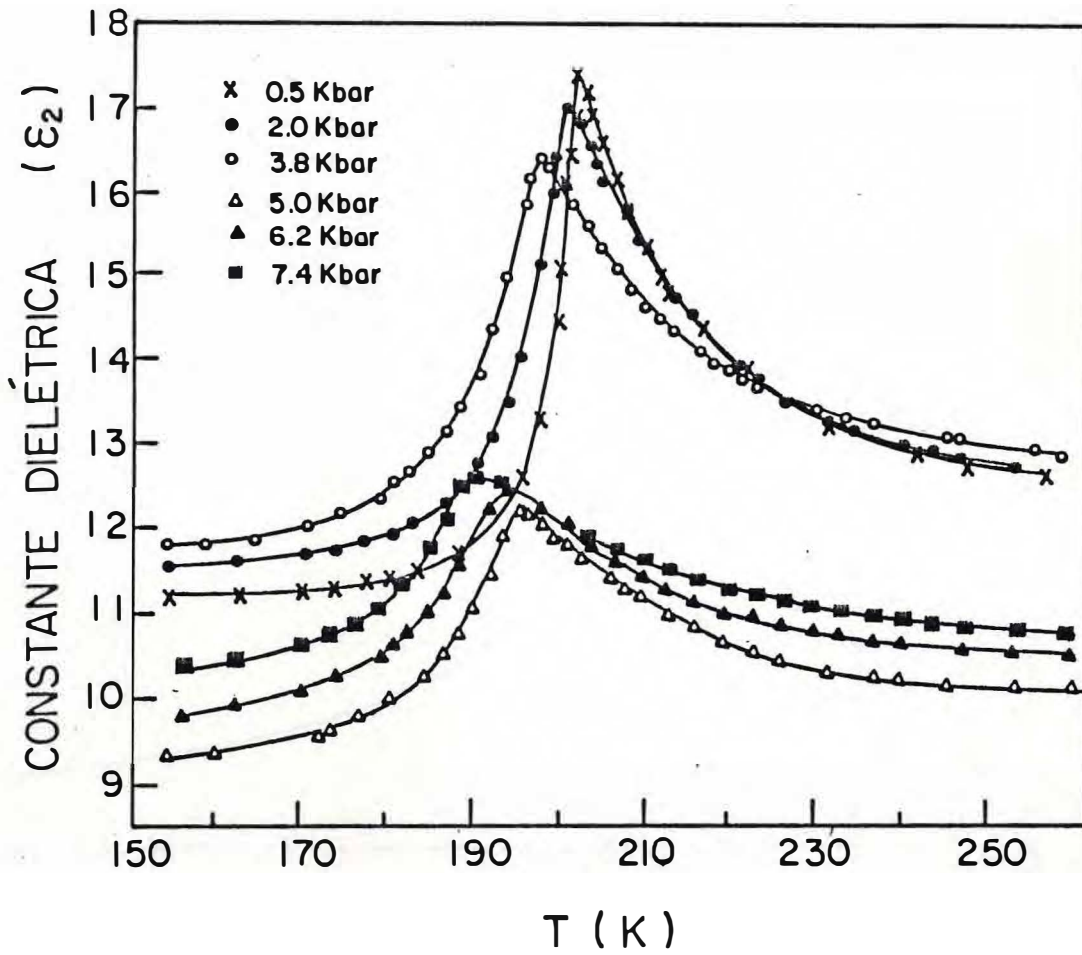


FIGURA 3-7 Constante Dielétrica em função da temperatura para diversas Pressões Hidrostáticas segundo RAGHUNATHA et al [18].

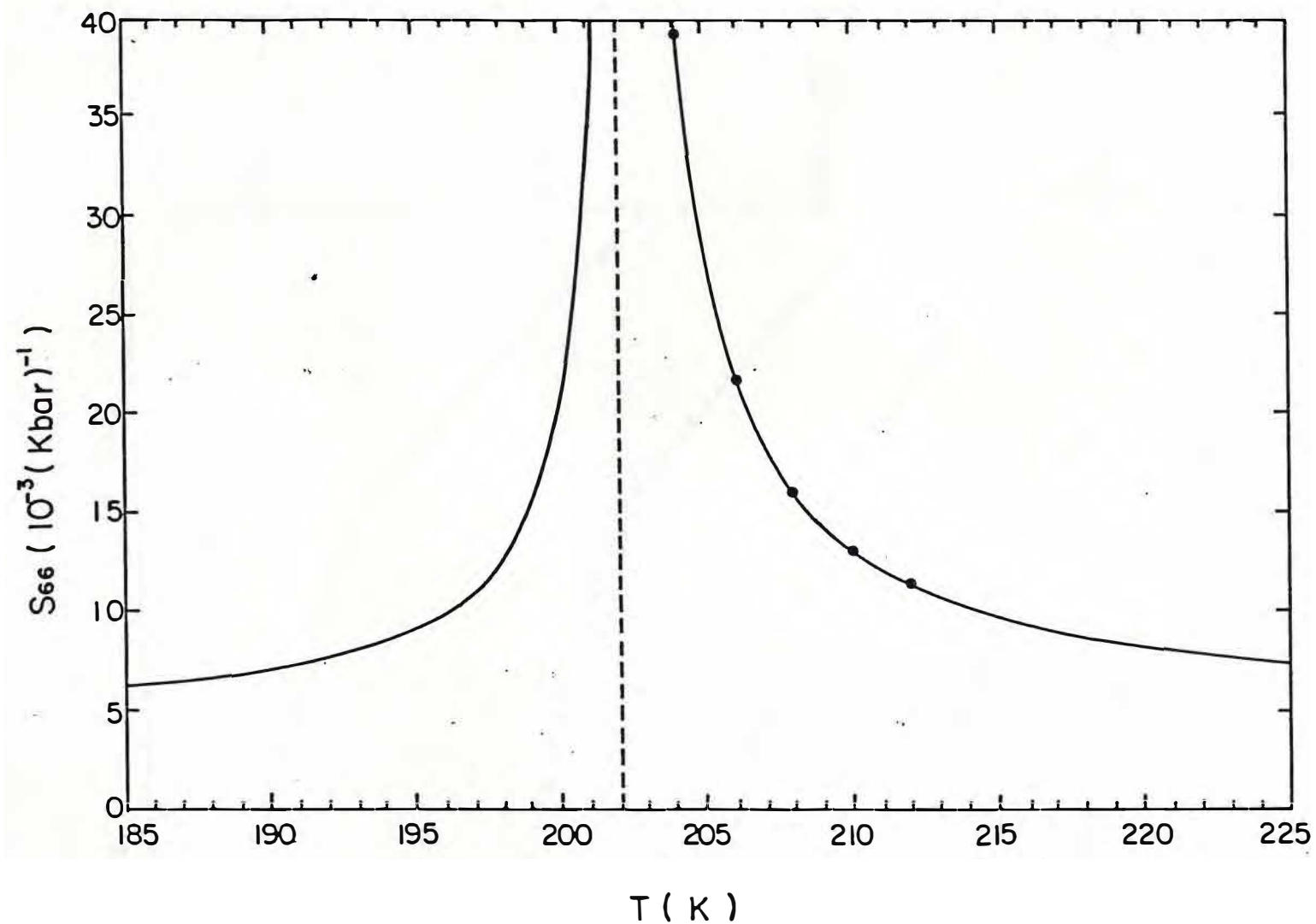


FIGURA 4-1 Cálculo teórico da Constante Elástica S_{66} a partir da ELL. Os pontos são dados experimentais obtidos da fig. (3-3c).

