



Universidade Federal do Maranhão
Departamento de Física

Katiane Pereira da Silva

**Estudo das propriedades vibracionais e
polimorfismo de sistemas do tipo $A_4W_{11}O_{35}$
(onde A= Cs, Rb) por espectroscopia Raman**

São Luís
2010

Katiane Pereira da Silva

**Estudo das propriedades vibracionais e
polimorfismo de sistemas do tipo $A_4W_{11}O_{35}$
(onde $A = \text{Cs, Rb}$) por espectroscopia Raman**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio

São Luís
2010

Silva, Katiane Pereira da

Estudo das propriedades vibracionais e polimorfismo de sistemas do tipo $A_4W_{11}O_{35}$ (onde $A=Cs, Rb$) por espectroscopia Raman/ Katiane Pereira da Silva. – São Luís, 2010.
93 f.

Orientador: Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio
Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Maranhão, 2010.

1. Bronzes hexagonais – propriedades vibracionais. 2. Espectroscopia RAMAN. 3. Polimorfismo. I. Título.

CDU 531.4:542.424.2



Universidade Federal do Maranhão
Departamento de Física

Katiane Pereira da Silva

**Estudo das propriedades vibracionais e
polimorfismo de sistemas do tipo $A_4W_{11}O_{35}$
(onde $A = \text{Cs, Rb}$) por espectroscopia Raman**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio – UFMA (Orientador)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire – UFC

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal – UFMA

São Luís, 23 de Julho de 2010.

“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 me amparar nos momentos difíceis, me dar forças interiores para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Waldeci Paraguassu, pelo aceite, apoio, amizade, pela paciência e compreensão durante esses 2 anos e por ter acreditado em mim. Por ser um pesquisador respeitado e competente sendo, contudo humilde com o trato com todas as pessoas.

A minha amada Avó Maria Pereira, minha mãe e amiga, obrigada pelo carinho, educação, compreensão, amizade e acima de tudo minha base e minha fortaleza em todos os momentos da minha vida.

Ao meu pai Adelair Lopes, responsável por Deus pela minha existência, a quem aprendi a amar, por tudo que fez e é capaz de fazer por mim.

As minhas irmãs Naia, Thássya, Carolina e meu amado irmão Leandro, pessoas mais que especiais em minha vida, obrigada pela amor e o carinho incondicional.

A minha madrastra e acima de tudo uma grande amiga Nilza, pelo apoio em suas orações, amizade e carinho.

Ao Professor Carlos William por sua atenção, presteza e os valiosos conselhos.

Ao Dr. Mirosław Maczka da *Polish Academy of Sciences* pelas amostras estudadas neste trabalho, pela colaboração e as valiosas discussões.

Ao Professor Eder pelas valiosas discussões.

Ao Professor Paulo de Tarso pela colaboração, discussões e resultados. Pela acolhida durante o período que estive em Fortaleza.

Aos Professores do Laboratório de Espalhamento de Luz da Universidade Federal do Ceará, em especial Professor Josué e Antônio Gomes.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani que permitiu a realização de alguns experimentos no Laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal de São Carlos.

A todos os colegas do Laboratório de Espectroscopia Impedância e Infravermelho (LEII).

Aos meus amigos do curso de pós-graduação e em especial a Carolina Aranha, Luzyanne de Jesus, Felipe Fonseca, Frederico, Flávio, Rafael Almeida, José Edilson, Edson, Mauro, Hadad, Diego Barbosa, Rosinete, Fabiano, João Elias, Rodolpho, Adriano e Ulisses, pelas discussões de física, o companheirismo; as conversas em momentos de descontração e indecisões, sem dúvidas foram momentos ímpares.

Aos colegas mestrandos e doutorandos da UFC e em especial à Sarah, Cleânio, Clenilton, Gardênia, Valdenir, Agmael, Ezequiel, Wanessa, Raffael, Manoel, Klara, Aldilene e o Guga.

Aos amigos da sala 13 da UFC, Robson Maia, Cesar, Eduardo, Daniel e Janilson pela amizade, companheirismo, momentos de descontração e pela receptividade durante minha estadia em Fortaleza.

Aos Professores da pós-graduação em física da UFMA, pela dedicação prestada ao departamento e pela excelente formação.

Ao coordenador da pós-graduação Professor Manoel Messias.

As secretarias do departamento de pós-graduação em física Josy e Graça, pela atenção e presteza dedicada durante o curso.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Maranhão (FAPEMA), ao CNPQ e a CAPES, pelas bolsas concedidas durante a execução deste trabalho e financiamento de projetos.

Resumo

Os compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ pertencem à classe dos bronzes hexagonais cuja estrutura deriva do hexatungstato supercondutor K_xWO_3 . Os bronzes hexagonais são materiais dielétricos com rico polimorfismo, apresentam propriedades ferroelétricas e Geração de Segundo Harmônico. Neste trabalho relatamos resultados de espectros Raman polarizado para ambos os sistemas e resultados de experimentos de espalhamento Raman em altas pressões (com faixa de pressão de 0,0 – 11 GPa) no sistema $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, para o qual observamos no mínimo duas transições de fase estrutural em aproximadamente, 4 GPa e 7,5 GPa. Discutimos estas transformações, assim como os espectros Raman polarizados destes materiais, com base em cálculo clássico de dinâmica de rede no sistema KNbW_2O_9 , que possui estrutura similar à dos materiais em estudo. Os espectros Raman polarizado fornecem forte indicativos de que os modos de vibração de número de onda mais alto observados nestes sistemas são originados de vacâncias de tungstênio (W) ou de oxigênio (O). Nos resultados de espectroscopia Raman, observamos o aparecimento de modos do tipo *soft*, indicando que pelo menos umas das transições de fases estruturais observadas apresentam comportamento do tipo deslocamento, o que, além disso, indica que estas transformações são relacionadas provavelmente a reorientações dos octaedros. As comparações da dependência dos modos do tipo *soft* com a pressão nos materiais contendo Cs e Rb revelam que os raios iônicos influenciam no comportamento *soft* destes modos. Os estudos do tungstato de cério pra altas temperaturas mostraram que a estrutura deste material é extremamente estável para altas temperaturas. Já para baixas temperaturas foi observada em torno de 190 K uma transição de fase relacionada a fortes modificações na estrutura.

Abstract

The compounds $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ (CW) and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ (RW) belong to the class of hexagonal bronzes whose structure originates from K_xWO_3 superconductor hexatungstate. Charge imbalanced tungsten bronzes are dielectric materials with rich polymorphism, ferroelectric properties and second harmonic generation. In this work we report polarized Raman spectra results for both CW and RW as well as results of high pressure Raman scattering experiments (0.0 – 11.0 GPa) for $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ system, for which we have observed two structural phase transitions at about 4 GPa and 7.5 GPa. We discuss these transformations and polarized Raman spectra, on basis on lattice dynamics calculation in the related system KNbW_2O_9 . Polarized Raman spectra provide strong indicative that the highest wavenumber modes observed in these systems originates from tungsten or oxygen vacancies. The observation of a soft-like mode indicates that the observed phase transitions exhibit a displacive type behavior, thus further indicating that these transformations are likely related to reorientations of octahedral units. The soft mode nature is discussed as well. Additional, measurement of temperature dependent Raman spectra shows that the structure of CW is stable up to 800 K. Low temperature measurements reveal the existence of a new phase below 190 K. Temperature transformation lead the structure to a higher symmetric phase below 190 K.

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract.....	v
Conteúdo.....	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Capítulo 1	11
Introdução	11
1 Motivações	11
1.1 Revisão da literatura para compostos do tipo A_xWO_3 e $AB_xW_{3-x}O_9$	12
Capítulo 2	16
Fundamentação Teórica.....	16
2 Tópicos Teóricos	16
2.1 Fenomenologia do Espalhamento Raman.....	16
2.1.2 <i>Teoria Clássica do Espalhamento Raman</i>	19
2.1.3 <i>Aplicação de Pressão Hidrostática em Sólidos</i>	21
2.1.4 <i>Estudo das vibrações de uma rede cristalina</i>	23
Capítulo 3	25
Metodologia.....	25
3 Síntese dos materiais $A_4W_{11}O_{35}$	25
3.1 Técnica de Espectroscopia Raman	25
3.2 Experimento Raman a altas pressões hidrostáticas.....	28
3.3 Experimento Raman a altas temperaturas.....	31
3.4 Experimento Raman a baixas temperaturas.....	32
3.5 Dinâmica de rede para o $KNbW_2O_9$	33
Capítulo 4	35
4 Resultados e Discussões	35
4.1 Teoria de Grupos e Dinâmica de rede para o $KNbW_2O_9$	35
4.2 Estudo das propriedades vibracionais do $KNbW_2O_9$	37
4.3 Espectros Raman polarizados dos tungstatos de cério e de rubídio	44
4.4 Efeito da aplicação de altas pressões hidrostáticas no $Cs_4W_{11}O_{35}$ durante a compressão	50
4.4.1 <i>Comportamento dos espectros Raman para altas pressões hidrostáticas</i>	51
4.4.2 <i>Transição de fase em 4 GPa</i>	53
4.4.3 <i>Transição de fase em 7,4 GPa</i>	54
4.4.4 <i>Soft Modes no material estudado</i>	58
4.4.5 <i>Resultados do efeito da aplicação de altas pressões hidrostáticas no $Cs_4W_{11}O_{35}$ durante a descompressão</i>	62
4.5 Efeito da aplicação de Altas Temperaturas no material $Cs_4W_{11}O_{35}$	65
4.6 Efeito da aplicação de Baixas Temperaturas no material $Cs_4W_{11}O_{35}$	70
Capítulo 5	76
5 Conclusões e perspectivas	76
Referências	78
Capítulo 6	81

Lista de Figuras

Figura 1 – Octaedro WO_6 representativo da estrutura dos bronzes hexagonais.....	13
Figura 2 - célula unitária dos materiais tipo A_xWO_3	14
Figura 3 - Estrutura dos materiais tipo $AB_xW_{3-x}O_9$	15
Figura 4 – Diagrama de níveis de energia para espalhamento de luz: espalhamento elástico (Rayleigh); espalhamento inelástico (região Raman Stokes); espalhamento inelástico (região Raman anti-Stokes).....	18
Figura 5 – espectro referente à energia do fóton no nível 1 e 2.	19
Figura 6 - Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon – SPEX, Division d’Instruments S.A. com seu sistema de micro-análise.	26
Figura 7 – Diagrama do funcionamento óptico do espectrômetro T64000.....	27
Figura 8- Esquema da célula de pressão hidrostática, tipo bigorna de diamante	29
Figura 9 – Representação esquemática do interior de uma célula de pressão a extremos de diamante e um corte lateral da gaxeta onde a amostra fica localizada durante os experimentos. Sobre e sob a gaxeta encontram-se os diamantes e dentro do orifício são colocados a amostra (tipicamente com 80 μm de espessura), o rubi e o meio compressor [22].	30
Figura 10 – Forno resistivo utilizado nos experimentos a altas temperaturas.....	31
Figura 11 – Criostato utilizado nos experimentos a baixas temperaturas	32
Figura 12 – (a) modo de vibração referente ao número de onda 796 cm^{-1} , (b) modo de vibração tubular referente ao modo 482 cm^{-1}	39
Figura 13 – (a) Modos de vibração referente ao modo 238 cm^{-1} , observamos alguns modos de librações (destacados com um círculo), (b) modos de vibração em torno de 60 cm^{-1} e 85 cm^{-1}	41
Figura 14 – Representação dos modos vibracionais devido à vacância do tungstênio, com número de onda acima de 900 cm^{-1}	42
Figura 15 - Espectro Raman polarizado do tungstato de Rb.	43
Figura 16- Representação dos eixos dos sistemas ortorrômbico e hexagonal.....	45

Figura 17 - Comparação dos espectros Raman polarizadas para baixos números de onda do 1) tungstato de cério e 2) tungstato de rubídio em diferentes geometrias.....	46
Figura 18 - Comparação dos espectros Raman polarizadas para altos números de onda do 1) tungstato de cério e 2) tungstato de rubídio em diferentes geometrias.....	47
Figura 19 - Espectros Raman polarizado do tungstato de rubídio obtido na geometria de espalhamento $z(xx)\bar{z}$, $z(yy)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$, $y(xx)\bar{y}$, $x(zz)\bar{x}$ e $x(yy)\bar{x}$	49
Figura 20 -Espectros Raman não polarizados do tungstato de cério tomados a diferentes valores de pressões durante o experimento de compressão da amostra. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão na unidade de GPa.	51
Figura 21 – Gráficos da dependência dos números de onda dos modos Raman de baixo (a) e alto (b) número de onda, no intervalo entre 30 e 1100 cm^{-1} , observados no tungstato de cério com o aumento da pressão no experimento de compressão. As linhas verticais tracejada indicam as pressões nas quais as transições de fase ocorrem. As linhas sólidas são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega = \omega_0 + \alpha P$	52
Figura 22- Cadeia linear de átomos vibrando alternadamente ao longo do eixo y, esta é orientada ao longo do eixo x.....	58
Figura 23 – Comportamento de um modo de unidade rígida, onde observam-se os octaedros da estrutura vibrando num padrão libracional.....	58
Figura 24 - Espectro Raman do tungstato de cério durante o experimento de compressão para frequência de 40 a 140 cm^{-1} , os valores acima dos espectros representam a pressão.	60
Figura 25 - Gráfico da dependência com a pressão do número de onda ao quadrado dos modos Raman de baixo número de onda em 85 a 90 cm^{-1} , dos tungstatos de Cs e Rb, (modos libracionais octaédricos).	61
Figura 26 - Espectros Raman não polarizados nas regiões de baixo e médio número de onda do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes pressões durante o experimento de descompressão. Os números acima dos espectros são as pressões respectivas em GPa.....	63
Figura 27 – Espectros Raman do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ a pressão ambiente, a) após liberar a pressão e b) antes do experimento.....	64
Figura 28 – Espectros Raman não polarizados na região de baixo e médio números de onda do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, para diversas temperaturas acima da temperatura ambiente na região espectral entre 30 a 500 cm^{-1}	66

Figura 29 - Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman de baixo número de onda, no intervalo entre 30 e 400 cm^{-1} , observados no tungstato de cério com a variação da temperatura.....	67
Figura 30 - Espectros Raman não polarizados na região de baixo número de onda do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, para diversas temperaturas acima da temperatura ambiente na região espectral entre 30 a 150 cm^{-1}	68
Figura 31 - Espectros Raman não polarizados na região de alto número de onda do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, para diversas temperaturas acima da temperatura ambiente na região espectral entre 600 e 1000 cm^{-1}	69
Figura 32 - Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman de alto número de onda, no intervalo entre 700 e 1000 cm^{-1} , observados no tungstato de cério com a variação da temperatura.	69
Figura 33 - Espectros Raman não polarizados do tungstato de cério para diversas temperaturas na região espectral de 550 cm^{-1} a 1100 cm^{-1}	71
Figura 34 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ na região espectral entre 550 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} durante a variação de temperatura.	72
Figura 35 - Espectros Raman não polarizados do tungstato de cério para diversas temperaturas na região espectral de 50 cm^{-1} a 500 cm^{-1}	73
Figura 36 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ na região espectral entre 50 cm^{-1} e 500 cm^{-1} durante a variação de temperatura.	74

Lista de Tabelas

Tabela I - Análise de grupo fator para o KNbW_2O_9	35
Tabela II –Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} [11].	36
Tabela III - Parâmetros do potencial e as cargas iônicas usadas nos cálculos de dinâmica de rede.....	37
Tabela IV – parâmetros da rede cristalina calculados e experimentais.....	37
Tabela V - Números de onda experimentais e calculados, juntamente com a proposta das atribuições. Os dados experimentais foram tomados a partir de espectros polarizados do sistema de $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ apenas para efeitos de comparação.	38
Tabela VI - possíveis simetria para o cristal $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$	49
Tabela VII - Grupos espaciais referentes a materiais com estrutura do tipo tungstênio bronze.	50
Tabela VIII - Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega=\omega_0+\alpha.P$) para os modos Raman do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ em função da pressão hidrostática no intervalo espectral entre 600 cm^{-1} e 1000 cm^{-1}	56
Tabela IX - Coeficiente dos ajustes lineares ($\omega=\omega_0+\alpha.P$) para os modos Raman do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ em função da pressão hidrostática no intervalo espectral entre 40 cm^{-1} e 360 cm^{-1}	57
Tabela X - Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega=\omega_0 + \alpha.T$) para os modos Raman do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ em função da temperatura na região espectral entre 30 cm^{-1} e 1000 cm^{-1}	75

Capítulo 1

Introdução

1 Motivações

Os materiais, quando expostos por um, certo tempo a uma, certa faixa de temperatura e/ou pressão podem sofrer modificações em algumas de suas propriedades físicas. O principal efeito resultante da aplicação de pressão hidrostática em sólidos, sejam eles cristalinos ou não, é a redução das distâncias interatômicas do material e conseqüentemente a redução de volume. O gradiente destas mudanças está relacionado com o tempo de exposição, a faixa de temperatura e/ou pressão e, principalmente, a composição do material.

A importância de se conhecer estas informações, como transformações e os mecanismos envolvidos, é entender as propriedades físicas, testar conceitos teóricos, dentre outros estudos de interesse para aplicação tecnológica assim como a estabilidade das fases estruturais nas diversas condições de temperatura e pressão de interesse.

Os tungstatos têm chamado muita atenção da comunidade científica por suas interessantes propriedades físicas. Os tungstatos são basicamente óxidos de tungstênio. Devido às propriedades físicas, estes materiais possuem varias aplicações científicas, como em equipamentos eletrônicos, cintiladores, acopladores térmicos de baixa temperatura, catalisador da indústria petroquímica, baterias recarregáveis, tungstatos de cálcio e de magnésio são largamente usados como fósforos em televisões. O tungstato de sódio, por exemplo, é utilizado como revestimento à prova de fogo e na preparação de tintas, etc.

O $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ pertencem a classe dos bronzes hexagonais de valência balanceada com formula geral $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ ($A = \text{Cs}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $B = \text{Bi}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Sc}, \text{etc.}$). Estes materiais são dielétricos e têm atraído um grande interesse científico, estes exibem sucessivas transições de fase, propriedades ferroelétricas e geração de segundo harmônico. Tal família possui estrutura de camada, são bronzes hexagonais de estrutura normalmente ortorrômbica. Além disso, poucos dados a respeito dos materiais $\text{A}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ são encontrados na literatura. A necessidade de um maior entendimento destes sistemas nos motivou a realizar o presente estudo.

O presente trabalho se propõem a estudar e investigar as diferentes propriedades físicas dos compostos $A_4W_{11}O_{35}$ ($A=Cs,Rb$) como propriedades vibracionais e estruturais. Assim como a dinâmica das transições de fase sofridas por este material quando submetido a condições extremas de temperatura e pressão. Analisar comportamento deste composto quando submetido a altas pressões hidrostáticas; baixas e/ou altas temperaturas. Para estes estudo foram usadas, fundamentalmente a técnica de espectroscopia Raman e cálculos clássico de dinâmica de rede no composto $KNbW_2O_9$ que tem estrutura similar ao composto $Cs_4W_{11}O_{35}$.

1.1 Revisão da literatura para compostos do tipo A_xWO_3 e $AB_xW_{3-x}O_9$

Materiais do tipo tungstênio bronze têm chamado a atenção da comunidade científica por suas interessantes propriedades físicas. Os tungstênios bronze hexagonais do tipo A_xWO_3 (onde A = metal alcalino) são supercondutores bem conhecidos na literatura [1]. No entanto, os sistemas do tipo $AB_xW_{3-x}O_9$ (onde A = Cs, K, Rb, Cs, Tl), são materiais dielétricos, também conhecidos como bronzes hexagonais de valência balanceada (BHVB).

Os bronzes hexagonais de valência balanceada sofrem várias transições de fase e alguns exibem propriedades ferroelétrica ou anti-ferroelétrica associadas com orientações de dipolo reversíveis devido ao deslocamento de átomos de tungstênio, que se localiza no centro das unidades octaédrais. Este deslocamento é atribuído ao Efeito Jan Teller de segunda ordem (que é uma distorção da molécula devido a um efeito quântico) [3]. Além disso, alguns membros da família dos bronzes hexagonais de valência balanceada exibem Geração de Segundo Harmônico [4,8-10]. O $Cs_4W_{11}O_{35}$, particularmente pertence à classe dos bronzes hexagonais de valência balanceada com a fórmula geral $AB_xW_{3-x}O_9$ (onde A = Cs, K, Rb, Cs, Tl; B = Bi, Nb, Ta, Zr, Sc, etc.). Estes são materiais dielétricos, enquanto que os bronzes do tipo A_xWO_3 , apresentam condutividade essencialmente metálica [11].

Estes materiais são obtidos por substituição parcial dos átomos de W no sistema A_xWO_3 , por átomos B com valência inferior (onde B = Bi, Nb, Ta, Zr, Sc, etc.). Os bronzes hexagonais de valência balanceada também podem ser formados em sistemas do tipo A_2O-WO_3 (onde A = K, Rb, Cs), que são supercondutores [2,3].

No caso dos BHVB desequilíbrio de carga é compensado por criação de vacâncias de oxigênio que são ordenadas dentro do plano *ca*. Para uma taxa $A:W$ que se aproxima da proporção 1:3, os bronzes hexagonais de valência balanceada cristalizam-se na estrutura dos hexatungstato [2]. Os materiais $Cs_4W_{11}O_{35}$ (CW) e $Rb_4W_{11}O_{35}$ (RW) pertencem a esta classe

de compostos. Mas poucas informações cristalográficas estão disponíveis na literatura para estes sistemas [4,5]. De acordo com a literatura a presença de domínios presentes no cristal (resultante de camadas de vacâncias) impedem o refinamento das estruturas dos compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. Estudos de difração de raios-X mostraram que os tungstato de cério e rubídio são isoestruturais, e as simetrias mais prováveis são descritas pelos grupos espaciais $Pbn2_1$ ou $Pbc2_1$ [3], com o eixo x perpendicular às camadas de vacâncias.

Maczka e seus colaboradores [6], em estudo sobre bronzes $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ (onde $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ e $B = \text{Bi}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}$, etc.), mostraram que as frequências das bandas Raman são sensíveis a razão entre os eixos cristalográficos c/a . Além disso, a razão pseudo hexagonal c/a é semelhante para os materiais $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e o sistema KNbW_2O_9 , bem como seus espectros Raman [7]. Estes resultados sugerem fortemente que estes sistemas apresentem estruturas entendida como uma modificação levemente distorcida da estrutura hexagonal do protótipo K_xWO_3 .

Os bronzes hexagonais de valência balanceada possuem estruturas formadas por octaedros de WO_6 (como visto na Figura 1) compartilhando os oxigênios dos vértices, com cátions de A^+ localizados nos canais hexagonais orientados na direção de $c_{\text{hexagonal}}$ (direção $X_{\text{ortorrômbico}}$ para os hexatungstato) [3,9].

Na Figura 2 temos uma visão da célula unitária e dos planos hexagonais vista ao longo do eixo c . A estrutura é formada por octaedros WO_6 que compartilham seus átomos de oxigênio equatoriais ($\text{O}_{\text{eq.}}$) e seus oxigênios apicais ($\text{O}_{\text{ap.}}$) (observe a Figura 1). Os oxigênios equatoriais formam os anéis hexagonais, dando a idéia de túneis hexagonais ao longo do eixo c onde os átomos de metais alcalinos estão localizados.

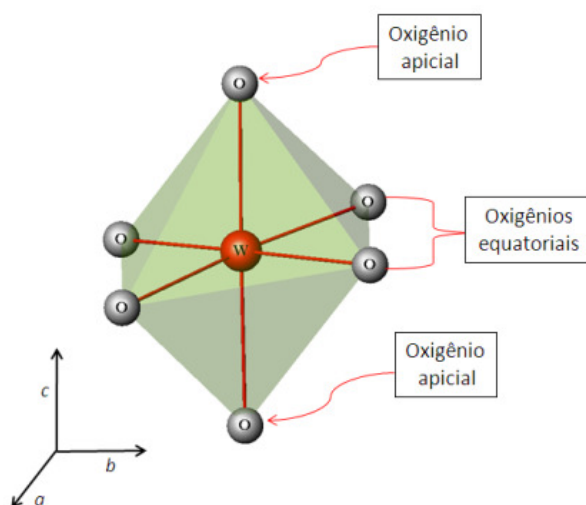


Figura 1 – Octaedro WO_6 representativo da estrutura dos bronzes hexagonais.

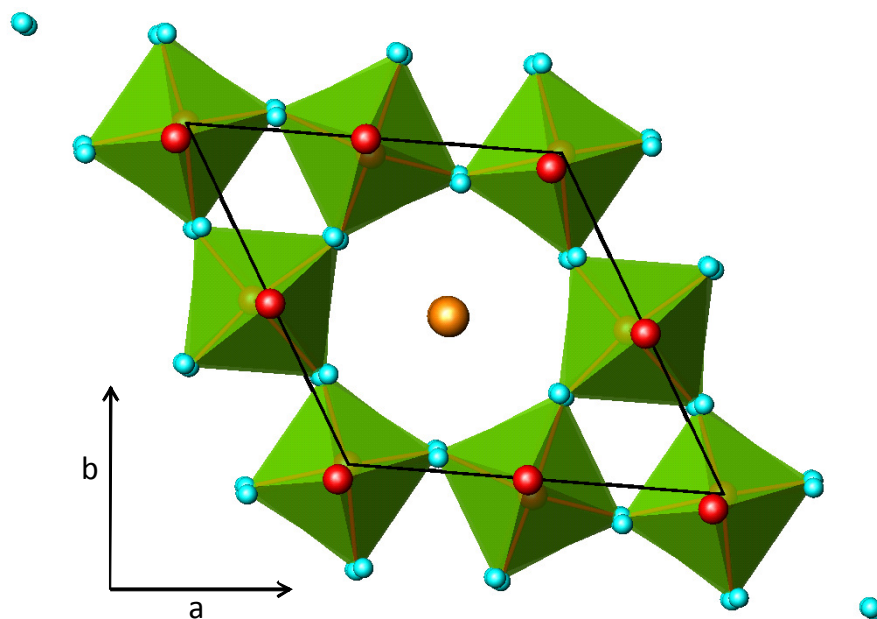


Figura 2 - célula unitária dos materiais tipo A_xWO_3

Para os bronzes hexagonais de valência balanceada, pertencentes à família dos materiais do tipo A_xWO_3 observamos que os átomos de tungstênio no octaedro estão deslocados na direção de uma aresta com seus octaedros adjacentes formando um anel hexagonal. Além disso, os octaedros estão inclinados em relação ao eixo principal.

A Figura 3 mostra a célula unitária de uma estrutura ortorrômbica de hexatungstatos de carga balanceada pertencente aos bronzes do tipo $AB_xW_{3-x}O_9$. Para efeito didático a célula unitária hexagonal é inscrita dentro da célula unitária ortorrômbica, para termos uma idéia da relação próxima entre a estrutura ortorrômbica e a estrutura hexagonal dessa família de materiais [12-14].

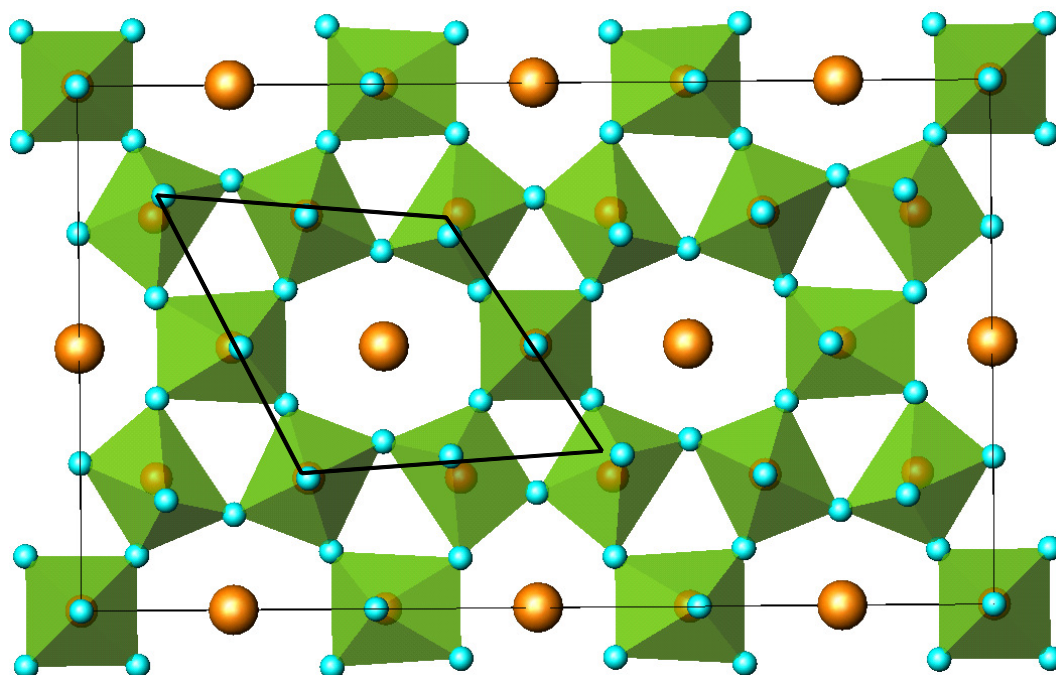


Figura 3 - Estrutura dos materiais tipo $AB_xW_{3-x}O_9$

Esse composto apresenta compartilhamento de vértices e túneis hexagonais ocupados pelos metais alcalinos, além disso, exibem alta condutividade iônica em altas temperaturas e propriedades ferroelétricas [6,14].

A presente dissertação está dividida em 6 capítulos. No capítulo 2 apresentamos a fundamentação teórica da fenomenologia do espalhamento Raman e a teoria clássica do espalhamento Raman.

