UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"ESPALHAMENTO RAMAN EM AMOSTRAS POLI_I_ CRISTALINAS DE CERÂMICAS UNIAXIAIS"

Prof. Gilberto ~~Gualberto~~ de Matos - Gilberto de Mattos Gualberto

Prof. Dr. Carlos Alfredo Argüello

mestrado

Auxílios provenientes da Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo, Conselho Nacional de Pesquisa e Ministério do Planejamento, que permitiu a realização deste trabalho.

1973

INTRODUÇÃO

Em recente trabalho feito com a amostra policristalina de Titanato de Chumbo ($PbTiO_3$), Gerald Burns (2) encontrou qualitativamente a forma da curva para a eficiência de Espalhamento Raman.

A partir da expressão

$$I(\omega) = \left| \frac{d\theta}{d\omega} \operatorname{sen}\theta \right| S(\omega) \qquad \text{(II-1)}$$

e das curvas de dispersão da fig. II-1b, ele obteve as curvas da fig. II-2C.

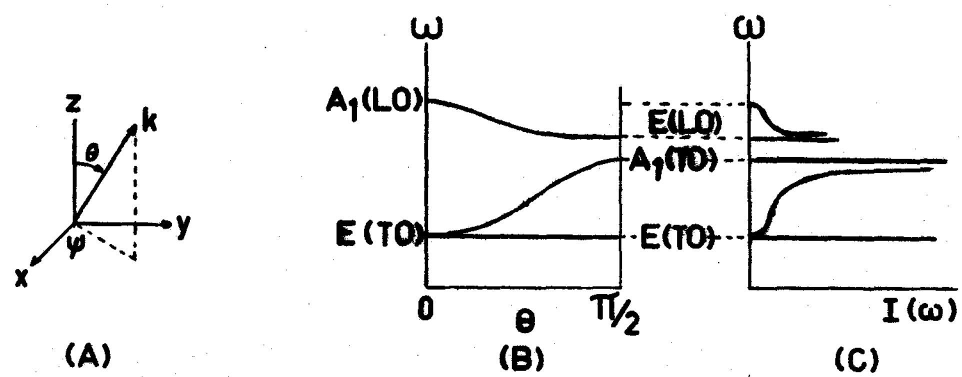


Fig. II-1. A) Sistema de coordenadas definindo a direção de K. B) Curvas de dispersão. C) Forma da função para os modos na fig. II-1B.

Na expressão (II-1), temos que $S(\omega)$ é a eficiência de espalhamento Raman para um modo particular segundo Loudon (3), o senθ vem do ângulo sólido, no qual pequenos cristais estão uniformemente distribuídos e $d\theta/d\omega$ é a derivada da curva de dispersão, que tem valor infinito nos pontos E(LO) e A_1(TO), o que faz com que os picos sejam infinitos.

Segundo a teoria de Burns, aplicada a amostra policristalina de Iodato de Lítio ($LiIO_3$), teríamos as curvas da figura II-2B.

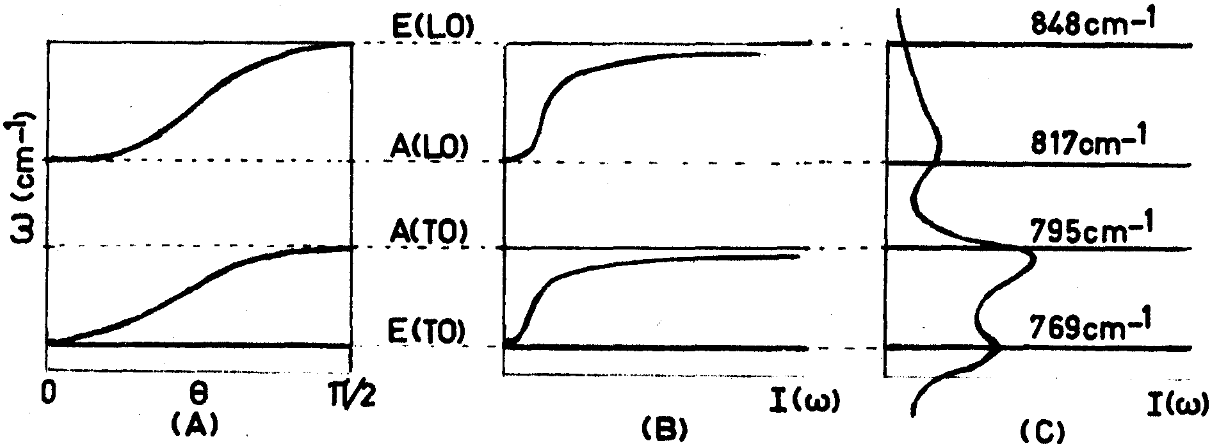


Fig. II-2. A) As curvas de dispersão do $LiIO_3$.
B) Intensidade de espalhamento segundo Burns, para os modos da fig. II-2A.
C) Intensidade de espalhamento experimentalmente obtida por nós.

Na fig. II-2, temos em (A) as curvas de dispersão do $LiIO_3$, em (B) as formas das curvas de intensidade de espalhamento obtidas segundo a teoria de Burns e em (C) a forma da curva de intensidade de espalhamento do $LiIO_3$, experimentalmente obtida por nós. Como se vê, apresenta várias divergências com respeito a B. Regiões de picos diferentes com intensidades finitas.

Torna-se necessário, portanto, um estudo mais detalhado - para justificar as formas dos espectros.

Partindo do monocristal de $LiIO_3$, bem conhecido por Argüello e outros (4,5 e 6), fizemos na "primeira parte" do nosso trabalho um estudo geral que se relaciona com a teoria de grupo, propagação de fonons oblíquos e no final determinamos o valor - relativo das componentes do tensor Raman e o valor e sinal relativo entre a constante eletroótica e a deformação de potencial.

Na segunda parte, partimos da análise dos resultados experimentais da amostra policristalina de $LiIO_3$, comparando com os espectros do monocristal e um breve setudo do efeito da depolarização da luz pela amostra.

Em seguida, partimos para o cálculo da eficiência de espalhamento Raman I (ω) para justificar a forma da curva obtida experimentalmente. Para tanto, tivemos que mudar de sistema de coordenadas por conveniência de cálculo, tendo que calcular o tensor Raman no novo sistema.

Formulamos um modelo para encontrar a densidade de pequenos cristais com o eixo cristalino numa dada orientação no espaço, como está descrito no ítem 3-1.

Encontramos os sinais relativos das componentes do tensor Raman, só os valores relativos foram possíveis de se determinar na primeira parte. Isto permitiu achar S(θ).

Determinamos as formas das curvas de dispersão para o - $LiIO_3$ através de teoria formulada por Argüello (6). Como consequência disto, de S(ω) e levando em conta as larguras de linhas dos fonons, calculamos I(ω) que é a eficiência de espalhamento concordante com o espectro encontrado experimentalmente.

Finalmente, uma série de discussões foram feitas de algumas partes que julgamos serem mais importantes.

P R I M E I R A   P A R T E

1 - MONOCRISTAL DE IODATO DE LÍTIO ($LiIO_3$)

RESUMO: Determinamos as simetrias dos fonons para o $LiIO_3$ e a forma dos tensores Raman correspondentes. Em seguida fizemos um breve resumo das características dos fonons oblíquos em cristais uniaxiais. Mediante o emprego de simetrias experimentais - convenientes, determinamos a relação entre os valores dos elementos do tensor de espalhamento e entre a constante eletroótica e a de deformação de potencial (γ e β), empregando uma amostra monocristalina.

1.1 - Estudo de Fonons em $LiIO_3$

O cristal $LiIO_3$ (Iodato de Lítio), pertence ao grupo espacial P_{6_3} (C_6^6), com duas moléculas por célula, como foi determinado por Rosenzweing e Morosin (7) através de investigações com raio X.

A teoria de grupo prediz fonons pertencentes às seguintes representações irredutíveis: $5A + 5B + 5E_1 + 5E_2$. Os fonons de simetria A e E_1, são ambos Raman e infra-vermelho ativos, com a polarização do fonon A na direção z (paralela ao eixo C_6) e com a polarização do fonon E_1 no plano xy. Os fonons E_2 são somente Raman ativos e os fonons B são Raman e infra-vermelhos inativos.

Espectros Raman do íon Iodato IO_3^- em várias soluções - (8), revelaram a existência de frequências somente acima de 300 cm^{-1}. Isto nos leva a separar o problema vibracional, em duas regiões:

a) modos internos do íon-iodato (IO_3^-), de 300 a 900 cm^{-1}.
b) modos externos do cristal que inclui os modos translacionais do Li e do IO_3 e os libracionais do IO_3 cujas frequências são <300 cm^{-1}.

Consideremos primeiro o IO_3^- isoladamente, com seus doze graus de liberdade (2 IO_3^- por células); ele pertence ao grupo de ponto C_{3v} . Seus graus de liberdade estão contidos dentro - das representações irredutíveis: $3A_1 + A_2 + 4E$. Os três modos- de vibração pertencentes à representação A_1 consiste das vibrações características ν_1($\simeq$ 779 cm^{-1}), ν_2($\simeq$390 cm^{-1}) e uma translação ao longo da direção $z(T_z)$. O modo de simetria A_2 é uma- rotação em torno do eixo z e os quatro modos de simetria E, - consiste de translação e rotação duplamente degeneradas e vibrações características ν_3 ($\simeq$826 cm^{-1}) e ν_4 ($\simeq$330 cm^{-1}) também duplamente degenerados.

Os íons IO_3^- e Li^+, podem ocupar o sítio C_3 na rede hexagonal do $LiIO_3$. O diagrama de correlação (9) na fig. 1-1, - apresenta a situação do grupo e os splittings do grupo fator - que são esperados no grupo espacial C_6^6 com duas moléculas por célula primitiva.

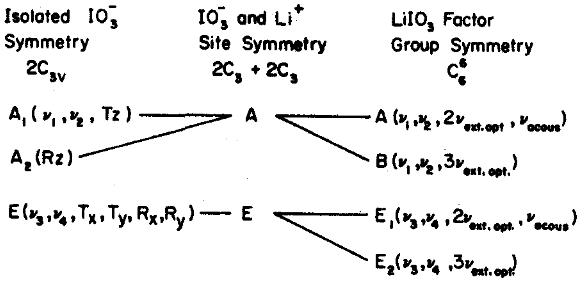
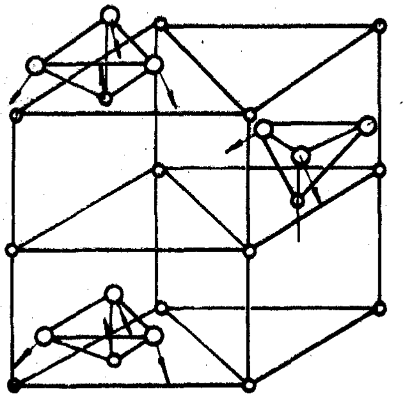


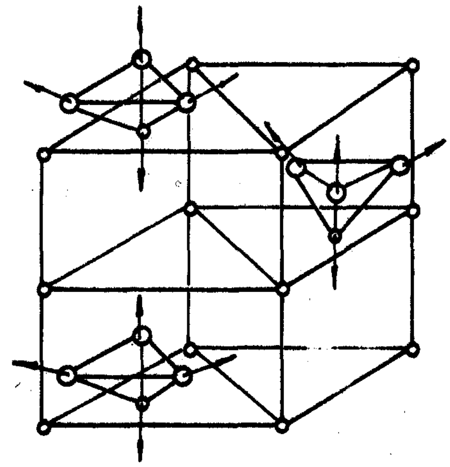
FIG. 1.1 Correlation table for $LiIO_3$.

Com base nessa análise, um total de trinta graus de liberdade na célula unitária do $LiIO_3$ estão divididos pelas seguintes representações irredutíveis do grupo C_6^6: $5A + 5B + 5E_1 + 5E_2$. Os fonons acústicos pertencem à representação A e E_1. Os modos externos da rede cristalina são: $2A + 3B + 2E_1 + 3E_2$.

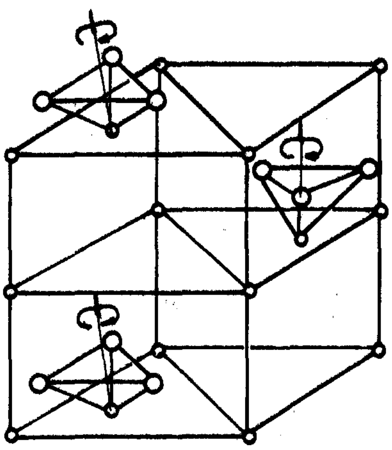
Nas figuras: 1-2, 1-3, 1-4 e 1-5, estão as células unitárias do iodato de lítio ($LiIO_3$), mostrando os modos normais e as suas simetrias compatíveis com cada representação irredutível do grupo C_6 . Abaixo de cada célula está indicado o modo normal e o tipo de fonon ou frequência. No canto direito abaixo de cada página das respectivas figuras, estão os caracteres de cada representação irredutível.



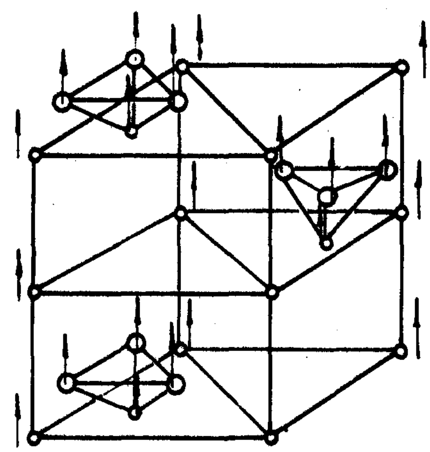
A_{v_2}



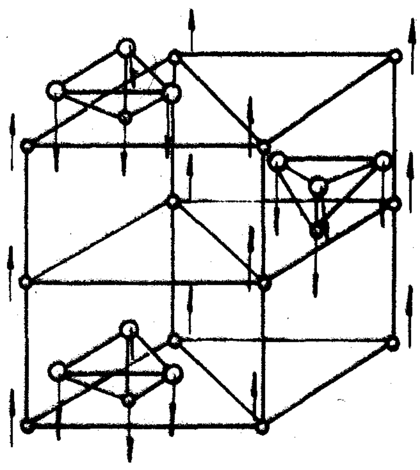
A_{v_1}



$\overset{v}{A}$ lib



Tz fonon Acústico

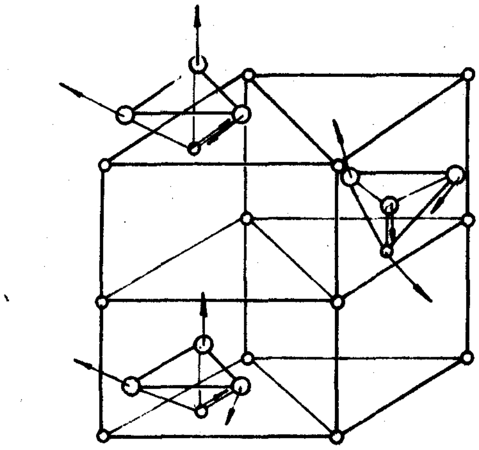


A_{ext}

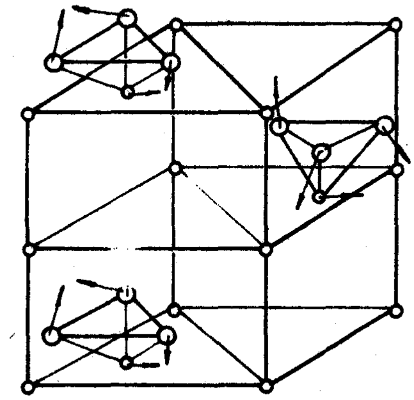
	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1

Raman - IV

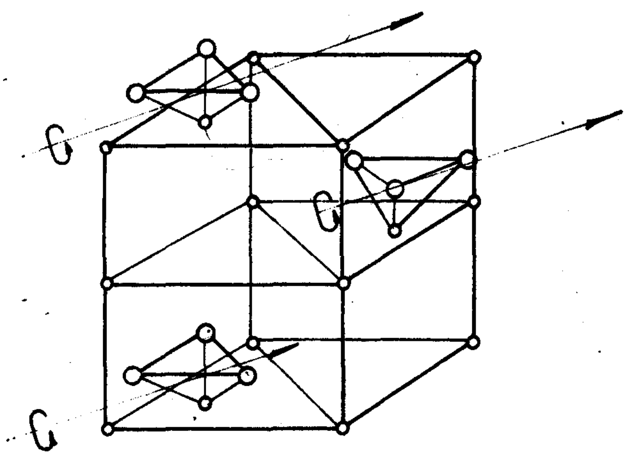
FIGURA 1-2



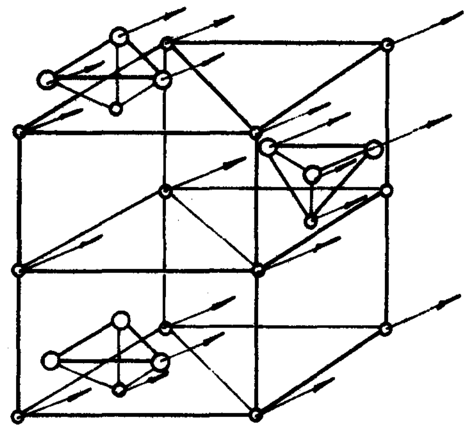
$V_3\ E_1$



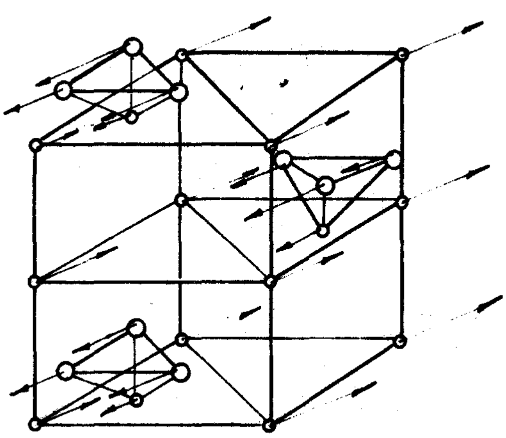
$V_4\ E_1$



V_{E_1} lib.



