



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAISA MARYA SOUZA DE OLIVEIRA

**Fônons ópticos das perovskitas duplas $A_2NiB''O_6$
(A = Ba, Sr e B'' = Mo, W)**

São Luís
2013

RAISA MARYA SOUZA DE OLIVEIRA

Fônons ópticos das perovskitas duplas $A_2NiB''O_6$

A = Ba, Sr e B'' = Mo, W)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eder Nascimento Silva

São Luís

2013

RAISA MARYA SOUZA DE OLIVEIRA

Fônons ópticos das perovskitas duplas $A_2NiB''O_6$

(A = Ba, Sr e B'' = Mo, W)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eder Nascimento Silva
Doutor em Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos
Doutor em Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana
Doutor em Física
Universidade Federal do Piauí

Dedico este trabalho ao prof. Dr. Paulo Wilson Mauriz, quem me incentivou, desde o início, a fazer este Mestrado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, presença constante em cada momento desta nossa jornada.

Aos meus pais, Edson e Vilma, que tudo sacrificaram para que aos filhos nada faltasse.

Aos meus irmãos, Elizabeth, Cláudia, Edson Neto, Felipe e Pedro.

Ao meu esposo Paulo Sérgio, pelo apoio incondicional na minha formação profissional e humana.

Aos meus amigos, fonte de força.

Aos professores, em especial, Antônio Soares, Fábio Sales, Eduardo Santos, Willian Paschoal, Edilberto Silva e Rodolfo Casana, pelo exemplo.

Ao meu orientador, prof. Eder, pela paciência e caminhada juntos.

Ao coordenador do PPGF, Manoel Messias, modelo de trabalho e competência.

Aos professores do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), prof. Dr. Alan Silva e prof. Dr. Clenilton Costa.

Aos meus colegas, Guillermo, Alyson Bruno, João Elias, Célio Diniz, Rosinete, Antônio, Adriano, Marcos Rogério, Ednilson, Rodolpho, Renato, Victor Elias, Francisco, Alexsandro, André, Kleber Anderson, Flávio Moura, Rosivaldo e Ariel, pelas horas compartilhadas nas aulas, nos trabalhos em grupo e nos momentos de descontração.

A Josy Moreira e ao pessoal administrativo do PPGF.

À CAPES, pelo fomento durante esses dois anos.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

Marie S. Curie

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de fônons, a temperatura ambiente, por meio das técnicas de espalhamento Raman, transmitância e reflectância de infravermelho, das perovskitas duplas Sr_2NiWO_6 (SNWO), $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ (SNMO), Ba_2NiWO_6 (BNWO) e $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ (BNMO). Os compostos que contém estrôncio cristalizam em um sistema tetragonal com grupo espacial $I4/m$ e os que contém bário cristalizam em um sistema cúbico com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Essas estruturas perovskitas duplas podem ser representadas como uma rede tridimensional de octaedros NiO_6 e $\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}$) alternados, com os átomos de Ba e Sr ocupando os espaços intersticiais. Os espectros Raman e infravermelho são interpretados por meio da análise do grupo fator em termos dos grupos espaciais $I4/m$ e $Fm\bar{3}m$. Também foram reportados os modos vibracionais de estiramento e dobramento do $\text{B}'' - \text{O}$.

Palavras-chave: Perovskitas duplas. Fônons. Raman. Infravermelho.

ABSTRACT

This work reports on room temperature Raman scattering and infrared transmittance and reflectance techniques in Sr_2NiWO_6 (SNWO), $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ (SNMO), Ba_2NiWO_6 (BNWO) e Ba_2NiMO_6 (BNMO) double perovskites oxides. The strontium containing compounds crystallize in a tetragonal system with space group $I4/m$ and barium containing compounds crystallize in a cubic system with space group $Fm\bar{3}m$. These double perovskite structures can be represented as a three-dimensional network of alternating NiO_6 and $\text{B}''\text{O}_6$ octahedra ($\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}$), with Ba and Sr atoms occupying the interstitial spaces. The Raman and infrared spectra of these crystalline perovskite oxides are interpreted by means of factor group analysis in terms of space group $I4/m$ and $Fm\bar{3}m$. Assignments of the B'' - O vibrational stretching and bending modes have been made.

Keywords: Double Perovskites. Phonons. Raman. Infrared.

LISTA DE FIGURAS

		p.
1	Representação espacial da perovsquta ideal (ABO_3). Um cubo é formado pelos cátions A, nos vértices, com um cátion B no centro. Os ânions O, nas faces, formam um octaedro. O lado do cubo, assim formado, é o parâmetro de célula, a .	13
2	Empilhamento de octaedros: um ânion O^{2-} em cada vértice, contendo o cátion B^{4+} no centro. Fora dos octaedros encontra-se o cátion A^{2+} .	14
3	Parte da célula unitária da perovsquta simples.	14
4	Cavidade cubo-octaédrica das perovsqutas simples.	14
5	Projeções das estruturas (a) desordenadas e (b) ordenadas ao longo da direção $[001]$ das perovsqutas complexas $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$. A célula unitária é destacada pelo quadrado amarelo.	17
6	Perovsqutas duplas ao longo das direções (a) $[110]$ da estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ de $A_2B'B''O_6$ (1:1) e (b) $[010]$ de $A_3B'B''_2O_9$, $P\bar{3}m1$ (2:1). Os octaedros não hachurados e hachurados são referentes aos cátions B' e B'' , respectivamente.	19
7	Vista de topo (eixo z) de uma camada de octaedros. Os círculos são os íons A. Observa-se que o octaedro central, ao girar, força seus quatro vizinhos coplanares a girar em sentido contrário.	20
8	Projeções de dois octaedros vizinhos, na direção $[001]$. Os vizinhos coaxiais podem girar (a) em direções opostas ou (b) na mesma direção. Observa-se que, em (b), os octaedros vizinhos estão sobrepostos.	21
9	Projeções das células unitárias (a) cúbica, $Fm\bar{3}m$ ($a^0a^0a^0$), (b) tetragonal, $I4/m$ ($a^0a^0c^-$) e (c) monoclinica, $P2_1/n$ ($a^-a^+c^+$) ao longo das direções $[001]$ e $[100]$. As esferas representam os sítios A (Sr e Ba), os octaedros sem hachuras representam $B'O_6$ ($B' = Ca, In$ e Mg) e os octaedros com hachuras representam $B''O_6$ ($B'' = Os, Nb$ e W).	23
10	Estrutura cristalina do $CaCu_3Ti_4O_{12}$. O retângulo do canto superior direito representa a célula unitária.	24
11	Estrutura cristalina do $CaCu_3Ga_2Ta_2O_{12}$. O retângulo no canto superior direito representa a célula unitária.	25
12	Esquema do tratamento térmico realizado durante síntese do A_2NiWO_6 .	31
13	(a) Refinamento Rietveld do padrão de DRX a $298^\circ C$ para amostra Ba_2NiWO_6 . (b) Refinamento Rietveld do padrão de DRX a $298^\circ C$ para amostra Sr_2NiWO_6 .	32
14	Esquema do tratamento térmico realizado durante a síntese do A_2NiWO_6 .	34
15	(a) Refinamento Rietveld dos padrões de DRX a $298^\circ C$ para a amostra de Sr_2NiMoO_6 . (b) Refinamento Rietveld dos padrões de DRX a $298^\circ C$ para a amostra de Ba_2NiMoO_6 .	35
16	Sequência dos números de onda dos modos vibracionais ν_{1,\dots,ν_5} dos octaedros ($WO_6, TeO_6, UO_6, MoO_6, TaO_6, NbO_6$) e das translações da rede T^1 (F_{1u}), T^2 (F_{1u}) e T (F_{2g}) de várias perovsqutas duplas ordenadas como função do fator de tolerância.	42

17	Molécula XO_6 no sistema de referência do cubo para facilitar a visualização.	45
18	(a) Vibrações livres do grupo molecular octaedral XY_6 : modos de estiramento. (b) Vibrações livres do grupo molecular octaedral XY_6 : modos de deformação dos ângulos.	49
19	Estruturas cristalinas do (a) BNWO, O_h^5 ($Fm\bar{3}m$) e (b) SNWO, C_{4h}^5 ($I4/m$).	51
20	Espectros de transmitância no infravermelho dos compostos SNWO, SNMO, BNWO e BNMO medidos em temperatura ambiente. As setas indicam as vibrações devido às impurezas.	53
21	Comparação dos espectros de transmitância no infravermelho das impurezas e das perovskitas em estudo.	54
22	Espectros de reflectância difusa no infravermelho dos compostos SNWO, SNMO, BNWO e BNMO medidos em temperatura ambiente.	56
23	Espectros Raman dos compostos SNWO, SNMO, BNWO e BNMO medidos em temperatura ambiente. Os asteriscos indicam as vibrações devido às impurezas.	57
24	Níveis de Energia envolvidos na Espectroscopia no Infravermelho.	69
25	Modos vibracionais de uma molécula. Os sinais + e -, indicam saindo do plano e entrando no plano, respectivamente.	70
26	(a) Espectro de transmitância. (b) Espectro de absorção.	72
27	Elongação simétrica da molécula do CO_2	73

LISTA DE TABELAS

		p.
1	Correspondência entre os grupos espaciais de perovsquitas simples e complexas e os possíveis sistemas de inclinação dos octaedros.	22
2	Alguns dos usos práticos das perovsquitas simples e complexas e suas soluções sólidas.	26
3	Dados cristalográficos, posições (x, y, z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Ba_2NiWO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: cúbico. Grupo espacial: $Fm\bar{3}m$, Z = 4. Parâmetros da célula: a = b = c = 8,0618(6) Å. V = 523,96(6) Å ³ .	33
4	Dados cristalográficos, posições (x, y, z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Sr_2NiWO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: tetragonal. Grupo espacial: I4/m, Z = 2. Parâmetros da célula: a = b = 5,5572(3), c = 7,9150(5) Å. V = 244,43(3) Å ³ .	33
5	Dados cristalográficos, posições, fatores térmicos e ocupações para a fase Ba_2NiMoO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: cúbico. Grupo espacial: $Fm\bar{3}m$, Z = 4. Parâmetros da célula: a = b = c = 8,04515(7) Å. V = 520,718(8) Å ³ .	36
6	Dados cristalográficos, posições, fatores térmicos e ocupações para a fase Sr_2NiMoO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: tetragonal. Grupo espacial: I4/m, Z = 2. Parâmetros da célula: a = b = 5,5483(2), c = 7,8939(3) Å. V = 243,01(1) Å ³ .	36
7	Informações cristalográficas das perovskitas duplas $A_2NiB''O_6$.	37
8	Análise de grupo fator para os grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) e I4/m (C_{4h}^5) das perovsquitas duplas.	40
9	Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Raman (R), infravermelho (IR), silencioso (S).	43
10	Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial I4/m. Raman (R), infravermelho (IR), silencioso (S).	44
11	Distribuição dos graus de liberdade (Γ) dos grupos $Fm\bar{3}m$ e I4/m em termos dos modos translacionais (T), libracionais (L) e internos (ν_{1-6}) do octaedro $B''O_6$ (representações irredutíveis dos grupos fatores dos grupos espaciais).	44
12	Tabela de caracteres para as vibrações normais da molécula BO_6 de grupo pontual O_h .	46
13	Números de ondas Raman e infravermelho (em cm^{-1}) para os compostos BNMO, BNWO, SNMO, e SNWO	55

SUMÁRIO

	p.	
1	Introdução	13
1.1	Perovsqita ideal	13
1.2	Perovsqitas Complexas	17
2	Objetivos	29
2.1	Geral	29
2.2	Específicos	29
3	Metodologia	30
3.1	Sínteses e estruturas cristalinas	30
3.1.1	Síntese do A_2NiWO_6 (A = Sr, Ba)	31
3.1.2	Síntese do A_2NiMoO_6 (A = Sr, Ba)	33
3.2	Espectroscopia no Infravermelho	38
3.3	Espectroscopia Raman	38
4	Teoria de grupos	39
4.1	Cálculo dos modos normais de vibração de um octaedro	45
5	Resultados e discussão	51
5.1	Espectroscopia no Infravermelho	53
5.2	Espectroscopia Raman	57
6	Conclusões	61
7	Perspectivas futuras	62
	APÊNDICE A - Espalhamento Raman	63
	APÊNDICE B - Espectroscopia no Infravermelho	68
	REFERÊNCIAS	74

1 Introdução

1.1 Perovskita ideal

As perovskitas são materiais cerâmicos cristalinos, naturais ou sintéticos, cuja fórmula deriva do mineral de mesmo nome, CaTiO_3 (titanato de cálcio), descoberto em 1839 pelo químico e mineralogista alemão Gustav Rose, que o nomeou em homenagem a um dignitário russo, Lev Alexeievitch Perovski [1]. Tais materiais, também chamados perovskitas simples, tem fórmula geral ABX_3 , na qual A^{2+} e B^{4+} são cátions e X^{2-} é um ânion, em geral, oxigênio ou flúor [2].

O CaTiO_3 possui estrutura cristalina ortorrômbica, com grupo espacial Pnma , mas a estrutura perovskita ideal é cúbica, podendo ser representada pelo SrTiO_3 com grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (O_h^1). A estrutura cúbica assim representada (ABO_3) tem os cátions A^{2+} localizados nos vértices, os cátions B^{4+} , no centro e os ânions O^{2-} nas faces do cubo (figura 1).

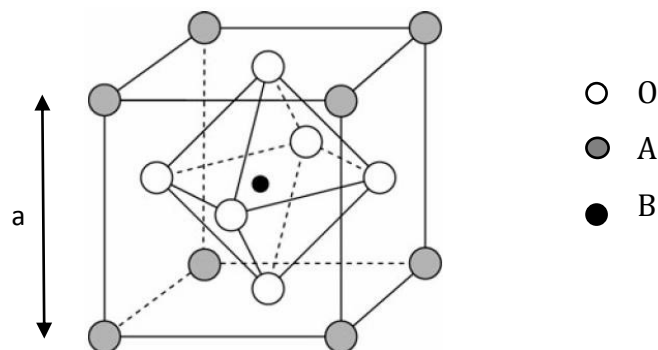


Figura 1: Representação espacial da perovskita ideal (ABO_3). Um cubo é formado pelos cátions A, nos vértices. Os ânions O, nas faces do cubo, formam um octaedro, com um cátion B no centro. O lado do cubo, assim formado, é o parâmetro de célula, a .

Considerando o íon A na origem, sua posição de Wyckoff será $1a$ $(0, 0, 0)$, o íon B terá posição $1b$ $(1/2, 1/2, 1/2)$ e os íons O estarão nas posições $3c$ $(0, 1/2, 1/2)$. Outro enfoque pode ser dado ao se visualizar as estruturas BO_6 , isto é, octaedros formados por íons O^{2-} , um em cada vértice, contendo o íon B^{4+} no centro (figura 2).

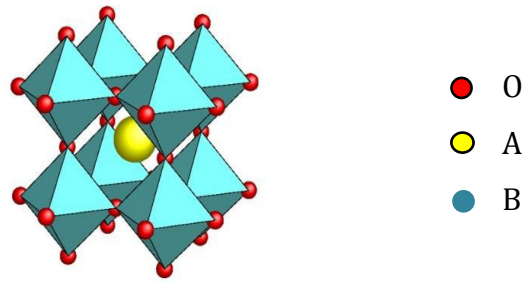


Figura 2 - Empilhamento de octaedros: um ânion O^{2-} em cada vértice, contendo o cátion B^{4+} no centro. Fora dos octaedros encontra-se o cátion A^{2+} .

No modelo de empacotamento, esferas rígidas representam os íons (figura 3). Os raios são iguais aos raios iônicos de cada espécie de cátion e de ânion. Cada cátion possui o tamanho adequado para estar em contato com um ânion X (nesse caso, o oxigênio). A perovskita pode ser, então, visualizada como uma disposição tridimensional de octaedros BO_6 e cátions A coordenados por 12 oxigênios, ocupando os espaços vazios deixados pelos octaedros, numa cavidade chamada cubo-octaedro (figura 4). Para a estrutura cubo-octaédrica, deve-se cumprir uma relação trigonométrica entre os raios iônicos R_A , R_B e R_O dos íons A, B e O, a fim de que o composto se cristalize em um perfeito empacotamento cúbico compacto [3].

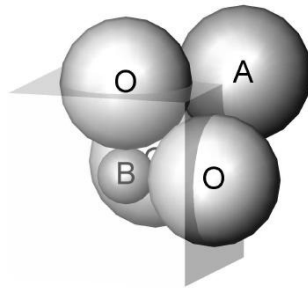


Figura 3 – Parte da célula unitária da perovskita simples.

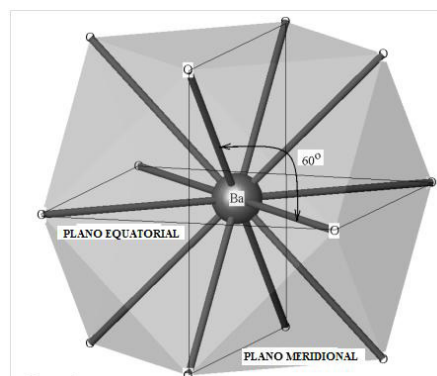


Figura 4 – Cavidade cubo-octaédrica das perovskitas simples.

A fim de simplificar a visualização dessa relação trigonométrica, comparando a figura 1 com a figura 3, observa-se que a distância entre o átomo A e o átomo O, (d_{AO}) corresponde à metade da diagonal da face do cubo e que a distância entre o átomo B e o átomo O (d_{BO}) corresponde à metade do parâmetro de célula, a . Pode-se fazer, no modelo de esferas rígidas, $d_{AO} = R_A + R_O$, bem como, $d_{BO} = R_B + R_O$, e dessa forma, escrever:

$$(R_A + R_O) = \sqrt{2} \left(\frac{a}{2}\right).$$

$$\text{Mas } R_B + R_O = \frac{a}{2}$$

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (1.1)$$

A razão expressa pela equação (1.1) é válida para uma estrutura ideal. Em 1926, Goldschmidt [4] introduziu o conceito de *fator de tolerância*, t , um parâmetro para avaliar a estabilidade do cristal enquanto se varia o tamanho dos íons componentes. O fator de tolerância é acrescido a (1.1) e definido como

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} (R_B + R_X)} \quad (1.2)$$

Esse parâmetro, t , pode ser usado como a medida do grau de distorção de uma perovskita com relação à cúbica ideal. Teoricamente, para $t = 1$, tem-se um cubo perfeito, isto é, a tensão de ligação é mínima. Na prática, verifica-se que no intervalo $0,985 < t < 1,00$ ainda se observa uma geometria cúbica ideal. Porém, se $t < 0,9$ a tensão é compensada pela inclinação e rotação dos octaedros, resultando num desvio do ângulo B-X-B de seu valor ideal de 180° , permitindo estruturas tetragonais, ortorrômbicas ou monoclinicas.

À medida que o fator de tolerância se distancia de $t = 1$, cresce a distorção em relação à perovskita ideal. Para $0,75 < t < 0,90$, o baixo padrão de conectividade dos octaedros de oxigênio resulta numa estrutura cristalina ortorrômbica (Pnma) e para valores ainda mais baixos de t , a estrutura pode assumir a forma hexagonal conhecida como ilmenita (ou ilmenite), com grupos espaciais $R\bar{3}R$ e $R\bar{3}H$, como, por exemplo, $FeTiO_3$. Por outro lado, para $t > 1$, o composto pode tornar-se uma estrutura hexagonal do tipo $P6_3cm$ [3]. As distorções na estrutura perovskita cúbica simples podem ser

atribuídas a um dos três seguintes mecanismos: distorções dos octaedros, deslocamentos dos cátions do centro dos octaedros e inclinação dos octaedros. Inclinações octaedrais são tipicamente observadas quando o cátion A é muito pequeno para a cavidade cubo-octaedral [2]. Muito comumente, a simetria total segue a das inclinações, a despeito dos deslocamentos e das distorções; e mesmo quando isso não acontece, a simetria devido às inclinações pode ser considerada separadamente [5].

Será estudada, apenas, a inclinação dos octaedros, o tipo mais comum de mecanismo de distorção, que pode ser realizada mantendo a conectividade dos octaedros BO_6 através dos vértices, já que nenhum dos compostos, objetos desta dissertação, possuem outros tipos de distorção. O trabalho publicado em 1972 por Glazer, contendo uma descrição de todas as possíveis combinações de inclinações dos octaedros, é, sem dúvida, muito útil, e será retomado no estudo das perovskitas complexas. O interesse mais recente nos materiais do tipo perovskita advém das descobertas da supercondutividade em altas temperaturas (HTSC) em perovskitas [6] e da magnetorresistência colossal (CMR) em manganitas [7], sendo os dois mais significativos progressos em ciência de materiais inorgânicos recentemente. Materiais com estrutura derivada da estrutura perovskita tem sido largamente empregados na fabricação de dispositivos. Vários compostos dessa família têm sido aplicados como transdutores piezoelétricos e piroelétricos, matriz para laser, cerâmicas transparentes, shutters eletroópticos, geradores de segundo harmônicos, entre outras aplicações [8].

A série de materiais do tipo perovskita é muito versátil. Mudanças apropriadas em sua composição podem modificar significativamente suas características físicas. Muitos íons metálicos podem ser incorporados à sua estrutura, ampliando a gama de aplicações. Além disso, a substituição do íon B em compostos do tipo ABO_3 por dois íons B' e B'' (perovskitas complexas), cujos estados de oxidação podem ser diferentes, tem sido uma importante ferramenta para o incremento do número de perovskitas conhecidas e da diversidade das propriedades físicas desses compostos.

1.2 Perovskitas Complexas

Conforme citado, a substituição do íon B em compostos do tipo ABO_3 , por dois íons B' e B'' , dão origem às perovskitas complexas, que podem ser estruturalmente ordenadas ou desordenadas. A fórmula química, geralmente, fica;



No caso particular, onde $A' = A''$ e $x = 1/2$, obtemos $A(B'_{1/2} B''_{1/2})O_3$, ou ainda, $A_2B'B''O_6$. Caso B' e B'' sejam suficientemente diferentes em carga e/ou tamanho, pode ocorrer o ordenamento (ou não) destes. Como notação, neste trabalho, fica estabelecido que o cátion B'' tem maior valência que B' . A substituição, geralmente, é obtida na razão 1:1, 1:2 ou 1:3. No ordenamento 1:1 os octaedros BO_6 alternam-se ao longo dos três eixos cristalográficos e seu *fator de ocupação*, f , é 100% para cada íon, ou seja, $f(B') = 100\%$ e $f(B'') = 100\%$. Isto significa que cada sítio B1 é ocupado por um íon B' , e cada sítio B2, ocupado por um íon B'' .