No capítulo 3 apresentamos a metodologia e as técnicas experimentais e computacionais utilizadas.

No capítulo 4 temos um detalhamento dos resultados e as discussões dos experimentos realizados.

No capítulo 5 descrevemos as principais conclusões e perspectivas deste estudo.

E finalmente no capítulo 6 apresentamos os trabalhos resultantes deste trabalho.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2 Tópicos Teóricos

Nesta seção apresentaremos algumas considerações básicas acerca do espalhamento Raman. A fenomenologia de espalhamento inelástico de luz e por fim a teoria clássica do espalhamento Raman.

2.1 Fenomenologia do Espalhamento Raman

O fenômeno de espalhamento inelástico de luz pela matéria foi predito teoricamente em 1923 por A. Smekal. No entanto, somente em 1928 foram feitas as primeiras observações por C. V. Raman e K. S. Krishnan, em líquidos orgânicos [15]. Elas consistiam apenas nas mudanças de cor da luz espalhada. No mesmo ano os russos G. S. Landsberg e L. I. Mandelstam publicaram um artigo sobre a observação do mesmo efeito em cristais de quartzo [16]. Logo em 1930, Raman foi agraciado com o prêmio Nobel e seu nome foi associado ao efeito.

Essencialmente, Raman imaginou que seria possível também a radiação visível interagir com a matéria de modo tal que houvesse variação na energia do fóton incidente. No efeito Raman a transferência de energia depende da existência de níveis vibracionais adequados. Quando a luz incide em um meio material, parte dela é refletida, parte é transmitida e uma pequena parte participa de um fenômeno denominado por espalhamento. No entanto, dipolos oscilantes emitem ou absorvem radiação. Deste modo para se observar o fenômeno de espalhamento, admite-se a existência de polarizações oscilantes. Pode-se dizer que no espalhamento inelástico de luz, a radiação eletromagnética interage com a matéria através de seu campo elétrico, levando-a até um estado virtual, assim chamado por não corresponder a um autoestado da molécula. Esse estado virtual pode ter sua energia relaxada de dois modos: no primeiro caso, tem-se o espalhamento elástico de luz, ou espalhamento Rayleigh, enquanto que no segundo caso tem-se o espalhamento inelástico (pode resultar

tanto em um fóton de menor energia, quanto em um fóton de maior energia), ou espalhamento Raman.

Por simplicidade, consideramos que cada modo normal de vibração tenha apenas três 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 vibracional fundamental. 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.

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 Figura 4. Este processo é denominado, como citado anteriormente, de espalhamento Rayleigh. Todavia, a molécula pode decair para o estado E_1 . Nesse caso, por conservação de energia, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado a deixa em um estado vibracional excitado. A diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado corresponde, portanto, à energia necessária para excitar esse nível vibracional que terá energia $E_f - E_1$, o mesmo acontece caso o fóton espalhado tenha maior energia que o fóton incidente, como mostrado na Figura 4. Esse é um tipo de espalhamento Raman.

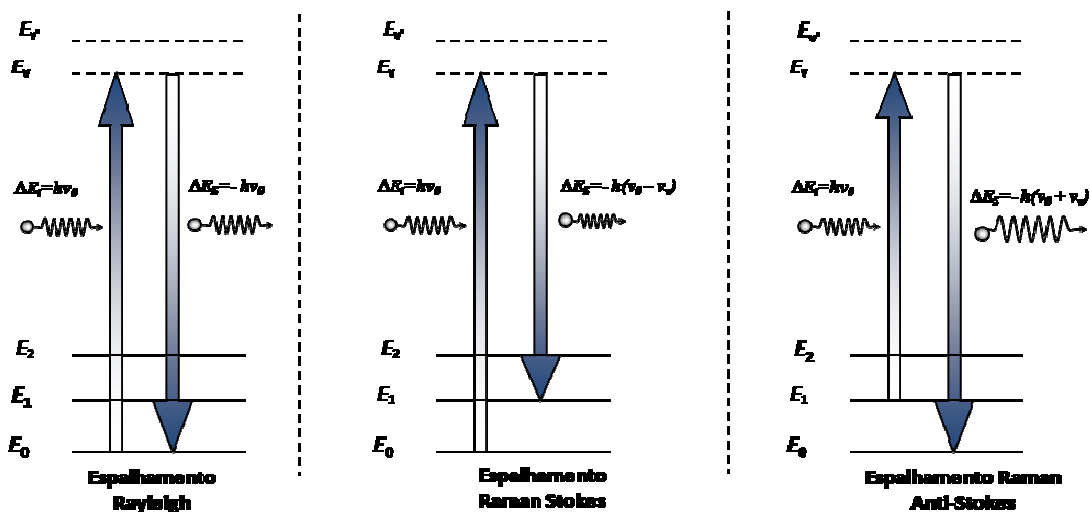


Figura 4 – Diagrama de níveis de energia para espalhamento de luz: espalhamento elástico (Rayleigh); espalhamento inelástico (região Raman Stokes); espalhamento inelástico (região Raman anti-Stokes).

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_f , ela é excitada para 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 $E_f + E_1$, como mostrado na Figura 4. Notamos então, que a interação fóton – níveis vibracionais pode resultar em fótons emitidos com menor energia que a do incidente (Espalhamento Raman Stokes), enquanto que no terceiro, fóton espalhado com energia maior que a do fóton incidente (Espalhamento Raman anti-Stokes). 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.

Além da diferença de energia em valores absolutos, o espectro registrado nessas regiões apresentam significativas diferenças de intensidade, podemos observar a Figura 5 que mostra o espectro quando a energia do fóton for igual à energia do nível 1 e do nível 2, ele pode (ou não) ser absorvido o que faz com que a molécula seja excitada, indo do estado 0 para o estado 1. Isso porque na região anti-Stokes a intensidade de uma banda é diretamente proporcional a população do nível vibracional correspondente [17,18].

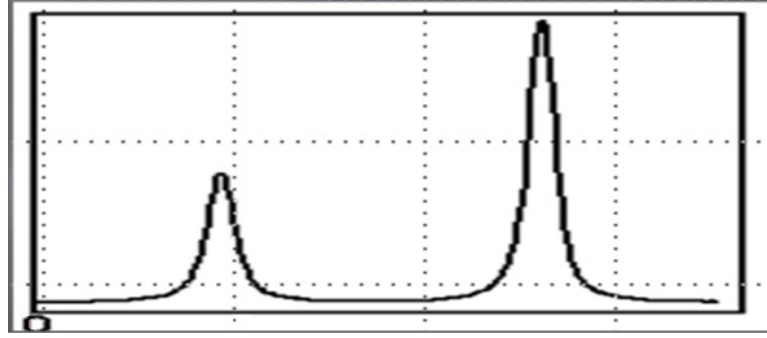


Figura 5 – espectro referente à energia do fóton no nível 1 e 2.

2.1.2 Teoria Clássica do Espalhamento Raman

Mediante um tratamento matemático formal, podemos descrever o efeito Raman através da expansão em série da polarizabilidade. Sabemos que o vetor momento de dipolo ($\vec{p}$) induzido oscila com sobreposição de frequências e, é dado por:

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

onde α é o tensor polarizabilidade da molécula e $\vec{E}$ é o vetor campo elétrico da radiação incidente. O efeito Raman torna-se possível porque o α eletrônico depende da deformação da molécula em torno de sua posição de equilíbrio. Vamos considerar agora a dependência do momento de dipolo elétrico induzido pela ação de um campo elétrico externo, oscilante com frequência ν e amplitude E_0

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (2.2)$$

Logo, teremos:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (2.3)$$

onde α_0 é a polarizabilidade estática e o ν_n são as frequências vibracionais do sistema. Consideraremos os movimentos de vibração que podem ser descritos em modos normais, com frequências bem definidas. Vamos supor que a polarizabilidade seja dependente dessas vibrações. Podemos então escrever a seguinte equação:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_o \cos(2\pi vt) + \vec{E}_o \sum \alpha_n \cos(2\pi vt) \cos(2\pi v_n t) \quad (2.4)$$

de onde teremos:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_o \cos(2\pi vt) + \frac{1}{2} \vec{E}_o \sum \alpha_n [\cos 2\pi(v + v_n)t + \cos 2\pi(v - v_n)t] \quad (2.5)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (2.5), mostra que uma das componentes tem a mesma frequência da radiação incidente, a qual corresponde ao espalhamento Rayleigh. O segundo termo corresponde ao espalhamento Raman, onde as linhas de frequência $(v - v_n)$ são chamadas de linhas Stokes e as linhas de frequência $(v + v_n)$ são as linhas anti-Stokes. A polarizabilidade α é um tensor de segunda ordem, de modo que os espalhamentos Rayleigh e espalhamento Raman variam com a posição angular. Temos assim a seguinte relação de grandezas físicas:

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

onde os coeficientes α_{ij} são as componentes do tensor polarizabilidade. Em geral o tensor polarizabilidade é simétrico, isto é: $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ e $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Observe que a matriz que representa o tensor Raman na equação (2.6) só deve ser simétrica no caso do espalhamento Raman não-ressonante.

A dependência da polarizabilidade molecular pode ser expandida em termos das coordenadas dos modos normais de vibração Q_k em torno da posição de equilíbrio na forma de uma série de Taylor:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.7)$$

onde os $Q_{k,l}$ representam as coordenadas normais do sistema. Essas coordenadas variam com as frequências normais ν_k , o subscrito 0 (zero) se refere à derivada tomada na configuração de

equilíbrio, com α_{ij}^0 sendo o seu valor na configuração de equilíbrio. Supondo uma vibração harmônica, isto é,

$$Q_k = Q_k^0 \cos(2\pi\nu_k t) \quad (2.8)$$

e uma radiação incidente de frequência ν com $\vec{E} = \vec{E}_o \cos(2\pi\nu t)$, teremos:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_o \cos(2\pi\nu t) + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) \vec{E}_o \frac{1}{2} [\cos 2\pi(\nu + \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_i)t] \quad (2.9)$$

Portanto, percebemos que o momento de dipolo oscilante possui três componentes de frequências distintas de oscilação: a primeira frequência é correspondente ao espalhamento Rayleigh; a segunda correspondente ao espalhamento Raman anti-Stokes; e a terceira é o espalhamento Raman Stokes. Isso mostra que a ocorrência do espalhamento Raman está condicionada às regras de seleção, sobretudo devido à simetria do meio espalhador, no nosso caso, o cristal [17,18].

2.1.3 Aplicação de Pressão Hidrostática em Sólidos

A pressão é uma variável termodinâmica, que tal como a temperatura, pode ser usada como parâmetro para se verificar o que ocorre com a energia de um sistema. O principal efeito resultante da aplicação de pressão hidrostática em sólidos, sejam eles cristalinos ou não, é a redução das distâncias interatômicas e intermoleculares do material e conseqüentemente a redução de volume. Esta diminuição de volume implica em trabalho realizado sobre a amostra, isto é, aumento da energia do sistema. Os efeitos da pressão hidrostática são mais acentuados para ligações intermoleculares do que para ligações interatômicas. Em condições de temperatura e pressão ambientes, uma estrutura cristalina estável satisfaz o critério da mínima energia livre de Gibbs (G). Porém, em um processo isotérmico, a energia livre do sólido aumenta com a aplicação de pressão ($V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) T$ com o volume V positivo). Sob essas condições, o critério de mínima energia para as configurações que vai sendo formada pode não ser satisfeito, neste caso, o sistema poderá sofrer uma transição de fase para uma nova estrutura o qual satisfaça o critério de mínima energia livre sob altas pressões [19,20].

As mudanças nas energias e interações das excitações elementares provocadas pela aplicação de altas pressões hidrostáticas nos materiais podem ser observadas por meio da espectroscopia Raman. Com a redução das distâncias interatômicas juntamente com as anarmonicidades presentes nos potenciais interatômicos, sob compressão, ocorre um aumento das constantes elásticas (o que em uma analogia clássica para uma rede cristalina corresponde ao enrijecimento das molas). Com isso conseqüentemente, se observará nos espectros Raman, o aumento das frequências da maioria dos modos com o aumento da pressão [21].

Quando os sólidos são resfriados, ocorre também uma tendência de redução das distâncias interatômicas, porém, a aplicação da pressão produz uma redução de volume muito maior do que o resfriamento. Enquanto a pressão modifica apenas a distância das posições de equilíbrio dos átomos, a variação da temperatura além de alterar as distâncias interatômicas pelo mecanismo da expansão térmica, também altera as amplitudes de vibração, ou seja, o número de ocupação dos fônons.

Mudanças na largura de linha dos picos Raman também são observadas com o efeito da compressão hidrostática, isso ocorre devido ao fato que o tempo de vida dos fônons é afetado pela pressão através de interações anarmônicas. Outra observação muito comum no espectro Raman é a diminuição da intensidade de todo o espectro. Este é o comportamento geral da maioria dos materiais. Geralmente, esta perda de intensidade está relacionada à perda de luz espalhada devido às heterogeneidades induzidas pelo gradiente de pressão. Entre outras causas a mudança do coeficiente de absorção devido à variação de pressão, é uma possível explicação para a diminuição na intensidade dos espectros Raman [14].

Como o espalhamento Raman está sujeito a regras de seleção dependentes da simetria, se uma compressão hidrostática causar uma transição de fase estrutural, com mudança no grupo de simetria pontual, as regras de seleção vão mudar, surgindo um novo espectro. Em geral, ocorrerá o aparecimento de novas bandas, correspondentes a modos Raman que antes não eram vistos, agora são ativos assim como a separação (*splitting*) de modos, o que corresponde ao levantamento de degenerescências. Também pode ocorrer o desaparecimento de modos, além de mudanças de inclinação das curvas dos valores dos números de onda dos modos em função da pressão. Em amostras cristalinas, este efeito faz com que os átomos que compõem o material se acomodem em posições que procurem minimizar a energia do cristal, para aquela dada configuração preservando (a princípio) a simetria inicial do cristal. No entanto, existe uma situação limite onde a simetria da estrutura não consegue mais minimizar a energia para maiores pressões (ou menor volume). Neste caso

os átomos que compõem a estrutura vêm-se obrigados a se organizar em outra configuração (simetria) que possibilite a minimização da energia do sistema. Neste caso, diz-se que o cristal sofreu uma transição de fase estrutural.

Possíveis modificações estruturais podem ser observadas no comportamento das bandas observadas nos espectros, pois quando ocorre uma transição de fase estrutural os espectros Raman do composto estudado são modificados de maneira abrupta (no caso de uma transição de primeira ordem) ou de maneira suave (no caso, de uma transição de segunda ordem). A ocorrência de uma transição de fase pode ser observada pelo surgimento de modos (surgimento claro de novas bandas nos espectros) ou pelo desaparecimento de bandas nos espectros; ou ainda pela mudança no comportamento da dependência de uma banda Raman com a pressão (inclinação no gráfico do ω versus P).

A espectroscopia Raman não nos dá informação sobre a posição exata dos átomos na nova estrutura. Assim, apenas por esta técnica não podemos determinar o grupo espacial da nova estrutura. No entanto, uma análise detalhada dos espectros nos dará bons indícios do que está acontecendo nas vizinhanças imediatas de um íon ou de um grupo molecular.

2.1.4 Estudo das vibrações de uma rede cristalina

O estudo do comportamento vibracional de um material, seja cristalino ou amorfo, é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades físicas. O cristal por possuir átomos (ou moléculas) posicionados de forma periódica, dá como resposta, comportamentos vibracionais que podem ser previstos e entendidos com grande precisão. Um estudo do comportamento vibracional é feito considerando-se primeiramente uma rede unidimensional monoatômica, a seguir uma rede unidimensional diatômica e finalmente uma rede tridimensional. Discute-se também o porquê de se utilizar a radiação eletromagnética para a investigação do comportamento vibracional dos átomos numa rede cristalina.

Será então discutida a determinação do número de modos normais de vibração das moléculas. Para uma molécula com N átomos, tendo cada átomo três coordenadas espaciais x , y e z independentes para localizá-los com o passar do tempo o número de graus de liberdade que descreve o posicionamento de cada átomo é igual a $3N$. Sendo a molécula confinada, por exemplo, ao estado sólido, não poderá conter modos normais internos de vibração de uma molécula. Quando falamos destes modos 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.

Portanto, no caso de moléculas não-lineares, é preciso subtrair o total, três componentes de translação e três componentes de rotação, restando, portanto $3N - 6$ coordenadas, chamadas modos normais de vibração. O conhecimento do número de modos normais de vibração de uma molécula é vital para a interpretação dos dados experimentais obtidos através das técnicas de espectroscopia Raman.

No capítulo 4, referente aos resultados experimentais, estaremos descrevendo o estudo dos modos vibracionais para um caso específico do material de interesse deste trabalho.

Capítulo 3

Metodologia

3 Síntese dos materiais $A_4W_{11}O_{35}$

Os monocristais de $Cs_4W_{11}O_{35}$ e $Rb_4W_{11}O_{35}$ usados neste trabalho foram sintetizados por nosso colaborador Dr. Mirosław Maczka da *Polish Academy of Sciences*.

A síntese dos monocristais $Cs_4W_{11}O_{35}$ e $Rb_4W_{11}O_{35}$ foi realizada usando a técnica de crescimento de solução sólida a altas temperaturas (do inglês, *High temperature Solution Growth* ou HTSG). Essa técnica consiste no aquecimento dos reagentes até 950 °C ou temperaturas mais altas, com misturas apropriadas de óxidos e carbonetos em razões estequiométricas em cadinhos. A reação das misturas é mantida a altas temperaturas por 40 horas e então resfriadas a uma taxa de 20 °C h⁻¹ até a temperatura ambiente [7].

No processo de crescimento destes monocristais foi adicionado cerca de 10% de óxido de bismuto, porém, análise de XPS (do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), mostrou que o Bi não está incorporado na estrutura do cristal [27].

3.1 Técnica de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dependentes da pressão hidrostática e/ou temperatura foram obtidos com um espectrômetro triplo modelo T64000 da Jobin-Yvon, usando uma configuração de dupla subtração, ao qual foi acoplado um sistema de micro-análise, um micro-computador e um sistema de detecção tipo CCD (Charge Coupled Device) que é formado por uma matriz de diodos de Silício e refrigerado, a nitrogênio líquido (LN2) o qual é mostrado na Figura 6.

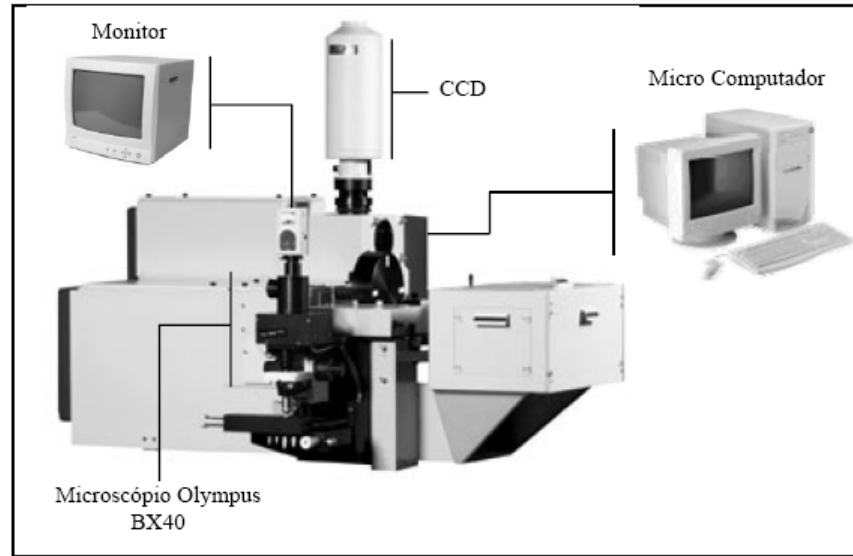


Figura 6 - Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon – SPEX, Division d’Instruments S.A. com seu sistema de micro-análise.

A fonte de excitação utilizada nos experimentos foi um laser de íons de argônio da *Spectra Physics* operando na linha $\lambda = 514.5$ nm. Para excitar a amostra o feixe do laser foi focalizado utilizando-se um microscópio Olympus BX40 equipado com uma lente objetiva de distância focal $f = 20.5$ mm e abertura numérica $NA = 0.35$, no qual permite a configuração de geometria de retroespalhamento (observe na Figura 6). Com essa configuração consegue-se um *spot* com diâmetro de ordem de $1 \mu\text{m}$, que pode ser calculado utilizando-se a fórmula descrita abaixo:

$$D = \frac{1,22\lambda}{NA} \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz da fonte de excitação.

Na Figura 7 é possível verificar como a luz do 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.

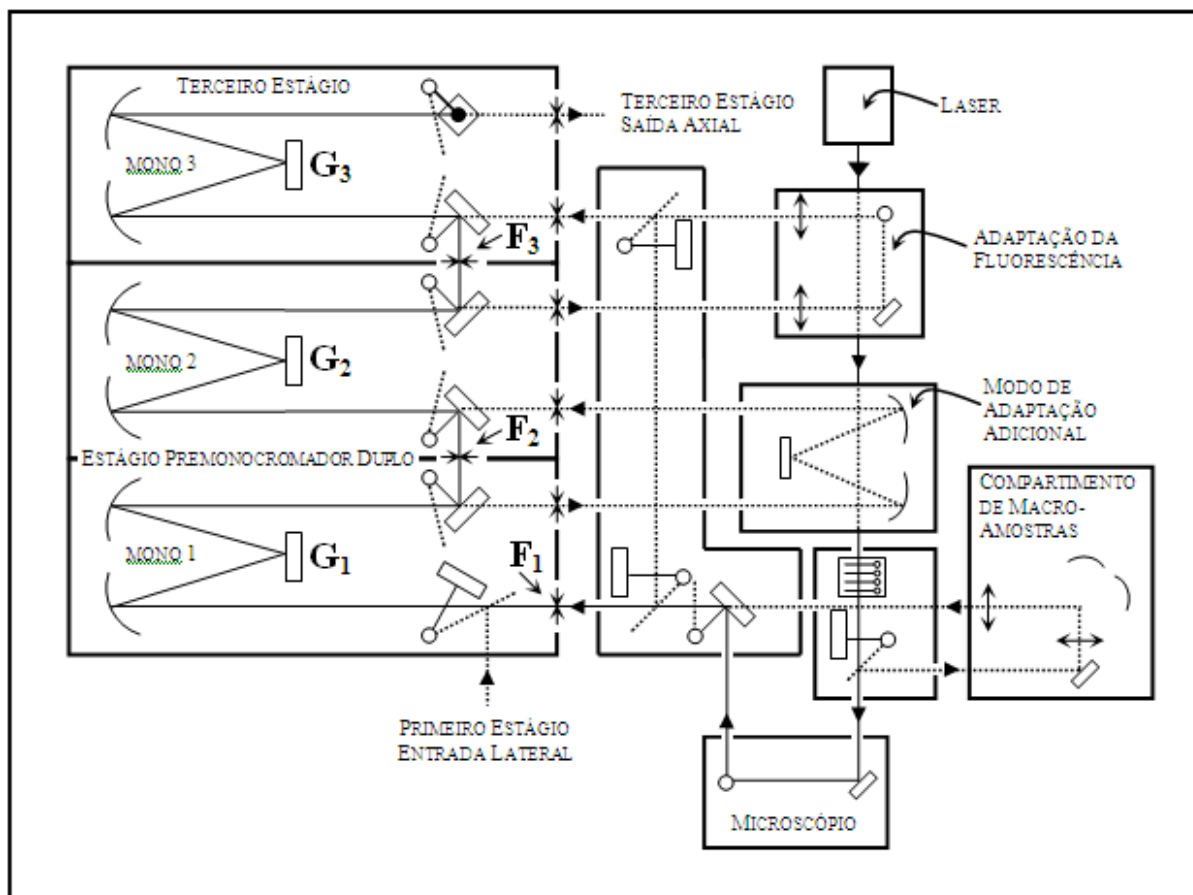


Figura 7 – Diagrama do funcionamento óptico do espectrômetro T64000.

Os resultados obtidos em duas dimensões foram arquivados em um microcomputador acoplado ao espectrômetro como mostrado na Figura 6. Onde são analisados com a ajuda dos softwares Origin[®] da Origin Lab Corporation e PeakFit[®] da SPSS inc. Os espectros foram ajustados por somas de picos, cada um descrito por uma função Lorentziana, de onde foram extraídos dados como posição, intensidade, número de onda e largura de linha das bandas Raman observadas.

3.2 Experimento Raman a altas pressões hidroestáticas

Atualmente é possível realizar, *in situ*, com a DAC, uma série de medidas espectroscópicas (incluindo espectroscopia Raman, Brillouin e de absorção no infravermelho), medidas elétricas (como resistividade e efeito Hall), magnéticas (com câmaras especialmente confeccionadas com ligas de Cu-Be), ressonância magnética nuclear, difração de raios-X por dispersão em energia e viscosidade, entre outras. Para uma revisão das técnicas experimentais implementadas em altas pressões em conjunto com a DAC ver as referências [23-25].

Os experimentos Raman a altas pressões descritos neste trabalho foram realizados a temperatura ambiente. O limite de pressão estática acessível experimentalmente pode ser ampliado em algumas ordens de grandeza com o emprego da câmara de bigornas de diamante (DAC, da sigla *Diamond Anvill Cell*) [22]. Este equipamento é constituído por um parafuso principal, dois diamantes, gaxeta metálica, alavanca, uma cavidade (no interior da gaxeta) e um pistão móvel. Na Figura 8 é mostrado um esquema da montagem experimental utilizada nos experimentos de altas pressões.

O parafuso principal é responsável pelo controle da pressão durante o experimento. A regulação da pressão é feita cuidadosamente, pois a pressão não aumenta linearmente com o número de voltas do parafuso. Existe um processo de acomodação das arruelas que faz com que apertos (ângulos de giro) iguais sobre o parafuso, resultem em incrementos na pressão bastante diferentes.

A alavanca e outros periféricos são responsáveis pela transmissão da pressão aos diamantes. Os diamantes apesar de sua alta dureza podem sofrer danos irreparáveis com o manuseio incorreto do equipamento. Os mesmos são responsáveis diretos (via fluido transmissor de pressão) pela aplicação da pressão sobre a amostra. Entre os mesmos temos a gaxeta metálica, e quanto menor for a área de contato entre os diamantes e a gaxeta maior a pressão efetiva sobre a gaxeta e, por conseguinte, sobre a amostra. Os diamantes, além de servir como bigornas para a geração de altas pressões, fornecem o acesso óptico a amostra, permitindo a realização de diversas medidas espectroscópicas.

A gaxeta onde será acondicionada a amostra é preparada a partir de uma lâmina metálica com cerca de 1 cm de aresta, constituída de aço inoxidante, com espessura de 150 μm . No centro da gaxeta é aberta uma cavidade com diâmetro na ordem de 200 μm utilizando uma broca apropriada ou fusão a laser. Em seguida a mesma é lixada a fim de eliminar

rebarbas na borda do furo. No entanto os detritos originados da carbonização do material, durante a abertura da cavidade, devem ser removidos por meio de aplicação de ultra-som. Em seguida, a gaxeta é colocada sobre o diamante fixo para que possa ser colocada a amostra do rubi e a amostra a ser medida, veja a Figura 9.

A amostra deve ser polida até a espessura de 100 μm , passando por lixas de diferentes texturas lubrificadas com pasta de diamante. Um pedaço da amostra, com área superficial em torno de 0,02 mm^2 , é separado para ser colocada no interior da cavidade da gaxeta durante a montagem do experimento. Estas dimensões devem ser obedecidas, para que durante o experimento de pressão a amostra não sofra a ação de componentes hidrostáticas de pressão, resultantes do contato da mesma com as paredes internas da cavidade. Durante o experimento de pressão, o diâmetro da cavidade diminui perceptivelmente e depois começa a aumentar devido a concorrência entre componentes da pressão a que a gaxeta está sujeita.

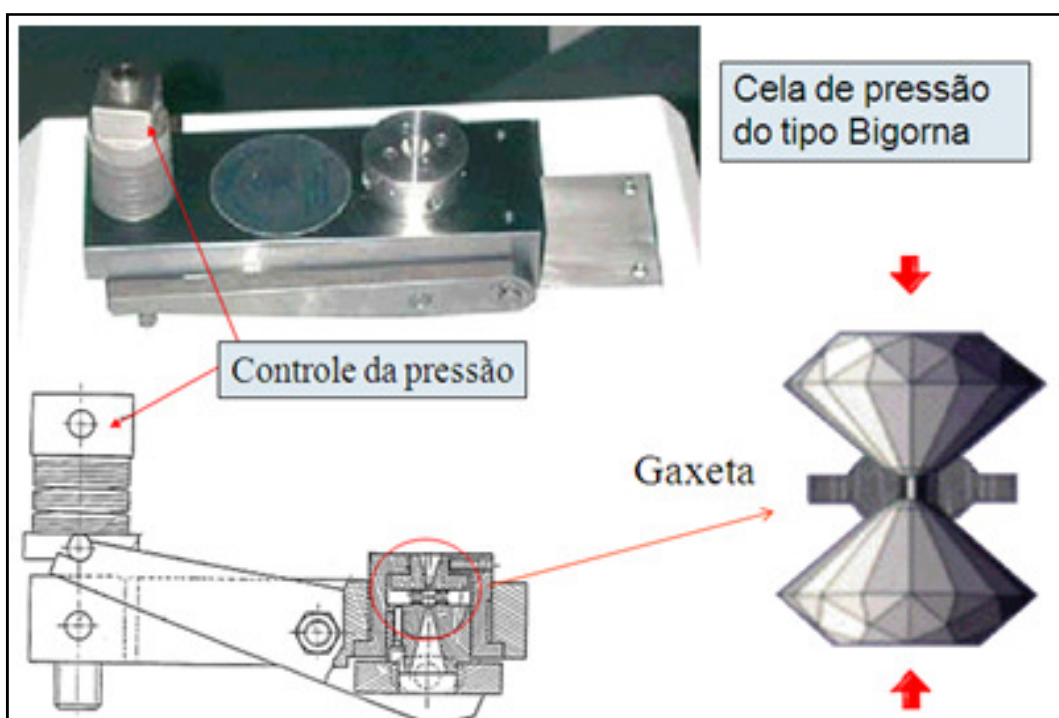


Figura 8- Esquema da célula de pressão hidrostática, tipo bigorna de diamante

Tal célula é usada, geralmente, em experiências nas quais a geometria permitida é de retroespalhamento, que foi aquela utilizada no nosso trabalho. A Figura 9 apresenta uma visão esquemática do interior da célula de pressão, mostrando-se a marca do diamante que é deixada sobre a gaxeta metálica, bem como um corte transversal da mesma.