T_{xy} fonon acústico

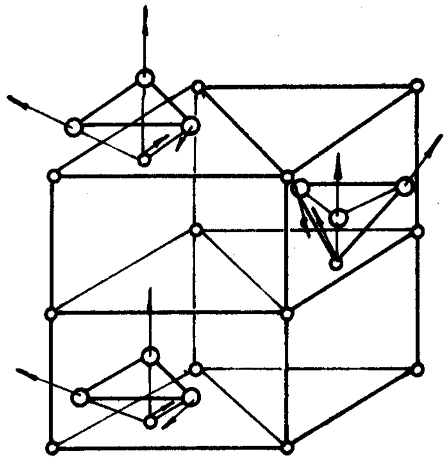


E_{EXT}

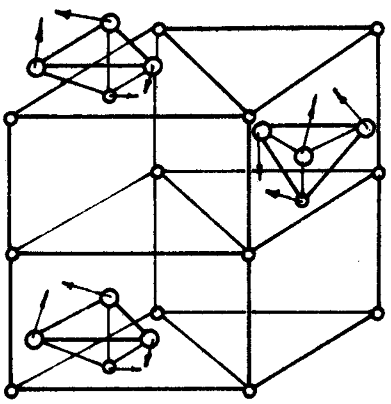
	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*

Raman _ I.V.

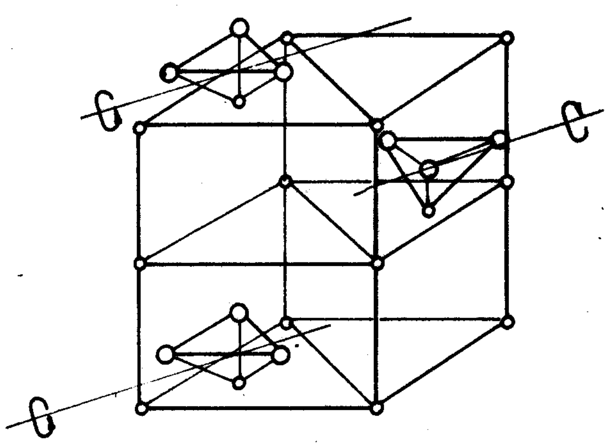
FIGURA 1-3



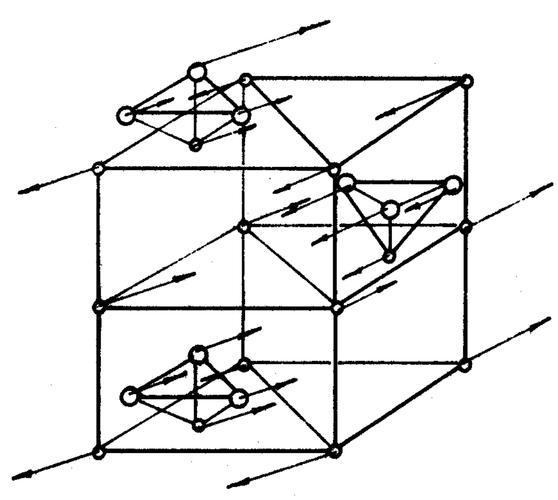
$V_3\ E_2$



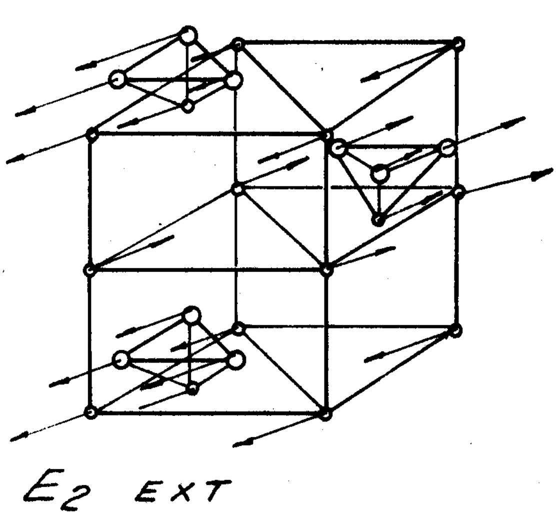
$V_4\ E_2$



V_{E_2} lib.



E_2 EXT

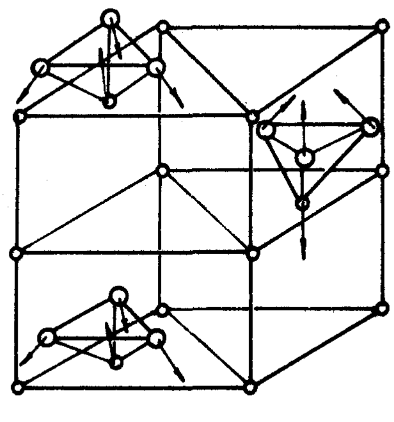


E_2 EXT

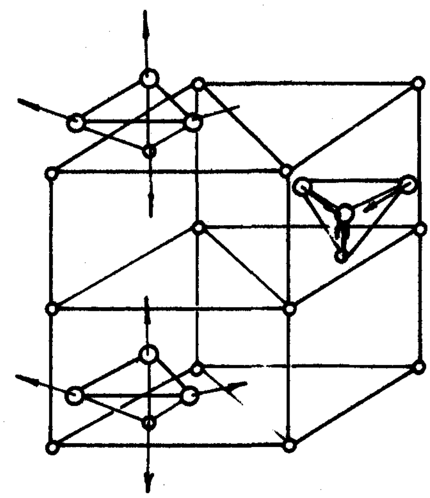
	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
E_2	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$

Ramon

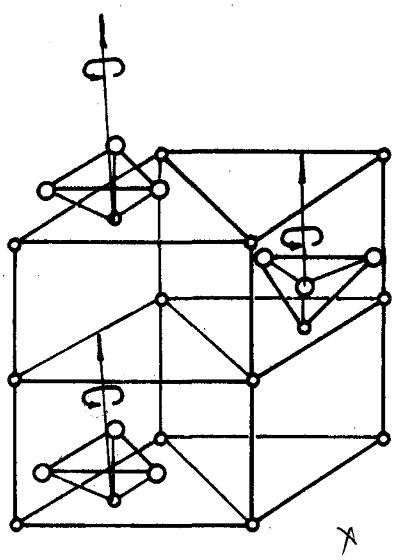
FIGURA 1-4



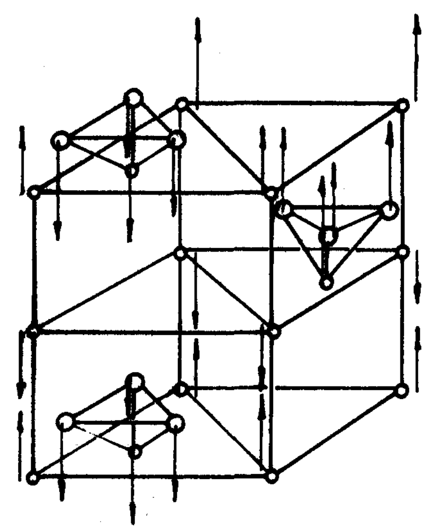
B_{v_2}



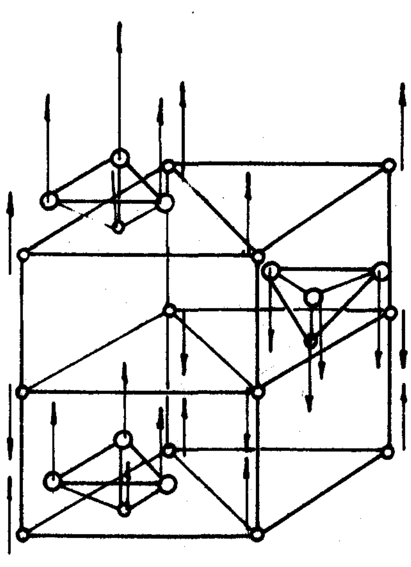
B_{v_1}



VB lib.



B_1 Ext



B_2 ext

	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
B	1	-1	1	-1	1	-1

FIGURA 1-5

1.2 - Tensores e Espectros Raman

Os tensores Raman associados com os diferentes fonons - são:

$$E_1(x) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & d \\ c & d & 0 \end{vmatrix} \qquad E_2 = \begin{vmatrix} e & f & 0 \\ f & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$E_1(y) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & c \\ -d & c & 0 \end{vmatrix} \qquad E_2 = \begin{vmatrix} f & -e & 0 \\ -e & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$A(z) = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

Os espectros Raman foram obtidos por Otaguro e outros - (9), utilizando a linha 5145 Å do laser de argônio, modelo 53 da C.R.L., um duplo monocromador da Spex modelo 1401 e registro dc. Veja fig. 1-6.

Todos estes espectros foram por nós confirmados, utilizando os mesmos instrumentos. As frequências Raman foram medidas com precisão, de cerca de $\pm$ 1 cm^{-1}.

Os fonons e as configurações experimentais usadas para obtê-los estão ao lado dos espectros da fig. 1-6. Na notação usada a(cd)b, <u>a</u> e <u>b</u> representam a direção de propagação da luz incidente e espalhada, <u>c</u> e <u>d</u> as direções de polarização da luz incidente e espalhada. Veja fig. 1-7.

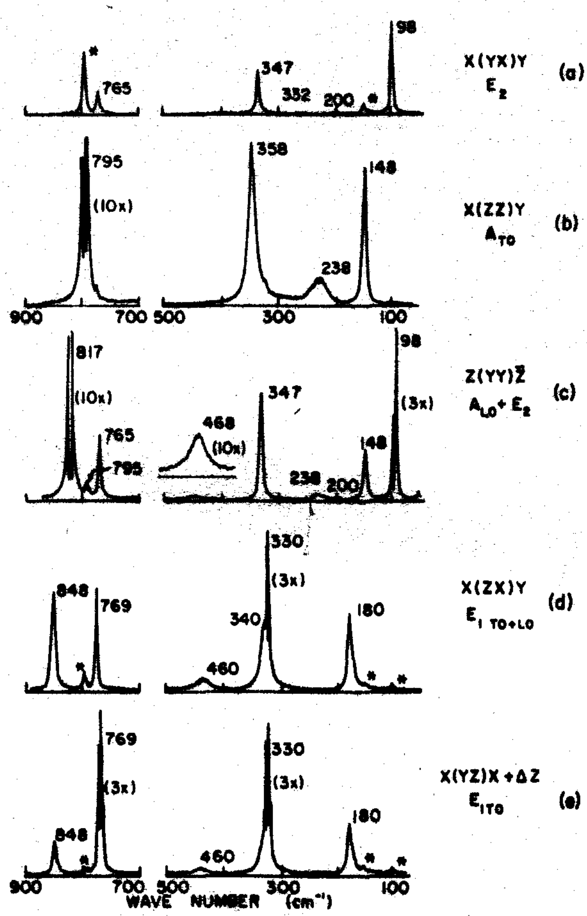


FIG.1.6 Typical spectra of $LiIO_3$ for various Raman tensor components. The asterisk refers to spillover due to slight crystal misorientation.

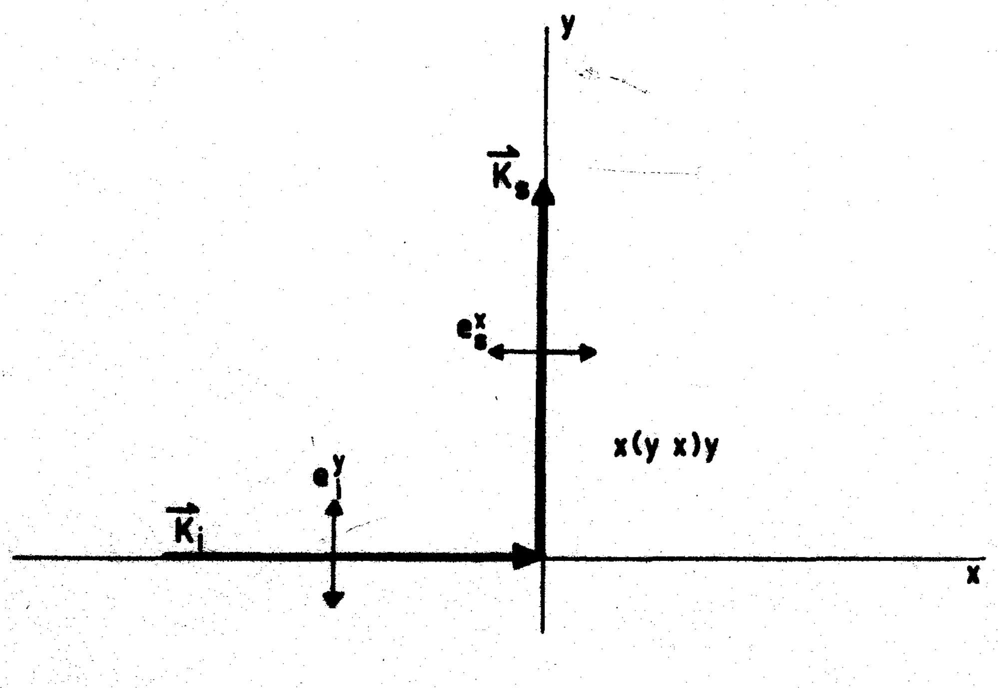


Fig. 1-7. Luz incidente na direção x polarizada em y e luz espalhada segundo y polarizada em x.

1.3 - Fonons Oblíquos em Cristais Uniaxiais

Foi observado que a frequência e polarização de alguns fonons em cristais uniaxiais, dependem da direção de propagação destes, com respeito ao eixo ótico cristalino. Esta variação de frequência e polarização com a direção de propagação, implica uma mistura das simetrias dos fonons.

Tais fenômenos têm sido descritos para cristais uniaxiais simples.

A frequência de um fonon ótico Raman e infra-vermelho ativo, tem um valor na componente longitudinal (LO) e outro na transversal (TO), devido ao campo elétrico macroscópio associado ao fonon longitudinal.

Num cristal cúbico, tipo zinc blend, existe um fonon - Raman e infra-vermelho ativo, cujo splitting LO - TO é bastante grande.

Quando se trata de um cristal uniaxial, a situação é bem mais complexa. Torna-se necessário considerar simultaneamente dois tipos de forças independentes: "forças eletrostáticas de longo alcance", responsáveis pelo splitting LO - TO e as "forças interatômicas de pequeno alcance", responsáveis pela anisotropia das constantes de forças.

Neste trabalho, usaremos a notação adotada por Loudon (3), em que $\parallel$ indica um fonon que é polarizado ao longo do eixo ótico e $\perp$ refere-se a um fonon polarizado no plano perpendicular ao eixo ótico. O z do sistema de eixos de coordenadas sempre coincide com o eixo ótico do cristal.

Quando a direção de propagação do fonon é ao longo de um dos eixos x, y ou z, somente fonon puro longitudinal ou transversal, com simetria de caráter bem definido é observado no espalhamento Raman. Na tabela 1-1, listamos os vários fonons que podem ser observados para cada uma das direções e para cada uma das polarizações, indicadas num cristal uniaxial.

TABELA 1-1

Tipo de fonons possíveis para várias direções de propagação e polarização num cristal uniaxial.

Propagação dos fonons	Polarização dos Fonons		
	X	Y	Z
X	$LO^{\perp}$	$TO^{\perp}$	TO"
Y	$TO^{\perp}$	$LO^{\perp}$	TO"
Z	$TO^{\perp}$	$TO^{\perp}$	LO"

Desta tabela, sabemos por exemplo, que se um fonon está propagando na direção z, podemos observar três modos possíveis: um modo $TO^{\perp}$ polarizado na direção x, um modo $TO^{\perp}$polarizado na direção y, e finalmente um modo LO" polarizado na direção z. Por simetria, os dois modos $TO^{\perp}$são degenerados.

Uma importante característica desta tabela 1-1, é que pode ser feita uma completa separação entre fonons paralelos e perpendiculares ao eixo ótico cristalino.

Quando a propagação do fonon não é ao longo de um dos eixos, o estudo destes, deve ser feito com mais cuidado. Uma análise mais detalhada torna-se necessária, principalmente, devido a competição entre as forças eletrostáticas de longo alcance e as forças interatômicas de pequeno alcance. Dependendo do caso, uma predomina sobre a outra.

Para fazermos um estudo mais detalhado; segundo Loudon (3), dividimos os cristais uniaxiais em duas categorias:

<u>Primeiro Caso</u>: em que as fôrças eletrostáticas dominam as forças interatômicas, o splitting LO - TO deve ser maior que o splitting por anisotropia A - E_1 (definimos como A , os fonons de polarização mecânica, segundo o eixo z, e E_1 segundo

o plano xy), isto é,

$$|\omega^{\parallel}_{LO} - \omega^{\parallel}_{TO}| >> |\omega^{\parallel}_{LO} - \omega^{\perp}_{LO}|$$

$$e \quad |\omega^{\perp}_{LO} - \omega^{\perp}_{TO}| >> |\omega^{\parallel}_{TO} - \omega^{\perp}_{TO}|$$

Os níveis estão ilustrados na fig. 1-8A. Veja referência (4). Estas inequações de frequências requerem que o fonon seja puramente transversal ou puramente longitudinal.