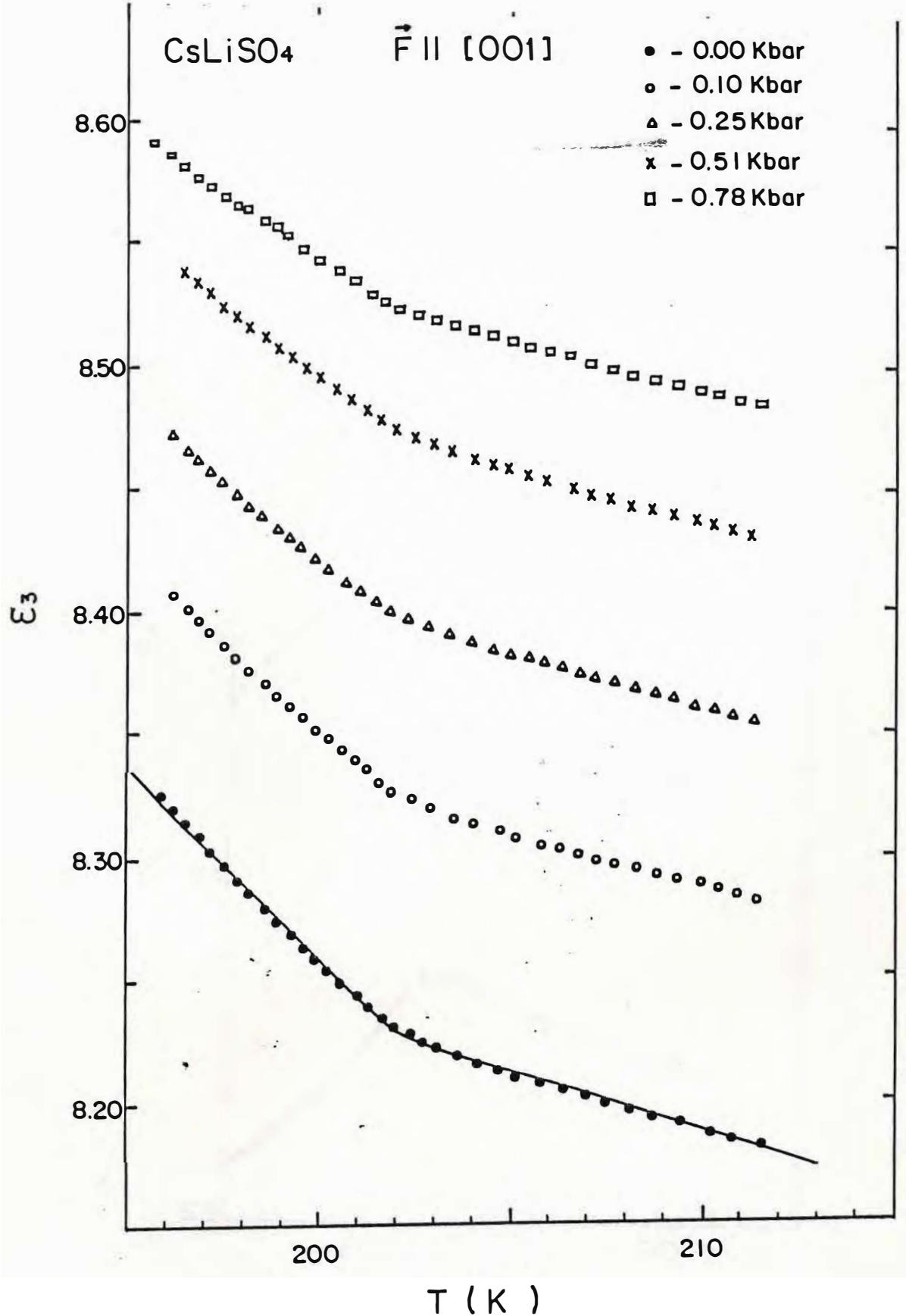


FIGURA 5-1 Constante Dielétrica versus a temperatura para várias pressões com $\vec{F} \parallel [001]$. As medidas foram feitas com a temperatura subindo. Antes do começo de cada medida o sistema estava "inicialmente livre", isto é, ao descer a temperatura de 212K a 196K (não mostrada na figura) a pressão no cristal era igual a zero. Somente após chegar em 196K é que aplicávamos a pressão desejada.

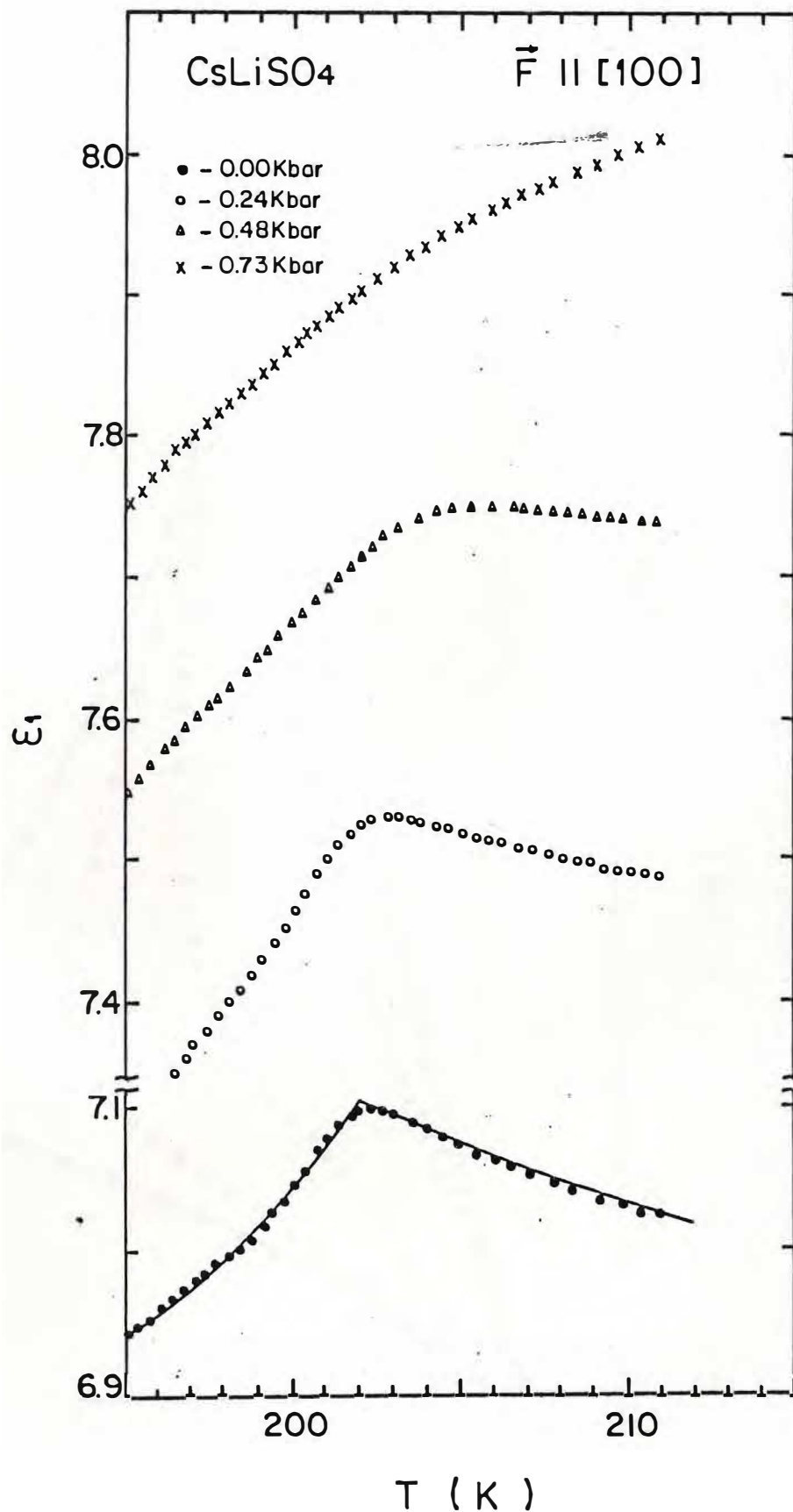


FIGURA 5-2 Constante Dielétrica versus a temperatura para varias pressões com $\vec{F} \parallel [100]$. As medidas foram feitas com a temperatura subindo e antes do começo de cada medida o sistema estava "inicialmente livre" como descrito na fig.(5-1).