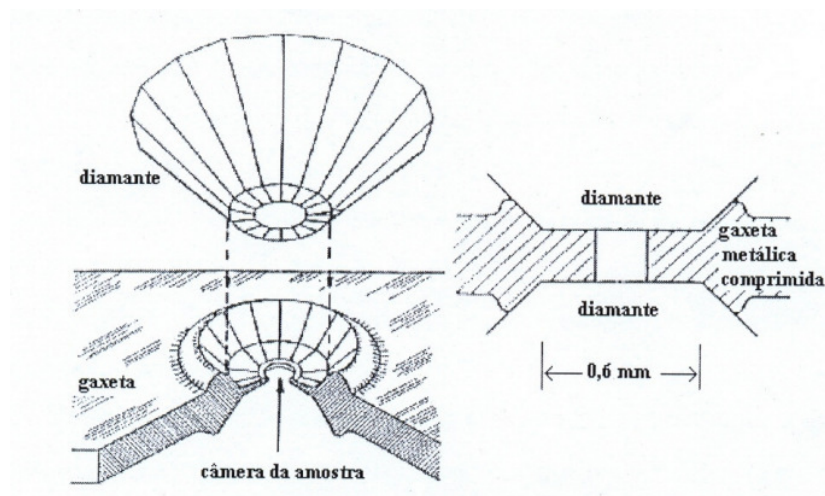


Figura 9 – Representação esquemática do interior de uma célula de pressão a extremos de diamante e um corte lateral da gaxeta onde a amostra fica localizada durante os experimentos. Sobre e sob a gaxeta encontram-se os diamantes e dentro do orifício são colocados a amostra (tipicamente com 80 μm de espessura), o rubi e o meio compressor [22].

No que diz respeito à calibração da pressão, a técnica comumente utilizada é a de luminescência do rubi, que foi usada em nossos experimentos. A técnica de luminescência do $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ (Rubi) foi originalmente introduzida por Forman [28], embora outros materiais também sejam utilizados como o MgO:Cr^{3+} . Descobriu-se que a luminescência dos íons se desloca linearmente com a pressão, permitindo-se uma calibração bastante precisa da pressão no interior das células.

Finalmente, o orifício da gaxeta é inundado com um fluido transmissor de pressão, que consiste de uma mistura de metanol-etanol na proporção de 4:1. Com essa mistura, é possível a geração de pressões de até 10 GPa a temperatura ambiente, mantendo a amostra sob condições hidrostáticas. As medidas de valores da pressão foram adquiridas utilizando o método de deslocamento das linhas de luminescência do rubi. As fendas do espectrômetro foram definidas para uma resolução de 2 cm^{-1} [26]. Ademais, mostrou-se que quando o ambiente não é perfeitamente hidrostático no interior da célula as linhas referente a energia do rubi sofrem um alargamento característico. Assim, além de ser uma sonda para se determinar o valor da pressão, também é uma sonda para se inferir a hidrostaticidade no interior do compartimento de pressão [29,30].

As medidas dos valores de pressão no decorrer do experimento foram realizadas utilizando o método de deslocamento das linhas de luminescência R_1 e R_2 do rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$). É conhecido em literatura que as energias das linhas R_1 e R_2 são funções lineares da

pressão até o limite de 10 GPa, por isso os valores das pressões durante o experimento, em unidades de GPa, pode ser calculado pela relação empírica (3.2)

$$P(GPa) = \frac{w_{R_i} - w_{R_i}^o}{7,535} \quad (3.2)$$

onde R_i pode ser tanto a energia da linha R_1 quanto a energia da linha R_2 (em unidades de cm^{-1}) à pressão P e $w_{R_i}^o$ é a energia da respectiva linha a pressão ambiente. Para a aquisição espectros, fizemos quatro acumulações, cada uma com o tempo de 3 minutos. E o intervalo de relaxamento de 20 minutos (tempo necessário para relaxar o parafuso da bigorna). Em nossos experimentos, os espectros foram divididos em duas regiões a primeira referente à frequência de 30 cm^{-1} e 600 cm^{-1} e a segunda à região de 650 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , com o tempo total de 44 minutos para cada ponto de pressão.

3.3 Experimento Raman a altas temperaturas

Para os experimentos de medidas térmicas a altas temperaturas além de todos os procedimentos descrito na seção 3.1, foi utilizado um forno resistivo, mostrado na Figura 10. A refrigeração do forno foi feita com água e o controle de temperatura foi realizado utilizando um termopar conectado a um controlador modelo HW4200 da Coel Controles Elétricos Ltda.

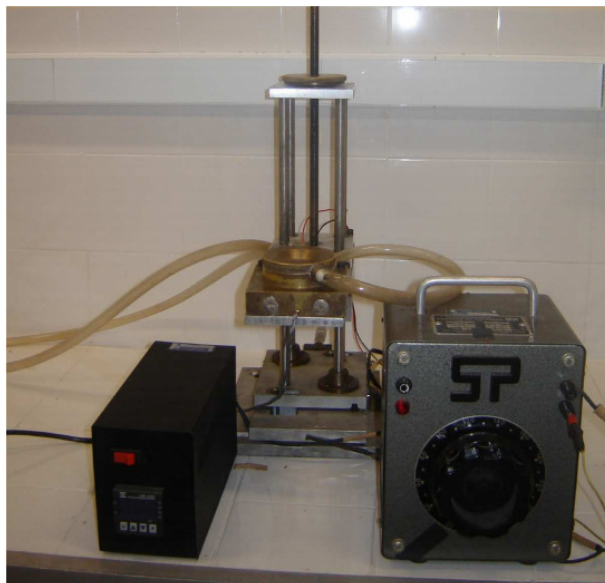


Figura 10 – Forno resistivo utilizado nos experimentos a altas temperaturas

Os experimentos no cristal de $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ foram realizados desde a temperatura ambiente (295 K) até a temperatura de 823 K.

3.4 Experimento Raman a baixas temperaturas

Para os experimentos a baixas temperaturas, além de todos os procedimentos descritos na seção 3.1, foi utilizado um criostato modelo DE202S da *Air Products and Chemicals Inc.*, no qual estava acoplado um sistema de alto vácuo modelo E2M8 da Edwards Vacuum Ltda. A refrigeração foi feita utilizando um sistema de ciclo fechado de hélio contínuo modelo 0-10000 HR, que bombeia o gás hélio até a extremidade do criostato, onde o cristal que está sendo analisado é colocado para a realização da experiência, a extremidade onde se localiza a amostra chamada de câmara de vácuo está conectada ao sistema de vácuo, que consiste em uma bomba mecânica ligada a uma bomba difusora que propicia a chegada de uma pressão de até 10^{-6} mbar.

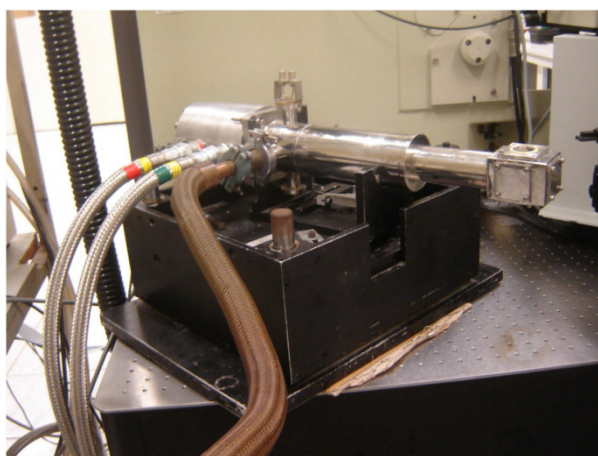


Figura 11 – Criostato utilizado nos experimentos a baixas temperaturas

Os experimentos no cristal de $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ foram realizados desde a temperatura de 30 K até 300 K na região espectral entre 60 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . Os espectros Raman foram adquiridos com duas aquisições de 40 segundos, em intervalos de tempo de 10 minutos; Este tempo é necessário para a estabilização da nova temperatura.

A temperatura foi medida utilizando um termopar do tipo T (Cobre/constantan) ligado a um controlador de temperatura Lakeshore modelo 330, com precisão da ordem de $\pm 0,1\text{ K}$.

3.5 Dinâmica de rede para o KNbW_2O_9

Simulação computacional em sólidos é uma ferramenta poderosa para a compreensão dos fenômenos físicos e químicos em matéria condensada. Tais cálculos podem ser realizados tanto utilizando tratamento clássico como quântico. Na abordagem clássica, os dados simulados carregam efeito de temperatura intrínseco nos potenciais de interação. Já no processo quântico, geralmente, realizam-se simulações apenas em torno da temperatura do zero absoluto. É essencial reconhecer que a simulação computacional não substitui a experiência, mas contribui sobre maneira para o avanço desta.

Atualmente, as propriedades de materiais têm sido investigadas usando métodos computacionais científicos como os métodos *ab initio* que se propõem a prever as propriedades de sistemas atômicos e moleculares com estruturas bastante complexas usando, para isso, somente as leis fundamentais da mecânica quântica e algumas constantes físicas universais, tais como a massa e a carga do elétron, dentre outras.

Para o composto de tungstato de cério estudado neste trabalho não foi possível determinar o grupo espacial (nas condições ambiente), devido à presença de domínios cristalinos que tornaram inviável a determinação da estrutura. Para contornar esse problema, fizemos cálculo clássico de dinâmica de rede e análise dos espectros Raman, baseados em estruturas cristalinas de materiais similares, pertencentes à classe dos cristais bronzes hexagonais de valência balanceada. Esses compostos são bem conhecidos na literatura, previamente descritos no capítulo 1.

Tais cálculos foram efetuados com o software de simulações clássicas GULP (do inglês *General Utility Lattice Program*), desenvolvido pelo Prof. Julian J. Gale [9,32]. Os parâmetros do conjunto de potenciais obtidos foram então usados para derivar as constantes de forças iniciais que foram refinadas usando o método de matrizes FG de Wilson e o pacote de software VIBRATZ[®] [33,34].

O modelo de casca iônica usada no código GULP trata o material como uma coleção de cargas pontuais (simbolizando núcleo e casca eletrônica) interagindo entre si eletrostaticamente. Tem-se tido grande êxito ao usar este modelo de casca iônica, proposto por Dick e Overhauser [35], onde o átomo é composto de um “núcleo” ou “caroço” de carga X, possuindo toda a massa do átomo, e de uma casca esférica de carga Y, conectados por uma força restauradora harmônica, ou seja, um potencial quadrático com constante de mola k.

Este modelo foi usado com sucesso para uma série de compostos $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, Bi_2WO_6 , $\text{K}_2\text{MgWO}_2(\text{PO}_4)$ e outros compostos do tipo molibdato e tungstato. [43,44,45].

O potencial interatômico é calculado através da seguinte expressão:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + b_{ij} \exp \left[\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}} \right] - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.3)$$

Na equação (4.1), o primeiro termo está relacionado às interações de Coulomb para modelagem das interações de longo alcance, o qual influi sobre praticamente toda a estrutura cristalina, sendo responsável pela maior contribuição para a energia interna da rede. O segundo termo está relacionado com interação repulsiva do tipo Born-Mayer para calcular as forças interativas de curto alcance. No terceiro termo é a interação atrativa de van der Waals (forças causadas por deformações mútuas de átomos e moléculas); apesar de ser a principal interação atrativa em cristais de gases inertes e de muitas moléculas orgânicas sua origem deve-se essencialmente a efeitos quânticos [36]. Estas interações são comumente descritos por termos de interação clássica dipolo-dipolo, induzida pelas polarizações produzidas pelos íons. Os termos z_i e z_j são as cargas efetivas dos íons i e j , respectivamente, separados pela distância r_{ij} . Os parâmetros ρ_{ij} e b_{ij} correspondem aos raios e a densidade iônica, respectivamente. A superposição dos potenciais de Born-Mayer e de van der Waals, é conhecida como potencial de Buckingham.

Capítulo 4

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão discutidos as propriedades vibracionais do KNbW_2O_9 com base nos resultados dos cálculos computacionais de dinâmica de rede, que foram realizados utilizando o código Gulp [9] e o software Vibratz[®] [34].

4.1 Teoria de Grupos e Dinâmica de rede para o KNbW_2O_9

Para obter informações mais detalhadas das propriedades vibracionais dos compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, executamos os cálculos de fônons para a estrutura ortorrômbica do sistema KNbW_2O_9 (KNW). Uma vez que o $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e KNbW_2O_9 possuem *motif* estrutural similar, é de se esperar que as propriedades vibracionais destes sistemas estão relacionadas [31].

O KNbW_2O_9 pertence ao grupo espacial $C_{mm}2$, contendo 39 átomos na célula unitária. Pela Teoria de Grupos aplicada a esta estrutura, são esperados 117 modos normais de vibração, sendo 114 óticos e 3 acústicos. Utilizando a Tabela 7A e 7B de Porto e colaboradores [37-38], obtemos a distribuição dos átomos em cada sítio, bem como a distribuição de modos, que é dada na Tabela I.

Tabela I - Análise de grupo fator para o KNbW_2O_9

Íons	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representações irreduzíveis
K_1	4d	C_s^{xz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus B_2$
K_2	2b	C_{2v}	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
W_1	4d	C_s^{xz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus B_2$
W_2	2a	C_{2v}	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
W_3	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
W_4	4c	C_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$
O_1	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O_2	4d	C_s^{xz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus B_2$
O_3	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O_4	2a	C_{2v}	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
O_5	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O_6	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O_7	4e	C_s^{yz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 2B_2$
O_8	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O_9	4c	C_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$

Assim, os modos normais do KNbW_2O_9 estão distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo fator $mm2$ (C_{2v}), (observe a Tabela I), da seguinte maneira:

$$\Gamma_{total} = 31A_1 + 24A_2 + 32B_1 + 30B_2 \quad (4.1)$$

Na equação (4.1) estamos considerando tanto os modos óticos ativos no Raman e no infravermelho, como os modos acústicos. De acordo com a tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} , dada na Tabela II, temos que o total de modos acústicos é dado por:

$$\Gamma_{acústicos} = A_1 + B_1 + B_2 \quad (4.2)$$

Subtraindo estes modos da distribuição total da equação (4.2) então que a distribuição dos modos óticos é a seguinte:

$$\begin{aligned} \Gamma_{óptico} &= \Gamma - \Gamma_{acústicos} \\ \Gamma_{óptico} &= 30A_1 + 24A_2 + 31B_1 + 29B_2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Assim, podemos afirmar que são previstos 114 modos óticos para o KNbW_2O_9 onde todos eles são Raman ativo.

Abaixo, temos a tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} . Dela, observam-se as regras de seleção dos modos normais que são ativos em Raman e Infravermelho.

Tabela II –Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} [11].

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

Para os cálculos de fônons, os parâmetros iniciais da rede cristalina e das posições atômicas da estrutura hexagonal KNbW_2O_9 foram tomados a partir de dados experimentais [10]. As posições atômicas, potenciais e cargas iônicas foram otimizadas em relação à energia livre. Para este modelo é usual que somente as interações cátions oxigênios contribuam significativamente para a entalpia. Os coeficientes do potencial final e as cargas iônicas obtidas durante esse processo estão listados na Tabela III.

Tabela III - Parâmetros do potencial e as cargas iônicas usadas nos cálculos de dinâmica de rede.

	b (eV)	ρ (Å)	c (eVÅ ⁶)
K-O	905,507	0,326	0
O1-W (O1-Nb)	760,4	0,4386	0
O2-W (O1-Nb)	690,4	0,4386	0
O-O	9.547,96	0,2192	32
Cargas Y			
$Z_K = 0,26$; $Z_{W,Nb} = 5,9$; $Z_O = -2,01$			

Tabela III, obtivemos uma concordância satisfatória entre os resultados dos parâmetros da rede cristalina calculados e os experimentais, os mesmos estão listados na Tabela IV; observamos que a diferença de divergência entre os cálculos foram menores que 1,5%.

Tabela IV – parâmetros da rede cristalina calculados e experimentais.

Parâmetros da rede	Eixo a (Å)	Eixo b (Å)	Eixo c (Å)
Calculado	21.7358	12.5492	3.8619
Experimental	21.9554	12.6072	3.8774

4.2 Estudo das propriedades vibracionais do KNbW_2O_9

Como dito no capítulo referente à metodologia, as constantes de forças iniciais para o cálculo de fônons foram derivadas do conjunto de potenciais clássicos para o sistema KNbW_2O_9 , que foram refinadas usando o método de matrizes FG de Wilson e o software VIBRATZ[®] [33,34].

As constantes e força iniciais foram obtidas usando a seguinte relação:

$$f_{ij} = -\frac{1}{r} \frac{\partial U_{ij}(r)}{\partial r} \quad (4.4)$$

onde $U_{ij}(r)$ representa os pares de potenciais clássicos para o KNbW_2O_9 , os índices i e j referem-se aos íons interagentes e r é a distância entre eles.

Na Tabela V nós listamos os modos Raman observados para o tungstato de cério e os modos vibracionais calculados para o KNbW_2O_9 , assim como a identificação destes últimos.

De acordo com os íons envolvidos, os modos observados para o $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ são listados a partir dos experimentos polarizados. Os modos calculados estão divididos entre as representações irredutíveis A_1 , A_2 , B_1 e B_2 , do grupo pontual C_{2v} [39].

Tabela V - Números de onda experimentais e calculados, juntamente com a proposta das atribuições. Os dados experimentais foram tomados a partir de espectros polarizados do sistema de $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ apenas para efeitos de comparação.

Modos calculados do KNbW_2O_9				Bandas observadas para o $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}/\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$			Identificação dos modos normais
A1	A2	B1	B2	z(xx)z	z(xy)z	z(yy)z	
				970	970	968	900-1000 / bandas de vacância relacionadas às vibrações do oxigênio equatorial
				967	901	900	
				901			
796	790				787	787	700-800 / modo do tipo estiramento do oxigênio apical
792							
751		753	692	799	718	718	
692	686	696		785			
				719			
672		670					550-700 / modo tipo estiramento do oxigênio equatorial
643	656	653	659			644	
615	625	642	614				
575	571	606	572			584	
	542	548	543				
482	467	426	453			474	470-200 / modo de vibração do tipo dobramento
417	401	410	437				
402	381	399	410			414	
373	368	369	384			385	
349	338	356	366			348	
337	320	350	356				
326	309	334	348	360	360		
315	278	324	319	343	326	306	
287	269	310	316	316			
271	262	289	289	297	297	282	
244	223	266	271	263	261		110-350 / librações das unidades octaédrica
238		261	252			253	
		222	240			218	
			228	220	221	183	
			221		188	162	
169	168	161	167		143	146	140-60 / translações radiais do W em volta da cavidade hexagonal
104	91	110	107	111	106	119	
97	88	100	102				
95	83	95	97	97	95		
89	76	88	81	87	86	87	
81	66	81	74				85-30 / translações dos íons de K^+
75	63	79	64	63	62	62	
69		71	60				
59		67	49	40	40	47	
30		64					
		31					

De acordo com os nossos cálculos os modos de mais altos números de onda, em torno de 800 cm^{-1} , são referentes às vibrações dos oxigênios apiciais ao longo do eixo $Z_{\text{ortorrômbico}}$ conforme apresentado na Figura 12 (a).

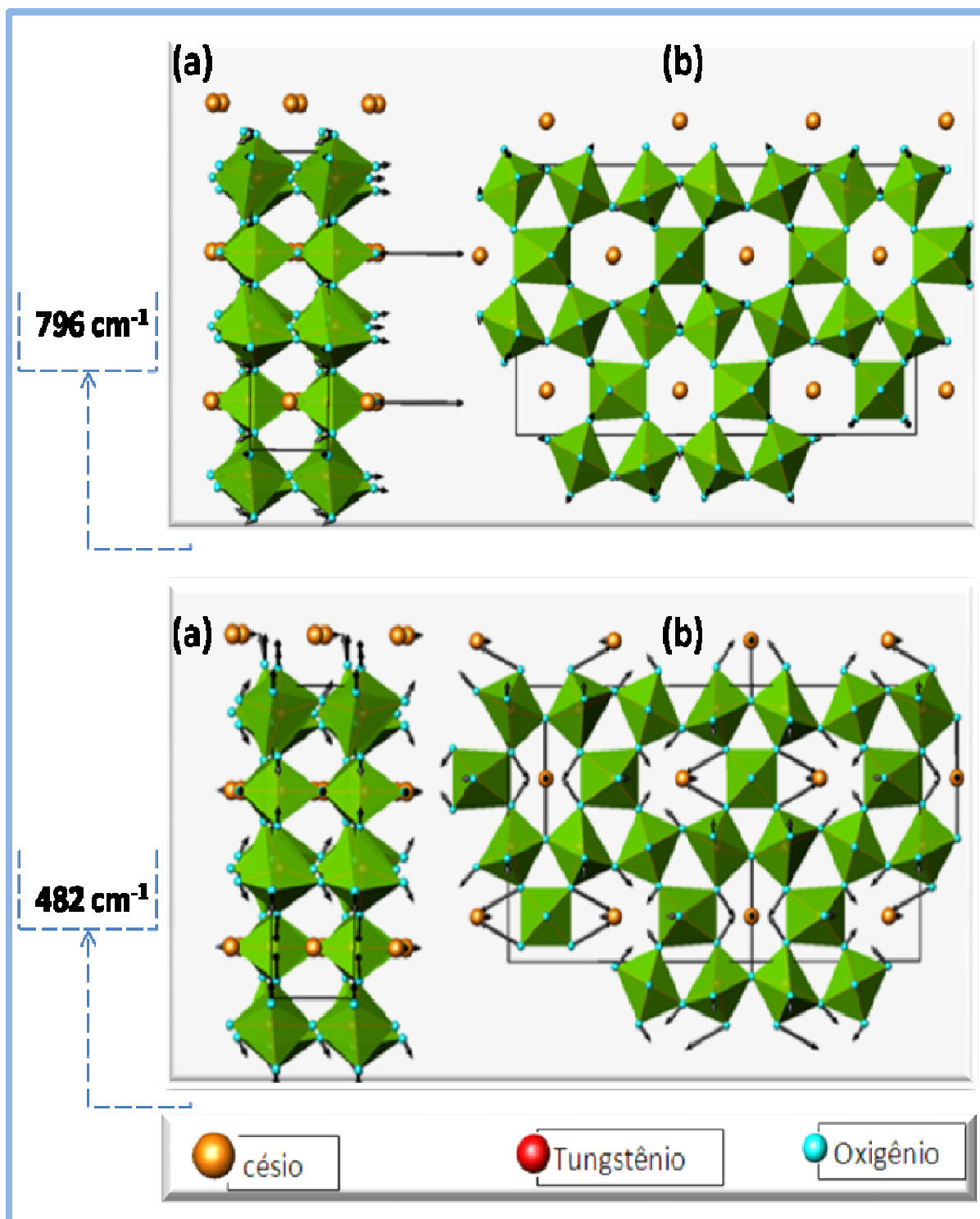


Figura 12 – (a) modo de vibração referente ao número de onda 796 cm^{-1} , (b) modo de vibração tubular referente ao modo 482 cm^{-1} .

Já os modos calculados em torno de 700 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento dos oxigênios equatoriais, ao longo do plano ab . Já os modos em torno de 500 e 400 cm^{-1} são associadas a vibrações com padrão tubular semelhantes aos observados com

simetria hexagonal. Um exemplo de modos com este padrão é o modo mostrado na Figura 12 (b), que é um modo vibracional pertencente à representação irreduzível A_1 que possui número de onda em torno de 482 cm^{-1} .

Os modos tubulares também podem ser vistos como modos de dobramento dos oxigênios pertencentes aos octaedros. Existem várias maneiras de se descrever a mesma vibração; se olharmos do ponto de vista hexagonal pode-se entender que os modos entre 350 e 600 cm^{-1} são modos tubulares, mas do ponto de vista da unidade octaédrica podemos dizer que são *bendings*, ou seja, dobramentos dos ângulos O-W-O (oxigênios equatoriais) pertencentes aos octaedros conforme observado. Devido à baixa simetria do sistema, as librações são fortemente acopladas com os dobramentos. No entanto, podemos dizer de modo geral que as librações das unidades octaédricas encontram-se entre 350 cm^{-1} e 250 cm^{-1} .

Vale lembrar que é uma libração como uma rotação incompleta, uma rotação impedida devido aos vínculos entre os octaedros. Para exemplificar mostramos na Figura 13 (a) um padrão de vibração do tipo libração na célula unitária; circulamos alguns octaedros que mostram claramente um padrão libracional em torno do eixo z ortorrômico.

Sabe-se, que as transições de fase nos bronzes e nos óxidos de tungstênio estão normalmente relacionadas com os deslocamentos dos átomos de tungstênio do centro do octaedro WO_6 . Portanto, os modos vibracionais referentes aos modos da rede estão associados com os movimentos translacionais radiais dos átomos de W em volta da cavidade hexagonal, e são localizados entre 60 a 140 cm^{-1} , e as vibrações externas do octaedro WO_6 , em torno de 98 cm^{-1} . Esses modos devem ser os mais sensíveis às transições de fase, como mostramos na Figura 13 (a), que são modos vibracionais pertencente à representação irreduzível A_1 e A_2

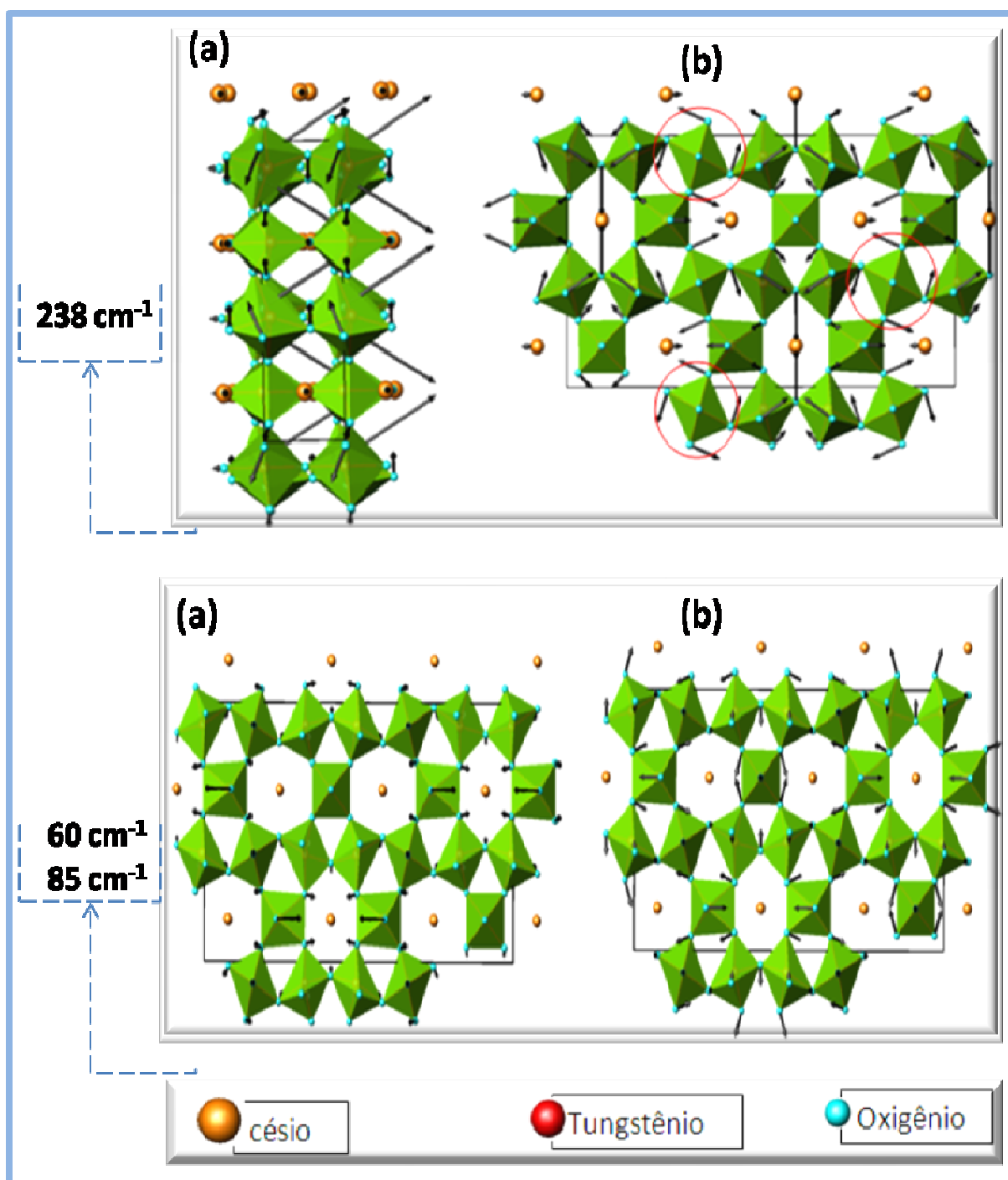


Figura 13 – (a) Modos de vibração referente ao modo 238 cm^{-1} , observamos alguns modos de librações (destacados com um círculo), (b) modos de vibração em torno de 60 cm^{-1} e 85 cm^{-1} .