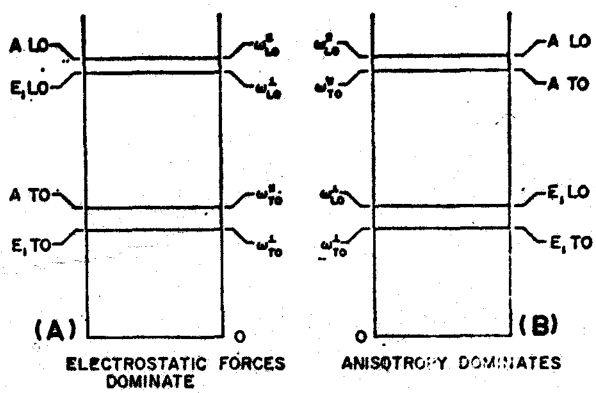


FIG. 1-8 Schematic energy-level diagrams for the two limiting cases. Left: Electrostatic forces predominate over the anisotropy in the interatomic forces. Right: Anisotropy forces predominate over electrostatic forces. The levels are appropriate for that region of the phonon dispersion curve near the zone center but out of the polariton region (i.e., $k \cong 10^6$ cm^{-1}). The relative values of the frequencies reflect a negative uniaxial crystal.

Consideremos o que acontece quando a direção de propagação do fonon varia num plano conhecido. Como primeiro exemplo, estudaremos o fonon E_1, propagando no plano xy e observando o efeito Raman através do espalhamento xz, como mostra a fig. 1-9 (4). Quando a direção de propagação é ao longo do eixo x, somente a componente longitudinal pode ser vista, já que a componente do tensor xz corresponde a um fonon que é polarizado na direção x. À medida que o fonon faz um ângulo θ com o eixo x, ambos os modos longitudinal e transversal aparecem no espectro. Quando a propagação fica ao longo de y, (θ = 90º), somente fonon transversal pode ser visto.

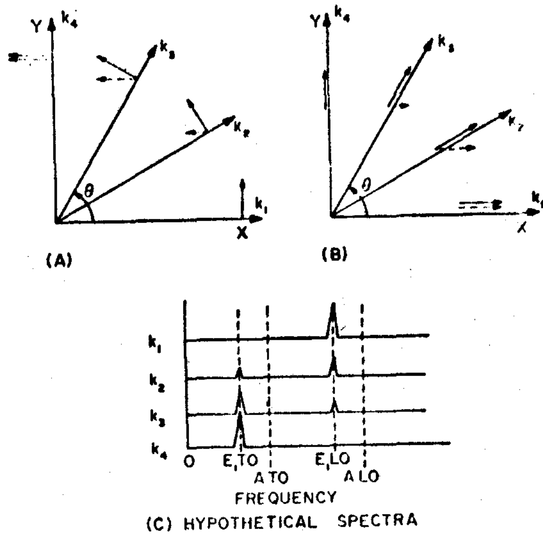


FIG. 1-9 E_1 phonon propagation in the *xy* plane when electrostatic forces dominate over anisotropy. (A) A transverse phonon is illustrated by the solid-line polarization vectors. The dashed lines correspond to the *xz* component (polarization in the *x* direction) of the polarizability tensor. (B) The longitudinal phonon is presented, and again the dashed line represents the *xz* component of the Raman tensor. (C) Hypothetical spectra of the *xz* tensor component are drawn for each of the propagation directions shown in (A) and (B).

Como segundo exemplo, consideremos um fonon propagando no plano xz. Neste caso, podemos ter uma mistura entre os modos A e E_1. Isto é ilustrado na fig. 1-10, na qual o fonon A (polarização elétrica na direção z) é observado através do componente yy do tensor polarizabilidade. Quando a direção de propagação é ao longo do eixo x, somente a componente transversal pode ser vista no espectro A. Quando a propagação é ao longo de z, somente o fonon longitudinal pode ser observado no espectro A. Ao longo das direções de propagação K_2 e k_3, os fonons são longitudinais e transversais puros, porém, existe uma mistura no caráter de simetria A e E_1, já que as direções de polarização dos fonons intermediários entre z (direção de polarização de A) e x (direção de polarização de E_1). As frequências que estão entre as frequências puras de A e E_1 são encontradas para os modos longitudinais e transversais por (3):

$$w_{LO}^2 = w_{A\ LO}^2 \cos^2\theta + w_{E_1LO}^2 \operatorname{sen}^2\theta$$

e

$$w_{TO}^2 = w_{E_1TO}^2 \cos^2\theta + w_{A\ TO}^2 \operatorname{sen}^2\theta$$

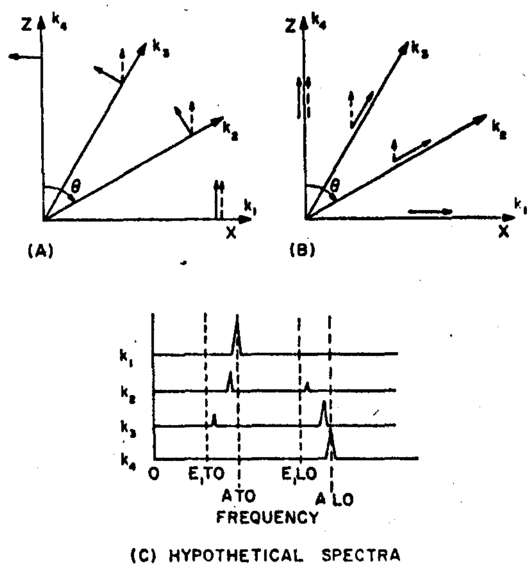


FIG.1-10 Phonon propagation in the xz plane when electrostatic forces dominate over anisotropy. In the propagation directions k_1 through k_4, the solid vector represents the phonon polarization and the dashed vector the A component of the phonon. (A) shows the transverse phonon and (B) the longitudinal. Hypothetical spectra are shown in (C).

Segundo Caso: em que as forças interatômicas de pequeno alcance dominam sobre as fôrças eletrostáticas de longo alcance. Neste caso, o splitting entre os modos de simetria A e E_1 é bem maior que o splitting LO - TO. Com base nisso, podemos escrever as seguintes inequações de frequências:

$$|w''_{LO} - w^{\perp}_{LO}| >> |w''_{LO} - w''_{TO}| \text{ e } |w''_{TO} - w^{\perp}_{TO}| >> |w^{\perp}_{LO} - w^{\perp}_{TO}|$$

Na fig. 1-8B, estão os níveis relativos de energias para este caso, em que K> 0.

Discutiremos dois casos em que a direção de propagação de um fonon varia de um eixo ao outro no plano.

Primeiramente, na fig. 1-11, estudaremos o espalhamento do fonon E_1, propagando do eixo x ao y polarizado em x, sendo observado através da componente xz do tensor Raman. Somente o fonon E_1LO pode ser observado quando a propagação é na - direção x. Devido as forças interatômicas, a polarização do fonon é mantida na direção x, na propagação da direção K_2. Este é um fonon que é uma mistura dos modos puros longitudinal e transversal, cuja intensidade é menor que a anterior. A estes fonons fazendo um ângulo θ com y, como mostra a fig. 1-11, chamamos de fonons quase E_1. Quando o fonon observado está - propagando na direção y, temos um modo transversal E_1TO. As frequências dos modos "quase", estão entre a do modo puramente longitudinal e a do puramente transversal de E_1, como são dadas pela equação abaixo (3):

$$w_{E_1}^2 = w_{E_1 TO}^2 \cos^2\theta + w_{E_1 LO}^2 \operatorname{sen}^2\theta$$

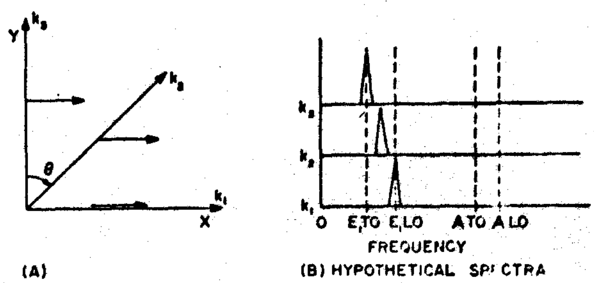


FIG. 1-11 E_1 phonon propagating in the xy plane when anisotropy dominates over electrostatic forces. (A) shows the phonon propagation (k_1-k_3) and polarization directions. The corresponding hypothetical spectra are shown in (B).

Agora consideremos um fonon A, propagando-se no plano xz, como mostra a fig. 1-12. Quando propaga-se na direção do eixo x, é observado através da componente yy do tensor Raman; como está polarizado na direção z, temos um modo puramente transversal A TO. Nas direções intermediárias K_2, temos uma mistura do caracter longitudinal e transversal e suas frequências podem ser dadas por (3):

$$w_A^2 = w_{A\ TO}^2 \operatorname{sen}^2\theta + w_{A\ LO}^2 \cos^2\theta$$

Quando a direção de propagação é ao longo do eixo z, somente a frequência puramente longitudinal pode ser vista no espectro A .

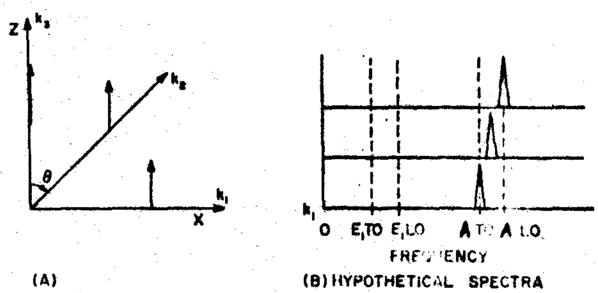


FIG. 1-12 A phonon propagating in the xz plane when anisotropy dominates over electrostatic forces. The phonon propagation (k_1-k_3) and polarization directions are shown in (A) and hypothetical spectra are presented in (B).

1.4 - Fonons Oblíquos num Monocristal de $LiIO_3$

Vimos no ítem anterior a formulação geral para fonons oblíquos em cristais uniaxiais. Voltaremos a atenção agora, para o nosso cristal de $LiIO_3$, cujas propriedades de grupos foram vistas no começo do capítulo.

Argüello e outros (5) e (9), fazendo experiência usual de espalhamento Raman, usando diferentes geometrias, observaram os seguintes modos: ATO = 795 cm^{-1}, ALO = 817 cm^{-1}, - E_1TO = 769 cm^{-1} e E_1LO = 848 cm^{-1}. Destes dados, vemos que o splitting eletrostático de longo alcance ATO - ALO é igual a 22 cm^{-1}, o splitting eletrostático E_1TO - E_1LO é igual a 79 cm^{-1}. O splitting por anisotropia ATO - E_1TO é 27 cm^{-1} e o splitting por anisotropia ALO - E_1LO é 31 cm^{-1}. Este cristal- aparenta ser um caso intermediário entre o Primeiro Caso e o Segundo Caso descritos no ítem anterior. A fig. 1-13 de dispersão angular para os fonons oblíquos, foi obtida por Argüello e outros (5) e (9).

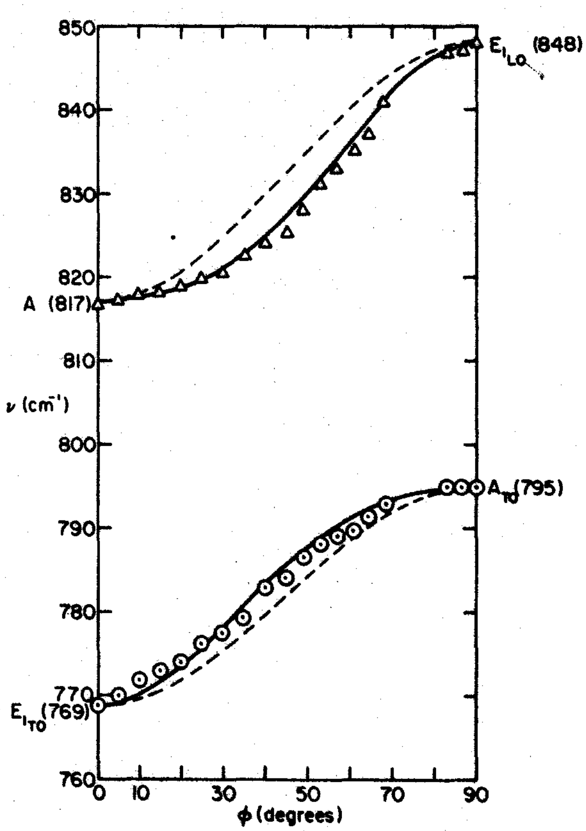


FIG.1-13 Angular dispersion of the two upper $A+E_1$ symmetry oblique phonons propagating in the xz plane and observed with the (yy) Raman polarization filter.

A característica - fundamental desta curva, é que ela nos mostra a mistura dos modos A e E_1. Vemos como o modo ALO se transforma em E_1LO e o modo E_1TO - em ATO.

1.5 - Medição das Componentes do Tensor Raman

Para encontrar os valores relativos das componentes do tensor Raman associados aos fonons do cristal de $LiIO_3$, daremos uma breve explanação sobre a eficiência de espalhamento Raman (10), definida por Loudon (3), como sendo a razão do número de fotons espalhados com frequência w_s produzidos por unidade de tempo por unidade de secção transversal da área do cristal num ângulo sólido $d\Omega$ em volta da direção de observação, pelo número de fotons incidentes com frequência w_i por unidade de área na unidade de tempo.

$$S = \frac{\text{nº de fotons esp. / (área unit.) (unid.tempo) no elemento } d\Omega}{\text{nº de fotons incidentes/(área unit.) (unid.tempo)}}$$

A eficiência de espalhamento é uma grandeza associada à intensidade relativa da radiação espalhada.

A geometria mais comum em espalhamento Raman para fotons é a de 90º, devido a simplicidade nos cálculos da intensidade. Veja fig. 1-14.

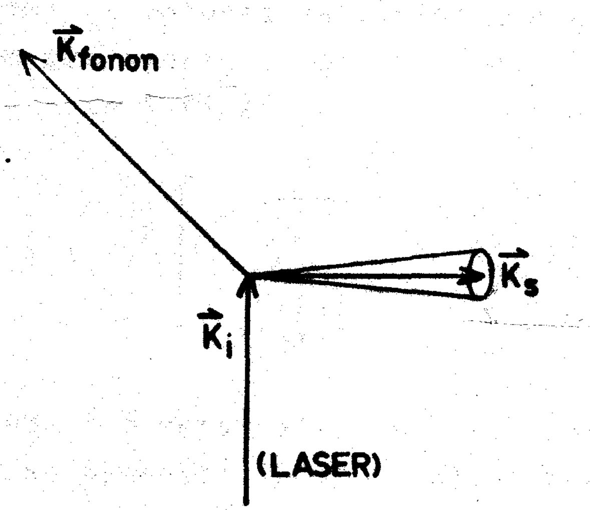


Fig.1-14. Geometria simples de espalhamento - Raman.

Como vemos na fig. 1-14, a conservação do momento, fixa a direção do fonon ($\vec{K}_{fonon}$)

$$\vec{K}_{inc.} = \vec{K}_{esp.} + \vec{K}_{fonon}$$

A expressão generalizada da eficiência de espalhamento Raman para um cristal uniaxial, segundo Loudon (3) pag. 450 , é dada por:

$$S = \left[\sum_{\substack{\rho,\sigma,\tau \\ = x,y,z}} \ell_i^{\sigma} R_{\sigma\rho}^{\tau} \ell_s^{\rho} (\gamma \xi^{\tau} + \beta K^{\tau}) \right]^2 \qquad (1\text{-}1)$$

onde β é proporcional à intensidade do campo elétrico associado ao fonon $|E|$ e γ é proporcional à intensidade da polarização mecânica do fonon. γ e β são chamados respectivamente - constante eletroótica e de deformação de potencial. $\vec{\xi}$ é um vetor unitário na direção de polarização mecânica do fonon e $\vec{K}$- um vetor unitário na direção de $\vec{E}$ paralelo a propagação do fonon longitudinal. ℓ_i^{σ} e ℓ_s^{ρ} são respectivamente os componentes ao longo dos eixos ρ,σ,τ do vetor unitário de polarização da luz incidente e espalhada. $R_{\sigma\rho}^{\tau}$ é o tensor Raman associado- aos fonons do cristal, sendo que os índices σ,ρ estão associados com as polarizações da luz incidente e espalhada, e o índice τ refere-se a direção de polarização mecânica do fonon.

