



Universidade Federal do Ceará
Departamento de Física

Clenilton Costa dos Santos

Fônons nos sistemas RVO_4 e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$

Fortaleza

2006

Clenilton Costa dos Santos

Fônons nos sistemas RVO_4 e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$

Orientador: Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva

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

Fortaleza

2006

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Hamilton Rodrigues Tabosa CRB-3/888

S234f	Santos, Clenilton Costa dos
	Fônons nos sistemas RVO_4 e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ / Clenilton Costa dos Santos
	57 f. il., color. enc.
	Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
	Orientador: Dr. Ilde Guedes da Silva
	Área de concentração: Física da Matéria Condensada
	1. Raman 2. Vanadatos 3. Fosfatos 4. Terras raras I. Silva, Ilde Guedes da II. Universidade Federal do Ceará – Mestrado em Física III. Título
	CDD 530



Universidade Federal do Ceará

Departamento de Física

Clenilton Costa dos Santos

Fônons nos sistemas RVO_4 e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$

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

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva – UFC (Orientador)

Prof^a. Dra. Vólia Lemos Crivelenti – UFC

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho – UFAL

Fortaleza,
18 de Agosto de 2006.

“O degrau de uma escada não serve simplesmente para que alguém permaneça em cima dele, destina-se a sustentar o pé de um homem pelo tempo suficiente para que ele coloque o outro um pouco mais alto”.

Thomas Huxley.

Agradecimentos

- À Deus, por todas as conquistas alcançadas;
- Ao Prof. Dr. Ilde Guedes, meu orientador, por ter aceitado a tarefa de orientar um aluno com pouquíssima experiência no meio científico e, também, pelo apoio, confiança e dedicação que se dispôs na realização deste trabalho;
- Aos meus pais, Antonio Rodrigues dos Santos e Tânia Maria Diógenes Costa Santos, por tudo que fizeram e fazem por mim até hoje, sempre com dedicação e, principalmente, amor;
- Aos meus irmãos, Clemilson e Cleilton Costa dos Santos, pelo apoio e compreensão quando na ausência nas obrigações de casa;
- À minha amada noiva, Daniele Araújo Cysne, pelo seu amor, compreensão, incentivo e dedicação depositados em mim;
- Ao amigo Eder Nascimento Silva, pelo auxílio na utilização dos programas de computador e na realização e interpretação das medidas Raman;
- Aos colegas do curso: Adelmo Sabino, Alexandre Paschoal, Apiano Neto, Arian Paula, Bartolomeu Neto, Bruno, Diniz, Elton, Erivelton, João Cláudio, José Alves, José Wally, Luciana Magal, Mairton Cavalcante, Márcia Windson, Paulo William, Ricardo Oliveira e Roberto Sena, pelos momentos de trabalho e descontração que passamos durante estes anos;
- Aos colegas do curso de física da UECE, em especial, a José Mircio e Sebastião, grandes parceiros e exemplos a serem seguidos;
- Ao Prof. Dr. L. A. Boatner, por ter nos fornecido as amostra tão importantes para a realização deste trabalho;

- Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani (da UFSCar – SP), por gentilmente permitir que realizássemos as medidas de espalhamento Raman em seu laboratório;
- Aos professores dos cursos de Física das universidades estadual e federal do Ceará, UECE e UFC, por terem contribuído de forma bastante significativa em meu crescimento intelectual e acadêmico;
- Às funcionárias da secretaria da pós-graduação do curso de Física da UFC, Ana Cleide e Rejane, pela atenção e presteza na orientação de assuntos acadêmicos;
- Aos funcionários da Biblioteca da Física, pelos empréstimos de livros, revistas, artigos, etc. que tanto foram utilizados por mim;
- Finalmente, à CAPES, pelo tão importante suporte financeiro.

Resumo

Neste trabalho apresentamos uma investigação dos compostos RVO_4 (onde $R = \text{Sm, Ho, Yb e Lu}$) e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ (onde $x = 0,00, 0,04, 0,16, 0,22, 0,32 \text{ e } 1,00$) através da técnica de espalhamento Raman. Medidas de espalhamento Raman polarizadas foram realizadas nos compostos RVO_4 para obter uma descrição dos fônons a temperatura ambiente melhor do que aquelas publicadas anteriormente na literatura. Observamos que a frequência da maioria dos fônons aumenta com o aumento do número atômico (**Z**) de R. Este comportamento resulta da contração da rede quando R vai de La até Lu. Por outro lado, devido às dimensões e forma dos compostos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$, medidas de espalhamento Raman não-polarizadas foram usadas para obter seus espectros de fônons a temperatura ambiente. Nenhuma mudança apreciável foi observada, indicando que a rede do composto LaPO_4 não sofre modificações consideráveis por causa da dopagem de Ce. Contudo alguns fônons extras ou adicionais foram observados. A origem desses modos advém, provavelmente, da ativação de modos infravermelho causadas por quebras de regras de simetria.

Abstract

In this work we present a Raman investigation of RVO_4 (where $R = \text{Sm, Ho, Yb}$ and Lu) and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ (where $x = 0,00, 0,04, 0,16, 0,22, 0,32$ and $1,00$) compounds. Polarized Raman scattering measurements were carried out in the RVO_4 compounds to obtain a better description of the room temperature phonons than those previously reported in literature. We observe that the frequencies of most of phonons increase with increasing atomic number (Z) of R . This behavior results from the lattice contraction when R goes from La to Lu . On the other hand, due to their dimensions and shape, unpolarized Raman scattering was used to investigate the room temperature phonon spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ compounds. No appreciable changes were observed, indicating that the LaPO_4 lattice is not substantially modified by Ce doping. However, some extra or additional phonons were observed. The origin of these modes comes probably from the activation of infrared modes due to the breakdown of symmetry rules.

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Conteúdo	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
1. Introdução	1
2. Considerações sobre Espalhamento Raman	8
2.1. Introdução	8
2.2. Espalhamento Raman e vibrações	8
3. Resultados e Discussões	20
3.1. Introdução	20
3.2. Aparato experimental	20
3.3. Os cristais	22
3.4. Teoria de Grupos	26
3.5. Resultados e discussões dos cristais RVO_4	31
3.6. Resultados e discussões dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$	42
4. Conclusões	50
5. Apêndice	52
Cálculo dos valores de x no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$	52
6. Bibliografia	56

Lista de Figuras

2.1	Esquema da interação entre um fóton e uma molécula.	10
2.2	Modos de vibração da molécula de H ₂ O.	11
2.3	Diagrama de energia para o espalhamento Raman.	12
3.1	Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon – SPEX, Division d'Instruments S.A. com seu sistema de micro-análise.	21
3.2	Diagrama do funcionamento óptico do espectrômetro T64000.	22
3.3	Fases do processo de crescimento dos cristais RVO ₄ , utilizando o método de fluxo de crescimento.	22
3.4	Fotos dos cristais RVO ₄ estudados neste trabalho.	23
3.5	Estruturas (a) tetragonal do tipo <i>zircon</i> (D_{4h}^{19}) e (b) monoclinica do tipo <i>monazita</i> (C_{2h}^5).	24
3.6	Estruturas (a) tetragonal e (b) monoclinica, mostrando os átomos de oxigênio que estão coordenados aos íons terras raras.	24
3.7	Fotos dos cristais mistos La _{1-x} Ce _x PO ₄ com suas respectivas concentrações de Ce estudados neste trabalho.	25
3.8	Espectros Raman dos RVO ₄ (de baixo para cima: PrVO ₄ , GdVO ₄ , DyVO ₄ , HoVO ₄ , ErVO ₄ , NdVO ₄ , TbVO ₄ e LuVO ₄). Medidas realizadas por C. -T. Au e W. -D. Zhang [4].	32
3.9	Espectros Raman a temperatura ambiente do cristal HoVO ₄ em 4 diferentes polarizações. Os quadros menores mostram os espectros nas regiões de altas frequências que correspondem aos modos do tipo estiramento (ν_1 e ν_3) e os asteriscos (*) indicam os modos advindo de vazamentos de outras polarizações.	34

3.10	Modos de vibração internos e externos dos cristais do tipo <i>zircon</i> (tetragonal – grupo espacial D_{4h}^{19}) com suas respectivas simetrias e designações.	37
3.11	Frequências dos modos de vibração dos cristais RVO_4 versus número atômico: (a)-(c) – Modos internos de vibração; (d)-(e) – Modos externos de vibração.	39
3.12	Variação das constantes de força dos cristais RVO_4 com o número atômico dos elementos terras raras R. Resultados obtidos por Escobar <i>et al.</i> [19] através de um modelo modificado de campo de força de valência.	41
3.13	Espectros Raman não-polarizados dos cristais $La_{1-x}Ce_xPO_4$ para os valores de $x = 0,00, 0,04, 0,16, 0,22, 0,32$ e $1,00$, medidos a temperatura ambiente.	46
3.14	Resultados de Raios-X que evidenciam as distorções existentes nos tetraedros PO_4 dos cristais $LaPO_4$ e $CePO_4$	48

Lista de Tabelas

2.1	Tabela de caracteres para o grupo pontual C_{2v} .	17
3.1	Diagrama de correlação entre os grupos T_d e D_{4h} .	28
3.2	Tabela de caracteres para o grupo pontual D_{4h} .	29
3.3	Diagrama de correlação entre os grupos T_d e C_{2h} .	30
3.4	Tabela de caracteres para grupo pontual C_{2h} .	31
3.5	Frequências, em cm^{-1} , dos modos ativos no Raman, à temperatura ambiente, dos compostos RVO_4 .	38
3.6	Comprimento das distâncias $\text{R} - \text{O}$ e $\text{V} - \text{O}$ nos cristais RVO_4 , com R representando todos os elementos da série dos Lantanídeos.	40
3.7	Relação de algumas grandezas físicas referentes aos elementos Cério (Ce) e Lantânio (La) pertencentes à primeira metade da série dos Lantanídeos.	43
3.8	Frequências, dadas em cm^{-1} , e designações dos modos obtidos por espalhamento Raman, à temperatura ambiente, dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$.	47
3.9	Tabela de comparação entre os modos extras e estranhos, observados nos espectros Raman, e os modos ativos no infravermelho (IR).	49
A.1	Descrições que constavam nos recipientes onde se encontravam as amostras.	52
A.2	Valores de x para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$.	55

Capítulo 1

Introdução

Fosfatos e vanadatos de terras raras, RPO_4 e RVO_4 (com R = elemento da série dos Lantanídeos), respectivamente, são bem conhecidos por suas importantes propriedades ópticas, magnéticas e químicas [1]. Tecnicamente, eles são atrativos para o uso como componentes em dispositivos operando em altas temperaturas, por exemplo: termofósforos (para medidas de temperaturas remotas), condutores protônicos (em células de combustível e sensores de hidrogênio) e meio para armazenagem de lixo nuclear, devido suas altas temperaturas de fusão ($> 2000\text{ }^\circ\text{C}$), inabilidade de reagir com água, solventes orgânicos e ácidos comuns, além da alta resistência a danos por radiação [rigidez Mohs $\sim 5,5$, cuja escala vai de 1 a 10 e que tem como extremos o diamante (mais rígido) e o talco (menos rígido)]. Por serem materiais que apresentam longos tempos de vida da luminescência, bandas de absorção intensas, grande eficiência luminosa e boa reatividade [2], eles têm potencial aplicação como materiais ópticos avançados. Podemos citar como exemplos, cintiladores de raios-X e raios-gama, matrizes hospedeiras na fabricação de lasers, lâmpadas fluorescentes, dispositivos de imagem médica e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão coloridos, onde são usados para produzir as três cores primárias: vermelha, azul e verde. Eles também podem ser utilizados como possíveis refrigerantes magnéticos e sensores, associado com suas transições de fases antiferromagnéticas, devido ao efeito Jahn-Teller e ao acoplamento tipo spin-rede dos elementos terras raras [1]. Em Química, eles, principalmente os RVO_4 , são bastante usados como catalisadores em processos de des-hidrogenação oxidativa [3-4]. Portanto, devido às suas várias aplicações em diversas áreas, eles vêm sendo estudados usando várias técnicas de medida, como por exemplo, espalhamento Raman (RS), espalhamento Raman eletrônico (ERS), espalhamento Raman estimulado (SRS), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), Absorção no Infravermelho (IR), espalhamento Brillouin (BS), difração de raios-X (XRD), entre outras.

Estruturalmente, os fosfatos de terras raras podem exibir, à temperatura ambiente, duas estruturas cristalinas diferentes dependendo do elemento terra rara que é utilizado para formar o cristal. Para aqueles cristais formados por terras raras pertencente à primeira metade da série dos Lantanídeos (isto é, de La a Gd), a estrutura é monoclinica – similar ao cristal natural *monazita* – pertencente ao grupo espacial C_{2h}^5 ($\text{P2}_1/\text{n}$ – No. 14) com quatro fórmulas

por célula unitária ($Z = 4$), estando todos os átomos nos sítios de simetria C_1 , enquanto para aqueles formados por terras raras pertencendo à segunda metade da série (isto é, Tb a Lu), a estrutura cristalina é tetragonal – também conhecida como *zircon*, devido ao mineral *zircônia* – pertencente ao grupo espacial D_{4h}^{19} ($I4_1/amd$ – No. 141) com o mesmo número de fórmulas por célula unitária. Já os vanadatos de terras raras, com exceção do $LaVO_4$ e $CeVO_4$ que podem apresentar mais de uma estrutura, dependendo do método de crescimento e das condições de temperatura e pressão, apresentam apenas uma estrutura cristalina. A estrutura cristalina para estes compostos é a mesma que a dos compostos de fórmula genérica RPO_4 com estrutura *zircon*.

Diversos trabalhos acerca dos compostos RPO_4 e RVO_4 , utilizando diferentes técnicas, podem ser encontrados na literatura. Nosso trabalho foi realizado utilizando a técnica de espalhamento Raman, conforme detalhado na sequência desta descrição. Assim, para localização do assunto, faremos uma análise geral da literatura envolvendo estes compostos e que, também, utilizaram medidas de espalhamento Raman. Para tornar a leitura mais clara, esta parte da introdução foi dividida da seguinte forma: começaremos tratando dos trabalhos envolvendo cristais da forma RPO_4 ; depois seguiremos com aqueles envolvendo os compostos RVO_4 ; mostraremos algumas das principais diferenças entre os compostos RPO_4 e RVO_4 ; apresentaremos alguns trabalhos em compostos mistos do tipo $R(V/P)O_4$; e para finalizar, retornaremos para os RPO_4 sendo que, desta vez, trataremos dos trabalhos em cristais cuja composição é $(R/R')PO_4$, onde R sempre estará relacionado a um elemento terra rara e R' a outro terra rara ou a outro elemento, como, por exemplo, um actínio.

Um dos primeiros trabalhos em cristais do tipo RPO_4 foi realizado em 1981, por Begun *et al.* [5], que obtiveram os espectros Raman para todos os fosfatos de terras raras (com exceção do $PmPO_4$, pois o Promécio é um elemento que não ocorre na natureza, sendo a investigação de núclídeos instáveis muito difícil). As designações da maioria dos modos vibracionais foram apresentadas segundo a análise da teoria de grupos. No entanto, tal designação, como os próprios autores mencionaram, pode estar equivocada, pois em suas medidas alguns modos não estavam claramente separados ou resolvidos espectralmente. Entretanto, eles puderam perceber que as frequências de estiramento e dobramento do tetraedro PO_4 , que aparecem com frequência $\nu > 450\text{ cm}^{-1}$, aumentam com o aumento do número atômico de R. Este efeito foi explicado, por eles, como sendo devido à bem conhecida contração lantanídica, que leva a uma redução das distâncias entre os átomos P e O do tetraedro PO_4 à medida que se procede através da série dos Lantanídeos, isto é, de $LaPO_4$ a

LuPO₄. Segundo eles, a compressão do tetraedro PO₄ diminui as distâncias P – O, resultando, assim, em frequências maiores para os modos de estiramento e dobramento. Já na região de frequências $\nu < 450 \text{ cm}^{-1}$, tal tendência se mostrou menos pronunciada. Os autores afirmaram que tal fato deve-se ao aumento da massa do terra rara que tem o efeito de diminuir as frequências dos modos de baixa energia.

No mesmo ano em que Begun *et al.* [5] realizaram as primeiras medidas Raman na série dos compostos RPO₄, Soumyendu Guha [6] estudou o espectro Raman do cristal TmPO₄. Suas medidas foram feitas na região de temperatura que vai desde 5 K até a temperatura ambiente. Dois diferentes tipos de medidas Raman foram realizados: espalhamento Raman eletrônico e espalhamento Raman de um fônon. Na primeira delas, o autor conseguiu observar quatro estruturas na região de baixas frequências ($< 300 \text{ cm}^{-1}$), identificando-as como as transições eletrônicas $A_1^1 \rightarrow E^1$ (29 cm^{-1}), $A_1^1 \rightarrow B_2^1$ (84 cm^{-1}), $A_1^1 \rightarrow E^2$ (138 cm^{-1}) e $A_1^1 \rightarrow E^3$ (280 cm^{-1}). As designações dadas para estes níveis estavam em acordo com dados de absorção óptica e de espalhamento de som ultra-sônico. Já no espalhamento Raman de um fônon, foram detectados cerca de 11 modos. Ele utilizou quatro diferentes geometrias de polarização, que são: yy, zz, yz e yx, obtendo, desta forma, os modos com simetria $A_{1g} + B_{1g}$, A_{1g} , E_g e B_{2g} , respectivamente. A designação dos modos foi feita comparando com os dados do DyPO₄ cujas medidas já haviam sido feitas por outros autores. As designações de ambas as medidas foram apresentadas em tabelas no texto. Nenhuma mudança de fase estrutural no cristal, para a região de temperatura especificada, foi observada.

Silva *et al.* [7], num trabalho a ser publicado, realizaram medidas de espalhamento Raman polarizado, de absorção no infravermelho e espalhamento inelástico de nêutrons para investigar os espectros vibracionais dos fosfatos de terras raras do tipo *monazita*. Tendo como base o trabalho de Begun *et al.* [5], os autores perceberam que as designações propostas para alguns modos não eram claras e, além disso, que não se havia dado explicações acerca dos modos extras do tipo ν_3 e ν_4 que apareceram nos espectros. Então, através de dados obtidos de medidas Raman e infravermelho no monocristal PrPO₄, estes autores propuseram a revisão da designação dos modos vibracionais dos RPO₄, bem como, discutiram a possível origem dos modos extras que apareceram no espectro Raman (para $\nu > 450 \text{ cm}^{-1}$). Eles verificaram que os efeitos de campo cristalino, no tetraedro PO₄, eram fracos na série de compostos do tipo *monazita*, visto que, não foi observado levantamento de degenerescência dos modos internos do PO₄. Associado a este fato, tinham os valores das frequências de

vibração no infravermelho que coincidiam, em parte, com os dos modos extras, com isso, os autores chegaram à conclusão de que tais modos no espectro Raman eram devidos, muito provavelmente, às transições infravermelho ativadas por defeitos da estrutura cristalina que reduziram a simetria local. Para se chegar a esta conclusão, os autores realizaram, também, medidas de espalhamento de Nêutrons em cristais de LaPO_4 com o intuito de verificar o comportamento dos modos de vibração do centro da zona (da 1ª zona de Brillouin).

Com relação aos trabalhos envolvendo os compostos RVO_4 , podemos destacar o trabalho de Baran *et al.* [8], que em 1981 realizaram os primeiros estudos nos compostos da série RVO_4 ($\text{R} = \text{Pr}$ a Tb), bem como nos cristais ScVO_4 e YVO_4 , que são isoestruturais com os RVO_4 . Os autores utilizaram tanto dados de espectroscopia Raman – medidas realizadas por eles – como de absorção no infravermelho – dados obtidos na literatura – para designar todos os modos encontrados, com suas respectivas simetrias. Foi apresentada uma tabela (com as frequências dos modos e suas designações) onde constavam apenas os modos de alta frequência, isto é, os modos internos devido ao complexo VO_4 . A mesma tendência que os modos internos nos RPO_4 seguiam foi observada por eles para os modos internos dos RVO_4 , isto é, o aumento das frequências com o aumento do número atômico de R.