Os modos com número de ondas dentre 30 a 110 cm^{-1} são, principalmente, devido à vibrações do tungstênio (W) ao longo do eixo c e do plano ab acoplados com uma respiração assimétrica do octaedro. Estes modos, também são devido à translação radial do tungstênio em volta da cavidade hexagonal, enquanto o modo com número de onda de 85 cm^{-1} da Figura 13 (b), é uma translação do césio ao longo dos eixos c e $a+b$, conforme previsto pela teoria de

grupo. Finalmente, o modo com número de onda de 94 cm^{-1} , é uma rotação do octaedro com fortes librações do octaedro ao longo do eixo $a+b$ acopladas a translações do tungstênio e do césio. Todos os modos que aparecem nas figuras mostradas como exemplos, são os modos vibracionais do tungstato de césio com simetria compatível com a representação irredutível A_1 .

Como dito anteriormente, o desbalanceamento de carga do tungstênio induz formações de vacâncias na estrutura. No entanto, essas vacâncias se formam de maneira ordenada, elas se formam em camadas no plano $[xy]_{ort}$. Na Figura 14 é apresentada a célula unitária do material KNbW_2O_9 no plano zx , (duas camadas adjacentes separadas por um espaço criado pelas vacâncias ordenadas de tungstênio). Essa figura ilustra o fato de que com o surgimento dessas camadas algumas ligações dos oxigênios equatoriais nomeadas com a letra **r** (como podemos ver na Figura 14), diminuem devido à ausência dos átomos de tungstênios vacantes. A diminuição das ligações W-O resultante no surgimento de vacâncias não aleatórias nos sítios do tungstênio, dão origem a modos de alto número de onda em torno de 900 cm^{-1} e 970 cm^{-1} relacionados ao movimento dos oxigênios equatoriais. Esses modos não são previstos em nossos cálculos por se tratarem de defeitos.

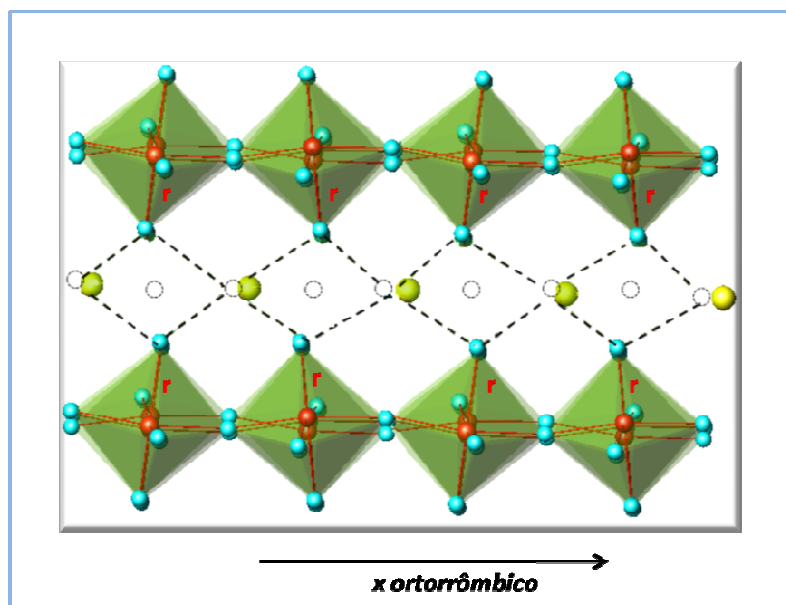


Figura 14 – Representação dos modos vibracionais devido à vacância do tungstênio, com número de onda acima de 900 cm^{-1} .

A Figura 15 mostra o espectro Raman do tungstato de rubídio obtido na geometria de retroespalhamento $\chi(yy)\bar{\chi}$. Também observamos na presente figura os modos de vibração

em torno de 700 e 800 cm^{-1} , que são devido ao estiramento dos oxigênios apicais; mais adiante estaremos discutindo esses modos vibracionais.

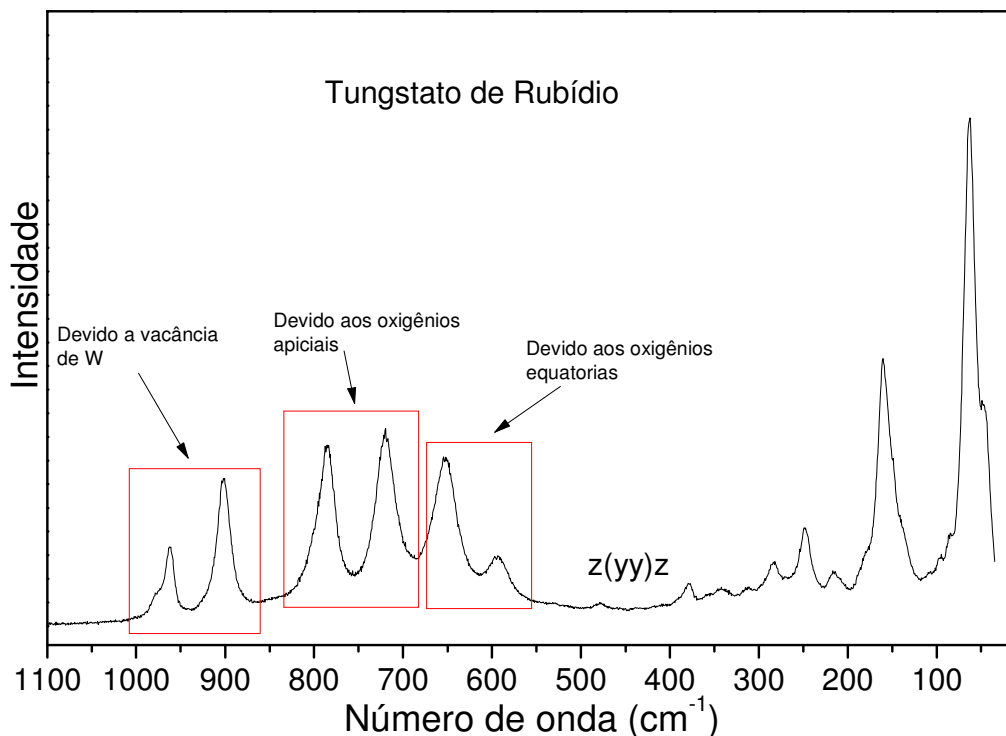


Figura 15 - Espectro Raman polarizado do tungstato de Rb.

Na Figura 15 mostramos o espectro Raman polarizado na geometria de espalhamento $z(yy)\bar{z}$ do tungstato de rubídio. Observamos a região com número de onda de até 600 cm^{-1} , que correspondem aos modos de vibração são devidos aos oxigênios apicais. É interessante notar que, tanto esses modos em torno de 600 cm^{-1} quanto os modos acima de 900 cm^{-1} são movimentos relacionados às ligações W=O dos oxigênios equatoriais. A presença de vacâncias do átomo de W leva a formação dos terminais de ligação W=O, que são orientados perpendicularmente aos planos de clivagem, isto é, ao longo do eixo z ortorrômbico. Estas ligações dão origem às bandas observadas acima de 900 cm^{-1} . No tungstato de potássio nióbio estas bandas são fracas devido à baixa concentração de vacâncias [33].

Maczka e seus colaboradores [7] utilizaram o fato de que a substituição de átomos de tungstênio por átomos de gálio no tungstato de rubídio formam ligações que podem ser tratadas como osciladores independentes. A partir desta abordagem Maczka e seus

colaboradores analisaram as bandas em torno de 950 cm^{-1} , referentes a estiramentos W=O. Segundo Coelho e seus colaboradores [33] no tungstato de rubídio essa banda também está presente observou-se também que sob efeito de pressão hidrostática, mais especificamente na transição de fase em 4 GPa, aparece um outro modo em torno de 950 cm^{-1} como pode ser observado na Figura 15. Maczka e seus colaboradores, sugerem que as vacâncias dos átomos de tungstênio são vacâncias não aleatórias [7], isto porque as vacâncias aleatórias estariam associadas à maior desordem do sistema e, conseqüentemente, ao alargamento das bandas Raman.

A diferença entre os modos em torno de 600 cm^{-1} e os modos acima de 900 cm^{-1} é que os modos de mais alto número de onda, entre 900 e 1000 cm^{-1} , são modos de ligações W=O próximo das vacâncias, enquanto que os modos em torno de 600 cm^{-1} estão relacionados a ligações W-O distante das vacâncias. Essas ligações W-O próximas das vacâncias, são reduzidas quando comparada às outras ligações.

4.3 Espectros Raman polarizados dos tungstatos de cério e de rubídio

Antes de discutirmos os resultados dos espectros Raman do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ a altas pressões discutiremos primeiro os espectros Raman polarizados a temperatura e pressão ambiente.

A espectroscopia Raman polarizada é permitido somente quando se conhece as orientações dos eixos cristalográficos de um monocristais, onde se leva em conta o aspecto da orientação dos cristais com relação às radiações incidente e espalhada, de acordo com a nomenclatura proposta por Porto, *et al.*[39]. Nesta notação a geometria de espalhamento é escrita na forma $a(bc)d$, onde os termos a e d indicam a direção de propagação da luz incidente e espalhada, respectivamente e os termos b e c indicam a polarizações de entrada e de saída da luz.

Na Figura 16 relacionamos os eixos nas estruturas hexagonais e ortorrômbicas. Os eixos utilizados nas discussões experimentais são referentes aos eixos da estrutura ortorrômbica.

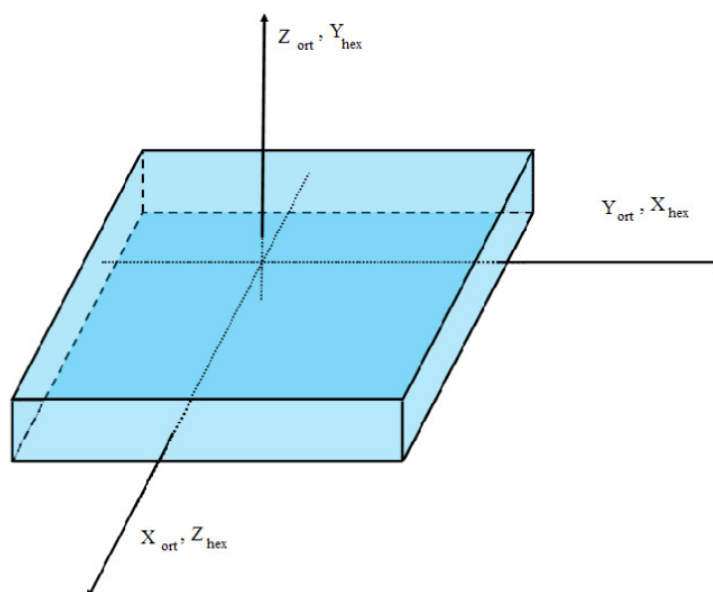


Figura 16- Representação dos eixos dos sistemas ortorrômbico e hexagonal.

Na Figura 17, Figura 18 e Figura 19 podemos comparar os resultados dos espectros Raman polarizados dos tungstato de Cs e Rb. Mostramos os espectros polarizados de ambos os materiais, nas polarizações $z(xx)\bar{z}$, $z(yy)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$, $y(xx)\bar{y}$, $x(zz)\bar{x}$ e $x(yy)\bar{x}$. Quando comparamos os espectros polarizados na geometria $x(zz)\bar{x}$ de ambos os materiais observamos que os modos de vibração de baixo número de onda em torno de 40 cm^{-1} estão em posições diferentes (esses modos de vibração são referentes a translações dos metais alcalinos cério ou rubídio). Observamos que o modo referente ao cério possui menor número de onda aproximadamente 6 cm^{-1} menor do que o modo referente ao rubídio. O mesmo comportamento descrito acima é observado para os modos em torno de 60 cm^{-1} .

Isso acontece porque o cério possui maior massa que o rubídio, logo as frequências de vibração relacionadas devem ser menos energéticas. Considerando um modelo harmônico simples.

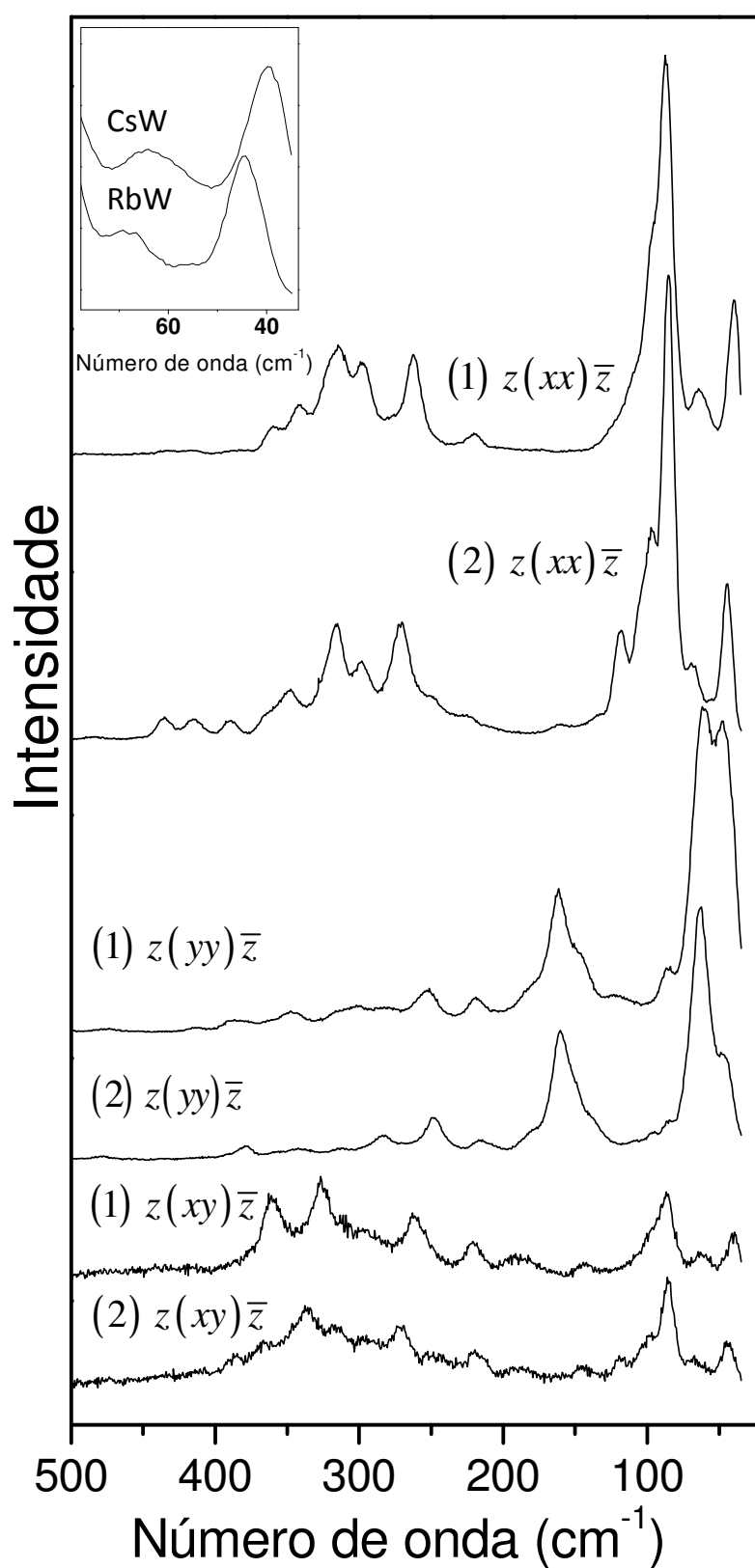


Figura 17 - Comparação dos espectros Raman polarizadas para baixos números de onda do 1) tungstato de cério e 2) tungstato de rubídio em diferentes geometrias.

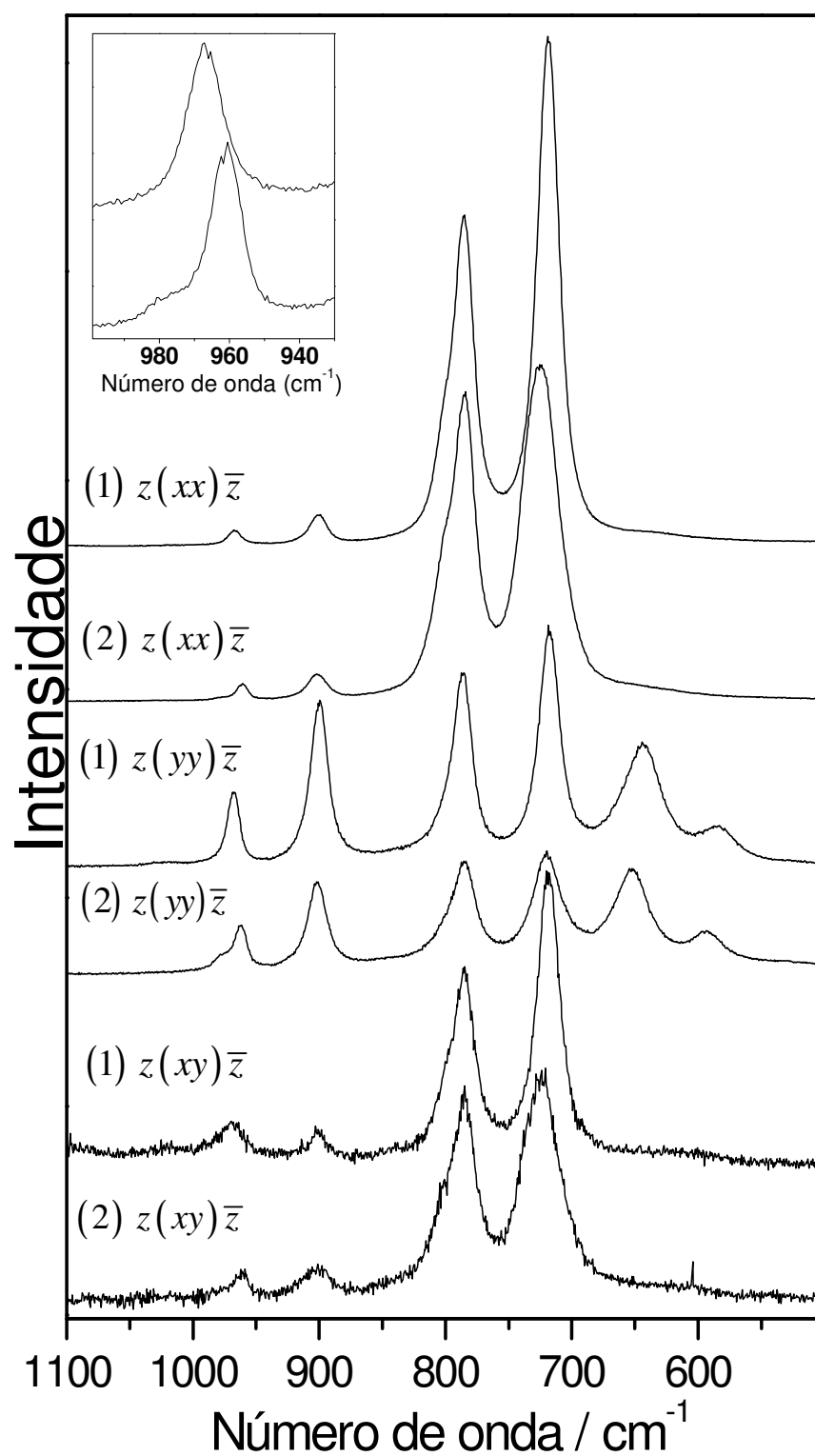


Figura 18 - Comparação dos espectros Raman polarizadas para altos números de onda do 1) tungstato de cézio e 2) tungstato de rubídio em diferentes geometrias.

Outra observação importante é que os modos de vibração em torno de 600 cm^{-1} estão presentes nos espectros polarizados com geometria $x(yy)\bar{x}$, mas não são observados nos espectros polarizados com geometria $x(zz)\bar{x}$, para ambos os materiais. Isso pode ser explicado de duas maneiras ou por proibição devido às regras de seleção do grupo espacial ou devido à orientação da vibração dos modos referentes a essas bandas.

Outra observação que podemos fazer, é que os modos de vibração em torno de 700 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , que são referentes aos movimentos dos oxigênios apicais, são mais intensos na polarização $z(xx)\bar{z}$, isto acontece porque os vetores deslocamento dessas vibrações dão maior contribuição nas oscilações das polarizações ao longo do eixo x .

Para a região de alto número de onda, notamos que os modos de vibração referentes às vacâncias possuem um comportamento diferente dos modos de baixo número de onda, ou seja, os modos de vacância no material contendo césio possuem maior número de onda do que os modos de vacância no material contendo rubídio (veja a Figura 18). Uma possível explicação para isso é o fato de que a substituição de um material com maior raio iônico na estrutura cristalina tem um efeito similar ao aumento da pressão. Nesse caso, o efeito do Cs que tem maior raio iônico é aproximar, ou seja, diminuir a distância das ligações W–O, próximas das vacâncias (observe as ligações marcadas com r na Figura 14), com a diminuição dessas distâncias dos oxigênios equatoriais que estão entre estas camadas, à tendência desses modos de vacância é aumentar o número de onda dos modos em torno de 900 cm^{-1} .

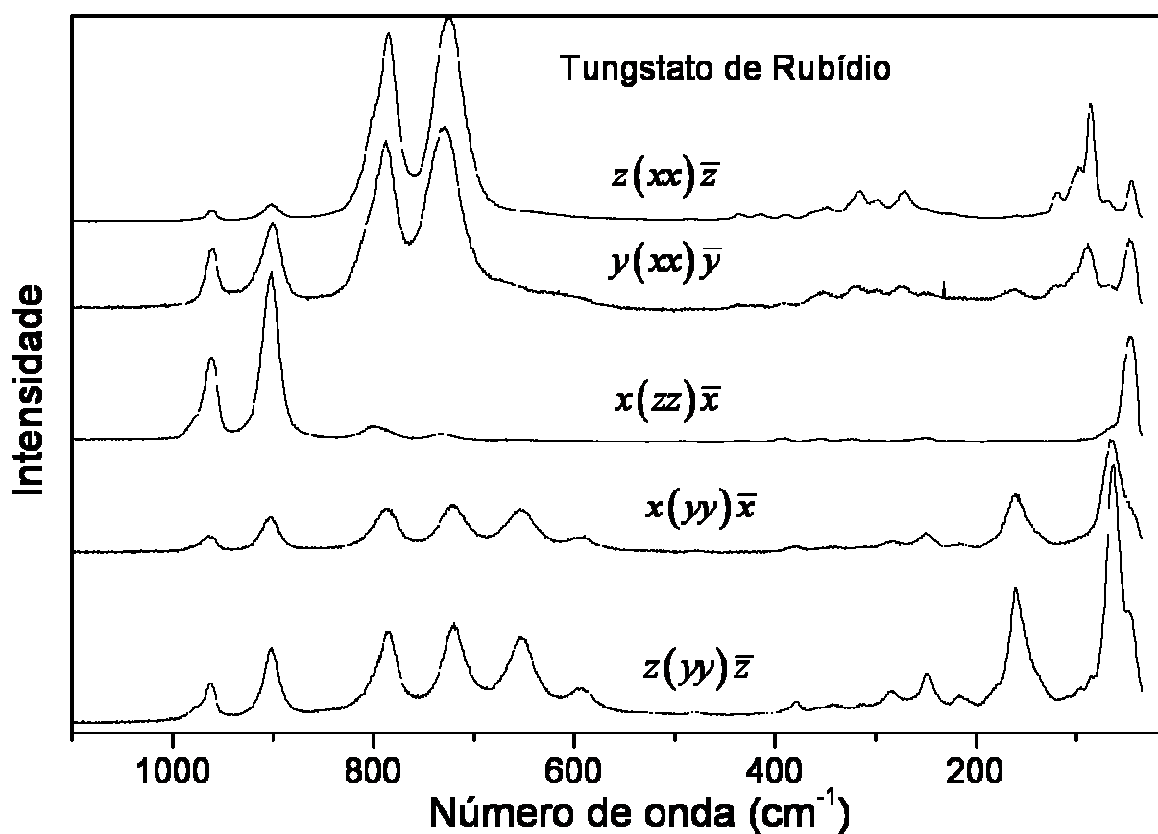


Figura 19 - Espectros Raman polarizado do tungstato de rubídio obtido na geometria de espalhamento $z(xx)\bar{z}$, $z(yy)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$, $y(xx)\bar{y}$, $x(zz)\bar{x}$ e $x(yy)\bar{x}$.

A similaridade entre espectros para os materiais estudados mostra que os materiais $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ são compostos isoestruturais. Há uma indecisão a respeito do grupo espacial destes materiais. De acordo com a literatura as simetrias mais prováveis dos hexatungstos pertencentes ao sistema ortorrômbico, com um dos grupos espaciais *Pcca*, *Pcna* ou *Pcma*, *Cmm2*, *Pbn2₁* ou *Pbc2₁*, e com todos os íons ocupando o sítio de simetria local C_1 [3,10,40].

Além dos possíveis grupos espaciais descritos anteriormente por Maczka e seus colaboradores [41], mostramos na Tabela VI outras possíveis simetria para materiais com *motif* similar aos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ material em estudo [42].

Tabela VI - possíveis simetria para o cristal $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$.

Estequiometria	Grupo Espacial	Grupo Pontual	Número	Sistema
$\text{Cs}_{0.07}\text{O}_3\text{W}_1$	P2221	222	17	Ort
$\text{Cs}_{0.069}\text{WO}_3$	P2221	222	17	Ort
$\text{Cs}_2(\text{WO}_4)$	Pmcn	Mmm	62	Ort

Na Tabela VI, mostramos outros grupos espaciais referentes a materiais com estrutura do tipo tungstênio bronze. Todas estas simetrias são similares às dos materiais estudados neste trabalho.

Tabela VII - Grupos espaciais referentes a materiais com estrutura do tipo tungstênio bronze.

Estequiometria	Grupo Espacial	Grupo Pontual	Número	Sistema
$\text{Rb}_{0.333}\text{WO}_3$	P63	6	173	Hex
$\text{Cs}_{0.29}(\text{WO}_3)$	P6322	622	182	Hex
$\text{Cs}_{0.3}(\text{WO}_3)$	P63/mcm	6/mmm	193	Hex
$\text{Cs}_{0.287}\text{W}_{0.95}\text{O}_3$	P63/mcm	6/mmm	193	Hex
$\text{Cs}_{0.20}\text{WO}_3$	P63/mcm	6/mmm	193	Hex
$\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$	P63/mcm	6/mmm	193	Hex
$\text{Rb}_{0.2}(\text{WO}_3)$	P63/mcm	6/mmm	193	Hex
$\text{Rb}_{0.21}(\text{WO}_3)$	P63/mcm	6/mmm	193	Hex
$\text{Rb}_{0.333}\text{WO}_3$	P63/mcm	6/mmm	193	Hex
$\text{Rb}_{0.27}(\text{WO}_3)$	P63/mcm	6/mmm	193	Hex
$\text{Rb}_{0.283}(\text{WO}_3)$	P63/mcm	6/mmm	193	Hex
$\text{CsW}_{1.6}\text{O}_6$	$\text{Fd } \bar{3}\text{mZ}$	$\text{m } \bar{3}\text{m}$	227	Cub
CsW_2O_6	$\text{Fd } \bar{3}\text{mZ}$	$\text{m } \bar{3}\text{m}$	227	Cub
$\text{Rb}_{1.105}\text{W}_{1.66}\text{O}_{5.52}$	$\text{Fd } \bar{3}\text{mZ}$	$\text{m } \bar{3}\text{m}$	227	Cub
$\text{RbW}_{1.6}\text{O}_6$	$\text{Fd } \bar{3}\text{mZ}$	$\text{m } \bar{3}\text{m}$	227	Cub
$\text{Rb}_{0.333}\text{WO}_3$	P3	3	143	Trig
$\text{Cs}_6(\text{W}_{11}\text{O}_{36})$	$\text{R } \bar{3}\text{cH}$	$\bar{3}\text{m1}$	167	Trig
$\text{Cs}_{6.31}(\text{W}_{11}\text{O}_{36})$	$\text{R } \bar{3}\text{Ch}$	$\bar{3}\text{m1}$	167	Trig
$\text{Cs}_2(\text{W}_3\text{O}_{10})$	$\text{I } \bar{4}$	$\bar{4}$	82	Tetr
$\text{Rb}_{21.79}\text{W}_{32.74}\text{O}_{108}$	$\text{I } \bar{4}$	$\bar{4}$	82	Tetr
$\text{Rb}_{22}\text{W}_{32}\text{O}_{107}$	$\text{I } \bar{4}$	$\bar{4}$	82	Tetr
$\text{Cs}_6(\text{W}_{11}\text{O}_{36})$	A1a1	m	9	Mon
$\text{Rb}_2(\text{W}_2\text{O}_7)$	P121/c1	2/m	14	Mon
$\text{Rb}_2(\text{WO}_4)$	C12/m1	2/m	12	Mon

4.4 Efeito da aplicação de altas pressões hidrostáticas no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ durante a compressão

Nesta seção serão apresentados os resultados de experimentos de espalhamento Raman do monocristal $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, quando submetido a altas pressões hidrostáticas no intervalo de pressão entre 0,0 e 11 GPa.

Agora que nós temos uma descrição clara dos modos do sistema estudado para condições ambientes, (previamente descrito no capítulo onde discutimos as propriedades vibracionais dos sistemas estudados), discutiremos os efeitos da aplicação de altas pressões hidrostáticas no tungstato de cério até valores em torno de 11 GPa.