Quando os vetores unitários $\vec{\xi}$ e $\vec{K}$ estão na mesma direção, temos uma vibração longitudinal. Como $\vec{K}=\vec{\xi}$ a expressão - generalizada de S fica:

$$S^L = (\gamma + \beta)^2 \left[\sum_{\substack{\sigma,\rho,\tau \\ =x,y,z}} \ell_i^{\sigma} R_{\sigma\rho}^{\sigma} \ell_s^{\rho} \xi^{\tau} \right]^2 \qquad (1\text{-}2)$$

Quando $\vec{\xi}$ é perpendicular a $\vec{K}$, temos uma vibração transversal. Como demonstra Loudon (3), o fonon transversal não - transporta o campo elétrico, logo $\beta=0$. A expressão generalizada para S fica:

$$S^T = \gamma^2 \left[\sum_{\substack{\sigma,\rho,\tau \\ =x,y,z,}} \ell_i^{\sigma} R_{\sigma\rho}^{\tau} \ell_s^{\rho} \xi^{\tau} \right]^2 \qquad (1\text{-}3)$$

1.6 - Intensidades Relativas e Geometrias Experimentais

Com o objetivo de determinar os valores relativos das - componentes do tensor Raman, estudaremos as eficiências de espalhamento para os espectros Raman, por nós obtidos nas Fig. 1-15 e 1-16. Os espectros da fig. 1-15 foram obtidos nas mesmas condições instrumentais. A única diferença entre a fig. 1-15A e 1-15B, é a rotação de 90º no polaroide, para variar a direção-de polarização da luz espalhada que estamos analizando. Em ambos os casos, na entrada do espectrômetro existia um scrambler. Os mesmos critérios foram adotados para a obtenção dos espectros da fig. 1-16A e 1-16B. Podemos portanto afirmar, que em - ambas as figuras, os valores relativos experimentais das intensidades são mantidos. Através da relação entre os valores teóricos que obteremos e estes experimentais que são proporcionais-à altura dos picos, encontraremos os valores relativos das componentes do tensor Raman.

Ao lado de cada espectro das figuras, existe um esquema-da geometria de espalhamento usada para a obtenção do respectivo espectro. Vejamos por exemplo o da fig. 1-15A; neste, a luz do laser incide no cristal na direção x polarizada no plano yz fazendo 45º com z (que é paralelo ao eixo ótico). A luz espalhada, é detetada na direção -x polarizada na direção y. Por - conservação de momento, o fonon propaga na direção x. A única-diferença deste para o da fig. 1-15B, é que neste a polarização da luz espalhada é na direção z. Na fig. 1-17, apresentamos um esquema de montagem instrumental para a obtenção destes espectros.

Os esquemas da geometria de espalhamento feitos ao lado-dos espectros da fig. 1-16A e B, são interpretados da mesma - forma acima descrita. Na fig. 1-18, é apresentado um esquema - da montagem instrumental para a obtenção destes espectros.

A seguir, calcularemos as eficiências de espalhamento para as geometrias de espalhamento das figuras 1-15A, B e 1-16A, B.

Na fig. 1-15B temos $x\begin{pmatrix} z & z \\ y & z \end{pmatrix}\bar{x}$

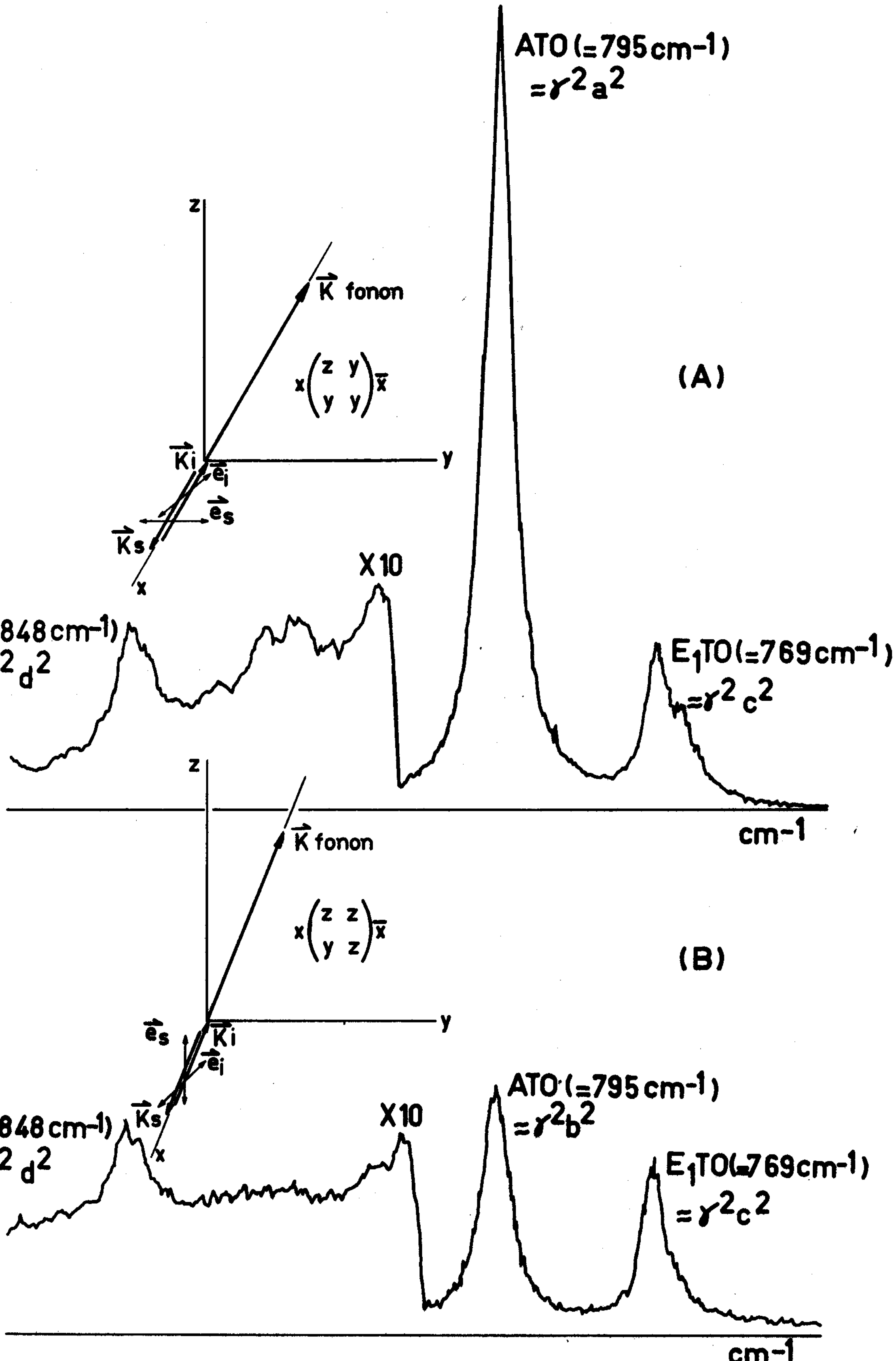


Fig: 1_15 Espectros Raman de um mono cristal de $LiIO_3$ e as geometrias de espalhamento empregadas.

A) Fonons ATO, E_1TO e E_1LO

B) Fonons ATO, E_1TO e E_1LO

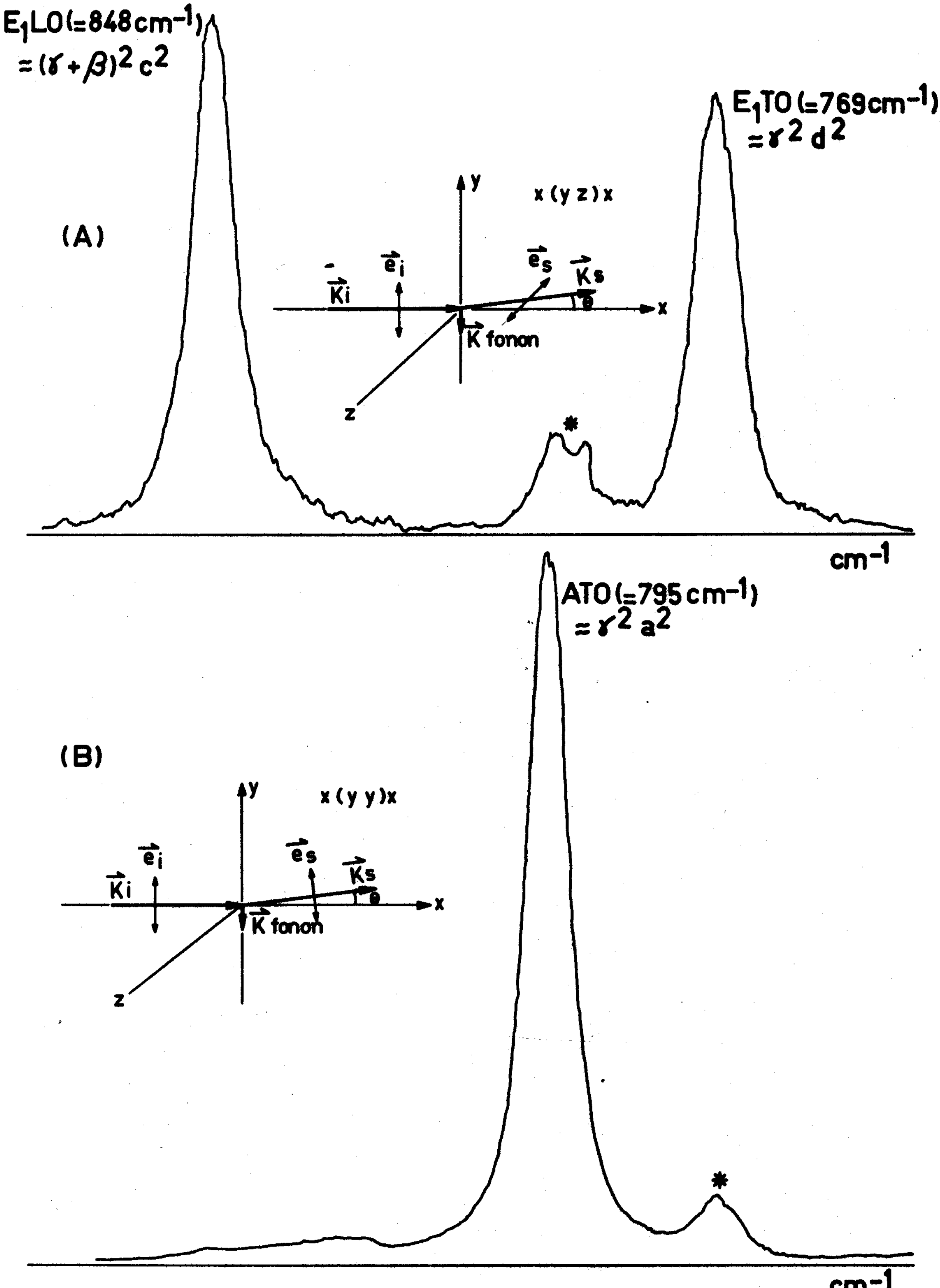


Fig: 1_16 Espectros Raman de um mono cristal de $LiIO_3$ e as geometrias de espalhamento empregadas.

A) Fonons E_1TO e E_1LO

B) Fonon ATO

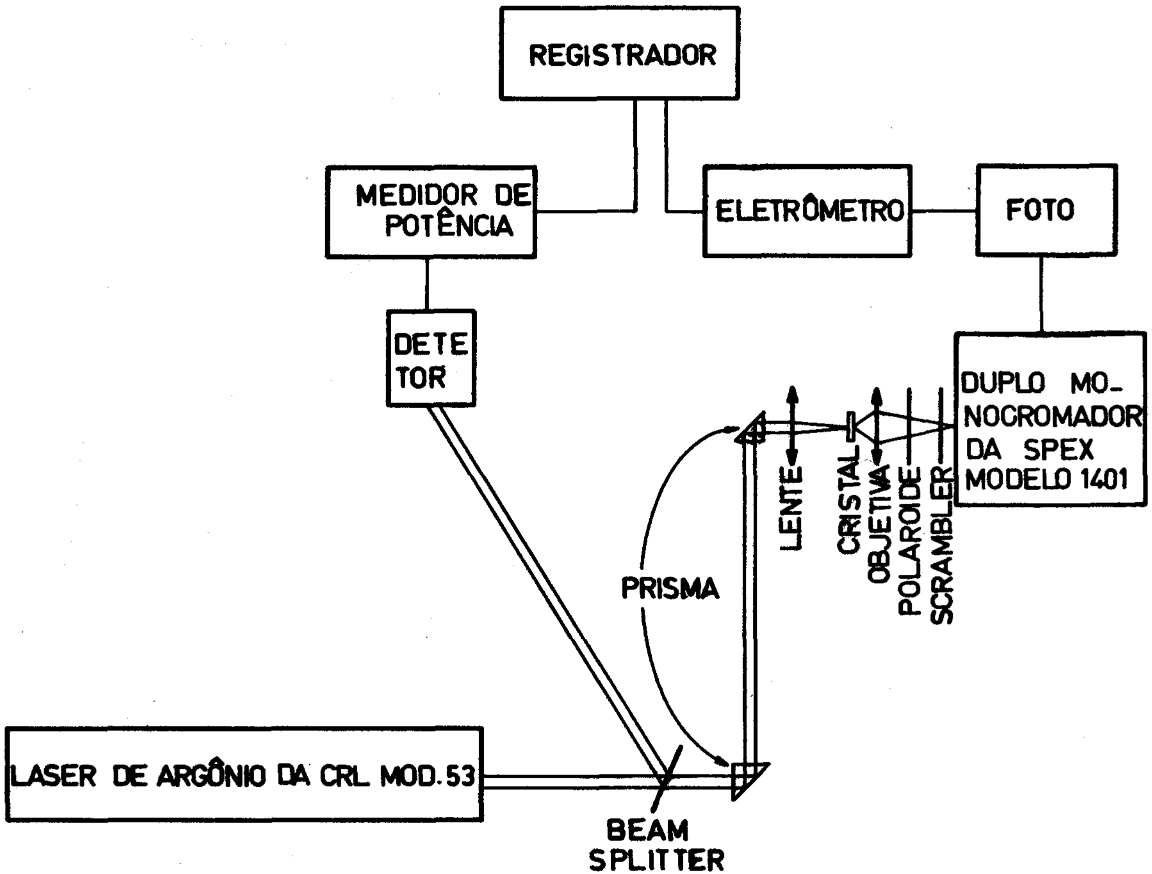


Fig:1_17 FORWARD-SCATTERING

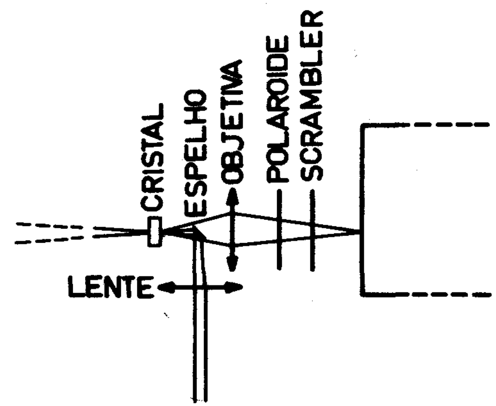


Fig: 1_18 BACK-SCATTERING

onde: $\vec{\ell}_i = (\ell_i^x, \ell_i^y, \ell_i^z) = (0, \frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2})$

$\vec{\ell}_s = (\ell_s^x, \ell_s^y, \ell_s^z) = (0, 0, 1)$

$\vec{\xi}_L = \vec{k} = (1, 0, 0) \qquad \vec{\xi}_T = (0,1,1)$

a) De $x(y\ z)\bar{x}$, isto é, luz incidente em x polarizada em y e luz espalhada em -x polarizada em z, encontramos que:

- para o fonon longitudinal,

$$S^L = (\gamma + \beta)^2 \left[\sum_{\substack{\sigma,\rho,\tau \\ =x,y,z}} R_{\sigma\rho}^{\tau} \, \ell_i^{\sigma} \, \ell_s^{\rho} \, \xi^{\tau} \right]^2$$

$$S^L = (\gamma + \beta)^2 \left[R_{yz}^{x} \, \ell_i^{y} \, \ell_s^{z} \, \xi^{x} \right]^2$$

$\boxed{S^L = \frac{\sqrt{2}}{2} (\gamma+\beta)^2 d^2}$, que corresponde ao fonon $E_1LO(=848cm^{-1})$

- para o fonon transversal polarizado em y,

$$S^T = \gamma^2 \left[\sum_{\substack{\sigma,\rho,\tau \\ =x,y,z}} R_{\sigma\rho}^{\tau} \, \ell_i^{\sigma} \, \ell_s^{\rho} \, \xi^{\tau} \right]^2$$

$$S_y^T = \gamma^2 \left[R_{yz}^{y} \, \ell_i^{y} \, \ell_s^{z} \, \xi^{y} \right]^2$$

$\boxed{S_y^T = \frac{\sqrt{2}}{2} \gamma^2 c^2}$, que corresponde ao fonon $E_1TO(=769cm^{-1})$

- para o fonon transversal polarizado em z,

$\boxed{S_z^T = 0}$, devido $R_{yz}^{z} = 0$

b) De $x(zz)\bar{x}$, isto é, luz incidente em x polarizada em z, e luz espalhada em -x polarizada em z, encontramos que:

- para o fonon longitudinal,

$\boxed{S^L = 0}$, devido $R^x_{zz} = 0$

- para o fonon transversal polarizado em y,

$\boxed{S^T_y = 0}$, devido $R^y_{zz} = 0$

- para o fonon transversal polarizado em z,

$$S^T_z = \gamma^2 \left[R^z_{zz}\ \ell^z_i\ \ell^z_s\ \xi^z \right]^2$$

$\boxed{S^T_z = \frac{\sqrt{2}}{2}\gamma^2 b^2}$, corresponde ao fonon transversal ATO (= 795 cm^{-1})

II. Na fig. 1-15A, temos $x\begin{pmatrix} z & y \\ y & y \end{pmatrix}\bar{x}$

onde: $\vec{\ell}_i = (0, \frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2})$ $\quad \vec{\ell}_s = (0,1,0)$