Em 1997, Chak-Tong Au e Wei-De Zhang [4] procuraram caracterizar vários vanadatos de terras raras. Em ordem crescente do número atômico, são eles: PrVO_4 , GdVO_4 , DyVO_4 , HoVO_4 , ErVO_4 , NdVO_4 , TbVO_4 e LuVO_4 . Diversas técnicas foram utilizadas para caracterizá-los, dentre elas destacamos a Raman, que é o nosso objetivo. As medidas foram não-polarizadas. Nenhuma designação foi dada aos modos encontrados e em alguns espectros poucos modos puderam ser identificados.

Recentemente, Guedes *et al.* [9] realizaram medidas de espalhamento Raman, à temperatura ambiente, no cristal ErVO_4 . Cientes do trabalho de Baran *et al.* [8] neste mesmo cristal, estes autores tiveram como principal objetivo melhorar a identificação modos de vibração, principalmente para o modo de estiramento simétrico ν_1 (A_{1g}) que se encontrava muito abaixo do valor esperado para ele quando definido por um ajuste linear das frequências dos RVO_4 encontrados na literatura. Adicionalmente, os autores deram as designações para os modos de vibração com frequências $< 300 \text{ cm}^{-1}$, visto que, no outro trabalho com ErVO_4 apenas os modos de altas frequências foram tabelados. Neste trabalho, as medidas corrigiam os resultados para o modo ν_1 .

Quando comparamos os modos vibracionais através dos compostos RVO_4 e RPO_4 todos com estrutura do tipo *zircon*, isto é, tetragonal pertencendo ao grupo espacial D_{4h}^{19} ,

observamos que as frequências tanto dos modos internos quanto dos modos externos aumentam quando seguimos de RVO_4 para RPO_4 . Além disto, as relações: $\nu_1 > \nu_3$ e $\nu_1 < \nu_3$ são observadas nos compostos RVO_4 e RPO_4 , respectivamente. Refinamentos sistemáticos da estrutura cristalina indicam que as vibrações térmicas dos átomos de oxigênio no RVO_4 são altamente anisotrópicas o mesmo não valendo para os compostos do tipo *zircon* RPO_4 . Essa evidência mostra claramente que a ligação do tetraedro PO_4 no RPO_4 é mais forte e mais covalente que aquela do tetraedro VO_4 no RVO_4 . Essas propriedades resultam em diferentes efeitos do campo cristalino entre vanadatos e fosfatos de terras raras. O principal parâmetro de campo cristalino (B_0^2) tem sinal oposto entre os compostos RVO_4 e RPO_4 para o mesmo elemento terra rara. Como resultado, as propriedades magnéticas (ex. temperatura de ordenamento antiferromagnético) bem como interações do tipo spin-rede (ex. a transição Jahn-Teller e magnetoressistência) são muito diferentes entre os vanadatos e fosfatos. Em geral, os acoplamentos dos elementos terras raras ao grupo VO_4 podem levar a comportamentos elásticos anômalos e/ou relaxações/excitações vibrônicas. Se esse tipo de acoplamento for suficientemente forte, uma transição tipo Jahn-Teller, que resulta em uma redução na simetria do cristal associada a um ordenamento magnético dos spins do terra rara, pode ocorrer [10]. O requerimento essencial para uma transição Jahn-Teller é que o cristal contenha complexos $(\text{V/P})\text{O}_4$ com os níveis de energia eletrônicos mais baixos degenerados. Efeitos desse tipo já haviam sido observados para vários vanadatos (TbVO_4 , DyVO_4 e TmVO_4), mas, embora os fosfatos de terras raras do tipo *zircon* tenham a mesma estrutura cristalina que os vanadatos, o único fosfato que já foi observado uma transição de fase Jahn-Teller foi o TbPO_4 , que ocorreu em torno de 2,2 K. Para o seu equivalente nos vanadatos (TbVO_4), a transição se apresentou na temperatura em torno de 33 K [11].

Recentemente, Hirano *et al.* [12] realizaram medidas de difração de raio-X (XRD) em monocristais mistos de vanadatos/fosfatos do tipo $\text{Tb}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$ (onde $0 \leq x \leq 0,32$) com o intuito de investigar os efeitos na transição de fase Jahn-Teller devido à dopagem com fósforo (P). Os autores observaram que a temperatura da transição (T_D) diminuía com o aumento da concentração de P, o que já era esperado, tendo em vista que as temperaturas de transição para os cristais puros TbPO_4 e TbVO_4 , como já foi dito, são 2,2 K e 33 K, respectivamente. Um modelo de campo médio modificado foi desenvolvido para explicar esta discrepância nas temperaturas destes compostos. Os autores perceberam que não era possível explicar tal fato levando em consideração apenas o parâmetro de campo cristalino (B_0^2), mas que deveriam adicionar na Hamiltoniana do sistema um operador \mathbf{P} que fosse responsável pelos defeitos da

simetria local causados pela distribuição aleatória dos átomos P e V. Tal modelo, então, pôde representar satisfatoriamente os resultados experimentais.

Moura *et al.* [11] obtiveram o espectro Raman à temperatura ambiente para uma série de compostos vanadatos/fosfatos (do tipo *zircon*) da forma $\text{Tb}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 0,75$. Esses autores observaram características espectrais adicionais no espectro Raman devido à mudança de V por P. Por exemplo, todos os fônons do ponto Γ alargaram e suas frequências aumentaram com o aumento de x . Todos os fônons, incluindo os modos Γ alargados e as quebras das regras de seleção (principalmente para os modos com simetria E_g), foram analisados tratando a estrutura *zircon* como a superposição de duas sub-redes contendo separadamente os átomos de Tb e as moléculas VO_4 . Para o TbVO_4 puro, a estrutura tem uma simetria translacional exata, enquanto para os compostos mistos $\text{Tb}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$, a estrutura local pode *a priori* ser diferente da estrutura tetragonal média devido à distribuição aleatória dos tetraedros VO_4 e PO_4 nos sítios locais D_{2d} . Portanto, a sub-rede Tb mantém, em uma boa aproximação, sua simetria translacional, enquanto a sub-rede $(\text{V/P})\text{O}_4$ não. Os autores observaram, também, que, com o aumento do valor de x , as frequências dos modos vibracionais aumentavam. Estes autores também concluíram que todos os modos externos da rede se comportaram como do tipo um fônons, enquanto os modos internos do tetraedro $(\text{V/P})\text{O}_4$ exibem comportamento do tipo dois fônons associados aos dois tipos de tetraedros presentes na estrutura.

Poucos trabalhos envolvendo medidas Raman em cristais mistos do tipo $\text{RR}'\text{PO}_4$ são encontrados na literatura. Boa parte dos trabalhos acerca destes cristais está relacionada a outras técnicas de medida. Dos poucos trabalhos existentes, podemos citar o trabalho realizado por Podor [13] em 1995. Tendo em vista que os RPO_4 formados pelos elementos terras raras La e Gd são isoestruturais com o mineral natural *monazita*, mineral este que quando na natureza pode incorporar quantidades relativamente grandes de Urânio (U) e Tório (Th), Podor [13], então, realizou medidas de espalhamento Raman em cristais anídricos em pó da forma $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)\text{PO}_4$ (onde $\text{An} = \text{U}$ ou Th). Cálcio (Ca) foi adicionado para manter o balanço de cargas. O principal objetivo deste trabalho foi o de obter uma base de dados para comparação com o mineral natural *monazita*. Os espectros revelaram, então, que os compostos $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)\text{PO}_4$ sofreram pouca variação quando comparado com o espectro do composto LaPO_4 puro, implicando, assim, pouca mudança na estrutura cristalina *monazita*, além daquela da substituição de La por Th ou U. Adicionalmente, Podor [13] mencionou em seu artigo algo que chamou bastante atenção. Segundo ele, Begun *et al.* [5] haviam se equivocado em sua proposição acerca do comportamento dos modos de vibração com o

número atômico. Pois, para ele, que observou dados de difração de raios-X de vários cristais do tipo RPO_4 , as frequências dos modos internos aumentam devido à diminuição nas distâncias R – O e não nas distâncias P – O, como propôs Begun *et al.* [5]. Em nosso trabalho discutimos tal proposição, observando, desta vez, dados de difração de raios-X para cristais do tipo RVO_4 .

Um outro trabalho que também merece destaque foi, recentemente, realizado por Moura *et al.* [14]. Neste trabalho os autores analisaram uma série de compostos mistos da forma $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$, com $0 \leq x \leq 0,12$, no intuito de investigar a extensão das modificações dos fônons do LuPO_4 devido à dopagem do sítio do Lu com Tb. Os autores puderam observar que a rede LuPO_4 não sofria grandes variações devido à dopagem de Tb, pelo menos até $x = 0,12$. A variação das frequências tanto dos modos internos quanto dos modos externos para os valores limites de x ($x = 0,00$ e $x = 0,12$) era da ordem de 2 cm^{-1} . Como este valor é igual à resolução espectral do equipamento utilizado, os autores concluíram, então, que nenhuma mudança mensurável pode ser observada.

Desta forma, podemos dizer que esta dissertação possui dois objetivos centrais. Um deles é, através da técnica de espalhamento Raman polarizado à temperatura ambiente, fornecermos dados mais claros e completos para os compostos RVO_4 , mais especificamente, para o SmVO_4 , o HoVO_4 , o YbVO_4 e o LuVO_4 , tendo em vista que, como já mencionado [4-8], os dados apresentados em outros trabalhos não estão muito claros ou simplesmente dão ênfase a apenas uma das regiões do espectro, em particular, a de altas frequências. O outro é investigar as extensões das modificações causadas pela dopagem de Ce no monocrystal LaPO_4 , principalmente aquelas relacionadas às frequências dos modos vibracionais. Portanto, realizamos medidas de espalhamento Raman, à temperatura ambiente, em cristais do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ para $x = 0,00, 0,04, 0,16, 0,22, 0,32$ e $1,00$.

O restante da dissertação está dividido da seguinte forma: no Capítulo 2, discutiremos, de forma sucinta, da teoria do espalhamento Raman e da Teoria de Grupos que é utilizada no Capítulo seguinte; no Capítulo 3, faremos uma descrição detalhada do aparato experimental usado para realização das medidas, bem como dos compostos usados, tratando de suas estruturas, método de crescimento, além de apresentarmos todos os resultados acompanhados de uma discussão geral; por fim, no Capítulo 4, apresentamos uma síntese dos principais resultados obtidos.

Capítulo 2

Considerações sobre Espalhamento Raman

2.1. Introdução

Neste Capítulo apresentaremos algumas considerações básicas acerca do Espalhamento Raman. Listamos vários exemplos de espalhamento que ocorrem na Física e apresentamos uma discussão sucinta sobre a teoria clássica do espalhamento Raman. Por fim, fazemos uma breve descrição de como devemos proceder, utilizando a Teoria de Grupos, para obter o máximo de informações acerca dos modos de vibração de um determinado composto.

2.2. Espalhamento Raman e vibrações

O efeito Raman, descoberto nos anos 20 do século XX por Sir C. V. Raman, faz parte de vários eventos que, em Física, denominamos de espalhamento. Este evento ocorre da seguinte forma: incide-se radiação eletromagnética de características bem conhecidas sobre uma determinada amostra e analisa-se a radiação transmitida ou refletida (espalhada), que contém informações sobre a estrutura da substância e que tipo de interação ocorreu.

São vários os efeitos que ocorrem em Física, dentre os quais podemos destacar:

(i) Efeito Fotoelétrico

Este efeito foi descoberto por Hertz em 1887 e ocorre da seguinte forma: luz ultravioleta ($\nu = 10^{16}$ Hz) incide sobre uma superfície metálica, liberando elétrons que geram uma corrente. Este efeito não pôde ser explicado via teoria clássica, sendo apenas explicado utilizando conceitos da teoria quântica em 1905 por Einstein, que, por isso, ganhou o prêmio Nobel em 1921.

(ii) Raios-X

Os Raios-X foram descobertos em 1895 por Roentgen enquanto estudava o fenômeno de descarga em gases. A origem dos raios-X é inversa ao do efeito fotoelétrico, isto é, elétrons incidem em uma placa formada por elementos pesados como tungstênio, que por sua vez emitem os raios-X.

(iii) Espalhamento de Partículas Alfa

Através do espalhamento de partículas alfa, que são átomos de hélio duplamente ionizados (He^{2+}) e emitidos espontaneamente por elementos como urânio (U) e rádio (Ra), por átomos, Rutherford, em 1911, mostrou que a carga positiva encontra-se concentrada em uma região muito pequena do átomo, ao invés de estar distribuída em seu interior. Esta pequena região é o que conhecemos por núcleo.

(iv) Espectroscopia de Raios-X

Uma vez que o espaçamento entre os átomos em uma rede cristalina é da ordem do comprimento de onda dos raios-X, podemos utilizar estes em cristalografia, onde do espalhamento destes por um meio cristalino, podemos determinar a estrutura e as dimensões da rede cristalina. A base de toda a cristalografia é atribuída a Laue e Bragg por seus estudos no começo do século XX (1912).

(v) Efeito Compton

Este efeito foi descoberto por Compton em 1923, que descobriu que um feixe de raios-X de comprimento de onda bem definido (λ_0), ao atravessar uma folha metálica, era espalhado num ângulo θ , contendo a radiação espalhada, uma componente de comprimento de onda bem definido λ_1 , tal que $\lambda_1 > \lambda_0$. Esta componente resulta da interação entre os quanta da radiação incidente e os elétrons dos átomos constituintes da folha metálica. Surpreendentemente, este efeito pode ser explicado classicamente a partir de um modelo de espalhamento inelástico.

(vi) Efeito Raman

Poderíamos afirmar que o efeito ou espalhamento Raman é o análogo molecular do efeito Compton. Ao viajar da Índia para a Inglaterra em 1921, o Prof. Raman observou pela primeira vez a opalescência azul do Mar Mediterrâneo. Opalescência é o resultado da manifestação de uma propriedade física da luz descoberta por Lord Rayleigh. Quando a luz incide sobre partículas menores que os comprimentos de ondas que a compõe, ocorre a dispersão (espalhamento) desta. As ondas com comprimentos menores, correspondentes às cores violeta e azul, sofrem uma maior dispersão que as outras ondas. O Prof. Raman pensou então que tal efeito tinha origem no espalhamento da luz do sol pelas moléculas de água. Ao longo da década de 20, os estudos do Prof. Raman sobre espalhamento de luz por materiais

em qualquer estado levaram ao desenvolvimento da Espectroscopia Vibracional e ao prêmio Nobel concedido a ele em 1930.

A seguir, discutiremos o efeito Raman. Considere a Fig. 2.1(a) na qual mostramos uma molécula interagindo com fótons de um campo de radiação eletromagnética monocromática (laser) de frequência ν_0 e energia $h\nu_0$. Uma visão simplificada do efeito Raman pode ser obtida através de um modelo de espalhamento (colisão entre o fóton e a molécula). Vamos considerar que a molécula é constituída por um conjunto de átomos ligados uns aos outros por forças de origem elétrica. Estas ligações podem ser simbolizadas por pequenas molas entre os átomos envolvidos. Podemos considerar dois tipos de espalhamento. Se a molécula, no choque, se comportar como uma esfera rígida, sem movimentos internos, o fóton espalhado conserva toda a sua energia inicial, veja Fig. 2.1(b). Este tipo de espalhamento é denominado de espalhamento elástico (ou Rayleigh) e é o mais comum quando fótons incidem sobre moléculas. No entanto, a molécula não é uma esfera rígida. Alguns fótons, ao colidirem com uma molécula, podem excitar alguns momentos dos átomos da molécula. Estes momentos são chamados de modos normais internos de vibração. Neste caso, a energia do fóton espalhado ($h\nu_s$) é diferente de sua energia inicial, como mostra a Fig. 2.1(c). Esse é um espalhamento inelástico com troca de energia entre o fóton e a molécula, chamado de espalhamento Raman.

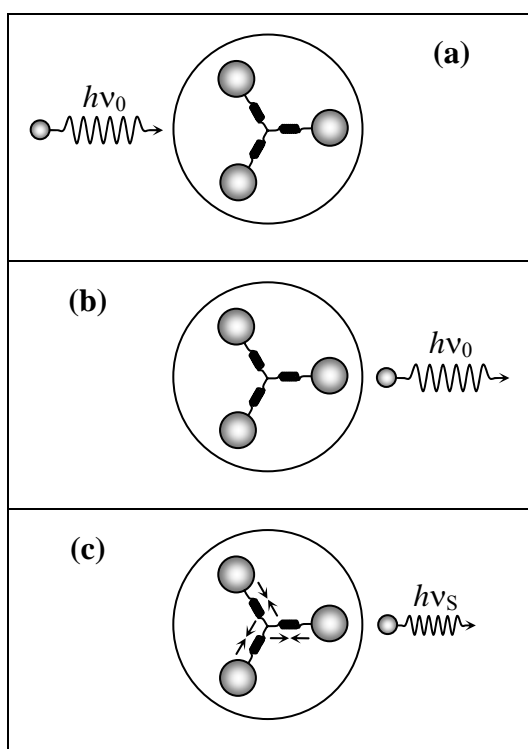


Figura 2.1 – Esquema da interação entre um fóton e uma molécula.

Quando falamos de modos normais internos de vibração de uma molécula estamos nos referindo ao movimento dos átomos que deixam fixo o centro de massa da molécula. Se o centro de massa se deslocar, o movimento é de translação. Existe, também, um tipo de movimento no qual a molécula gira como um todo em torno de um eixo que passa por seu centro de massa, mantendo fixas as distâncias entre os átomos. Este é o movimento de rotação. Na verdade, existem três possibilidades distintas de translação, uma para cada direção no espaço tri-dimensional, e três de rotação, cada uma em torno de um dos três eixos que se cruzam no centro de massa da molécula. E, quantas vibrações devem ser observadas?

O número (n) de vibrações ou modos internos de uma molécula com N átomos é, simplesmente, $n = 3N - 6$. Como exemplo, para a molécula de H_2O , temos $n = 3$, que corresponde aos modos de estiramento simétrico com frequência $\nu_1 = 3657 \text{ cm}^{-1}$, estiramento assimétrico com frequência $\nu_3 = 3752 \text{ cm}^{-1}$ e de dobramento $\nu_2 = 1594 \text{ cm}^{-1}$, mostrados nas Figs. 2.2(a)-(c), respectivamente.

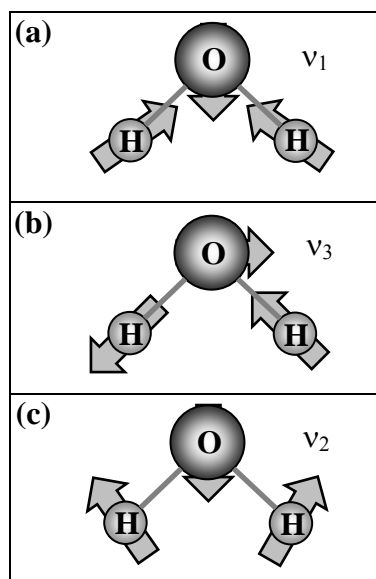


Figura 2.2 – Modos de vibração da molécula de H_2O .

Discutiremos agora como ocorre a interação entre o fóton e as vibrações moleculares. Para isto, vamos utilizar o método usual de representar esquematicamente as energias dos estados de vibração por um diagrama de níveis. Para simplificar a discussão, consideraremos que cada modo normal de vibração tenha apenas dois estados (e níveis de energia) possíveis. O mais baixo corresponde simplesmente a uma molécula parada, sem vibrar, logo, com energia $E_0 = 0$. Esse é o chamado estado fundamental da vibração molecular. O outro nível corresponde à energia E_1 , que a molécula tem quando está vibrando

em um de seus modos normais. Quando a energia do fóton (E_f) for igual à energia do nível 1, ele pode (ou não) ser absorvido o que faz com que a molécula seja excitada, indo do estado 0 para o estado 1. As vibrações moleculares costumam absorver fótons que pertencem à região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Usualmente, no espalhamento Raman não ressonante, o fóton incidente tem uma energia (E_f) muito maior que a energia E_1 do modo normal. Ao incidir sobre a molécula, o fóton pode excitá-la a um estado, denominado virtual, com energia E_v , onde $E_v \gg E_1$. Em geral, essa excitação é eletrônica. Entretanto, os estados excitados são muito instáveis e a molécula rapidamente cai para estados de menor energia. Se, a molécula decair para o estado fundamental, um fóton com a mesma energia do fóton incidente é emitido, como mostrado na Fig. 2.3(a). Este processo é denominado, como já vimos, de espalhamento Rayleigh. Todavia, a molécula pode decair para o estado E_1 . Nesse caso, por conservação de energia, o fóton reemitido terá energia $E_f - E_1$, como mostrado na Fig. 2.3(b). Esse é um tipo de Espalhamento Raman.