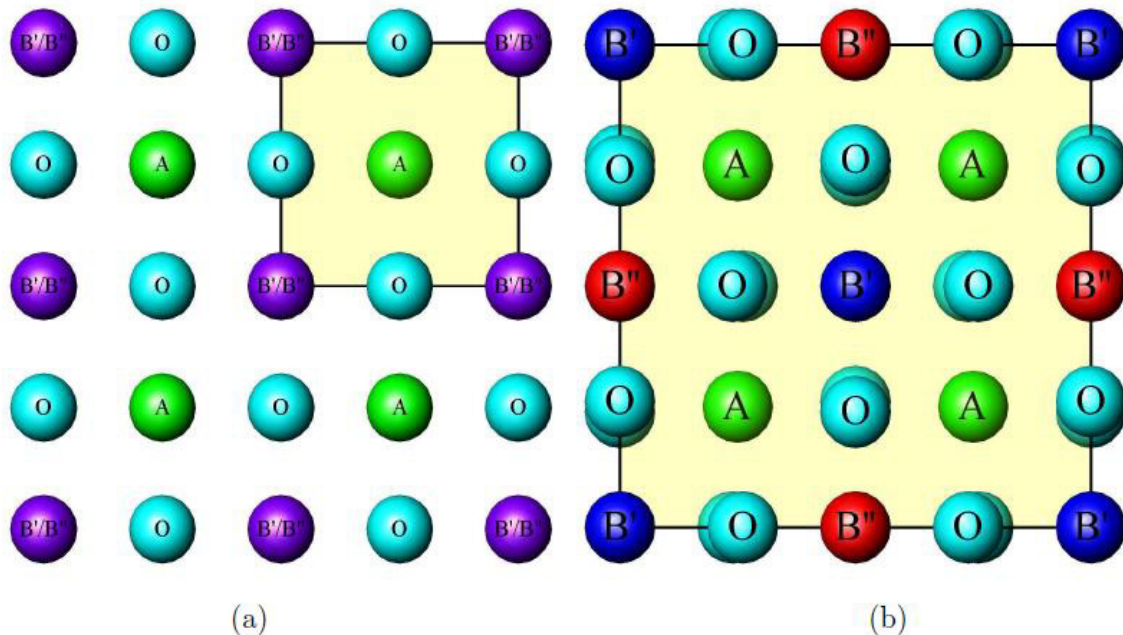


Figura 5 - Projeções das estruturas (a) desordenadas e (b) ordenadas ao longo da direção $[001]$ das perovskitas complexas $A(B'_{1/2} B''_{1/2})O_3$. A célula unitária é destacada pelo quadrado amarelo.

No ordenamento 1:1, os cátions B' e B'' ocupam posições não equivalentes com simetrias de sítios iguais, formando octaedros do tipo B'O₆ e B''O₆ que se alternam ao longo de uma dada direção. O arranjo resultante é chamado "rock salt" e os compostos que possuem esta ordem são chamados de perovskitas duplas ordenadas, com fórmula química A₂B'B''O₆. Como efeito da ordem, a célula unitária deixa de ser primitiva (Pm $\bar{3}$ m) para dar lugar a uma célula unitária centrada em todas as faces (Fm $\bar{3}$ m). O parâmetro da rede cúbica de face centrada a_F é dobrado em relação ao da rede cúbica simples (a_F = 2a_P) e o volume é, então, multiplicado por oito (V_F = a_F · a_F · a_F = a_F³ = (2a_P)³ = 8a_P³ = 8V_P). Um exemplo de perovskita dupla ordenada é o Pb₂MgWO₆ (PMW).

Para a razão 1:2 (ou 2:1), a estequiometria é da forma A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃, podendo ser escrita A₃B'B''₂O₉ ou A₃B'₂B''O₉. Nesse caso, há várias aplicações, mas pode-se ressaltar seu emprego em ressonadores de microondas. Também para o ordenamento 1:2, o fator de ocupação é 100%. Em geral, uma estrutura desordenada é dada pela desordem ocupacional dos sítios B, podendo, por exemplo, o fator de ocupação ser f = 50% (ver figura 5).

Usando o *parâmetro de ordem de longo alcance*, η, para a caracterização do grau de ordem nos sítios B das redes perovskitas duplas [9], é possível escrever:

$$A[B'_{(2+\eta)/6}B''_{(1-\eta)/6}]_{B1}[B'_{(2-\eta)/6}B''_{(1+\eta)/6}]_{B2}O_3 \quad (1.4)$$

Quando η = 1, a equação anterior pode ser reescrita da seguinte forma:

$$A_2(B')_{B1}(B'_{1/3}B''_{2/3})_{B2}O_6 \quad (1.5)$$

Nesse caso, há compostos que são perovskitas duplas com um dos sítios B1 ocupados por B' e exibem uma desordem parcial intrínseca tipo B'_{1/3}B''_{2/3} nos sítios B2. Esse tipo de desordem foi verificado para as perovskitas de grupos espaciais Fm $\bar{3}$ m: A₃Co₂B''O₉ (A = Sr e Ba e B'' = Te e W) [10]; I4/m: Sr₃Fe₂B''O₉ (B'' = Te, U, Mo) [11-12] e P2₁/n: Ca₃Fe₂BWO₉ [13] e A₃CoNb₂O₉ (A = Sr e Ba) [14], nos quais se fez A'=A" e x = 1/3 na equação (1.3). Assim, o ordenamento dos cátions B também pode ocorrer quando x = 1/3 (ou 2/3), resultando em perovskitas completamente desordenadas (perovskitas

simples e duplas 1:1), de ordem 1:1 ou de ordem 1:2, dependendo da desordem ocorrida nos sítios dos cátions B. No caso da ordem 2:1 (ou 1:2) as fórmulas químicas das perovskitas podem ser reescritas na forma $A_3B'_2B''O_9$ ou $A_3B'B''_2O_9$. Nesse tipo de ordem, a fase de alta simetria pertence ao grupo espacial hexagonal $P\bar{3}m1$, como observado para os compostos $Ba_3ZnTa_2O_9$ [15] e $Sr_3CaRu_2O_9$ [16]. Nesta estrutura, os octaedros também são conectados pelos vértices e sua diferença em relação à estrutura anterior é que a alternância dos octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ está na ordem de um octaedro $B'O_6$ para dois octaedros $B''O_6$. A figura 6 mostra esse tipo de ordem.

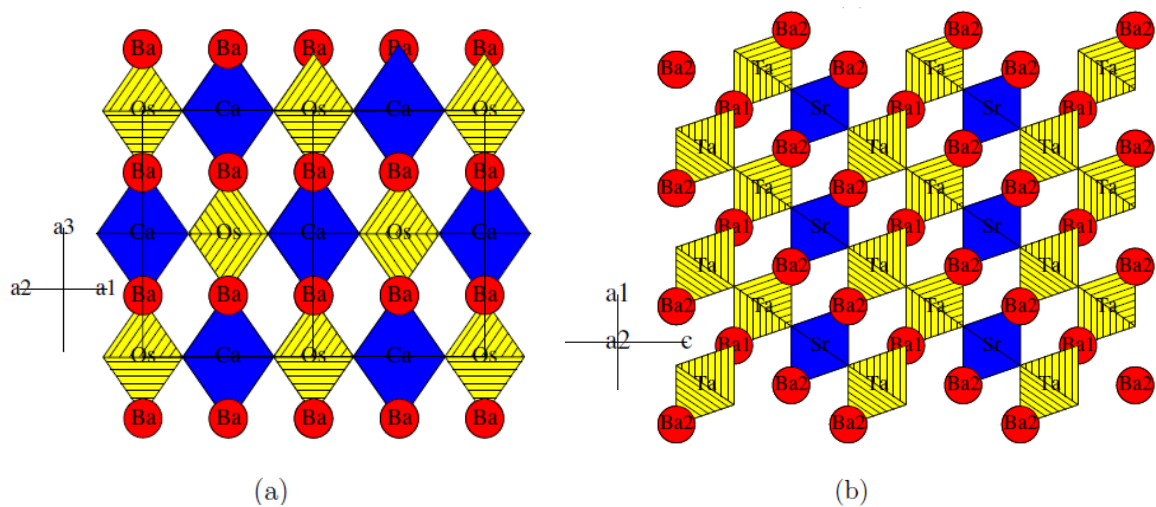


Figura 6 – Perovskitas duplas ao longo das direções (a) [110] da estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ de $A_2B'B''O_6$ (1:1) e (b) [010] de $A_3B'B''_2O_9$, $P\bar{3}m1$ (2:1). Os octaedros não hachurados e hachurados são referentes aos cátions B' e B'' , respectivamente.

Já a combinação de inclinações octaedrais dá origem a várias estruturas, surgindo, portanto, a necessidade de um modelo que descreva tais inclinações. Visando preencher essa lacuna, o trabalho de Glazer de 1972 trás uma notação que se tornou o padrão para descrever distorções devido às inclinações dos octaedros no estudo das perovskitas [2].

Quando um octaedro sofre rotação em torno de um dos eixos cartesianos (x, y ou z), então, na direção perpendicular a ele, os sucessivos octaedros são obrigados a ter a inclinação oposta [5]. Em outras palavras, ao girar um octaedro em certo sentido, os seus vizinhos coplanares giram no sentido contrário (figura 7).

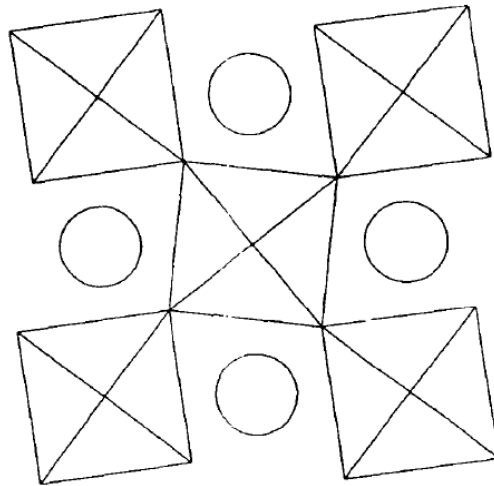


Figura 7 – Vista de topo (eixo z) de uma camada de octaedros. Os círculos são os íons A. Observa-se que o octaedro central, ao girar, força seus quatro vizinhos coplanares a girar em sentido contrário.

Já em relação aos vizinhos coaxiais (conectados ao mesmo eixo de rotação) o mesmo não acontece, pois eles podem rodar independentemente, na mesma direção ou em direção oposta, dando origem a uma das duas configurações, que podem ser vistas na figura 8.

As rotações em torno de cada eixo cartesiano são descritas por dois parâmetros: uma letra e um sobrescrito. A letra descreve a magnitude da rotação em torno do eixo em relação à magnitude de rotação em torno de outro eixo. O sobrescrito indica se as rotações em camadas adjacentes são em direções iguais ou opostas. A escolha do sobrescrito pode ser indicada por +, - ou 0, para mostrar que os sucessivos octaedros ao longo do eixo de rotação, tem a mesma inclinação (em fase), inclinação oposta (fora de fase) ou nenhuma inclinação [5].

Quando a inclinação é igual em torno de dois eixos diferentes, a mesma letra é usada para ambos. Por exemplo, num sistema $a^+a^+a^+$, o ângulo de rotação é o mesmo em torno dos três eixos. Se, por outro lado, o sistema for descrito por $a^+a^+c^+$, o ângulo de rotação em torno do eixo z é diferente dos ângulos de rotação em torno dos eixos x e y [2].

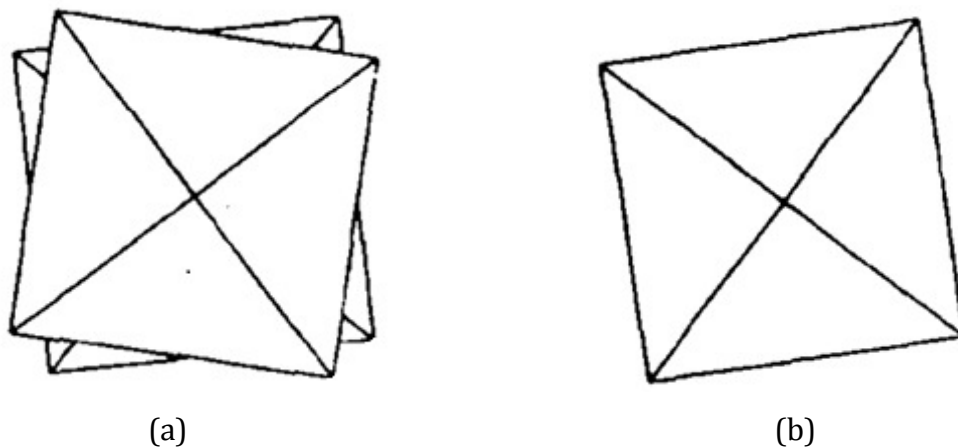


Figura 8 – Projeções de dois octaedros vizinhos, na direção [001]. Os vizinhos coaxiais podem girar (a) em direções opostas ou (b) na mesma direção. Observa-se que, em (b), os octaedros vizinhos estão sobrepostos.

Na notação de Glazer, o sistema descrito pela figura 8(a), é $a^0a^0c^-$, indicando que não há rotações em torno de x e y e uma rotação fora de fase em torno do eixo z. Já a figura 8(b) descreve o sistema $a^0a^0c^+$, indicando uma única rotação, porém em fase, em torno do eixo z. A tabela 1 mostra a correspondência entre os grupos espaciais de perovskitas simples e complexas e os possíveis sistemas de inclinação dos octaedros usando a notação de Glazer.

A primeira coluna numera o sistema de inclinação (de 1 a 26). A segunda reproduz a notação que descreve os tipos de inclinação. A terceira, as estruturas perovskitas simples resultantes destas distorções, atribuídas a Glazer [5]. A quarta reproduz os grupos espaciais para todos os possíveis sistemas de inclinação de ordem 1:1. As duas colunas seguintes resumem resultados semelhantes para as perovskitas de ordem 1:2 e 1:3, atribuídas a Howard et al. [17,18]. Estas distorções estruturais são, então, não só interessantes cristalograficamente, mas também possuem influência crítica nas propriedades elétricas e magnéticas dos materiais perovskitas [19].

Recentemente, Howard et al. [17] usaram métodos de teoria de grupos para determinar as estruturas das perovskitas duplas ordenadas, $A_2B'B''O_6$, nas quais o ordenamento dos cátions B' e B'' nos octaedros alternados é considerado em combinação com a inclinação dos octaedros $B'O_6$ (ou $B''O_6$). Os diferentes grupos identificados são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 – Correspondência entre os grupos espaciais de perovskitas simples e complexas e os possíveis sistemas de inclinação dos octaedros.

Nº	INCLINAÇÃO	SIMPLES	1:1	1:2	1:3
Sistema de três inclinações					
1	$a^+b^+c^+$	Immm	Pnnn	$P\bar{1}$	$I\bar{1}$
2	$a^+b^+b^+$	Immm	Pnnn		
3	$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$	$Pn\bar{3}$	$P\bar{3}$	$R\bar{3}$
4	$a^+b^+c^-$	Pmmn	P2/c		
5	$a^+a^+c^-$	$P4_2/nmc$	$P4_2/n$		
6	$a^+b^+b^-$	Pmmn	P2/c		
7	$a^+a^+a^-$	$P4_2/nmc$	$P4_2/n$		
8	$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$	$P\bar{1}$		$P2_1/c$
9	$a^+a^-c^-$	$P2_1/m$	$P\bar{1}$		
10	$a^+b^-b^-$	Pnma	$P2_1/n$		
11	$a^+b^-b^-$			$P2_1/c$	
12	$a^+a^-a^-$	Pnma	$P2_1/n$		
13	$a^-b^+c^-$				$P2_1/n$
14	$a^-b^-c^-$	$F\bar{1}$	$F\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
15	$a^-b^-c^-$	$I2/a$	$F\bar{1}$	$A2/n$	$C2/c$
16	$a^-a^-a^-$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$	$P\bar{3}c1$	$R\bar{3}c$
Sistema de duas inclinações					
17	$a^0b^+c^+$	Immm	Pnnn		
18	$a^0b^+c^+$	$I4/mmm$	$P4_2/nnm$	$C2/m$	$C2/m$
19	$a^0b^+c^-$	Cmcm	$C2/c$		
20	$a^0b^+b^-$	Cmcm	$C2/c$		
21	$a^0b^-c^-$	$I2/m$	$I\bar{1}$		
22	$a^0b^-c^-$	Imma	$I2/m$		$Cmca$
23	$a^0b^-c^-$			$A2/m$	
Sistema de uma inclinação					
24	$a^0a^0c^+$	$P4/mbm$	$P4/mnc$	$P2_1/c$	$I4/m$
25	$a^0a^0c^-$	$I4/mcm$	$I4/m$		$P4/mnc$
Sistema de inclinação nula					
26	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$P\bar{3}m1$	$Im\bar{3}m$

De acordo com estes autores, até o ano de 2003, nenhum composto da família das perovskitas duplas havia sido sintetizado nos grupos espaciais $P4_2/nm$, $Pnmm$, $C2/c$ e $P4_2/n$. Mas neste mesmo ano, Azad *et al.* observaram que os compostos $Sr_2Mn^{2+}B''^{6+}O_6$, onde $B'' = W$ [20] e Mo [21], pertencem ao grupo espacial $P4_2/n$ à temperatura ambiente. Para visualizar melhor o efeito destas inclinações, considerar-se-á as estruturas com grupos espaciais $Fm\bar{3}m$, $I4/m$ e $P2_1/n$ e suas respectivas representações na notação de Glazer, $a^0a^0a^0$, $a^0a^0c^-$ e $a^-a^-c^+$. A mesma distribuição atômica é observada ao longo de qualquer eixo da célula unitária cúbica. A figura 9(a) mostra o sistema cúbico e as cadeias de octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$, de onde se pode observar que estes não possuem nenhuma inclinação entre si, ou seja, estão perfeitamente alinhados.

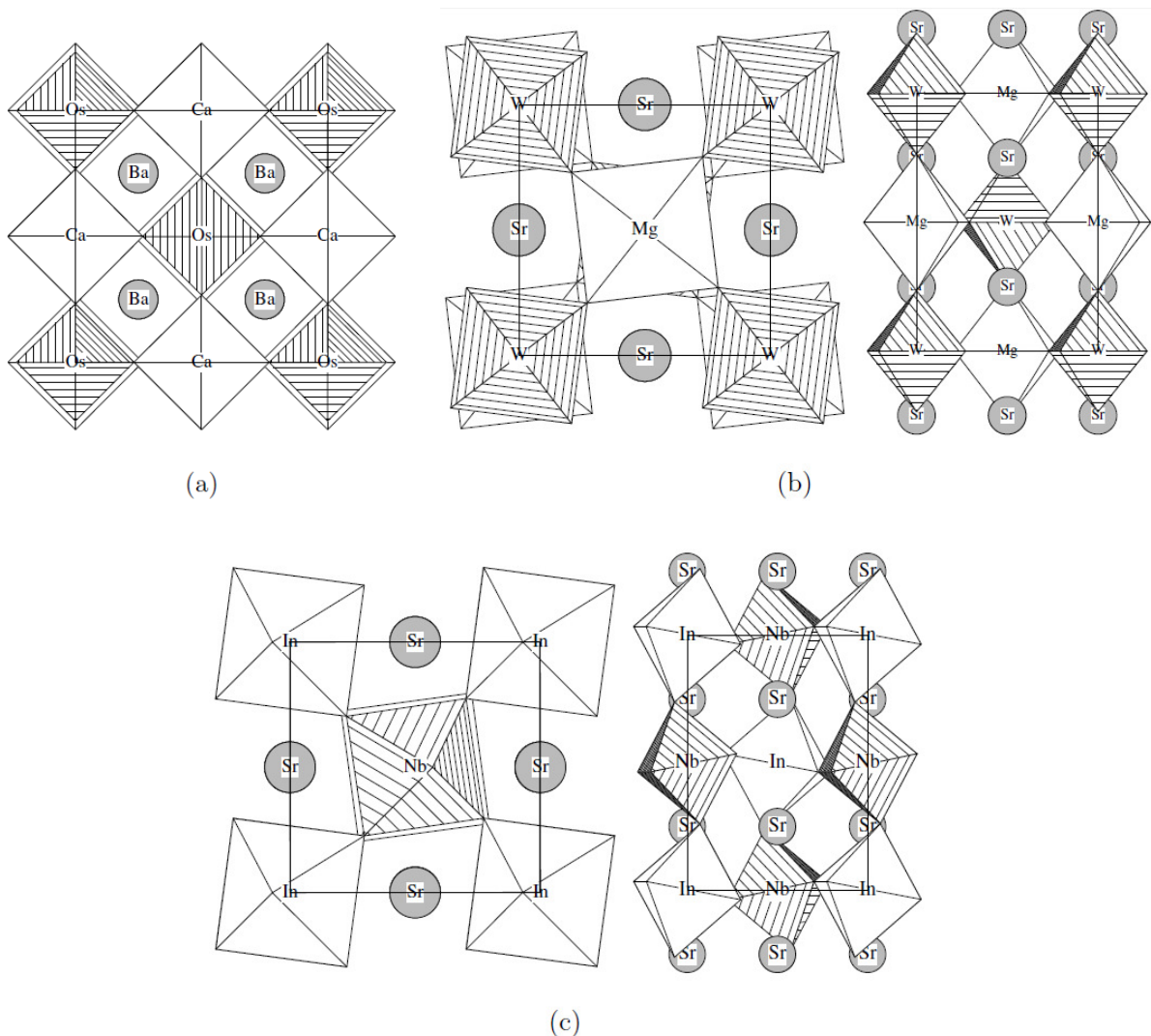


Figura 9 – Projeções das células unitárias (a) cúbica, $Fm\bar{3}m$ ($a^0a^0a^0$), (b) tetragonal, $I4/m$ ($a^0a^0c^-$) e (c) monoclinica, $P2_1/n$ ($a^-a^-c^+$) ao longo das direções $[001]$ e $[100]$. As esferas representam os sítios A (Sr e Ba), os octaedros sem hachuras representam $B'O_6$ ($B' = Ca, In$ e Mg) e os octaedros com hachuras representam $B''O_6$ ($B'' = Os, Nb$ e W).

Por outro lado, para o sistema tetragonal da figura 9(b), os octaedros ao longo do eixo c estão perfeitamente alinhados, embora possuam uma inclinação fora de fase em torno de tal eixo. Para se obter o sistema monoclinico em 9(c), os octaedros ao longo do eixo c do cristal foram girados em fase e ao longo dos eixos a e b (omitido na figura) ficam girados fora de fase da mesma magnitude.

Até o momento foram comentadas apenas as estruturas com ordem/desordem nos sítios dos cátions B. Mas ordem e desordem no sítio A também podem ser observadas, embora o ordenamento dos cátions A seja menos comum. Considerando a solução sólida $A'_y A''_{1-y} B'_{1-x} B''_x O_3$, equação (1.3), com $y = 1/4$ e $x = 1/2$, tem-se $A'_{1/4} A''_{3/4} B'_{1/2} B''_{1/2} O_3$, que pode ser reescrita também em termos da fórmula cristalográfica das perovskitas duplas como $A'_{1/2} A''_{3/2} B' B'' O_6$ ou ainda $A' A''_3 B'_2 B''_2 O_{12}$. A forma mais frequente deste tipo de ordem (em A) é dada por um arranjo de inclinação dos octaedros descrito por $a^+a^+a^+$ na notação de Glazer, como observado no composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com grupo espacial $\text{Im}\bar{3}$ [22].