$\vec{\xi}_L = \vec{K} = (1,0,0)$

$\vec{\xi}_T = (0,1,1)$

a) De $x(yy)\bar{x}$ luz incidente em x polarizada em y e luz espalhada em -x polarizada em y, encontramos que:

- para o fonon longitudinal,

$\boxed{S^L = 0}$, devido $R^x_{yy} = 0$

- para o fonon transversal polarizado em y,

$\boxed{S^T_y = 0}$, devido $R^y_{yy} = 0$

- para o fonon transversal polarizado em z,

$$S^T_z = \gamma^2 \left[R^z_{yy}\ \ell^y_i\ \ell^y_s\ \xi^z \right]^2$$

$$\boxed{S_z^T = \frac{\sqrt{2}}{2}\ \gamma^2\ a^2}$$, corresponde ao fonon transversal ATO (= 795 cm^{-1})

b) de $x(zy)\bar{x}$: luz incidente em x polarizada em z e luz espalhada em -x polarizada em y, encontramos que:

- para o fonon longitudinal,

$$S^L = (\gamma+\beta)^2 \left[\ R_{zy}^x\ \ell_i^z\ \ell_z^y\ \ \xi^x\ \right]^2$$

$$\boxed{S^L = \frac{\sqrt{2}}{2}\ (\gamma+\beta)^2\ \ d^2}$$, corresponde ao fonon longitudinal E_1LO (= 848 cm^{-1})

- para o fonon transversal polarizado em y,

$$S_y^T = \gamma^2 \left[\ R_{zy}^y\ \ \ell_i^z\ \ \ell_s^y\ \ \xi^y \right]^2$$

$$\boxed{S_y^T = \frac{\sqrt{2}}{2}\ \ \gamma^2\ c^2}$$, corresponde ao fonon transversal E_1TO (= 769 cm^{-1})

- para o fonon transversal polarizado em z,

$\boxed{S_z^T = 0}$, devido $R_{zy}^z = 0$

III. Na fig. 1-16A, temos x(yz)x: luz incidente em x polarizada em y e luz espalhada em x polarizada em z.

onde: $\vec{\ell}_i = (0,1,0)$ $\quad \vec{\ell}_s = (0,0,1)$ $\quad \vec{\xi}_L = \vec{K} = (0,1,0)$

$\vec{\xi}_T = (1,0,1)$

- econtramos para o fonon longitudinal

$$S^L = (\gamma+\beta)^2 \left[R_{yz}^y\ \ \ell_i^y\ \ \ell_s^z\ \ \xi^y\ \right]^2$$

$$\boxed{S^L = (\gamma+\beta)^2\ c^2}$$, corresponde ao fonon longitudinal E_1LO (= 848 cm^{-1})

- para o fonon transversal polarizado em x

$$S_x^T = \gamma^2 \left[R_{yz}^x \ \ell_i^y \ \ell_s^z \ \xi^x \right]^2$$

$\boxed{S_x^T = \gamma^2 \ d^2}$, corresponde ao fonon transversal E_1TO (= 769 cm^{-1})

- para o fonon transversal polarizado em z

$\boxed{S_z^T = 0}$, devido a $R_{yz}^z = 0$

IV. Na fig. 1-16B, temos x(yy)x: luz incidente em x polalarizada em y e luz espalhada em x polarizada em y, concluímos que:

$$\vec{\ell}_i = (0,1,0) \qquad \vec{\ell}_s = (\text{sen}\theta \ , \cos\theta \ , 0)$$

$$\vec{\xi}_L = \vec{K} = (0,1,0) \quad \vec{\xi}_T = (1,0,1)$$

- para o fonon longitudinal

$\boxed{S^{L} = 0}$, devido a $R_{yy}^y = 0$

- para o fonon transversal polarizado na direção x

$\boxed{S_x^T = 0}$, devido a $R_{yy}^x = 0$

- para o fonon transversal polarizado na direção z

$$S_z^T = \gamma^2 \left[R_{yy}^z \ \ell_i^y \ \ell_s^y \ \xi^z \right]^2$$

$S_z^T = \gamma^2 \cos^2\theta \ a^2$ como $\theta \simeq 0$, $\cos\theta \simeq 1$, logo

$\boxed{S_z^T = \gamma^2 \ a^2}$, corresponde ao fonon transversal ATO (= 795 cm^{-1})

Para facilitar nosso estudo, colocaremos os valores anteriores obtidos e os encontrados experimentalmente, relacionados com os espectros da fig. 1-15, na tabela 1-2 e os correspondentes da fig. 1-16, na tabela 1-3.

TABELA 1-2

Geometria de Espalhamento	Fonon	Intensidades
$x\begin{pmatrix} z & z \\ y & z \end{pmatrix}\bar{x}$	E_1TO (= 769 cm^{-1}) ATO (= 795 cm^{-1}) E_1LO (= 848 cm^{-1})	$\gamma^2c^2 \propto 5{,}0$ $\gamma^2b^2 \propto 7{,}2$ $(\gamma+\beta)^2d^2 \propto 0{,}3$
$x\begin{pmatrix} z & y \\ y & y \end{pmatrix}\bar{x}$	E_1TO (= 769 cm^{-1}) ATO (= 795 cm^{-1}) E_1LO (= 848 cm^{-1})	$\gamma^2c^2 \propto 5{,}0$ $\gamma^2a^2 \propto 22{,}8$ $(\gamma+\beta)^2d^2 \propto 0{,}3$

TABELA 1-3

Geometria de Espalhamento	Fonon	Intensidades
x(y z) x	E_1TO (= 769 cm^{-1}) E_1LO (= 848 cm^{-1})	$\gamma d^2 \propto 1{,}3$ $(\gamma+\beta)^2c^2 \propto 1{,}6$
x(y y) x	ATO (= 795 cm^{-1})	$\gamma^2a^2 \propto 21{,}8$

Relacionando os valores da tabela 1-2, encontramos:

$$\frac{b}{c} = 1,2 \qquad \frac{a}{c} = 2,1 \qquad \frac{a}{b} = 1,8$$

$$\frac{\gamma \quad b}{(\gamma + \beta)d} = 4,8 \qquad \frac{\gamma \quad c}{(\gamma + \beta)d} = 4,0 \qquad \frac{\gamma \quad a}{(\gamma + \beta)d} = 8,7$$

E usando os valores da tabela 1-3, encontramos:

$$\frac{a}{d} = 4,0 \qquad \frac{\gamma a}{(\gamma + \beta)c} = 3,7 \qquad \frac{\gamma d}{(\gamma + \beta)c} = 1,0$$

Fazendo a = 4,0, teremos os seguintes valores para os componentes do tensor Raman:

$\boxed{a = 4,0}$; $\boxed{b = 2,2}$; $\boxed{c = 1,9}$ e $\boxed{d = 1,0}$

1.7 - Relação entre as constantes γ e β

Das expressões encontradas no ítem anterior, podemos obter o sinal e valor relativo entre a constante eletroótica γ e β constante do potencial de deformação.

Substituindo os valores numéricos de a, b, c e d nas-expressões para γ e β , teremos as seguintes relações:

$$\frac{\gamma}{\gamma + \beta} = 2,1 \qquad \frac{\gamma}{\gamma + \beta} = 2,1 \quad , \quad \frac{\gamma}{\gamma + \beta} = 2,1$$

$$\frac{\gamma}{\gamma + \beta} = 1,8 \qquad \text{e} \qquad \frac{\gamma}{\gamma + \beta} = 1,9$$

Destas expressões, podemos concluir que:

$$\boxed{\gamma \simeq -2\beta}$$

SEGUNDA PARTE

2 - AMOSTRA POLICRISTALINA DE IODATO DE LÍTIO ($LiIO_3$)

RESUMO: Conhecendo as propriedades do monocristal de $LiIO_3$ - que se relacionam com a espectroscopia de espalhamento Raman - (cap. 1), passaremos a estudar nesta segunda parte, o espalhamento Raman da amostra policristalina. Em particular, neste capítulo faremos uma série de observações sobre os resultados - obtidos experimentalmente.

2.1 - Resultados Experimentais

Fizemos uma amostra policristalina de $LiIO_3$ usado no - estudo da primeira parte. Depositamos esta amostra num orifício de uma barra metálica pintada de preto. Em seguida, tiramos o- espectro mantendo a geometria de 90^o entre a luz incidente e - a luz espalhada. Na fig. 2-1, encontramos este espectro, do - qual temos as seguintes observações a fazer:

a) no local do fonon $E_2(= 765\ cm^{-1})$, apareceu uma corcunda suave sobreposta ao pico mais intenso, com máximo - em $769\ cm^{-1}$.

b) no local do fonon $E_1TO(= 769\ cm^{-1})$, apareceu um pico, como era previsto (mais tarde, veremos que este fonon independe da propagação com relação ao eixo ótico; isto é, de θ com c).

c) entre os fonons $E_1TO(= 769\ cm^{-1})$ e $ATO(= 795\ cm^{-1})$, - apareceu um pico com máximo mais próximo de ATO.

d) entre os fonons $ALO(= 817\ cm^{-1})$ e $E_1LO(= 848\ cm^{-1})$, - apareceu um pico alargado com máximo mais próximo de- ALO.

e) olhando para o local do fonon $E_1LO(= 848\ cm^{-1})$, podemos ver que o espectro não apresenta pico experimentalmente detectável.

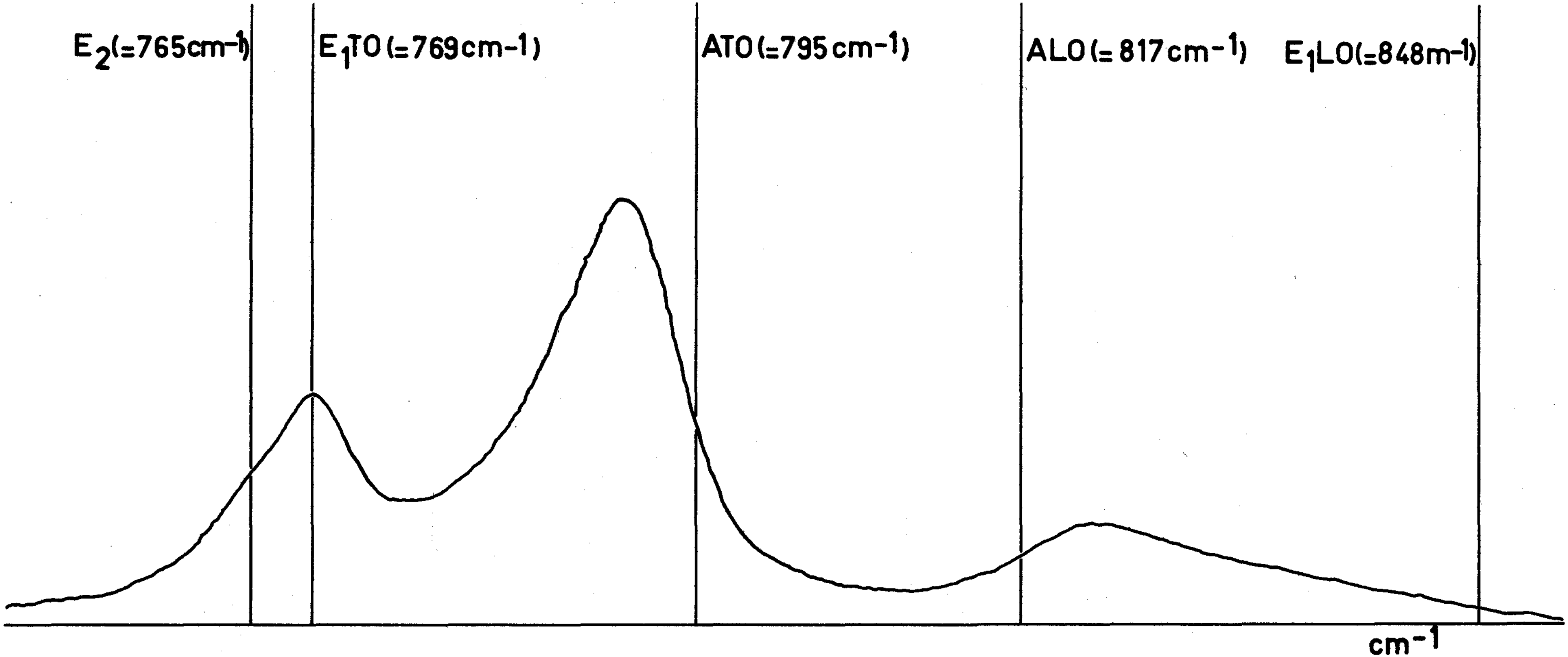


Fig:2_1 Efeito Raman de uma amostra policristalina de $LiIO_3$.

Podemos concluir, que os fonons E_2 e E_1TO ficaram inalterados; a mistura dos fonons (E_1 + A)TO deu como média espacial uma curva com máximo mais próximo de ATO; e que a mistura dos fonons (A + E_1)LO deu como média espacial uma curva com máximo mais próximo de ALO.

O esquema experimental para a obtenção deste espectro - está na fig. 2-2.

2.2 - Efeito da Polarização

Uma observação muito importante que faremos agora, é - que o espectro da amostra policristalina (fig. 2-1) independe da polarização da luz incidente e espalhada.

Usamos todas as combinações possíveis de polarização da luz incidente e espalhada; inclusive, incidindo com luz depolarizada (usando scrambler) na amostra e detectando também com luz depolarizada (usando scrambler).

Chegamos a conclusão, que as possíveis causas da independência da polarização da luz incidente e espalhada são:

a) depolarização macroscópica, devido as múltiplas reflexões na amostra.

b) depolarização microscópica, devido ao efeito de fazer a média em todas as orientações possíveis.

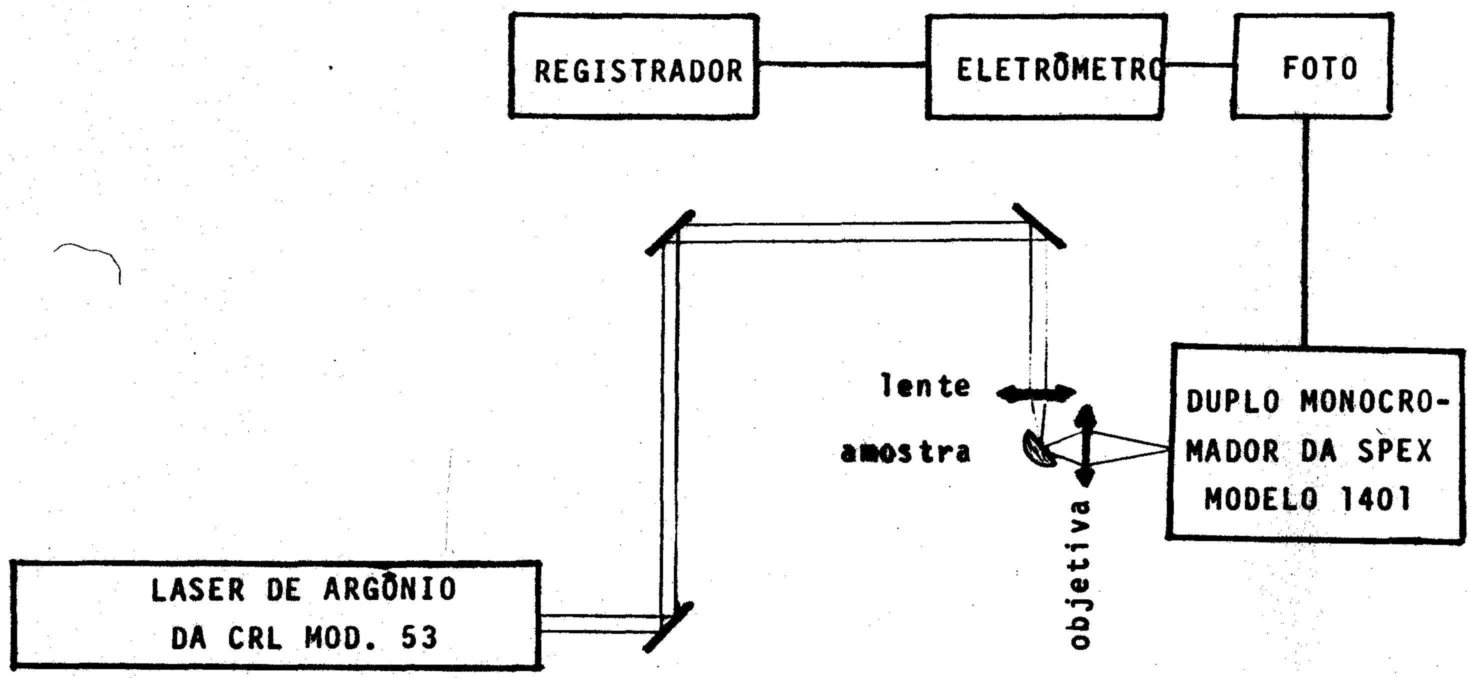


FIG. 2-2. MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA ENCONTRAR O ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA POLICRISTALINA.

3 - EFICIÊNCIA DE ESPALHAMENTO DA AMOSTRA POLICRISTALINA DE $LiIO_3$

RESUMO: Fizemos um modelo com a finalidade de encontrar a eficiência de espalhamento para a amostra policristalina em função de ω (frequência dos fonons) que por sua vez depende do ângulo θ que o fonon faz com o eixo principal quando propaga no monocristal. Mudamos de sistema de coordenadas para facilitar os cálculos e em seguida encontramos as componentes do tensor Raman nesta novo sistema.