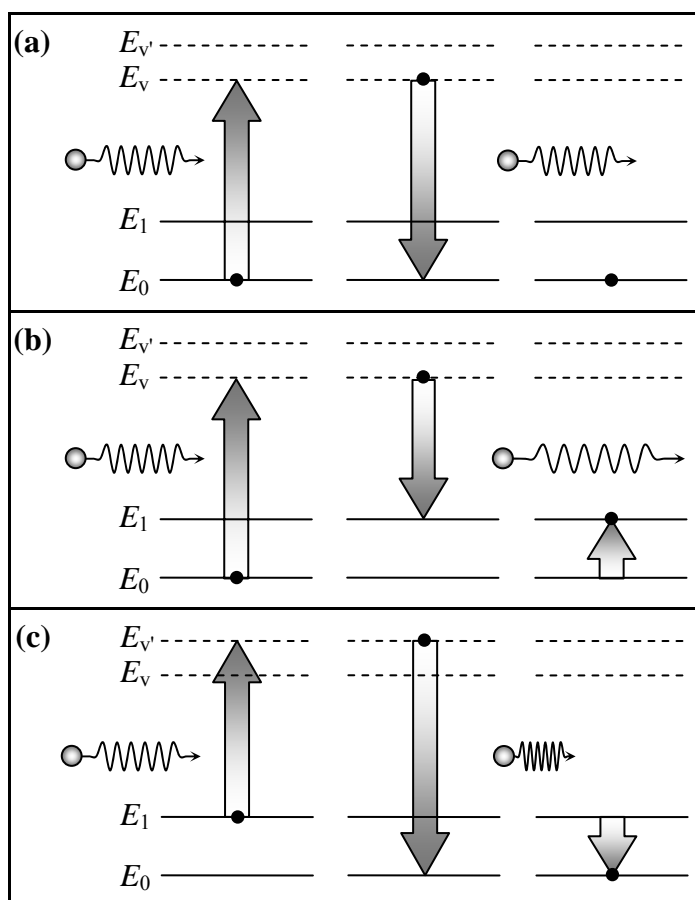


Figura 2.3 – Diagrama de energia para o espalhamento Raman.

Nos casos acima, consideramos que inicialmente a molécula estava em seu estado vibracional fundamental. Entretanto, estatisticamente, a molécula pode ser encontrada vibrando em seu estado E_1 . Ao interagir com o fóton de energia E_i , ela é excitada para um outro estado com energia $E_{v'}$, tal que $E_{v'} > E_v$. Desse estado a molécula decai para o estado fundamental, emitindo um fóton com energia $E_i + E_1$, como mostrado na Fig. 2.3(c). Notamos então, que a interação fóton – níveis vibracionais pode resultar em fótons emitidos com energia menor (Espalhamento Raman Stokes) ou maior (Espalhamento Raman anti-Stokes) que o fóton incidente.

Quem faz com que as moléculas vibrem é a agitação térmica (temperatura). O ambiente onde se encontra a amostra troca calor (energia) com as moléculas, excitando algumas delas a vibrarem. A seguir veremos que tipos de vibrações moleculares podem gerar espalhamento Raman. Isso nos levará a intimidades da interação entre fótons e matéria.

Para que ocorra absorção no infravermelho, não basta que a frequência da luz coincida com a frequência de vibração da molécula em estudo. Para haver absorção é necessário que a luz gere um momento de dipolo elétrico na molécula. Ou, caso a molécula já tenha um momento de dipolo, a vibração precisa fazer este momento variar. É a interação entre o campo elétrico da luz e o momento de dipolo que provoca a troca de energia resultando na absorção do fóton.

O caso do espalhamento Raman é um pouco mais sutil. Sabemos que o momento de dipolo da molécula pode ser gerado ou modificado pelo campo elétrico da luz. Quanto maior o campo, maior o momento de dipolo, segundo a expressão: $\vec{p} = \alpha \vec{E}$, onde α é chamado de polarizabilidade e mede a disposição da molécula ter momento de dipolo. De forma similar à absorção no infravermelho, para que ocorra o espalhamento Raman, é necessário que a polarizabilidade varie.

Para ilustrar, vamos considerar a molécula de gás carbônico, CO_2 , que não tem momento de dipolo permanente, pois as cargas positivas e negativas, apesar de separadas, têm o mesmo centro. Um modo de vibração tipo estiramento simétrico não afetaria esta configuração, não gerando dipolo algum, e, em consequência, não absorvendo luz. Dizemos que este modo é inativo ao infravermelho.

No entanto, o campo elétrico da luz incidente pode produzir um momento de dipolo, pois as cargas negativas da molécula (elétrons) são deslocadas de sua posição de equilíbrio. Este dipolo induzido oscila, modificando a amplitude da onda de luz, fazendo com que esta amplitude varie com a frequência de vibração. Dizemos que houve uma modulação

da onda de luz pela variação do dipolo. Parte da energia da luz é perdida na interação. Esse é o caso do espalhamento Raman Stokes. O caso do espalhamento Raman anti-Stokes ocorre quando a amplitude da onda é aumentada pela vibração já existente do dipolo da molécula. Como no infravermelho, podemos ter vibrações que são ativas ou inativas ao espalhamento Raman. A seguir, mediante um tratamento matemático formal, veremos como quantificar a atividade Raman.

Da teoria clássica sabemos que o vetor momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências e, como já vimos, é dado por

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}, \quad (2.1)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e \vec{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente. O efeito Raman torna-se possível porque a polarizabilidade eletrônica depende da deformação da molécula em torno de sua posição de equilíbrio. Como estas deformações são usualmente muito pequenas, consideraremos que a polarizabilidade pode ser escrita como uma série de potências, em 1ª ordem, nas amplitudes de vibração q , ou seja,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q. \quad (2.2)$$

Se $q(t) = q_0 \cos \Omega t$ e $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t$, onde Ω e ω são, respectivamente, a frequência vibracional e a da radiação, então o momento de dipolo elétrico induzido é dado por

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega t + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega - \Omega)t + \cos(\omega + \Omega)t]. \quad (2.3)$$

O primeiro termo do lado direito desta equação contém apenas a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (elástico). O segundo termo contém termos que oscilam com frequências $\omega - \Omega$ e $\omega + \Omega$, que corresponde aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Observe que o segundo termo contém o fator $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0$, o que evidencia que o efeito Raman ocorre apenas quando há uma variação da polarizabilidade com a amplitude de vibração. Classicamente as linhas Stokes e anti-Stokes deveriam ter a mesma intensidade, no entanto não é isso que observamos nos

espectros. Para entendermos o porquê deste diferença precisamos recorrer ao modelo quântico.

Podemos introduzir para a polarizabilidade a expressão:

$$\alpha_{mn} = \int \psi_m \alpha \psi_n d\tau, \quad (2.4)$$

que é similar à expressão para o momento de transição de dipolo. ψ_m e ψ_n correspondem aos estados vibracional inicial e final da molécula. Substituindo a Eq. (2.2) na Eq. (2.4), temos

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau. \quad (2.5)$$

onde o primeiro termo é sempre igual a zero devido à ortogonalidade das funções ψ_m e ψ_n . Para que a Eq. (2.5) seja diferente de zero, é necessário que sejam satisfeitas as seguintes condições:

- (i) $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$, o quê implica que sempre deve haver uma variação da polarizabilidade com a vibração, e
- (ii) $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, o quê implica que os estados ψ_m e ψ_n devem ter paridade diferente.

Para calcularmos α e entendermos os resultados da espectroscopia Raman, devemos conhecer que movimentos ocorrem na molécula para cada frequência vibracional observada. Talvez, a técnica mais utilizada para isto seja a análise de coordenadas normais. Considerando que uma molécula pode ser pensada como um conjunto de osciladores acoplados, a técnica de coordenadas normais desacopla esses osciladores que passam a ser osciladores simples em termos de novas coordenadas (normais). Para moléculas di- ou tri-atômicas este não é um problema muito difícil. Entretanto, para moléculas com um número de átomos (n) maior que 3, a solução, mesmo computacional, é bastante árdua, uma vez que a ordem da equação secular é $n \times n$. Para simplificar o cálculo, reduzindo a ordem da equação secular, se utiliza as propriedades de simetria das moléculas e da Teoria de Grupos. Operações de simetria são definidas como transformações que deixam o sistema invariante com respeito à sua configuração original. Cada operação está ligada a um elemento de simetria, por exemplo, uma rotação está associada a um eixo de rotação, etc. No estudo das vibrações moleculares não interessam movimentos translacionais. Podemos combinar operações de simetria de uma molécula de modo que pelo menos um ponto dela permaneça estacionário. Esta combinação constitui um grupo pontual e elimina movimento de translação

da molécula. No estudo de sistemas cristalinos, os movimentos de translação devem ser considerados e o grupo com que se opera é o grupo espacial. Felizmente, existem apenas 32 grupos fatores e 230 grupos espaciais finitos, e todo o árduo trabalho de calcular α para qualquer simetria já foi realizado.

Voltemos a Eq. (2.4). De uma forma geral, a relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico é dada pelas equações

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde as componentes α_{ij} que relacionam os dois vetores, formam um tensor simétrico no efeito Raman normal, isto é, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Assim, para que cada transição entre os estados ψ_m e ψ_n resulte em atividade Raman, pelo menos uma das seis componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$ deve ser diferente de zero. A intensidade Raman é proporcional à probabilidade de transição, sendo dada por

$$I_{mn} \propto \sum_{i,j} |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (2.7)$$

e como a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, deve-se esperar para as bandas anti-Stokes menor intensidade do que para as Stokes. Isto se verifica experimentalmente e a relação entre as intensidades anti-Stokes/Stokes (I_{AS} / I_S) é dada por

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\omega + \Omega}{\omega - \Omega} \right)^4 \cdot \exp \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right). \quad (2.8)$$

onde T é a temperatura em Kelvin, k_B a constante de Boltzmann e ΔE a diferença de energia entre os níveis em que ocorre a transição. Para frequências baixas as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas pra frequências vibracionais muito altas torna-se difícil observar as bandas anti-Stokes.

Vamos correlacionar α_{ij} com os resultados da Teoria de Grupos. Para simplificar, vamos considerar a molécula de água, H_2O , mostrada na Fig. 2.2. Existem quatro operações de simetria que deixam a molécula invariante. Uma delas é a rotação de 180° em torno do eixo que passa pelo átomo de oxigênio, denominada C_2 . Em termos das coordenadas

cartesianas, a matriz de transformação é de ordem nove; três coordenadas para cada átomo. Entretanto, outros conjuntos de coordenadas (base) podem ser utilizadas para obtermos uma matriz 3×3 apenas com elementos diagonais, dita ser irredutível. Por exemplo, podemos utilizar os vetores de deslocamento aplicados ao centro de massa T_x , T_y e T_z , que representam os momentos de translação ao longo dos eixos cartesianos, e a base formada por vetores R_x , R_y e R_z , que representam os momentos de rotação ao redor dos eixos x , y e z , respectivamente. Outra base para as matrizes de transformação irredutíveis é formada pelas coordenadas normais. As outras três operações de simetria são: a identidade (E) e as reflexões nos planos xz e yz (σ_v), para os quais também podemos obter matrizes de transformação irredutíveis. Estas operações de simetria definem o grupo pontual C_{2v} . A forma de representar estas simetrias e as respectivas atividades Raman e infravermelho é através de uma tabela denominada tabela de caracteres, que para o grupo pontual C_{2v} é

Tabela 2.1 – Tabela de caracteres para o grupo pontual C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	IR	Raman
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}^z, \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	$T_x; R_y$	α_{xz}^x
B_2	1	-1	-1	1	$T_y; R_x$	α_{yz}^y
χ_T	3	-1	1	1		

Ao invés de discutirmos a construção desta ou de outras tabelas, uma vez que já são todas conhecidas, discutiremos o significado dos símbolos que nela constam. Observe que temos quatro blocos. Na primeira linha do primeiro bloco designa-se ao grupo pontual em consideração. Nas outras linhas designamos às representações irredutíveis para este grupo pontual. Cada representação (matriz de transformação) constitui uma espécie de simetria e são designadas de acordo com critério de simetria a um determinado eixo da molécula (ou cristal). Por exemplo: “ A ” é utilizado para as espécies simétricas em relação ao eixo principal; “ B ” para as espécies anti-simétricas em relação a este eixo; e os índices 1 e 2 em “ A ” e “ B ” indicam simetria ou assimetria com relação a um eixo ou plano perpendicular ao eixo principal. Temos ainda para outros grupos pontuais as letras “ E ” e “ F ” que designam representações duplamente e triplamente degeneradas, respectivamente, os símbolos “ g ” e “ u ” que designam a paridade ou simetria com relação ao centro de inversão, e os símbolos “ $'$ ” e “ $''$ ” que indicam a simetria ou assimetria com relação a um plano horizontal, respecti-

vamente. As representações irredutíveis comportam-se como vetores ortogonais, isto é, formam uma base para o grupo pontual C_{2v} .

Na primeira linha do segundo bloco encontram-se todas as operações de simetria que deixam o grupo C_{2v} invariante. Nas outras linhas estão os caracteres ou traços das matrizes de transformação associadas a cada operação de simetria. Lembramos que as matrizes possuem uma propriedade importante que é invariância da soma dos elementos da diagonal (traço ou caracter) para qualquer transformação de coordenadas que nela se efetue.

No terceiro e quarto blocos mostramos que simetrias são ativas ao IR e ao Raman, respectivamente. No quarto bloco, o símbolo α_{ij} corresponde à componente do tensor polarizabilidade a ser observada mediante o uso de polarizações apropriadas do feixe incidente (i) e espalhado (j). Esta notação foi introduzida pelo Prof. Porto [15], que em sua forma mais geral é escrita com: $A(BC)D$, onde A e D correspondem, respectivamente, às direções de propagação da luz incidente e espalhada, e B e C correspondem às polarizações incidente e espalhada, respectivamente. Em amostras cristalinas estas direções relacionam-se usualmente aos eixos cristalinos. Conhecendo a tabela de caracteres, podemos prever que modos apresentam atividade IR ou Raman e em quais geometrias de espalhamento (direções de propagação e polarização) observá-los. Assim, concluímos que as representações irredutíveis nada mais são do que as componentes do tensor de polarizabilidade, e para efeitos práticos, definimos a intensidade Raman na forma

$$I \propto |\hat{e}_e \cdot \tilde{\alpha} \cdot \hat{e}_i|^2 \quad (2.9)$$

onde $\tilde{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade e \hat{e}_e e \hat{e}_i são as direções de propagação da luz incidente e espalhada, respectivamente.

Voltemos à molécula de H_2O . Como já mostramos nove modos de vibração são previstos: 3 modos de translação, 3 modos de rotação e 3 modos internos relacionados a diferentes vibrações envolvendo os átomos de hidrogênio (H) e oxigênio (O). De acordo com Herzberg, as simetrias dos modos de estiramento simétrico (ν_1), assimétrico (ν_3) e de dobramento (ν_2) são A_1 , A_2 e B_2 . Assim, os nove modos normais de vibração de uma molécula de H_2O , distribuem-se em termos das representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} de acordo com a expressão

$$\Gamma_{C_{2v}} = 3A_1(T_x, \nu_1, \nu_3) + 1A_2(R_x) + 2B_1(T_x, R_y) + 3B_2(T_y, R_x, \nu_2) \quad (2.10)$$

Sem considerarmos os modos T e R , podemos prever que em um experimento de espalhamento Raman não polarizado, isto é, sem que haja qualquer restrição às polarizações, todos os modos internos ν_1 , ν_2 e ν_3 devem ser observados, pois, têm componentes não nulas do tensor polarizabilidade e, portanto são ativos ao efeito Raman. No próximo capítulo vamos discutir como utilizar a tabela de caracteres para a previsão dos modos de vibração dos cristais utilizados neste trabalho, bem como o uso de polarizações específicas que permitem a observação destes modos.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

3.1. Introdução

Neste Capítulo descrevemos o aparato experimental utilizado para a realização das medidas. Apresentamos o processo de crescimento tanto para os monocristais de vanadatos de terras raras (RVO_4) quanto para os cristais de fosfatos mistos de terras raras ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$), que, como veremos, seguem o mesmo princípio. Discutimos as características estruturais dos cristais obtidos. Para finalizar, apresentamos todos os resultados bem como a discussão geral deles. Esta última parte está dividida em dois tópicos: o primeiro trata dos cristais de RVO_4 e o segundo trata dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$.

3.2. Aparato experimental

Tanto para os cristais RVO_4 quanto para os cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$, as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A obtenção dos espectros Raman destes cristais foi realizada através do retroespalhamento de um feixe de laser de argônio (Ar), operando na linha 514,5 nm, modelo Innova 70 da Coherent Inc., com potências entre 150 e 200 mW. Entretanto, a potência incidente sobre o cristal é estimada ter valores entre 15 e 20 mW. A luz espalhada era coletada através do sistema T64000 da Jobin Yvon – SPEX, Division d'Instruments S.A. (Veja Fig. 3.1), que consiste de um espectrômetro triplo, ao qual foi acoplado um sistema de micro-análise, um micro-computador e um sistema de detecção tipo CCD (Coupled Charge Device). A este conjunto de equipamentos chamamos de micro-Raman.

O sistema de micro-análise é constituído por uma câmera de vídeo ligada a um monitor e adaptada a um microscópio Olympus BX40 (Veja Fig. 3.1) com objetivas plano cromáticas e de foco ajustável. Este sistema permite focalizar o feixe do laser sobre a superfície da amostra com bastante precisão.

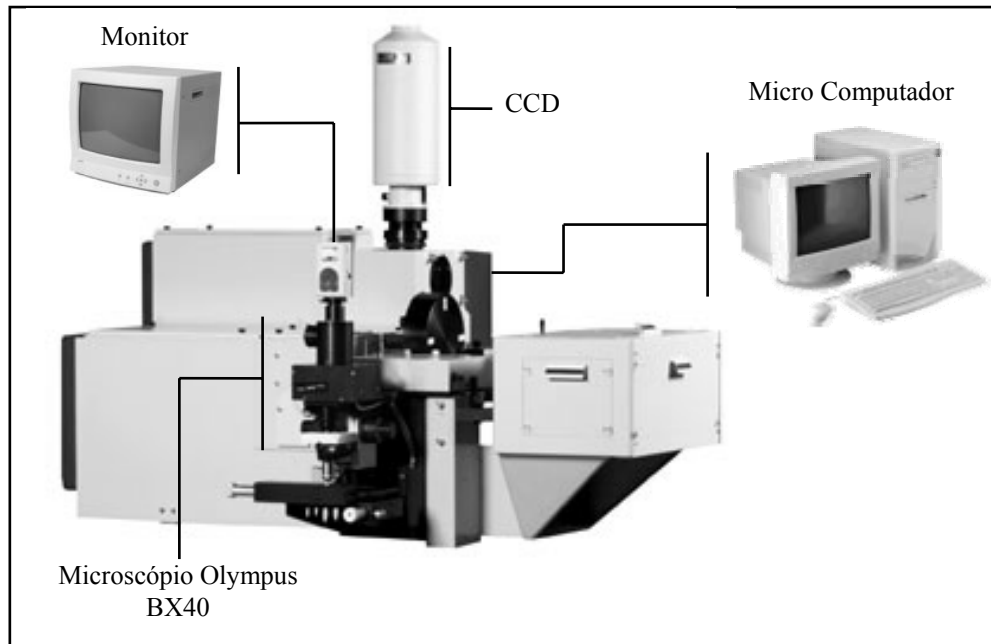


Figura 3.1 – Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon – SPEX, Division d'Instruments S.A. com seu sistema de micro-análise.