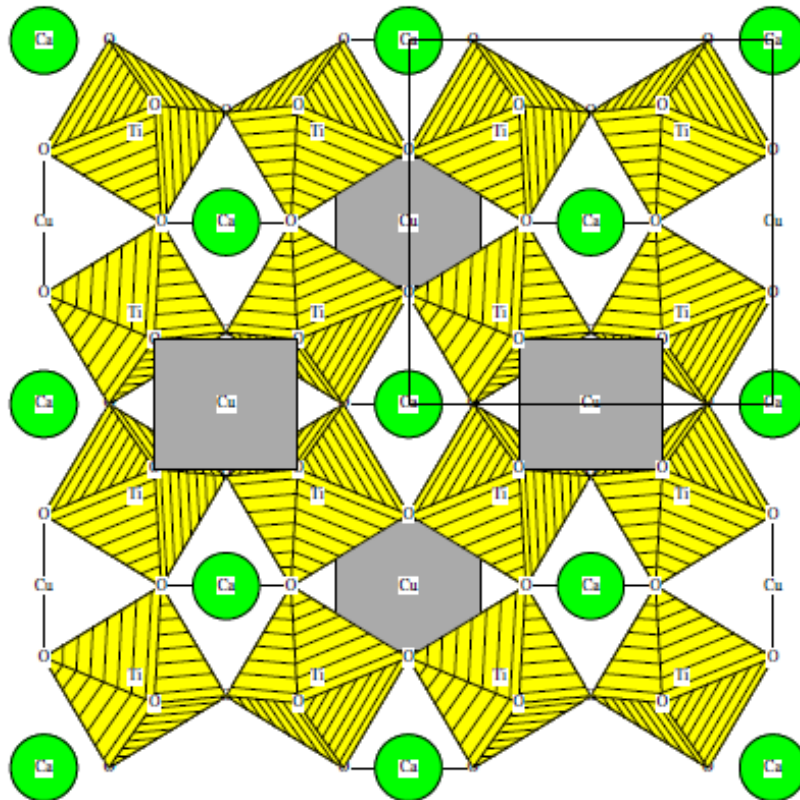


Figura 10 – Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. O retângulo do canto superior direito representa a célula unitária.

A figura 10 mostra o ordenamento dos cátions na estrutura perovsquta do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Em particular, neste composto, o Cu^{2+} é coordenado por quatro oxigênios a uma distância de 1,961 Å e outros quatro oxigênios a uma distância de 2,783 Å. Os oxigênios mais próximos ($\text{Cu-O} = 1,961 \text{ \AA}$) e os distantes ($\text{Cu-O} = 2,783 \text{ \AA}$) são compartilhados com os octaedros no ápice e no plano, respectivamente. No caso de uma perovsquta dupla ordenada, a estrutura referente a esse sistema de inclinação é $\text{Pn}\bar{3}$ [18]. A figura 11 mostra o ordenamento dos cátions A e B (ordem 1:1) na perovsquta dupla ordenada $\text{CaCu}_3\text{Ga}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ [23]. A presença do elemento de transição Cu^{2+} nos dois compostos supracitados favorece um sistema de inclinação a^+a^+ já que este cátion favorece as distorções tipo Jahn-Teller (distorção provocada por uma instabilidade eletrônica, que estende o eixo z e comprime os eixos x e y). O íon de cobre ocupa sítios planares quadrados e os octaedros TiO_6 (TaO_6) mantêm-se regulares com $\text{Ti-O} = 1,962 \text{ \AA}$ ($\text{Ta-O} = 1,986 \text{ \AA}$).

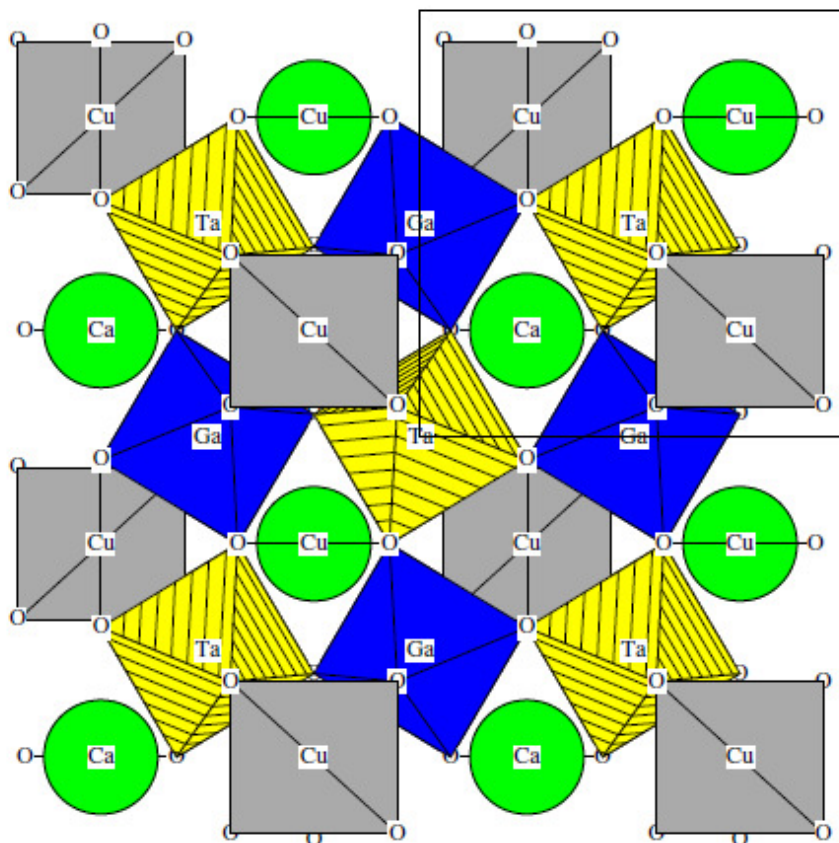


Figura 11 – Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ga}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$. O retângulo no canto superior direito representa a célula unitária.

Um padrão diferente de ordenamento do cátion do sítio A pode ser estabilizado nos compostos $\text{A}'\text{A}''\text{M}_2\text{O}_6$, por uma inclinação octaedral $a^+a^+c^-$, como por

exemplo no $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$ [24], mas isso é muito raro. Mais recentemente, uma família de compostos do tipo $A'A''_3 B'_2 B''_2 O_{12}$, com $A' = \text{Ca}$, $A'' = \text{Cu}$, $B' = \text{Ga}$, $B'' = \text{Sb}$ e Ta [23], foi descoberta e analisada com relação ao ordenamento dos cátions A e B. Foi observado nestes compostos que houve ordem completa de A e B apenas para o caso $B'' = \text{Sb}$, ordem parcial em B ($B'' = \text{Ta}$) e uma distribuição desordenada para o composto baseado em nióbio. Neste mesmo trabalho, foi observado ainda que a desordem no composto de tântalo favorece o aumento das propriedades dielétricas, evidenciado pelo aumento da permissividade dielétrica quando o antimônio ($\epsilon = 11$) é substituído pelo tântalo ($\epsilon = 24$).

Tabela 2 – Alguns dos usos práticos das perovskitas simples e complexas e suas soluções sólidas.

Aplicações em dispositivos	Simple	Complexas
Dielétricos para microondas	BaZrO_3	$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
	NdGaO_3	$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$
	SrTiO_3 - LaAlO_3 (STLA)	$\text{Ba}(\text{Co,Zn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$
	CaTiO_3 - NdAlO_3 (STLA)	$\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$
		$\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
Sensores de NOx	LaFeO_3	
Resistores	BaRuO_3	
Eletrodos condutores	SrRuO_3 e LaCoO_3	
Supercondutores	BaBiO_3	
Matriz laser	YAlO_3	
Ampola magnética	YAlO_3	
Ferromagnéticos	$(\text{Ca, La})\text{MnO}_3$	
Magnetorresistência colossal	$\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, Ln = lantanídeo e A = alcalino terroso	
Capacitores	BaTiO_3	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
Detectores piroelétricos	PbTiO_3	$\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$
Pizoelétricos, transdutores, atuadores, AFM		$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
		$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
		$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
Gerador de segundo harmônico	KNbO_3	
Materiais fotorrefrativos	$\text{Rh}:\text{BaTiO}_3$, $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$	
Microondas sintonizáveis	SrTiO_3 , KTaO_3	

A descoberta da magnetorresistência colossal (um decréscimo gigantesco da resistência em resposta ao campo magnético [25]) à temperatura ambiente no

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [26] gerou um imenso interesse em tais materiais pelas possibilidades de serem utilizados na confecção de sonares subaquáticos, bomba de altas pressões, controladores de vibrações ativas e na tecnologia de armazenadores magnéticos de altas densidades. As propriedades estruturais e magnéticas das perovskitas duplas ordenadas no sítio B podem ser melhoradas trocando ou o número de elétrons-d dos cátions do sítio B e/ou o tamanho dos cátions. Anterior a esta descoberta, as perovskitas complexas já eram atrativas por suas propriedades elétricas e ferróicas, assim como as perovskitas simples. A tabela 2 mostra as aplicações de várias perovskitas, tais como $\text{Pb}_3^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Nb}_2^{5+}\text{O}_9$ e $\text{Ba}_3^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Ta}_2^{5+}\text{O}_9$.

Ambas, perovskitas duplas ordenadas e desordenadas, exibem propriedades físicas interessantes, tais como: supercondutividade, magnetorresistividade, ferroeletricidade, piezoeletricidade, várias propriedades magnéticas e ópticas ou uma combinação de interações magnéticas e elétricas etc [8, 11, 13, 26, 27-43]. Recentemente, foram usadas técnicas de absorção de raios X e difração de raios X com radiação síncrotron, para investigar o grau de desordem em amostras policristalinas $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [44]. Foi observado um grau muito alto de ordem de curto alcance mesmo em amostras que apresentavam ordem altamente reduzida de longo alcance. Em relação aos materiais multiferróicos, $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ e Sr_2NiWO_6 têm mostrado propriedades multiferróicas [21, 45-46]. Novas reflexões sobre os dados de difração de nêutrons abaixo de 80K revelaram o estabelecimento de uma sub-rede antiferromagneticamente ordenada, Ni^{2+} , confirmando a natureza multiferróica do $\text{Sr}_2\text{MnNiO}_6$ [47-48].

O ordenamento 1:1 no sítio B é o arranjo ordenado mais comum. Howard et al. [17] usaram o método da Teoria de Grupo para enumerar as 12 diferentes estruturas $\text{A}_2\text{B}''\text{O}_6$ compatíveis com todos as possíveis inclinações octaedrais. As estruturas cristalinas das perovskitas duplas $\text{A}_2\text{NiB}''\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}$) também foram reportadas. As referências [49-60] mostram que $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ (SNMO) e Sr_2NiWO_6 (SNWO) cristalizam em um sistema tetragonal com grupo espacial I4/m , enquanto as referências [54-56, 59-64] mostram que $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ (BNMO) e Ba_2NiWO_6 (BNWO) cristalizam em um sistema cúbico com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

Medidas magnéticas e/ou de difração de nêutrons revelaram que todos os compostos da série $\text{A}_2\text{NiB}''\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}$) exibem um ordenamento antiferromagnético a temperaturas abaixo de 81 K [27, 49-51, 55, 57, 59, 60, 65]. A

transição de primeira ordem de tetragonal para cúbica ($I4/m \rightarrow Fm\bar{3}m$) do Sr_2NiWO_6 foi reportada várias vezes, com transição de temperaturas no intervalo 533-673 K [49, 50, 57, 66-70]. Essas diferenças foram justificadas por Zhou et al. [55] devido a possíveis erros na calibração da temperatura e na resolução dos dados da difração. A estrutura cristalina da perovsquita dupla Sr_2NiMoO_6 , a temperatura ambiente, foi inicialmente reportada usando dados de difração de raios X (DRX), a ter simetria $I4/mmm$, com $a = 3,932 \text{ \AA}$ e $c = 3,943 \text{ \AA}$ e a fase é reportada para sofrer uma transição estrutural de fase a 503 K para um estrutura cúbica com parâmetro de célula $a = 7,878 \text{ \AA}$ [48]. Lufaso et al. [50], também usando dados de DRX, mostrou uma transição de fase ($I4/m \rightarrow Fm\bar{3}m$) a 523 K.

Gagulin et al. [48] relataram sobre a constante dielétrica e propriedades de condutividade da fase Sr_2NiMoO_6 , onde revela um pico em sua permissividade elétrica em aproximadamente 463 K, enquanto a condutividade do material mostrou um destacado aumento acima de 530 K. Mais atualmente, Prasatkhetragarn et al. [52] relataram, baseados no comportamento da constante dielétrica do mesmo composto, uma transformação de fase em aproximadamente 553 K e Eriksson et al. [47] usaram dados de difração de nêutrons (DN) para indicar que o material sofre transição de fase estrutural contínua de tetragonal ($I4/m$) para cúbica ($Fm\bar{3}m$) em aproximadamente 550 K. Ambos os autores comentam que a transição está ligada ao nível de rotação antifase dos octaedros NiO_6 e MoO_6 em torno do eixo c .

2. Objetivos

2.1 Geral

Apesar do fato de que há satisfatória informação sobre as propriedades estruturais e magnéticas desses compostos, apenas Manoun et al. [49] e Liegeois-Duyckaerts e Tarte [71] reportaram estudos por espectroscopia Raman nas perovskitas duplas Sr_2NiWO_6 , e Ba_2NiWO_6 , respectivamente. No entanto, as vibrações do tipo ν_2 estão ausentes nas perovskitas duplas Ba_2NiWO_6 estudadas na referência [71]. Nessa mesma referência, todos os fônons de infravermelho dos compostos $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ e Ba_2NiWO_6 foram observados. Nenhuma informação a respeito do espectro Raman dos compostos $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ ou do espectro do IR dos compostos $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ e Sr_2NiWO_6 foram reportadas até agora. Assim, a fim de fornecer tais informações, aqui se apresenta uma investigação Raman e infravermelho, a temperatura ambiente, dos fônons dos compostos $\text{A}_2\text{NiB}''\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}$). Correlações foram feitas entre os modos e informações atômicas e estruturais.

2.2 Específicos

- Investigar os modos não observados nas referidas perovskitas;
- Investigar os fônons Raman ativos nas fases A_2NiMoO_6 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$);
- Investigar os fônons IR ativos nas fases $\text{Sr}_2\text{NiB}''\text{O}_6$ ($\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}$);
- Correlacionar os modos dos fônons com a estrutura das perovskitas.

3. Metodologia

No presente capítulo serão descritas toda a metodologia e infraestrutura utilizada neste trabalho, desde a síntese até o estudo dos modos vibracionais.

3.1 Sínteses e estruturas cristalinas

As etapas de síntese dos compostos estudados neste trabalho foram inteiramente realizados pelos pesquisadores (professores e estudantes de pós graduação) José Pedregosa, Maria del Carmen Viola, M. S. Augsburguer, Sebastian Larregola, Ruben Pinacca e Carlos López do grupo de pesquisa do Departamento de Química da Faculdade de Química, Bioquímica e Farmácia da Universidade Nacional de San Luis (Argentina) e a técnica utilizada foi de reação de estado sólido através do método de síntese por cerâmicos.

O método cerâmico baseia-se na técnica de reações no estado sólido, no qual carbonatos e óxidos de metais alcalinos terrosos são misturados mecanicamente a carbonatos e óxidos de metais de transição de alta pureza em quantidades estequiométricas e utilizando distintas temperaturas finais. Cada uma das etapas de preparação é cuidadosamente trabalhada e padronizada, de modo a conseguir um excelente contato entre grãos e efetivar ao máximo a difusão. Estas misturas são moídas num almofariz de ágata, a seco em alguns casos, ou em acetona, em outros, e imediatamente colocadas num cadinho de platina para evitar reações indesejáveis e aquecidas ao ar em forno, geralmente com três etapas sucessivas com moagens intermediárias para as temperaturas pré-estabelecidas. A identificação da fase e caracterização das amostras foram realizadas por DRX (Cu K α = 1, 5418 Å) usando um difratômetro Rigaku D-MAX-IIIC.

3.1.1 Síntese do A_2NiWO_6 ($A = Sr, Ba$)

As fases estudadas, Sr_2NiWO_6 e Ba_2NiWO_6 , foram obtidas usando como reativos: ACO_3 ($A = Sr, Ba$), $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ e WO_3 , de alta pureza. Esses reativos foram misturados numa relação 2:1:1 e posteriormente moídos em cadinho de ágata. A reação proposta para essa síntese é:

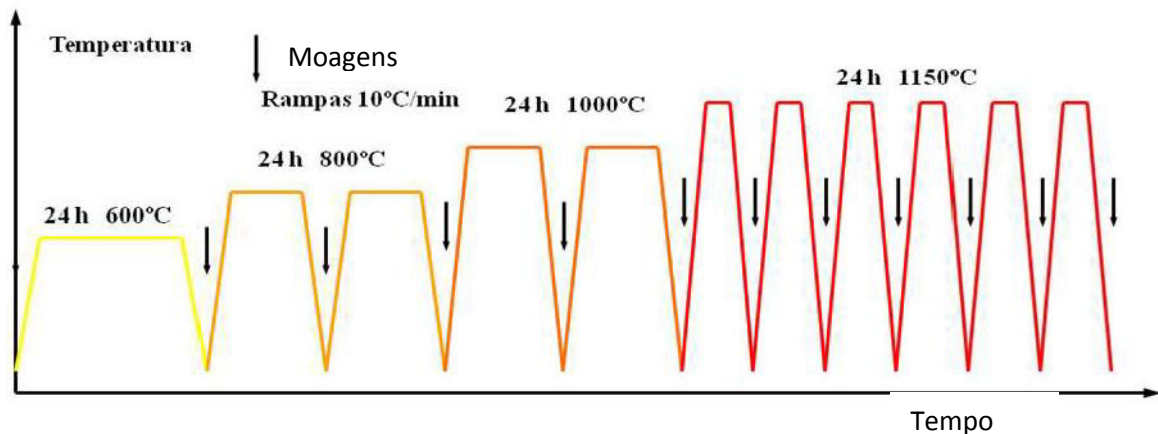
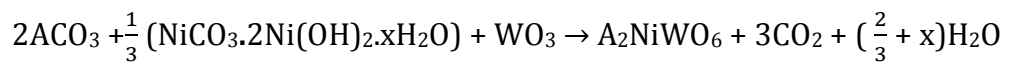


Figura 12 – Esquema do tratamento térmico realizado durante a síntese do A_2NiWO_6 .

A mistura foi calcinada em capsula de platina a 600, 800 e 1000°C, por 24h, a cada temperatura realizando moagens intermediárias entre os tratamentos térmicos. Em seguida, o produto obtido foi tratado a 1150°C em quatro etapas de 6h, cada uma com moagens ao final de cada passo. O procedimento de calcinação empregado pode ser representado na figura 12 ref. [62]. Com relação aos estados de oxidação pode-se prever que a configuração mais provável, considerando as condições de síntese, é: $A_2^{II}Ni^{II}W^{VI}O_6$.

A determinação da estrutura cristalina foi feita a partir de DRX e refinada aplicando o método Rietveld. Os modelos utilizados para ajustar os padrões dessas fases são: Sr no sistema tetragonal, grupo espacial $I4/m$ (87) e Ba no sistema cúbico, grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225). Nas figuras 13(a) e 13(b) pode-se observar os ajustes realizados sobre os difratogramas e nas tabelas 3 e 4, os dados obtidos a partir do refinamento

[62]. Para completar o refinamento foi necessário incorporar os wolframatos, duas impurezas impossíveis de eliminar durante os sucessivos aquecimentos. De estequiometria A_2WO_5 , com $A = Sr, Ba$, são ambos de simetria ortorrômbica, grupo espacial Pnma. As quantidades dessas fases a partir dos refinamentos são de 9,2(3)% e 9,7(4)% de Sr_2WO_5 e Ba_2WO_5 , respectivamente.

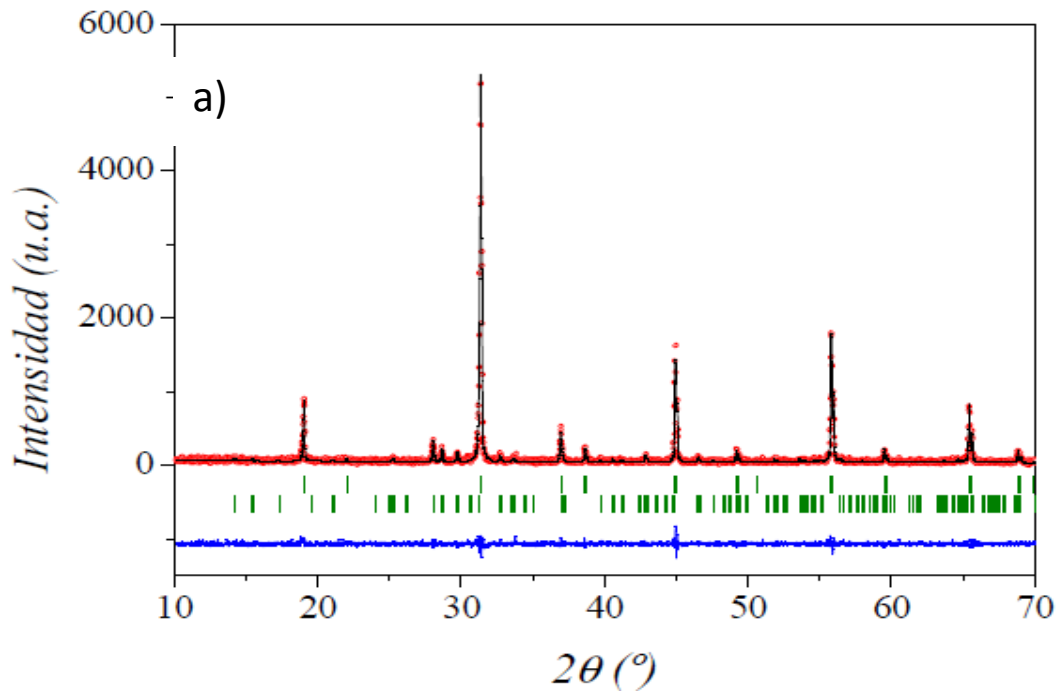


Figura 13(a) – Refinamento Rietveld do padrão de DRX a 298°C para amostra Ba_2NiWO_6 .

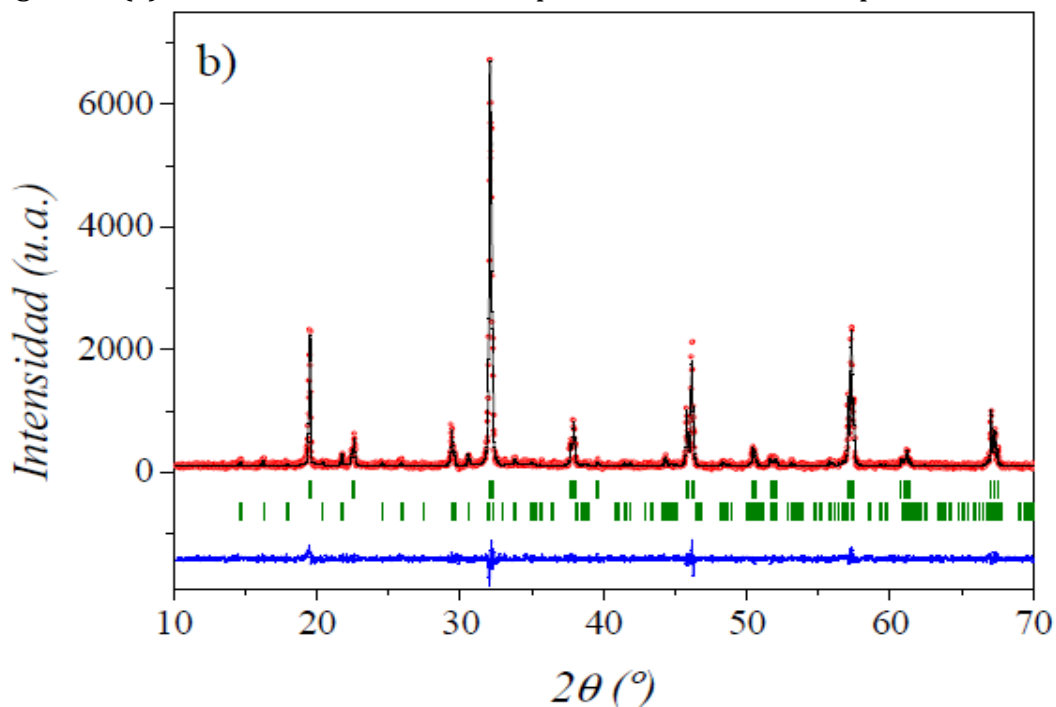


Figura 13(b) – Refinamento Rietveld do padrão de DRX a 298°C para amostra Sr_2NiWO_6 .