4.4.1 Comportamento dos espectros Raman para altas pressões hidrostáticas

Na Figura 20 apresentamos a evolução dos espectros Raman não polarizados, do tungstato de cério, (estes mostram a região de baixos número de onda), com a aplicação de pressão hidrostática no intervalo de pressão de 0,0 a 11 GPa. O espectro obtido à pressão ambiente, para a amostra dentro da célula de pressão, é o espectro referente à pressão de 0,0 GPa.

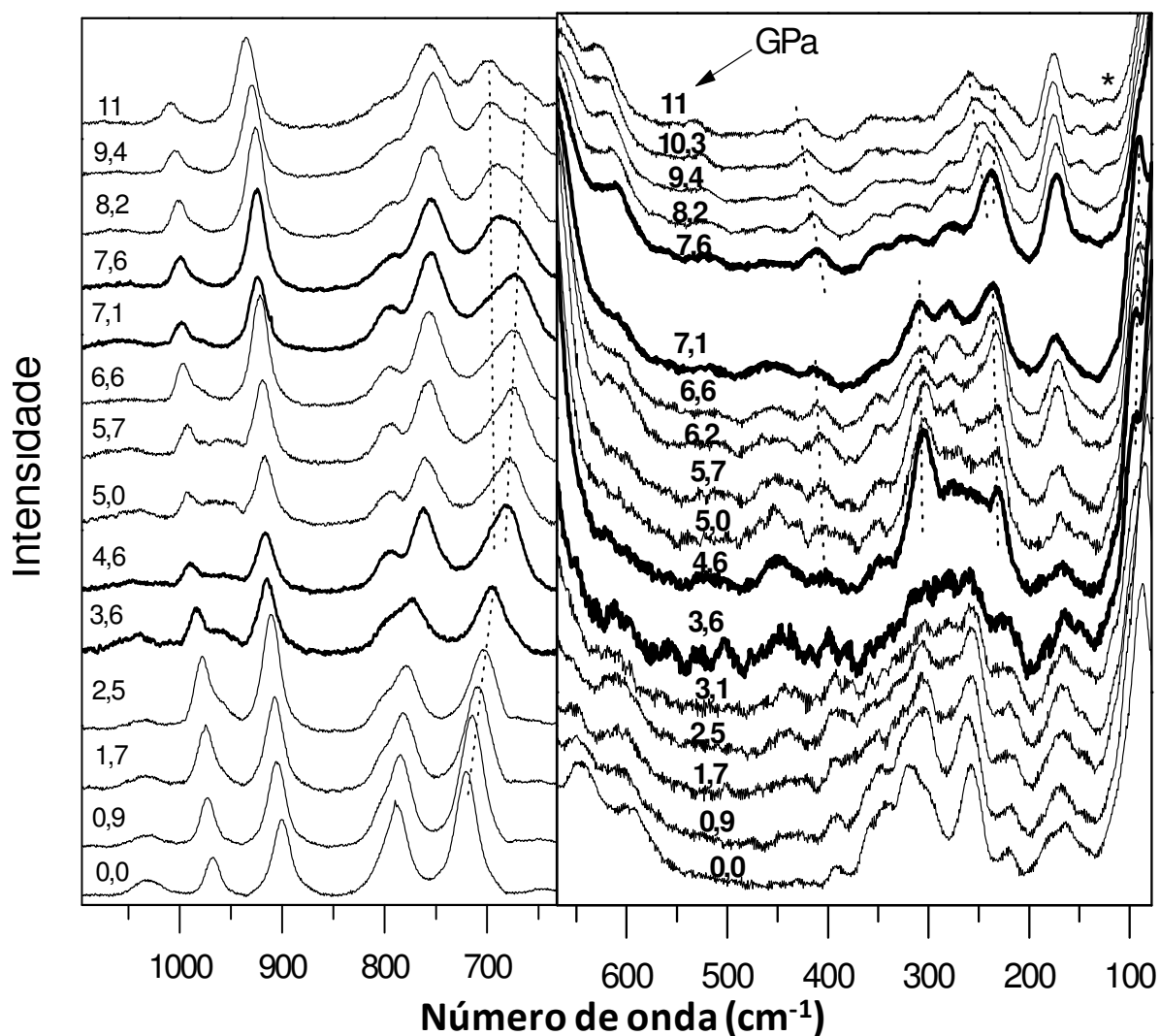


Figura 20 -Espectros Raman não polarizados do tungstato de cério tomados a diferentes valores de pressões durante o experimento de compressão da amostra. Os números sobre os espectros são os respectivos valores de pressão na unidade de GPa.

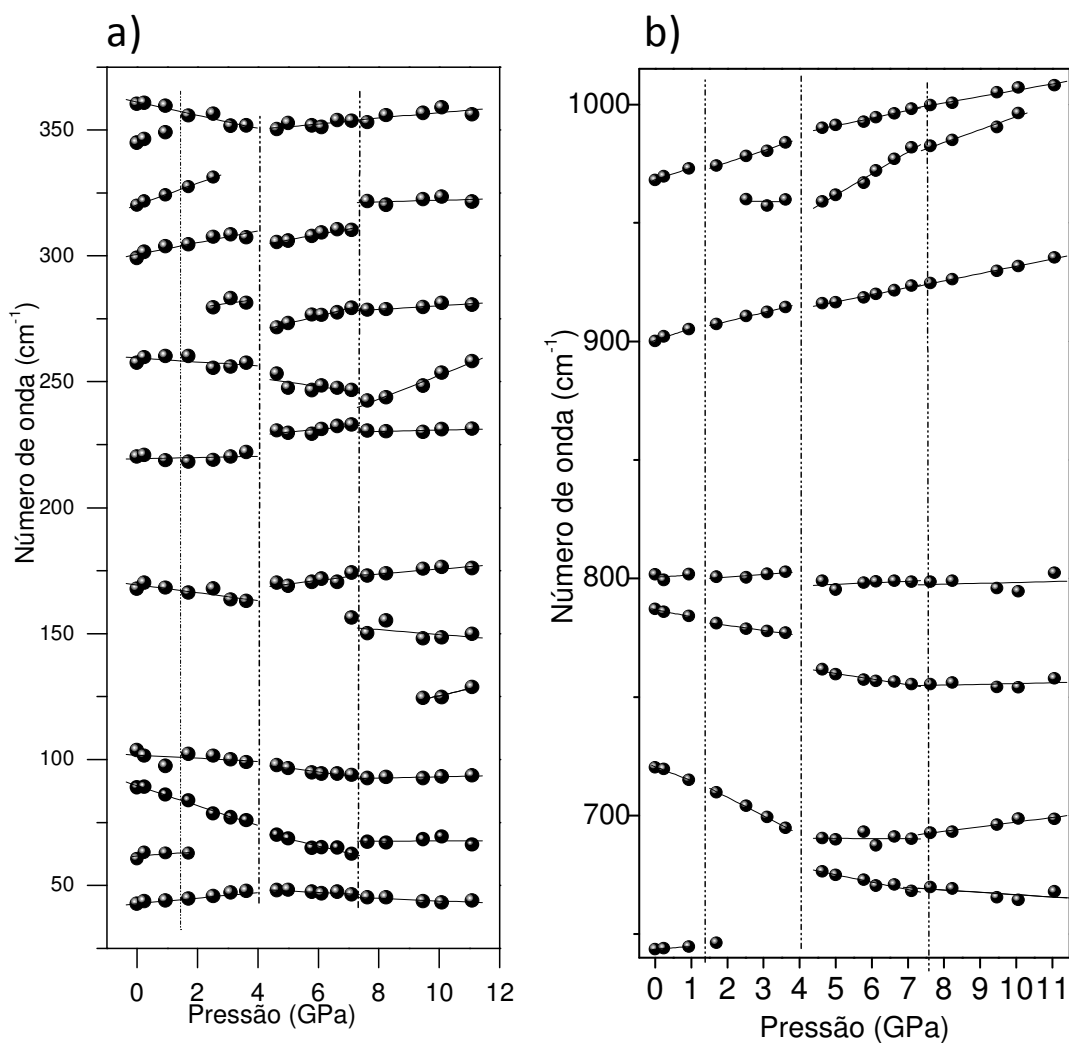


Figura 21 – Gráficos da dependência dos números de onda dos modos Raman de baixo (a) e alto (b) número de onda, no intervalo entre 30 e 1100 cm^{-1} , observados no tungstato de cério com o aumento da pressão no experimento de compressão. As linhas verticais tracejada indicam as pressões nas quais as transições de fase ocorrem. As linhas sólidas são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega = \omega_0 + \alpha P$.

Os valores de número de onda foram obtidos através da deconvolução de lorentzianas dos espectros Raman no intervalo completo de pressão e número de onda. Os valores da derivada de ω contra P , foram obtidos através de um ajuste linear usando a equação $\omega = \omega_0 + \alpha P$.

Para o intervalo de pressão entre 0,0 a 4,0 GPa, observamos que bandas com altos valores de número de onda, acima de 900 cm^{-1} , deslocam-se linearmente para maiores valores de frequência com o aumento da pressão, como mostrado na Figura 21.

Este tipo de comportamento é esperado, uma vez que o aumento da pressão diminui o parâmetro de rede $c_{\text{ortorrômico}}$ e estes modos de alto número de onda citados estão relacionados com as ligações W-O, perpendiculares às camadas presentes no material, ou seja, estão contidos no eixo $z_{\text{ortorrômico}}$.

Por outro lado, os modos localizados entre 700 e 800 cm^{-1} apresentam derivada negativa com relação à pressão. Ou seja, ao invés destes modos aumentarem o valor do número de onda, eles diminuem a pressão.

Esses modos correspondem a vibrações dos oxigênios apicais e esse comportamento de derivada negativa para a dependência do número de onda provavelmente, está associado, a diminuição das constantes de força entre as ligações W-O_{apicais}. Isso ocorre devido o aumento da interação entre os octaedros adjacentes como resultado da diminuição da razão $z_{\text{ort}}/x_{\text{ort}}$.

À primeira vista, não ocorre qualquer mudança abrupta dos espectros Raman para valores de pressão de até 4 GPa. No entanto, um olhar mais cuidadoso revela que o número de onda de alguns modos mudam sensivelmente de comportamento com a variação da pressão em torno de 2 GPa. Mudanças mais sutis são visualizadas para baixos números de onda nestes valores de pressão. Observamos o desaparecimento de modos em torno de 62, 323, 361 e 643 cm^{-1} . Algumas outras pequenas modificações podem ser observadas para outros modos. No entanto, esses modos vibracionais citados são os que mais apresentam mudanças abruptas em torno 2 GPa. É possível que neste valor de pressão possa estar ocorrendo alguma transição de fase, mas estudos adicionais serão necessários para se fazer uma afirmação mais contundente.

4.4.2 Transição de fase em 4 GPa

Ao contrário do que acontece em torno de 2 GPa, modificações mais claras nos espectros Raman são observadas quando aumentamos a pressão acima de 4 GPa. Primeiramente observamos o deslocamento abrupto das bandas de alto número de onda (776 e 800 cm^{-1}), bem como das bandas de baixos números de onda (163 , 222 , 256 e 280 cm^{-1}).

Além disso, observamos mudanças no comportamento da inclinação no gráfico de ω versus P ; essas mudanças podem ser observados nos modos de 47, 162, 222, 694, 960 e 986 cm^{-1} . Elas sugerem fortemente a ocorrência de uma transição de fase em torno de 4 GPa.

Assim, em torno de 4 GPa, muitas mudanças são observadas nas regiões dos modos de vibração na faixa 150 cm^{-1} a 350 cm^{-1} , embora poucas mudanças sejam observadas abaixo de 150 cm^{-1} . Essa região de número de onda (150-350 cm^{-1}) compreende contribuições de modos de libração dos octaedros, com forte componente de movimento dos oxigênios radiais às cavidades hexagonais.

De forma semelhante podemos identificar que os modos em torno de 670 a 800 cm^{-1} experimentam uma anomalia durante essa transição de fase, em particular um deslocamento abrupto para baixos valores de número de onda. Este comportamento exclui a hipótese de uma rotação pura dos octaedros em torno do eixo c hexagonal, uma vez que tais rotações não deveriam conduzir a nenhuma mudança abrupta das ligações envolvendo os oxigênios apicais. Como discutido previamente, esses modos são movimentos puros dos oxigênios apicais.

Por outro lado, a maioria dos modos acima de 900 cm^{-1} não apresenta mudanças abruptas nos valores de números de onda. Para a transição em 4,0 GPa, essa observação indica que o mecanismo da transição de fase envolve rotações dos octaedros em torno do eixo z , e não envolve modificações ao longo dessa direção. Como as ligações terminais do tipo $\text{W}=\text{O}_{\text{equatoriais}}$ são orientadas ao longo dessa direção, os modos associados a estas ligações deveriam ser sensíveis a qualquer mudança abrupta ao longo da direção do eixo z ortorrômbico.

4.4.3 Transição de fase em 7,4 GPa.

Outro conjunto de modificações nos espectros Raman são observados em 7,4 GPa. Podemos identificar nas Figura 20 e Figura 21 algumas mudanças abruptas para os modos localizados a 62, 247 e 310 cm^{-1} ; mudanças na inclinação da curva ω versus pressão são observados para os modos em 245 e 970 cm^{-1} , assim como é observado o aparecimentos de modos em 152 e 123 cm^{-1} . A maioria das modificações significativas ocorre com bandas de baixos valores de número de onda, ou seja, ocorre para bandas com modos de menor energia.

Essa transição de fase estrutural é provavelmente associada a mudanças mais sutis relacionadas a acomodações da estrutura, sem mudanças significativas nas ligações W-O. É possível que a simetria local ao redor dos íons alcalinos seja afetada devido a essa mudança

sutil, ou devido a pequenas distorções dos ângulos de ligação entre as unidades octaédrica. As mudanças observadas são muito fracas nas transições de 2,0 GPa e 7,4 GPa, e um pouco mais fortes para transição de fase em torno de 4,0 GPa. No entanto, mesmo no último caso as mudanças no espectro Raman não são tão fortes, ou seja, o número de bandas e a intensidade das bandas não são fortemente modificadas na transição.

Nas e , apresentamos um resumo dos modos calculados e, observados para os experimentos, assim como seus coeficientes α na compressão do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e as respectivas identificações dos modos vibracionais em diferentes fases.

Tabela I - Coeficientes dos ajustes lineares (ω_0, α, P) para os modos Raman do $\text{Cs}_3\text{W}_2\text{O}_{11}$ em função da pressão hidrostática no intervalo espectral entre 600 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} .

Bandas Raman observadas para Cs ₃ W ₂ O ₁₁								Modos Calculados do KNbW ₂ O ₉	Identificação dos modos		
Fase I		Fase II		Fase III		Fase IV					
0,0 GPa ≤ Pressão ≤ 1,7 GPa		2 GPa ≤ Pressão ≤ 3,6 GPa		4,6 GPa ≤ Pressão ≤ 7,1 GPa		7,6 GPa ≤ Pressão ≤ 11 GPa		A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
ω _b (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)	ω _b (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)	ω _b (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)	ω _b (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)				
968,5	3,596	964,5	5,281	974,8	3,230	979,3	2,659				
		959,7	-0,238	915,1	5,297	940,4	5,431				
900,6	4,087	901,7	3,471	901,37	3,054	900,6	3,102				
800,7	0,088	795,2	2,080	794,2	0,650	794,6	0,366	796,6			
766,9	0,266	782,7	-1,505	771,6	-2,349	752,4	0,323	792,1	790,4		
720,6	0,321	725,5	-3,497	690,7	-0,073			751,1	753,6		
				690,6	-3,136	677,7	1,945	692,2	686,9	696,5	692,6
						675,4	-0,984	672,0		670,3	
643,4	1,570							643,3	656,7	653,0	659,5
								615,3	625,7	642,8	614,5
								575,5	571,1	606,8	572,1
								542,7	548,4	543,8	

Tabela II - Coeficiente dos ajustes lineares ($\omega=\omega_0+\alpha \cdot P$) para os modos Raman do $\text{Cs}_3\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ em função da pressão hidrostática no intervalo espectral entre 40 cm^{-1} e 360 cm^{-1} .

Bandas Raman observadas para Cs ₃ W ₁₁ O ₃₅								Modos Calculados do KNbW ₂ O ₉				Identificação dos modos
Fase I 0,0 GPa ≤ Pressão ≤ 1,7 GPa		Fase II 2 GPa ≤ Pressão ≤ 3,6 GPa		Fase III 4,6 GPa ≤ Pressão ≤ 7,1 GPa		Fase IV 7,6 GPa ≤ Pressão ≤ 11 GPa		A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	
ω ₀ (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)	ω ₀ (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)	ω ₀ (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)	ω ₀ (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /GPa)					
360,5	-0,928	360,8	-2,570					373,1	368,5	369,0	366,7	
345,0	4,329			345,9	1,069	346,5	1,029			356,2	356,9	
320,3	4,075	319,6	4,601					349,1		350,4	348,4	
299,5	4,667	302,5	1,629	295,2	2,198	318,5	0,354	337,3	338,6	334,6		
		275,8	1,760					326,1	320,4	324,7	319,7	
		261,2	-1,428	258,6	-1,755	272,9	0,721	315,1	309,5	310,5	316,8	
258,1	2,441			258,3	2,962			287,8	278,9	289,2	289,0	
								271,4	269,0	266,3	271,5	
								262,6	261,4	252,9	252,9	
								244,0		240,6	240,6	
220,6	-1,771	214,3	1,998	224,1	1,160	205,5	4,702	238,6	223,3	222,7	221,8	
168,7	-0,258	170,7	-2,08			165,9	0,970	169,9	168,3	161,0	167,9	
				162,3	1,459	165,2	-1,56					
103,3	-6,462	105,4	-1,77	104,1	-1,523	97,5	2,772	104,0		110,9	107,4	
						90,7	0,234			100,9	102,4	
89,9	-3,344	89,9	-4,111					97,1		95,6	97,9	
				82,4	-2,805	95,5	88,9	95,5	91,4	88,9		
						89,4	88,1	89,4	88,1	81,8	81,6	
						81,7	83,5	81,7	83,5	79,8	74,5	
						75,4	76,1	75,4	76,1	71,1		
						69,4	67,7	69,4	66,7	67,7	64,1	
				50,9	-0,614	67,1	0,041	59,0	63,0	64,2	60,4	
42,9	1,139	41,6	1,679			48,9	-0,515	30,4		31,4	49,2	

4.4.4 Soft Modes no material estudado

Antes de discutirmos os modos vibracionais de baixo número de onda, iremos definir os conceitos relacionados aos modos do tipo *soft* associados aos movimentos transversais dos oxigênios e modos do tipo RUMs (sigla para o nome inglês “*Rigid Unit Modes*”).

Primeiramente, começaremos explicando um conceito muito conhecido para materiais que apresentam expansão térmica negativa, o conceito dos movimentos transversais dos oxigênios. Exemplificaremos esses conceitos baseados na Figura 22.

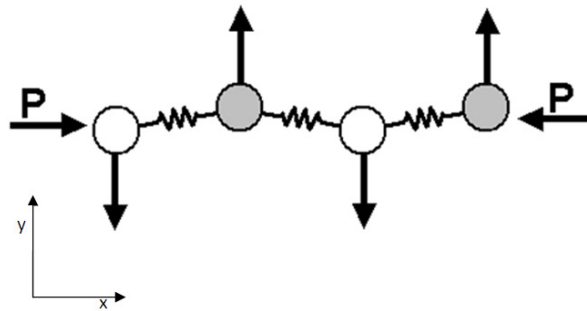


Figura 22- Cadeia linear de átomos vibrando alternadamente ao longo do eixo y, esta é orientada ao longo do eixo x.

Na Figura 22 representa-se a aplicação da pressão em ambas as extremidades da cadeia ao longo do eixo x , o que provoca o aumento da amplitude da vibração dos átomos centrais. Em analogia com o modelo harmônico, o aumento da amplitude está associado à diminuição da frequência do modo. Em alguns materiais, como os que apresentam expansão térmica negativa (do inglês *negative thermal expansion* ou NTE), esse comportamento está associado com modos tipo *soft*, isso é, modos que diminuem o número de onda com o aumento da pressão.

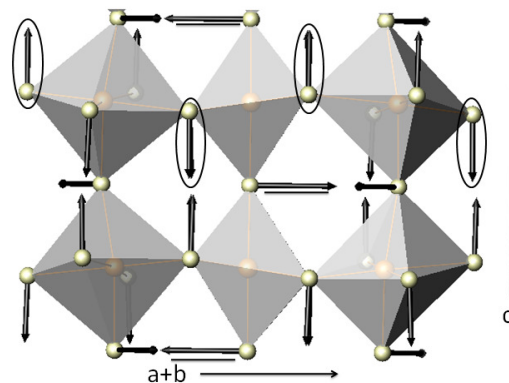


Figura 23 – Comportamento de um modo de unidade rígida, onde observam-se os octaedros da estrutura vibrando num padrão libracional.

O comportamento descrito na Figura 22 pode ser verificado em duas e três dimensões em alguns casos. Fundamentalmente a Figura 23 representa o modo do tipo *rigid unit motions*, onde é possível observar os octaedros da estrutura vibrando num padrão libracional.

Note-se que ao longo do eixo c e do eixo $a+b$, os átomos de oxigênio estão vibrando alternadamente, como se fosse um padrão de vibração transversal como descrito anteriormente. Os oxigênios que vibram no padrão transversal, ao longo do eixo c , estão marcados em círculo. Os oxigênios que vibram com padrão transversal ao longo do eixo $a+b$ estão marcados com uma barra sob o vetor de movimento. Ambos os movimentos, podem dar origem ao amolecimento de modos para baixos valores de número de onda. Modos do tipo RUM (*rigid unit motions*) foram previsto no trabalho de Coelho. [33] para o tungstato de potássio, em torno 80 cm^{-1} .

Tendo em vista a discussão acima, analisar-se à seguir os modos de baixo número de onda. Todas as bandas com frequência menores que 180 cm^{-1} são classificados como bandas relacionadas à modos da rede. Na Figura 24 observamos os espectros Raman do tungstato de cério na região entre 40 cm^{-1} e 140 cm^{-1} para diferentes valores de pressão. Um ponto adicional a ser ressaltado está relacionado aos modos vibracionais em 85 e 89 cm^{-1} , para os tungstatos de rubídio e cério, respectivamente. É possível que, tal como previsto para o tungstato de potássio, esses modos sejam do tipo *rigid unit motions* (RUM). Essa possibilidade é reforçada pela observação de modos que amolecem em torno de 90 cm^{-1} . Para tais modos o quadrado do número de onda decresce linearmente com o aumento da pressão, comportamento este que está ilustrado na Figura 23. Outra possibilidade para esses modos, e em nossa opinião a mais provável, é que os mesmos estejam relacionados ao movimento dos íons alcalinos. Tal movimento obedeceria ao padrão transversal, ou seja, íons alcalinos movimentando-se alternadamente ao longo de uma dada direção, similar ao que é ilustrado na Figura 22. Nesse caso, a diminuição do parâmetro de rede em uma dada direção causaria o amolecimento desses modos. Tais modos são previstos em nossos cálculos para o material KNbW_2O_9 .

Na Figura 25, apresentamos comportamento do número de onda vs pressão para os modos tipo *soft* observados nos materiais $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. Os dados referentes ao material $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ foram obtidos da referência [33]. As linhas sólidas são ajustes lineares da equação $\omega^2 = \alpha(P - P_c)$. A transição de fase observada a $4,0 \text{ GPa}$ tanto no tungstato de cério

quanto no tungstato de rubídio, são observadas claramente, por deslocamentos abruptos na inclinação destas curvas.

Coelho e colaboradores [33] realizaram experimentos de altas pressões hidrostáticas no tungstato de rubídio. Devido alguns problemas experimentais não foi possível alcançar pressões acima de 6,5 GPa. É provável que a segunda transição de fase observada em torno 7,4 GPa, esteja também presente no tungstato de rubídio.

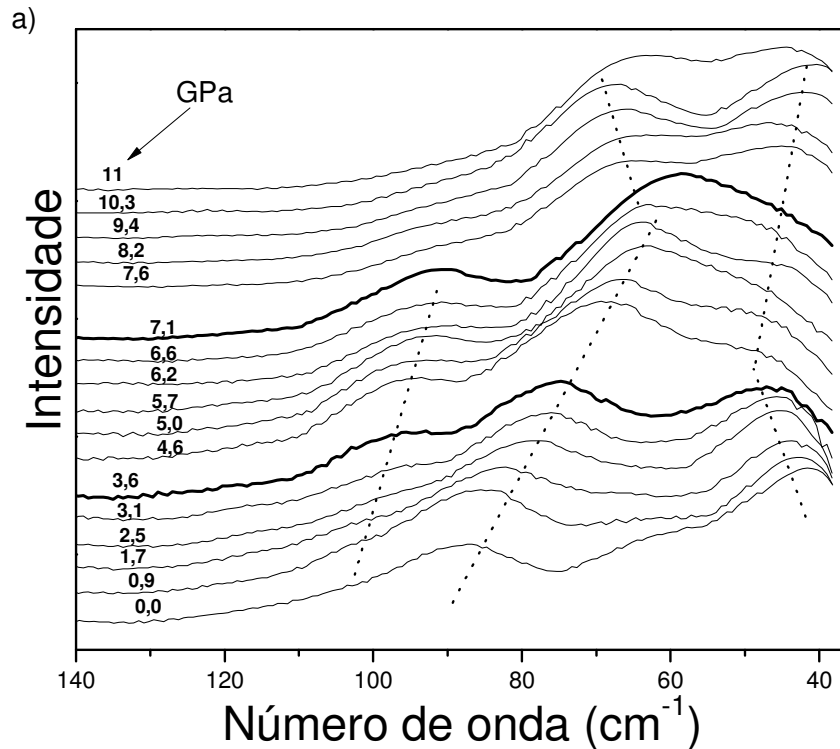


Figura 24 - Espectro Raman do tungstato de cézio durante o experimento de compressão para frequência de 40 a 140 cm^{-1} , os valores acima dos espectros representam a pressão.

Observamos no tungstato de cézio que os movimentos de unidades rígidas octaédricas colapsam em torno 7,4 GPa, originando modos que não possuem características de RUM, ou seja, acima de 7,4 GPa esse modo deixa de ser *soft* e passa a apresentar um comportamento ascendente para a inclinação de ω versus pressão.

Como foi dito anteriormente, de acordo com a teoria de Landau, em virtude da existência de modos *soft* é possível que essa transição de fase possa estar relacionada a algum tipo de mecanismo de deslocamento, o que daria origem a uma transformação do tipo grupo-subgrupo [34].

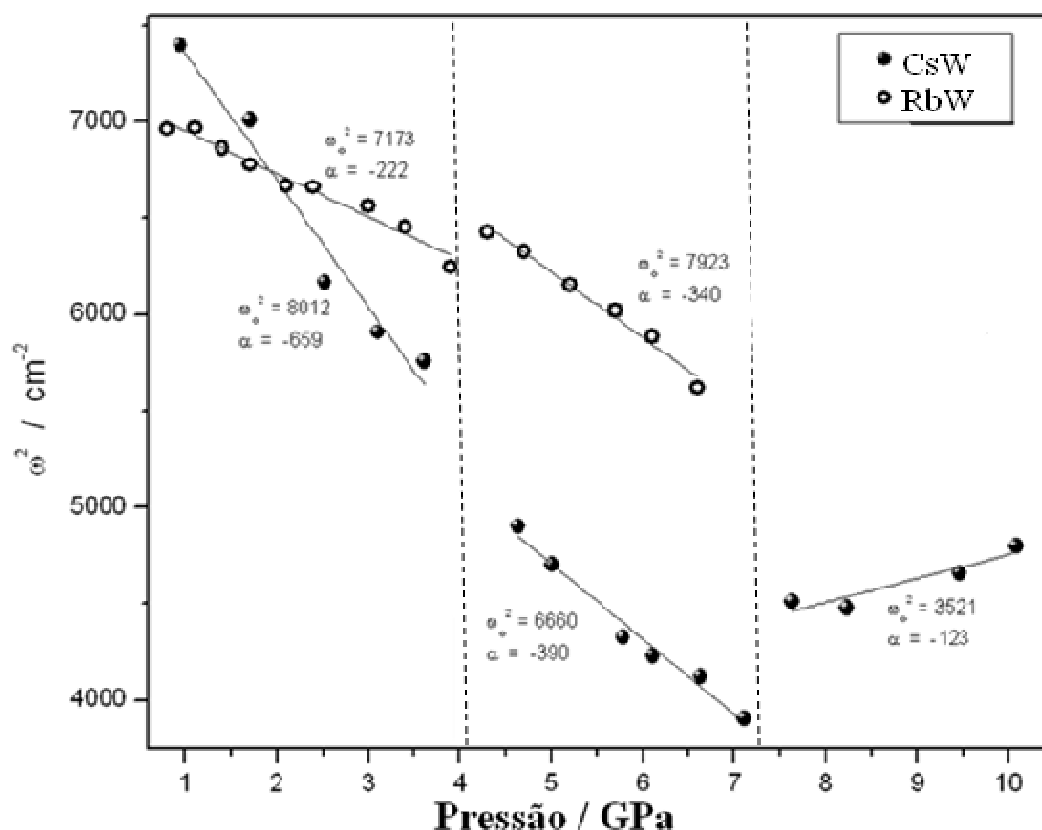


Figura 25 - Gráfico da dependência com a pressão do número de onda ao quadrado dos modos Raman de baixo número de onda em 85 a 90 cm⁻¹, dos tungstatos de Cs e Rb, (modos libracionais octaédricos).