3.1 - Modelo Teórico

Consideramos, a luz espalhada por um monocristal de $LiIO_3$ sendo detectada, fazendo um ângulo de 90º com relação a luz incidente, como mostra a fig. 3-1.

O plano de espalhamento, isto é, o plano em que $\vec{K}_i$, $\vec{K}_s$ e $\vec{K}_{fonon}$ estão contidos, encontra-se em uma posição qualquer com relação ao sistema de coordenadas x', y', z'; isto se justifica, pelo fato de não sabermos a orientação dos monocristais da amostra policristalina. Seguramente, existe para cada orientação, vários cristais, cujos fonons estão se propagando com o mesmo ângulo θ com relação ao eixo z' paralelo ao eixo ótico cristalino.

Apresentaremos um modelo como ilustra a fig. 3-2, para justificar o cálculo da eficiência de espalhamento da amostra policristalina.

Admitimos uma esfera de raio R qualquer em cuja superfície, existe uma densidade de pontos constante que representam os fonons com origem no centro da esfera. É justificável, porque não existe orientação previlegiada na amostra policristalina; e sim orientações ao acaso.

Calcularemos a eficiência de espalhamento para um fonon qualquer no elemento de área circular dA, como mostra a fig. 3-2.

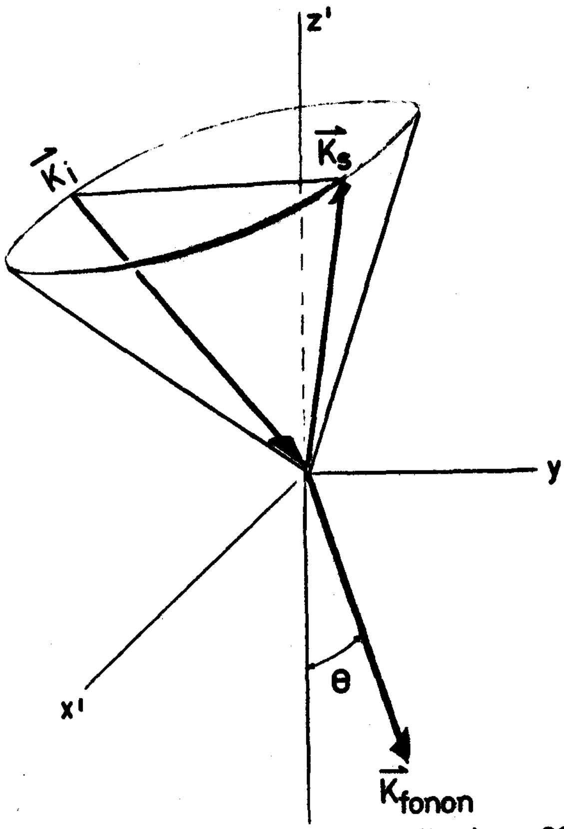


Fig.3_1 Luz incidente e espalhada a 90° uma com relação a outra. Plano de espalhamento numa posição qualquer.

Como eles são idênticos, multiplicaremos pelo número total deles, isto é, $N = 2\pi R^2 \rho d\theta sen\theta$ e teremos portanto, a eficiência de espalhamento devido a todos os fonons na área dA, fazendo um ângulo entre θ e θ+dθ com z'. ρ é a densidade dos pontos no elemento esférico da área circular dA.

À medida que variamos a luz incidente e consequentemente a luz espalhada, já que é mantido o ângulo de 90º entre ambos, vamos observando a variação de θ e consequentemente da intensidade. Considerando somente um pequeno cristal da amostra policristalina.

3.2 - Determinação do Tensor Raman no Novo Sistema

Como foi visto na fig. 3-1, o plano de espalhamento está numa posição qualquer com relação ao sistema x',y',z'e o fonon fazendo um ângulo θ com z' (eixo ótico cristalino). Para encontrarmos as componentes de polarização da luz incidente, da luz espalhada e do fonon, torna-se bastante complicado devido a geometria espacial envolvida.

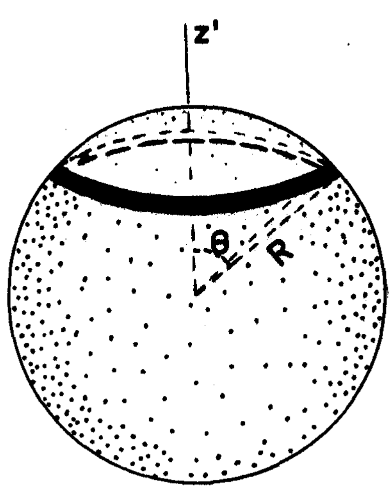


Fig.3_2. Densidade esférica uniforme.

Para resolver este problema, aplicaremos as transformações de Euler (11) no sistema x' y' z' para obtermos um novo sistema xyz, de tal forma que o eixo z coincida com a direção de propagação do fonon. A fig. 3-3 ilustra esta mudança de sistema, onde inicialmente temos x'y'z'; girando o sistema em tôrno de z' de um ângulo ϕ, teremos que x' -

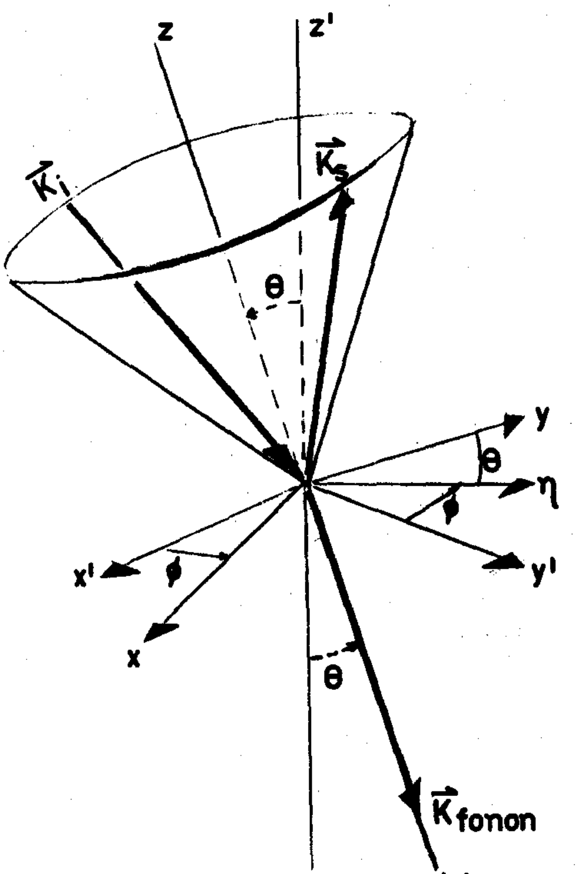


Fig:3_3. Transformação do sistema x' y' z' em x y z através de uma rotação ϕ em torno de z', seguida de uma rotação θ em torno de x.

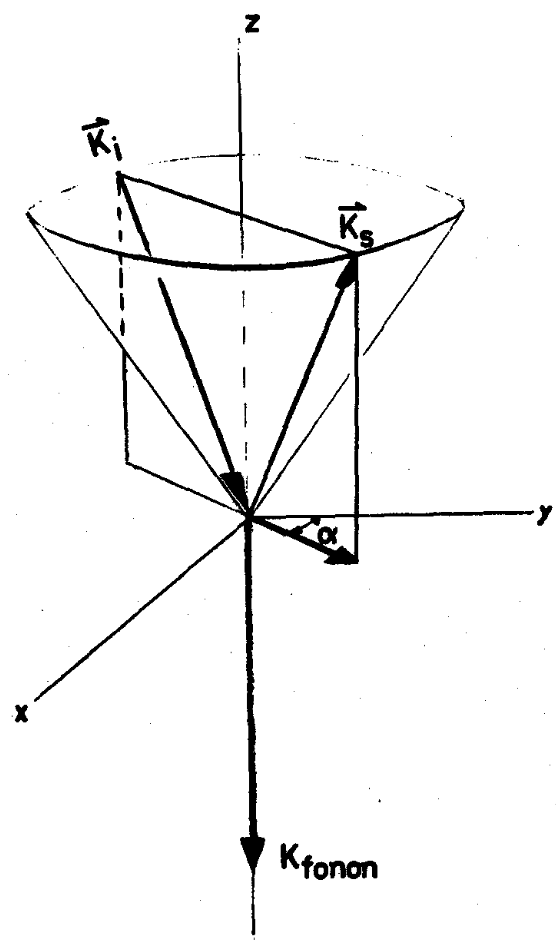


Fig: 3_4. Novo sistema x y z

irã para x e y' para η ; em seguida giraremos o sistema em - tôrno de x de um ângulo θ , η irã para y e z' para z.

Na fig. 3-4, está a geometria de espalhamento no novo sistema, o fonon propaga-se na direção z; $\vec{K}_i$ e $\vec{K}_s$ fazendo um ângulo de 45º com z. Teremos agora, uma simetria ideal para trabalharmos.

Iniciaremos nossos cãlculos para encontrar o Tensor Raman no novo sistema xyz.

A matriz transformação A, que faz o sistema x',y',z' ir - para xyz, isto ẽ,

$$A \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

ẽ escrita da seguinte forma (11) :

$$A = \begin{vmatrix} \cos\phi & \operatorname{sen}\phi & 0 \\ -\operatorname{sen}\phi\cos\theta & \cos\phi\cos\theta & \operatorname{sen}\theta \\ \operatorname{sen}\phi\operatorname{sen}\theta & -\cos\phi\operatorname{sen}\theta & \cos\theta \end{vmatrix} \qquad (3\text{-}1)$$

Esta matriz possui a seguinte propriedade $a^{-1}_{ij} = a_{ji}$.

A eficiência de espalhamento, é uma grandeza escalar; - podemos garantir que seu valor independe do sistema de coordenadas. Escreveremos que:

$$S = K\left[\sum_{\substack{\alpha,\beta,\gamma\\=x',y',z'}} \ell_i'^{\alpha} R'^{\gamma}_{\alpha\beta} \ell_s'^{\beta} \xi'^{\gamma}\right]^2 = K\left[\sum_{\substack{\sigma,\rho,\tau\\=x,y,z}} \ell_i^{\sigma} R^{\tau}_{\sigma\rho} \ell_s^{\rho} \xi^{\tau}\right]^2 \qquad (3\text{-}2)$$

O índice linha refere-se ao sistema x'y'z' e sem linha - ao sistema xyz.

As componentes dos vetores unitários de polarização da - luz incidente $\ell_i'^{\alpha}$, da luz espalhada $\ell_s'^{\beta}$ e da polarização mecânica do fonon ξ'^{γ} são escritas como:

$$e_i'^{\alpha} = \sum_{\sigma} a_{\sigma\alpha} e_i^{\sigma} \quad ; \quad e_s'^{\beta} = \sum_{\rho} a_{\rho\beta} e_s^{\rho} \quad ; \quad \xi'^{\gamma} = \sum_{\tau} a_{\tau\gamma} \xi^{\tau} \qquad (3\text{-}3)$$

Substituindo as expressões de 3-3 na somatória da esquer da de 3-2, teremos:

$$\sum_{\alpha,\beta,\gamma} e_i'^{\alpha} R'^{\gamma}_{\alpha\beta} e_s'^{\beta} \xi'^{\gamma} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} R'^{\gamma}_{\alpha\beta} \sum_{\sigma} a_{\sigma\alpha} e_i^{\sigma} \sum_{\rho} a_{\rho\beta} e_s^{\rho} \sum_{\tau} a_{\tau\gamma} \xi^{\tau} =$$

$$= \sum_{\sigma,\rho,\tau} \left[\sum_{\alpha,\beta,\gamma} R'^{\gamma}_{\alpha\beta} a_{\sigma\alpha} a_{\rho\beta} a_{\tau\gamma}\right] e_i^{\sigma} e_s^{\rho} \xi^{\tau}$$

Substituindo esta expressão em 3-2, concluimos que o ten sor Raman no novo sistema xyz é dado por

$$R^{\tau}_{\sigma\rho} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} R'^{\gamma}_{\alpha\beta} a_{\sigma\alpha} a_{\rho\beta} a_{\tau\gamma} \qquad (3\text{-}4)$$

Desenvolvendo esta expressão usando os elementos da matriz A e os elementos dos tensores Raman $E_1(x)$,$E_1(y)$ e $A(z)$ - dados na primeira parte (pag. 1-3), encontraremos os 27 elementos do tensor Raman no novo sistema xyz para $LiIO_3$, cujas- componentes são:

$$R^{x}_{\sigma\rho} = \begin{vmatrix} 0 & c\,sen\theta & c\cos\theta \\ c\,sen\theta & d\,sen2\theta & d\cos 2\theta \\ c\cos\theta & d\cos 2\theta & -d\,sen2\theta \end{vmatrix} \qquad (3\text{-}5)$$

$$R^{y}_{\sigma\rho} = \begin{vmatrix} a\,sen\theta & -d\,sen\theta\cos\theta & -d\cos^2\theta \\ -d\,sen\theta\cos\theta & (b-A)sen\theta+A\,sen^3\theta & (A+c)\cos\theta-A\cos^3\theta \\ -d\cos^2\theta & (A+c)\cos\theta-A\cos^3\theta & (A+a)sen\theta-A\,sen^3\theta \end{vmatrix} \qquad (3\text{-}6)$$

$$R^{z}_{\sigma\rho} = \begin{vmatrix} a\cos\theta & d\,sen^2\theta & d\,sen\theta\cos\theta \\ d\,sen^2\theta & (A+a)\cos\theta-A\cos^3\theta & (A+c)sen\theta-A\,sen^3\theta \\ d\,sen\theta\cos\theta & (A+c)sen\theta-A\,sen^3\theta & (b-A)\cos\theta+A\cos^3\theta \end{vmatrix} \qquad (3\text{-}7)$$

onde $A = -a + b - 2c$

Observando as novas componentes do tensor Raman vemos - que estas só dependem do ângulo θ. A dependência em ϕ foi automàticamente cancelada, como era previsto.

Todas as propriedades tensoriais de segunda ordem associadas a um cristal uniaxial são degeneradas com respeito a - escolha de eixos no plano basal.

4 - CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE ESPALHAMENTO PARA A LUZ POLARIZADA

RESUMO: Calculamos os quatro casos possíveis para a eficiência de espalhamento devido ao fonon longitudinal, isto é, combinamos as polarizações ($\parallel$ e $\perp$) com relação ao plano de espalhamento formado pela luz incidente, luz espalhada e fonon.

4.1 - Cálculo de $S_{\parallel}^{L}$ com a polarização da luz incidente e espalhada $\parallel$ ao plano de espalhamento

Como vemos na fig. 4-1, $\vec{K}_i$ é perpendicular a $\vec{K}_s$, $\vec{\ell}_i$ perpendicular a $\vec{\ell}_s$ e $\vec{\xi}=\vec{K}$ com componentes só em z.

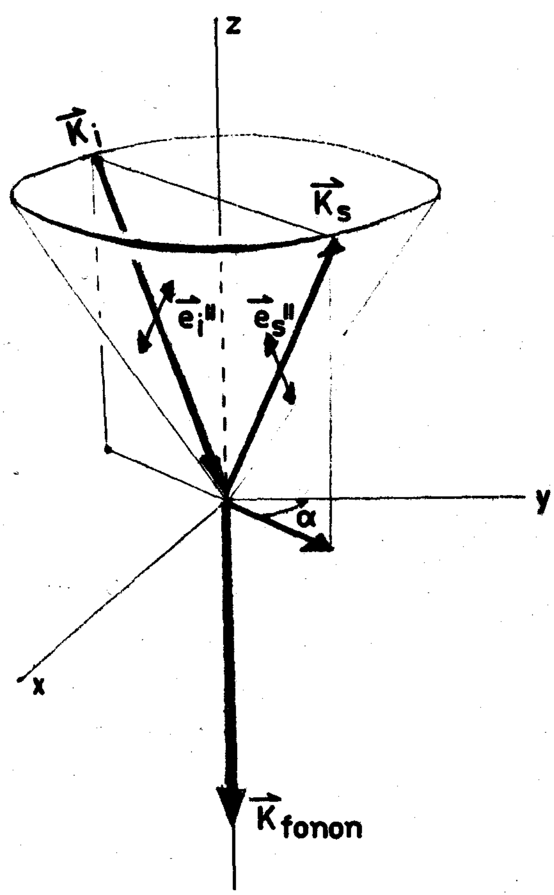


Fig. 4-1. Geometria de espalhamento, para a luz incidente e espalhada polarizada $\parallel$ ao plano de espalhamento.

$$\vec{\ell}_i = \frac{\sqrt{2}}{2}(\text{sen}\alpha,\ \cos\alpha,\ 1)$$

$$\vec{\ell}_s = \frac{\sqrt{2}}{2}(\text{sen}\alpha,\ \cos\alpha,\ -1)$$

$$\vec{K} = \vec{\xi}_L = (0,0,1)$$

$$\vec{K}_i = \frac{\sqrt{2}}{2}(\text{sen}\alpha,\cos\alpha,\ -1)$$

$$\vec{K}_s = \frac{\sqrt{2}}{2}(\text{sen}\alpha,\cos\alpha,\ 1)$$

Para calcular a eficiência de espalhamento devido a um fonon longitudinal, partimos da espressão (1-2), - pag. 1-17

$$S^L_{\parallel} = (\gamma+\beta)^2 \left[\sum_{\sigma\rho} R^z_{\sigma\rho}\, \ell^\sigma_i\, \ell^\rho_s \right]^2 \qquad (4\text{-}1)$$