Na Fig. 3.2 é possível verificar como a luz laser propaga-se pelo sistema desde a saída do laser passando pela amostra e sendo, por último, analisada pelo espectrômetro. No espectrômetro, a luz retroespalhada originada da amostra, entra pela fenda F_1 e é dispersa pela grade de difração G_1 . Parte da luz é orientada a passar pela fenda F_2 . Esta luz agora se encontra com comprimentos de onda selecionados entre λ_1 e λ_2 . Novamente, a luz é dispersa, agora pela grade G_2 , e uma nova faixa de comprimentos de onda é selecionada na passagem pela fenda F_3 . A luz sofre mais uma nova dispersão (em G_3) e daí é detectada pelo dispositivo de cargas acopladas, cuja unidade é resfriada com nitrogênio líquido (N_2). As fendas do espectrômetro foram ajustadas de modo a fornecer uma resolução espectral da ordem de 2 cm^{-1} . Uma interface apropriada possibilita a transferência dos sinais coletados no espectrômetro para o micro-computador. Alguns periféricos ópticos usuais como espelhos, íris, rodadores de polarização e rede de difração foram também utilizados.

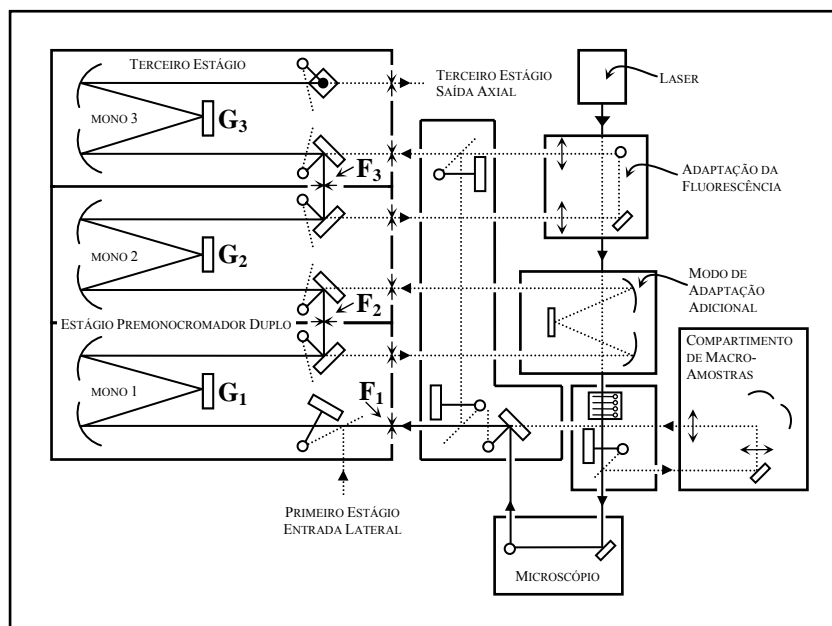


Figura 3.2 – Diagrama do funcionamento óptico do espectrômetro T64000.

3.3. Os cristais

Todos os cristais utilizados neste trabalho foram crescidos no Oak Ridge National Laboratory por L. A. Boatner e sua equipe. Eles utilizaram o método de fluxo de crescimento. Ambos os cristais, isto é, RVO_4 e $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$, seguem um mesmo roteiro de preparação, sendo diferentes apenas quanto aos reagentes. Para ilustrar o método de fluxo, analisemos as fases do crescimento dos cristais RVO_4 , de acordo com a Fig. 3.3 abaixo.

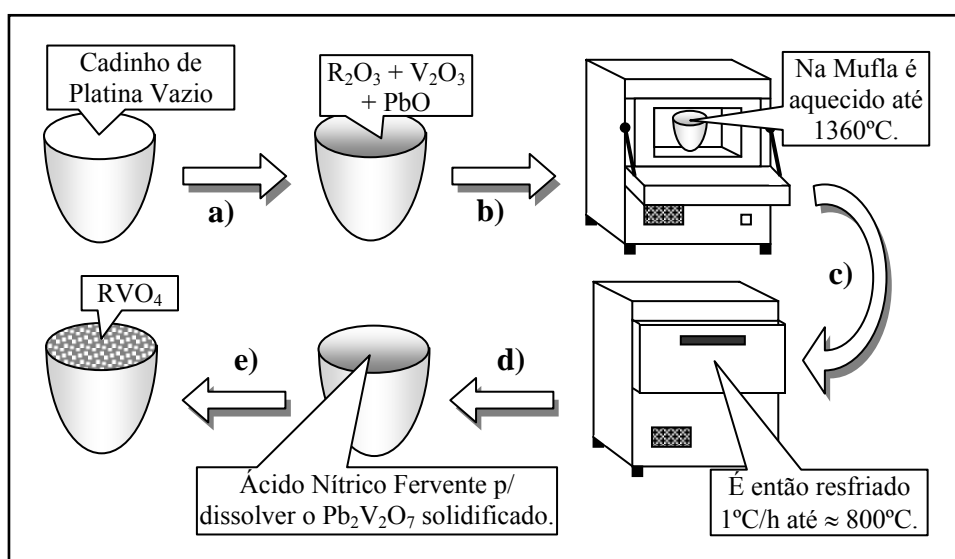


Figura 3.3 – Fases do processo de crescimento dos cristais RVO_4 , utilizando o método de fluxo de crescimento.

As fases são:

- a) Em um cadinho de platina de 50 ml é colocada quantidades adequadas de óxidos de terras raras (que neste trabalho são Sm_2O_3 , Ho_2O_3 , Yb_2O_3 ou Lu_2O_3) juntamente com óxido de chumbo (PbO) e pentóxido de vanádio (V_2O_5).
- b) O cadinho preenchido com a mistura é, então, levado à mufla (uma espécie de forno elétrico) que será graduada para atingir a temperatura de 1360 °C. A esta temperatura o PbO e o V_2O_5 se combinam, em uma razão de 2:1, para formar o divanadato de chumbo ($\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$). Só a partir deste ponto é que passa a ocorrer a reação com os óxidos de terras raras. Esta fase leva várias horas, às vezes, até dias, dependendo do cristal a ser crescido.
- c) Após o longo período da fase “b”, a mufla é resfriada a uma taxa de 1 °C por hora até atingir a temperatura final de 800 °C, aproximadamente.
- d) Atingida a temperatura aproximada de 800 °C, o cadinho é retirado da mufla para resfriar até a temperatura ambiente. No cadinho, encontra-se, ao fim deste processo de aquecimento e resfriamento, uma matriz de $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ solidificada, onde os cristais RVO_4 estão incrustados.
- e) A retirada dos cristais de RVO_4 da matriz $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ é feita adicionando-se um concentrado de ácido nítrico fervente no cadinho. Este ácido vai atuar como solvente para o $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Ao final do processo vão restar apenas os cristais de RVO_4 , que, como já havíamos dito na Introdução (Capítulo 1), não reagem com ácidos comuns. Eles são, então, lavados, secados e polidos.

Os cristais de RVO_4 obtidos segundo este processo que foram utilizados neste trabalho têm dimensões típicas de $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$, como podemos ver nas fotografias mostradas na Fig. 3.4.

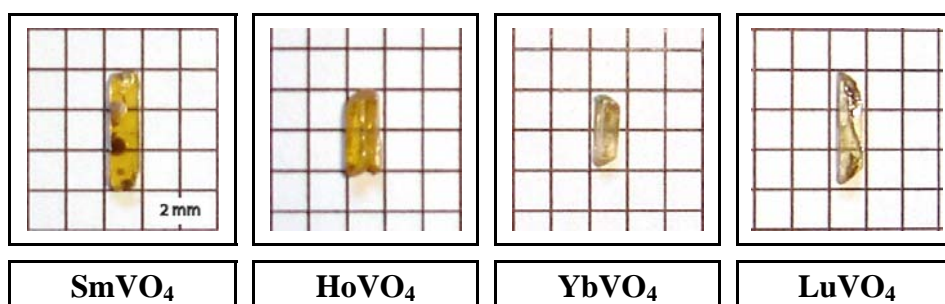


Figura 3.4 - Fotos dos cristais RVO_4 estudados neste trabalho.

A análise por difração de raios-X, revelou que estes cristais cristalizam-se, à temperatura ambiente, em uma estrutura tetragonal de corpo centrado do tipo *zircon* pertencente ao grupo espacial D_{4h}^{19} [I4₁/amd – No. 141] e com quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$) [Veja Fig. 3.5(a)]. Devido à firme ligação entre os átomos que formam os tetraedros VO₄ no RVO₄, a estrutura desses cristais pode ser considerada como sendo composta de duas subredes: uma composta pelos íons R e a outra pelas moléculas VO₄, estando ambas ocupando o sítio de simetria D_{2d} . Cada íon R para este tipo de estrutura é coordenado com oito átomos de oxigênio com apenas dois diferentes comprimentos de ligação entre os terras raras (R) e os oxigênios (O), como está demonstrada na Fig. 3.6(a).

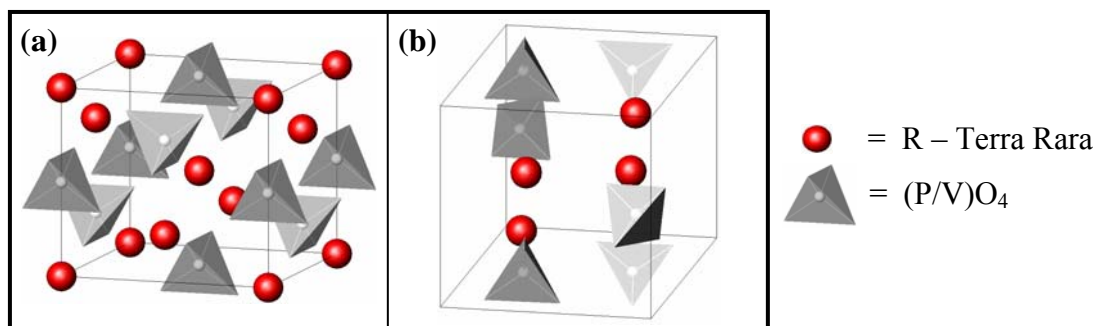


Figura 3.5 – Estruturas (a) tetragonal do tipo *zircon* (D_{4h}^{19}) e (b) monoclinica do tipo *monazita* (C_{2h}^5).

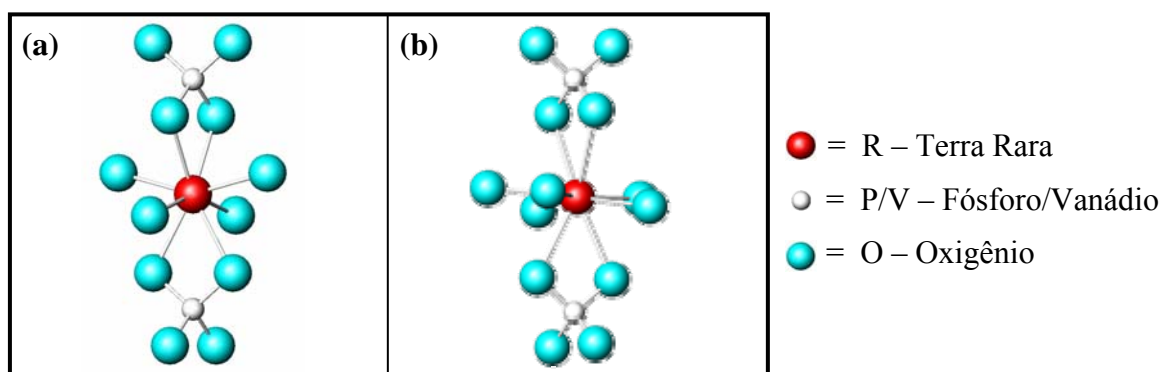


Figura 3.6 – Estruturas (a) tetragonal e (b) monoclinica, mostrando os átomos de oxigênio que estão coordenados aos íons terras raras.

Para os cristais do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ deve-se usar, na fase “a”, ao invés de PbO e V₂O₅, hidrogênio fosfato de chumbo (PbHPO₄) que, da mesma forma que no caso anterior, a 1360 °C se transforma em outro composto, no caso, o pirofosfato de chumbo (Pb₂P₂O₇), onde para cada duas moléculas de PbHPO₄ obtêm-se uma de Pb₂P₂O₇ e uma de H₂O, sendo esta

última liberada no processo. Para cristais mistos, dos tipos estudados aqui, devemos utilizar dois diferentes óxidos de terras raras. Para os cristais de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$, utilizamos os óxidos de Lantânio (La_2O_3) e de Cério (CeO_2). O restante do processo de crescimento é igual aquele para os monocristais RVO_4 .

Os cristais, então obtidos, apresentam coloração que vai do incolor ao negro, dependendo da concentração de Ce no cristal e cujas dimensões típicas são de $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$, como podemos ver na Fig. 3.7 abaixo.

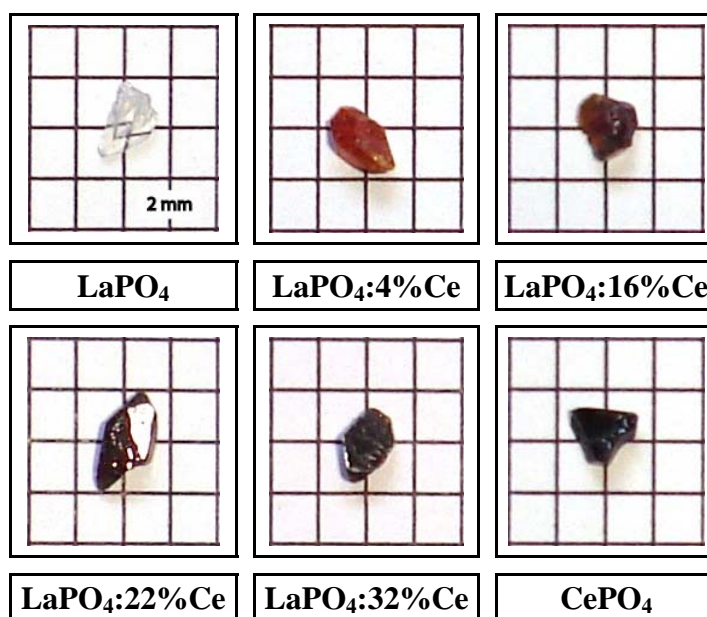


Figura 3.7 – Fotos dos cristais mistos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ com suas respectivas concentrações de Ce estudados neste trabalho.

A concentração de Ce nas amostras foi determinada da carga de crescimento do cristal admitindo a quantidade total igual a um (os cálculos estão mostrados no apêndice). A análise por difração de raios-X, mostrou que os cristais de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ cristalizam-se, à temperatura ambiente, em uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^5 [$P2_1/n$ – No. 4] e $Z = 4$ [Veja Fig. 3.5 (b)]. Todos os átomos desses cristais estão localizados em sítios de simetria local C_1 e, diferentemente dos RVO_4 , os átomos de La/Ce são coordenados com nove átomos de oxigênio, sendo que cinco deles formam um plano pentagonal equatorial, como podemos ver na Fig. 3.6(b). A descrição estrutural desse sistema é aquela de um poliedro pentagonal interpenetrando um poliedro tetraedral. Nesta estrutura, os grupos tetraedrais PO_4 levemente distorcidos estão ligados aos elementos R formando uma configuração do tipo cadeia.

3.4. Teoria de Grupos

As primeiras informações que devemos ter acerca do material para o qual será feita a análise de teoria de grupos é qual sua estrutura cristalina e o número de fórmulas unitárias por célula unitária a temperatura ambiente. Em uma estrutura cristalina os átomos ocupam posições específicas que definem os seus sítios de simetria. Estas informações podem ser obtidas de experimentos de difração de raios-X. Isto nos fornece o grupo espacial do cristal. Na Ref. [15], encontramos listados os grupos espaciais e seus respectivos sítios de simetria. Portanto, comecemos nossa análise verificando os cristais RVO_4 , com R podendo ser qualquer um dos elementos da série dos Lantanídeos, visto que eles possuem a mesma estrutura (atentando para o fato de que o $LaVO_4$ e o $CeVO_4$ podem apresentar outras estruturas dependendo apenas da maneira que eles foram crescidos), seguindo, posteriormente, para os cristais mistos $La_{1-x}Ce_xPO_4$. Como vimos na Seção 3.3, os cristais de RVO_4 cristalizam-se, à temperatura ambiente, em uma estrutura tetragonal de corpo centrado pertencente ao grupo espacial D_{4h}^{19} com $Z = 4$, onde os átomos de R e o grupo VO_4 ocupam sítios de simetria D_{2d} . De acordo com a Tabela 15A da Ref. [15], os possíveis sítios de simetria ocupados na estrutura D_{4h}^{19} são

$$D_{4h}^{19} = \infty [mC_1(32)] + \infty [hC_s(16)] + \infty [gC'_2(16)] + \infty [fC_2(16)] \\ + \infty [eC_{2v}^v(8)] + (d+c)C_{2h}(8) + (b+a)D_{2d}(4) . \quad (3.1)$$

Embora isto esteja correto, devemos ter cuidado quando analisamos cristais cuja estrutura é representada pelas letras B , C , I , *etc.* diferentes de P . Para cristais representados por um símbolo contendo P , a célula unitária é idêntica à célula unitária de Bravais (ou célula primitiva). No entanto, para aqueles representados pelas outras letras a célula unitária pode conter duas, três ou quatro células de Bravais e a representação irreduzível deles conterá mais vibrações do que o necessário para representar as vibrações da rede cristalina. Então, para contornar este problema devemos dividir o número de fórmulas por célula unitária (Z) pelo número de pontos da rede (LP) na célula cristalográfica de simetria específica. Para cristais com estruturas dos tipos A , B , I e F , por exemplo, LP é igual a 2, 2, 2 e 4, respectivamente [16]. Em síntese, temos:

$$\text{Número de fórmulas na célula espacial de Bravais} = Z^B = \frac{Z}{LP} = \frac{\text{Número de fórmulas na célula unitária}}{\text{Número de pontos da rede}} \quad (3.2)$$

portanto, para o nosso caso devemos utilizar $Z^B = 2$. Assim, devemos modificar a expressão (3.1) para

$$D_{4h}^{19} = \infty [mC_1(16)] + \infty [hC_s(8)] + \infty [gC'_2(8)] + \infty [fC_2(8)] + \infty [eC_{2v}^v(4)] + (d+c)C_{2h}(4) + (b+a)D_{2d}(2) . \quad (3.3)$$

Na expressão acima vemos que há apenas dois sítios cristalograficamente não equivalentes com simetria D_{2d} . A multiplicidade de cada sítio é 2 (número entre parênteses à direita do símbolo designando a simetria do sítio), ou seja, há 2 átomos equivalentes ocupando os sítios a ou b . O próximo passo é saber quais são as representações irredutíveis que resultam de cada sítio de simetria do grupo espacial. Em outras palavras, como os modos externos e internos se distribuem em termos das representações irredutíveis do grupo fator D_{4h} . Felizmente, todos estes valores já foram calculados. Antes de prosseguirmos, gostaríamos de mencionar que existem duas possibilidades para calcular a distribuição: uma é calcular a contribuição de cada átomo; a outra é considerarmos o cristal constituído de átomos R e de grupos VO_4 . Este último é mais vantajoso, pois nos dá, diretamente, informações acerca dos modos internos do VO_4 , haja visto que, para o grupo AB_4 estas vibrações já foram, calculadas. Abaixo utilizaremos esta última possibilidade. Para os átomos R temos apenas os modos translacionais (T), cuja distribuição é dada pela Tabela 15B da Ref. [15], ou seja,

$$T : 2R - D_{2d}(2) \rightarrow A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u . \quad (3.4)$$

Para o grupo VO_4 , temos os modos translacionais, rotacionais (R) e internos. As distribuições dos modos translacionais e rotacionais podem ser obtidas das Tabelas 15B e 15C da Ref. [15], e são

$$\begin{aligned} T : 2VO_4 - D_{2d}(2) &\rightarrow A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u \\ R : 2VO_4 - D_{2d}(2) &\rightarrow A_{2g} + B_{1u} + E_g + E_u . \end{aligned} \quad (3.5)$$

A distribuição dos modos internos é feita mediante as tabelas de correlação. A idéia é simples. O grupo (ou molécula) VO_4 isoladamente (livre) tem simetria T_d cujas representações irredutíveis são A_1 , E , F_1 e F_2 . No cristal, estes grupos ocupam sítios de simetria D_{2d} cujas representações irredutíveis são A_1 , A_2 , B_1 , B_2 e E . A questão é saber como cada representação irredutível da molécula isolada transforma-se nas representações irredutíveis associadas ao sítio ocupado por esta no cristal, e como estas se transformam nas representações irredutíveis do grupo fator D_{4h} , que são A_{1g} , A_{1u} , A_{2g} , A_{2u} , B_{1g} , B_{1u} , B_{2g} , B_{2u} , E_g

e E_u . Novamente, todas estas transformações são estabelecidas e na página seguinte mostramos o diagrama ou carta de correlação para o grupo VO_4 na estrutura D_{4h} .