Outra observação importante, é que na fase ambiente a dependência com a pressão do número de onda ao quadrado para o modo de 85 cm⁻¹, apresenta menor inclinação, ou seja, menor coeficiente linear para o tungstato de rubídio do que para o tungstato de cério. Esses valores são respectivamente -222 e -659 (cm⁻¹)²/GPa para o tungstato de rubídio e de cério. Esta observação pode ser visualizada na Figura 25. Atribuímos essa diferença de comportamento a diferentes acoplamentos entre esses modos tipo *soft* e outros modos da rede que estão imediatamente acima de 90 cm⁻¹.

Portanto, é natural esperar que para modos tipo *soft* puros, exista um maior amolecimento, ou seja, quanto mais puro é o modo, mais *soft* é o seu comportamento. Já os modos acoplados com outros modos da rede devem apresentar menor amolecimento com a pressão.

Dessa forma, acreditamos que o material contendo cério apresenta um menor acoplamento entre esses dois tipos de vibrações. Acreditamos ainda que acima de 4 GPa ambas as estruturas referente a esse modo vibracional, estão bastante compactas, esse

acoplamento diminui e conseqüentemente essa diferença no coeficiente linear também diminui. Observando a Figura 25, podemos ver que o coeficiente linear acima de 4 GPa é aproximadamente o mesmo para ambos os modos, fica entre -340 e $-390 \text{ (cm}^{-1})^2/\text{GPa}$ [46,47].

4.4.5 Resultados do efeito da aplicação de altas pressões hidrostáticas no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ durante a descompressão

Após o experimento da compressão, capturaram-se também os espectros na retirada da pressão, isto é, durante a descompressão. Na Figura 26 e Figura 27, observamos os espectros Raman não polarizados das regiões de baixo e alto números de onda do material estudado durante a descompressão. Algumas modificações observadas durante o experimento de compressão também são observadas na descompressão, exceto ligeiras diferenças de intensidades em alguns modos, diferenças essas relacionadas aos efeitos da tensão residual.

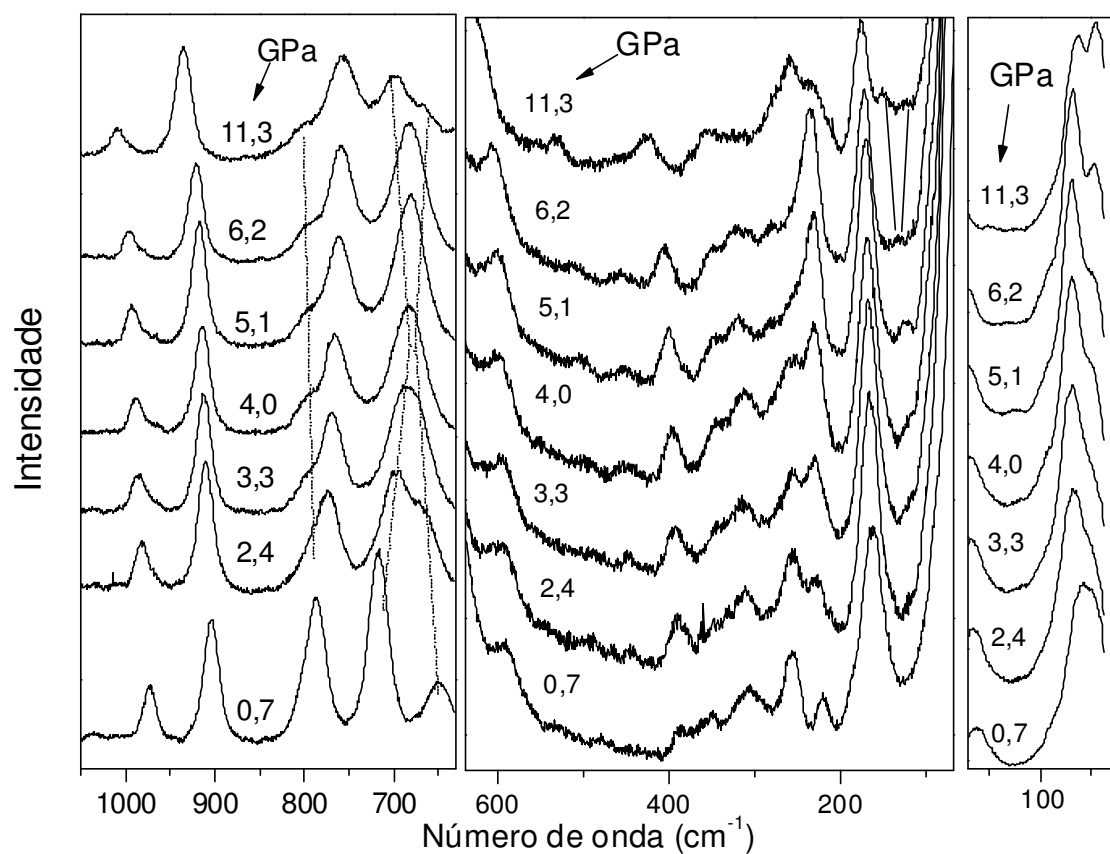


Figura 26 - Espectros Raman não polarizados nas regiões de baixo e médio número de onda do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes pressões durante o experimento de decompressão. Os números acima dos espectros são as pressões respectivas em GPa.

Após a retirada total da pressão, nota-se que o espectro da fase ortorrômbica foi parcialmente recuperado como mostra a Figura 27. Observa-se que o comportamento do material, durante a descompressão, é bastante similar ao comportamento durante a compressão.

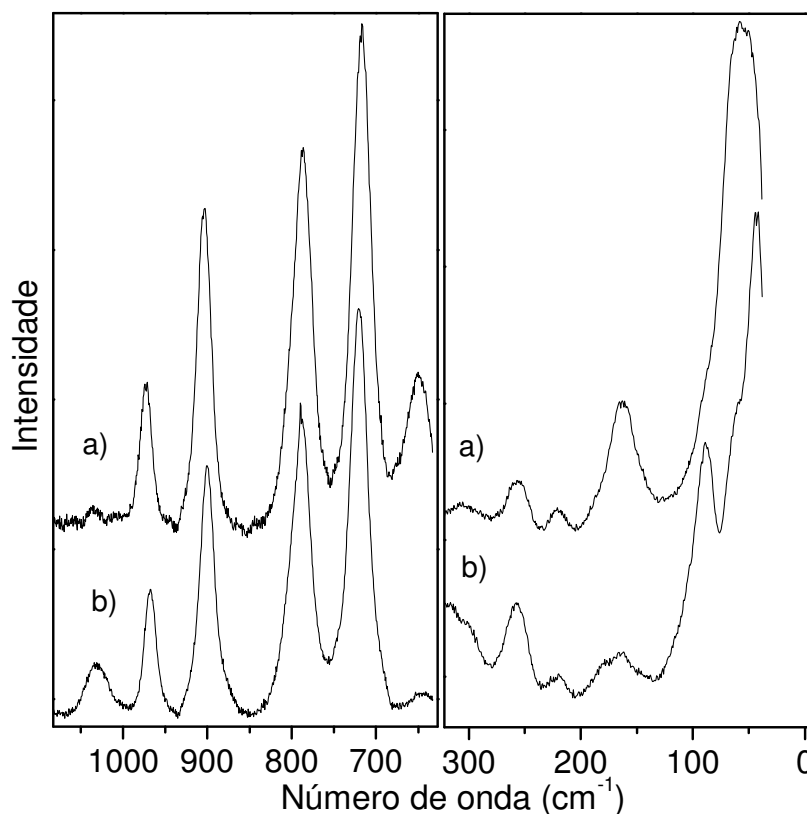


Figura 27 – Espectros Raman do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ a pressão ambiente, a) após liberar a pressão e b) antes do experimento.

Quando comparamos os espectros adquiridos no intervalo de pressão de 11,3 e 6,2 GPa, podemos observar a inversão de intensidade das bandas em 45 e 64 cm^{-1} . Em torno de 6,2 GPa, algumas mudanças são observadas nas regiões dos modos na faixa de 126 e 150 cm^{-1} . Nesta pressão as bandas em torno de 126 e 150 cm^{-1} , unem-se dando origem à uma banda em torno de 130 cm^{-1} .

São observados aparecimentos de bandas em torno de 320 e 460 cm^{-1} . Outro conjunto de modificações, nos espectros Raman, são observados em torno de 7,4 GPa, nessa pressão temos um forte aumento na intensidade da banda de 234 cm^{-1} .

Estas mudanças indicam claramente a reversibilidade da transição de fase estrutural observada em 7,4 GPa. Pois as mesmas modificações observadas durante a compressão também são observadas durante a descompressão.

Na Figura 27, comparamos os espectros após a descompressão total com espectros do material antes da aplicação de qualquer pressão. Na região espectral entre 30 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , os espectros apresentam alargamento das bandas Raman, alguns apresentam a diminuição de intensidade das bandas entre 200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Na região espectral entre 650 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} , os espectros apresentam a diminuição de intensidade do modo de vibração referente à faixa de 1000 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} (observe o espectro (a) dessa região). Isto pode indicar diminuição no grau de ordenamento das vacâncias presentes no material.

Após a descompressão a fase a pressão ambiente do material pode ser melhor visualizado na região de vibração do WO_6 , referente aos modos internos, isto é, os modos internos retornam aos seus valores de número de onda originais. No entanto, podemos ver que na região espectral dos modos de vibração de baixos números de onda, ainda existe o efeito da tensão residual sofrida durante a compressão do material.

4.5 Efeito da aplicação de Altas Temperaturas no material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$

Foram realizadas medidas de espalhamento Raman na região espectral entre 30 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} no intervalo de temperatura entre 293 K e 823 K, a qual foi denominada região de altas temperaturas. O procedimento de medida constitui em partir da temperatura ambiente e ir aumentando a temperatura até atingir os valores desejados. Para cada valor de temperatura esperou-se um tempo de 15 minutos com o objetivo de que a temperatura do forno estabilizasse.

A Figura 28 mostra a evolução dos espectros Raman do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ nas regiões de baixo e médio números de onda para diferentes temperaturas.

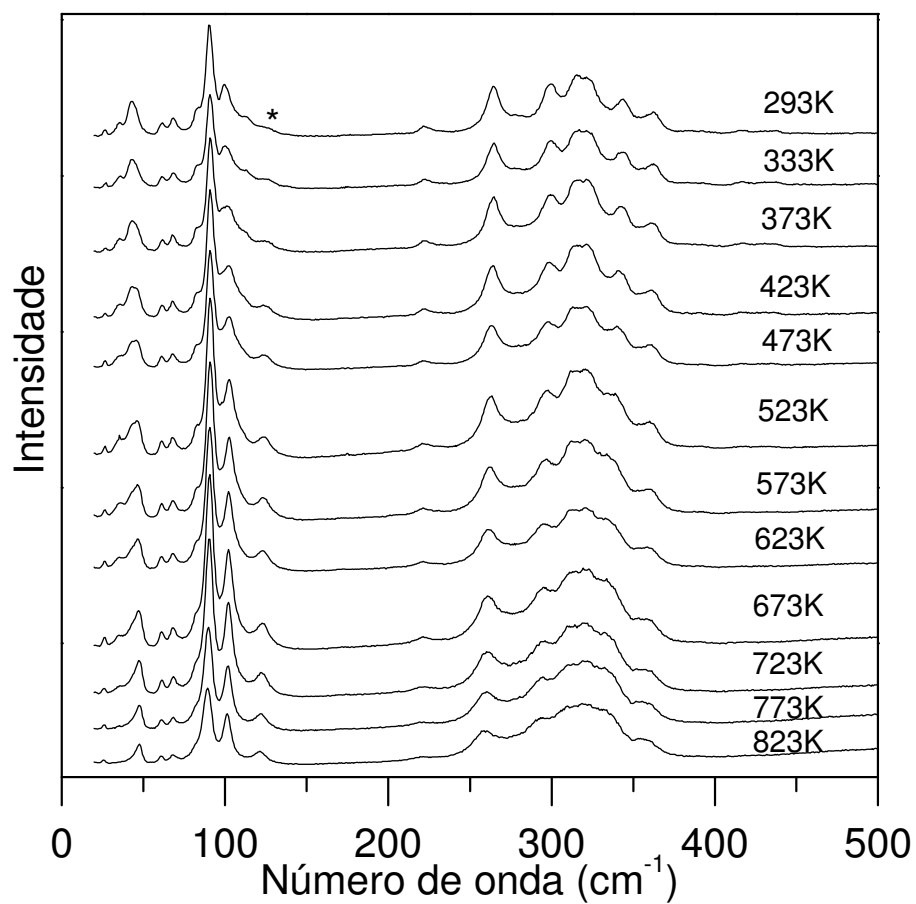


Figura 28 – Espectros Raman não polarizados na região de baixo e médio números de onda do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, para diversas temperaturas acima da temperatura ambiente na região espectral entre 30 a 500 cm^{-1} .

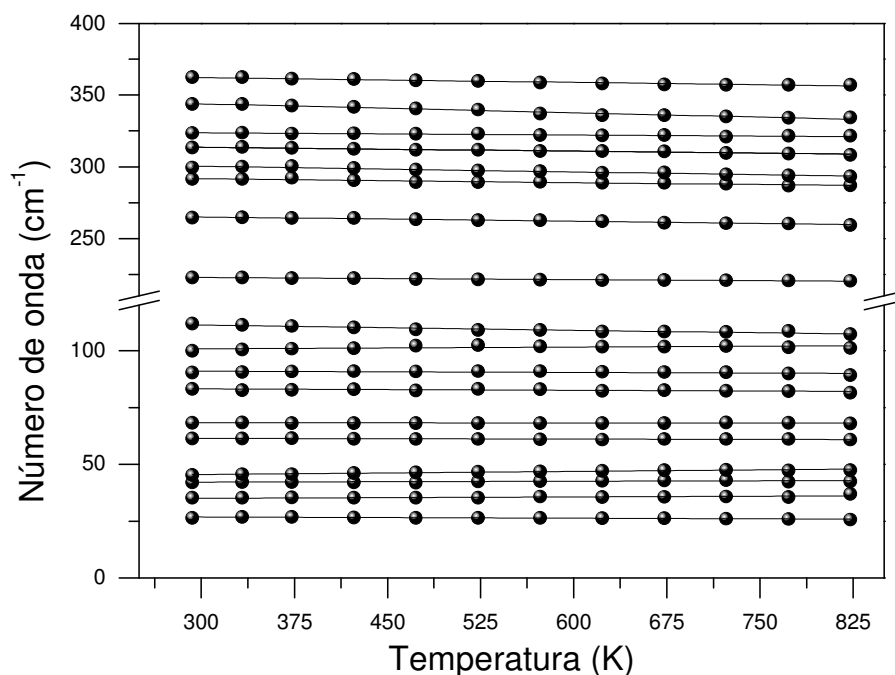


Figura 29 - Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman de baixo número de onda, no intervalo entre 30 e 400 cm^{-1} , observados no tungstato de cério com a variação da temperatura.

Observamos que os modos em torno de 200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} perdem intensidade com o aumento da temperatura. Uma inspeção cuidadosa dos espectros mostra que as intensidades relativas de algumas bandas nessa região são fracamente dependentes do aumento da temperatura. No entanto, os espectros mostram um alargamento das bandas observadas em torno de 200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , e a diminuição da intensidade desses modos vibracionais.

A Figura 30 mostra a evolução dos espectros Raman do tungstato de cério no intervalo espectral de 30 cm^{-1} a 150 cm^{-1} , para diferentes temperaturas. Nesta região encontram-se os modos de vibração referente a translações dos átomos de tungstênio; outras mudanças sutis são observadas na região espectral de baixo número de onda entre 30 cm^{-1} a 150 cm^{-1} .

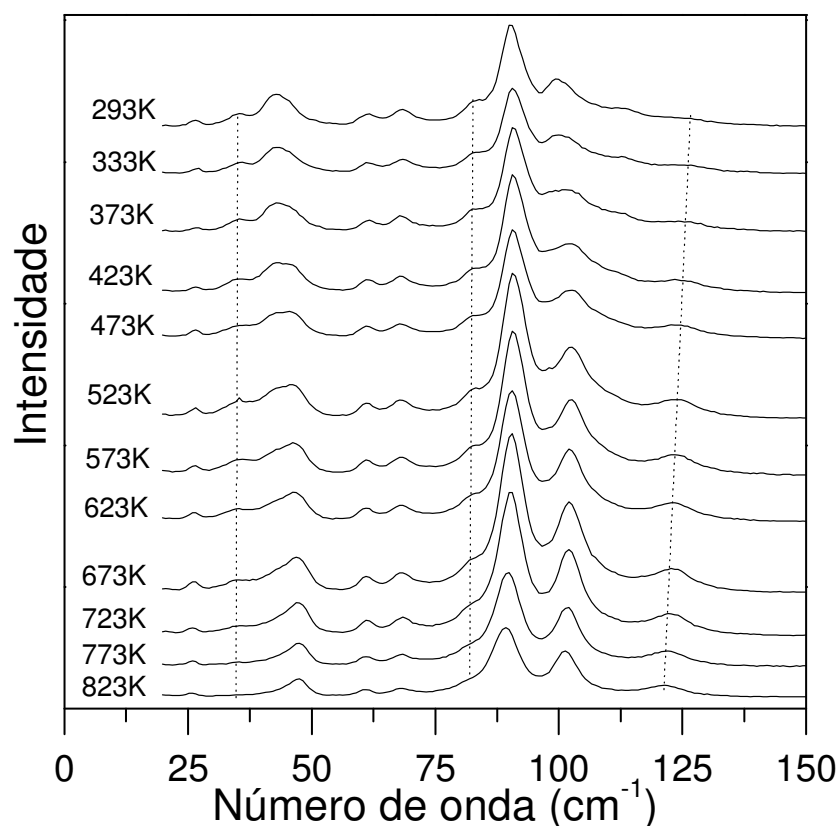


Figura 30 - Espectros Raman não polarizados na região de baixo número de onda do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, para diversas temperaturas acima da temperatura ambiente na região espectral entre 30 a 150 cm^{-1} .

Observamos que o modo referente a aproximadamente 30 cm^{-1} perde intensidade em torno de aproximadamente 673 K. Nota-se também que os modos em torno de 75 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , referentes às translações dos íons alcalinos ganham mais intensidade com o aumento da temperatura a partir de 723 K.

Para esta região espectral observamos algumas mudanças sutis. Nota-se que o modo em torno de 125 cm^{-1} , referente a translações dos tungstênio em volta da cavidade hexagonal, com o aumento da temperaturas tende a ganhar mais intensidade, e a partir de 423 K este modo é mais visível.

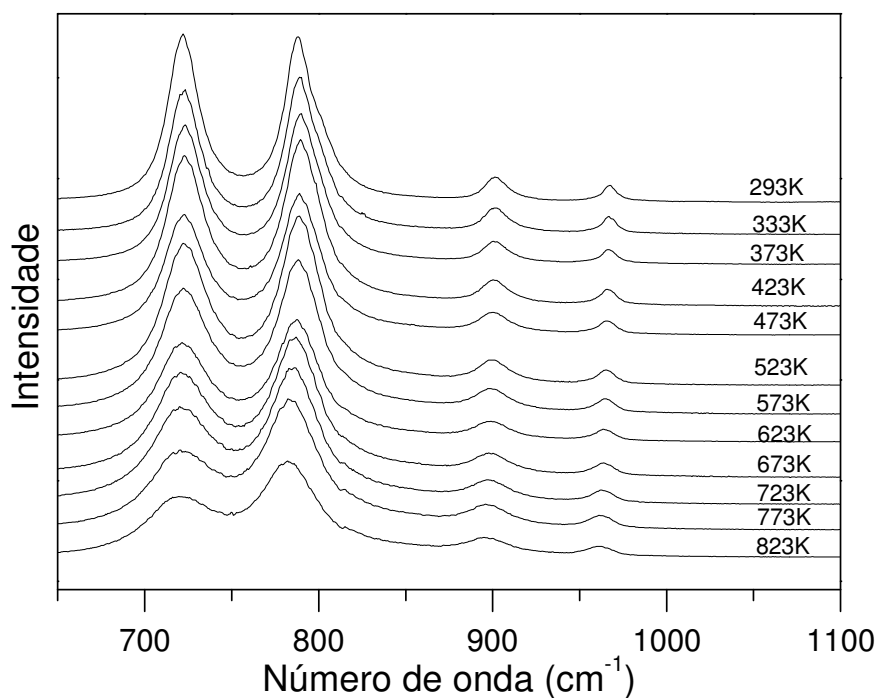


Figura 31 – Espectros Raman não polarizados na região de alto número de onda do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, para diversas temperaturas acima da temperatura ambiente na região espectral entre 600 e 1000 cm^{-1} .

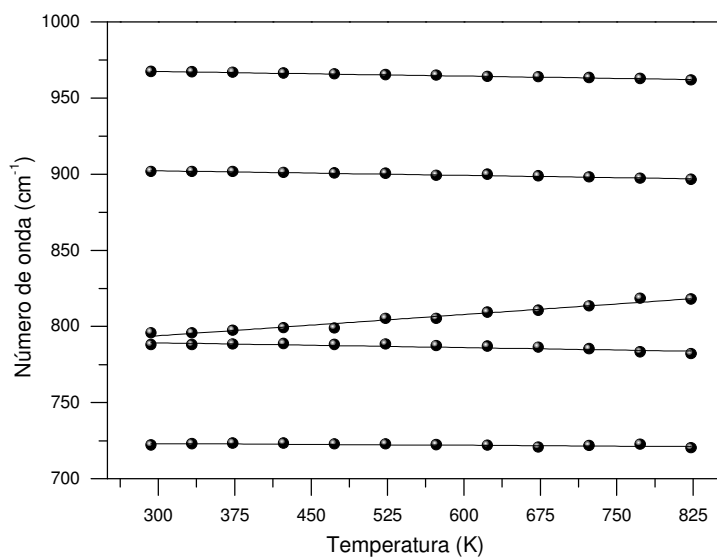


Figura 32 - Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman de alto número de onda, no intervalo entre 700 e 1000 cm^{-1} , observados no tungstato de cério com a variação da temperatura.

Na Figura 31 e Figura 32 apresentamos os espectros Raman e o gráfico referente à evolução dos espectros Raman no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ nas regiões de alto número de onda para doze diferentes temperaturas em experimento de variação da temperatura.

Os estudos do tungstato de cério quando variado a temperatura mostram que para altas temperaturas a estrutura deste material é extremamente estável, e não observamos mudanças nos espectros Raman que possam ser interpretados como devidos a uma transição de fase estrutural.

4.6 Efeito da aplicação de Baixas Temperaturas no material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$

Realizou-se experimentos de espalhamento Raman com variação da temperatura no material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. Tal como a pressão, o efeito principal da variação deste parâmetro (T), é modificar as distâncias interatômicas no material. No entanto diferentemente da pressão hidrostática, este parâmetro carrega fortes efeitos anarmonicos intrínsecos. Portanto, realizou-se experimentos de espalhamento Raman neste material com o objetivo de observar e interpretar as transformações de fase que ocorrem no mesmo. A partir deste ponto vamos descrever os resultados observados para os experimentos de espalhamento Raman no tungstato de cério no intervalo espectral de 30 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} .

Uma transição de fase estrutural foi observada abaixo de 190 K. Essa transição é manifestada através de fortes mudanças nos espectros Raman tanto na região de altos números de onda quanto na região de baixos números de onda.

Na Figura 33 e na Figura 34 temos que para a região de alto número de onda observamos forte aumento na intensidade da banda localizada em 800 cm^{-1} , assim como o surgimento de uma nova banda aparecendo em torno de 840 cm^{-1} ; além disso vemos o ganho de intensidade de algumas bandas em torno de 700 cm^{-1} .

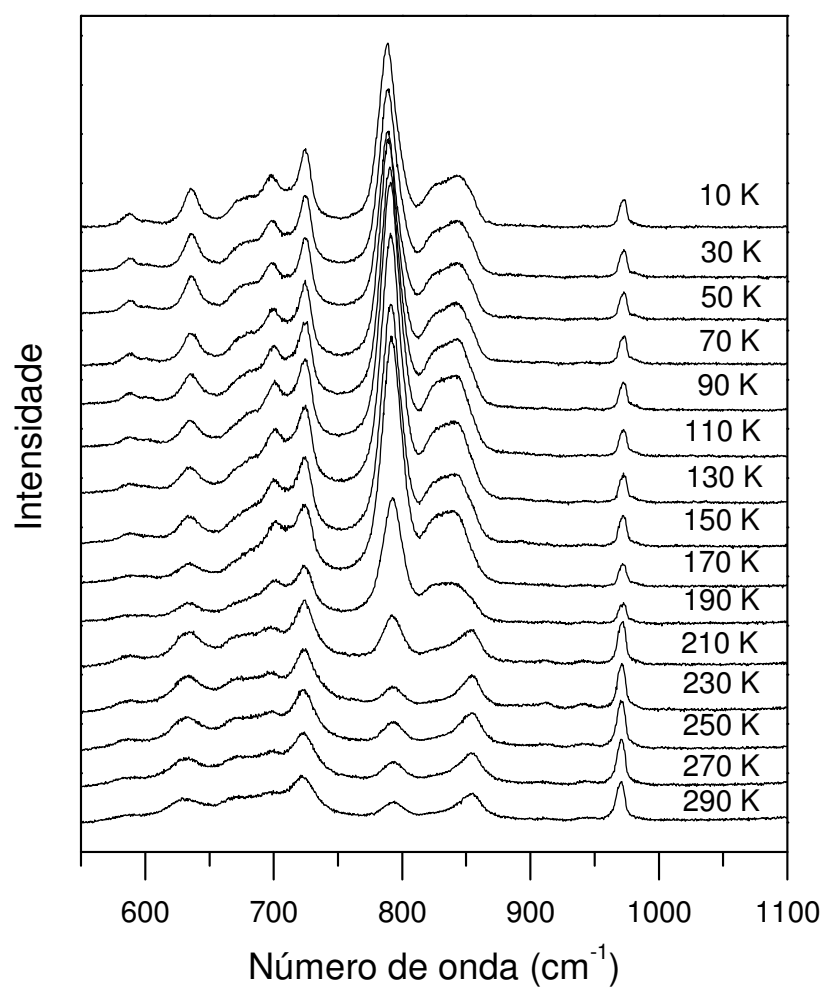


Figura 33 - Espectros Raman não polarizados do tungstato de cério para diversas temperaturas na região espectral de 550 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} .

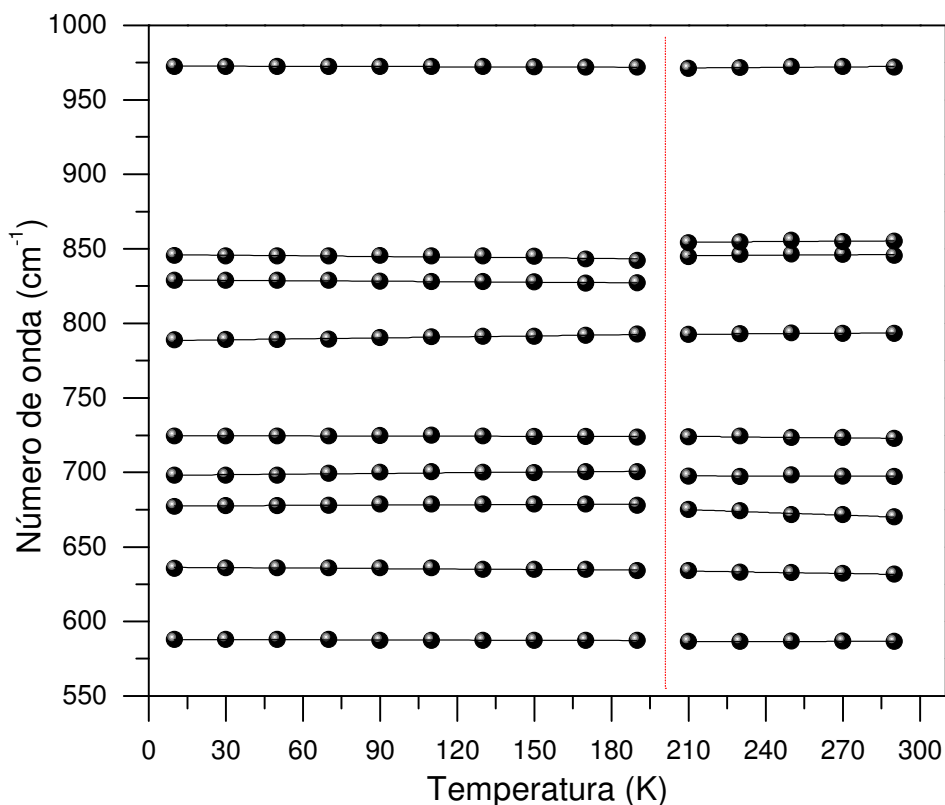


Figura 34 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ na região espectral entre 550 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} durante a variação de temperatura.

Para a região de número de onda abaixo de 500 cm^{-1} são observados o desaparecimento de bandas em torno de 423 cm^{-1} e 376 cm^{-1} , observe a Figura 35 e a Figura 36, assim como o desaparecimento de um *sideband* que vai perdendo intensidade em torno de 352 cm^{-1} . Esses modos são referentes a dobramentos das unidades octaédricas. Além disso, observamos forte queda de intensidade nos modos em torno de 264 , 284 e 309 cm^{-1} , assim como o desaparecimento da banda em torno de 299 cm^{-1} . Essa região de número de onda compreende as librações das unidades octaédricas assim como modos de dobramento ou modos respirações radiais das cavidades hexagonais.

Também foi observado o desaparecimento do modo em 227 cm^{-1} . Na região das translações do césio vemos claramente que uma banda em torno de 105 cm^{-1} desaparece através da perda de intensidade. O desaparecimento de um grande número de bandas nessa região indica a redução da simetria da estrutura. Especificamente com o desaparecimento de modos de translações do césio, inferimos que sítios não equivalentes para temperaturas

ambientes tornam-se sítios equivalentes para baixos valores de temperatura. A mesma conclusão pode ser tirada observando os modos de estiramento W-O.