Tabela 3 – Dados cristalográficos, posições (x, y, z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Ba_2NiWO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: cúbico. Grupo espacial: $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. Parâmetros da célula: $a = b = c = 8,0618(6) \text{ \AA}$. $V = 523,96(6) \text{ \AA}^3$.

Átomo	Sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}/ \text{ \AA}^2$	Occ
Ba^{2+}	8c	0,25	0,25	0,25	0,4(2)	1
Ni^{2+}	4a	0	0	0	2,0(6)	1
W^{6+}	4b	0,5	0,5	0,5	0,3(2)	1
O^{2-}	24e	0,260(3)	0	0	1,2	1
$R_p = 16,1\%$; $R_{wp} = 22,8\%$; $R_{exp} = 10,3\%$; $\chi^2 = 4,8$; $R_{Braag} = 4,45\%$						

Tabela 4 – Dados cristalográficos, posições (x, y, z), fatores térmicos (B_{iso}) e ocupações (Occ) para a fase Sr_2NiWO_6 a partir de dados de DRX. Sistema: tetragonal. Grupo espacial: $I4/m$, $Z = 2$. Parâmetros da célula: $a = b = 5,5572(3)$, $c = 7,9150(5) \text{ \AA}$. $V = 244,43(3) \text{ \AA}^3$.

Átomo	Sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}/ \text{ \AA}^2$	Occ
Sr^{2+}	4d	0	0,5	0,25	0,9(1)	1
Ni^{2+}	2b	0	0	0,5	0,7(3)	1
W^{6+}	2a	0	0	0	0,4(2)	1
O^{2-}	4e	0	0	0,243(3)	1,2	1
O^{2-}	8h	0,268(3)	0,220(3)	0	1,2	1
$R_p = 11,7\%$; $R_{wp} = 16,0\%$; $R_{exp} = 7,2\%$; $\chi^2 = 4,9$; $R_{Braag} = 3,44\%$						

3.1.2 Síntese do A_2NiMoO_6 (A = Sr, Ba)

As fases estudadas, Sr_2NiMoO_6 e Ba_2NiMoO_6 , foram obtidas usando como reativos: ACO_3 (A = Sr, Ba), $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ e MoO_3 , de alta pureza. Esses reativos foram misturados numa relação 2:1:1 e posteriormente moídos em cadinho de ágata. A reação proposta para essa síntese é:



A mistura foi calcinada em capsula de platina a 600, 800 e 1000°C, por 24h, a cada temperatura realizando moagens intermediárias entre os tratamentos térmicos.

Em seguida, se realizaram duas etapas de 6h a 1150°C e, para finalizar o processo de síntese, foi necessário levar a mistura a 1300°C em três etapas de 6h para diminuir as impurezas identificadas por DRX. A figura 14 mostra o esquema de aquecimento durante a síntese, ref. [62].

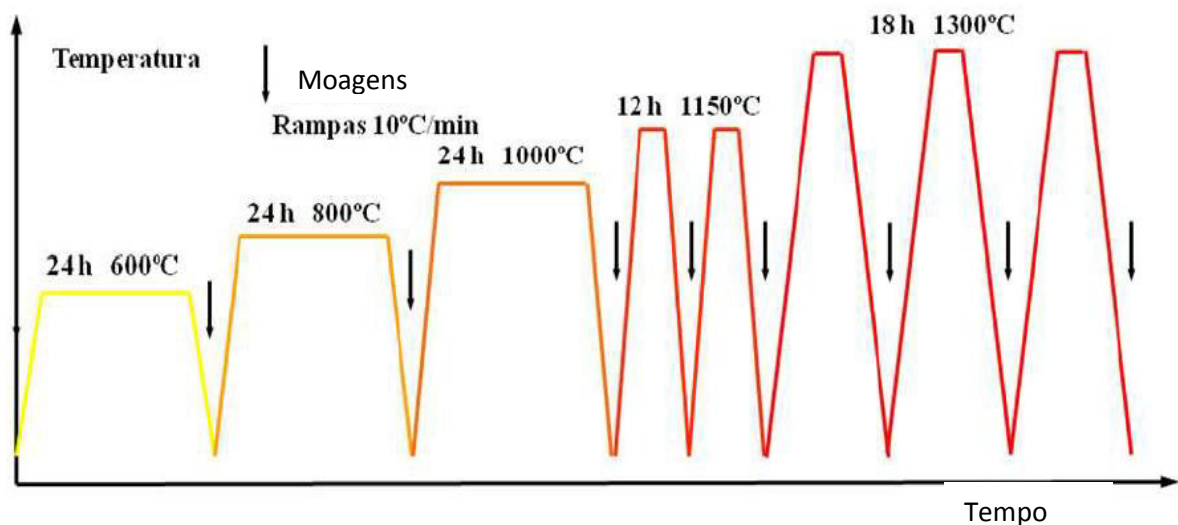


Figura 14 – Esquema do tratamento térmico realizado durante a síntese do A_2NiWO_6 .

A determinação da estrutura cristalina foi feita a partir de DRX e refinada aplicando o método Rietveld. Os modelos utilizados para ajustar os padrões dessas fases são: Sr no sistema tetragonal, grupo espacial $I4/m$ (87) e Ba no sistema cúbico, grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225), obtendo parâmetros estruturais similares aos já reportados na literatura [60]. Nas figuras 15(a) e 15(b) pode-se observar os ajustes realizados sobre os difratogramas e nas tabelas 5, 6 e 7, os dados obtidos a partir do refinamento [62]. Para completar o refinamento foi necessário incorporar fases minoritárias, impurezas impossíveis de eliminar durante os sucessivos aquecimentos. Para Sr_2NiMoO_6 , identificou-se a impureza $Sr_{11}Mo_4O_{23}$, pertencente ao sistema tetragonal, grupo espacial $I4_1/a$. Para mais informações sobre esta impureza, ver referência [62]. No apêndice B, da mesma referência, é possível verificar as informações cristalográficas. A quantidade desta fase, obtida nos dados do refinamento, é 4,4(1)%. Na fase Ba_2NiMoO_6 , identificou-se como fases minoritárias $BaMoO_4$ ($I4_1/a$, tetragonal) e MoO_3 ($P2_1/c$, monoclinico) [72,73].

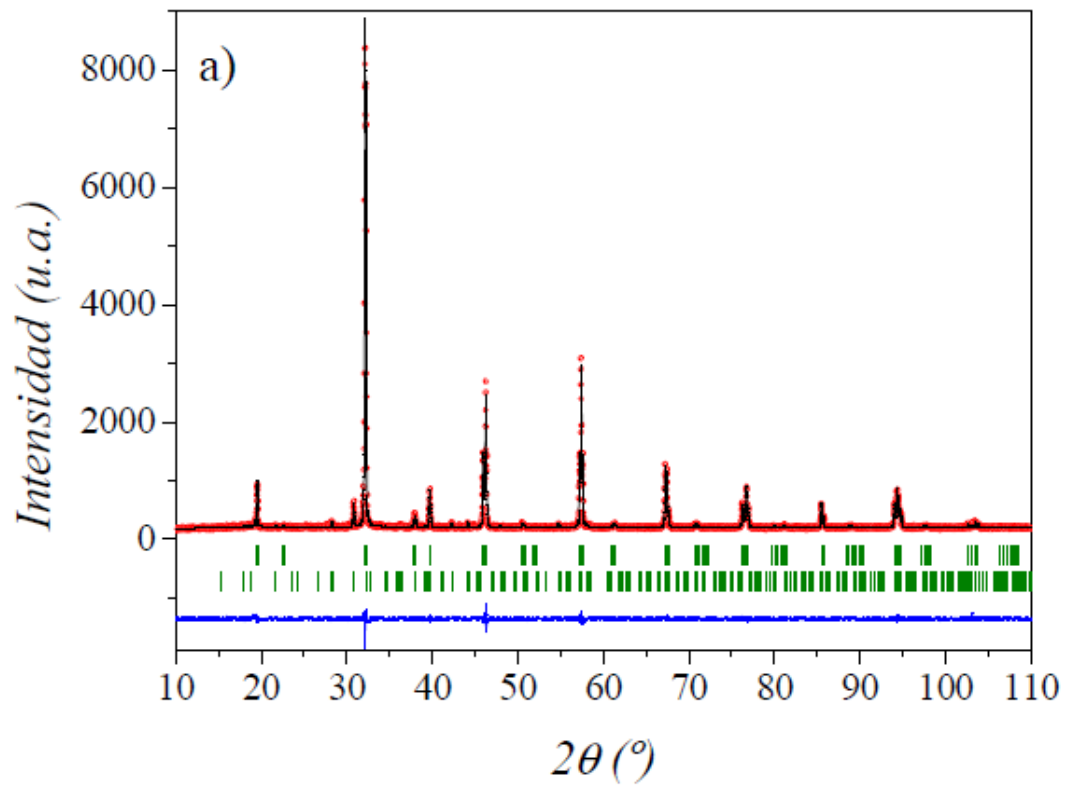


Figura 15(a) – Refinamento Rietveld dos padrões de DRX a 298°C para a amostra de $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$.

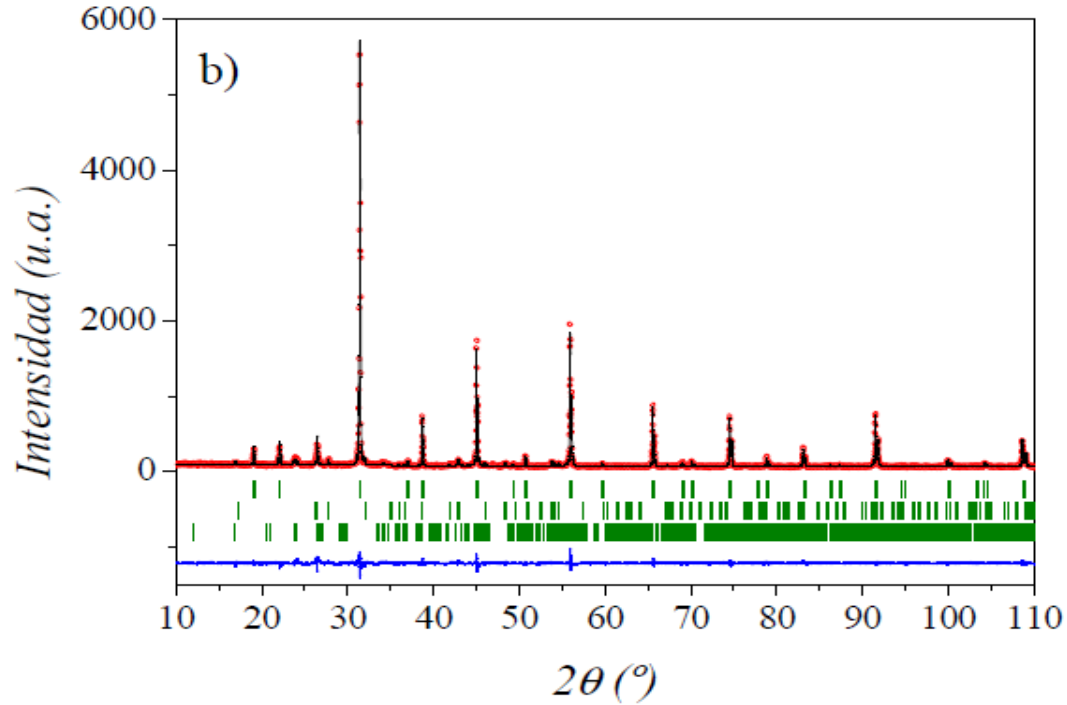


Figura 15(b) – Refinamento Rietveld dos padrões de DRX a 298°C para o $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$.

Tabela 5 – Dados cristalográficos, posições, fatores térmicos e ocupações para a fase $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ a partir de dados de DRX. Sistema: cúbico. Grupo espacial: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $Z = 4$. Parâmetros da célula: $a = b = c = 8,04515(7) \text{ \AA}$. $V = 520,718(8) \text{ \AA}^3$.

Átomo	Sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	Occ
Ba^{2+}	8c	0,25	0,25	0,25	0,25(3)	1
Ni^{2+}	4a	0	0	0	0,6(1)	1
Mo^{6+}	4b	0,5	0,5	0,5	0,1(1)	1
O^{2-}	24e	0,2651(9)	0	0	0,4(1)	1
$R_p = 7,40\%$; $R_{\text{wp}} = 9,70\%$; $R_{\text{exp}} = 10,08\%$; $\chi^2 = 0,93$; $R_{\text{Braag}} = 2,6\%$						

Tabela 6 – Dados cristalográficos, posições, fatores térmicos e ocupações para a fase $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ a partir de dados de DRX. Sistema: tetragonal. Grupo espacial: I4/m , $Z = 2$. Parâmetros da célula: $a = b = 5,5483(2)$, $c = 7,8939(3) \text{ \AA}$. $V = 243,01(1) \text{ \AA}^3$.

Átomo	Sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	Occ
Sr^{2+}	4d	0	0,5	0,25	0,65(7)	1
Ni^{2+}	2b	0	0	0,5	0,4(1)	1
Mo^{6+}	2a	0	0	0	0,3(1)	1
O^{2-}	4e	0	0	0,241(1)	0,3(2)	1
O^{2-}	8h	0,266(1)	0,205(2)	0	1,03(3)	1
$R_p = 4,10\%$; $R_{\text{wp}} = 5,27\%$; $R_{\text{exp}} = 6,22\%$; $\chi^2 = 0,72$; $R_{\text{Braag}} = 1,83\%$						

Para a realização desta etapa do trabalho, seguiram-se os seguintes procedimentos experimentais: preparação das amostras, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman. As amostras dos compostos Ba_2NiWO_6 , $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$, Sr_2NiWO_6 e $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$, objetos desta dissertação, foram obtidas da colaboração com a equipe argentina da Universidad Nacional de San Luis e portanto a etapa de síntese já havia sido realizada. Salienta-se que as amostras foram preparadas como pós policristalinos por **reação de estado sólido** através do **método cerâmico**.

Tabela 7 - Informações cristalográficas das perovskitas duplas $A_2NiB''O_6$.

	BNMO	SNMO	BNWO	SNWO
$a(\text{Å})$	8,0452	5,5483	8,0618	5,5828
$c(\text{Å})$	-	7,8939	-	7,9150
$c/a\sqrt{2}^*$	-	1,0060	-	1,0025
$\delta (^{\circ})^{\#}$	0	7,0	0	5,5
$V_C(\text{Å}^3)$	520,72	242,67	523,96	244,43
$V_P(\text{Å}^3)$	130,20	121,34	131,00	122,22
$\langle A-O \rangle (\text{Å})$	2,847 (a)	2,775 (a)	2,851 (a)	2,779 (a)
	-	2,790 (b)	-	2,792 (b)
$\langle Ni-O \rangle (\text{Å})$	2,097 (a)	2,045 (a)	2,096 (a)	2,034 (a)
	-	2,089 (b)	-	2,021 (b)
$\langle B''-O \rangle (\text{Å})$	1,927 (a)	1,912 (a)	1,935 (a)	1,923 (a)
	-	1,930 (b)	-	1,927 (b)

(*) uma medida da cubicidade da métrica da rede.

(#) ângulo de inclinação (tilting).

(a) e (b) distâncias relativas ao oxigênio apical e oxigênio equatorial do octaedro, respectivamente.

V_C e V_P estabelecem o volume da célula convencional e o volume da célula primitiva, respectivamente.

3.2 Espectroscopia no Infravermelho

Para se obter os espectros de fônons no **infravermelho** ativos, foram utilizados dois métodos: o de transmitância no infravermelho na região do IR médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), utilizando um espectrômetro da Nicolet modelo Nexus 470, e o de reflexão difusa, em duas regiões espectrais: infravermelho médio e infravermelho distante, usando um espectrômetro da Bruker Vertex 70, com um acessório de refletância difusa (Easydif). As medidas de reflectância difusa foram realizadas no Laboratório de Espalhamento de Luz, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, com apoio do Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala. Para cada região espectral as configurações foram as seguintes:

- Infravermelho distante ($40 - 600 \text{ cm}^{-1}$): lâmpada global como uma fonte de radiação, divisor de feixe de silício e detector DLATGS com janela de polietileno.
- Infravermelho médio ($400-5000 \text{ cm}^{-1}$): lâmpada global como uma fonte de radiação, divisor de feixe de KBr e detector DLATGS com janela de KBr.

3.3. Espectroscopia Raman

Com relação aos espectros Raman, as medidas foram realizadas em um espectrômetro Raman Horiba Jobin Yvon modelo iHR550 acoplado a um microscópio confocal BX41 da Olympus, equipado com uma objetiva de grande distância de trabalho (20x, 20,4 mm). As amostras foram excitadas por um laser de He-Ne (Innova 70, Coherent) de comprimento de onda de 688,3 nm e coletado através de fibras óticas e detectado através de uma CCD Synapse resfriada termoeletricamente a -70°C . A potência do laser na superfície da amostra era menor que 2 mW. A luz é coletada por fibra óptica. A resolução espectral é de 2 cm^{-1} . As medidas dos espectros Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e de Impedância do Departamento de Física da Universidade Federal do Maranhão.

4. Teoria de grupos

Como o objetivo fundamental deste trabalho é o estudo do espectro vibracional de amostras de perovskitas duplas ordenadas, é importante realizar um estudo de Teoria de Grupos de cada uma das estruturas possíveis. Para tanto, neste capítulo será calculado o número de modos vibracionais no centro da primeira zona de Brillouin ($\Gamma = 0$) em termos das representações irredutíveis dos grupos pontuais usando o método de análise do grupo fator, proposto por Rousseau [74] para as estruturas das perovskitas duplas de ordem 1:1 objeto de estudo.

Os resultados são mostrados na tabela 8, onde as três primeiras colunas correspondem às espécies de átomos e suas respectivas ocupações de sítios (na notação de Wyckoff) na célula unitária, assim como suas respectivas simetrias. A quarta coluna mostra a distribuição dos graus de liberdade em termos das representações irredutíveis dos grupos fatores. Para cada grupo espacial, são fornecidos separadamente as distribuições dos modos vibracionais que são ativos nas espectroscopias infravermelho (Γ_{IR}) e Raman (Γ_R), assim como os modos acústicos (Γ_{Ac}) e silenciosos (Γ_S).

As espectroscopias Raman e infravermelho fornecem o espectro de fônons ópticos dos cristais. Contudo, estas técnicas são, geralmente, complementares, e no caso das estruturas polares alguns fônons podem ser observados por ambos os métodos. No entanto, elas podem fornecer individualmente os mesmos modos dos fônons. É importante notar que todas as doze estruturas referidas são centrossimétricas e, portanto, não polares.

Na presença de um centro de inversão, o princípio de exclusão mútua exige que os modos vibracionais ativos Raman não sejam infravermelho ativos e vice-versa. Devido a isso só as representações irredutíveis pares com relação ao centro de inversão (g, gerade) podem ser Raman ativas e as ímpares (u, ungerade) ativas no infravermelho. Por exemplo, o grupo espacial $Fm\bar{3}m$, onde a distribuição total dos modos de vibração em termos das representações irredutíveis do grupo fator O_h é $A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 5F_{1u} \oplus 2F_{2g} \oplus F_{2u}$. Deste total, os modos tipo A_{1g} , E_g e F_{2g} são Raman ativos enquanto que, dos cinco modos que transformam como as translações da rede (F_{1u}), quatro são ativos no infravermelho e um corresponde aos modos acústicos triplamente degenerados.

Por outro lado, os modos restantes F_{1g} e F_{2u} são inativos na espectroscopia vibracional, sendo referidos como modos silenciosos. Os demais onze grupos espaciais das perovskitas duplas de ordem 1:1 obedecem às mesmas regras supracitadas. Apesar de ser possível classificar os modos vibracionais em termos das representações irreduzíveis do grupo fator de cada uma das doze estruturas ordenadas 1:1, em muitos casos, inclusive neste trabalho, as amostras são obtidas na forma cerâmica e/ou policristalina. Por isso, não é possível utilizar as regras de seleção das representações irreduzíveis e, através do uso de luz polarizada, obter uma classificação precisa dos modos vibracionais.

Tabela 8 – Análise de grupo fator para os grupos espaciais $Fm\bar{3}m (O_h^5)$, $Z = 4$ e $I4/m (C_{4h}^5)$, $Z = 2$, das perovskitas duplas.

Cúbica (O_h)			
Íon	Sítios de Wyckoff	Simetria	Representações irreduzíveis
Ba^{2+}	8c	T_d	$F_{1u} + F_{2g}$
Ni^{2+}	4a	O_h	F_{1u}
B''^{6+}	4b	O_h	F_{1u}
O^{2-}	24e	C_{4v}	$A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$
$\Gamma_{TOTAL} = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 5F_{1u} + 2F_{2g} + F_{2u}$			$\Gamma_{ACÚSTICO} = F_{1u}$
$\Gamma_{RAMAN} = A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$		$\Gamma_{INFRVERMELHO} = 4F_{1u}$	$\Gamma_{SILENCIOSO} = F_{1g} + F_{2u}$
Tetragonal (C_{4h})			
Íon	Sítios de Wyckoff	Simetria	Representações irreduzíveis
Sr^{2+}	4d	S_4	$A_u + B_g + E_g + E_u$
Ni^{2+}	2a	C_{4h}	$A_u + E_u$
B''^{6+}	2b	C_{4h}	$A_u + E_u$
O^{2-}	4e	C_4	$A_g + A_u + E_g + E_u$
O^{2-}	8h	C_s	$2A_g + A_u + 2B_g + B_u + E_g + 2E_u$
$\Gamma_{TOTAL} = 3A_g + 5A_u + 3B_g + B_u + 3E_g + 6E_u$			$\Gamma_{ACÚSTICO} = A_u + E_u$
$\Gamma_{RAMAN} = 3A_g + 3B_g + 3E_g$		$\Gamma_{SILENCIOSO} = B_u$	$\Gamma_{INFRVERMELHO} = 4A_u + 5E_u$

Uma alternativa para extrair maiores informações do espectro vibracional consiste na análise dos modos internos dos grupos moleculares presentes na estrutura cristalina. Em geral, as energias típicas destes modos de vibração são bem estabelecidas [71]. Primeiramente, através deste método deve-se saber qual a coordenação de todos os átomos na célula unitária. Conforme discutido no capítulo 1, nas estruturas da família das perovskitas duplas de ordem 1:1, os cátions B' e B'' possuem coordenação octaedral, enquanto os cátions A possuem coordenação cubo-octaedral.

De acordo com [71], os espectros Raman e infravermelho de muitos óxidos de perovskitas duplas ordenadas com $A^{II} = \text{Sr, Ba e Pb}$; $B^{III} = \text{Mg, Ni, Co, Zn, Cd e Ca}$ e $B^{VI} = \text{W, Mo, Te e U}$, foram medidos. Todos estes compostos possuem grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Nestas perovskitas, ambos os espectros, Raman e infravermelho, são caracterizados por quatro bandas bem definidas. Estes autores associaram as bandas de altos números de onda ($\nu > 350 \text{ cm}^{-1}$) em ambos os espectros, Raman e infravermelho, às vibrações quase isoladas dos íons de oxigênio nos octaedros $B^{VI}O_6$, enquanto os modos de baixo número de onda foram classificados como modos translacionais (externos).