Só aparece a componente $R^z_{\sigma\rho}$, pelo fato de ξ^x, ξ^y, K^x, $K^y = 0$ e não aparece ξ^z e K^z porque são iguais a 1. O índice-$\parallel$ significa luz espalhada polarizada paralela ao plano de espalhamento. Desenvolvendo esta expressão, temos:

$$S^L_{\parallel} = (\gamma+\beta)^2 \Big[(R^z_{xx}\, \ell^x_i\, \ell^x_s) + (R^z_{xy}\, \ell^x_i\, \ell^y_s) + (R^z_{xz}\, \ell^x_i\, \ell^z_s) +$$

$$+ (R^z_{yx}\, \ell^y_i\, \ell^x_s) + (R^z_{yy}\, \ell^y_i\, \ell^y_s) + (R^z_{yz}\, \ell^y_i\, \ell^z_s) +$$

$$+ (R^z_{zx}\, \ell^z_i\, \ell^x_s) + (R^z_{zy}\, \ell^z_i\, \ell^y_s) + (R^z_{zz}\, \ell^z_i\, \ell^z_s)\Big]^2 \qquad (4\text{-}2)$$

Substituindo os elementos de $R^z_{\sigma\rho}$ e as componentes de $\vec{\ell}_i$ e $\vec{\ell}_s$, temos:

$$S^L_{\parallel} \overset{2}{=} \left(\frac{\gamma+\beta}{4}\right)^2 \left[f_1 + f_2 \mathrm{sen}^2\alpha + f_3 \cos^2\alpha + f_4 \mathrm{sen}2\alpha \right]^2$$

onde

$$f_1 = (A - b)\cos\theta - A\cos^3\theta$$

$$f_2 = a\cos\theta$$

$$f_3 = (A + a)\cos\theta - A\cos^3\theta$$

$$f_4 = d\,\mathrm{sen}^2\theta$$

sendo $A = - a + b - 2c$

Elevando esta expressão ao quadrado e integrando em α de 0 a 2π, temos:

$$S^L_{\parallel} = \frac{(\gamma+\beta)^2}{16}\pi \Big[8 f_1 (f_1+f_2+f_3) + f_2 \big(3f_2 +$$

$$+ 2f_3\big) + 3f_3^{\,2} + 4f_4^{\,2}\Big]$$

Substituindo-se os valores de f_1, f_2, f_3 e f_4; e, fazendo um pouco de algebra, temos:

$$S_{\parallel}^{L} = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi}{16} \left\{ 4d^2 + \left[A\,(19A + 24a - 24b) + 8a^2 + 8b^2 - 16ab - 8d^2 \right] \cos^2\theta + \left[4d^2 + A(-\,38A - 24a + 24b) \right] \cos^4\theta + \left[19A^2 \right] \cos^6\theta \right\}$$

Substituindo o valor de A, vem:

$$S_{\parallel}^{L}(\theta) = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi}{16} \left\{ 4d^2 + \left[3a^2 + 3b^2 + 76c^2 - 8d^2 - 6ab + 28ac - 28bc \right] \cos^2\theta + \left[4d^2 + 2(-a + b - 2c)(7a - 7b + 38c) \right] \cos^4\theta + 19\left[-\,a + b - 2c \right]^2 \cos^6\theta \right\}$$

Multiplicando-se $S_{\parallel}^{L}(\theta)$ por $2\pi R_\rho^2 d\theta \operatorname{sen}\theta$, teremos a eficiência de espalhamento devido a todos os fonons fazendo o mesmo ângulo θ com z'.

$$S_{\parallel}^{L}(\theta) = C_1 \left\{ 4d^2 + \left[3a^2 + 3b^2 + 76c^2 - 8d^2 - 6ab + 28ac - 28bc \right] \cos^2\theta + 2\left[2d^2 + (-a + b - 2c)(7a - 7b + 38c) \right] \cos^4\theta + 19\left[-\,a + b - 2c \right]^2 \cos^6\theta \right\} \operatorname{sen}\theta \qquad (4\text{-}3)$$

onde $\boxed{C_1 = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi^2 R_\rho^2 d\theta}{8}}$

4.2 - Cálculo de $S_{\parallel}^{L}$ com a polarização da luz incidente $\perp$ e espalhada $\parallel$ ao plano de espalhamento.

Na fig. 4-2, vemos a geometria de espalhamento, onde $\vec{K}_i$ e $\vec{K}_s$ são perpendiculares.

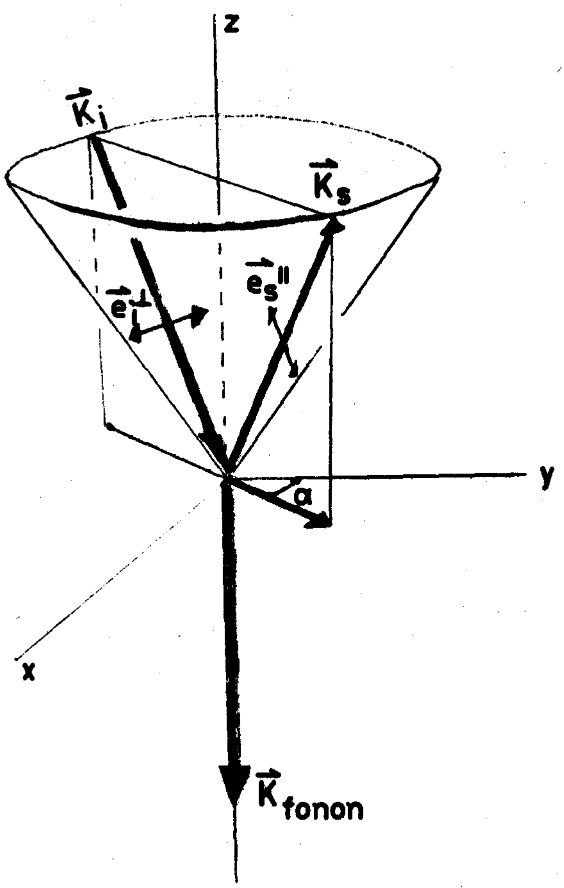


Fig. 4-2. Geometria de espalhamento referente ao segundo caso.

Os vetores unitários $\vec{\ell}_i$, $\vec{\ell}_s$, $\vec{\xi}_L$ e $\vec{K}$, possuem as seguintes componentes:

$$\vec{\ell}_i = (\cos\alpha, -\operatorname{sen}\alpha, 0)$$

$$\vec{\ell}_s = \frac{\sqrt{2}}{2} (\operatorname{sen}\alpha, \cos\alpha, -1)$$

$$\vec{\xi}_L = \vec{K} = (0,0,1)$$

Partindo da expressão (1-2) pag. 1-17 (como visto no primeiro caso expressão (4-2)), só vai aparecer a acompanhante $R^z_{\sigma\rho}$ pelos mesmos motivos já justificados. Substituindo-se os elementos de $R^z_{\sigma\rho}$ e as componentes de $\vec{\ell}_i$ e $\vec{\ell}_s$ encontradas agora, teremos:

$$S_{\parallel}^{L} = \frac{(\gamma+\beta)^2}{2} \left[f_1 + f_2 \operatorname{sen}^2\alpha + f_3 \cos\alpha + f_4 \operatorname{sen}\alpha + f_5 \operatorname{sen}\alpha\cos\alpha\right]^2$$

onde

$$f_1 = d\operatorname{sen}^2\theta$$

$$f_2 = -2d\operatorname{sen}^2\theta$$

$$f_3 = -d\operatorname{sen}\theta\cos\theta$$

$$f_4 = (A + c)\operatorname{sen}\theta - A\operatorname{sen}^3\theta$$

$$f_5 = A\cos^3\theta - A\cos\theta$$

Elevando esta expressão ao quadrado e integrando em α - de 0 a 2π, temos:

$$S_{\parallel}^{L} = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi}{8}\left[8\ f_1^{\,2} + 8\ f_1\ f_2 + 3\ f_2^{\,2} + 4\ f_3^{\,2} + \right.$$

$$\left. + 4\ f_4^{\,2} + f_5^{\,2}\right]$$

Substituindo os valores de f_1, f_2, f_3, f_4 e f_5, encontra remos:

$$S_{\parallel}^{L} = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi}{8}\left\{4\left[c^2 + d^2\right] + \left[A^2 + 8Ac - 4c^2 - \right.\right.$$

$$\left. - 4d^2\right]\cos^2\theta + \left[A(2A - 8c)\right]\cos^4\theta -$$

$$\left. - \left[3A^2\right]\cos^6\theta\right\}$$

Substituindo o valor de $A = -a+b-2c$, temos:

$$S_{\parallel}^{L}(\theta) = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi}{8}\left\{4\left[c^2 + d^2\right] + \left[a^2 + b^2 - 16c^2 - 4d^2 - \right.\right.$$

$$\left. - 2ab - 4ac + 4bc\right]\cos^2\theta + 2\left[(-a+b-2c)(-a + \right.$$

$$\left.\left. + b - 6c)\right]\cos^4\theta - 3\left[-a + b - 2c\right]^2\cos^6\theta\right\}$$

Multiplicando-se $S_{\parallel}^{L}(\theta)$ por $2\pi R_{\rho}^{2}\operatorname{sen}\theta d\theta$ teremos a eficiência de espalhamento devido a todos os fonons que fazem o mesmo ângulo θ com z'.

$$S_{\parallel}^{L}(\theta) = C_2\left\{4\left[c^2 + d^2\right] + \left[a^2 + b^2 - 16c^2 - 4d^2 - 2ab - \right.\right.$$

$$\left. - 4ac + 4bc\right]\cos^2\theta + 2\left[(-a + b - 2c)(-a + \right.$$

$$\left.\left. + b - 6c)\right]\cos^4\theta - 3\left[-a + b - 2c\right]^2\cos^6\theta\right\}\operatorname{sen}\theta \qquad (4\text{-}4)$$

onde $\boxed{C_2 = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi^2 R_{\rho}^{2} d\theta}{4}}$

4.3 - Cálculo de $S_\perp^L$ com a polarização da luz incidente e espalhada $\perp$ ao plano de espalhamento.

Na fig. 4-3, está a geometria de espalhamento empregada.

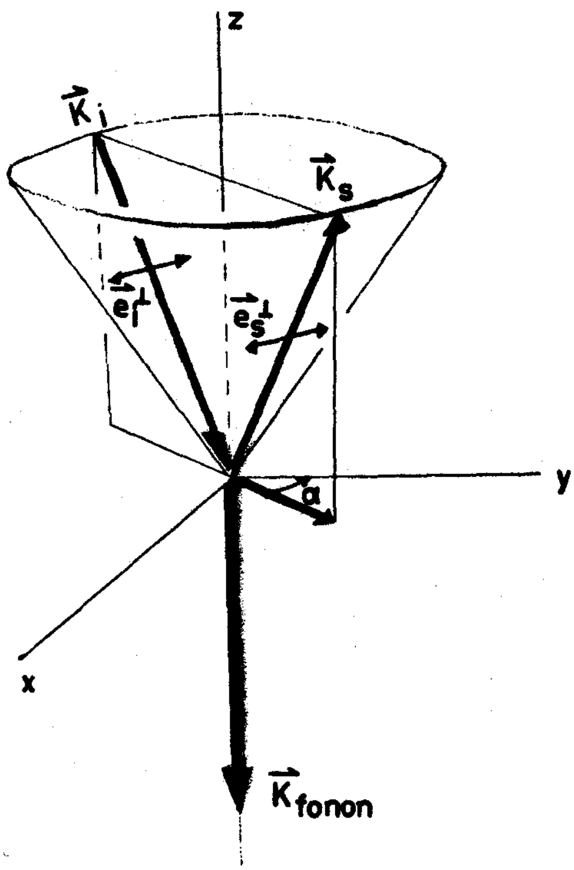


Fig. 4-3. Geometria de espalhamento refrente ao terceiro caso.

Os vetores unitários possuem as seguintes componentes:

$$\vec{\ell}_i = (\cos\alpha,\ -\ \mathrm{sen}\alpha,\ 0)$$

$$\vec{\ell}_s = (\cos\alpha,\ -\ \mathrm{sen}\alpha,\ 0)$$

$$\vec{K} = \vec{\xi}_L = (0,0,1)$$

Para calcularmos a - eficiência de espalhamento, partimos da expressão (1-2) pag. 1-17

$$S_\perp^L = (\gamma+\beta)^2\left[\sum_{\sigma\rho} R^z_{\sigma\rho}\ell_i^\sigma\ell_s^\rho\right]^2 \tag{4-5}$$

Só aparece a componente $R^z_{\sigma\rho}$ do tensor Raman, pelos motivos justificados nos dois casos anteriores. O índice $\perp$ significa que estamos calculando a eficiência de espalhamento com a luz espalhada perpendicular ao plano de espalhamento.

O desenvolvimento desta expressão vai ser igual a expressão (4-2). Substituindo os elementos de $R^z_{\sigma\rho}$ e as componentes de $\vec{\ell}_i$ e $\vec{\ell}_s$ encontradas neste caso, temos

$$S_\perp^L = (\gamma+\beta)^2\left[f_1 + f_2\mathrm{sen}^2\alpha + f_3\mathrm{sen}2\alpha\right]^2$$

sendo

$$f_1 = a\cos\theta$$

$$f_2 = A\cos\theta - A\cos^3\theta$$

$$f_3 = -d\,\mathrm{sen}^2\theta$$

Elevando o colchete ao quadrado e integrando a expressão em α de 0 a 2π , teremos:

$$S_{\perp}^{L} = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi}{4}\left[\ 8\ f_1{}^2 + 8\ f_1 f_2 + 3\ f_2{}^2 + 4\ f_3{}^2\right]$$

Substituindo os valores de f_1 , f_2 , f_3 e f_4; valor de $A = -a+b-2c$; fazendo um pouco de algebra, encontraremos:

$$S_{\perp}^{L}(\theta) = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi}{4}\left\{ 4d^2 + \left[3a^2 + 3b^2 + 12c^2 - 8d^2 + 2ab - 4ac\right]\cos^2\theta + \right.$$

$$+ 2\left[2d^2 + (-a + b - 2c)(-a - 3b + 6c)\right]\cos^4\theta +$$

$$\left. + 3\left[-a + b - 2c\right]^2 \cos^6\theta\right\}$$

Multiplicando-se $S_{\perp}^{L}(\theta)$ por $2\pi R_\rho^2 \operatorname{sen}\theta d\theta$ teremos a eficiência de espalhamento devido a todos os fonons que fazem o mesmo ângulo θ com z'.

$$S_{\perp}^{L} = C_3\left\{ 4d^2 + \left[3a^2 + 3b^2 + 12c^2 - 8d^2 + 2ab - \right.\right.$$

$$\left. - 4ac\right]\cos^2\theta + 2\left[2d^2 + (-a + b - 2c)(-a - 3b + 6c)\right]\cos^4\theta +$$

$$\left. + 3\left[-a + b - 2c\right]^2\cos^6\theta\right\}\operatorname{sen}\theta \qquad (4\text{-}6)$$

sendo $\boxed{C_3 = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi^2 R_\rho^2}{2}\, d\theta}$

4.4 - <u>Cálculo de $S_{\perp}^{L}$ com a polarização da luz incidente $\parallel$ e espalhada $\perp$ ao plano de espalhamento.</u>

Na fig. 4-4, está a geometria de espalhamento empregada.