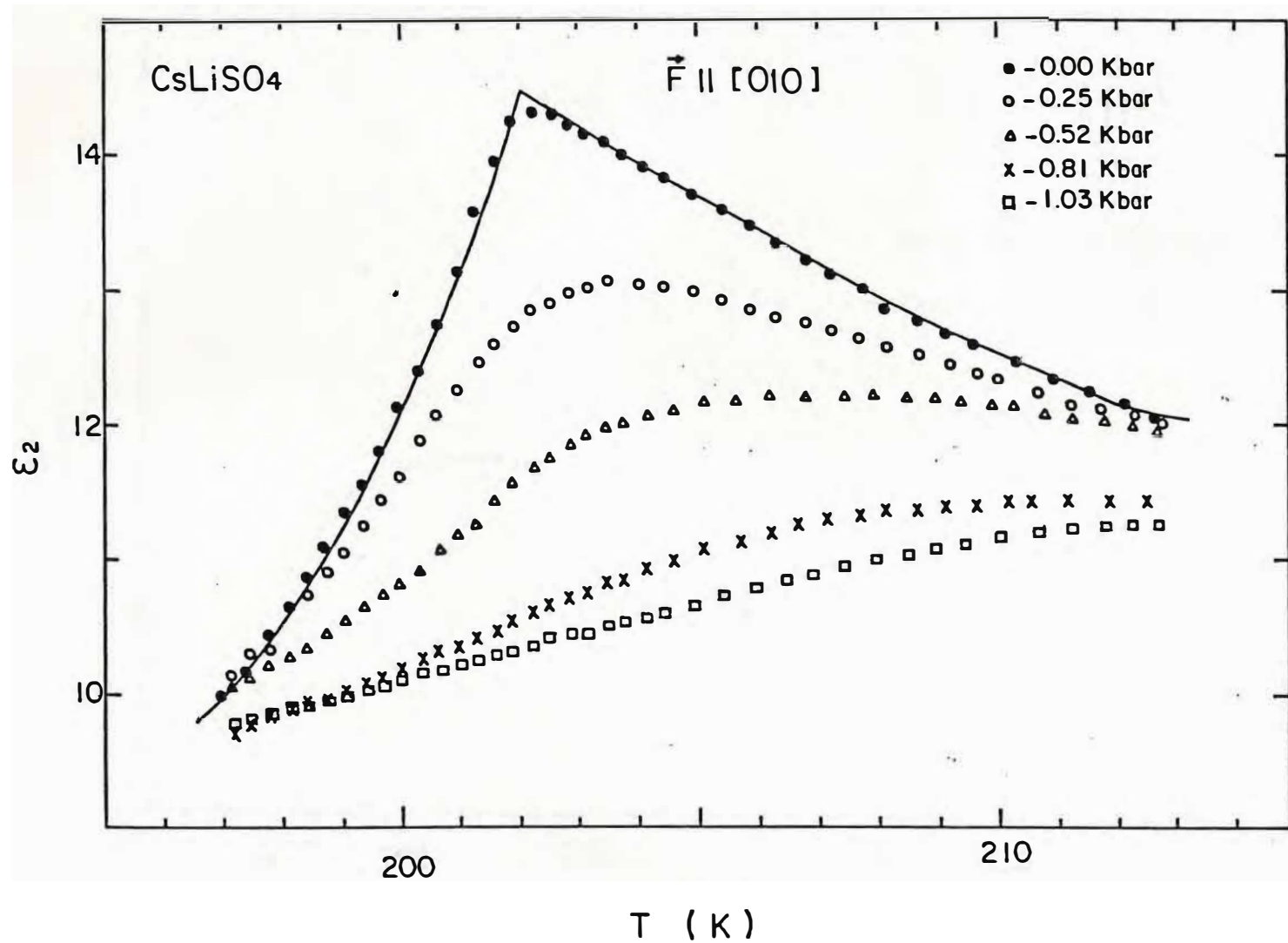


FIGURA 5-3 Medidas de Constante Dielétrica versus a Temperatura para várias pressões com $\vec{F} \parallel [010]$. As medidas foram feitas com a temperatura subindo e antes do começo de cada medida o sistema esta "inicialmente livre" como descrito na Fig. 5-1.

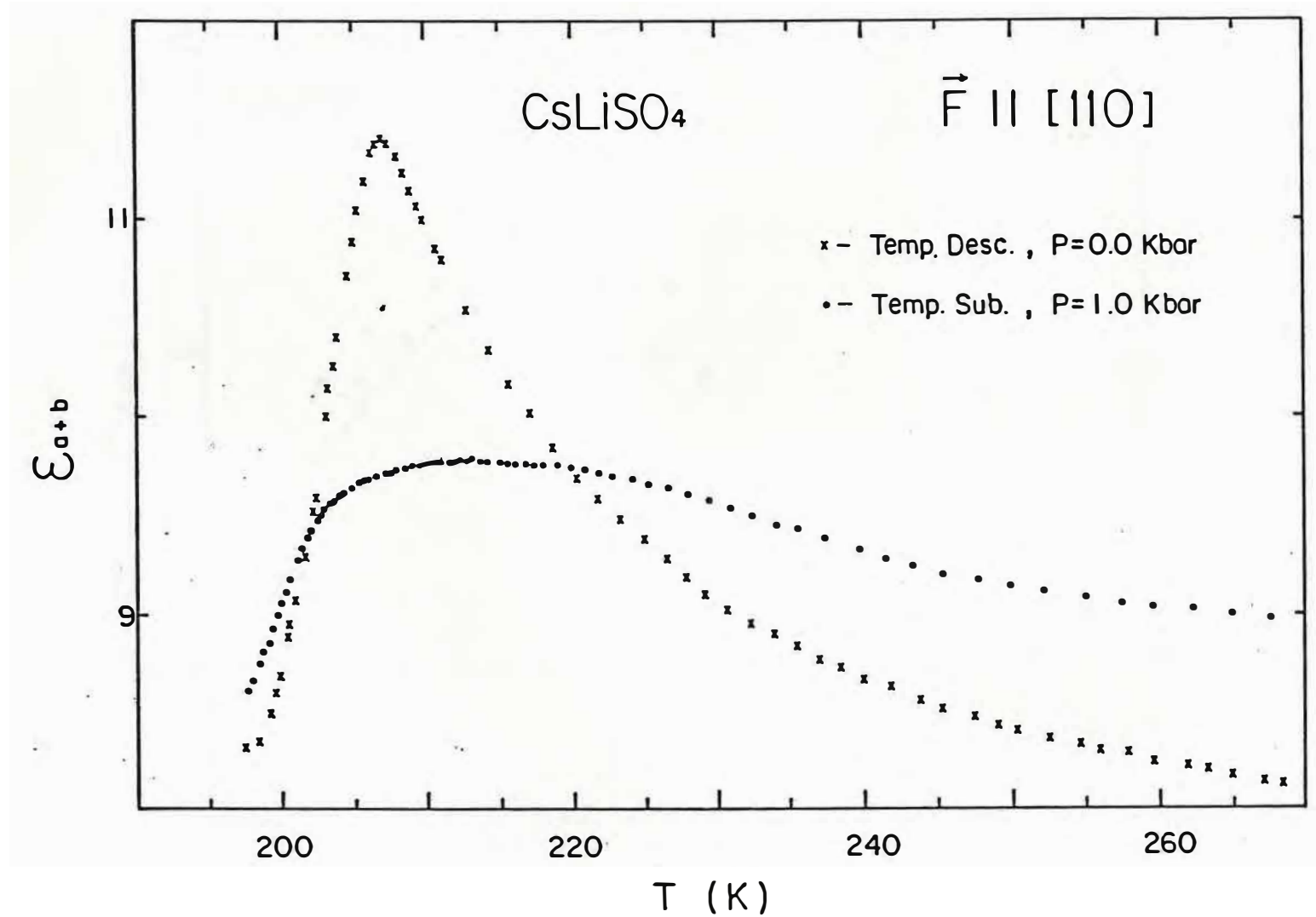


FIGURA 5-4 Medida de Constante Dielétrica na direção $[110]$ com a temperatura descendo ($P = 0$) e com a Temperatura subindo ($\vec{F} \parallel [110]$).

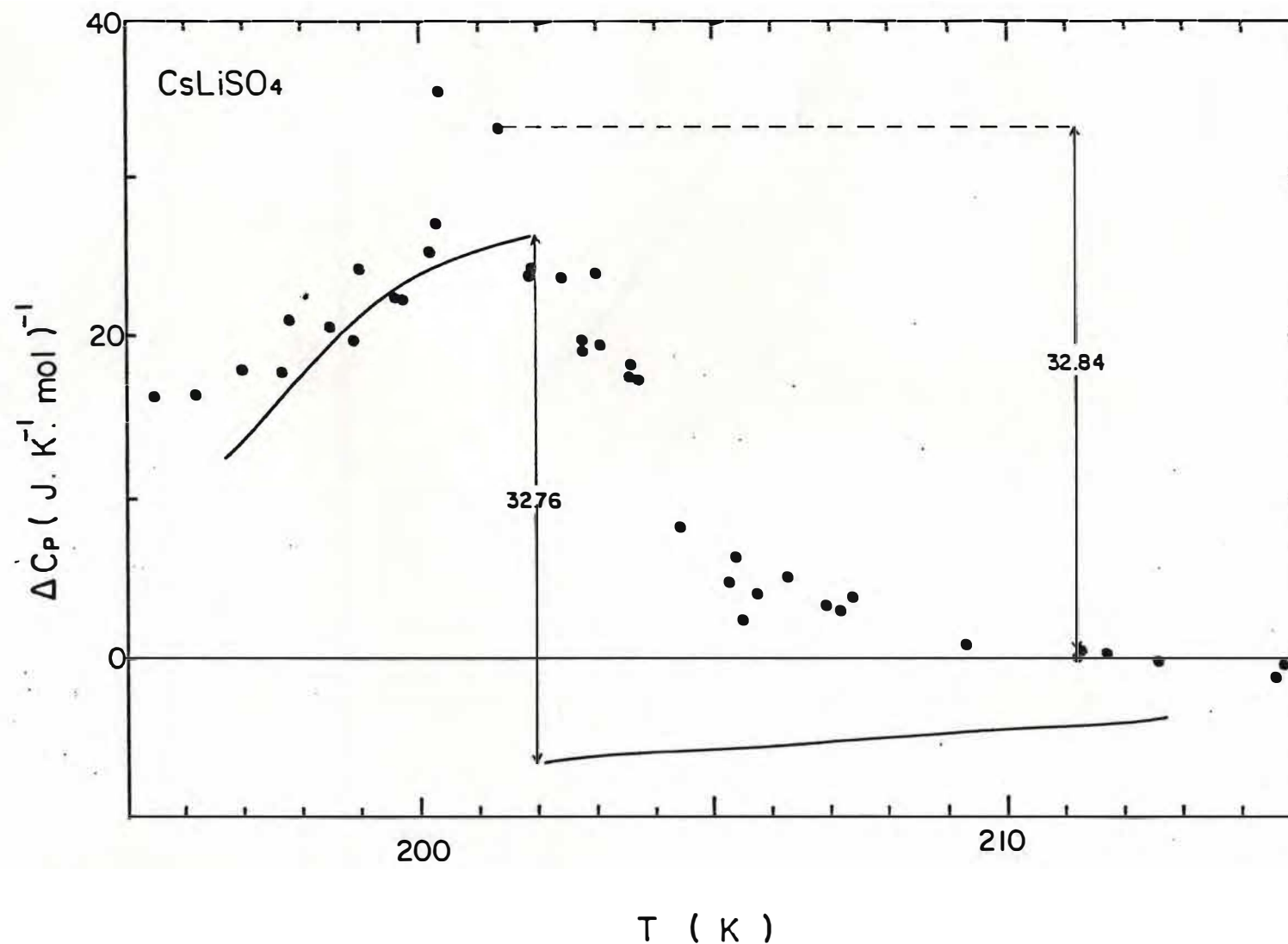


FIGURA 5-5 Pontos experimentais da parte anômala do Calor Específico segundo ABELLO et al | 20 | e a Curva Teórica calculada na seção 5.1.