Tabela 3.1 – Diagrama de correlação entre os grupos T_d e D_{4h} .

f^γ	v_{vib}	Simetria Molecular T_d	Sítio de Simetria D_{2d}	C_ζ	a_ζ	Grupo Fator D_{4h}	C_ζ	a_ζ
						$A_{1g}(v_1)$	1	1
						$B_{2u}(v_1)$	1	1
						$A_{1g}(v_2)$	1	1
						$B_{2u}(v_2)$	1	1
						$B_{2g}(v_2)$	1	1
						$A_{1u}(v_2)$	1	1
						$E_g(v_3, v_4)$	2	2
						$E_u(v_3, v_4)$	2	2
						$B_{1g}(v_3, v_4)$	1	2
						$A_{2u}(v_3, v_4)$	1	2
2	$1v_1$	A_1	A_1	1	2			
4	$2v_2$	E	B_1	1	2			
12	$3v_3, 3v_4$	F_2	E	2	4			
			B_2	1	4			

$f^\gamma = Z^B \cdot v_{\text{vib}}$ é o número de graus de liberdade em cada sítio γ por conjunto equivalente de átomos.

C_ζ é a degenerescência da espécie ζ do grupo fator.

a_ζ é o número de graus de liberdade obtidos pela distribuição de f^γ em termos das componentes ζ do grupo fator.

Os símbolos em parênteses correspondem aos modos internos (v_i , $i = 1, \dots, 4$); A designa que o modo v_1 é não-degenerado, E que o modo v_2 é duplamente degenerado e F que os modos v_3 e v_4 são triplamente degenerados. As setas indicam como as representações irredutíveis de cada simetria transformam-se. Por exemplo, a representação A_1 em T_d transforma-se univocamente na representação A_1 em D_{2d} , pois esta é uma representação unidimensional ou não-degenerada. Por outro lado a representação F em T_d , sendo tridimensional ou triplamente degenerada transforma-se em $B_2 + E$ em D_{2d} . Para obtermos o diagrama acima utilizamos as Tabelas 15D e 31D da Ref. [15]. Somando todas as contribuições, os modos de vibração do RVO_4 distribuem-se em termos das representações irredutíveis do grupo fator D_{4h} segundo a expressão

$$\Gamma_{D_{4h}} = 2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 4A_{2u} + 4B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + 5E_g + 5E_u. \quad (3.6)$$

Tabela 3.2 – Tabela de caracteres para o grupo pontual D_{4h} .

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2^z	$2C_2$	$2C_2'$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	σ_d	IR	Raman
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$R_x; R_y$ $T_x; T_y$	α_{xz}, α_{yz}
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		
χ_T	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1		

Por último, precisamos saber quais são as representações ou simetrias ativas no Raman. Isto é obtido a partir da tabela de caracteres 15E da Ref. [15] que reproduzimos acima (Tabela 3.2).

Observamos que as vibrações ativas ao Raman são A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g . Portanto, os modos óticos que esperamos observar são

$$\Gamma = 2A_{1g}(\nu_1, \nu_2) + 4B_{1g}(\nu_3, \nu_4, 2T) + 1B_{2g}(\nu_2) + 5E_g(\nu_3, \nu_4, R, 2T) \quad (3.7)$$

sendo os modos acústicos dados por

$$\Gamma = A_{2u} + E_u. \quad (3.8)$$

Encontrado como os modos de vibração dos cristais RVO_4 se distribuem em termos das representações irredutíveis do grupo fator D_{4h} , bem como quais deles são ativos em experimentos de espalhamento Raman, devemos, agora, através de um procedimento semelhante, fazer o mesmo para os cristais $La_{1-x}Ce_xPO_4$. Como já visto na parte inicial deste Capítulo, estes cristais possuem estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^5 com $Z = 4$ (lembre-se que este grupo é do tipo P , portanto $Z = Z^B$). Todos os átomos ocupam sítios de simetria C_1 . Portanto, de acordo com a tabela 5A da Ref. [15], os sítios para este grupo espacial são

$$C_{2h}^5 = \infty[eC_1(4)] + (d + c + b + a)C_i(2). \quad (3.9)$$

Neste caso, a princípio, há infinitos sítios cristalograficamente não equivalentes com simetria C_1 e, semelhante ao caso anterior, com multiplicidade 4 em cada sítio. As representações irredutíveis dos modos translacionais e rotacionais de cada sítio de simetria são obtidas segundo as tabelas 5B e 5C da Ref. [15], isto é,

$$\begin{aligned} T : 4(\text{La/Ce}) - C_1(4) &\rightarrow 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u \\ T : 4\text{PO}_4 - C_1(4) &\rightarrow 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u \\ R : 4\text{PO}_4 - C_1(4) &\rightarrow 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde consideramos os grupos PO_4 em vez de átomo a átomo separadamente.

A distribuição dos modos internos é feita da mesma forma que para o caso anterior, isto é, por meio de um diagrama de correlação. Os grupos PO_4 livres têm, também, simetria T_d cujas representações irredutíveis são A_1 , E , F_1 e F_2 , contudo, no cristal eles ocupam sítios de simetria C_1 de representação irredutível A . Portanto, após relacionar a representação irredutível da molécula quando livre e quando no cristal, devemos verificar como ocorre a relação desta última com a representação irredutível do grupo fator C_{2h} , isto é, com A_g , A_u , B_g e B_u . Tais relações estão demonstradas no diagrama de correlação abaixo:

Tabela 3.3 – Diagrama de correlação entre os grupos T_d e C_{2h} .

f^γ	ν_{vib}	Simetria Molecular T_d	Sítio de Simetria C_1	C_ζ	a_ζ	Grupo Fator D_{2d}	C_ζ	a_ζ
4	$1\nu_1$	A_1	A	1	36	$A_g(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4)$	1	9
8	$2\nu_2$	E				$A_u(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4)$	1	9
24	$3\nu_3, 3\nu_4$	F_2				$B_g(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4)$	1	9
						$B_u(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4)$	1	9

onde as tabelas 5D e 31D da Ref. [15] foram utilizadas.

Portanto, os modos de vibração dos cristais de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ em termos das representações irredutíveis do grupo fator C_{2h} , escrevem-se:

$$\Gamma_{C_{2h}} = 18A_g + 18A_u + 18B_g + 18B_u \quad (3.11)$$

e da tabela de caracteres 5E da Ref. [15], reproduzida abaixo (Tabela 3.4),

Tabela 3.4 – Tabela de caracteres para grupo pontual C_{2h} .

C_{2h}	E	C_2^z	i	σ_h	IR	Raman
A_g	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_g	1	-1	1	-1	$R_x; R_y$	α_{xz}, α_{yz}
B_u	1	-1	-1	1	$T_x; T_y$	
χ_T	3	-1	-3	1		

temos que os modos de vibração ativos no Raman, são

$$\Gamma = 18A_g(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 6T, 3R) + 18B_g(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 6T, 3R) \quad (3.12)$$

e os modos acústicos são

$$\Gamma = A_u + 2B_u. \quad (3.13)$$

Agora, baseados nestes resultados, podemos fazer a análise dos espectros Raman obtidos. Nas Eqs. (3.7) e (3.12) estão os modos que devemos observar nestes espectros com suas respectivas simetrias, e das tabelas de caracteres, Tabelas 3.2 e 3.4, podemos prever em quais polarizações devemos verificar tais modos.

3.5. Resultados e discussões dos cristais RVO_4

Existem outros trabalhos envolvendo os cristais $SmVO_4$, $HoVO_4$, $YbVO_4$ e $LuVO_4$ utilizando a técnica de espalhamento Raman. Dois destes trabalhos merecem ser discutidos, pois tratam não apenas dos cristais acima citados, mas de praticamente toda a série dos vanadatos de terras raras e, além disso, são os que fornecem os melhores resultados. Apesar de eles fornecerem informações importantes acerca desses cristais, os dados estão incompletos, quando comparados com outros trabalhos nesta mesma linha de pesquisa e, para um dos trabalhos, estes dados se mostraram bastante confusos, pois não seguem qualquer regra de classificação para os modos observados. O primeiro deles é devido a Baran *et al.* [8], que realizaram medidas de espalhamento Raman nos cristais RVO_4 (com $R = Pr$ a Tb através da série dos Lantanídeos). Mas, apesar de terem obtidos espectros com excelente qualidade, os autores detiveram suas análises a apenas uma das regiões comumente estudadas nesses cristais, isto é, a região de altas frequências. E, além disso, suas medidas foram não-polarizadas, sendo as designações para os modos de vibração observados feitas em comparação com outros trabalhos encontrados na literatura. O outro trabalho que

mencionamos, é devido a C. -T. Au e W. -D. Zhang [4], que realizaram, entre outras medidas, medidas de espalhamento Raman não-polarizado nos cristais PrVO_4 , GdVO_4 , DyVO_4 , HoVO_4 , ErVO_4 , NdVO_4 , TbVO_4 e LuVO_4 . Devido, provavelmente, à qualidade dos espectros obtidos, como podemos ver na Fig. 3.8, para muitos desses cristais vários modos não puderam ser identificados e, para aqueles identificados, nenhuma designação foi dada. Portanto, foi a inexistência de resultados completos e de boa qualidade, que nos motivou a investigar os cristais de SmVO_4 , HoVO_4 , YbVO_4 e LuVO_4 , e, no intuito de fornecer dados mais completos e designações mais confiáveis, realizamos medidas de espalhamento Raman polarizados, à temperatura ambiente, abrangendo a região de frequências $20 < \nu < 980 \text{ cm}^{-1}$.

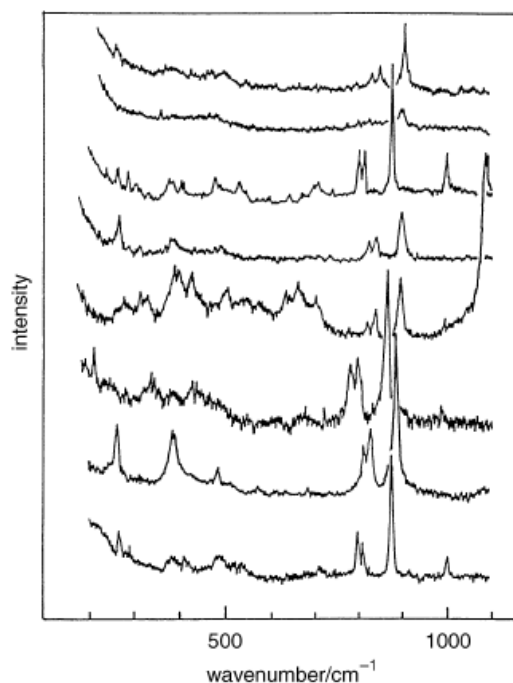


Figura 3.8 – Espectros Raman dos RVO_4 (de baixo para cima: PrVO_4 , GdVO_4 , DyVO_4 , HoVO_4 , ErVO_4 , NdVO_4 , TbVO_4 e LuVO_4). Medidas realizadas por C. -T. Au e W. -D. Zhang [4].

Como estes cristais possuem a mesma estrutura, resolvemos apresentar apenas os espectros obtidos para o HoVO_4 , visto que, além deste cristal nos fornecer os melhores espectros, quando comparados aos dos demais cristais estudados por nós, tornaria uma tarefa repetitiva expor também os espectros destes outros cristais. Assim, para os cristais SmVO_4 , YbVO_4 e LuVO_4 , a análise foi feita por comparação com os resultados obtidos para o HoVO_4 .

Segundo a Eq. (3.7) todos os modos de vibração do cristal HoVO_4 , que são ativos ao Raman, estão decompostos em termos das representações irreduzíveis A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g do grupo fator D_{4h} . Da Tabela 3.2, temos que tais representações são verificadas segundo as

polarizações zz , zx , xx e xy , respectivamente, sendo que na polarização xx são observados os modos com simetria tanto A_{1g} quanto B_{1g} . Nas Figs. 3.9(a)-(d) estão mostrados os espectros Raman, nas diferentes polarizações, do cristal HoVO_4 . Nos quadros maiores estão os modos cujas frequências se encontram na região que vai de 20 a 750 cm^{-1} . Já nos quadros menores, localizados nos cantos superiores direitos das figuras, estão os modos com frequência $750 < \nu < 980 \text{ cm}^{-1}$, onde, como veremos, é a região de frequências dos modos de vibração do tipo estiramento do grupo VO_4 .

Como previsto pela análise de Teoria de Grupos, na polarização zz [Fig. 3.9(a)] são esperados dois modos com simetria A_{1g} , os quais são observados em 891 e 380 cm^{-1} . Os modos identificados com asterisco (*) são identificados como sinais de vazamentos de outras polarizações, pois, estes cristais são conhecidos por apresentarem grande birrefringência (0,227). Na Fig. 3.9(a), estão alguns vazamentos advindos da polarização zx que podem ser facilmente reconhecidos comparando as Figs. 3.9(a) e a 3.9(b). Na polarização zx [Fig. 3.9(b)] são previstos cinco modos com simetria E_g , destes apenas três foram observados, cujas frequências são: 834 , 248 e 156 cm^{-1} . Seis vazamentos também estão presentes neste espectro, dois advindo da polarização zz (891 e 380 cm^{-1}), três da polarização xx (816 , 487 e 119 cm^{-1}) e um da polarização xy (261 cm^{-1}). Na Fig. 3.9(c), estão os modos com simetria tanto A_{1g} quanto B_{1g} , pois ambos são permitidos nesta polarização xx (Veja Tabela 3.2). No entanto, os modos com simetria A_{1g} já foram identificados na Fig. 3.9(a). Assim, descontando-os na Fig. 3.9(c), restarão apenas os modos com simetria B_{1g} . Tais modos têm frequências de 816 , 487 , 261 e 119 cm^{-1} . Dois vazamentos, oriundos da polarização zx , são observados em torno de 834 e 156 cm^{-1} . Finalmente, na Fig. 3.9(d) pudemos identificar um modo muito intenso em 261 cm^{-1} e quatro menos intensos em torno de 487 , 380 , 156 e 110 cm^{-1} . De acordo com a análise da Teoria de Grupos, apenas um modo é permitido na polarização xy , portanto, o modo em 261 cm^{-1} deve ser aquele de simetria B_{2g} , pois é o mais intenso nesta polarização. Os outros quatro, como podemos verificar facilmente dos espectros, são vazamentos advindos das polarizações xx , zz , zx e xx , respectivamente.

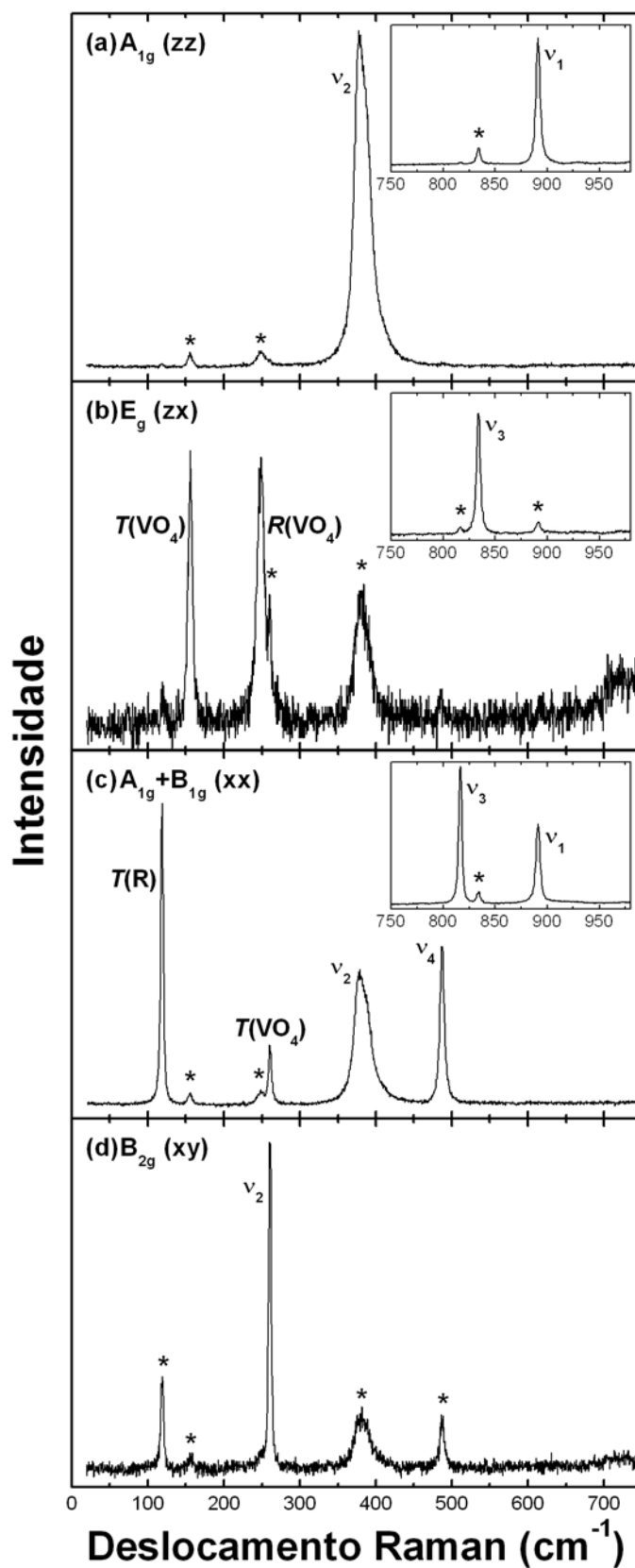


Figura 3.9 – Espectros Raman a temperatura ambiente do cristal HoVO_4 em 4 diferentes polarizações. Os quadros menores mostram os espectros nas regiões de altas frequências que correspondem aos modos do tipo estiramento (v_1 e v_3) e os asteriscos (*) indicam os modos advindo de vazamentos de outras polarizações.

Tendo identificado os modos de vibração em suas devidas simetrias, devemos, agora, definir que tipos de vibrações são estas, isto é, se são estiramentos (stretching) ou dobramentos (bending), devido ao grupo VO_4 , ou, ainda, translações ou rotações (librações) que envolvem os íons Ho^{3+} e $(\text{VO}_4)^{3-}$. Para os modos internos da rede, isto é, aqueles devido ao grupo VO_4 , a identificação dos modos pode ser feita supondo, por exemplo, que as frequências dos modos de vibração do íon $(\text{VO}_4)^{3-}$ no cristal devem estar em torno das frequências do íon $(\text{VO}_4)^{3-}$ livre, pois, como dito anteriormente, já foram obtidos. Siebert [17], por exemplo, num trabalho com a solução aquosa de Na_3VO_4 , mediu as frequências dos modos internos de vibração do íon $(\text{VO}_4)^{3-}$ livre e obteve os seguintes valores: $\nu_1 = 870 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 345 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 825 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_4 = 480 \text{ cm}^{-1}$. Para grupos como o VO_4 é de costume adotar a notação ν_1 para o modo do tipo estiramento simétrico; ν_3 para o modo do tipo estiramento assimétrico; ν_2 e ν_4 para os modos do tipo dobramento simétrico e assimétrico, respectivamente.