Esta classificação tem como base o fato de que as ligações do tipo B'' - O são mais fortes que as ligações B' - O. Assim, pode-se pensar na estrutura como sendo composta de uma rede de octaedros quase isolados $B^{VI}O_6$ mais duas sub-redes de cátions A e B. Esta hipótese será decisiva na explicação das contribuições dos movimentos octaedrais na parte de altos números de onda. É com base nisso que toda a discussão do espectro vibracional das perovskitas duplas de ordem 1:1 será feita. A figura 16 mostra a sequência dos números de onda dos modos de estiramento ν_1, ν_2, ν_3 , dos modos de deformações angulares ν_4 e ν_5 e dos modos da rede $T^1 (F_{1u})$, $T^2 (F_{1u})$ e $T (F_{2g})$. As energias dos modos foram obtidas das referências [71, 75, 76]. No entanto, deve-se saber quantos e quais tipos de modos internos são permitidos num octaedro livre para depois realizar cálculos de teoria de grupo baseado numa redução de simetria do octaedro dentro da célula unitária, correlacionando com a estrutura cristalina das perovskitas duplas ordenadas. Os cálculos das vibrações de uma molécula tipo XY_6 são apresentados na seção 4.1, onde também é apresentada uma notação opcional, que será de grande utilidade na discussão futura dos espectros vibracionais de perovskitas duplas ordenadas, que é a dos ν_i .

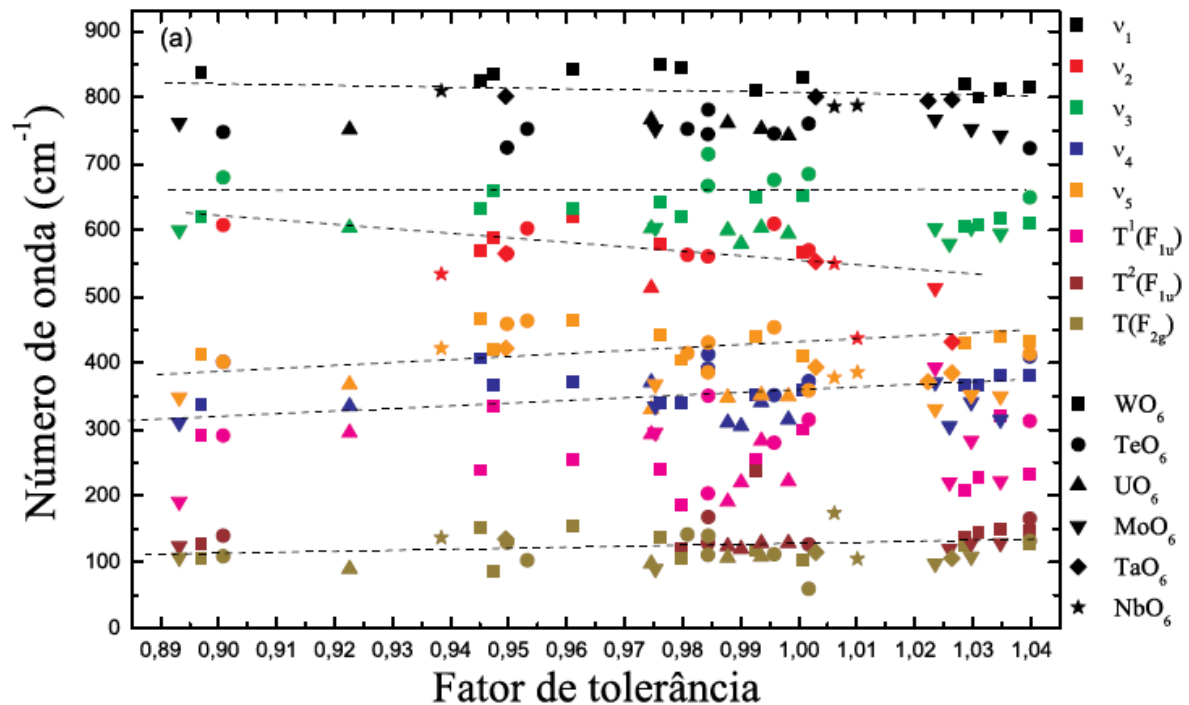


Figura 16 – Sequência dos números de onda dos modos vibracionais ν_{1,\dots,ν_5} dos octaedros (WO_6 , TeO_6 , UO_6 , MoO_6 , TaO_6 , NbO_6) e das translações da rede $T^1(F_{1u})$, $T^2(F_{1u})$ e $T(F_{2g})$ de várias perovsquitas duplas ordenadas como função do fator de tolerância.

Este método permite fazer vários diagramas de correlação correspondentes a cada uma das doze estruturas referidas. A equação (4.11) mostra a distribuição total dos graus de liberdade da molécula livre em termos das representações irreduzíveis do grupo pontual O_h , a saber, $\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 3F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u}$, onde os três graus de liberdade de uma representação F_{1u} (equação 4.12) e os da F_{1g} (equação 4.13), correspondem, respectivamente, às translações e às rotações do grupo molecular. Assim, os graus de liberdade vibracionais (equação 4.14) pertencem às representações $\Gamma_v = A_{1g} (\nu_1) \oplus E_g (\nu_2) \oplus 2F_{1u} (\nu_3 \text{ e } \nu_4) \oplus F_{2g} (\nu_5) \oplus F_{2u} (\nu_6)$. Quando um octaedro é colocado numa estrutura cristalina, o campo cristalino interage com este, causando-lhe deformações que podem reduzir sua simetria. Daí, a ideia é fazer a correlação entre a simetria do octaedro livre, sua simetria no cristal e a simetria da célula unitária. As tabelas 9 e 10 mostram os diagramas de correlação dos modos internos dos octaedros nas duas estruturas ($Fm\bar{3}m$ e $I4/m$) das perovsquitas duplas de ordem 1:1, objetos deste estudo. T, R e L referem-se aos modos translacionais, rotacionais e libracionais. Com o auxílio das tabelas encontradas em [74] pode-se identificar os modos que possuem atividade no infravermelho, como aqueles que transformam como as componentes de um tensor de primeira ordem, os quais são representados pelos símbolos T_x , T_y e T_z , e

estão associados às translações ao longo dos eixos principais, x, y e z, respectivamente. Do total de modos que transformam de acordo com esta regra de seleção, um de cada T deve ser subtraído como referência aos modos acústicos que são as translações rígidas da célula unitária nas três direções cristalográficas. Os modos Raman ativos são aqueles que transformam como as componentes de um tensor de segunda ordem, e são simbolizados, por exemplo, por α_{xx} , que corresponde à componente xx do tensor polarizabilidade. Observa-se que todas as estruturas são centrossimétricas e os octaedros são colocados em sítios também centrossimétricos. Este fato faz com que a paridade do modo vibracional relativo ao centro de inversão seja mantida através das diferentes estruturas cristalinas. Assim, devido ao princípio de exclusão mútua, os modos derivados daqueles ativos Raman na estrutura cúbica não serão observados através da espectroscopia no infravermelho e vice-versa. Além disso, há os chamados modos silenciosos que são inativos no espectro Raman ou infravermelho que poderão ser ativados pela redução da simetria da célula unitária, como é o caso da estrutura cúbica, na qual os modos $L(F_{1u})$ e $\nu_6 (F_{2u})$ são silenciosos em $Fm\bar{3}m$ mas poderão ser observados via redução desta simetria.

Tabela 9 – Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Raman (R), infravermelho (IR), silencioso (S).

Íon/sim. íon livre	Sim. Sítio	Sim. cel. unit.	Modos vibracionais – atividade
A/-	$cT_d (8)$	O_h	
	(T) F_2	A_{1g}	$1A_{1g} (\nu_1) - R$
B'/-	$aO_h (4)$	E_g	$1E_g (\nu_2) - R$
	(T) F_{1u}	F_{1g}	$1F_{1g} (L) - S$
$B''O_6/O_h$	$bO_h (4)$	F_{1u}	$5F_{1u} (2T, \nu_3, \nu_4, ac) - IR$
$(\nu_1) A_{1g}$	A_{1g}	F_{2g}	$2F_{2g} (T, \nu_5) - R$
$(\nu_2) E_g$	E_g	F_{2u}	$1F_{2u} (\nu_6) - S$
(R) F_{1g}	F_{1g}		
$(T, \nu_3, \nu_4) 3F_{1u}$	F_{1u}		
$(\nu_5) F_{2g}$	F_{2g}		
$(\nu_6) F_{2u}$	F_{2u}		

Tabela 10 – Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupo espacial $I4/m$. Raman (R), infravermelho (IR), silencioso (S).

Íon/sim. íon livre	Sim. Sítio	Sim. cel. unit.	Modos vibracionais – atividade
A/-	$dS_4(4)$	C_{4h}	
	$(T_z)B$	A_g	$3A_g (L, \nu_1, \nu_2) - R$
	$(T_x; T_y)E$	A_u	$5A_u (2T, \nu_3, \nu_4, ac) - IR$
B'/-	$aC_{4h}(2)$	B_g	$3B_g (T, \nu_2, \nu_5) - R$
	$(T_z) A_u$	B_u	$1B_u (\nu_6) - S$
	$(T_x; T_y)E_u$	E_g	$3E_g (T, L, \nu_5) - R$
$B''O_6/O_h$	$bC_{4h}(2)$	E_u	$6E_u (2T, \nu_3, \nu_4, \nu_6, ac) - IR$
$(\nu_1) A_{1g}$	A_g		
$(\nu_2) E_g$	A_u		
$(R) F_{1g}$	B_g		
$(T, \nu_3, \nu_4) 3F_{1u}$	B_u		
$(\nu_5) F_{2g}$	E_g		
$(\nu_6) F_{2u}$	E_u		

O número de modos internos do octaedro observável pelas espectroscopias Raman e infravermelho pode variar, dependendo do seu sítio cristalino e da própria simetria da célula unitária. A tabela 11 resume os modos internos e da rede em termos das representações irredutíveis dos grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ e $I4/m$.

Tabela 11 – Distribuição dos graus de liberdade (Γ) dos grupos $Fm\bar{3}m$ e $I4/m$ em termos dos modos translacionais (T), libracionais (L) e internos (ν_{1-6}) do octaedro $B''O_6$ (representações irredutíveis dos grupos fatores dos grupos espaciais).

Grupos espaciais	Distribuição dos graus de liberdade
$Fm\bar{3}m$	$3T(F_{2g} + 2 F_{1u}) + L(F_{1g}) + \nu_1(A_{1g}) + \nu_2(E_g) + \nu_3(F_{1u}) + \nu_4(F_{1u}) + \nu_5(F_{2g}) + \nu_6(F_{2u})$
$I4/m$	$6T(2A_u + B_g + E_g + 2E_u) + 2L (A_g + E_g) + \nu_1(A_g) + 2\nu_2(A_g + B_g) + 2\nu_3(A_u + E_u) + 2\nu_4(A_u + E_u) + 2\nu_5 (B_g + E_g) + 2\nu_6(B_u + E_u)$

4.1 Cálculo dos modos normais de vibração de um octaedro

Sabe-se que o número de vibrações normais de uma molécula de N átomos é calculado através da expressão $3N - 6$ e tais vibrações podem ser classificadas em várias espécies de acordo com suas propriedades de simetria. Usando a Teoria de Grupo é possível encontrar o número de vibrações normais pertencendo a cada espécie. O princípio do método é que todas as representações são irredutíveis se as coordenadas normais são usadas como base para as representações. Nesta seção serão determinados os 15 modos normais de vibração de um octaedro molecular XO_6 , cujo grupo pontual é O_h . A figura 17 mostra a molécula XO_6 inserida num cubo, para facilitar a visualização das aplicações das operações de simetria. Tomando como referência o mesmo do cubo, podemos definir as direções das classes das operações de simetria, como segue. A tabela de caracteres deste grupo pontual, encontrada na referência [74] será de grande ajuda deste ponto em diante.

[000]: E e i ,

[111], $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$: C_3 , C_3^2 , S_6 , S_6^2 (total de $8C_3$ e $8S_6$),

[110], $[1\bar{1}0]$, $[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[101]$, $[\bar{1}01]$, : C_2 e σ_d (total de $6C_2$ e $6\sigma_d$),

[100], $[010]$, $[001]$: C_4 , $C_4^2 \equiv C_2''$, S_4 , σ_h (total de $6C_4$, $3C_2''$, $6S_4$ e $3\sigma_h$),

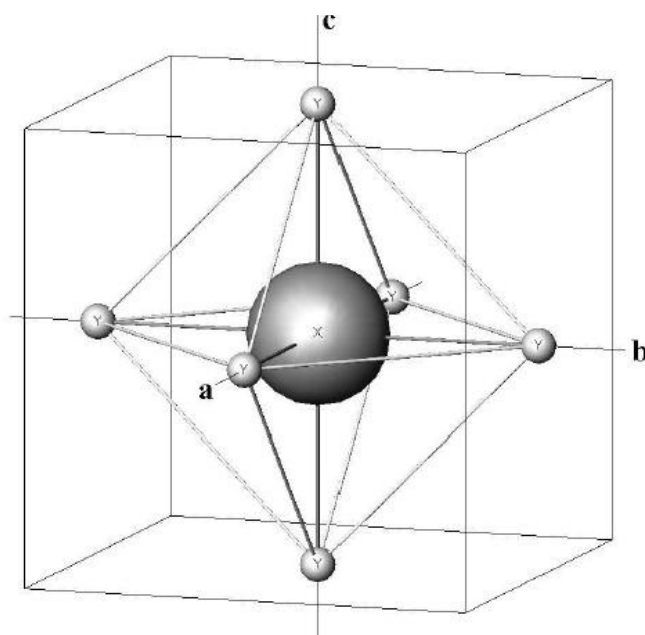


Figura 17 – Molécula XO_6 no sistema de referência do cubo para facilitar a visualização.

De maneira mais esquemática, primeiramente deve-se conhecer o tipo de rotação (θ) associado a cada operação de simetria contida no grupo pontual da molécula, submetê-la a tais rotações e identificar quantos núcleos (N_R) ficam invariantes frente a tal operação de simetria. Em seguida, encontrar os caracteres das representações para as rotações (R) em torno dos referidos eixos, por meio de (4.1). Os sinais \pm são estabelecidos para as rotações próprias e impróprias, respectivamente.

$$\chi(R) = \pm N_R (1 + 2 \cos \theta) \quad (4.1)$$

Os caracteres para os movimentos de translação e rotação da molécula em relação aos eixos x, y e z, são dados, respectivamente, pelas equações seguintes. Como anteriormente, o sinal \pm é para rotações próprias e impróprias, respectivamente.

$$\chi_t(R) = \pm (1 + 2 \cos \theta) \quad (4.2)$$

$$\chi_r(R) = (1 + 2 \cos \theta) \quad (4.3)$$

Assim, o caractere para a vibração [77] é obtido de (4.4).

$$\chi_v(R) = \chi(R) - \chi_t(R) - \chi_r(R) \quad (4.4)$$

Tabela 12 – Tabela de caracteres para as vibrações normais da molécula BO_6 de grupo pontual O_h .

Oper. simetria	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv C_2$	$S_2 \equiv i$	$6S_4$	$8S_6 \equiv C_3i$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
Tipo de rotação		Própria					Imprópria				
θ	0°	120°	180°	90°	180°	0°	90°	120°	180°	180°	
$\cos \theta$	1	-1/2	-1	0	-1	1	0	-1/2	-1	-1	
$1 + 2 \cos \theta$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
N_R	7	1	1	3	3	1	1	1	5	3	
$N\chi$	21	0	-6	18	-9	-3	-6	0	15	18	
$n\chi_t$	3	0	-6	6	-3	-3	-6	0	3	6	
$n\chi_r$	3	0	-6	6	-3	3	6	0	-3	-6	
$N\chi_v$	15	0	6	6	-3	-3	-6	0	15	18	

Os resultados do uso das equações (4.1), (4.2), (4.3) e (4.4) são encontrados nas linhas de 7 a 10 da tabela 12. Agora, é possível calcular a distribuição dos modos normais de vibração da molécula em questão em termos das representações irreduzíveis do grupo pontual O_h . Para esse cálculo, leva-se em conta a ortogonalidade das representações irreduzíveis, dada por (4.5), onde h , n e $\chi_m(R)$ são a ordem do grupo pontual, o número de elementos de simetria de alguma classe e os caracteres das representações irreduzíveis do grupo pontual, respectivamente. A soma é feita sobre todas as diferentes classes.

$$a_m = \frac{1}{h} \sum_i^j n_i \chi_i(R) \chi_m^i(R) \quad (4.5)$$

Dessa forma podemos calcular:

$$a_m = \frac{1}{48} (15.1 + 0.1 + 6.1 + 6.1 - 3.1 - 3.1 - 6.1 + 0.1 + 15.1 + 18.1). \quad (4.6)$$

Ou ainda, de forma mais rápida, pode-se definir a matriz $M(O_h)$ que contém os caracteres (linhas) correspondentes às representações irreduzíveis (colunas).

$$M(O_h) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 2 & -1 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & -1 & 2 & 0 \\ 2 & -1 & 0 & 0 & 2 & -2 & 0 & 1 & -2 & 0 \\ 3 & 0 & -1 & 1 & -1 & 3 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 3 & 0 & -1 & 1 & -1 & -3 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 3 & 0 & 1 & -1 & -1 & 3 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 3 & 0 & 1 & -1 & -1 & -3 & 1 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Pode-se definir também a matriz $M(\chi)$, onde as colunas 1, 2, 3, 4 representam $n\chi$, $n\chi_t$, $n\chi_r$ e $n\chi_v$, respectivamente.

$$M(\chi) = \begin{pmatrix} 21 & 3 & 3 & 15 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & 1 \\ 3 & 1 & 1 & 1 \\ -3 & -1 & -1 & -1 \\ -3 & -3 & 3 & -3 \\ -1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 1 & -1 & 5 \\ 3 & 1 & -1 & 3 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Logo, a equação (4.5) pode ser reescrita como (4.9), onde as colunas de A contém os a_m correspondentes às representações irreduzíveis totais, translacionais, rotacionais e vibracionais.

$$A = \frac{1}{h} \cdot M(O_h) \cdot M(\chi) \quad (4.9)$$

$$A = \begin{pmatrix} 21 & 3 & 3 & 15 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & 1 \\ 3 & 1 & 1 & 1 \\ -3 & -1 & -1 & -1 \\ -3 & -3 & 3 & -3 \\ -1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 1 & -1 & 5 \\ 3 & 1 & -1 & 3 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Podemos, portanto, escrever:

$$\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 3F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u} \quad (4.11)$$

$$\Gamma_t = F_{1u} \quad (4.12)$$

$$\Gamma_r = F_{1g} \quad (4.13)$$

$$\Gamma_v = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u} \quad (4.14)$$

Como a representação irreduzível E_g é duplamente degenerada e F_{1g} , F_{1u} , F_{2g} e F_{2u} são triplamente degeneradas, podemos contar em Γ um total de 21 graus de liberdade, como esperado para uma molécula de 7 átomos. Por outro lado, de Γ_v são contados 15 modos de vibração, concordando com a expressão $3N - 6$, após descontar os três modos translacionais (F_{1u}) e três rotacionais (F_{1g}). Na tabela de caracteres do grupo pontual O_h , referência [74], verifica-se que são ativos no Raman A_{1g} , E_g e F_{2g} (um total de três bandas representando seis vibrações) e são infravermelho ativos $2F_{1u}$ (total de duas bandas representando seis vibrações).

Uma notação mais comum é a do tipo ν_1 , proposta por Herzberg [78]. Neste caso existem seis possibilidades para os modos internos, ν_{1-6} , onde os modos ν_1 (A_{1g}), ν_2 (E_g) e ν_3 (F_{1u}) são os modos de estiramento das ligações X - Y; ν_4 (F_{1u}) ν_5 (F_{2g}) e ν_6 (F_{2u}) são modos de deformação dos ângulos Y - X - Y. A figura 18 mostra as vibrações livres do grupo molecular octaedral XY_6 .

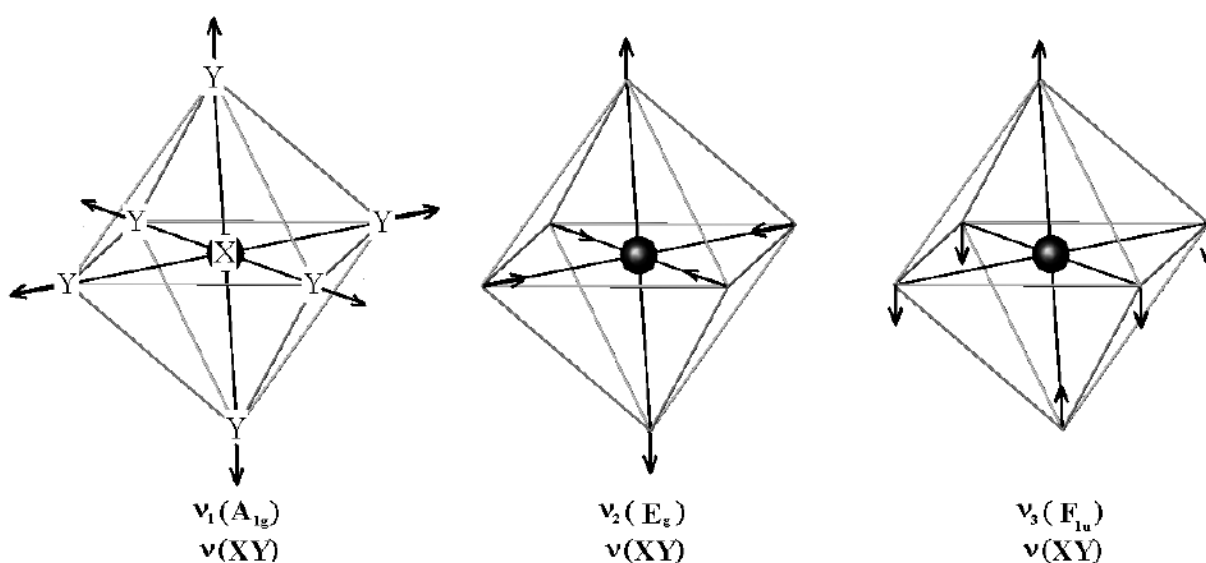


Figura 18(a) - Vibrações livres do grupo molecular octaedral XY_6 : modos de estiramento.

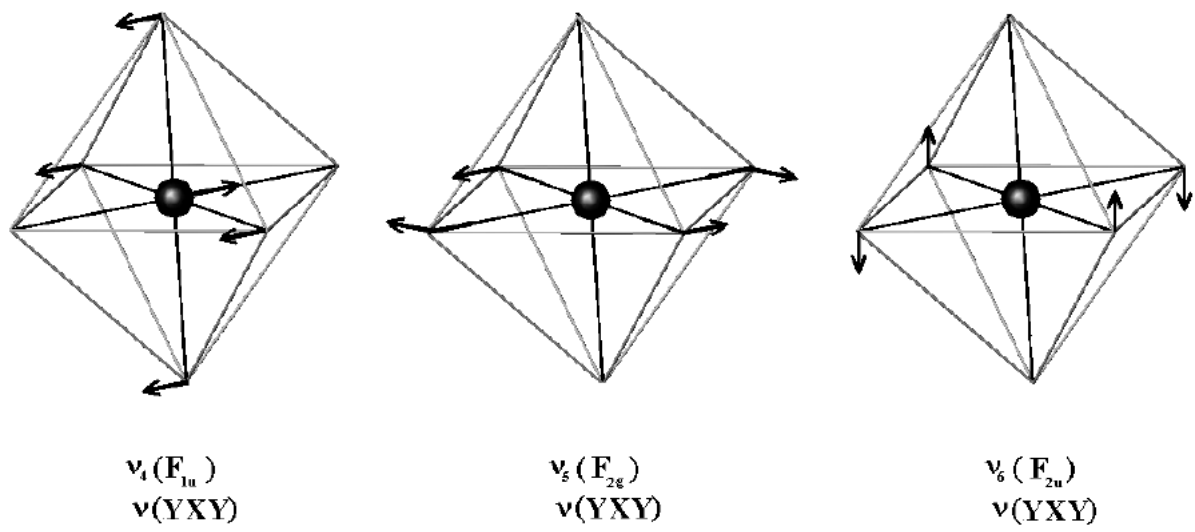


Figura 18(b) - Vibrações livres do grupo molecular octaedral XY_6 : modos de deformação dos ângulos.