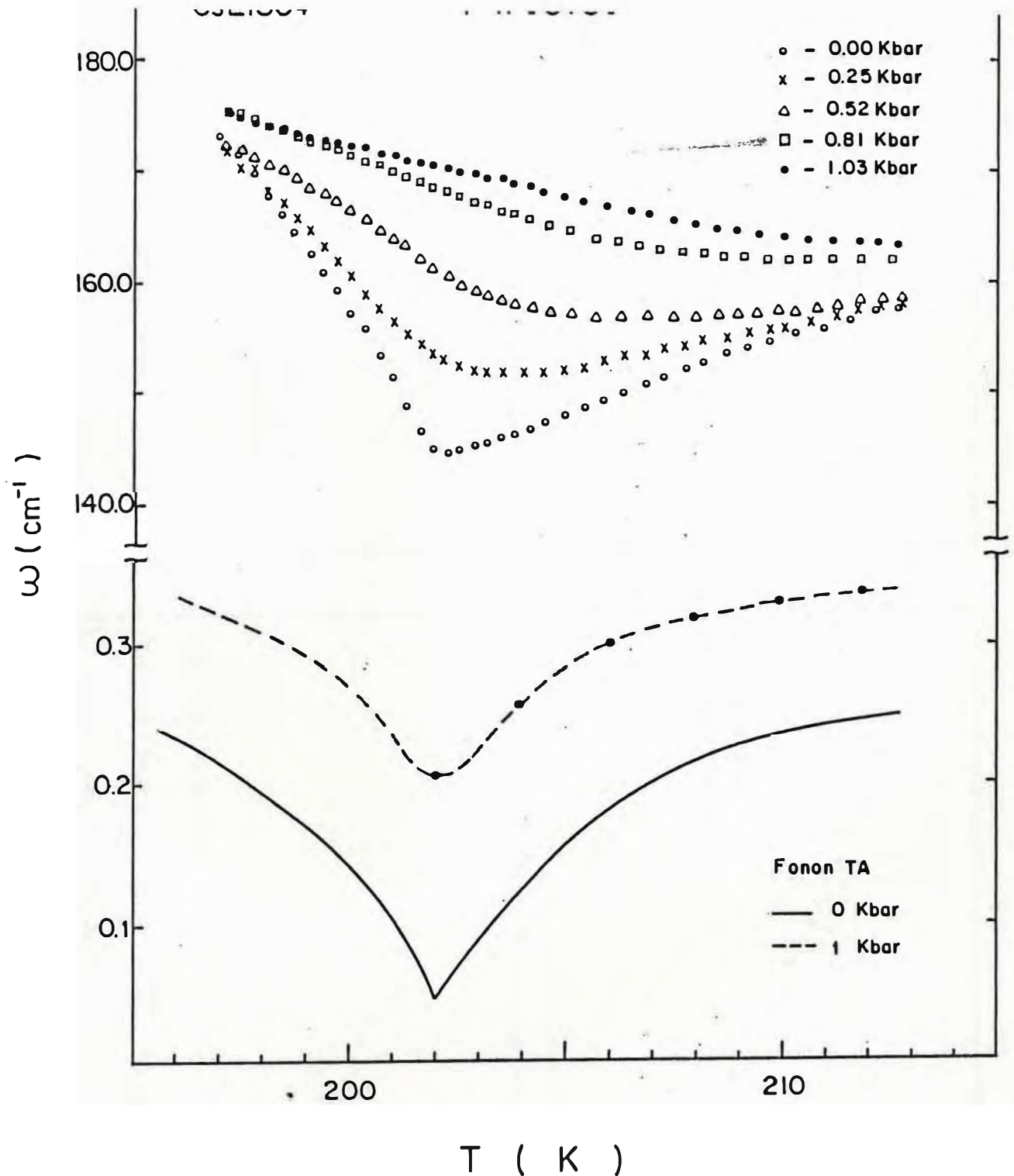


FIGURA 5-6 Energia dos modos TO e TA anômalos em função da temperatura. À medida que aumentamos a pressão o fonon TO e o fonon TA se desacoplam. Quando a pressão é igual a 1 Kbar, o fonon TO associado ao modo externo libracional do íon SO_4 apresenta um comportamento normal com a temperatura. Aplicando uma pressão igual a 1 Kbar o fonon TA não vai mais a zero na temperatura de transição (para $T < 202$ K a curva tracejada é uma extrapolação). A linha sólida são dados obtidos por MROZ et al | 20 |.

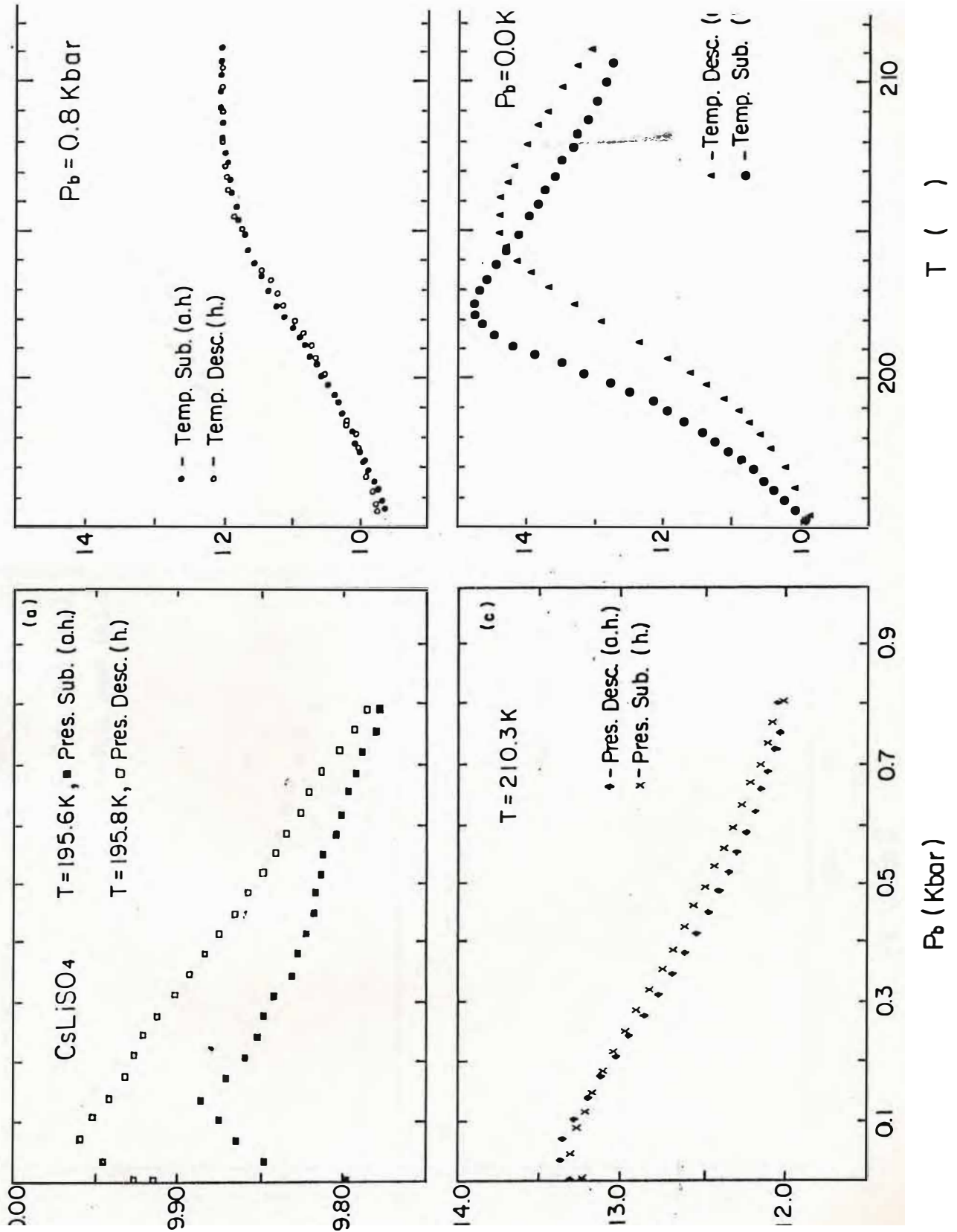


FIGURA 5-7 Ciclos antihorário (a.h. $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ e horário (h.) $d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$. A força é paralela a $|010|$ e a variação na temperatura é de 12K aproximadamente. Na fig. (5-7a) a diferença entre as duas curvas deve-se ao fato da temperatura ser um pouco diferente nos dois casos e a CD depender muito da temperatura nesta região. Note que a escala na fig. (5-7a) é bem menor do que na fig. (5-7c). Na fig. (5-7d) podemos observar a histerese térmica.