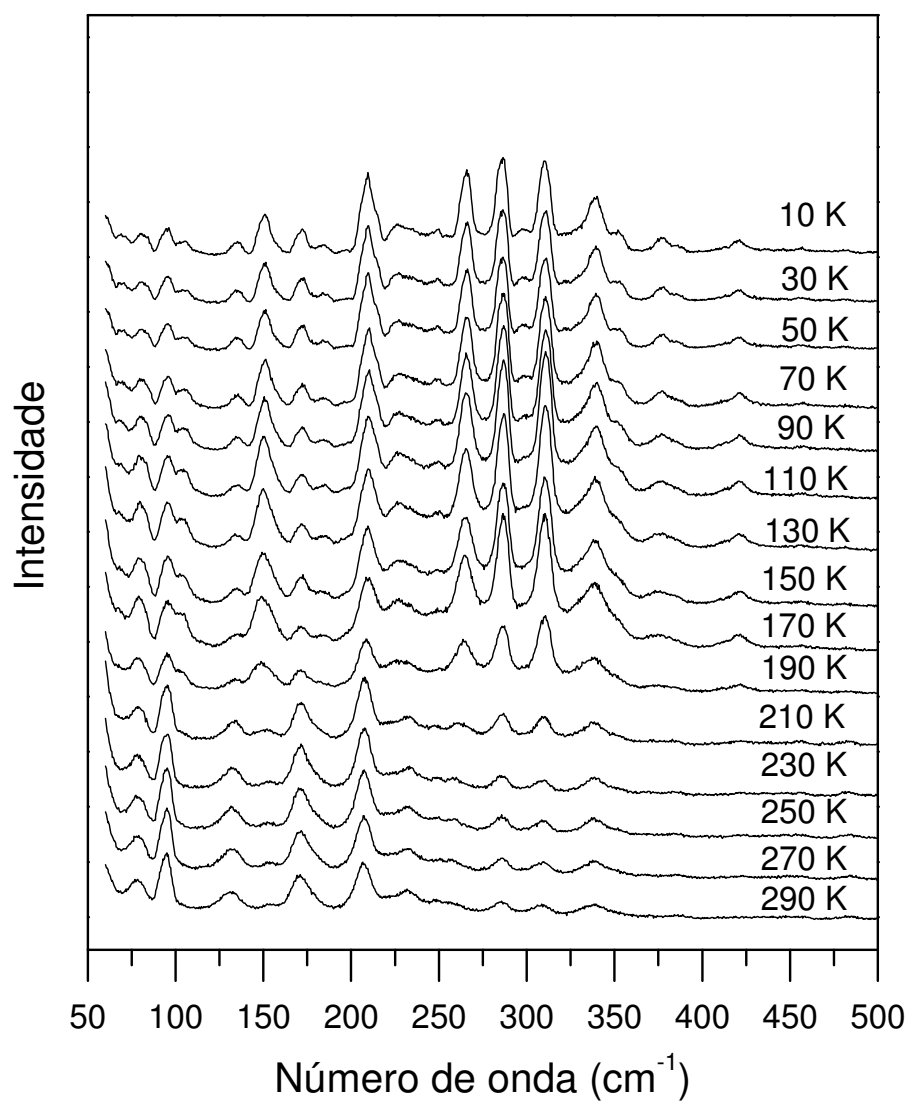


Figura 35 - Espectros Raman não polarizados do tungstato de cério para diversas temperaturas na região espectral de 50 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹

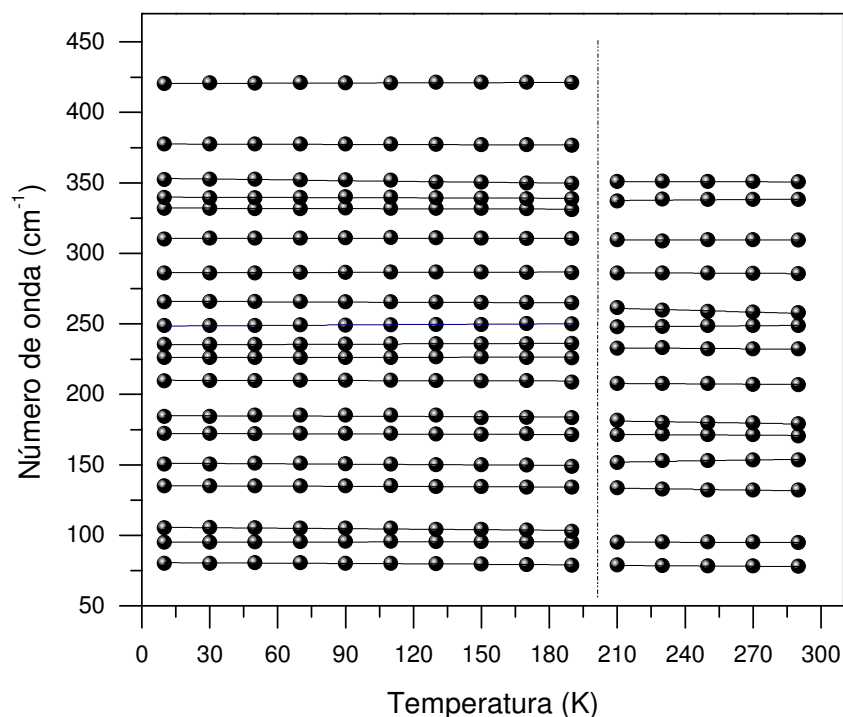


Figura 36 - Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ na região espectral entre 50 cm^{-1} e 500 cm^{-1} durante a variação de temperatura.

O desaparecimento do modo em torno de 827 cm^{-1} indica que, possivelmente, esse sítio referente a essa vibração se torna proibido pelas regras de seleção do espalhamento Raman. Outra possibilidade é ter na nova fase, em sítios distintos que passam a apresentar a mesma simetria (tornando-se equivalente). Ou seja, para a região de baixa temperatura teremos a redução da simetria dando origem a um menor número de sítios não equivalentes para os íons de tungstênio. Todas essas mudanças indicam que a variação da temperatura modifica abruptamente a estrutura abaixo de 190 K.

Resultados preliminares mostram que uma transição de fase também é observada no tungstato de rubídio em torno de 200 K. No entanto, as modificações observadas no tungstato de cério são muito maiores, indicando que a substituição de rubídio por cério na estrutura aumenta a estabilidade da estrutura fazendo com que as mudanças observadas sejam maiores. Nenhuma outra modificação é observada até a temperatura de 10K.

Na Tabela X, apresentamos um resumo dos modos calculados e, observados assim como seus coeficientes α durante o experimento com variação de temperatura do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e as respectivas identificações dos modos vibracionais em diferentes fases.

Tabela X - Coeficientes dos ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha \cdot T$) para os modos Raman do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ em função da temperatura na região espectral entre 30 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} .

Bandas Raman observadas para Cs ₄ W ₁₁ O ₃₅				Modos Calculados do KNbW ₂ O ₉				Identificação dos modos
Fase I		Fase II		A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	900 - 1000 / bandas de vacância relacionadas às vibrações do oxigênio equatorial
ω _o (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)	ω _o (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)					
972,6	-0,003	908,7	0,012					700 - 800 / modo tipo estiramento do oxigênio apical
		852,3	0,010					
846,2	-0,014	843,1	0,010					
829,1	-0,010			796,6				
				792,1	790,4			550-700/ modo de estiramento do oxigênio equatorial
				751,1		753,6	692,6	
				692,2	686,9	696,5		
								470-200/ modos de dobramento
								110-350 / librações das unidades octaedrais
								140-60 / translações radiais do W em volta da cavidade hexagonal
								85-30 / translações dos íons do K ⁺
					</			

Capítulo 5

5 Conclusões e perspectivas

Cálculos clássicos de dinâmica de rede ajudaram a fazer a completa identificação dos modos vibracionais para estes materiais assim como ajudaram na discussão do polimorfismo do tungstato de cério para altos valores de pressão e baixos valores de temperatura. Dos cálculos de dinâmica de rede concluímos que os modos observados abaixo de 100 cm^{-1} são modos relacionados às translações dos íons alcalinos e dos íons de tungstênio. As bandas observadas entre 110 e 350 cm^{-1} são relacionadas às librações das unidades octaédricas; as bandas localizadas entre 470 e 200 cm^{-1} podem ser relacionadas aos modos de vibração do tipo dobramento das unidades octaédricas; as bandas localizadas em torno de 550 a 700 cm^{-1} são referentes aos modos de estiramento dos oxigênios equatoriais; as bandas em torno de 700 e 800 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramento dos oxigênios apicais; as bandas acima de 900 cm^{-1} estão relacionadas aos movimentos de estiramento de oxigênios equatoriais próximos das regiões de vacância. Estes modos não foram previstos em nossos cálculos, portanto as medidas polarizadas nos ajudaram a entender a natureza destes modos. As medidas Raman polarizadas nos ajudaram a entender a diferença das propriedades vibracionais do tungstato de cério e do tungstato de rubídio como, por exemplo, o menor valor das bandas referentes a translações do cério quando comparado ao tungstato de rubídio. Nós atribuímos essa diferença à diferença de massa entre os íons alcalinos. Também podemos entender, das medidas polarizadas, porque as bandas referentes aos estiramentos dos oxigênios equatoriais em torno das vacâncias, ou seja, as bandas de vacância, diferem para estes dois materiais. Essa diferença de energia das bandas observadas estão relacionadas a diferentes espaçamentos das camadas de vacâncias devido a diferença do tamanho dos íons alcalinos presentes nas estruturas dos respectivos materiais.

Como conclusões nós podemos dizer que para o tungstato de cério, observamos um número razoável de modificações nos espectros Raman em torno de 2 GPa , 4 GPa e $7,4\text{ GPa}$. As mudanças observadas em torno 2 GPa são sutis e, possivelmente, devem estar relacionadas a uma transição de fase estrutural, no entanto, essa hipótese deve ser investigada e confirmada por outras técnicas.

Já as modificações em torno de 4 GPa e 7,4 GPa, são provavelmente atribuídas a transições de fase estruturais, levando a um abaixamento da simetria da estrutura. As modificações observadas em 4 GPa, não afetam significativamente as ligações terminais do tipo $W=O_{\text{equatoriais}}$. Essa observação indica que essa transição de fase envolve rotações dos octaedros, em torno do eixo z ortorrômbico, com mudanças sutis ao longo desse eixo.

Já a transição de fase em torno de 7 GPa envolve principalmente mudanças dos modos da rede. Acreditamos que a simetria local é reduzida em torno dos metais alcalinos, devido às reorientações dos octaedros.

Também foi observado durante a compreensão deste material o aparecimento do modo *soft* indicando que uma das transições de fase estudadas possuem caráter displacivo. Além disso, o comportamento deste modo *soft* é fortemente influenciado pela substituição do íon alcalino na estrutura. Durante a descompressão vimos que todas as transições de fase observadas possuem caráter reversível indicando que realmente as modificações estruturais são suaves, ou melhor, são fracas apesar de serem observadas de uma maneira bem evidente nos espectros Raman.

Os estudos do tungstato de cério quando variado a temperatura mostraram que pra altas temperaturas a estrutura deste material é extremamente estável. Já para baixas temperaturas foi observada em torno de 190 K uma transição de fase relacionada a fortes modificações na estrutura. Os espectros Raman indicam que nessa temperatura, ocorre um aumento na simetria do sistema abaixo de 190 K, relacionada ao desaparecimento de varias bandas Raman. A inclinação do número de onda vs. pressão pra este estudo mostram que os coeficientes alfa (numero de onda contra pressão) não mudam muito abaixo e acima de 190 K, indicando que as duas fases abaixo e acima de 190 k não diferem muito na dureza. Essa inclinação de α normalmente esta relacionada ao modulo de *bulk* poliedral dos octaedros WO_6 .

Como perspectivas para esse trabalho podemos citar:

Realizar medidas de difração de raio-X e definir a estrutura do material $Cs_4W_{11}O_9$;

Analisar a fotoluminescência do material $Cs_4W_{11}O_{35}$ a baixas temperaturas e altas pressões hidrostáticas;

Depois de definir a estrutura do material, realizar medidas de infravermelho no material $Cs_4W_{11}O_{35}$.

Referências

1. P. Labbe, *Key Eng. Mater.* **68**, 293 (1992).
2. A. Klug, *Mater. Res. Bull.* **12**, 837 (1977).
3. V. A. Isupov, *Ferroelectrics*. **65**, 181 (1985).
4. V. K. Yanovskii, V. I. Voronkova, S. Y. Stefanovich, *Sov. Phys. Crystallogr.* **22**, 731 (1977).
5. I. P. Klimova, V. I. Voronkova, S. A. Okonenko, S. Y. Stefanovich, V. K. Yanovsky, *Kristallografiya*. **25**, 1 (1980).
6. M. Maczka, J. Hanuza, A. Majchrowski, L. macalik, **32**, 929 (2001).
7. M. Maczka, J. Hanuza, A. Waskowska, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 432 (2003).
8. G. N. Minaeva, V. I. Voronkova, V. K. Yanovskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **24**, 157 (1979).
9. J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 629 (1997).
10. H. Y. Chang, T. Sivakumar, K. M. Ok, P. S. Halasyamani, *Inorg. Chem.* **47**, 8511 (2008).
11. W. Paraguassu., *Phys. Rev. B* **69**, 094111 (2004).
12. M. Maczka, W. Paraguassu, A. G. Souza, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes, J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.* **36**(1), 56 (2005).
13. I. P. Klimova, V. I. Voronkova, V. K. Yanovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **31**, 262 (1995).
14. G. Lucazeu, *Journal Raman Spectroscopy* **34**, 478 (2003).
15. Raman, C.V.; Krishnan, K. S. *Nature (London)*, **121**, 501 (1928).
16. Landsberg, G. S.; Mandelstam, L. I. *Naturwiss.* **16**, 557 (1928).
17. Long, D. A.; *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, (1977).
18. G. Burns, A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, (1978).
19. W.P. Feio, Estudo de propriedades estruturais e vibracionais de molibidatos e tungstatos em função da pressão hidrostática, Tese de doutorado, UFC (2004).

-
20. A. C. Kraerner, Efeitos da Aplicação de Altas Pressões sobre o composto com estrutura. Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre (2003).
 21. Weinstein, B.A.; Zallen, R. Pressure-Raman effects in covalent and molecular solids. In: Cardona, M.; Guntherodt, G. (ed). Light Scattering in Solids IV. Eletronic sacattring, Spin Effects, SERS, and morphic effects. New York:Springer, 1982, (Topics in Applied Physics. **54**, 8, 463).
 22. A. Jayaraman, Reviews of Modern Physics **55**, 65 (1983).
 23. A. Jayaraman, Scientific American **250**, 54-& (1984).
 24. A. Jayaraman, Journal de Physique **45**, 355 (1984).
 25. A. Jayaraman, Physica B & C **139**, 464 (1986).
 26. G. A. Kourouklis, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, Journal of Raman Spectroscopy **22**, 57 (1991).
 27. L. Macalik, M. Maczka, J. Hanuza, A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, W. Strek and A. Majchowski. Journal of Alloys and Compounds. **380**, 248 (2004).
 28. R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, Science **176**, 284 (1972)
 29. G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A.Forman, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
 30. H. K. Mao, P. M. Bell, J.W. Shaner, D. J. Steinberg, J.Appl. Phys. **49**, 3276 (1978).
 31. J. F. Scott, R. F. Leheny, J. P. Remeika, A. R. Sweedler, *Phys. Rev. B* **2**, 3883 (1970).
 32. J.D.Gale, Philos. Mag. Lett. **73**, 3 (1996).
 33. J. S. Coelho, W. Paraguassu, M. Maczka, A. G. Souza Filho, P.T. C. Freire, F. Mendes, J. Hanuza, J. Raman Spectrosc. **40**, 1150 (2009).
 34. E. Dowty, *Phys. Chem. Miner.* **14**, 67 (1987).
 35. B. G. Dick, A. W. Overhauser, Physical Review **112**, 90 (1958).
 36. F. London. Z. Physik, **63**, 245, (1930).
 37. S. P. S. Porto, J. F. Scott, Physical Review **157**, 716 (1967).
 38. R. Saito, Phys. Rev. B **57**, 4145 (1998).
 39. S. P. S. Porto, P. A. Fleury, T. C. Damen, Phys. Rev. **154**, 522 (1967).
 40. S. F. Solodovnikov, N. V. Ivannikova, Z. A. Solodovnikova, E. C. Zolotova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **34**, 1011 (1998).
 41. M. Maczka, L. Macalik, J. Hanuza, Journal of Raman Spectroscopy **32**, 287 (2001).

-
42. site: ICSD-Inorganic Crystal Structure Database - [http:// icsd.fiz-karlsruhe.de/](http://icsd.fiz-karlsruhe.de/) acessado em maio de 2010.
 43. M. Maczka, W. Paraguassu, P. T. C. Freire, A. G. Souza, J. Mendes, J. Hanuza, *Physical Review B* **81**, (2010).
 44. M. Maczka, J. Hanuza, W. Paraguassu, A. G. Souza, P. T. C. Freire, and J. M. Filho, *Appl, Phys. Lett.* **92**, **11** (2008).
 45. M. Maczka, W. Paraguassu, A. G. Souza, P. T. C. Freire, A. Majchrowski, J. Mendes, J. Hanuza, *Physical Review B* **78**, (2008).
 46. Machado, Marco Antonio Cunha, Estudo por Espalhamento Raman de Efeitos Anarmônicos e Transição de Fase do $\text{PbTiO}_3\text{:Sm}^{3+}$ Induzidos por Pressão Hidrostática e Variação de Temperatura, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos: 2007.
 47. W. P. Feio, Estudo de propriedades estruturais e vibracionais de molibdatos e tungstatos em função da pressão hidrostática, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2004.

Capítulo 6

Artigo resultante deste trabalho

Em decorrência desse trabalho de dissertação, o seguinte artigo foi publicado:

1. K. Pereira da Silva, W. Paraguassu, M. Maczka, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho and J. Hanzuza; *Vibrational properties of $Cs_4W_{11}O_{35}$ and $Rb_4W_{11}O_{35}$ systems: high pressure and polarized Raman spectra*; Journal of Raman Spectroscopy, (2010). (anexo ao final do trabalho).

Vibrational properties of $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems: high pressure and polarized Raman spectra

K. Pereira da Silva,^a W. Paraguassu,^{b*} M. Maczka,^b A. G. Souza Filho,^c P. T. C. Freire,^c J. Mendes Filho^c and J. Hanuza^{b,d}

$\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ (CW) and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ (RW) belong to the class of hexagonal bronzes whose structure originates from the K_xWO_3 superconductor hexatungstate. Charge-imbalanced tungsten bronzes are dielectric materials with rich polymorphism, ferroelectric properties and second-harmonic generation. In this work, we report the polarized Raman spectra results for both CW and RW, as well as results of high-pressure Raman scattering experiments (0.0–11.0 GPa) for the $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ system, in which we have observed two structural phase transitions at ~ 4 and 7.5 GPa. We discuss these transformations and polarized Raman spectra on the basis of lattice dynamics calculation in the related system KNbW_2O_9 . Polarized Raman spectra provide strong indication that the highest wavenumber modes observed in these systems originate from tungsten or oxygen vacancies. The observation of a soft-like mode indicates that the observed phase transitions exhibit a displacive-type behavior, thus further indicating that these transformations are likely related to reorientations of the octahedral units. The soft mode nature is discussed as well.

PACS: 77.80.Bh; 78.30.Hv; 78.30.-j. Copyright © 2010 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: Raman scattering; phase transitions; high pressure; ferroelectric; vibrational properties

Introduction

A_xWO_3 (A = alkali metal ions) are well-known superconductor systems.^[1] $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ (A = Cs, K, Rb, Cs, Tl) are valence-balanced hexagonal bronzes (VBHBs) obtained by partial substitution of the tungsten atoms in the A_xWO_3 structure by atoms with lower valence states (B = Bi, Nb, Ta, Zr, Sc, etc.). VBHBs can be also formed in the $\text{A}_2\text{O}-\text{WO}_3$ system.^[2,3] In this case, the charge imbalance induced by the alkali-metal cation A^+ is compensated by the creation of ordered oxygen vacancies within the ac hexagonal plane.^[3] For an $\text{A}:\text{W}$ ratio near 1:3, these VBHBs crystallize in the hexatungstate structure.^[2] $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ (CW) and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ (RW) belong to this class of compounds. Few X-ray data are available in the literature for these systems.^[4,5] To the best of our knowledge, the crystal structures of CW and RW have not been reported in the literature. One reason for this is the presence of crystal domains (resulting from layers) that make structure refinement very difficult. X-Ray diffraction results suggest that CW and RW are orthorhombic with the x -axis perpendicular to the layers.^[6] Additionally, the pseudo hexagonal c/a ratio is similar for CW, RW and KNbW_2O_9 systems (~ 1.5), as well as their Raman signatures.^[6] These results strongly suggest that these systems present closely related structures and they can be seen as close to the K_xWO_3 prototype hexagonal structure. A number of orthorhombic space groups have been found for tungsten bronze type systems and they are candidates as possible orthorhombic structures for RW and CW, namely, $\text{Pbn}2_1$, $\text{Pbc}2_1$, Pcca , $\text{Cmm}2$, Pcna or Pcma space group, among others.^[3,7,8]

Conventional A_xWO_3 hexagonal bronzes present essentially metallic conductivity, while VBHBs and hexatungstates are dielectrics. As a result of the creation of ordered oxygen vacancies,

$[\text{WO}_3]_\infty$ layers are formed and the hexatungstate crystals show pronounced cleavage, i.e. they can be regarded as layered materials. The structure of VBHBs consists of vertex-linked WO_6 octahedra with large A^+ cations in the hexagonal channels oriented along the z_{hex} direction (x_{orth} direction in orthorhombic system).^[4] These materials undergo a number of phase transitions and display ferroelectric or anti-ferroelectric properties associated with reversible dipole orientations arising from displacements of tungsten atoms from the center of the WO_6 octahedral units. This displacement is attributed to a second-order Jahn–Teller effect.^[3] Furthermore, some members of the VBHB family exhibit second-harmonic generation.^[9,4]

In the present work, we report the results of high-pressure Raman scattering experiments on $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ hexatungstate in the 0.0–11.0 GPa pressure range. This material exhibits two pressure-induced phase transitions in this pressure range. Additionally, we report results from lattice dynamics (LD) calculations in the closely

* Correspondence to: W. Paraguassu, Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, PO Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland. E-mail: wparaguassu@pq.cnpq.br

a Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, MA 65085-580, Brazil

b Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-950 Wrocław 2, Poland

c Departamento de Física, Universidade Federal do Ceara, Fortaleza, CE 60455-970, Brazil

d Department of Bioorganic Chemistry, University of Economics, 53-345 Wrocław, Poland

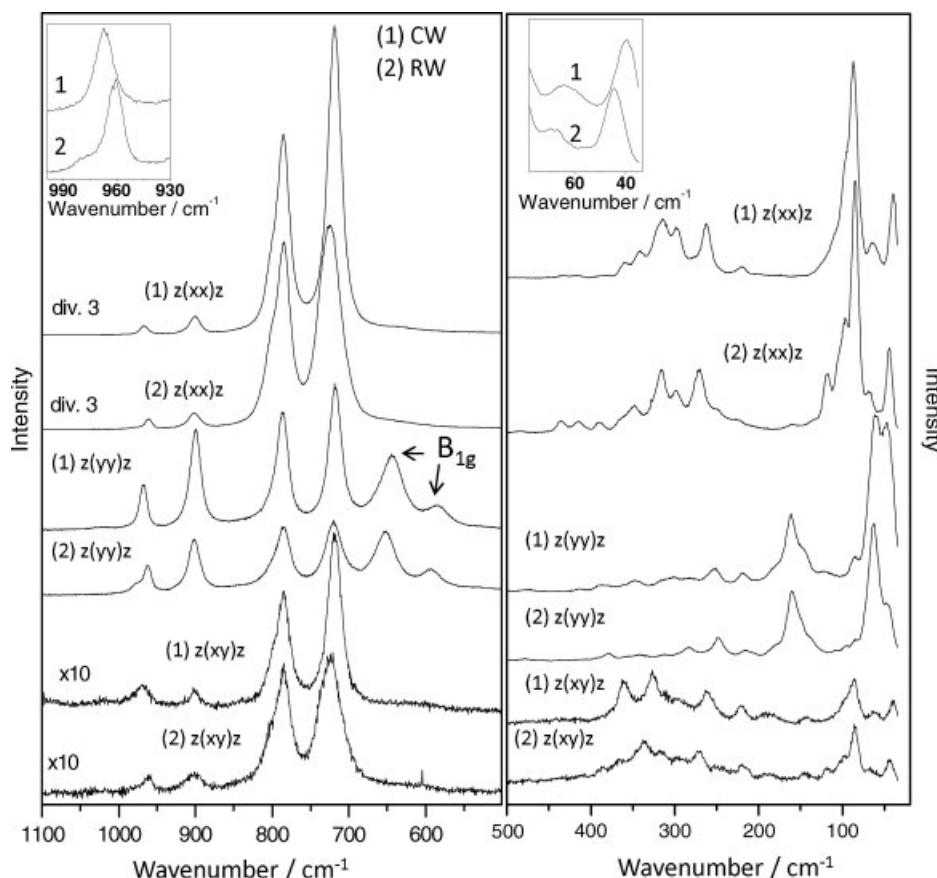


Figure 1. Comparison of polarized Raman spectra of (1) cesium and (2) rubidium tungstates.

related system KNbW_2O_9 , and discuss results from the polarized Raman spectra for $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. For completeness sake, and on the basis of LD results, we discuss the low-energy, soft-like modes in $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems.

Experimental

The synthesis of $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ crystals has been described elsewhere.^[6] The addition of ~10% bismuth oxide leads to the enhancement of the crystal growth rate. However, X-ray photoelectron spectroscopy analysis showed that Bi is not incorporated into the structure and the composition is that of hexatungstate.

The pressure-dependent Raman spectra were obtained with a Jobin-Yvon T64000 spectrometer operating in the double-subtractive mode, equipped with a N_2 -cooled charge-coupled device detection system. The 514.5-nm line of an argon ion laser was used as the excitation source. An Olympus microscope lens with a focal length f of 20.5 mm and numerical aperture (NA) 0.35 was used to focus the laser beam on the sample surface. High-pressure Raman experiments were performed at room temperature using a diamond anvil cell with a 4:1 methanol:ethanol mixture as the pressure transmitting fluid. The pressure calibration was achieved by using the well-known pressure shift of the ruby luminescence lines. The spectrometer slits were set for a resolution of 2 cm^{-1} . For acquisition of one spectral range, we used 180 s and four acquisitions. A relaxing time of 30 min (time needed for relaxing the anvil cell screw) was

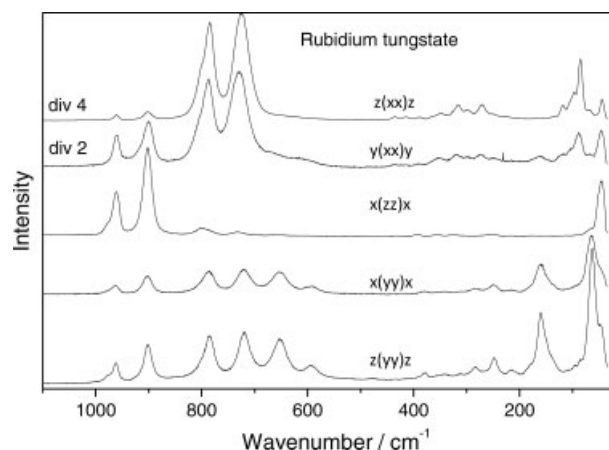


Figure 2. Polarized Raman spectra of rubidium tungstate.

used. In our experiments, the two spectral ranges ($30\text{--}600$ and $600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) demanded 44 min for each pressure point.

Results and Discussion

Polarized spectra and calculations results

Before discussing the spectra of CW under pressure, we will first discuss its polarized Raman spectra at ambient pressure and room temperature. Figures 1 and 2 show the polarized Raman spectra

of CW and RW tungstates. The similarity of our polarized Raman spectra, as well as previous XRD data, suggests that RW and CW are isostructural, belonging to the orthorhombic system.^[6] It is important to mention that we use different axis notations for the orthorhombic and hexagonal hexatungstates. The correlation among these systems is as follows: *x* orthorhombic is *z* hexagonal; *y* orthorhombic is *x* hexagonal and *z* orthorhombic is *y* hexagonal.

In order to get insight into the vibrational properties of CW and RW systems, we have performed LD calculation for the *Cmm2* orthorhombic KNbW₂O₉ (KNW) prototype. For the orthorhombic KNW (*Cmm2* space group) containing 39 atoms in the unit cell, 114 modes are expected, which are distributed among 30A₁ + 24A₂ + 31B₁ + 29B₂ irreducible representations of the *mm2* (C_{2v}) point group.

LD calculations were performed using the GULP code developed by Prof. Julian J. Gale.^[10] We determined a set of classical ionic pair potential that better optimizes the KNW structure (*Cmm2* space group). The obtained set of potential parameters was then used to derive the initial force constants, which were refined using the Wilson's FG matrix method and the software package VIBRATZ developed by Dowty.^[11]

The ionic shell model used in the GULP code treats the material as a collection of core-shell systems (symbolizing nuclei and electron shell) interacting with each other through electrostatic and short-range classic potentials. This model was successfully used for a number of molybdate- and tungstate-based systems.^[12–14] The following interatomic potential is taken into account:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + b_{ij} \exp \left[\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}} \right] - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

The first term is related to the Coulomb forces for modeling the long-range interactions. The second term is related to the Born–Mayer-type repulsive interaction for accounting the short-range forces. A van der Waals attractive interaction (third term) models the dipole–dipole interaction. *z_i* and *z_j* are the effective charges of the *i* and *j* ions, respectively, separated by the distance *r_{ij}*.