5. Resultados e discussão

O objetivo fundamental deste capítulo é o estudo de fônons na temperatura ambiente, por meio das técnicas de espalhamento Raman, reflectância difusa e transmitância de infravermelho, das perovskitas duplas $A_2NiB''O_6$ ($A = Sr, Ba$ e $B'' = Mo, W$). Basicamente, as estruturas tetragonal e cúbica para os compostos $A_2NiB''O_6$, com $A = Sr$ ou Ba , e $B = W$ ou Mo , consistem de uma rede tri-dimensional de octaedros de NiO_6 e $B''O_6$ conectados pelos vértices alternando ao longo das três direções cristalográficas [49-60, 63, 64], como mostrado na Figura 19. Os átomos de Sr ou Ba ocupam posições intersticiais.

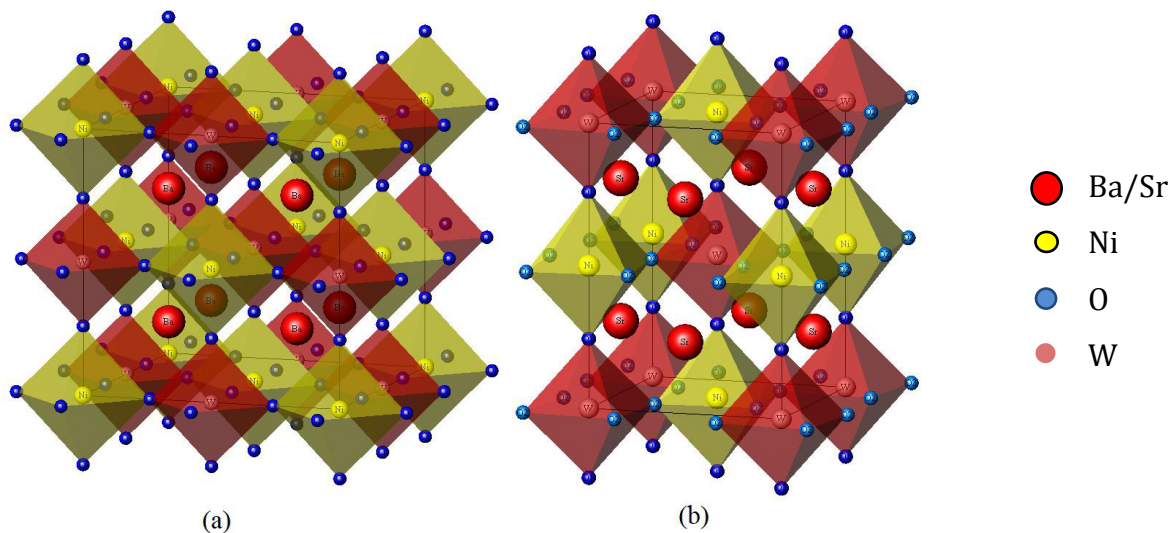


Figura 19 - Estruturas cristalinas do (a) BNWO, O_h^5 ($Fm\bar{3}m$) e (b) SNWO, C_{4h}^5 ($I4/m$).

Como mencionado anteriormente, os compostos contendo estrôncio cristalizam numa estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial C_{4h}^5 ($I4/m$) com duas moléculas por célula unitária ($Z = 2$), ao passo que os compostos contendo bário cristalizam em uma estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial O_h^5 ($Fm\bar{3}m$) com $Z = 4$. A estrutura tetragonal $I4/m$ é derivada da estrutura cúbica protótipo ($Fm\bar{3}m$), por uma inclinação fora de fase dos octaedros NiO_6 e $B''O_6$ no plano basal ao longo da direção [001] da célula cúbica.

A magnitude do giro pode ser facilmente obtido do ângulo Ni-O-B'' ($\alpha = 166,0^\circ$ para o SNMO e $\alpha = 169,0^\circ$ para SNWO), tal como $(180,0^\circ - \alpha)/2 = 7,0^\circ$ e $5,5^\circ$ para o SNMO e SNWO, respectivamente, como mostrado na Tabela 7. Isto corresponde, na notação de Glazer, a $a^0a^0c^-$ como obtido por Woodward [2]. A cubicidade da rede é medida através do parâmetro $c/a\sqrt{2}$. Usando o método de análise do grupo fator, determinamos a distribuição dos modos vibracionais no centro da zona de Brillouin em termos das respectivas representações irredutíveis dos grupos pontuais C_{4h} e O_h , e os resultados estão listados na Tabela 8. Portanto, descontando os três modos acústicos e os modos silenciosos, são esperados 4 ($A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$) e 9 ($3A_g + 3B_g + 3E_g$) fônons Raman ativos nos compostos cúbico e tetragonal, respectivamente, enquanto que são esperados 4 F_{1u} e 9 ($4A_u + 5E_u$) fônons infravermelho ativos nos compostos cúbico e tetragonal, respectivamente.

Recordando que as amostras estão na forma policristalina, não se pode designar precisamente todos os modos observados usando regras de polarização. No entanto, podemos atribuir, pelo menos, os modos relacionados ao octaedro $B^{VI}O_6$, a partir das correlações entre os modos que aparecem na estrutura tetragonal com aqueles que aparecem no protótipo cúbico, como feito nas referências [3, 76] e no capítulo 4.

Ao considerar o grupo molecular $B^{VI}O_6$, as representações irredutíveis dos fônons ópticos Raman e infravermelhos correspondentes às estruturas cúbica e tetragonal das perovskitas duplas podem ser resumidos como se segue:

$$\Gamma_R (Fm\bar{3}m) = T(F_{2g}) + \nu_1(A_g) + \nu_2(E_g) + \nu_5(F_{2g}) \quad (5.1)$$

$$\Gamma_{IR} (Fm\bar{3}m) = 2T(F_{1u}) + \nu_3(F_{1u}) + \nu_4(F_{1u}) \quad (5.2)$$

$$\Gamma_R (I4/m) = 2T(B_g + E_g) + 2L(A_g + E_g) + \nu_1(A_g) + 2\nu_2(A_g + B_g) + 2\nu_5(B_g + E_g) \quad (5.3)$$

$$\Gamma_{IR} (I4/m) = 4T(2A_u + 2E_u) + 2\nu_3(A_u + E_u) + 2\nu_4(A_u + E_u) + \nu_6(E_u) \quad (5.4)$$

A libração de $B^{VI}O_6$ é originada dos modos F_{1g} , que são silenciosos, mas podem se tornar ativos no espectro Raman pela redução de simetria na estrutura tetragonal.

5.1 Espectroscopia no Infravermelho

A figura 20 mostra os espectros infravermelho, à temperatura ambiente, das amostras, medidos pela técnica transmitância no IR. Tais espectros mostram somente as regiões dos modos ν_4 e ν_3 . Estes espectros são padrões típicos das perovskitas cúbicas exibindo ligações metal - oxigênio.

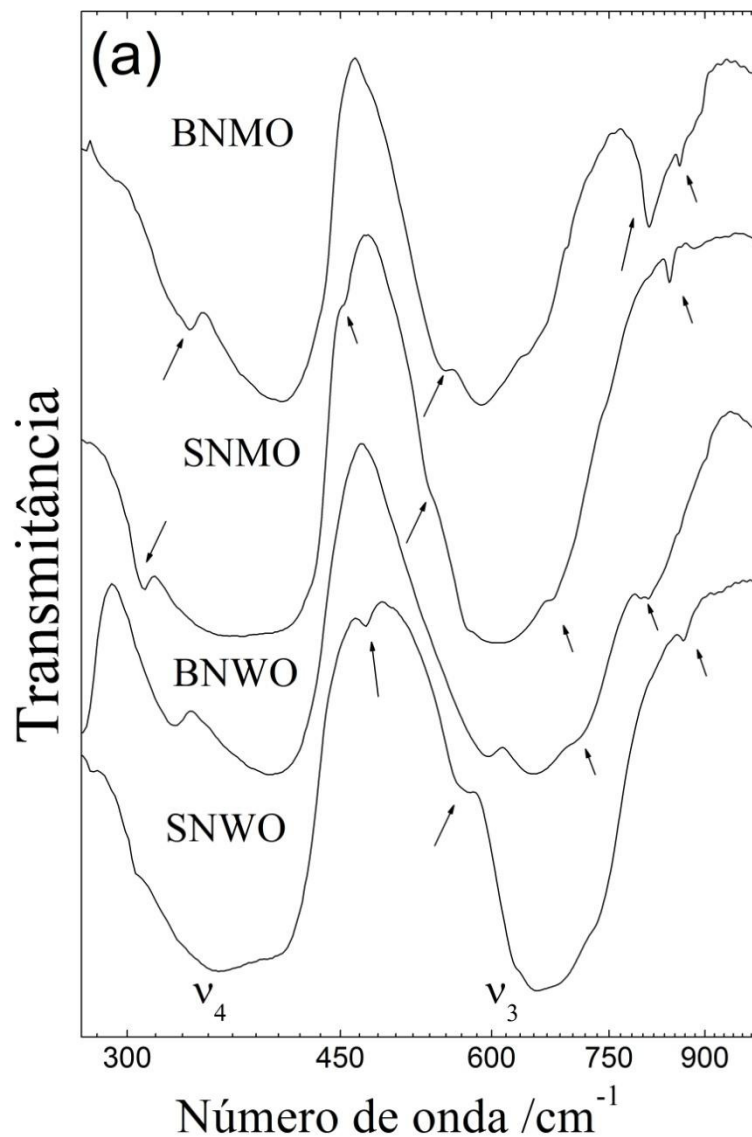


Figura 20 - Espectros de transmitância no infravermelho dos compostos SNWO, SNMO, BNWO e BNMO medidos em temperatura ambiente. As setas indicam as vibrações devido às impurezas.

Primeiramente, para os compostos cúbicos (BNMO e BNWO) mais de dois modos nas regiões de ν_4 e ν_3 são observados. A origem dos modos extras pode ser explicada a partir da presença de modos provenientes das impurezas encontradas nas amostras. Para isso medimos os espectros de transmitância das impurezas e comparamos com os das perovskitas em estudo, como mostrado na figura 21. De fato, muitas bandas típicas das impurezas são observadas assim como observado nas referências [79-86].

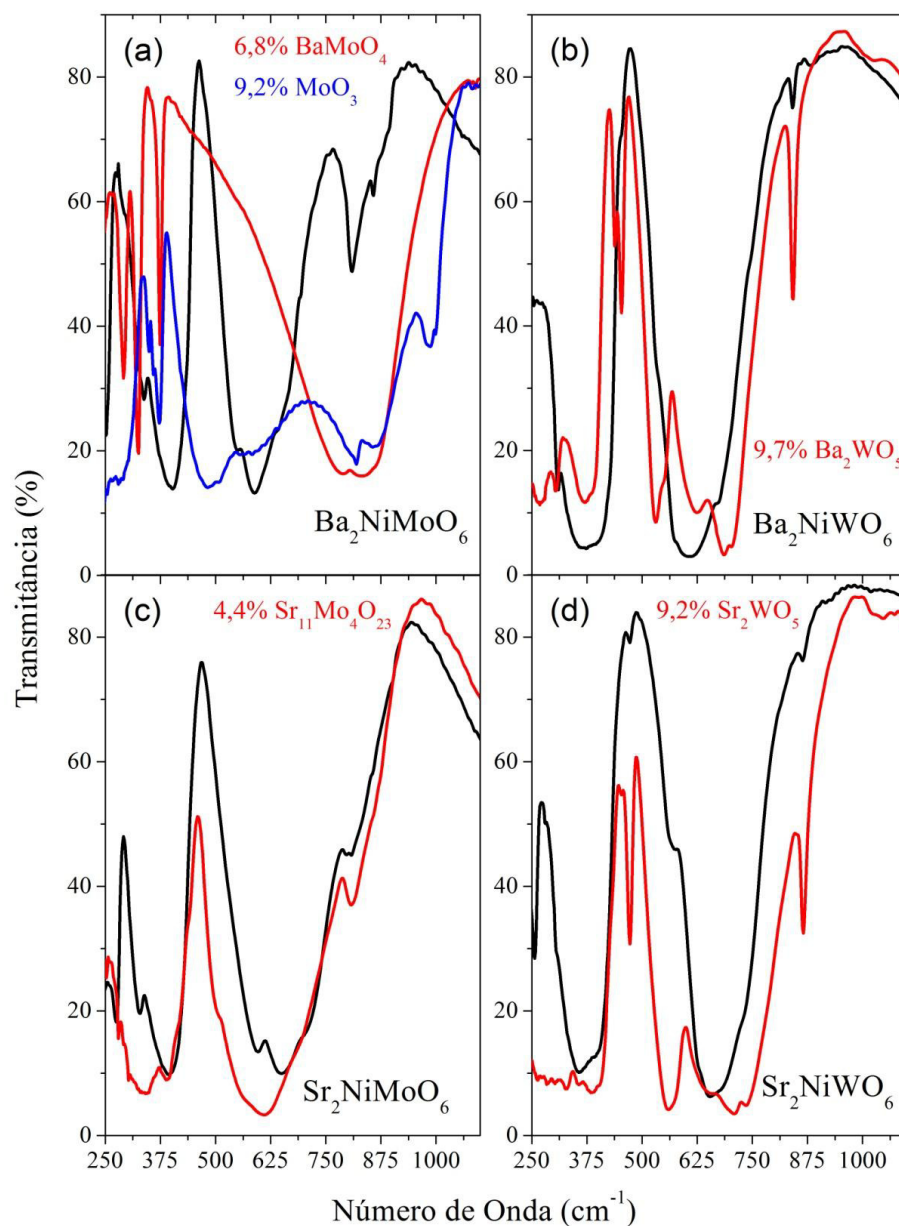


Figura 21 - Comparação dos espectros de transmitância no infravermelho das impurezas e das perovskitas em estudo.

Descontando os modos devido às impurezas pode-se designar as bandas centradas em torno de 375 e 650 cm^{-1} como os modos ν_4 e ν_3 , respectivamente, dos octaedros MoO_6 ou WO_6 , como listado na Tabela 13.

Tabela 13 - Números de ondas Raman e infravermelho (em cm^{-1}) para os compostos BNMO, BNWO, SNMO, e SNWO

<u>BNMO</u>		<u>BNWO</u>		<u>SNMO</u>		<u>SNWO</u>		Designação
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
776		820		820		862		ν_1
	590		615		653		656	ν_3
					597		700	ν_3
514		564		577		616		ν_2
434		438		441		447		ν_5
	403		402		394		359	ν_4
					328		398	ν_4
	.../262		220/238		.../281	253	247/260	Rede
				186		182		Rede
128	150/158	130	140/151	140	139/164	141	140/154	Rede
							120	Rede

Devido à limitação do equipamento, que só mede na região do infravermelho médio, as bandas abaixo de 250 cm^{-1} , a região dos modos da rede, não aparecem no espectro de transmitância. Para isso mede-se a região do infravermelho distante e médio pela técnica de reflectância difusa, como mostrado na Figura 22. Os espectros de reflectância difusa das amostras assemelham-se muito ao espectro de reflectância especular. Isso seria uma indicação de que a componente especular é muito forte nas medidas e, por isso, não podemos usar a teoria de Kubelka-Munk, que seria a mais apropriada para analisar os espectros de reflectância difusa.

Então, para observar o valor aproximado dos números de onda dos modos transversais (TO) e longitudinais (LO) é usada a aproximação de que a posição de tais modos se dá nos pontos de inflexão das bandas de refletividade no infravermelho, como feito na referência [87]. Assim, foram obtidos os números de onda dos modos da rede, conforme tabela 13.

Observam-se duas bandas intensas abaixo de 290 cm^{-1} . Esta é a região dos modos translacionais da rede como um todo, como mostrado nas Equações (5.2) e (5.4).

Para a estrutura cúbica e tetragonal, dois e quatro modos são previstos para serem observados nesta região, respectivamente. Não foi observado desdobramento dos modos translacionais $2T(2F_{1u}) \rightarrow 4T(2A_u + 2E_u)$ devido à redução da simetria da rede ($Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$), confirmando a baixa distorção da rede tetragonal.

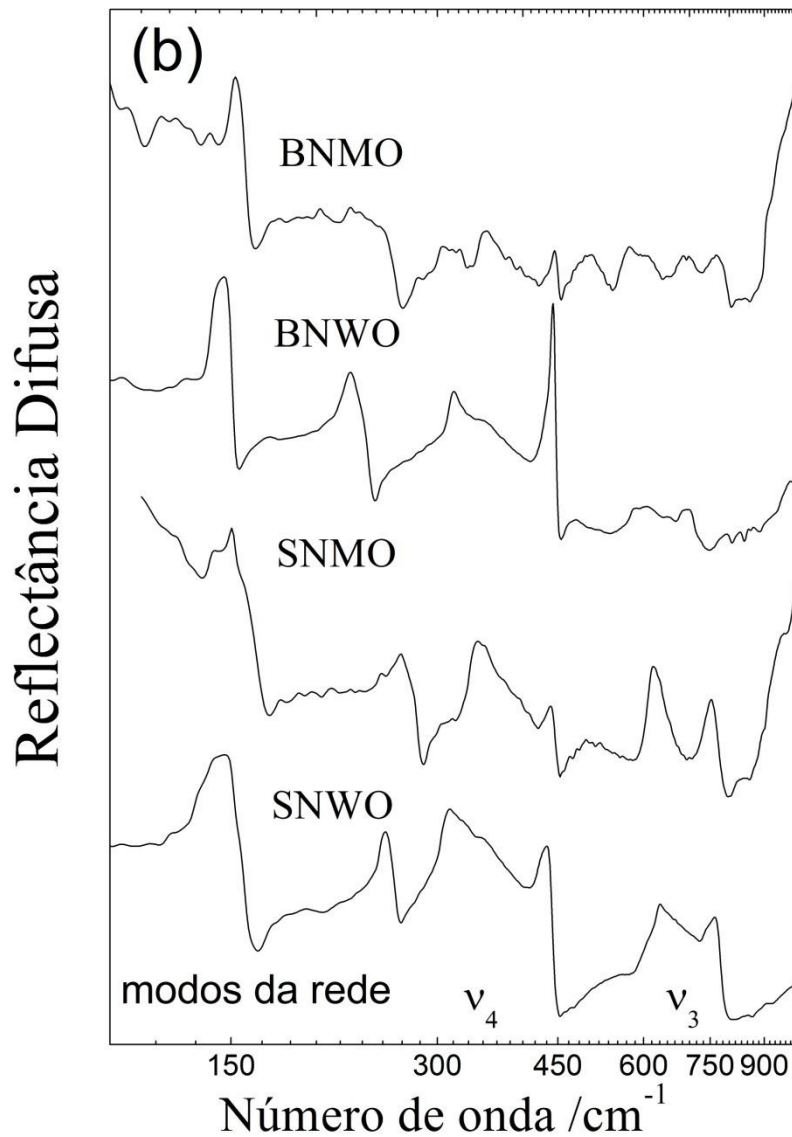


Figura 22 - Espectros de reflectância difusa no infravermelho dos compostos SNWO, SNMO, BNWO e BNMO medidos em temperatura ambiente.

5.2. Espectroscopia Raman

A figura 23 (a) – (d) mostra os espectros Raman não polarizados medidos a temperatura ambiente na região $\nu < 950 \text{ cm}^{-1}$ para os compostos cúbicos BNMO e BNWO e tetragonais SNMO e SNWO. De forma geral, estes espectros são típicos de perovskitas duplas complexas, mostrando quatro bandas centradas em torno de 130, 440, 515 e 800 cm^{-1} .

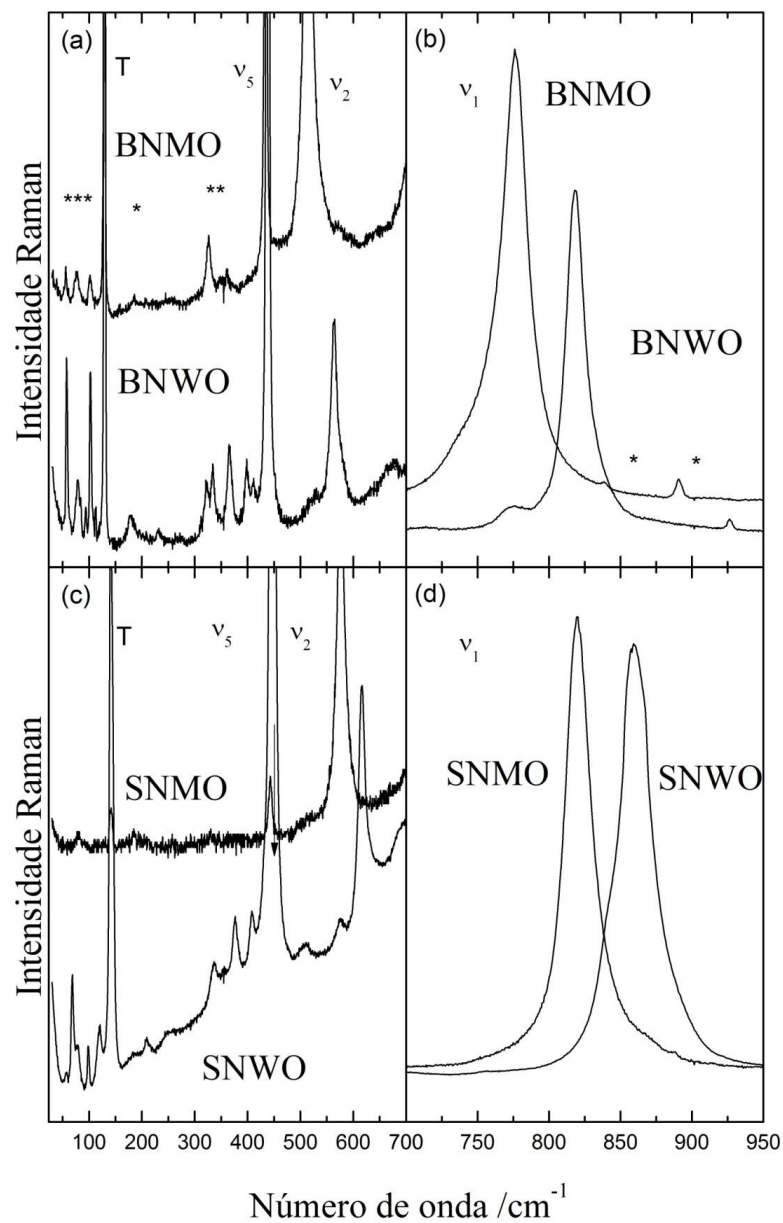


Figura 23 - Espectros Raman dos compostos SNWO, SNMO, BNWO e BNMO medidos em temperatura ambiente. Os asteriscos indicam as vibrações devido às impurezas.