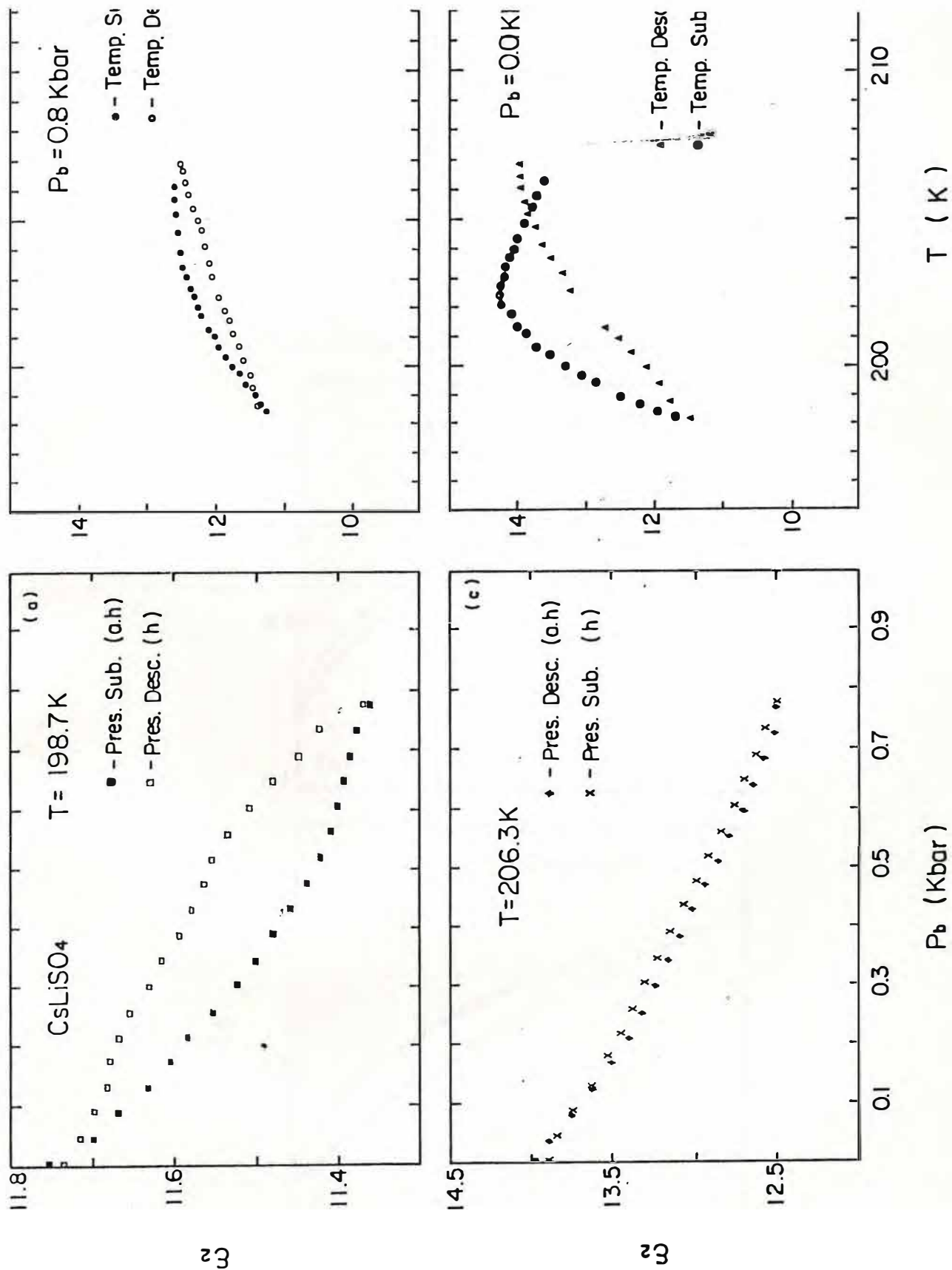


FIGURA 5-8 Ciclos anti-horário (a.h.) $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ e horário (h.) $d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$. A força é paralela a $|010|$ e a variação na temperatura é de 8K aproximadamente. Na fig. (5-8a) as duas curvas são qualitativamente diferentes, apesar dos pontos iniciais e finais coincidirem. Note que a escala na fig. (5-8a) é bem menor do que na fig. (5-8c). Na fig. (5-8d) podemos observar a histerese térmica.

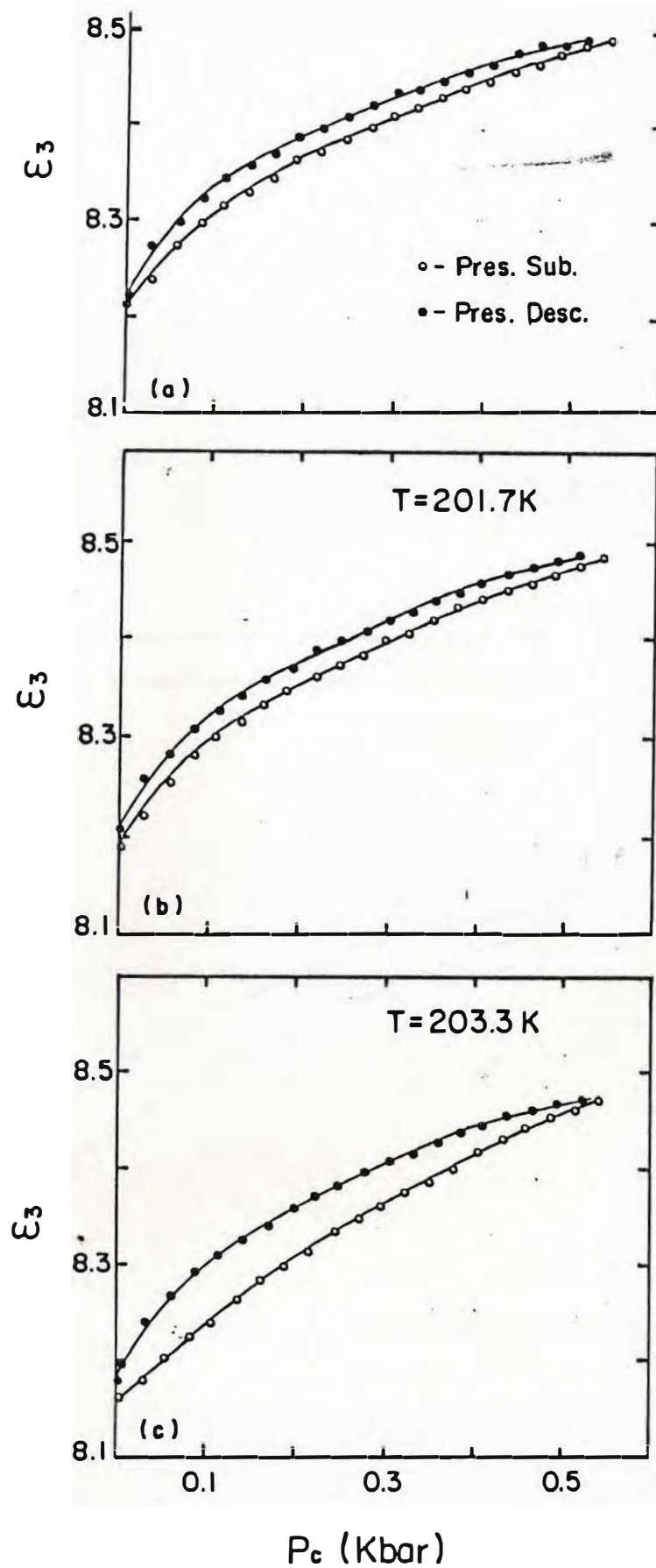


FIGURA 5-9 Curvas da CD versus a pressão com a força paralela a $[001]$ em três temperaturas diferentes próximo à transição: (a) $T < 202\text{ K}$, (b) $T \approx 202\text{ K}$, (c) $T > 202\text{ K}$. As linhas sólidas são ajustes polinomiais a partir dos quais é calculado $\left. \frac{\partial \epsilon_3}{\partial P_c} \right|_{P=0}$