Voltemos, agora, aos resultados obtidos das Figs. 3.9(a)-(d). Segundo o desenvolvimento anterior, os modos identificados em 891 e 380 cm^{-1} , na Fig. 3.9(a), são, portanto, do tipo ν_1 e ν_2 , respectivamente, estando em bom acordo com os modos do íon livre $(\text{VO}_4)^{3-}$ e com a Eq. (3.7). Da Eq. (3.7), dois modos internos são esperados com simetria E_g , um do tipo ν_3 , que podemos identificá-lo em 834 cm^{-1} , e um do tipo ν_4 , que é esperado em torno de 480 cm^{-1} , que, no entanto, não foi observado, provavelmente, por se tratar de um modo de muito baixa intensidade. Na Fig. 3.9(c), os modos de vibração em 816 e 487 cm^{-1} são do tipo ν_3 e ν_4 , respectivamente, com simetria B_{1g} . Já os modos em 891 e 380 cm^{-1} são aqueles com simetria A_{1g} já identificados na Fig. 3.9(a). O modo em 261 cm^{-1} , na Fig. 3.9(d), é identificado como um modo do tipo ν_2 , apesar de estar bem abaixo do valor esperado para ele quando consideramos a frequência deste modo quando no VO_4 livre. No entanto, a intensidade deste modo é bastante evidente frente aos outros nesta mesma figura, por isso podemos afirmar que este é realmente o modo do tipo ν_2 .

Para os modos externos de vibração a escolha das designações requer, além de espectros onde seja possível a localização dos modos com suas respectivas simetrias, informações acerca das interações existentes na rede cristalina como um todo. Um completo estudo das constantes elásticas, por exemplo, é uma forma de obter informações suficientes para uma correta designação dos modos externos encontrados [18]. Como não dispúnhamos de tais informações, optamos por seguir as designações adotadas por Moura *et al.* [11] num trabalho acerca dos cristais mistos do tipo $\text{Tb}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$ (com $0 \leq x \leq 0,32$). Estes autores

seguiram, por sua vez, as designações propostas por Begun *et al.* [5]. No entanto, para as três primeiras vibrações com baixas frequências, os resultados obtidos por Moura *et al.* [11] mostraram que em vez de B_{1g} , E_g e B_{1g} , adotado por Begun *et al.* [5], estas vibrações deveriam ter simetrias E_g , B_{1g} e E_g , respectivamente, que, provavelmente, é o mais correto, visto que os espectros desses autores estão mais claros. E, além de corrigir os modos acima citados, Moura *et al.* [11] obtiveram, ainda, duas importantes informações acerca dos modos de vibração situados na região de baixas frequências, isto é, na região dos modos externos de vibração. São elas: (i) de acordo com a Eq. (3.7), os modos de vibração com simetria B_{1g} são do tipo translacional (T), sendo que, como podemos ver das Eqs. (3.4) e (3.5), um deles é devido ao Tb e o outro devido ao grupo (V,P)O₄, Moura *et al.* observaram, então, que o modo de maior frequência é devido ao grupo (V,P)O₄ e o de menor frequência ao Tb; (ii) dos três modos com simetria E_g , dois são do tipo translacional (T) e um do tipo rotacional (R), como podemos ver da Eq. (3.7), Moura *et al.* propuseram que estes modos são designados, em ordem crescente de frequência como $T(\text{Tb})$, $T[(\text{V,P})\text{O}_4]$ e $R[(\text{V,P})\text{O}_4]$.

Portanto, segundo Moura *et al.* [11], os modos de vibração com simetria E_g em 248 e 156 cm⁻¹, na Fig. 3.9(b), são identificados como do tipo $R(\text{VO}_4)$ e $T(\text{VO}_4)$, respectivamente. O $T(\text{Ho})$ não foi possível ser observado, talvez, por causa da baixa intensidade deste modo. Aqueles modos com simetria B_{1g} em 261 e 119 cm⁻¹, na Fig. 3.8(c), são, portanto, do tipo $T(\text{VO}_4)$ e $T(\text{Ho})$, respectivamente.

Na Fig. 3.10, podemos ver como são as vibrações nos cristais RVO₄. Nela temos suas simetrias e também os modos de vibrações em cada simetria. Os modos internos estão identificados por ν_1 , ν_2 , ν_3 ou ν_4 , já os modos externos por T e R .

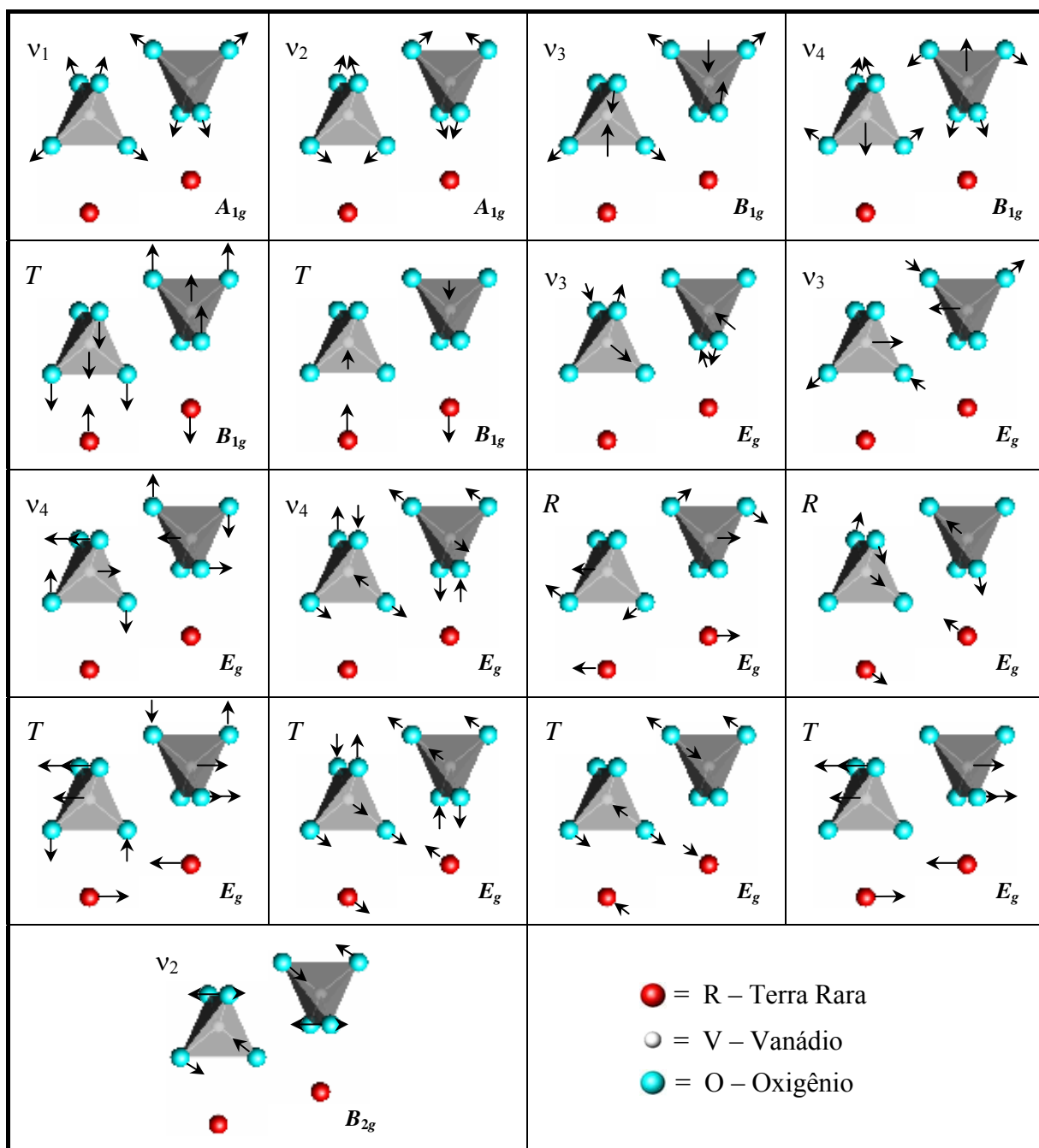


Figura 3.10 – Modos de vibração internos e externos dos cristais do tipo *zircon* (tetragonal – grupo espacial D_{4h}^{19}) com suas respectivas simetrias e designações.

Todos os nossos resultados, bem como, suas designações estão mostrados na Tabela 3.5. Nela estão, também, os resultados para os demais cristais RVO_4 (onde $R = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er$), cujas medidas foram realizadas por outros autores.

Tabela 3.5 – Frequências, em cm^{-1} , dos modos ativos no Raman, à temperatura ambiente, dos compostos RVO_4 .

Cristal	Modos Internos							Modos Externos					Ref.
	$A_{1g}(\nu_1)$	$E_g(\nu_3)$	$B_{1g}(\nu_3)$	$B_{1g}(\nu_4)$	$E_g(\nu_4)$	$A_{1g}(\nu_2)$	$B_{2g}(\nu_2)$	B_{1g}	E_g	E_g	B_{1g}	E_g	
LaVO ₄	860	796	784	458	...	376	[19]
CeVO ₄	859	796	784	464	...	374	257	...	226	[20]
PrVO ₄	869	805	792	470	...	381	...	261	233	150	122	113	[21]
NdVO ₄	871	808	795	472	...	381	375	260	237	148	123	113	[21]
SmVO ₄	877	816	816	477	...	380	...	261	240	152	123	112	N.T.
EuVO ₄	871	830	813	475	...	374	[8]
GdVO ₄	884	825	809	483	...	380	261	...	246	156	123	...	[22]
TbVO ₄	882	824	808	484	...	380	261	...	246	155	121	...	[22]
DyVO ₄	889	831	812	486	...	382	260	...	249	156	117	...	[22]
HoVO ₄	891	834	816	487	...	380	261	261	248	156	119	...	N.T.
ErVO ₄	890	844	826	492	...	385	263	263	252	159	122	...	[9]
TmVO ₄	894	838	818	488	...	379	[8]
YbVO ₄	901	847	826	494	...	382	...	261	252	158	114	...	N.T.
LuVO ₄	901	847	826	493	...	382	...	261	251	158	114	...	N.T.

N.T. – Neste Trabalho

Ref. – Referências

Nossa principal intenção de colocar na Tabela 3.5 os resultados e as designações de outros cristais, além dos estudados por nós, é de fazermos uma análise do comportamento dos modos internos e externos de vibração dos cristais RVO_4 à medida que se altera o elemento terra rara, R. Algo semelhante foi feito por Begun *et al.* [5] nos cristais de fosfatos de terras raras, RPO_4 . Contudo, como há diferenças marcantes entre os átomos de vanádio (V) e fósforo (P), tais como a massa atômica (50,94 *u.m.a.* – V e 30,97 *u.m.a.* – P), o raio atômico (131,1 *pm* – V e 110,5 *pm* – P) e a eletronegatividade (1,63 – V e 2,19 – P), esperávamos encontrar alguma diferença entre as nossas análises e às de Begun *et al.* [5]. Nossos resultados estão mostrados nas Figs. 3.11(a)-(e), as quais trazem as relações entre as frequências dos modos de vibração e os números atômicos (**Z**) destes cristais, bem como, ajustes lineares para cada simetria que nos dão a idéia do comportamento geral desses modos de vibração.

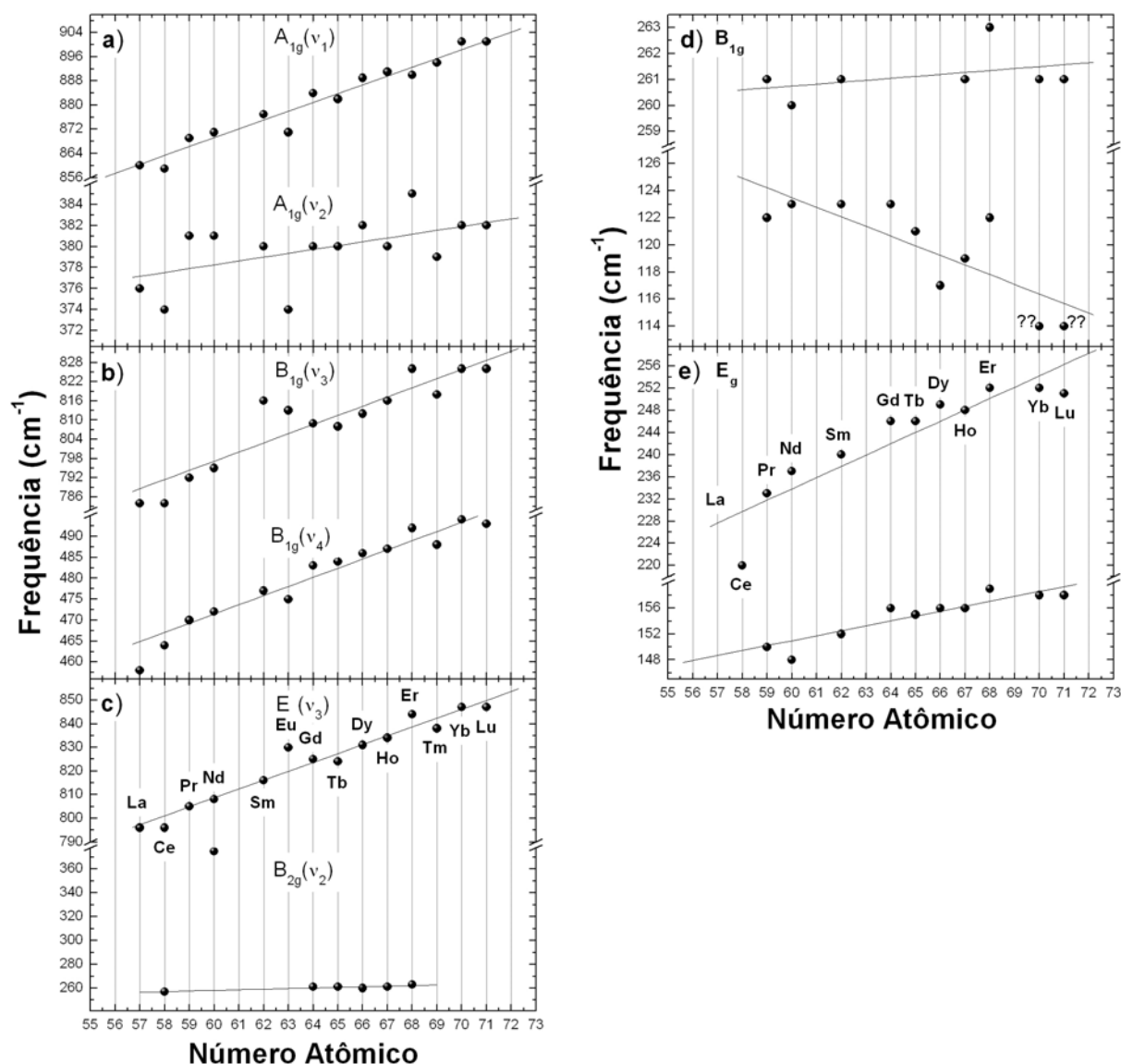


Figura 3.11 – Frequências dos modos de vibração dos cristais RVO_4 versus número atômico: (a)-(c) – Modos internos de vibração; (d)-(e) – Modos externos de vibração.

Podemos verificar das Figs. 3.11(a)-(c), a mesma tendência observada por Begun *et al.* [5], para os modos internos de vibração dos cristais RPO_4 , isto é, à medida que o **Z** do elemento terra rara aumenta, a frequência de todos os modos internos de vibração aumentam quase que linearmente. Para Begun *et al.* [5], este comportamento crescente da frequência dos modos internos de vibração é devido à redução que ocorre nos parâmetros de rede dos cristais devido ao fato de que os terras raras diminuem seus raios atômico ao longo da série dos Lantanídeos. Este empacotamento da rede resultava em uma redução do comprimento de ligação entre os átomos de fósforos (P) e de oxigênios (O). Esta diminuição na ligação P – O, causaria o aumento nas frequências. No entanto, como já mencionamos, em 1995, Podor [13] publicou um trabalho acerca dos cristais $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)\text{PO}_4$ (onde $\text{An} = \text{U}$ ou Th). No referido

trabalho, ele discorda da proposição que Begun *et al.* [5] deram para o aumento das frequências dos modos internos. Segundo ele, baseado em dados de difração de raios-X para vários cristais do tipo RPO_4 , não é a redução no tamanho das ligações P – O que contribui para o aumento das frequências de tais modos, pois são mínimas, mas, sim, a redução nas distâncias entre os elementos terras raras (R) e os oxigênios coordenados a eles, que são maiores. Contudo, apesar de contribuir com essa proposição, ele não mencionou como tal redução atua neste processo.

Vamos verificar, então, a proposição de Podor [13], sendo que desta vez, para os RVO_4 . Através de dados de difração de raios-X catalogados na literatura [23-24], montamos a Tabela 3.6, que nos fornece as informações acerca das configurações estruturais de vários cristais de RVO_4 . Dela podemos verificar o mesmo que foi observado nos RPO_4 , isto é, é a distância R – O que diminui e não a distância V – O. Portanto, aqui também, a explicação para o aumento das frequências dos modos de altas frequências com o aumento de \mathbf{Z} deve ser oriunda desta diminuição. Falta, portanto, entender como isso ocorre.

Tabela 3.6 – Comprimento das distâncias R – O e V – O nos cristais RVO_4 , com R representando todos os elementos da série dos Lantanídeos.

$\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{R}^*$	Cristal	$\mathbf{R}^* - \mathbf{O}$		$\mathbf{V} - \mathbf{O}$
57	LaVO_4	2.54958	2.46828	1.71336
58	CeVO_4	2.52543	2.44206	1.71142
59	PrVO_4	2.51081	2.42184	1.71208
60	NdVO_4	2.49837	2.40527	1.71128
62	SmVO_4	2.48300	2.36811	1.71033
63	EuVO_4	2.46949	2.35611	1.70866
64	GdVO_4	2.46089	2.34390	1.70963
65	TbVO_4	2.45101	2.32693	1.70929
66	DyVO_4	2.44152	2.30817	1.70902
67	HoVO_4	2.43372	2.30027	1.70792
68	ErVO_4	2.42649	2.28533	1.70906
69	TmVO_4	2.42073	2.27211	1.70810
70	YbVO_4	2.41701	2.25912	1.70730
71	LuVO_4	2.40999	2.25160	1.70650

* – Elemento Terra Rara

Para facilitar o entendimento do problema, vamos considerar que, em primeira aproximação, as vibrações entre os átomos que formam os tetraedros VO_4 são do tipo harmônicas, isto é, os átomos se comportam como osciladores harmônicos simples. A frequência é dada por

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (3.14)$$

onde, k é a constante de força relacionada à interação e m a massa reduzida entre os átomos envolvidos na vibração considerada. Portanto, para que a frequência aumente é necessário que ou m diminua ou que k aumente. A primeira das opções pode ser desconsiderada, pois não é a massa dos átomos que formam o tetraedro VO_4 que varia, mas, sim, a do elemento R. Resta, portanto, a opção em que k aumenta. Escobar *et al.* [19] calcularam, através de um modelo modificado de campo de força de valência e de dados Raman, as constantes das interações entre os átomos que formam o tetraedro VO_4 . Os resultados estão mostrados graficamente na Fig. 3.12, de onde podemos ver que as constantes de interação realmente aumentam com o aumento do número atômico de R. Bom, mas por que a energia de interação aumenta quando mudamos o elemento R?

A interação entre os íons VO_4 e R ocorre da seguinte forma: os orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO) do VO_4 se orientam de modo a se sobreporem aos orbitais atômicos (desocupados) do elemento R. Como o raio atômico de R diminui com o aumento de Z , a energia de seus orbitais diminui, aproximando-se da energia dos orbitais HOMO do VO_4 . Quanto mais próximos em energia estiverem os orbitais envolvidos, mais forte será a interação entre eles, o que explica a aproximação entre R e VO_4 , como verificado da Tabela 3.6.