Na estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$, são previstos para ser observados quatro fônons no espectro Raman ativos ($A_{1g}(\nu_1) + E_g(\nu_2) + 2F_{2g}(\nu_5, T)$). Nas vibrações do tipo A_{1g} e E_g , todos os cátions estão em repouso e apenas o oxigênio se move ao longo das ligações $B^{VI}-O-B^{II}$. Neste caso, as frequências correspondentes são determinadas pelas forças das ligações $B^{II}-O$ e $B^{VI}-O$. Desde que as ligações tipo $B^{VI}-O$ são as mais fortes nestes compostos, as bandas na parte de altas frequências devem ser designadas com sendo as vibrações ν_1 e ν_2 do octaedro $B^{VI}O_6$, com $\nu_1 > \nu_2$. As vibrações F_{2g} são dominadas pelos movimentos dos oxigênios e dos cátions A e possuem frequências mais baixas do que aquelas do tipo A_{1g} e E_g . Para os compostos cúbicos e pseudo-cúbicos estudados na referência [71], os modos de altos números de ondas mostrados no espectro Raman ($\nu > 770 \text{ cm}^{-1}$) são designados como sendo os modos ν_1 , na região $510-620 \text{ cm}^{-1}$, o modo ν_2 , na região $430-450 \text{ cm}^{-1}$ o modo ν_5 , e na região de $100-150 \text{ cm}^{-1}$, o modo de translação da rede, T.

Como mostrado na Tabela 7, a distorção tetragonal dos compostos SNWO e SNMO é pequena ($c/a\sqrt{2} \approx 1,01$), portanto a distribuição espectral dos fônons deve ser similar à aquela da estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$, o que de fato é observado na Fig. 23. Por outro lado nenhuma evidencia das vibrações do octaedro NiO_6 [88], que são esperadas em torno de $156, 209, 399, \text{ e } 451 \text{ cm}^{-1}$, são identificadas nos espectros das amostras estudadas, confirmando o modelo proposto, de considerar o grupo molecular $B^{IV}O_6$ como o principal vibrador. Além disso, a redução do número de fônons observada na estrutura tetragonal pode ser explicada em termos da relação entre o grupo e subgrupo das estruturas cúbicas e tetragonal. Assim, a distorção tetragonal pequena do SNBO (B = Mo e W) não é suficiente para quebrar a degenerescência dos fônons dupla (E_g) e triplamente (F_{2g}) degenerados do grupo cúbico. Portanto, podemos atribuir os modos em torno de $770-870, 500-620, 430-450 \text{ e } 120-260 \text{ cm}^{-1}$ como possuindo a simetria dos modos ν_1, ν_2, ν_5 e T, respectivamente.

Os modos libracionais são originados a partir da representação F_{1g} , que é silenciosa na estrutura cúbica e exibem muito baixa atividade Raman na fase tetragonal (pseudo-cúbica). Apesar do efeito dominante do octaedro $B^{IV}O_6$ nos espectros Raman, os seus modos de libração devem ser correlacionados com a deformação dos ângulos $O-B^{II}-O$. No caso das perovskitas de terras raras, como $RENiO_3$, os modos vibracionais que envolvem estas deformações são associados à inclinação octaédrica e são observados na

região de número de onda 210-270 cm^{-1} [88-90]. No caso do WO_3 , os autores da referência [91] afirmam que os modos de caráter libracional estão localizados na região abaixo de 100 cm^{-1} . Com base nestes argumentos, designa-se os modos libracionais do octaedro $\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_6$ como aqueles centrados nas regiões abaixo de 120 cm^{-1} .

Agora analisar-se-á o efeito da substituição dos cátions bivalentes Sr^{2+} e Ba^{2+} ou hexavalentes W^{6+} ou Mo^{6+} sobre os números de ondas dos modos. Considerando os compostos contendo bário (estrôncio), o número de onda do modo ν_1 é aumentado por aproximadamente 44 cm^{-1} (42 cm^{-1}) representando um aumento de 5,7 % (5,1 %), quando W substitui o Mo. O modo ν_2 também é aumentado por aproximadamente 50 cm^{-1} (39 cm^{-1}) representando um aumento de 9,7 % (6,8 %). Da Tabela 7, observa-se que o volume da célula primitiva e os comprimentos das ligações sofrem um aumento de aproximadamente 0,6% para os compostos contendo bário e 0,7% para os compostos contendo estrôncio, quando W substitui o Mo, o que não é suficiente para explicar o aumento de ~5,7 % no número de onda do modo ν_1 , mas pode explicar o fato de os números de ondas dos modos $\text{T}(\text{F}_{2g})$ e $\nu_5(\text{F}_{2g})$ ficarem praticamente invariantes. Esta alteração pode ser entendida pelas diferenças nas eletronegatividades do Mo e W, que são respectivamente, 2,16 e 2,36. Sabemos que a eletronegatividade é uma medida qualitativa da ionicidade de uma ligação química, sendo uma propriedade periódica que mede a tendência de um átomo, em uma ligação química, em ganhar elétrons. Portanto quanto mais eletronegativo for o íon, mais rígida será a energia de ligação e maior será a energia necessária para deslocar o íon de oxigênio de sua posição de equilíbrio.

Considerando agora a substituição apenas dos cátions divalentes, BNMO e SNMO (ou BNWO e SNWO), observa-se que os respectivos números de ondas dos modos ν_1 , ν_2 , ν_5 e T aumentam de 5,7 % (5,1%), 12,3% (9,2%), 1,6% (2,1%) e 9,4% (8,5%), quando o Sr substitui o Ba. Geralmente, quanto maior é o cátion A substituinte, por exemplo, Sr ($r_{\text{Sr}^{+2}} = 1,44 \text{ \AA}$) por ($r_{\text{Ba}^{+2}} = 1,60 \text{ \AA}$), menor serão as frequências dos fônons, desde que esteja ocorrendo somente o efeito de expansão da rede.

Embora, na aproximação utilizada para descrever o modo A_{1g} , os cátions de Sr e Ba não se movam, suas influências sobre as distâncias de ligação não podem ser negligenciadas. Para as perovskitas duplas $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_6$ cúbicas, verificou-se que além da sua influência sobre o parâmetro de célula a , o tamanho do cátion A também influencia

as distâncias B^{II}-O, mas não as distâncias B^{VI}-O [33]. Os autores observaram que a frequência do modo ν_1 decresce linearmente com o aumento do tamanho do cátion A. Para explicar os seus resultados, consideraram que a frequência de ν_1 é proporcional a $\sqrt{E_1 + E_2}$, onde E_1 e E_2 são as energias das ligações B^{VI}-O e B^{II}-O. Assim, se a presença de cátions maiores A conduz a um aumento das distâncias B^{II}-O, a frequência do modo ν_1 diminui. A Tabela 7 mostra que, quando o Sr substitui o Ba, as distâncias B^{II}-O em relação ao oxigênio apical e equatorial diminuem cerca de 3%. Isto aumenta a energia da ligação Ni-O, aumentando a frequência do modo ν_1 .

6. Conclusões

Os espectros infravermelho e Raman da série de perovskitas duplas ordenadas $A_2NiB''O_6$ ($A = Sr, Ba$ e $B'' = Mo, W$) foram medidos e analisados. Apesar do baixo número de modos vibracionais observados para a estrutura tetragonal, em comparação com o previsto pela Teoria de Grupos, todos os espectros de fônons apresentam características típicas da estrutura perovskita dupla. Bandas devido às impurezas foram identificadas. Os modos de vibração foram analisados em termos das vibrações internas dos octaedros de oxigênio que mostram que a unidade principal é $B^{IV}O_6$. Pode-se fazer uma boa correlação entre as propriedades atômicas dos cátions divalentes e hexavalentes e os números de ondas dos modos de fônons. Desta maneira estudou-se, de forma completa, todos os fônons dos compostos em estudo, determinando bandas de compostos que não foram observadas.

7. Perspectivas futuras

De acordo com a literatura, os compostos contendo estrôncio $\text{Sr}_2\text{NiB}''\text{O}_6$ ($\text{B}'' = \text{Mo, W}$) possuem propriedades multiferróicas e magnetoelétricas. Uma boa metodologia para analisar os possíveis acoplamentos magnetoelétricos é realizar medidas Raman e no infravermelho em baixa temperatura passando pela temperatura de Néel, onde ocorre um reordenamento magnético, tipo de antiferromagnético para paramagnético. Para os respectivos compostos SNMO e SNWO este reordenamento ocorre em torno de 78 e 54 K. O Laboratório de Espectroscopia Vibracional e de Impedância está passando constantemente por melhorias em sua infraestrutura e é previsto para este ano que se tenha uma infraestrutura efetiva em medidas Raman e de Impedância em baixas temperaturas, chegando até 10 K, tratando-se de uma ótima oportunidade de realizar tais medidas com infraestrutura própria.

Apêndice A - Espalhamento Raman

A.1 A natureza do efeito Raman

Quando um feixe paralelo de luz viaja através de um gás, um líquido ou um corpo sólido transparente, uma pequena fração da luz é espalhada em todas as direções. A intensidade da luz espalhada é inversamente proporcional ao quadrado do comprimento de onda: luz azul é muito mais fortemente espalhada que a luz vermelha.

Se a luz incidente possui um espectro de linha discreta e o espectro da luz espalhada é investigado, verifica-se que a luz espalhada contém exatamente as mesmas frequências da luz que a produziu. Esse o é chamado espalhamento Rayleigh. Entretanto, se ao tomar o espectrograma da luz espalhada, as linhas idênticas àquelas da luz incidente forem fortemente expostas, algumas linhas adicionais fracas que não aparecem no espectro da fonte de luz, serão encontradas. Este fenômeno, predito em teoria por Smekal, foi descoberto primeiramente por C. V. Raman e seu colaboradores e é agora comumente chamado de efeito Raman.

Uma comparação dos números de ondas das linhas adicionais com as linhas mais intensas da luz incidente (ou linhas de Rayleigh) mostra que cada uma das linhas originais é acompanhada, no espectro Raman, por uma ou mais linhas fracas tais que os deslocamentos (em cm^{-1}) das linhas Raman com relação às linhas de excitação são independentes. Se outra fonte de luz com um diferente espectro é usada, outras linhas Raman são observadas para a mesma substância espalhadora. Porém, os deslocamentos das linhas de excitação são os mesmos. Para substâncias diferentes, os deslocamentos possuem diferentes magnitudes. Assim, os deslocamentos Raman são característicos da substância espalhadora em consideração.

A.2 Teoria clássica do espalhamento de luz e do efeito Raman

Se um átomo ou molécula é introduzido num campo elétrico \vec{E} , um momento de dipolo, \vec{P} , é induzido no sistema. O centro das cargas positivas é deslocado uma pequena distância numa direção e o centro das cargas negativas é deslocado no sentido contrário. A magnitude do momento de dipolo resultante é proporcional ao campo, isto é:

$$|\mathbf{P}| = \alpha |\mathbf{E}| \quad (\text{A.1})$$

α é a *polarizabilidade* atômica. Exceto no caso de simetria esférica, a magnitude do momento de dipolo induzido depende da orientação do sistema com relação ao campo. Para uma molécula diatômica, por exemplo, um campo ao longo do eixo internuclear obviamente induz um momento de dipolo de magnitude diferente daquele induzido por um campo a um ângulo reto com relação ao referido eixo. Em geral, a direção de \vec{P} , não coincide com a direção de \vec{E} . Contudo, por razões de simetria estas direções coincidem se \vec{E} possui a direção de um dos eixos de simetria do sistema. Escolhendo estes eixos como eixos coordenados, temos:

$$\mathbf{P}_x = \alpha_{xx} \mathbf{E}_x; \quad \mathbf{P}_y = \alpha_{yy} \mathbf{E}_y; \quad \mathbf{P}_z = \alpha_{zz} \mathbf{E}_z. \quad (\text{A.2})$$

α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} são as componentes da polarizabilidade e, no caso mais geral, são todas diferentes. Contudo, para uma molécula diatômica, tomando o eixo z coincidente com o eixo internuclear fica claro que $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$, desde que a direção de x é de nenhuma maneira distinta da direção y. Em todo caso, a magnitude de \vec{P} é proporcional à magnitude de \vec{E} . Suponha-se que uma onda de luz de frequência ν' colide com um átomo ou molécula, isto é, um campo elétrico variável, onde t é o tempo.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin(2\pi\nu't); \quad (\text{A.3})$$

Este campo induzirá um momento de dipolo variável, que causa, por sua vez, uma emissão de luz de mesma frequência da luz incidente. Assim, surge o chamado espalhamento Rayleigh, responsável pelo fenômeno da refração e do efeito Tyndall, descoberto em 1766. Richard Tyndall, em uma de suas experiências, percebeu o espalhamento de um feixe de luz num meio contendo partículas em suspensão. Observou que uma sala cheia de poeira, tornava visível um feixe de luz que entrasse pela janela.

As partículas que compõem os sistemas em suspensão (coloidais) são muito pequenas para serem identificadas a olho nu, mas o seu tamanho é maior do que o do comprimento de onda da luz visível. Por isso, a luz, ao atravessar um sistema coloidal é refratada pelas partículas.

Se a distância internuclear muda, obviamente a polarizabilidade deve também mudar, mesmo que ligeiramente. Além disso, de acordo com a discussão acima, a polarizabilidade depende da orientação da molécula em relação ao campo. Assim, uma mudança na polarizabilidade, isto é, uma mudança na amplitude do momento de dipolo induzido, é associada a ambos: vibração e rotação da molécula. Para a vibração (v), numa primeira aproximação, podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_{0v} + \alpha_{1v} \sin(2\pi\nu_{osc}t); \quad (A.4)$$

α_{0v} é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e α_{1v} é a amplitude da mudança na polarizabilidade durante a vibração ($\alpha_{0v} \gg \alpha_{1v}$). Correspondentemente, para a rotação (r):

$$\alpha = \alpha_{0r} + \alpha_{1r} \sin(2\pi 2\nu_{rot}t); \quad (A.5)$$

α_{0r} é a polarizabilidade média e α_{1r} é a amplitude da mudança na polarizabilidade para a rotação em torno do eixo de rotação considerado. A frequência com a qual a polarizabilidade muda durante a rotação é duas vezes a frequência rotacional, já que a polarizabilidade é a mesma para direções opostas ao campo elétrico.

Substituindo as equações (A.3) e (A.4) na equação (A.1)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_v &= (\alpha_{0v} + \alpha_{1v} \sin(2\pi\nu_{osc}t)) \mathbf{E}_0 \sin(2\pi\nu't) \\ &= \alpha_{0v} \mathbf{E}_0 \sin(2\pi\nu't) + \alpha_{1v} \mathbf{E}_0 \sin(2\pi\nu_{osc}t) \sin(2\pi\nu't) \end{aligned} \quad (A.6)$$

Da trigonometria:

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{ \cos(A + B) + \cos(A - B) \} \quad (\text{A.7})$$

$$\sin(2\pi\nu_{osc}t) \sin(2\pi\nu't) = \frac{1}{2} \left[\cos(2\pi\nu't + 2\pi\nu_{osc}t) + \cos(2\pi\nu't - 2\pi\nu_{osc}t) \right] \quad (\text{A.8})$$

$$\mathbf{P}_v = \alpha_{0v} \mathbf{E}_0 \sin(2\pi\nu't) + \frac{\alpha_{1v} \mathbf{E}_0}{2} \left[\cos 2\pi(\nu' + \nu_{osc})t + \cos 2\pi(\nu' - \nu_{osc})t \right] \quad (\text{A.9})$$

Da mesma forma para o momento de dipolo induzido durante a rotação, substituindo as equações (A.3) e (A.5) na equação (A.1)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_r &= (\alpha_{0r} + \alpha_{1r} \sin(4\pi\nu_{rot}t)) \mathbf{E}_0 \sin(2\pi\nu't) \\ &= \alpha_{0r} \mathbf{E}_0 \sin(2\pi\nu't) + \alpha_{1r} \mathbf{E}_0 \sin(4\pi\nu_{osc}t) \sin(2\pi\nu't) \\ &= \alpha_{0r} \mathbf{E}_0 \sin(2\pi\nu't) + \frac{\alpha_{1r} \mathbf{E}_0}{2} \left[\cos 2\pi(\nu' + 2\nu_{rot})t + \cos 2\pi(\nu' - 2\nu_{rot})t \right] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Verifica-se que, por causa da pequena alteração de α durante a vibração ou rotação da molécula, o momento de dipolo induzido muda não somente com a frequência ν' da luz incidente, mas também com as frequências $\nu' - \nu_{osc}$ e $\nu' + \nu_{osc}$ ou $\nu' - 2\nu_{rot}$ e $\nu' + 2\nu_{rot}$. Então, de acordo com a teoria clássica, no espectro da luz espalhada espera-se linhas deslocadas em ambos os lados da linha não deslocada, no caso de um oscilador, a uma distância ν_{osc} , e, no caso de um rotor, à distância $2\nu_{rot}$. Contudo, enquanto ν_{osc} possui um valor fixo, ν_{rot} pode classicamente ter qualquer valor. Consequentemente no caso de um rotor devemos esperar um espectro contínuo em cada lado da linha não deslocada. As intensidades das linhas deslocadas (quadrado das amplitudes), de acordo com as equações (A.9) e (A.10) são muito menores que aquelas das linhas não deslocadas. Elas devem ser as mesmas para as componentes deslocadas para comprimentos de ondas longos e curtos. No caso de vibração, elas dependem também da amplitude das vibrações desde que α_{1v} depende da amplitude.

Assim, qualitativamente, até considerações clássicas levam ao efeito Raman – frequências deslocadas no espectro da luz espalhada. Contudo, quantitativamente não há acordo. Empiricamente não há espectro Raman contínuo presente para moléculas diatômicas e, em geral, somente as componentes de comprimentos de ondas longo são encontradas para grandes deslocamentos (efeito vibracional), mas não as componentes

de comprimentos de ondas curtas, mesmo que, de acordo com a equação (A.9), espere-se que eles tenham a mesma intensidade.

Apêndice B - Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é baseada na medida da energia absorvida durante as transições vibracionais do material em estudo. A radiação infravermelha foi descoberta por Herschel, em 1800, quando investigava que cor da radiação solar produzia mais calor. O aparato experimental utilizado consistia em um termômetro e um prisma de vidro, transparente à radiação, que decompunha a luz solar. Em suas investigações, verificou que, ao colocar o termômetro acima da região vermelho do espectro ocorria aumento da temperatura, descobrindo o que hoje se chama radiação infravermelha. Por volta de 1900, Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor. Mais tarde, na década de 1960, ocorreu um significativo avanço em sua tecnologia com o desenvolvimento de *espectrômetros interferométricos* que utiliza Transformada de Fourier. Tais instrumentos permitem a obtenção de considerável região espectral de uma única vez e em curto tempo.

B.1 Tratamento Clássico

Para que ocorra a absorção de radiação eletromagnética, por átomos ou moléculas, é necessário que estes tenham energia apropriada e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia. No caso da absorção de radiação infravermelha, a vibração periódica dos dipolos elétricos na molécula durante a vibração é o mecanismo apropriado para excitação vibracional, neste caso a absorção de energia se deve às diferentes formas de vibração das ligações entre os átomos das moléculas. Cada uma das ligações tem uma frequência característica de vibração e, se a energia da radiação que atinge a molécula for exatamente igual à energia para provocar uma vibração na ligação, ocorrerá a absorção de energia (Ver Fig. 24) [92-94].

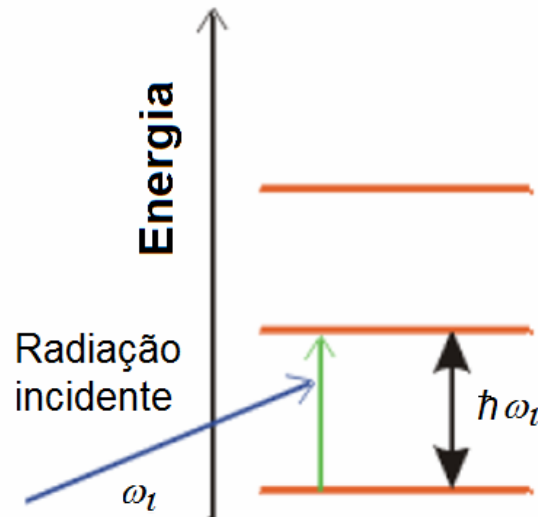


Figura 24 - Níveis de Energia envolvidos na Espectroscopia no Infravermelho.

Classicamente, a absorção ou emissão de radiação por um sistema é resultado da variação periódica de seu momento de dipolo elétrico. Neste caso há uma igualdade entre a frequência absorvida (ou emitida) e a frequência de oscilação do dipolo. Assim, se o momento de dipolo μ (ou um de seus componentes) oscilar com a mesma frequência (ressonância) de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação.

As vibrações moleculares em uma molécula diatômicas podem ser classificadas como estiramento, que consistem em movimentos atômicos ao longo dos eixos de ligação das moléculas, podendo ser estiramento simétrico e anti-simétrico. O primeiro corresponde ao movimento de afastamento e aproximação dos átomos em relação ao centro nuclear, enquanto o segundo (anti-simétrico) corresponde ao movimento simultâneo dos átomos para a esquerda ou para a direita também em relação ao centro nuclear. O outro modo vibracional é o de deformação angular, onde os ângulos entre as ligações dos átomos são modificados devido ao movimento da molécula. Este modo pode ser classificado como simétrico no plano (tesoura), assimétrico fora do plano (twist), simétrico fora do plano (wag) e assimétrico no plano (rock). Abaixo estão representados os movimentos vibracionais.

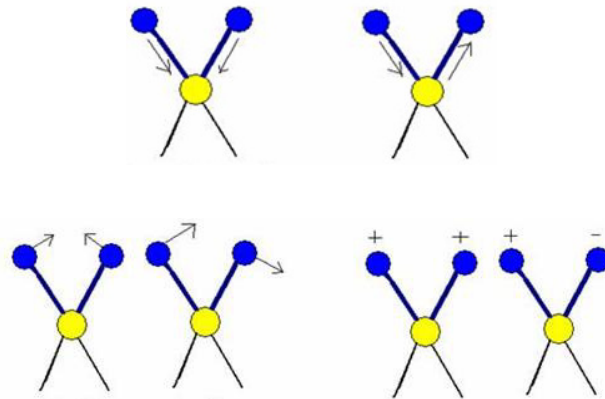


Figura 25 - Modos vibracionais de uma molécula. Os sinais + e -, indicam saindo do plano e entrando no plano, respectivamente.

Em uma molécula com N átomos, o número de graus de liberdade vibracionais é $3N-6$ (considerando moléculas não lineares), ou seja, a igualdade acima é válida quando ao não se considerar translações e rotações. Como exemplo, pode-se citar o exemplo da água, ($H_2O: N = 3$), que possui três graus de liberdade vibracionais, sendo um de deformação angular e outros dois de estiramento: $3 \cdot N - 6 = 9 - 6 = 3$.

Ao se considerar moléculas lineares, lembrando que neste caso probabilidade de haver rotação em torno do eixo de ligação é muito pequena, tem-se $3N-5$ modos vibracionais e dessa forma uma molécula diatômica linear possui apenas um modo.

Analisando ainda o caso de moléculas diatômicas, a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação. Então, é possível expandir o momento de dipolo em série de Taylor em termos da coordenada q de forma condensada:

$$\mu = \mu_o + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_o q + \dots \quad (\text{B.1})$$

A derivada é considerada na posição de equilíbrio e o μ_o é o vetor de momento de dipolo permanente. Considerando-se apenas pequenos deslocamentos, pode-se desprezar os termos de ordem mais alta. Para haver absorção no infravermelho deve-se ter $(\frac{d\mu}{dq})_o \neq 0$ pelo menos para um de dos seus componentes μ_x, μ_y, μ_z .