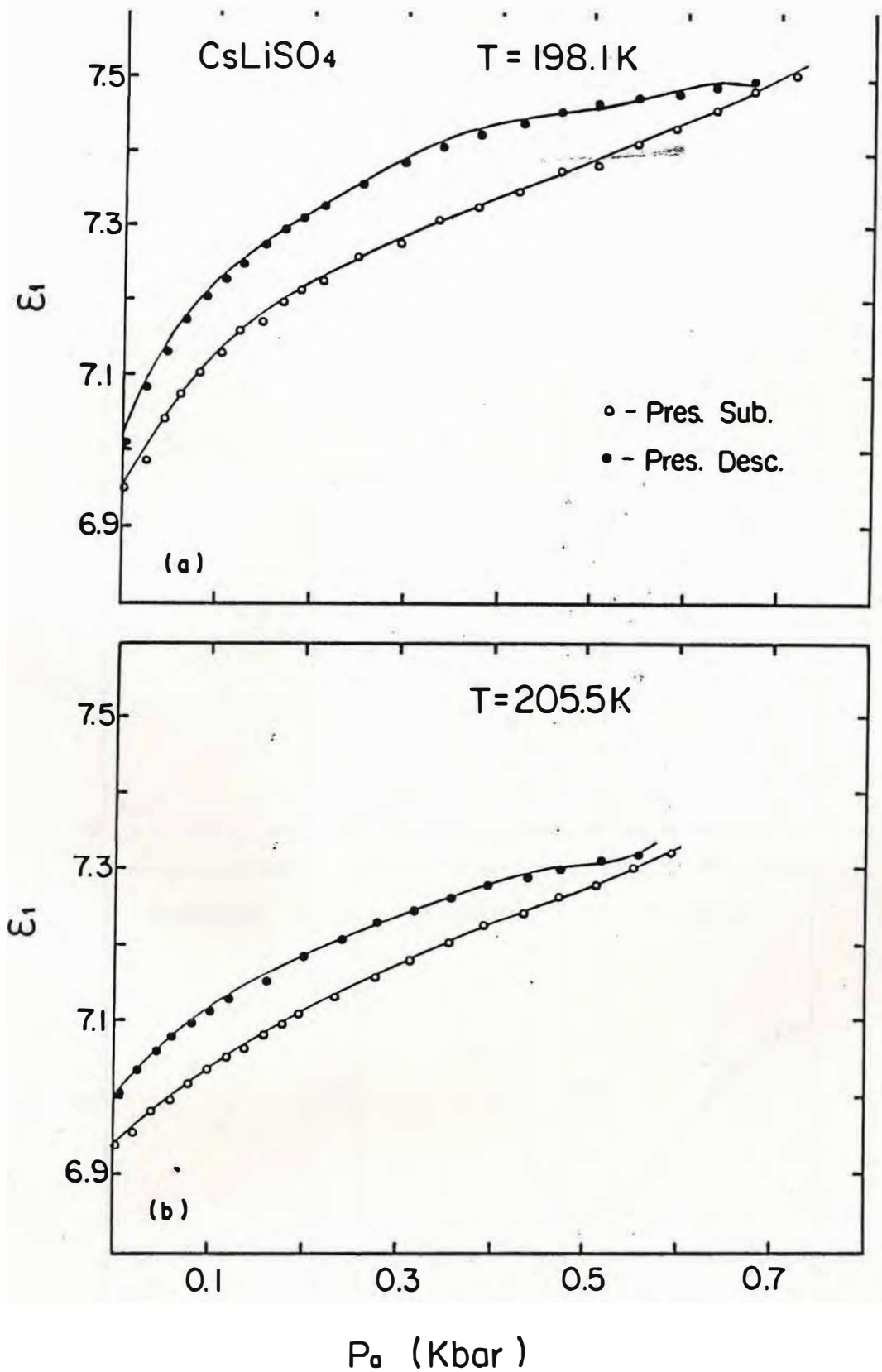


FIGURA 5-10 Curvas de ϵ_1 versus a pressão com a força paralela a $[100]$: (a) abaixo da temperatura de transição, (b) acima da temperatura de transição. As linhas sólidas são ajustes polinomiais a partir dos quais é calcula do $\left. \frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_a} \right|_{P=0}$.

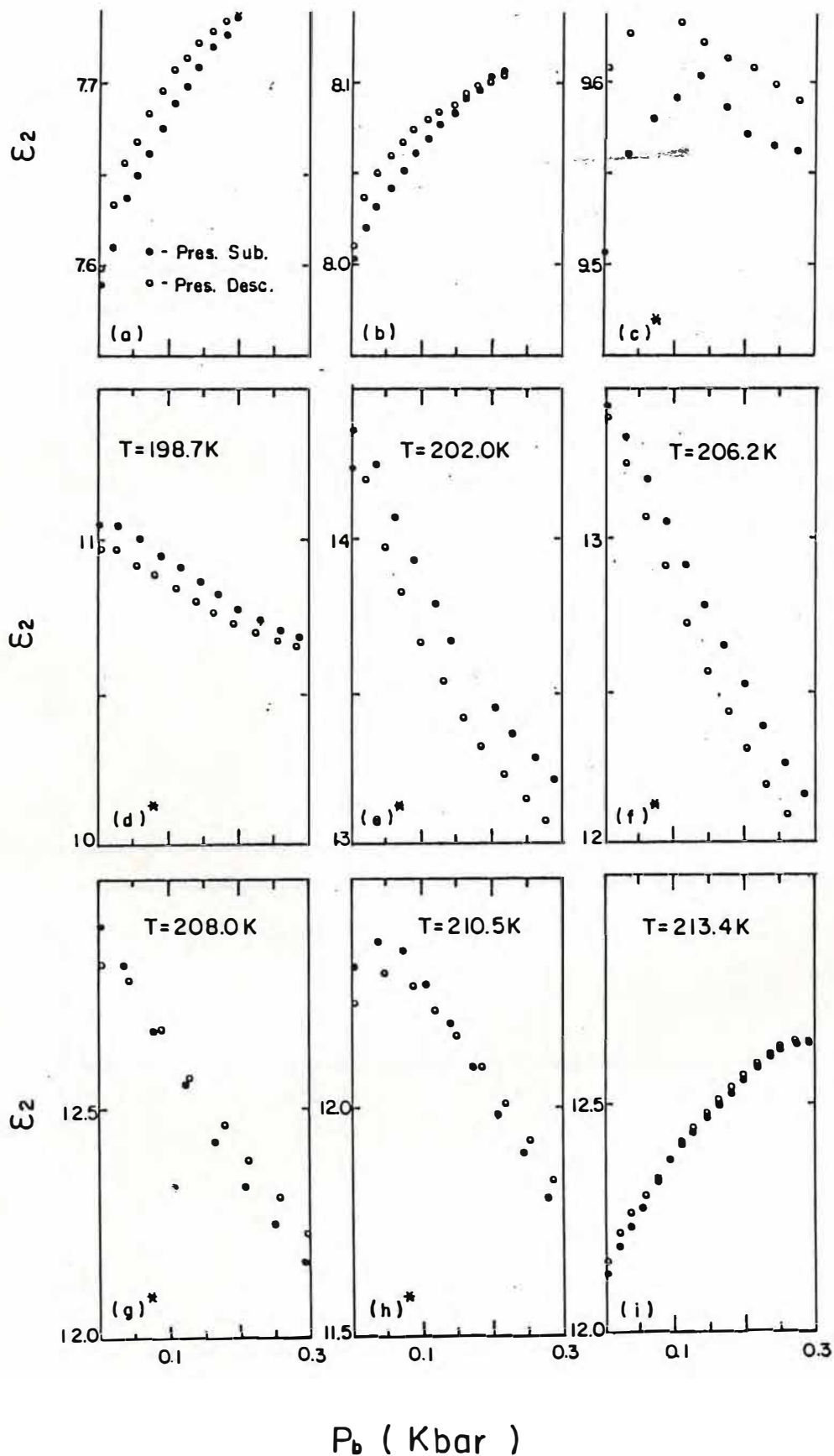


FIGURA 5-11 Curvas da $\frac{d\epsilon_2}{dP}$ versus a pressão com a força paralela a $[010]$ em várias temperaturas diferentes. Nos gráficos marcados com um asterisco a pressão máxima foi maior que 0.3Kbar. As escalas nas figs. (5-11 a,b,c), (5-11d,e,f), (5-11g,h,i) são diferentes. Longe da transição a derivada é positiva (comportamento normal) mas próximo à temperatura de 202K a derivada torna-se negativa.