Table 1. Potential parameters (Eqn (1) in the text) and ionic charges used in the LD calculation

Buckingham			
Shel–shel	<i>b</i> (eV)	ρ (Å)	<i>c</i> (eV Å ⁶)
K–O	905.507	0.326	0
O1–W (O1–Nb)	760.4	0.4386	0
O2–W (O1–Nb)	690.4	0.4386	0
O–O	9547.96	0.2192	32
Three body			
Shel–shel–shel	<i>K</i>	θ	
K–O1–O1	0.10	180	
Shel charges <i>Y</i>			
<i>Z_K</i> = 0.26; <i>Z_{W,Nb}</i> = 5.9; <i>Z_O</i> = –2.01			

Our labeled oxygen O1 correspond to oxygens 2,4,6 and 9 from Ref. [8]
Our oxygen O2 correspond to oxygens 1,3,5,7,8 from Ref. [8].

The parameters ρ_{ij} and *b_{ij}* correspond to the ionic radii and ionic stiffness, respectively. The initial lattice parameters and atomic positions for the KNW structure were taken from the experimental data.^[8] The optimized potential parameters and ionic charges obtained after energy minimization are listed in Table 1. By using this set of parameters, a good agreement between the calculated (*a* = 21.7358 Å, *b* = 12.5492 Å, *c* = 3.8619 Å) and experimental (*a* = 21.9554 Å, *b* = 12.6072 Å, *c* = 3.8774 Å) lattice parameters was obtained (deviations were smaller than 1.5%).

We will now discuss the spectra in the light of the LD results. According to our LD modeling, the modes in the 700–800 cm^{–1} range are related to the apical oxygen vibrations along the *x_{ort}* axis (see representative eigenvectors in Fig. 3(a)). This is the reason why these modes are very strong for [z(xx)z]_{ort} and [y(xx)y]_{ort} scattering geometries (Fig. 2). On the other hand, the modes in the 550–700 cm^{–1} range can be assigned to the stretching modes of equatorial oxygen atoms (Fig. 3(b)), and these modes present strong components of tubular-like modes, specifically tangential

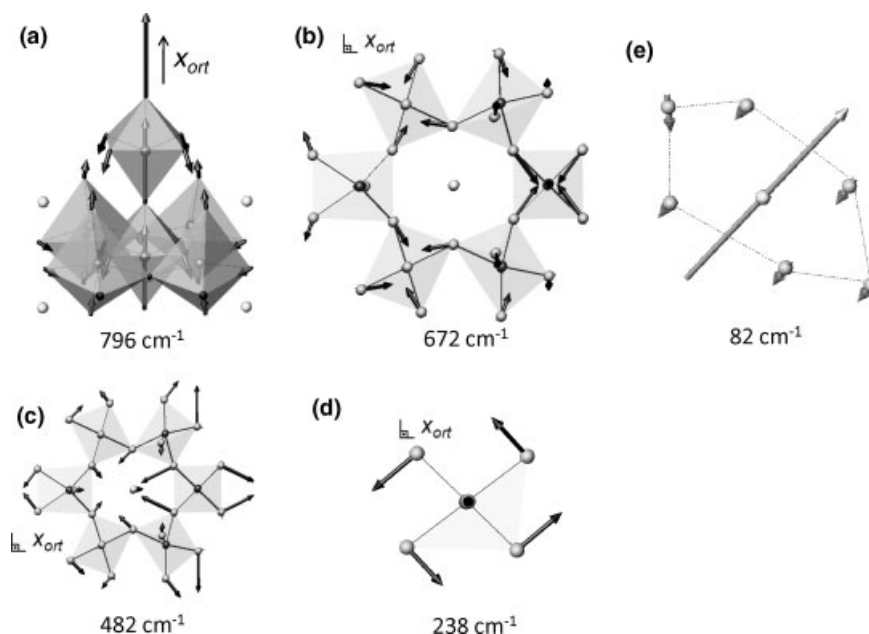


Figure 3. Some representative displacement eigenvectors (and wavenumbers) for calculated modes on the KNW system.

Table 2. Experimental and calculated wavenumbers along with the proposed (calculated) assignments

Calculated (cm ⁻¹)				Some observed Raman bands for CW system (cm ⁻¹)			Wavenumber range/assignment
A1	A2	B1	B2	z(xx)z	z(xy)z	z(yy)z	
				970	970	968	900–1000/vacancy bands related to equatorial oxygen vibrations
				967	901	900	
				901			
796.6	790.4			799	787	787	700–800/apical oxygen vibrations
792.1				785			
751.1		753.6	692.6	719	718	718	
692.2	686.9	696.5					
672.0		670.3					550–700/stretching modes of equatorial oxygen atoms
643.3	656.7	653.0	659.5			644	
615.3	625.7	642.8	614.5				
575.5	571.1	606.8	572.1			584	
	542.7	548.4	543.8				470–200/bending modes 110–350/octahedral librations
482.0	467.6	426.7	453.4			474	
417.3	401.7	410.1	437.9				
402.6	381.5	399.5	410.2			414	
373.1	368.5	369.0	384.2			385	140–60/ W translations 85–30/strong K translations
349.1	338.6	356.2	366.7			348	
337.3	320.4	350.4	356.9	360			
326.1	309.5	334.6	348.4	343	360		
315.1	278.9	324.7	319.7	316	326	306	140–60/ W translations 85–30/strong K translations
287.8	269.0	310.5	316.8	297			
271.4	262.6	289.2	289.0	263	297	282	
244.0	223.3	266.3	271.5		261		
238.6		261.4	252.9			253	140–60/ W translations 85–30/strong K translations
		222.7	240.6			218	
			228.3	220	221	183	
			221.8		188	162	
169.9	168.3	161.0	167.9		143	146	140–60/ W translations 85–30/strong K translations
104.0	91.4	110.9	107.4	111	106	119	
97.1	88.1	100.9	102.4				
95.5	83.5	95.6	97.9	97	95		
89.4	76.1	88.9	81.6	87	86	87	140–60/ W translations 85–30/strong K translations
81.7	66.7	81.8	74.5				
75.4	63.0	79.8	64.1	63	62	62	
69.4		71.1	60.4				
59.0		67.7	49.2	40	40	47	140–60/ W translations 85–30/strong K translations
30.4		64.2					
		31.4					

The experimental values were taken from polarized spectra of CW system only for comparison sake.

modes observed in the hexagonal structure.^[15] Since these modes present strong components in the $z_{\text{ort}}y_{\text{ort}}$ plane, they are not observed in the $[z(xx)z]_{\text{ort}}$ and $[y(xy)y]_{\text{ort}}$ scattering geometries (Fig. 2). The modes in the 480–200 cm⁻¹ range are bending modes. They present strong components of oxygen motions radial to hexagonal cavities (Fig. 3(c)) and involve motions of apical atoms in the $z_{\text{ort}}y_{\text{ort}}$ plane. Octahedral librations were calculated in the 350–180 cm⁻¹ range (Fig. 3(d)) and the W translations at ~100 and ~60 cm⁻¹. High-amplitude K translations were calculated at 75 and 30 cm⁻¹. This result is consistent with the strong bands observed in the polarized Raman spectra at ~44 and ~87 cm⁻¹ (Fig. 2). A complete list of the calculated modes is presented in the Table 2. Some experimental wavenumbers for the CW system are shown in this table for comparison.

As can be seen from Fig. 2, strong bands are observed in the $[x(zz)x]_{\text{ort}}$ spectra in the 900–1000 cm⁻¹ interval. This result indicates that the corresponding modes involve strong motions along the z_{ort} axis. Therefore, they cannot be attributed to the stretching of the apical oxygen atoms, for which strong oxygen motions are expected along the x_{ort} axis but not along the z_{ort} axis. We believe that these high wavenumber extra bands result from the W vacancies formed because of a charge compensation mechanism. The presence of the W vacancies leads to the formation of short W=O terminal bonds oriented perpendicular to the cleavage planes, i.e. along the z_{ort} axis, and these bonds give rise to the bands observed above 900 cm⁻¹. In KNbW₂O₉, these bands are weak due to the low concentration of vacancies. In our previous work, we have refined the force

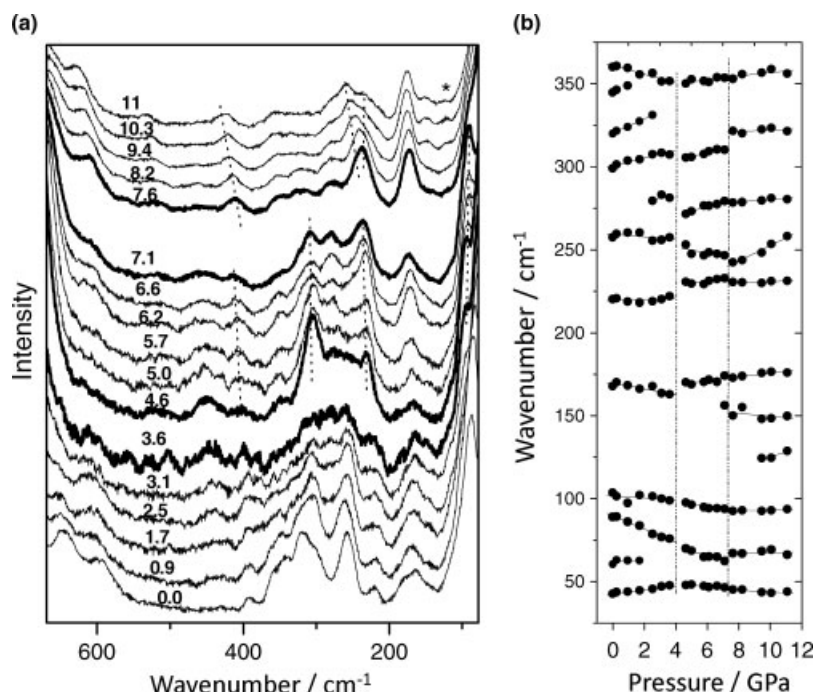


Figure 4. (a) Raman spectra of CW recorded at different pressures during compression experiments (low wavenumber region). The numbers above the spectra are the respective pressures in GPa. (b) Wavenumber versus pressure plots of the Raman modes observed in RW crystal (50–350 cm^{-1} range) for the compression experiment. The vertical line indicates the pressure at which CW undergoes phase transitions. The solid lines are linear fits on the data to $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$.

field for another member of the family in order to fit the higher bands observed in the Raman spectra (900–1000 cm^{-1}).^[15] This procedure led to an incorrect assignment of these bands to the apical oxygen motions. It is worth adding, however, that, although the wavenumbers in our previous calculations were overestimated, the nature of the calculated modes was predicted correctly.

In the low wavenumber region, it can be seen that the mode at 45 cm^{-1} for the Rb tungstate shifts to 39 cm^{-1} for the Cs tungstate (see the inset in Fig. 1(a)), and these modes are assigned to alkali-ion translations. These bands are stronger for the $[x(zz)x]_{\text{ort}}$ polarization (Fig. 2), thus suggesting that they are translational motions along the z_{ort} axis. Since the ionic mass is larger for Cs than for Rb, a translational mode of Cs should be observed at a lower wavenumber than that of Rb (according to harmonic model $\omega = \sqrt{k/m}$). This is what we observe in the inset of Fig. 1(b). On the other hand, the separation between the layers should be larger for the Cs-containing compound due to the larger ionic radius, in comparison to the Rb compound. As a result, the W=O terminal bonds would be shorter for the Cs compound, and this would explain why the band related to the W=O terminal bond is observed at higher wavenumbers for the Cs compound (at $\sim 967 \text{ cm}^{-1}$) than for the Rb compound (at $\sim 961 \text{ cm}^{-1}$; see inset for Fig. 1(a)).

Behavior of Raman spectra up to 4 GPa

Now we have a clear picture of the modes of hexatungstates at ambient conditions and we move to discuss the high-pressure Raman spectra of CW. The unpolarized Raman spectra of CW are presented in Figs 4(a) and 5(a) for different values of pressure ranging from 0.0 to 11 GPa. Figures 4(b) and 5(b) show the ω versus P plots for all observed modes. The wavenumber values were

obtained by a Lorentzian deconvolution process of the Raman spectra in the entire pressure range. The slopes of the curves (α) were obtained by linear fittings using the relation $\omega = \omega_0 + \alpha P$.

We observed that, in the 0–4.0 GPa pressure range, the high wavenumber modes (900 and 968 cm^{-1}) shift linearly toward higher wavenumbers with increasing pressure (Fig. 5). This is expected because, with the application of pressure, the distance among the layers perpendicular to the z_{ort} axis decreases and these modes are attributed to the terminal W=O bonds perpendicular to the layers. On the other hand, the modes in 700–800 cm^{-1} wavenumber range present negative α values (Fig. 5). These modes correspond to vibrations of the apical oxygen atoms, and the observed negative slope can be most likely attributed to decrease of force constants for the W–O_{ap} bonds due to increase of interaction among the adjacent octahedra as a result of the decrease of the $z_{\text{ort}}/x_{\text{ort}}$ ratio.

At first glance, the Figs 4(a) and 5(a) do not show any abrupt changes in the Raman spectra up to 4 GPa. However, a careful analysis indicates that slight changes do occur for the CW structure at 2.0 GPa. These changes are more clearly seen in the low wavenumber range (Fig. 4(b)). The existence of some structural phenomena at this pressure region must be verified in the future.

Phase transition at 4.0 GPa

Significantly clearer changes are observed in the Raman spectra of CW on compression at 4 GPa. First, jumps of high (776 and 800 cm^{-1}) and low wavenumber modes (163, 222, 256 and 280 cm^{-1}) are observed. Second, changes in the slope of the ω versus P curve can be noticed for the modes at 47, 162, 222, 694, 960 and 986 cm^{-1} . For the mode at 47 cm^{-1} , we can see more clearly the inversion of the slope of the curve in Fig. 6(a). These

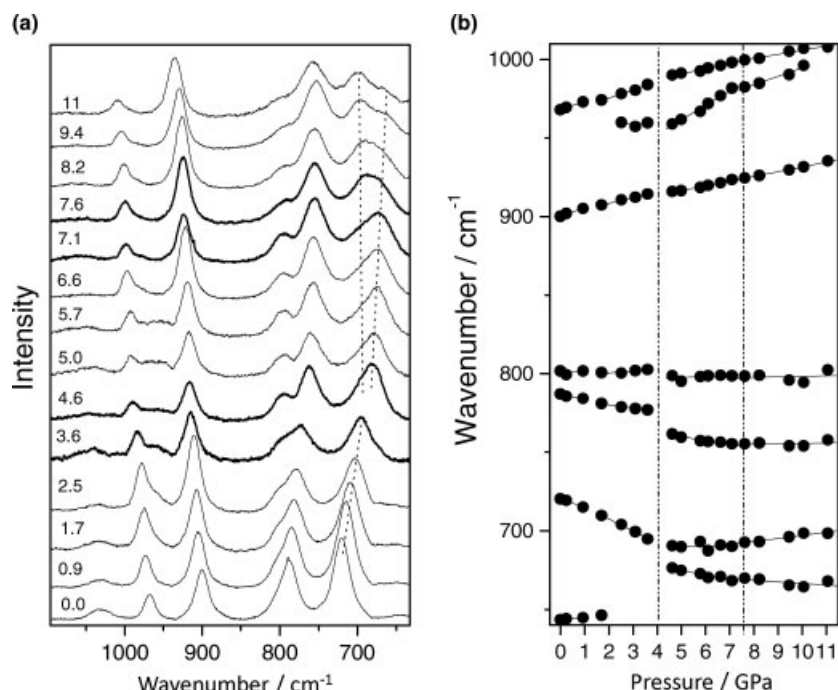


Figure 5. (a) Raman spectra of CW recorded at different pressures during compression experiments (high wavenumber region). The numbers above the spectra are the respective pressures in GPa. (b) Wavenumber versus pressure plots of the Raman modes observed in RW crystal (650–1100 cm⁻¹ range) for the compression experiment. The vertical line indicates the pressure at which CW undergoes phase transitions. The solid lines are linear fits on the data to $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$.

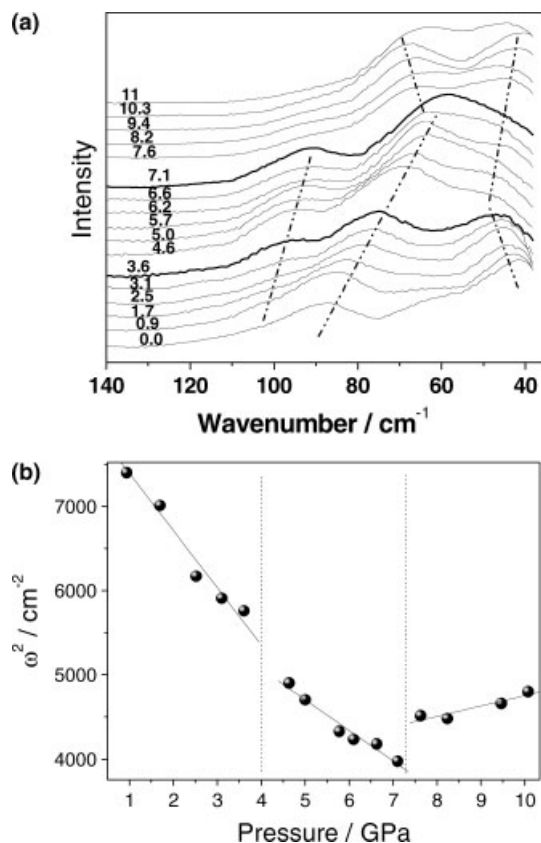


Figure 6. (a) Raman spectra of CW during compression experiments (low wavenumber region). The numbers above the spectra are the respective pressures in GPa. (b) Squared wavenumber dependence of 87 cm⁻¹ modes of CW (Cs translations, Fig. 3e).

changes strongly suggest the observation of a structural phase transition (SPT) at 4 GPa.

At the 4.0-GPa phase transition, many changes are observed in the bending modes and in the 150–350 cm⁻¹ range (a few changes are also observed below 150 cm⁻¹). This wavenumber range covers the strong contribution of octahedral librations with strong components of oxygen motions radial to hexagonal cavities. In the same way, we can see that the modes in the 670–800 cm⁻¹ range experience discontinuous anomalies during this phase transition; in particular, an abrupt red shift is observed. This behavior excludes the hypothesis of pure octahedral rotations around the c_{hex} axis, since such rotations would not lead to any abrupt changes for the apical oxygen modes. As discussed previously, these modes are pure apical oxygen motions. On the other hand, the more intense bands above 900 cm⁻¹ present no abrupt wavenumber discontinuities at 4.0 GPa. These observations indicate that the phase transition mechanism involves octahedral rotations around the z_{ort} axis and no changes along this direction. As the terminal W=O bonds are oriented along this direction, the modes associated with these bonds (above 900 cm⁻¹) should be sensitive to abrupt changes along this direction. However, no significant changes in the slopes are observed for the higher wavenumber modes, except for the side band at 959 cm⁻¹. We have not found in our calculations any reasonable explanation for the behavior of this side band. However, fitting of this mode is not completely trustworthy since its intensity is quite low.

Phase transition at 7.4 GPa

Another set of modifications in the spectra is observed at around 7.4 GPa (Figs 4 and 5). We can see wavenumber discontinuities of some bands (at 62, 247 and 310 cm⁻¹), changes of slope of the ω versus P curve (for the modes at 87, 245 and 982 cm⁻¹) and

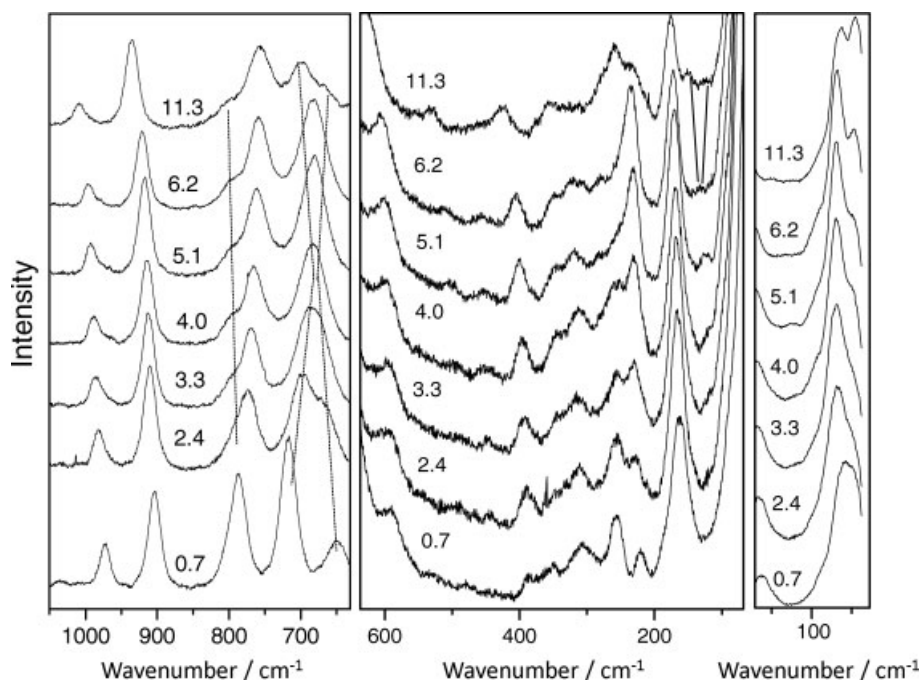


Figure 7. Raman spectra of CW during decompression experiments. The numbers above the spectra are the respective pressures in GPa.

appearance of a few new modes (at 152 and 123 cm^{-1}). A clear inversion of curve's slope can be observed in the Fig. 6 for the mode at 87 cm^{-1} . In contrast to the behavior noticed at 4.0 GPa, the most significant changes occur in the low wavenumber region. This SPT is probably associated with more subtle accommodation of the structure without significant changes of equatorial (eq W=O) and terminal (O–W–O) bonds. It is possible that the local symmetry around the alkali ion is affected as a result of subtle rotations of the octahedral units.

In general, the changes in the structure are very weak at 7.4 GPa and slightly stronger at 4.0 GPa. But even in the last case, the changes in the Raman spectra are not very strong (the number of bands and intensities do not show strong changes). We can, therefore, say that the motif of the structure is preserved. However, the increase of pressure leads to a decrease of the $Z_{\text{ort}}/X_{\text{ort}}$ ratio (between the parameter perpendicular to the layers and within layers). This is what is expected since the forces between the layers are weaker and so the compressibility is larger.

Low-energy modes

One additional point to be highlighted is related to the 87 cm^{-1} mode of CW hexatungstate (Fig. 6). Our calculations reveal that this mode can be assigned to a rigid unit mode (RUM), which is related to either octahedral librations or strong alkali ion translations. This mode presents soft-like behavior, i.e. its squared wavenumber shows a linear decrease on increasing pressure. This behavior can be clearly seen in Fig. 6(b). The solid lines are linear fittings to the equation $\omega^2 = \omega_0^2 + \alpha P$. In the polarized spectra, we see that this mode's strong contribution along the x orthorhombic axis [Fig. 2, $x(yy)x$ and $z(yy)z$ polarization]. This contribution indicates that translations of alkali ion along the x -axis are predominant for this mode, which is against the assignment to RUM pattern (Fig. 3(e)). The soft character for this mode can be due to a decrease of the hexagonal cavity (increase of Cs–O interaction). Stronger

interaction of oxygen and alkali ions would increase the amplitude of motions of the alkali ion along the hexagonal axis.

The phase transition at 4.0 GPa in CW is clearly indicated by discontinuities and/or changes in the slope of the curve for this mode. The mode at 87 cm^{-1} collapses at 7.4 GPa, giving rise to a non-soft-like mode (positive slope of the curve). Therefore, according to the soft mode theory based on Landau theory, it is possible that this phase transition can be related to some kind of displacive mechanism, thereby giving rise to a group/subgroup transformation.^[16]

On relaxing pressure

In order to get more insight into the behavior with pressure of the phase transitions in CW, we also performed Raman studies of the CW crystal during decompression (Fig. 7). Upon releasing the pressure, the spectrum of the starting orthorhombic phase was partially recovered, as can be observed in Fig. 8. By comparing the spectra acquired at 11.3 and 6.2 GPa, we can observe (1) the intensity inversion of 45 and 64 cm^{-1} bands, (2) coalescence of bands at 126 and 150 cm^{-1} giving rise to the 130 cm^{-1} band at 6.2 GPa, (3) appearance of bands at around 320 and 460 cm^{-1} and (4) strong intensity increase of the band at 234 cm^{-1} . These changes indicate the reversibility of the SPT observed at 7.4 GPa. In Fig. 8, we compare the Raman spectra recorded after releasing the pressure and before increasing the pressure. The recovery of the ambient phase can be better visualized in the WO_6 internal modes region, i.e. the internal modes recover their original wavenumber values. However, we can see in Fig. 8 that the low wavenumber modes are still under the effect of residual tension even for zero pressure after the experiment. For example, the low wavenumber soft-like mode, after releasing pressure, does not recover its original wavenumber and remains at a lower wavenumber than before the experiment ($\sim 60 \text{ cm}^{-1}$). This behavior can probably be attributed to the residual tension in the CW structure.

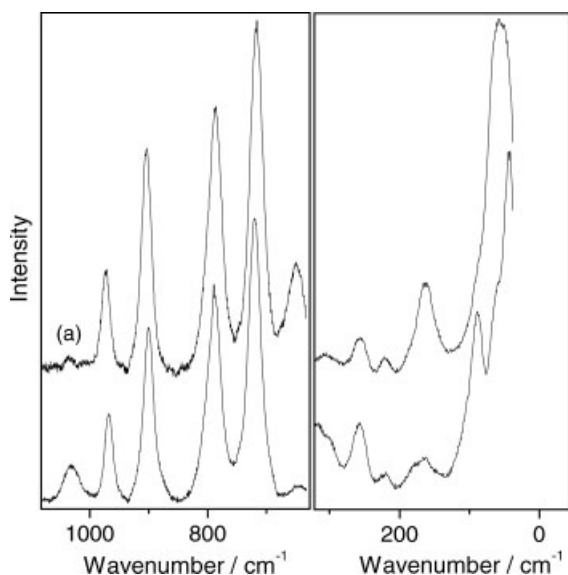


Figure 8. Raman spectra of CW at room pressure (a) after releasing the pressure and (b) before the experiment.

Conclusions

Cs₄W₁₁O₃₅ and Rb₄W₁₁O₃₅ hexatungstates were investigated by polarized Raman experiments, and the former system was investigated using high-pressure experiments. The assignment of the modes was made based on LD calculation in the closely related KNW structure. The polarized spectra reveal that CW and RW are isostructural and the layers are more spaced in the CW system when compared to RW. For the CW system, we observed two set of modifications in the Raman spectra at around 4.0 and 7.4 GPa. The modifications observed at these pressures are attributed to SPTs leading to symmetry lowering. The modifications observed at 4 GPa do not affect significantly the terminal W=O stretching modes. This observation indicates that this phase transition involves rotation of the octahedra around the z_{ort} axis with no abrupt changes along this axis. The phase transition at 7.4 GPa is subtle, involving mainly changes in the lattice modes. We believe that local symmetry is reduced at the alkali ion site due to the octahedral reorientation.

The observation of soft-like mode at 87 cm⁻¹ in the CW system suggests a displacive character of at least one of the observed phase transitions and the possibility of group/subgroup symmetry relation. This mode is related to strong Cs translations along the x -axis, and the soft character of this mode is related to diminishing of the unit cell in the yz plane (decrease of the hexagonal cavity). The transformations observed in the CW system are reversible, with observation of residual tension.

Acknowledgements

The Brazilian authors acknowledge financial support from CNPq, CAPES, FUNCAP and FINEP agencies. WP acknowledges CENA-PAD–Campinas for allowing the use of its computational facilities.

References

- [1] P. Labbe, *Key Eng. Mater.* **1992**, 68, 293.
- [2] A. Klug, *Mater. Res. Bull.* **1977**, 12, 837.
- [3] V. A. Isupov, *Ferroelectrics* **1985**, 65, 181.
- [4] V. K. Yanovskii, V. I. Voronkova, S. Y. Stefanovich, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1977**, 22, 731.
- [5] I. P. Klimova, V. I. Voronkova, S. A. Okonenko, S. Y. Stefanovich, V. K. Yanovsky, *Kristallografiya* **1980**, 25, 1.
- [6] M. Maczka, J. Hanuza, A. Waskowska, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, 432.
- [7] S. F. Solodovnikov, N. V. Ivannikova, Z. A. Solodovnikova, E. C. Zolotova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1998**, 34, 1011.
- [8] H. Y. Chang, T. Sivakumar, K. M. Ok, P. S. Halasyamani, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8511.
- [9] G. N. Minaeva, V. I. Voronkova, V. K. Yanovskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1979**, 24, 157.
- [10] J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 93, 629.
- [11] E. Dowty, *Phys. Chem. Miner.* **1987**, 14, 67.
- [12] M. Maczka, W. Paraguassu, A. G. Souza, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes, J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36(1), 56.
- [13] G. D. Saraiva, W. Paraguassu, M. Maczka, P. T. C. Freire, J. A. Lima, C. W. A. Paschoal, J. Mendes, A. G. Souza, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39(7), 937.
- [14] M. Maczka, J. Hanuza, W. Paraguassu, A. G. Souza, P. T. C. Freire, J. M. Filho, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 11.
- [15] J. S. Coelho, W. Paraguassu, M. Maczka, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, F. Mendes, J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, 40, 1150.
- [16] J. F. Scott, R. F. Leheny, J. P. Remeika, A. R. Sweedler, *Phys. Rev. B* **1970**, 2, 3883.