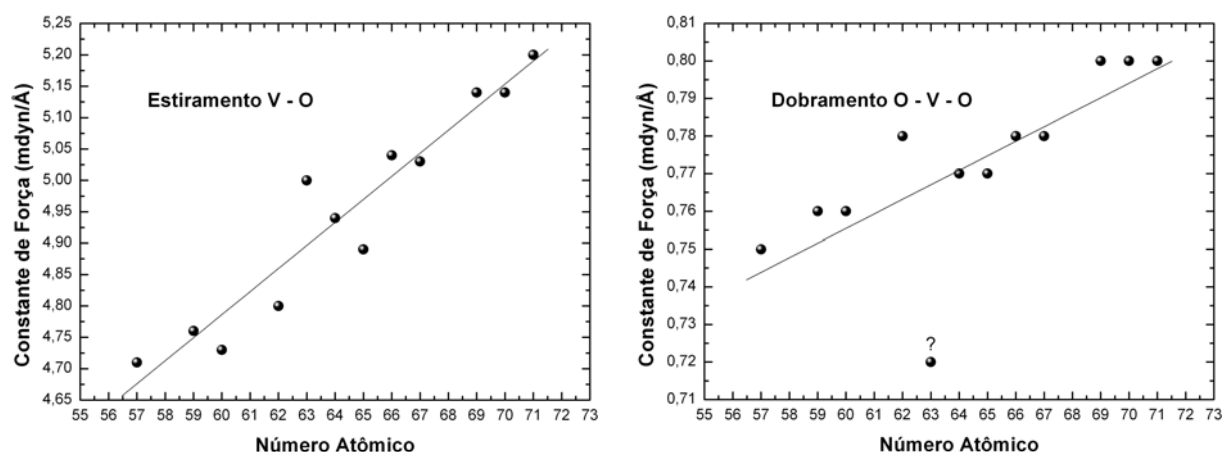


Figura 3.12 – Variação das constantes de força dos cristais RVO_4 com o número atômico dos elementos terras raras R. Resultados obtidos por Escobar *et al.* [19] através de um modelo modificado de campo de força de valência.

Com relação aos modos externos de vibração, Figs. 3.11(d)-(e), a tendência de aumento das frequências é também observada para a maioria dos modos, mas não tão evidente quanto à dos modos internos. A tendência de aumento é esperada, visto que estes modos são modos de vibração dos terras raras e dos tetraedros VO_4 entre si, então, com a redução no tamanho do terra rara, os parâmetros de rede destes cristais tendem a diminuir também, levando assim a um aumento das frequências de vibração. Contudo, em um dos modos, o B_{1g} de energia mais baixa, ocorreu uma tendência contrária às demais, intensificada ainda mais pela presença de dois modos [identificados com “??” na Fig. 3.11(d)] obtidos de nossas medidas. Tal tendência também foi identificada nos cristais RPO_4 . Como mencionado, anteriormente, os RVO_4 podem ser considerados como formados por duas subredes, uma dos R e a outra dos VO_4 . E como já foi discutido, também, o modo B_{1g} , mencionado acima, é devido basicamente ao movimento dos terras raras. Portanto, considerando que, neste caso também, os movimentos são harmônicos, eles devem obedecer à Eq. (3.14). Fica fácil, desta forma, identificar a causa desta redução na frequência com o aumento de Z dos terras raras. Pois como sabemos, à medida que Z aumenta através da série dos Lantanídeos a massa aumenta, e, como a massa é inversamente proporcional à frequência, isso acarreta, portanto, numa diminuição da frequência do modo de vibração, como assim observado. Ou seja, mesmo com a redução dos parâmetros de rede é o efeito da massa que define a tendência que deve ser seguida.

3.6. Resultados e discussões dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$

Cristais mistos da forma $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ já vêm sendo estudados através de várias técnicas, através das quais algumas aplicabilidades para estes cristais foram vislumbradas. No entanto, a gama de aplicações de um cristal tende a crescer à medida que o número de informações que se tem acerca deles aumenta. Pensando nisto, e percebendo que na literatura, os trabalhos envolvendo medidas de espalhamento Raman em cristais mistos, não só do tipo aqui estudados, mas também de outros tipos, são bastante escassos, procuramos contribuir com informações acerca dos modos vibracionais opticamente ativos, no intuito de se obter uma melhor caracterização destes cristais. Portanto medidas de espalhamento Raman não-polarizadas, à temperatura ambiente, foram realizadas nos cristais acima citados, com x assumindo os valores 0,00, 0,04, 0,16, 0,22, 0,32 e 1,00. Medidas Raman não-polarizadas implicam em medidas que não selecionam os modos de vibração de acordo com suas respectivas simetrias, isto é, um mesmo espectro deve conter modos de vibração com todas as

simetrias permitidas para o cristal em estudo. Portanto, a designação dos modos vibracionais, neste caso, fica comprometida. Contudo, é possível, por comparação com outros trabalhos em cristais semelhantes, cujas medidas de espalhamento Raman realizadas tenham sido polarizadas, obter a designação dos modos de vibração. Para a designação dos modos obtidos nos espectros dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$, recorreremos ao trabalho que Silva *et al.* [7] realizaram nos cristais RPO_4 com estrutura tipo *monazita* (isto é, com $\text{R} = \text{La}$ a Gd). No referido trabalho, três diferentes técnicas de medidas foram utilizadas: espalhamento Raman, absorção no infravermelho e espalhamento de nêutrons, proporcionando, desta forma, uma maior credibilidade para as designações dos modos de vibração. Da comparação com o trabalho de Silva *et al.*, identificamos 12 A_g e 11 B_g , dos 18 ($A_g + B_g$) esperados por análises de Teoria de Grupos para os cristais LaPO_4 e CePO_4 [Veja Eq. (3.12)]. A maioria desses modos, também, está presente nos espectros dos cristais mistos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$, como veremos mais adiante.

Dois pontos do trabalho realizado por Silva *et al.* [7] devem ser comentados, pois têm aplicação direta em nossa análise dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$. O primeiro deles diz respeito às variações entre as frequências do cristal LaPO_4 para o CePO_4 . Observamos que tais variações, em sua maioria, encontram-se em torno do erro experimental esperado para nossas medidas, que, como já mencionamos, é de 2 cm^{-1} . Portanto, a princípio, não devemos esperar grandes mudanças relativas às frequências dos modos vibracionais com a dopagem de Ce no LaPO_4 . Contudo, mesmo antes de analisarmos os resultados de Silva *et al.* [7], já tínhamos consciência de que as mudanças que ocorreriam seriam bastante pequenas, pois, como podemos perceber da Tabela 3.7,

Tabela 3.7 – Relação de algumas grandezas físicas referentes aos elementos Cério (Ce) e Lantânio (La) pertencentes à primeira metade da série dos Lantanídeos.

	Nº. Atômico	Peso Atômico	Raio Atômico	Raio Iônico	Eletronegatividade
La	57	138,91 <i>u.m.a.</i>	187,0 <i>pm</i>	117,2 <i>pm</i>	1,1
Ce	58	140,11 <i>u.m.a.</i>	182,0 <i>pm</i>	115,0 <i>pm</i>	1,1

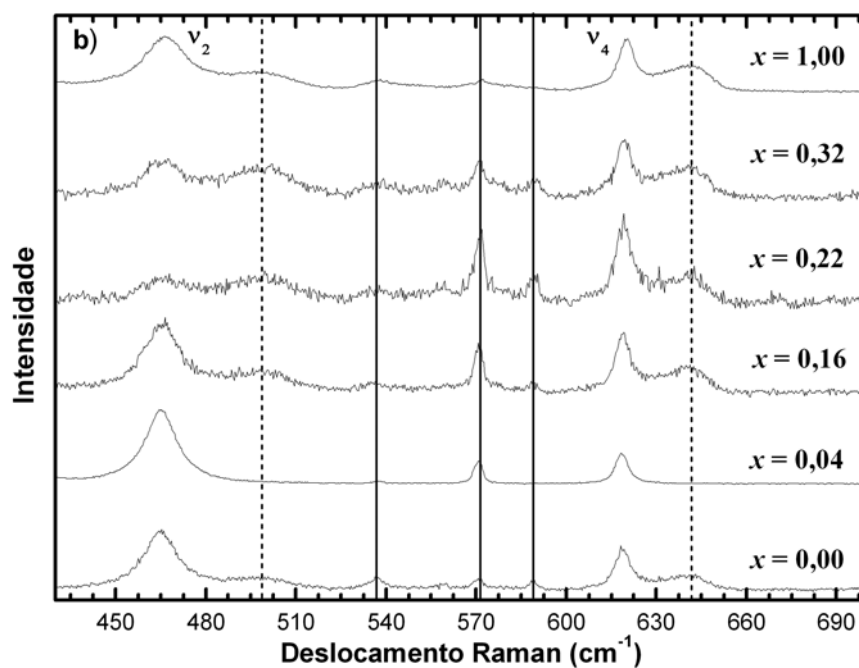
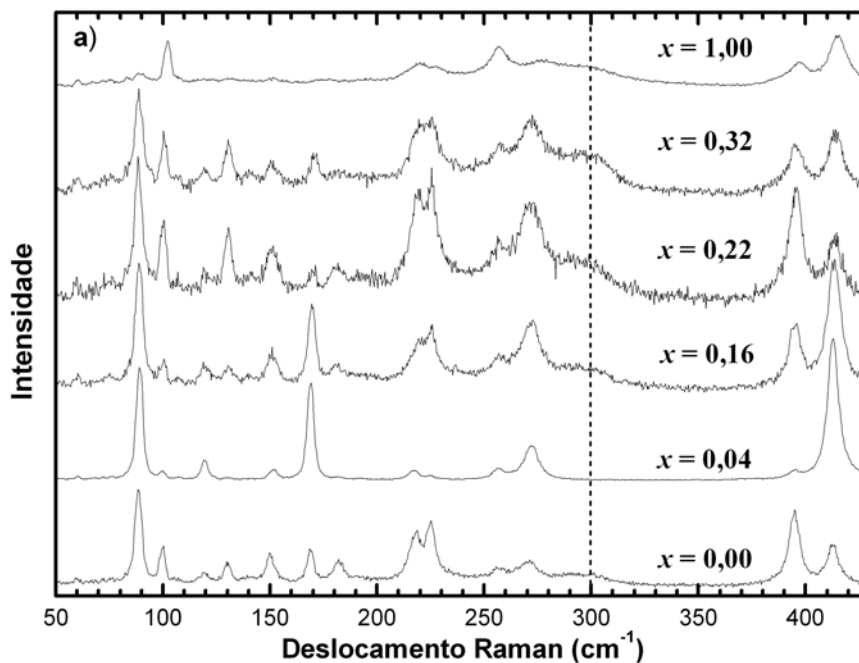
os elementos terras raras utilizados na composição dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ são bastante parecidos em várias características. O outro ponto importante está relacionado à existência de alguns modos identificados como “extras”, os quais, também aparecem em nossos espectros. Contudo, não foi Silva *et al.* [7] quem primeiro trataram sobre este problema. Segundo eles, estes modos extras já vinham sendo observados por outros autores em diversos materiais, tais como $(\text{La}_{1-2x}\text{An}_x\text{Ca}_x)\text{PO}_4$ ($\text{An} = \text{U}$ ou Th) [13], $\text{LnTb}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Nd ou Sm) [26] e RPO_4 ($\text{R} = \text{La}$ e Pr) [5]. No entanto, nenhum desses autores procurou discutir a origem deles. Foi

num trabalho em absorção no infravermelho, realizado por Hezel e Ross [27], que surgiram as primeiras discussões acerca desses modos. De acordo com Silva *et al.* [7], Hezel e Ross propuseram três possíveis explicações para a origem desses modos, que foram: (a) são modos de estiramento da ligação R – O, (b) resultam da separação do ν_3 e ν_4 devido ao acoplamento entre o R e o tetraedro PO_4 na célula unitária, ou (c) são combinações ou sobretons, com intensidade intensificada por uma ressonância de Fermi com os modos fundamentais ν_3 e ν_4 . Contudo, Hezel e Ross [27] desconsideraram as duas primeiras proposições, pois, segundo eles, a falta de evidências da existência de interações entre os grupos PO_4 e os terras raras R, tornam estas proposições equivocadas. Já a última proposição pareceu, para eles, ser a mais plausível, visto que, em cristais com sítios de simetria C_1 , a probabilidade de ocorrência de modos do tipo combinação ou sobretons é bem acentuada. Tal probabilidade tende a diminuir com o aumento da simetria dos sítios.

Silva *et al.* [7], então, consideraram, na análise de seus resultados acerca dos cristais RPO_4 , além da última proposição de Hezel e Ross [27], outras duas. Portanto, segundo Silva *et al.* [7] a explicação para a origem dos modos extras surge de: (i) são combinações ou sobretons, (ii) são modos de fora do centro da zona de Brillouin ou (iii) são modos infravermelhos ativados por defeitos estruturais do cristal. De acordo com Silva *et al.* [7], a proposição (i) explicou bem quase todos os modos extras que apareceram nos espectros das medidas de espalhamento Raman realizadas no cristal PrPO_4 , não explicando apenas o modo em 995 cm^{-1} . Tal fato colocou esta proposição à prova. Já, a proposição (ii) foi totalmente descartada depois que os autores verificaram, por meio de espalhamento de nêutrons, que a frequência de todos os modos observados não variava através da 1ª zona de Brillouin, o que implica que, mesmo que algum modo de fora do centro da zona fosse ativado por algum motivo, ele teria a mesma frequência de um modo no centro da zona. A proposição (iii), para Silva *et al.* [7], foi a mais provável para explicar o aparecimento dos modos extras. Comparando os espectros de Raman e de Infravermelho, os autores puderam perceber que havia uma relação quase direta entre os modos extras, observados nos espectros Raman, e os modos Infravermelhos para o cristal PrPO_4 .

Até aqui, descrevemos o tipo de medidas que realizamos, a forma que iremos designar os modos observados e algumas características que são esperadas em nossos espectros. Portanto, a tarefa agora é analisar os espectros que obtivemos para os cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ no intuito de averiguar o que mencionamos nos parágrafos anteriores. Tais espectros estão dispostos nas Fig. 3.13(a)-(c), divididos em três diferentes regiões espectrais.

Em todos eles podemos encontrar os espectros para os vários valores de x , dispostos, em ordem crescente do valor de x , de 0,00 até 1,00.



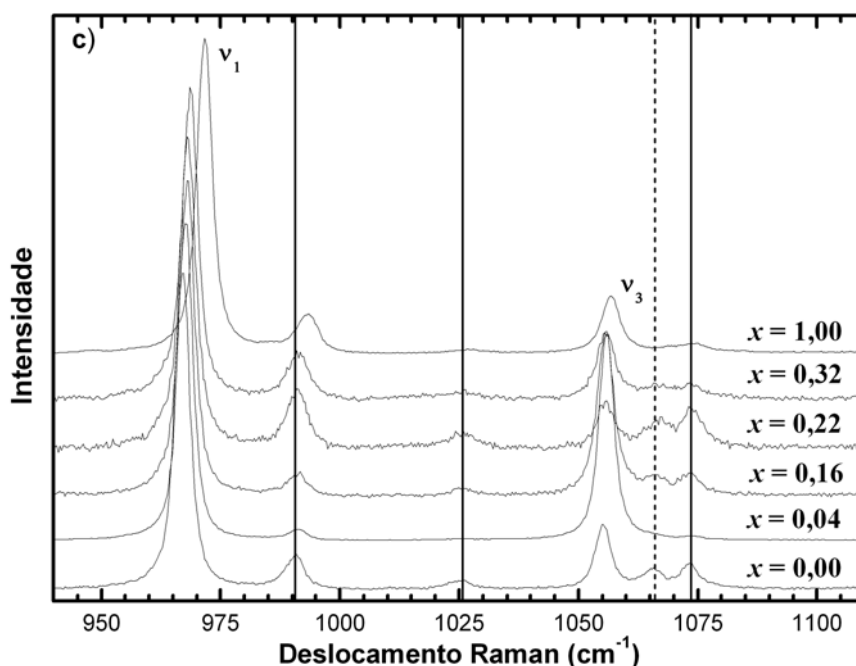


Figura 3.13 – Espectros Raman não-polarizados dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ para os valores de $x = 0,00, 0,04, 0,16, 0,22, 0,32$ e $1,00$, medidos à temperatura ambiente.

Na Fig. 3.13(a), observamos os modos de vibração com baixas frequências, normalmente chamados de modos externos. A região englobada nesta figura compreende os modos de vibração que ocorrem entre os grupos PO_4 e os terras raras. Geralmente, para cristais RPO_4 (com $\text{R} = \text{La a Gd}$), os modos externos vibram com frequências abaixo de 450 cm^{-1} . Nesta região aparece, além daqueles modos esperados pela análise de Teoria de Grupos, um modo em torno de 300 cm^{-1} , identificado por uma linha tracejada, que chamaremos de “estranho”, pois não corresponde a nenhum dos modos extras observados por Silva *et al.* [7] e nem do centro da zona de Brillouin. Nas Figs. 3.13(b)-(c), estão os modos conhecidos como internos. Eles estão diretamente relacionados aos movimentos que ocorrem, exclusivamente, no grupo PO_4 . Suas frequências são, geralmente, acima de 450 cm^{-1} . No entanto, nestas figuras encontram-se três tipos de modos. Aqueles previstos por Teoria de Grupos (internos), aqueles do tipo extra, que se encontram identificados por linhas sólidas, (semelhantes aos obtidos por Silva *et al.* [7]) e aqueles do tipo estranho, identificados por linhas tracejadas, [também presente na Fig. 3.13(a)]. Todos estes modos de vibração presentes nos espectros, sejam eles previstos por Teoria de Grupos ou não, estão tabelados, identificados suas simetrias e designados na Tabela 3.8. Os modos sem designação são aqueles do tipo extra ou estranho, sendo aqueles em negrito os estranhos.

Para cristais mistos, três características são fortemente esperadas ocorrerem nos espectros de medidas de espalhamento Raman, a saber: (i) variação das frequências dos modos de vibração, proporcional à concentração do dopante, (ii) alargamento dos modos e (iii) surgimentos de modos extras causados pela desordem na estrutura devido à dopagem. Podemos ver, portanto, da Tabela 3.8, que apesar de ocorrerem variações nas frequências dos modos de vibração, elas, em sua maioria, encontram-se em torno do erro experimental, confirmando o que havíamos comentado anteriormente.

Tabela 3.8 – Frequências, dadas em cm^{-1} , e designações dos modos obtidos por espalhamento Raman, à temperatura ambiente, dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$.

$x = 0,00$	$x = 0,04$	$x = 0,16$	$x = 0,22$	$x = 0,32$	$x = 1,00$	Simetrias	Designações
89	90	89	89	89	89	B_g	Rede
100	100	100	100	100	102	A_g	Rede
150	152	151	151	151	151	B_g	Rede
169	169	170	170	171	175	B_g	Rede
182	182	181	181	181	184	A_g	Rede
218	217	220	219	219	220	A_g / B_g	Rede
225	225	226	225	225	227	A_g / B_g	Rede
258	257	257	257	257	257	A_g	Rede
271	272	272	272	273	277	A_g	Rede
294	...	296	295	298	298	—	—
395	395	395	395	396	397	A_g / B_g	Rede
413	413	413	414	414	415	A_g / B_g	Rede
465	465	466	466	466	467	A_g / B_g	ν_2
497	...	499	499	498	498	—	—
537	537	536	537	537	538	—	—
571	571	571	571	571	572	—	—
589	588	589	589	590	590	—	—
619	619	619	619	619	620	A_g / B_g	ν_4
641	...	640	641	640	641	—	—
967	968	968	968	969	972	A_g / B_g	ν_1
991	991	991	991	991	993	—	—
1025	1026	1026	1026	1026	1027	—	—
1055	1056	1056	1056	1056	1057	A_g / B_g	ν_3
1065	1065	1066	1067	1067	1069	—	—
1073	1074	1074	1074	1074	1074	—	—

Também, o alargamento esperado dos modos, ocorre de forma bastante discreta, isto é, praticamente não há, como podemos perceber dos espectros nas Figs. 3.13(a)-(c). Há, no entanto, o surgimento de alguns modos extras, os quais, todavia, não podem ser atribuídos a efeitos da dopagem de Ce no LaPO_4 , pois, como podemos ver nos espectros, tais modos estão presentes, também, nos espectros dos cristais puros LaPO_4 e CePO_4 . O que se pode

observar, devido à dopagem, é a mudança nas intensidades relativas dos modos extras, causado, possivelmente, pelo aumento da desordem estrutural motivada pela presença aleatória de Ce nos sítios de simetria que antes eram ocupados por La. Portanto, podemos concluir que a rede cristalina do LaPO_4 é pouco alterada pela presença de Ce.