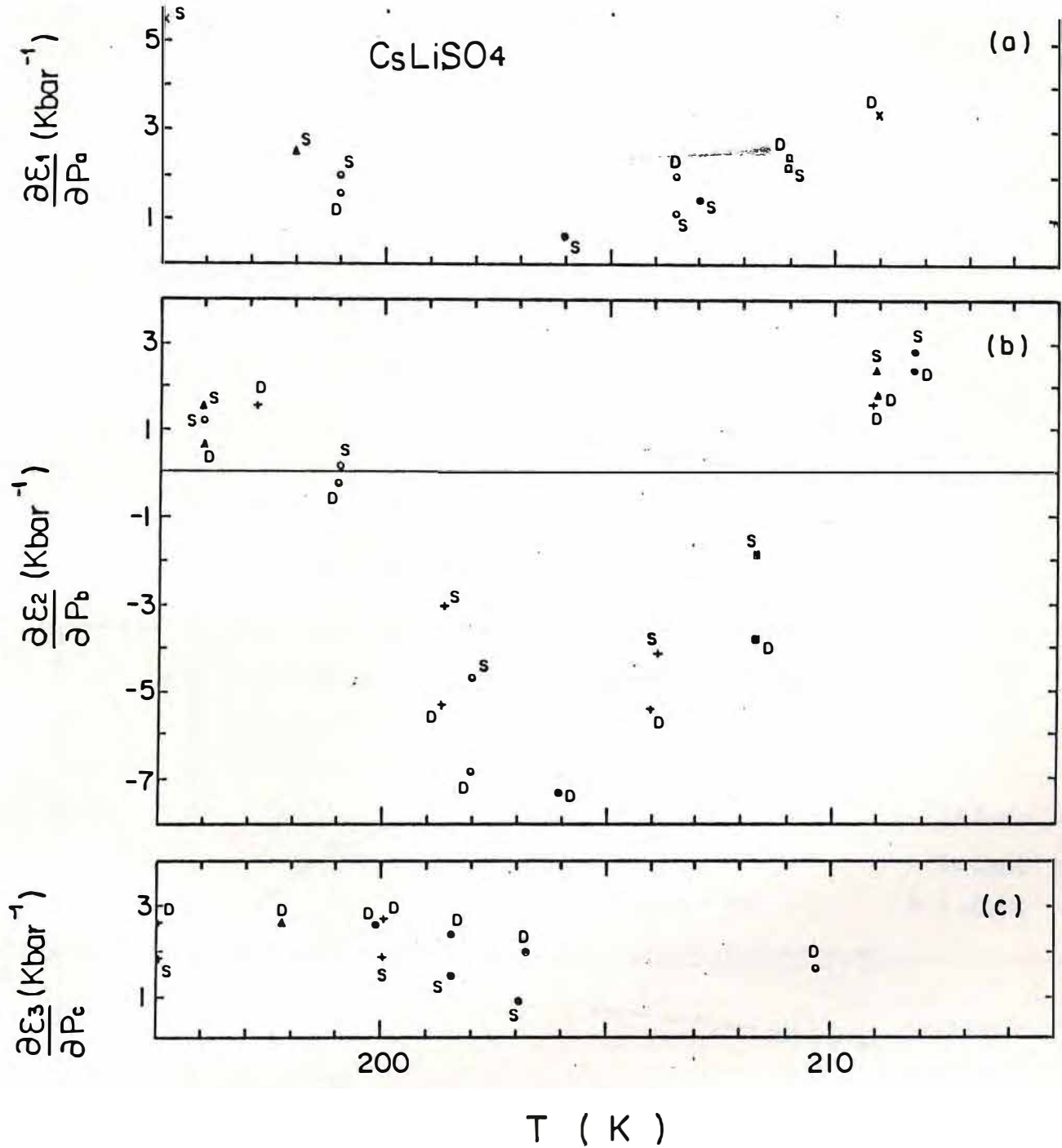


FIGURA 5-12 Valores das derivadas em função da temperatura: (a) $\frac{\partial \epsilon_1}{\partial P_a}$, (b) $\frac{\partial \epsilon_2}{\partial P_b}$, (c) $\frac{\partial \epsilon_3}{\partial P_c}$. As derivadas com a pressão subindo (S) e com a pressão descendo (D) não são iguais, mas apresentam uma certa regularidade. Nas figs. (5-12a,b) podemos notar que há um mínimo próximo a 202K. Símbolos diferentes correspondem a pontos obtidos em experiências diferentes.

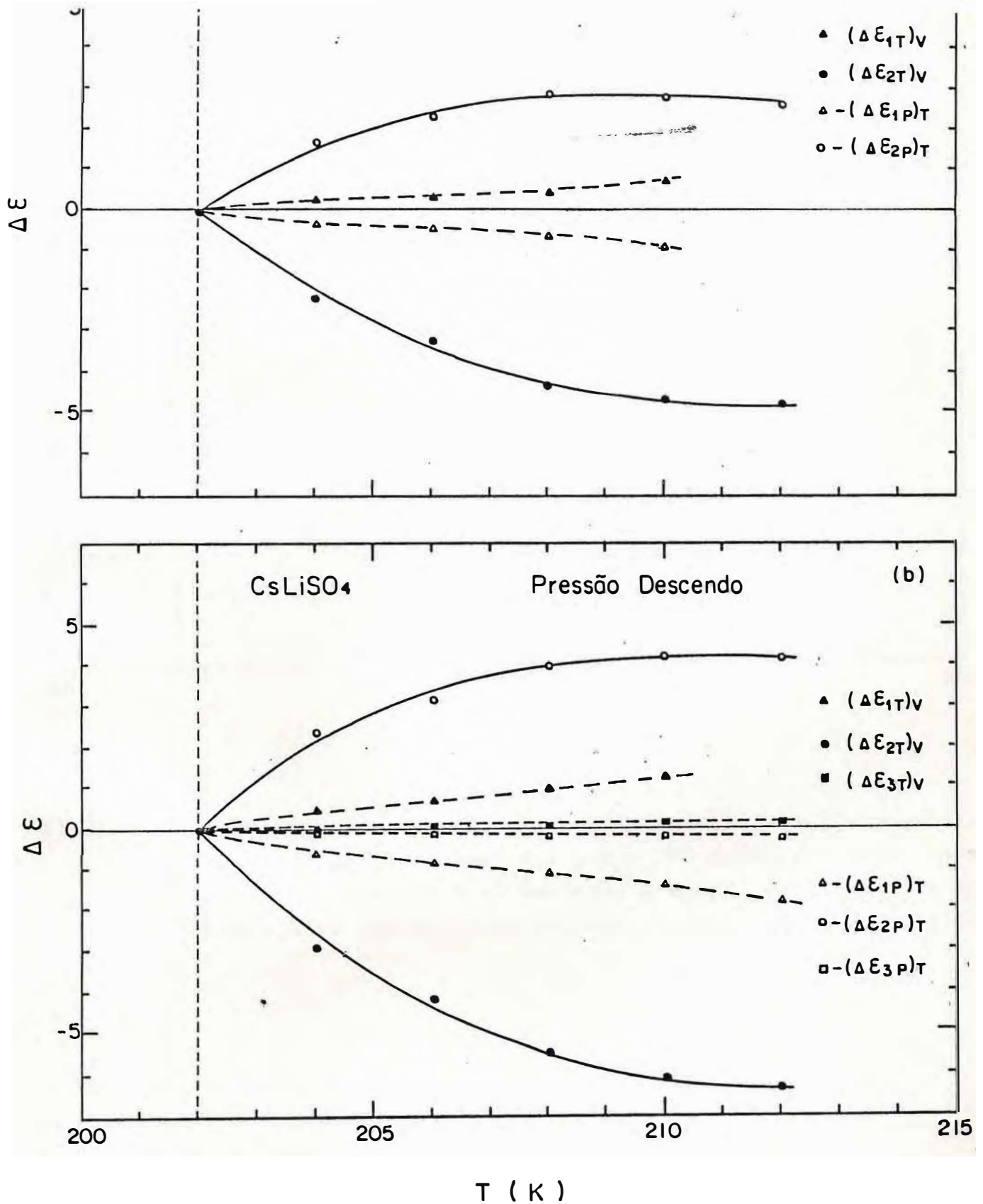


FIGURA 5-13 Contribuições de puro-volume $(\Delta \epsilon_{iP})_V$ e puro-temperatura $(\Delta \epsilon_{iT})_V$ para CD na fase paraelástica. Na fig. (5-13a) temos as contribuições anarmônicas dos eixos-a,b obtido a partir das medidas com a pressão subindo (fig. (5-12)), e na fig. (5-13b) as contribuições anarmônicas correspondentes à pressão descendo.