Entre as moléculas diatômicas, apenas as heteronucleares, como HCl , CO tem espectros de absorção vibracional, espectro de infravermelho, pois estas possuem

dipolos elétricos qualquer que seja a respectiva energia vibracional. O mesmo não ocorre com as moléculas diatômicas homonucleares como H₂, O₂, etc.

No caso das moléculas poliatômicas sem dipolos elétricos como, por exemplo, CO₂, há certas vibrações que produzem dipolos flutuantes. Isso se verifica com a flexão da molécula. Em geral, a excitação de vibrações de flexão exige menor energia do que a de vibração de distensão.

B.2 Tratamento Semi-Clássico

No tratamento semi-clássico, o átomo é considerado como um sistema quântico, apresentando níveis discretos de energia. Neste tratamento, a absorção no infravermelho envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética, sendo que esta absorção envolve transições entre estados vibracionais. Estas transições são denominadas de transições por absorção, pois ocorrem quando o átomo está sujeito à ação de um campo eletromagnético externo. A probabilidade com que estas transições acontecem depende dos estados vibracionais inicial e final e do momento de dipolo elétrico da molécula ($\vec{\mu}$) de modo que, para ser ativo no infravermelho, é necessário que haja a variação do *momento dipolar intrínseco* durante a vibração [92-94].

O espectro infravermelho consiste em um gráfico, onde o conjunto das absorções (A), transmitância (T) e reflectância (R) medidas em porcentagem, é representado no eixo das ordenadas, ao passo que o eixo das abscissas representa a localização das bandas de absorção (cm^{-1}). A relação entre as escalas do espectro de transmitância e absorbância é dada pela equação

$$A = -\text{Log}(T) \tag{B.2}$$

Nas Fig. 26(a) e (b) estão representados os espectros de transmissão e absorção.

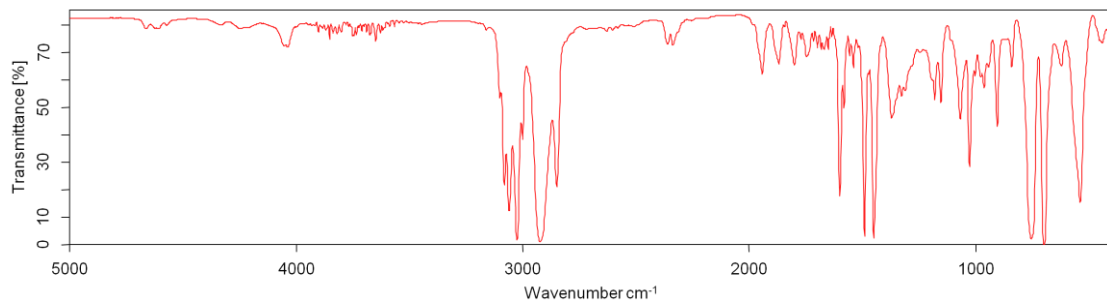


Figura 26(a) - Espectro de transmitância.

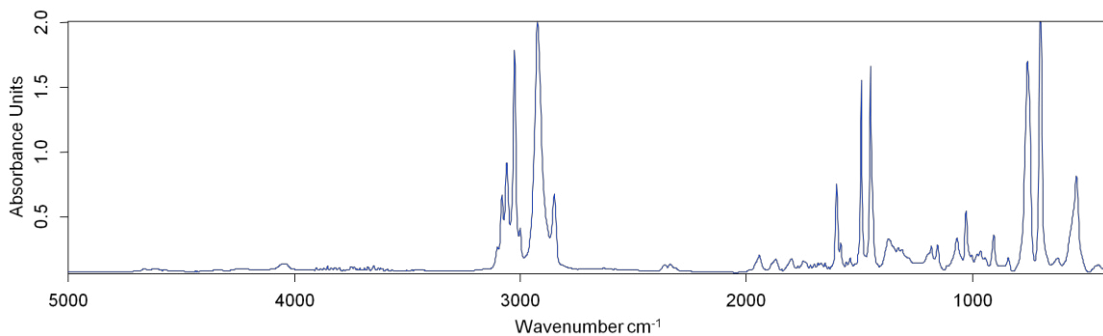


Figura 26(b) – Espectro de absorção.

Os processos físicos envolvidos nestes dois efeitos (Raman e Absorção no infravermelho) são de natureza distinta. Na espectroscopia no infravermelho a absorção da radiação provoca a transições vibracionais na amostra enquanto na espectroscopia Raman a porção do feixe espalhado pela amostra passa a ter uma frequência diferente da luz incidente devido à ocorrência de transições entre estados vibracionais, ou seja, no primeiro caso as transições vibracionais são efeito do fenômeno, e no segundo caso, as transições são as causas.

Do ponto de vista do mecanismo de interação que permite a transferência de energia da radiação para as moléculas da amostra, as espectroscopias Raman e no infravermelho diferem pelo fato de que a primeira envolve a variação do momento de dipolo elétrico induzido e a segunda envolve a variação da polarizabilidade. Exemplo: considerando o estiramento simétrico e assimétrico da molécula de dióxido de carbono que esta visualizada na Fig. 27.

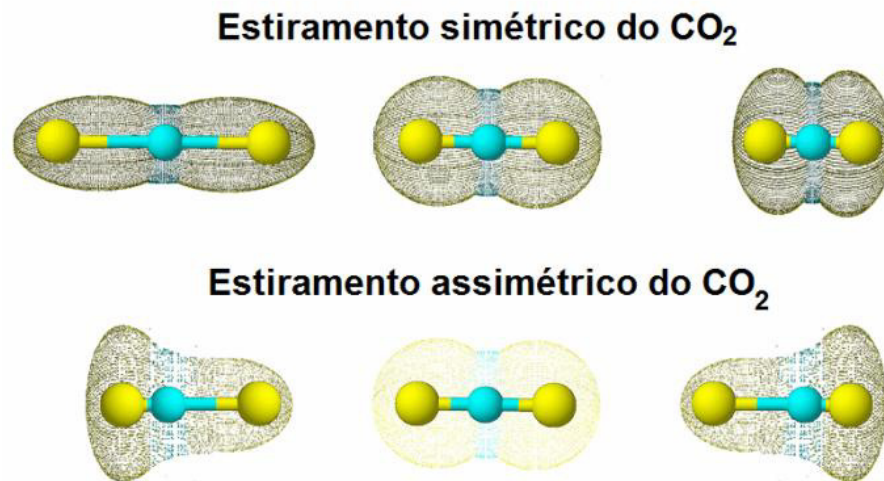


Figura 27 - Elongação simétrica da molécula do CO₂

Observa-se que a variação do momento de dipolo elétrico correspondente a um modo normal de vibração da molécula de CO₂ é nula, ou seja, este modo não é ativo no infravermelho, mas há uma variação na polarizabilidade. Concluímos deste exemplo que devido à ausência de momento de dipolo efetivo, as moléculas homonucleares não possuem espectro no infravermelho, contudo, durante as elongações e contrações ocorrem interações que provocam uma variação na polarizabilidade sendo os modos ativos no espalhamento Raman.

Dadas as diferenças nos fenômenos por trás destes dois efeitos, é comum concluir que haja uma diferença nas regras de seleção para estas duas espectroscopias, ou seja, transições entre estados vibracionais que podem ocorrer na absorção no infravermelho podem não ocorrer no efeito Raman e vice-versa. Neste caso para se obter uma análise vibracional completa de uma amostra deve-se usar ambas as técnicas.

REFERÊNCIAS

- [1] NAVROTSKY, Alexandra; WEIDNER, Donald. J. Preface. In: _____. **Perovskite: a structure of great interest to geophysics and material science**. Washington, D.C.: American Geophysical Union, 1989. p.xi.
- [2] WOODWARD, Patrick. M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. **Acta Crystallographica**. B53, p. 32-43, 1997.
- [3] SILVA, Eder N. **Propriedades vibracionais de perovskitas complexas ordenadas**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- [4] GOLDSCHMIDT, V. M. **Skr. Nor. Vidensk-Akad. Oslo**, v. 1, p. 1, 1926.
- [5] GLAZER, A. M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. **Acta Crystallographica**. B28, p. 3384-3392, 1972.
- [6] BEDNORZ, G.; MULLER, K. A. **Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter**, 64, p. 189, 1986.
- [7] JIN, S. et al. **Science**, v. 264, p. 413, 1994.
- [8] BHALLA, A. S.; GUO, R. Y.; ROY, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, vol. 4, p. 3-26, 2000.
- [9] UCHINO, K.; NOMURA, S. Dielectric and magnetic-properties in solid-solution system $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. **Ferroelectrics**, v.17, p.505-510, 1978.
- [10] HARARI, D.; POIX, P. D.; BERNIER, J. D. Etude structurale de quatre nouvelles Perovskites au cobalt. **J. Solid State Chemistry**, v. 11, p.330-339, 1974.
- [11] AUGSBURGER, M. S. et al. Crystal structure and magnetism of the double perovskite $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ and $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$: a neutron diffraction study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 4235-4242, 2006.
- [12] VIOLA, M. C. et al. Crystal structure and magnetism of the double perovskite $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{MoO}_9$: a neutron diffraction study. **Eur. J. Inorganic Chemistry**, p. 1559-1564, 2005.
- [13] IVANOV, S. A. et al. Structural and magnetic properties of perovskite $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 3605-3614, 2005.
- [14] TING, V. et al. A structure, conductivity and dielectric properties investigation of $\text{A}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ (A = Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) triple perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 4428-4442, 2004.

- [15] JACOBSON, A. J.; COLLINS, B.; FENDER B. E. F. A powder neutron and x-ray diffraction determination of the structure of $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{ZnO}_9$: an investigation of Perovskite phases in the system Ba-Ta-Zn-O and the preparation of $\text{Ba}_2\text{TaCdO}_{5.5}$ and $\text{Ba}_2\text{CeInO}_{5.5}$. **Acta Crystallographica**, B32, p. 1083-1087, 1976.
- [16] RIJSSENBEK, J. T. et al. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 2090- 2091, 2002.
- [17] HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; WOODWARD, P. M. Ordered double perovskites – a group-theoretical analysis. **Acta Crystallographica**, section B, v. 59, p. 463-471, 2003.
- [18] HOWARD, C. J.; STOKES, H. T.; Octahedral tilting in cation-ordered perovskites - a group-theoretical analysis. **Acta Crystallographica**, section B, v. 60, p. 674-684, 2004.
- [19] PHILIPP, J. B.; et al. **Physical Review B**, v. 68, p. 144431, 2003.
- [20] AZAD, A.; ERIKSSON, S.-G. Formation of a cubic Sr_2MnWO_6 phase at elevated temperature; a neutron powder diffraction study. **Solid State Communications**, v. 126, p. 503-508, 2003.
- [21] AZAD, A. et al. Synthesis, structural and magnetic characterization of the double perovskite A_2MnMoO_6 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 364, p. 77-82, 2004.
- [22] BOCHU, B. et al. Synthèse et caractérisation d'une série de titanates Perovskites isotopes de $(\text{CaCu}_3)(\text{M}_4)\text{O}_{12}$. **J. Solid State Chem.**, v. 29, p. 291-298, 1979.
- [23] BYEON, S.-H et al. High pressure synthesis and characterization of perovskites with simultaneous ordering of both the A- and the B-site cations, $\text{CaCu}_3\text{Ga}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Sb, Ta). **Chem. Mater.**, v.15, p. 3798, 2003.
- [24] LEINENWEBER, K.; PARISE, J. High-pressure synthesis and crystal structure of $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$, a new perovskite structure type. **J. Solid State Chem.**, v.114, p. 277-281, 1995.
- [25] RAMIRES, A. P. Colossal magnetoresistance – REVIEW ARTICLE. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.9, p 8171-8199, 1997.
- [26] KOBAYASHI, K.-I. et al. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. **Nature**, v. 395, p. 677-680, 1998.
- [27] IVANOV, S. A.; ERIKSSON, S. -G.; TELLGREN, R.; RUNDLOF, H. **Mater. Res. Bull.** 36, 2585, 2001.
- [28] IVANOV, S. A.; NORDBLAD P.; S. -G.; TELLGREN, R.; RUNDLOF, H. **Mater. Res. Bull.** 42, 776 (2007).
- [29] BAUM, L. A.; STEWART, S. J.; MERCADER, R. C.; GRENÈCHE, J. M. **Hyperfine Interactions**, 156/157, 157, 2004.

- [30] LANGENBERG, E.; FINA, I.; GEMEINER, P.; DKHIL, B.; FABREGA, L.; VARELA, M.; FONTCUBERTA, J. **Applied Physics Letters**, 100, 2012, 022902.
- [31] YANEZ-VILAR, S.; MUN, E. D.; ZAPF, V. S.; UELAND, B. G.; GARDNER, J. S.; THOMPSON, J. D.; Singleton, J.; Sanchez-Andujar, M.; Mira, J.; Biskup, N.; Senaris-Rodriguez, M. A.; Batista, C. D. **Physical Review B**, 84 (2011) 134427.
- [32] MIAO, J.; ZHANG, X.; ZHAN, Q.; JIANG, Y.; CHEW, K. H. **Applied Physics Letters**, 99, (2011) 062905.
- [33] MAITI, R. P.; DUTTA, S.; BASU, S.; MITRA, M. K.; CHAKRAVORTY, D. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, (2011) 6056.
- [34] DU, Y.; CHENG, Z. X.; ZHAO, H. Y.; KIMURA, H.; ZHANG, P.; GUO, Z. P.; WANG, X. L. **Current Applied Physics**, 11, (2011) S236.
- [35] NECHACHE, R.; COJOCARU, C. V.; HARNAGEA, C.; NAUENHEIM, C.; NICKLAUS, M.; RUEDIGER, A.; ROSEI, F.; PIGNOLET, A. **Advanced Materials**, 23, (2011) 1724.
- [36] SHIMAKAWA, Y.; AZUMA, M.; ICHIKAWA, N. **Materials**, 4, (2011) 153.
- [37] DU, Y.; CHENG, Z. X.; DOU, S. X.; WANG, X. L.; ZHAO, H. Y.; KIMURA, H. **Applied Physics Letters**, 97, (2010) 122502.
- [38] SINGH, M. P.; TRUONG, K. D.; FOURNIER, P.; RAUWEL, P.; RAUWEL, E.; CARIGNAN, L. P.; MENARD, D. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 321, (2009) 1743.
- [39] NECHACHE, R.; HARNAGEA, C.; CARIGNAN, L. P.; GAUTREAU, O.; PINTILIE, L.; SINGH, M. P.; MENARD, D.; FOURNIER, P.; ALEXE, M.; PIGNOLET, A. **Journal of Applied Physics**, 105, (2009) 061621.
- [40] NECHACHE, R.; CARIGNAN, L. P.; GUNAWAN, L.; HARNAGEA, C.; BOTTON, G. A.; MENARD, D.; PIGNOLET, A. **Journal of Materials Research**, 22, (2007) 2102.
- [41] SAKAI, M.; MASUNO, A.; KAN, D.; HASHISAKA, M.; TAKATA, K.; AZUMA, M.; TAKANO, M.; SHIMAKAWA, Y. **Applied Physics Letters**, 90, (2007) 072903.
- [42] SERGIENKO, I. A.; DAGOTTO, E. **Physical Review B**, 73, (2006) 094434.
- [43] SHIMAKAWA, Y.; KAN, D.; KAWAI, M.; SAKAI, M.; INOUE, S.; AZUMA, M.; KIMURA, S.; SAKATA, O. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters**, 46, (2007) L845.
- [44] MENEGHINI, C.; RAY, Sugata; LISCIIO, F.; BARDELLI, F.; MOBILIO, S.; SARMA, D. D.; **Physical Review Letters**, 103, 046403 (2009).
- [45] MUNOZ, A.; ALONSO, J. A.; CASAIS, M. T.; MARTÍNEZ-LOPE, M. J.; FERNANDEZ-DIAZ, M. T. **J. Phys.: Condens. Matter** 14, (2002) 8817.

- [46] KUPRIYANOV, M. F.; FESENKO, E. G. **Kristallografiya** 7, (1962) 451.
- [47] ERIKSSON, A. K.; ERIKSSON, S. G.; IVANOV S. A. et al. **Materials Research Bulletin**, 41, (2006) 144.
- [48] GAGULIN, V. V.; KORCHAGINA, S.K.; IVANOVA, V.V. et al. **Inorganic Materials**, 39 (2003) 625.
- [49] MANOUN, Bouchaib; IGARTUA JOSU, M.; LAZOR, Peter. **Journal of Molecular Structure**, 971 (2010) 18.
- [50] LUFASO, Michael W.; MACQUART, Rene B.; LEE, Yongjae et al. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 18, (2006) 8761.
- [51] TIAN, S. Z.; ZHAO, J. C.; QIAO, C. D. et al. **Materials Letters**, 60, (2006) 2747.
- [52] PRASATKHETRAGARN, Anurak; KETSUWAN, Piyachon; MAENSIRI, Santi; et al. **Journal of Applied Physics**, 106, (2009) 094105.
- [53] WEI, Tao; JI, Yuan; MENG, Xiangwei et al. **Electrochemistry Communications**, 10, (2008) 1369.
- [54] ERIKSSON A. K.; ERIKSSON S. -G.; IVANOV, S. A. et al. **Ferroelectrics**, 339, (2006) 1921.
- [55] ZHOU, Q. D.; KENNEDY, B. J.; HOWARD, C. J. et al. **Chemistry of Materials**, 17 (2005) 5357.
- [56] MANDAL, T. K.; GOPALAKRISHRIAN, J. **Chemistry of Materials**, 17, (2005) 2310.
- [57] GATESHKI, M.; IGARTUA, J. M.; HERNANDEZ-BOCANEGRA, E. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 15, (2003) 6199.
- [58] IWANAGA, D.; INAGUMA, Y.; ITOH, M. **Materials Research Bulletin**, 35, (2000) 449
- [59] TODATE, Y. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 60, (1999) 1173.
- [60] MARTÍNEZ-LOPE, M. J.; ALONSO, J.A.; CASAIS, M.T. **Eur. J. Inorg. Chem.** (2003) 2839.
- [61] MIHAILOVA, B. et al. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 14, p. 1091, 2002.
- [62] LÓPEZ, C. A. **Diseño, síntesis y caracterización de perovskitas dobles $A_2B'B''O_6$, $A_2B'_{1-x}B''_{1-x}O_6$ y $A_{2-x}La_x B'B''O_6$ de interés en el campo de materiales inorgánicos.** Tese (Doutorado em Química) – Universidad Nacional de San Luis, Argentina, 2011.
- [63] KHALYAVIN, D. D.; HAN, J. P.; SENOS, A. M. R. et al. **Journal of Materials Research**, 18, (2003) 2600.

- [64] COX, D. E.; SHIRANE, G.; FRAZER, B. C. **Journal of Applied Physics**, Volume: 38, (1967) 1459.
- [65] HUANG, Yun-Hui; LIANG, Gan; CROFT, Mark; LEHTIMÄKI, Matti; KARPPINEN, Maarit; GOODENOUGH, John B.; **Chem. Mater.**, 21, (2009) 2319.
- [66] KÖHL, P. 1973 **Z. Anorg. Allg. Chem.** 401 121
- [67] FRESIA, E. J.; KATZ, L.; WARD, R. 1959 **J. Am. Chem. Soc.** 81 4783
- [68] NOMURA, S.; KAWAKUBO, T. 1962 **J. Phys. Soc. Japan** 17 1771
- [69] KUPRIYANOV, M. F.; FESENKO, E. G. 1962 **Sov. Phys.—Crystallogr.** 7 358
- [70] NOMURA, S.; NAKAGAWA, T. 1966 **J. Phys. Soc. Japan** 21 1679
- [71] LIEGEOIS-DUYCKAERTS, M.; TARTE, P. Vibrational studies of molibdates, tungstates and related compounds – III. Ordered cubic perovskites $A_2B^{II}B^{VI}O_6$. **Spectrochimica Acta**, v. 30A, p. 1771-1786, 1974.
- [72] PANCHAL, V.; GARG, N.; SHARMA, S. M. **J. of Phys. Cond. Matter**, 18 (2006) 3917.
- [73] PARISE, J. B.; McCARRON, E. M.; SLEIGHT, A. W., **Mat. Res. Bull.**, 22 (1987) 803.
- [74] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Jornal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. JAN, p. 253-290, 1981.
- [75] DIAS, A. et al. Raman-spectroscopic investigation of Ba_2InTaO_6 and Sr_2InTaO_6 perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 180, p. 2143-2148, 2007.
- [76] AYALA, A. P. et al. Raman investigation of A_2CoBO_6 (A = Sr and Ca, B = Te nad W) Double perovskites. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 123511, 2007.
- [77] NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 2nd. Ed. United States of America: John Wiley Sons, Inc., 1970. ISBN 471 62980 4.
- [78] HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure: II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules**. New Jersey: Nostrand Company-Inc. Princeton, 1945.
- [79] SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; MARANA, N. L.; DA SILVA, R. O.; TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; SIU LI, M.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. **Current Applied Physics** 10 (2010) 614–624
- [80] MARQUES, A. P. A.; PICON, F. C.; MELO, D. M. A.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. **J Fluoresc** (2008) 18:51–59
- [81] MARQUES, A. P. A.; MELO, D. M. A.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANI, P. S.; JOYA, M. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E. **Journal of Solid State Chemistry** 179 (2006) 671–678

- [82] PANCHAL, V.; GARG, N.; SHARMA, S. M. **J. Phys.: Condens. Matter** 18 (2006) 3917–3929
- [83] AJITO, K.; NAGAHARA, L. A.; TRYK, D. A.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. **J. Phys. Chem.** 1995,99, 16383-16388.
- [84] YAN, B.; ZHENG, Z.; ZHANG, J.; GONG, H.; SHEN, Z.; HUANG, W.; YU, T. **J. Phys. Chem. C** 2009, 113, 20259–20263
- [85] CHRISTOFILOS, D.; ARVANITIDIS, J.; KAMPASAKALI, E.; PAPAGELIS, K.; VES, S.; KOUROUKLIS, G. A. **Phys. Stat. Sol. (b)** 241, No. 14, 3155–3160 (2004)
- [86] BLASSE, G.; VAN DEN HEUVEL, G.P.M. **Journal of Luminescence** 8 (1974) 406—414.
- [87] TEETERS, D.; FRECH R. J. **Chem. Phys** 76 (1982) 799.
- [88] CHABAN, N.; WEBER, M.; PIGNARD, S.; KREISEL, J. **Appl. Phys. Lett.** 97, 031915 (2010).
- [89] GOU, Gaoyang; GRINBERG, Ilya; RAPPE, Andrew M.; RONDINELLI, James M. **Physical Review B** 84, 144101 (2011)
- [90] GIRARDOT, C.; KREISEL, J.; PIGNARD, S.; CAILLAULT, N.; WEISS, F. **Phys. Rev. B** 78, 104101 (2008).
- [91] CAZZANELLI, E.; MARIOTTO, G.; VINEGONI, C.; KUZMIN, A.; PURANS, J. **Ionics** 5, 335-344 (1999)
- [92] BELLAMY, L. J. **Advances in Infrared Group Frequencies**, Methuen and Co., 1968.
- [93] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 6th Ed., Wiley, 1998.
- [94] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**, 3rd. Ed., Oxford, 1997.
- [95] SALA, Oswaldo. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, 2^a ed. São Paulo, UNESP, 2008.