Feita a identificação dos tipos de modos existentes em nossos espectros e analisados os efeitos da dopagem, devemos agora comprovar se a origem dos modos extras e estranhos é devido à combinações ou sobretons ou são, também, atribuídos aos modos infravermelhos que se tornaram ativos no Raman. Da mesma forma que no trabalho de Silva *et al.* [7], quase todos os modos puderam ser explicados por combinação ou sobretons a partir dos modos previstos por Teoria de Grupos, no entanto os modos em torno de 300 e 991 cm^{-1} não, sendo o último equivalente àquele observado por Silva *et al.* [7]. Restou, portanto, verificar se a segunda opção será mais bem sucedida. Bem, os modos infravermelhos tornam-se ativo no Raman, principalmente, por causa de defeitos existentes na estrutura dos cristais, quebrando, assim, as regras de seleção para estes modos. Visto que a Teoria de Grupos esta baseada em estruturas cristalinas perfeitas, qualquer modificação na estrutura pode alterar o resultado da previsão teórica. Portanto, através de dados de difração de raios-X dos cristais LaPO_4 e CePO_4 , encontrados na literatura [28-32], que são os extremos dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ estudos por nós, procuramos verificar como era realmente a estrutura desses cristais. Pudemos perceber então, que os tetraedros PO_4 existentes na estrutura deles, são, na verdade, distorcidos, como podemos ver da Fig. 3.14. Isso sugere, portanto, que os modos extras bem como os modos estranhos podem realmente ter sua origem explicada através dos modos infravermelhos que se tornaram ativos no Raman, causados, muito provavelmente pela quebra das regras de seleção para os sítios de simetria desses cristais.

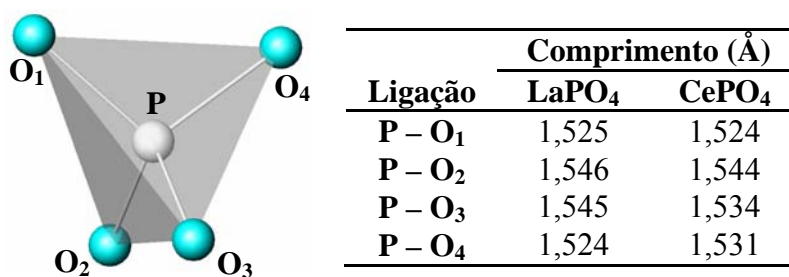


Figura 3.14 – Resultados de Raios-X que evidenciam as distorções existentes nos tetraedros PO_4 dos cristais LaPO_4 e CePO_4 .

Falta, agora, comparar os modos extras e estranhos encontrados em nossos espectros com modos infravermelhos para confirmar se esta é realmente a explicação. No

trabalho de Silva *et al.* [7] estão presentes, tabelados, os modos ativos no infravermelho para os cristais LaPO_4 e CePO_4 . Como os modos extras e estranhos são identificados em todos os espectros para os diferentes valores de x , é mais prático, então, comparar os modos Raman extras e estranhos com os modos infravermelhos do LaPO_4 apenas. Na Tabela 3.9, estão as comparações pretendidas há pouco. Embora os modos em torno de 300, 500 e 540 cm^{-1} não possam ser verificados, por falta de dados, é bastante evidente que há uma correspondência bastante boa entre os modos dos tipos extra e estranho com os modos ativos no infravermelho. Portanto, aqui também, a ativação de modos infravermelho nos espectros Raman, causado, provavelmente, pelas distorções existentes no tetraedro PO_4 , explicam a origem destes modos.

Tabela 3.9 – Tabela de comparação entre os modos extras e estranhos, observados nos espectros Raman, e os modos ativos no infravermelho (IR).

Modos Extras e Estranhos	Modos ativos no IR
300	—
499	—
537	—
571	569 $A_u(\text{LO})$
589	591 $A_u(\text{LO})$
641	645 $A_u(\text{LO})$
991	990 $A_u(\text{TO})$
1025	1018 $A_u(\text{TO})$
1065	1068 $B_u(\text{LO})$
1073	1070 $B_u(\text{TO})$

Capítulo 4

Conclusões

No presente Capítulo, apresentamos as principais conclusões obtidas em nossos estudos acerca dos cristais RVO_4 (onde $R = Sm, Ho, Yb$ e Lu) e $La_{1-x}Ce_xPO_4$ (onde $0,00 \leq x \leq 0,32$).

Nos cristais RVO_4 , realizamos medidas de espalhamento Raman polarizadas, à temperatura ambiente, com o objetivo de identificar e designar os modos de vibração com a maior clareza quanto as suas simetrias. As medidas foram realizadas na região espectral de frequências $20 \leq \nu \leq 980 \text{ cm}^{-1}$. Portanto, tanto os modos internos de vibração quanto os externos puderam ser identificados e designados. Dos 12 modos de vibração ativos ao Raman esperados por Teoria de Grupos 9 modos foram observados distribuídos nas simetrias do grupo espacial D_{4h}^{19} . Nossos resultados bem como os resultados de outros autores estão mostrados na Tabela 3.5. A intenção de colocar nesta tabela outros dados além daqueles obtidos neste trabalho, foi a de verificar o comportamento dos modos de vibração com a mudança de R . Pudemos perceber que todos os modos internos de vibração aumentam com o aumento do número atômico de R , muito provavelmente, como resposta ao aumento na energia de interação entre os átomos que formam os tetraedros VO_4 . O aumento na energia de interação destes átomos é resultado da diminuição nas distâncias $R - O$, cujo objetivo é manter o equilíbrio da estrutura cristalina. Com relação aos modos externos de vibração uma tendência de crescimento das frequências de vibração foi observada, embora não tão evidente como no caso anterior. Esses modos se comportam desta forma como resultado da redução dos parâmetros de rede como um todo, causado, principalmente, pela redução nas distâncias entre R e O . No entanto, nem todos eles apresentam a mesma tendência. O modo B_{1g} de menor energia apresenta uma tendência contrária. Mas, isso, de certa forma, era esperado. Como foi identificado na Seção 3.5, este modo é exclusivamente devido ao elemento R , portanto, com o aumento do número atômico a massa dele tende a aumentar, então, da Eq. (3.14), temos que a frequência deve realmente diminuir.

Já nos cristais $La_{1-x}Ce_xPO_4$, as medidas de espalhamento Raman foram não-polarizadas. Portanto, a identificação e designação dos modos observados só foram possíveis recorrendo a outros trabalhos, em cristais semelhantes, cujas medidas foram polarizadas. Com

isso, dos 18 ($A_g + B_g$) previstos por Teoria de Grupos observamos 12 A_g e 11 B_g para a maioria deles. Contudo, o objetivo principal do estudo nos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ foi o de verificar como os modos de vibração se comportavam com a variação da concentração de Ce na estrutura do LaPO_4 , isto é, com o aumento de x na fórmula acima. Em cristais mistos algumas características são previstas acontecer, então procuramos verificá-las. Os espectros revelaram, então, que estas variações eram bastante discretas, por exemplo, as frequências variaram, muitas vezes, dentro do erro experimental esperado para nossas medidas. Concluímos, portanto, que a rede do cristal LaPO_4 não sofre grandes alterações quanto aos modos de vibração devido à dopagem de Ce, embora, isso já fosse esperado, pois os elementos terras raras utilizados na composição dos cristais $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ são bastante parecidos em várias características, como pudemos ver na Tabela 3.7. Além do que concluímos acima, tivemos, também, algumas características extras que apareceram em nossos espectros e precisavam ser explicadas. Isto é, alguns modos não previstos por Teoria de Grupos e que não representavam nenhum modo do centro da zona de Brillouin ($\Gamma = 0$) se fizeram presentes. Então, após uma discussão acerca das possíveis explicações para a origem desses modos, chegamos à conclusão de que se tratava de modos infravermelhos que foram ativados nos espectros de espalhamento Raman devido quebra das regras de seleção para estes cristais, causados, provavelmente, pela distorção existente nos tetraedros PO_4 , como verificado na Fig. 3.14.

Apêndice

Cálculo dos valores de x no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$

Os cristais que utilizamos neste trabalho foram crescidos por L. A. Boatner e sua equipe no Oak Ridge Laboratory. As amostras nos foram enviadas sem informações explícitas a cerca das concentrações de Ce no cristal de LaPO_4 . Contudo nos recipientes na qual estavam as amostras continham informações suficientes para que pudéssemos calcular tais concentrações, isto é, os valores de x para cada amostra. Isso foi feito para que tivéssemos uma noção mais clara do conteúdo de Ce. Nos recipientes estavam escrito:

Tabela A.1: Descrições que constavam nos recipientes onde se encontravam as amostras.

Amostra	Situação	Composição
1	Puro	—
2	Dopado	$\text{LaPO}_4 + 3\text{wt\% CeO}_2$
3	Dopado	3,5g de $\text{La}_2\text{O}_3 + 0,70\text{g de CeO}_2$
4	Dopado	3,5g de $\text{La}_2\text{O}_3 + 1,05\text{g de CeO}_2$
5	Dopado	3,5g de $\text{La}_2\text{O}_3 + 1,70\text{g de CeO}_2$
6	Puro	—

As amostras 1 e 6 são as amostras puras que foram obtidas segundo o processo descrito no Capítulo 3. Sendo que, para estas amostras, os compostos que foram misturados (na fase “b”) foram apenas La_2O_3 mais PbHPO_4 e CeO_2 mais PbHPO_4 para formarem o LaPO_4 e o CePO_4 , respectivamente. O cálculo dos valores de x nas amostras 3, 4 e 5 seguem o mesmo raciocínio, então com o intuito de brevidade iremos mostrar como se desenvolve este cálculo para apenas uma delas, digamos a amostra 5, daí o processo pode ser estendido para as demais. Então:

■ Cálculo de x na amostra 5:

- Massa de La (m_{La}) em 3,5 g de La_2O_3 :

A massa atômica total (M_T) de La_2O_3 será dada pela massa atômica total de La mais a massa atômica total de O, isto é:

$$M_T = 2M_{\text{La}} + 3M_{\text{O}}$$

onde $M_{La} = 138,91 \text{ u.m.a.}$ e $M_O = 15,99 \text{ u.m.a.}$. Portanto, temos:

$$M_T = 325,95 \text{ u.m.a.} \quad (\text{A.1})$$

Agora resolvendo o sistema simples abaixo, teremos:

$$\left. \begin{array}{l} M_T \rightarrow 3,5 \text{ g} \\ 2M_{La} \rightarrow m_{La} \end{array} \right\} m_{La} = \frac{3,5 \text{ g} \cdot 2M_{La}}{M_T} \Rightarrow m_{La} = 2,98 \text{ g} . \quad (\text{A.2})$$

- Massa de Ce (m_{Ce}) em 1,7 g de CeO_2 :

A massa atômica total (M'_T) de CeO_2 será dada pela massa atômica total do Ce mais a massa atômica total do O, isto é:

$$M'_T = M_{Ce} + 2M_O$$

onde $M_{Ce} = 140,12 \text{ u.m.a.}$ e $M_O = 15,99 \text{ u.m.a.}$. Portanto,

$$M'_T = 172,11 \text{ u.m.a.} \quad (\text{A.3})$$

Agora resolvendo o sistema simples abaixo, teremos:

$$\left. \begin{array}{l} M'_T \rightarrow 1,7 \text{ g} \\ M_{Ce} \rightarrow m_{Ce} \end{array} \right\} m_{Ce} = \frac{1,7 \text{ g} \cdot M_{Ce}}{M'_T} \Rightarrow m_{Ce} = 1,38 \text{ g} . \quad (\text{A.4})$$

Calculamos as massas tanto do Cério quanto do Lantânio, porém para relacionarmos os dois compostos devemos calcular, também, o número de mols de cada um deles e o número total de mols que estará envolvido. Então:

- Números de mols (n) do Cério e do Lantânio:

Para calcularmos o número de mols de qualquer composto químico devemos seguir de acordo com a seguinte relação:

$$n = \frac{m}{M} , \quad (\text{A.5})$$

portanto, substituindo o valor de M_{La} e o resultado encontrado em (A.2) em (A.5), teremos:

$$n_{La} = \frac{m_{La}}{M_{La}} \Rightarrow n_{La} = 0,0214 \text{ mol} \quad (\text{A.6})$$

que é o número de mols do Lantânio. Para o Cério utilizamos o valor de M_{Ce} e o resultado (A.4) na relação (A.5), que fica

$$n_{Ce} = \frac{m_{Ce}}{M_{Ce}} \Rightarrow n_{Ce} = 0,0098 \text{ mol} , \quad (\text{A.7})$$

então, temos o número de mols do Cério. Logo o número total de mols (n_T) será:

$$n_T = n_{La} + n_{Ce} \Rightarrow n_T = 0,0312 \text{ mol} \quad (\text{A.8})$$

com n_{La} e n_{Ce} dados por (A.6) e (A.7), respectivamente.

E para finalizar, o valor de x será obtido do sistema abaixo, admitindo que o número de total de mols seja 1:

$$\left. \begin{array}{l} n_T \rightarrow 0,0312 \text{ mol} \rightarrow 1 \\ n_{Ce} \rightarrow 0,0098 \text{ mol} \rightarrow x \end{array} \right\} x = \frac{1 \cdot 0,0098}{0,0312} \Rightarrow x = 0,318 , \quad (\text{A.9})$$

ou seja, $x \approx 0,32$.

Seguindo o mesmo procedimento descrito acima, para a amostra 5, podemos confirmar que os valores de x para as amostras 4 e 3, são aproximadamente 0,22 e 0,16, respectivamente.

A amostra 2 possui uma descrição diferente das demais, portanto o cálculo deve ser seguido de forma diferente também. Neste caso, a simbologia $\text{LaPO}_4 + 3\text{wt}\% \text{CeO}_2$ nos diz que para cada 100 g de LaPO_4 deve se ter, também, 3 g de CeO_2 . Dessas informações podemos calcular as massas de La e Ce em seus respectivos compostos e, conseqüentemente, relacioná-las como fizemos anteriormente.

■ Cálculo de x na amostra 2:

- Massa de La (m_{La}) em 100 g de LaPO_4 :

A massa atômica total (\dot{M}_T) do LaPO_4 será:

$$\dot{M}_T = M_{La} + M_P + 4M_O$$

onde $M_{La} = 138,91 \text{ u.m.a.}$, $M_P = 30,97 \text{ u.m.a.}$ e $M_O = 15,99 \text{ u.m.a.}$. Então, teremos:

$$\dot{M}_T = 233,84 \text{ u.m.a.} \quad (\text{A.10})$$

A massa de La será obtida resolvendo o sistema abaixo:

$$\left. \begin{array}{l} \dot{M}_T \rightarrow 100 \text{ g} \\ M_{La} \rightarrow m_{La} \end{array} \right\} m_{La} = \frac{100 \text{ g} \cdot M_{La}}{\dot{M}_T} \Rightarrow m_{La} = 59,40 \text{ g} . \quad (\text{A.11})$$

- Massa de Ce (m_{Ce}) em 3 g de CeO_2 :

A massa atômica total (M_T'') do CeO_2 será:

$$M_T'' = M_{Ce} + 2M_O$$

onde $M_{Ce} = 140,12 \text{ u.m.a.}$ e $M_O = 15,99 \text{ u.m.a.}$. Então, teremos:

$$M_T'' = 172,10 \text{ u.m.a.} . \quad (\text{A.12})$$

A massa de Ce será obtida resolvendo o sistema abaixo:

$$\left. \begin{array}{l} M_T'' \rightarrow 100 \text{ g} \\ M_{Ce} \rightarrow m_{Ce} \end{array} \right\} m_{Ce} = \frac{3 \text{ g} \cdot M_{Ce}}{M_T''} \Rightarrow m_{Ce} = 2,44 \text{ g} . \quad (\text{A.13})$$

Depois de calculadas as massas, o procedimento final a ser seguido é o mesmo que o adotado anteriormente. E o resultado final será $x \approx 0,04$.

Os resultados dos cálculos dos valores de x para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ estão sintetizados na tabela abaixo:

Tabela A.2: Valores de x para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$.

Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
LaPO_4	$\text{LaPO}_4:\text{Ce}$	$\text{LaPO}_4:\text{Ce}$	$\text{LaPO}_4:\text{Ce}$	$\text{LaPO}_4:\text{Ce}$	CePO_4
$x = 0,00$	$x = 0,04$	$x = 0,16$	$x = 0,22$	$x = 0,32$	$x = 1,00$

Bibliografia

- [1] Joseph C. Nipko, *Lattice Dynamics and Crystal Field Interactions* 1996. Dissertação – Physics Department, Colorado State University, Colorado, 1996.
- [2] Tereza S. Martins e Paulo C. Isolani, *Quim. Nova* **28**, 111 (2005).
- [3] C. -T. Au, W. -D. Zhang e H. L. Wan, *Catalysis Letters* **37**, 241 (1996).
- [4] C. -T. Au e W. -D. Zhang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1195 (1997).
- [5] G. M. Begun, G. W. Beall, L. A. Boatner e W. J. Gregor, *Journal of Raman Spectroscopy* **11**, 273 (1981).
- [6] S. Guha, *Physical Review B* **23**, 6790 (1981).
- [7] E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, C. W. A. Paschoal, R. L. Moreira, C. -K. Loong e L. A. Boatner – a ser publicado no *Journal of Optical Materials*.
- [8] V. E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier e R. R. Filgueira, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **472**, 193 (1981).
- [9] I. Guedes, Y. Hirano, M. Grimsditch, N. Wakabayashi, C. -K. Loong e L. A. Boatner, *Journal of Applied Physics* **90**, 1843 (2001).
- [10] J. Nipko, M. Grimsditch, C. -K. Loong, S. Kern, M. M. Abraham e L. A. Boatner, *Physical Review B* **53**, 2286 (1996).
- [11] M. R. Moura, A. P. Ayala, I. Guedes, M. Grimsditch, C. -K. Loong e L. A. Boatner, *Journal of Applied Physics* **95**, 1148 (2004).
- [12] Y. Hirano, N. Wakabayashi, C. -K. Loong e L. A. Boatner, *Physical Review B* **67**, 014423 (2003).
- [13] R. Podor, *Eur. J. Mineral.* **7**, 1353 (1995).
- [14] M. R. Moura, A. P. Ayala, I. Guedes, C. -K. Loong e L. A. Boatner, *Journal of Applied Physics* **96**, 6344 (2004).
- [15] D. L. Rousseau, R. P. Bauman e S. P. S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
- [16] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt and F. F. Bentley, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*. John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- [17] H. Siebert, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **275**, 225 (1954).
- [18] S. A. Miller, H. H. Caspers e H. E. Rast, *Physical Review* **168**, 964 (1967).
- [19] M. E. Escobar e E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **35 a**, 1110 (1980).

-
- [20] U. Opara Krašovec, B. Orel, A. Šurca, N. Bukovec e R. Reisfeld, *Solid State Ionics* **118**, 195 (1999).
- [21] A. -D. Nguyen, K. Murdoch, N. Edelstein, L. A. Boatner e M. M. Abraham, *Physical Review B* **56**, 7974 (1997).
- [22] R. T. Harley, W. Hayes e S. R. P. Smith, *Solid State Comm.* **9**, 515 (1971).
- [23] Y. Okay, T. Yao e N. Yamamoto, *Journal of Solid State Chemistry* **152**, 486 (1990).
- [24] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham e L. A. Boatner, *Journal of Solid State Chemistry* **109**, 197 (1994).
- [25] A. Müller, E. J. Baran e P. J. Hendra, *Spectrochimica Acta* **25 A**, 1654 (1969).
- [26] Z. G. Yan, Y. W. Zhang, L. P. You, R. Si e C. H. Yan, *Solid State comm.* **130**, 125 (2004).
- [27] A. Hezel e S. D. Ross, *Spectrochim. Acta.* **22**, 1949 (1966).
- [28] G. W. Beall, L. A. Boatner, D. F. Mullica e W. O. Milligan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 101 (1981).
- [29] D. F. Mullica, W. O. Milligan, D. A. Grossie, G. W. Beall e L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **95**, 231 (1984).
- [30] Y. -X. Ni, J. M. Hughes e A. N. Mariano, *Am. Mineralogist* **80**, 21 (1995).
- [31] G. Callejas, M. Blanco, S. Cabrera-Medina, O. Prieto, I. Luna, V. Choque e P. Crespo, *Revista Boliviana de Química* **17**, 22 (2000).
- [32] R. C. L. Mooney, *Journal of Chemical Physics* **16**, 1003 (1948).