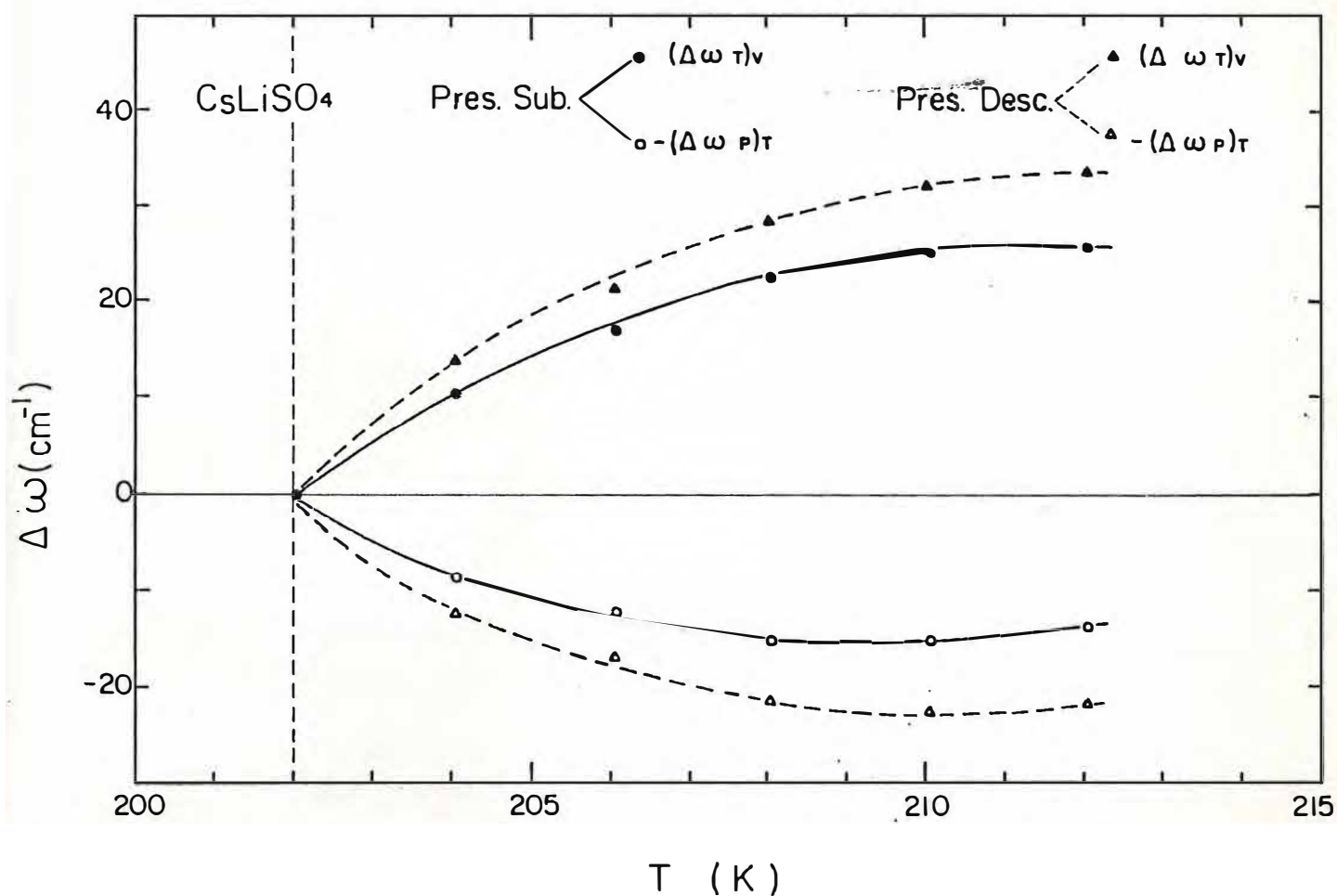


FIGURA 5-14 Contribuições anarmônicas implícitas $-(\Delta \omega_P)_T$ e explícitas $(\Delta \omega_T)_v$ para o suposto fonon T₀ anômalo. Tanto com a pressão subindo como descendo o tempo explícito e o dominante no intervalo de temperatura que vai de 202 a 210 K.

REFERÊNCIAS

1. A.I.KRUGLIK, M.A.SIMONOV, E.P.ZHELEZIN, and ACADEMICIAN N.V. BELOV, Sov. Phys. Dokl. 24, 596 (1979).
2. W.A.DOLLASE, Acta Cryst. B 25, 2298 (1969).
3. M.DELFINO, G.M.LOIACONO, and W.A.SMITH, J. Solid State Chem. 31, 131 (1980).
4. K.S.ALEKSANDROV, L.I.ZHEREBTSOVA, I.M.ISKORNEV, A.I.KRUGLIK, O.V.ROZANOV, and I.N.FLEROV, Sov. Phys. Solid State 22 2150 (1980).
5. A.PIETRASZKO, P.E.TOMASZEWSKI, and K.LUKASZEWICZ, Phase Trans. 2, 141 (1981).
6. WIESLAWA BRONOWSKA, JANUSZ DZIEDZIC, Ferroelectrics 79, 161 (1988).
7. K.S.ALEKSANDROV, M.P.ZAITSEVA, L.A.SHABANOVA, and O.V.SHIMANSKAYA, Sov. Phys. Solid State 23, 1426 (1981).
8. HIROFUMI OZEKI, and AKIKATSU SAWADA, J. Phys. Soc. Japan 51 2047 (1982).
9. G.PAKULSKI, B. MRŹ, and T.KRAJEWSKI, Ferroelectrics 48, 259 (1983).
10. G. PAKULSKI, J. Phys. E 15, 951 (1982).
11. B.MRŹ, H. KIEFTE, M.J.CLOUTER, and J.A.TUSZYŃSKI, Phys. Rev. B 36, 3745 (1987).
12. M.DRODOWSKI, and F.HOLUJ, Ferroelectrics 76, 113 (1987).
13. A.V.ZAMKOV, and A.T.ANISTRATOV, Sov. Phys. Solid State 24, 873 (1982).
14. A.T.ANISTRATOV, A.V.ZAMKOV, L.A.KOT, I.N.STOLOVITSKAYA', and L.A.SHABANOVA, Sov. Phys. Semicond. 16, 1565 (1982).
15. A.T.ANISTRATOV, A.V.ZAMKOV, L.A.KOT, I.N. STOLOVITSKAIA, and L.A.SHABANOVA, Ferroelectrics 48, 103 (1983).

16. N.R,IVANOV,A.PIETRASZKO, Phase Trans. 12, 235 (1988).
17. G.PAKULSKI, T.BRECZEWSKI, B. MRŌZ, and T.KRAJEWSKI,
Ferroelectrics 74, 375 (1987).
18. B.RAGHUNATHA CHARY,M.N.SHASHIKALA, and H.L.BHAT, Current
Science 55, 1021 (1986).
19. B. RAGHUNATHA CHARY, H.L.BHAT,P.CHANDRASEKHAR, and P.S.
NARAYANAN, Pramana 24, 545 (1985).
20. L.ABELLO,K.CHHOR, and C.POMMIER, J.Chem.Thermodynamics 19,
797 (1987).
21. J.R.PEREIRA, Tese de Mestrado, Dptº de Física, UFCE (1990).
22. O.V.ROZANOV,I.P.ALEKSANDROVA, and H.ROSENBERG,J.Molec.
Structure 83, 399 (1982).
23. F.HOLUJ, Ferroelectrics 65, 55 (1985).
24. F.HOLUJ, Ferroelectrics 67, 103 (1986).
25. P.C.MORAIS,G.M.RIBEIRO, and A.S.CHAVES, Solid State Commun.
52, 291 (1984).
26. YU JIANG-TSU, J. Phys. C21, 759 (1988).
27. S.G.C.MOREIRA, Tese de Mestrado, Deptº de Física, UFCE
(1989).
28. M.A.A.SILVA, Tese de Mestrado, Deptº de Física, UFCE
(1990).
29. International Tables for X-Ray Crystallography,published
for the International Union of Crystallography, by the
Kinoh Press Birmingham, Englad (1969).
30. H.J.WINTLE, and D.G.W.GOAD, J. Phys. D22, 1620 (1989).
31. J.F.NYE, "Physical Properties of Crystals", Clarendon
Press, Oxford (1985).
32. E.M.LIFSHITZ, and L.P.PITAEVSKII, Course of Theoretical
Physics, Volume 5 "Statistical Physics" (Part 1, 3rd
Edition), Pergamon Press, Oxford (1980).

33. V.K.VADHAWAN, Phase Trans. 3, 3 (1982).
34. M.H.COHEN, Phys. Rev. 84, 368 (1951).
35. REBECCA A. PARKER, Phys. Rev. 124, 1713 (1961).
36. J.C.SLATTER, Phys. Rev. 78, 748 (1950).
37. M.BORN, and K.HUANG, "Dynamical Theory of Crystal Lattices",
Oxford University Press, London (1956).
38. KÊITSIRO AIZU, J.Phys. Soc. Japan 27, 387 (1969).
39. KÊITSIRO AIZU, Phys. Rev. B, 754 (1970).
40. J.C.TOLÉDANO, Ferroelectrics 35, 31 (1981).
41. KÊITSIRO AIZU, J. Phys. Soc. Japan 32, 1287 (1972).
42. J.C.TOLÉDANO, and P.TOLÉDANO, Phys. Rev. B21, 1139 (1980).
43. P.TOLÉDANO, M.M.FEJER, and B.A.AULD, Phys. Rev. B27, 5717
(1983).
44. J.GRINDLAY, "An introduction to the phenomenological theory
of ferroelectricity", Pergamon Press, Oxford (1970).
45. W.G. FATELEY, F.R.DOLLISH, N.T.McDEVITT, F.F.BENTLEY, "Infra
red and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice
Vibrations: The Correlation Method", Willey- Interscience,
New York (1972).
46. R.A.COWLEY, Phys. Rev. B13, 4877 (1976).
47. R.A.COWLEY, Adv. Phys. 12, 421 (1963).
48. A.A.MARADUDIN, and A.E.FEIN, Phys. Rev. 128, 2589 (1962).
49. W.COCHRAN, Phys. Rev. Letters 3, 412 (1959).
50. A.S.BARKER, Jr., Phys. Rev. 136, 1290 (1961).
51. G.A.SAMARA, and P.S.PEERCY, Phys. Rev. B7, 1131 (1973).
52. I.J.FRITZ, J.Phys.Chem.Solids 35, 817 (1974).
53. F.E.A.MELO, and F.CERDEIRA, Phys. Rev. B 26, 720 (1982).
54. R.ZALLEN, and M.L.SLADE, Phys. Rev. B 18, 5775 (1978).
55. G.A.SAMARA, Phys. Rev. 151, 378 (1961).