Os vetores unitários de polarização têm como componentes:

$$\vec{\ell}_i = \frac{\sqrt{2}}{2}\ (\operatorname{sen}\alpha,\ \cos\alpha,\ 1)$$

$$\vec{\ell}_s = (\cos\alpha,\ -\operatorname{sen}\alpha,\ 0)$$

$$\vec{K} = \vec{\xi}_L = (0,0,1)$$

O cálculo da eficiência de espalhamento, é idêntico aos casos anteriores, aparecendo só a componente $R^{z}_{\sigma\rho}$. Fazendo as devidas substituições na expressão (4-2), encontraremos:

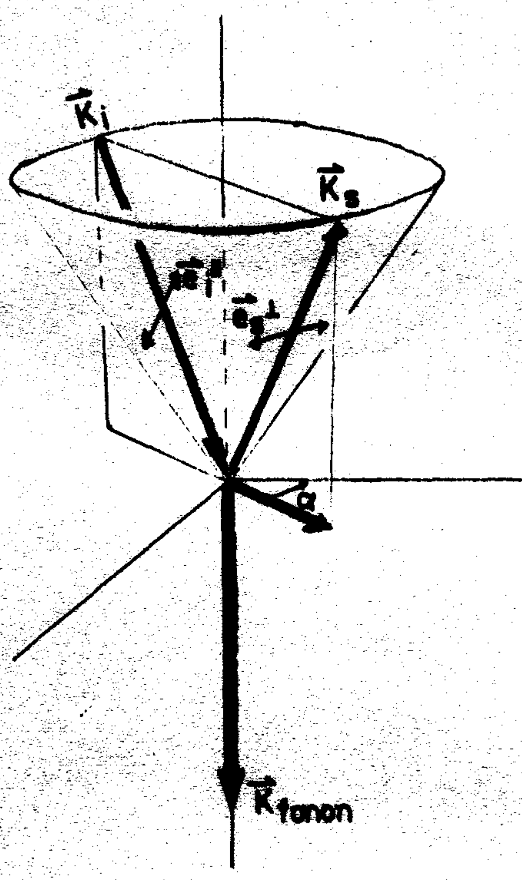


Fig. 4-4. Geometria de espalhamento referente ao quarto caso.

$$S^{L}_{\perp} = \frac{(\gamma+\beta)^2}{2}\left[f_1 + f_2\cos^2\alpha + f_3\cos\alpha + f_4\operatorname{sen}\alpha + f_5\operatorname{sen}\alpha\cos\alpha \right]^2$$

onde

$f_1 = -d\operatorname{sen}^2\theta$

$f_2 = 2d\operatorname{sen}^2\theta$

$f_3 = d\operatorname{sen}\theta\cos\theta$

$f_4 = A\operatorname{sen}^3\theta - (A+c)\operatorname{sen}\theta$

$f_5 = A\cos^3\theta - A\cos\theta$

Elevando o colchete ao quadrado e integrando em α de 0 a-2π . Em seguida substituindo os valores de f_1, f_2, f_3, f_4 e f_5; sendo $A = - a + b - 2c$, encontraremos:

$$S_{\perp}^{L}(\theta) = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi}{8}\left\{4\left[c^2 + d^2\right] + \left[a^2 + b^2 - 16c^2 - 4d^2 - \right.\right.$$
$$\left. - 2ab - 4ac + 4bc\right]\cos^2\theta + 2\left[(- a + b - 2c)(- a + \right.$$
$$\left.\left. + b - 6c)\right]\cos^4\theta - 3\left[- a + b - 2c\right]^2\cos^6\theta\right\}$$

Multiplicando-se $S_{\perp}^{L}(\theta)$ por $2\pi R^2\rho d\theta sen\theta$ temos a eficiência de espalhamento devido à todos os fonons fazendo o mesmo ângulo θ com z'.

$$S_{\perp}^{L}(\theta) = C_2\left\{4\left[c^2 + d^2\right] + \left[a^2 + b^2 - 16c^2 - 4d^2 - 2ab - \right.\right.$$
$$\left. - 4ac + 4bc\right]\cos^2\theta + 2\left[(- a + b - 2c)(- a + b - \right.$$
$$\left.\left. - 6c)\right]\cos^4\theta - 3\left[- a + b - 2c\right]^2\cos^6\theta\right\}sen\theta$$

onde $\boxed{C_2 = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi^2R^2\rho\, d\theta}{4}}$ (4-7)

4.5 - Discussão dos quatro casos

Reescreveremos os resultados dos quatro casos, para melhor analisarmos.

"Primeiro Caso"

$$S_{\parallel}^{L}(\theta) = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi^2R^2\rho}{8}d\theta\left\{4d^2 + \left[3a^2 + 3b^2 + 76c^2 - 8d^2 - \right.\right.$$
$$\left. - 6ab + 28ac - 28bc\right]\cos^2\theta + 2\left[2d^2 + (- a + b - \right.$$
$$\left. - 2c)(7a - 7b + 38c)\right]\cos^4\theta + 19\left[- a + b - \right.$$
$$\left.\left. - 2c\right]^2\cos^6\theta\right\}sen\theta$$

"Segundo Caso" e "Quarto Caso"

$$S_{\parallel}^{L}(\theta) = S_{\perp}^{L}(\theta) = \frac{(\gamma+\beta)^2\pi^2R^2\rho}{4}d\theta\left\{4\left[c^2 + d^2\right] + \left[a^2 + b^2 - 16c^2 - 4d^2 - \right.\right.$$
$$\left. - 2ab - 4ac + 4bc\right]\cos^2\theta + 2\left[(- a + b - 2c)(- a + \right.$$
$$\left.\left. + b - 6c)\right]\cos^4\theta - 3\left[- a + b - 2c\right]^2\cos^6\theta\right\}sen\theta$$

"Terceiro Caso"

$$S_{\perp}^{L}(\theta)=\frac{(\gamma+\beta)^2\pi^2 R_{\rho}^2 d\theta}{2}\left\{4d^2 + \left[3a^2 + 3b^2 + 12c^2 - 8d^2 + 2ab - 4ac - 12bc\right]\cos^2\theta + 2\left[2d^2 + (-a + b - 2c)(-a - 3b + 6c)\right]\cos^4\theta + 3\left[-a + b - 2c\right]^2\cos^6\theta\right\}\operatorname{sen}\theta$$

Como vimos nos resultados experimentais, para todos estes quatro casos, obtivemos o mesmo espectro. Era de se esperar, - que o resultado teórico destes quatro casos fossem iguais. No - entanto, só o segundo e quarto caso deram resultados iguais. Temos portanto, três expressões distintas.

Conhecidos os valores relativos de a, b, c e d (determinados na primeira parte); tentamos ajustar os sinais relativos- destes elementos através de programa feito para o computador. - Em nenhum caso de combinação dos sinais relativos dos elementos, encontramos igualdade para os três casos, já que o segundo é - igual ao quarto. Isto era de se esperar e em parte confirma o - fato de que a luz dentro da amostra policristalina de $LiIO_3$ se depolariza como foi dito antes, na análise dos resultados experimentais, com relação ao efeito da polarização.

Resta-nos a opção, que é de levarmos em conta a depolarização da luz incidente e espalhada. É o que faremos a seguir, - no próximo capítulo.

Já que os resultados dos cálculos da eficiência de espalhamento devido aos fonons longitudinais não foram satisfatórios,- torna-se desnecessário calcular a eficiência de espalhamento devido aos fonons transversais.

5. CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE ESPALHAMENTO CONSIDERANDO A DEPOLARIZAÇÃO DA LUZ

RESUMO: Calculamos a eficiência de espalhamento $S(\omega)$ devido ao fonon longitudinal, ao fonon transversal extraordinário e ao fonon transversal ordinário, fazendo uma média na polarização da luz incidente e espalhada. Encontramos as curvas de dispersão do $LiIO_3$ e suas derivadas que nos permitui achar $G(\omega) = (d\theta/d\omega)\ S(\omega)$. Em seguida calculamos a eficiência de espalhamento $I(\omega)$ levando em conta a largura de linha do fonon e comparamos com o espectro obtido experimentalmente.

5.1 - EFICIÊNCIA DE ESPALHAMENTO DEVIDO AO FONON LONGITUDINAL

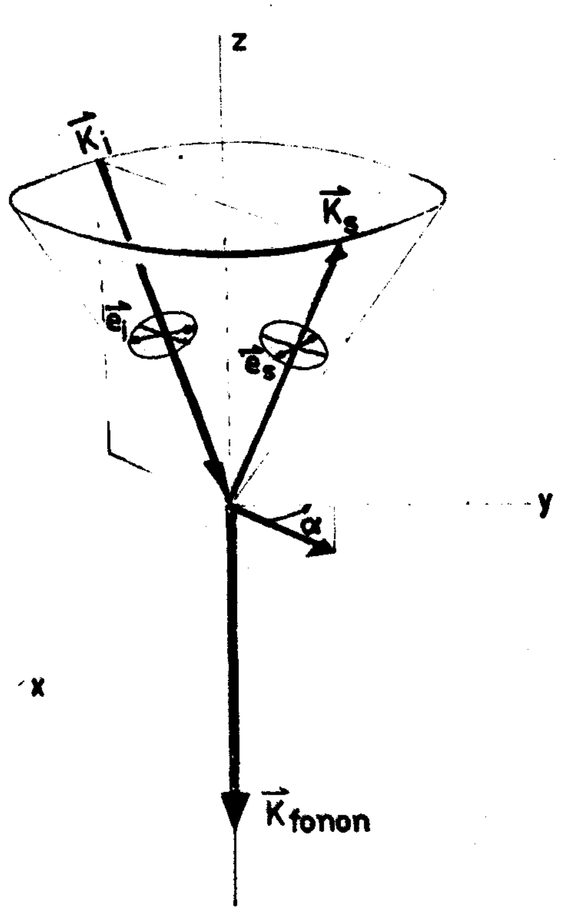


Fig: 5_1. Luz incidente e espalhada depolarizadas.

Na fig. 5-1, temos a geometria de espalhamento para a luz incidente e espalhada a 90^o uma com relação a outra. Qualquer que seja o vetor polarização $\vec{\ell}_i$ perpendicular a $\vec{K}_i$ ou $\vec{\ell}_s$ perpendicular a $\vec{K}_s$, pode ser decomposto em duas componentes, uma perpendicular e outra paralela ao plano de espalhamento. Veja fig. 5-2, onde apresentamos um esquema ilustrativo,

a) para a luz incidente temos:

$$\ell_i^{\parallel} = \cos\mu \qquad \ell_i^{\perp} = \operatorname{sen}\mu$$

sendo $\vec{\ell}_i = (\ \ell_i^{\parallel}\ ,\ \ell_i^{\perp})$

b) para a luz espalhada temos:

$$\ell_s^{\parallel} = \cos\eta \qquad \ell_s^{\perp} = \operatorname{sen}\eta$$

sendo $\vec{\ell}_s = (\ell_s^{\parallel}\ ,\ \ell_s^{\perp})$

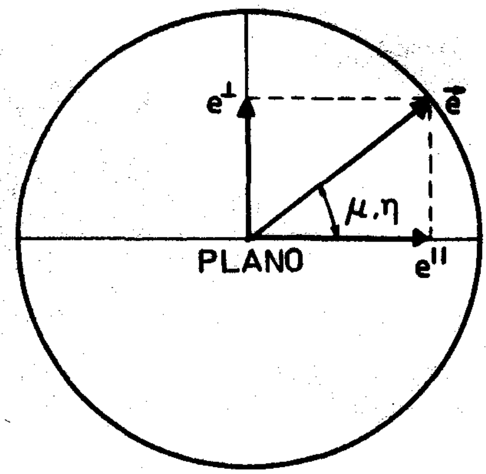


Fig. 5-2 . Decomposição do vetor unitário da polarização da luz incidente e espalhada segundo o plano de espalhamento e perpendicular a este.

Da fig. 5-1, encontramos com relação ao sistema xyz,

$$\ell_i^{\shortparallel} = \frac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu\,(\text{sen}\alpha,\ \cos\alpha,\ 1)$$

$$\ell_i^{\perp} = \text{sen}\mu\,(\cos\alpha,\ -\text{sen}\alpha,\ 0) \tag{5-1}$$

$$\ell_s^{\shortparallel} = \frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\,(\text{sen}\alpha,\ \cos\alpha,\ -1)$$

$$\ell_s^{\perp} = \text{sen}\eta\,(\cos\alpha,\ -\text{sen}\alpha,\ 0) \tag{5-2}$$

Compondo (5-1) e (5-2), temos:

$$\vec{\ell}_i = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu\ \text{sen}\alpha + \text{sen}\mu\ \cos\alpha\right), \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu\ \cos\alpha - \text{sen}\mu\ \text{sen}\alpha\right), \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu\right)\right] \tag{5-3}$$

$$\vec{\ell}_s = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\ \text{sen}\alpha + \text{sen}\eta\ \cos\alpha\right), \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\ \cos\alpha - \text{sen}\eta\ \text{sen}\alpha\right), \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\right)\right] \tag{5-4}$$

As componentes de $\vec{\xi}_L$ e $\vec{K}$ são: $\vec{\xi}_L = \vec{K} = (0,0,1)$

As componentes de $\vec{K}_i$ e $\vec{K}_s$ são: $\vec{K}_i = \frac{\sqrt{2}}{2}(\text{sen}\alpha,\ \cos\alpha,\ -1)$

$$\vec{K}_s = \frac{\sqrt{2}}{2}(\text{sen}\alpha,\ \cos\alpha,\ 1)$$

Partindo da expressão (1-2) pag.1-17. Sabendo que só vamos ter contribuição da componente $R^z_{\sigma\rho}$, porque $\xi^x = \xi^y = 0$, - $K^x = K^y = 0$; e, ainda mais que $\xi^z = K^z = 1$, podemos escrever na forma mais simples:

$$S^L = (\gamma + \beta)^2 \left[\sum_{\sigma\rho} R^z_{\sigma\rho}\ \ell_i^\sigma\ \ell_s^\rho\right]^2$$

$$S^L = (\gamma + \beta)^2 \Big[\ell_i^x \left(R_{xx}^z \, \ell_s^x + R_{xy}^z \, \ell_s^y + R_{xz}^z \, \ell_s^z \right) + \ell_i^y \left(R_{yx}^z \, \ell_s^x + R_{yy}^z \, \ell_s^y + R_{yz}^z \, \ell_s^z \right) + \ell_i^z \left(R_{zx}^z \, \ell_s^x + R_{zy}^z \, \ell_s^y + R_{zz}^z \, \ell_s^z \right) \Big]^2 \qquad (5\text{-}5)$$

Substituindo os valores dos elementos de $R_{\sigma\rho}^z$ matriz (3-7) e as componentes de $\vec{\ell}_i$ e $\vec{\ell}_s$ encontradas acima, temos

$$\begin{aligned} S^L = (\gamma + \beta)^2 \Bigg\{ & \left[\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu\,\mathrm{sen}\alpha + \mathrm{sen}\mu\,\mathrm{sen}\alpha \right] \Big[B\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\,\mathrm{sen}\alpha + \\ & + \mathrm{sen}\eta\cos\alpha\Big) + C\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\cos\alpha - \mathrm{sen}\eta\,\mathrm{sen}\alpha\Big) - D\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\Big) \Big] + \\ & + \left[\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu\cos\alpha - \mathrm{sen}\mu\,\mathrm{sen}\alpha \right] \Big[C\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\,\mathrm{sen}\alpha + \mathrm{sen}\eta\cos\alpha\Big) + \\ & + E\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\cos\alpha - \mathrm{sen}\eta\,\mathrm{sen}\alpha\Big) - F\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\Big) \Big] + \\ & + \left[\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu \right] \Big[D\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\,\mathrm{sen}\alpha + \mathrm{sen}\eta\cos\alpha\Big) + F\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\cos\alpha - \\ & - \mathrm{sen}\eta\,\mathrm{sen}\alpha\Big) - H\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\Big) \Big] \Bigg\}^2 \end{aligned}$$

Sendo que:

$B = a\cos\theta$; $\quad C = d\,\mathrm{sen}^2\theta$; $\quad D = d\,\mathrm{sen}\theta\cos\theta$;

$E = (A + a)\cos\theta - A\cos^3\theta$; $\quad F = (A + c)\mathrm{sen}\theta - A\,\mathrm{sen}^3\theta$;

$H = A\cos^3\theta - (A - b)\cos\theta$

Rearranjando esta expressão, temos:

$$S^L = (\gamma + \beta)^2 \Big[f_1 \cos\mu\cos\eta + f_2 \cos\mu\,\mathrm{sen}\eta + f_3\,\mathrm{sen}\mu\cos\eta + f_4\,\mathrm{sen}\mu\,\mathrm{sen}\eta \Big]^2$$

Sendo que:

$$f_1 = \frac{1}{2}\left[(B - H) + (E - B)\cos^2\alpha + C\,\mathrm{sen}2\alpha\right]$$

$$f_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}\left[- C + 2C\cos^2\alpha + D\cos\alpha - F\,\mathrm{sen}\alpha + (B - E)\,\mathrm{sen}\alpha\cos\alpha\right]$$

$$f_3 = \frac{\sqrt{2}}{2}\left[- C + 2C\cos^2\alpha - D\cos\alpha + F\,\mathrm{sen}\alpha + (B - E)\,\mathrm{sen}\alpha\cos\alpha\right]$$

$$f_4 = \left[E + (B - E)\cos^2\alpha - C\,\mathrm{sen}2\alpha\right]$$

Elevando o colchete ao quadrado e integrando esta expressão em μ e η de 0 a 2π, temos:

$$S^L = (\gamma + \beta)^2\,\pi^2\left[f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + f_4^2\right]$$

Substituindo os valores de f_1, f_2, f_3 e f_4, elevando ao quadrado e integrando em α de 0 a 2π, encontramos que

$$S^L = \frac{(\gamma + \beta)^2\pi^3}{16}\left[8H(H - B - E) + 19B^2 + 19E^2 + 16D^2 + 16F^2 + 36C^2 + 2BE\right]$$

Substituindo os valores de B, C, D, E, F e H; fazendo um pouco de cálculo, chegaremos a

$$S^L(\theta) = \frac{(\gamma + \beta)^2\pi^3}{16}\Big\{4(4c^2 + 9d^2) + (19a^2 + 19b^2 + 60c^2 - 56d^2 - 6ab - 4ac - 60bc)\cos^2\theta + 2\left[10d^2 + (-a + b - 2c)(- a - 15b + 38c)\right]\cos^4\theta + 19(- a + b - 2c)^2\cos^6\theta\Big\}$$

Multiplicando esta expressão por $2\pi R^2 \rho d\theta \operatorname{sen}\theta$, teremos a eficiência de espalhamento $S^L(\theta)$ devido a todos os fonons fazendo o mesmo ângulo θ com z', isto é:

$$
\begin{aligned}
S^L(\theta) = C_4 \Big\{ & 4(4c^2 + 9d^2) + (19a^2 + 19b^2 + 60c^2 - \\
& - 56d^2 - 6ab - 4ac - 60bc) \cos^2\theta + \\
& + 2\left[10d^2 + (-a + b - 2c)(-a - 15b + 38c)\right] \cos^4\theta + \\
& + 19(-a + b - 2c)^2 \cos^6\theta \Big\} \operatorname{sen}\theta
\end{aligned}
\tag{5.6}
$$

Sendo $\boxed{C_4 = \dfrac{(\gamma + \beta)^2 \pi^4 R^2}{8} \rho d\theta}$

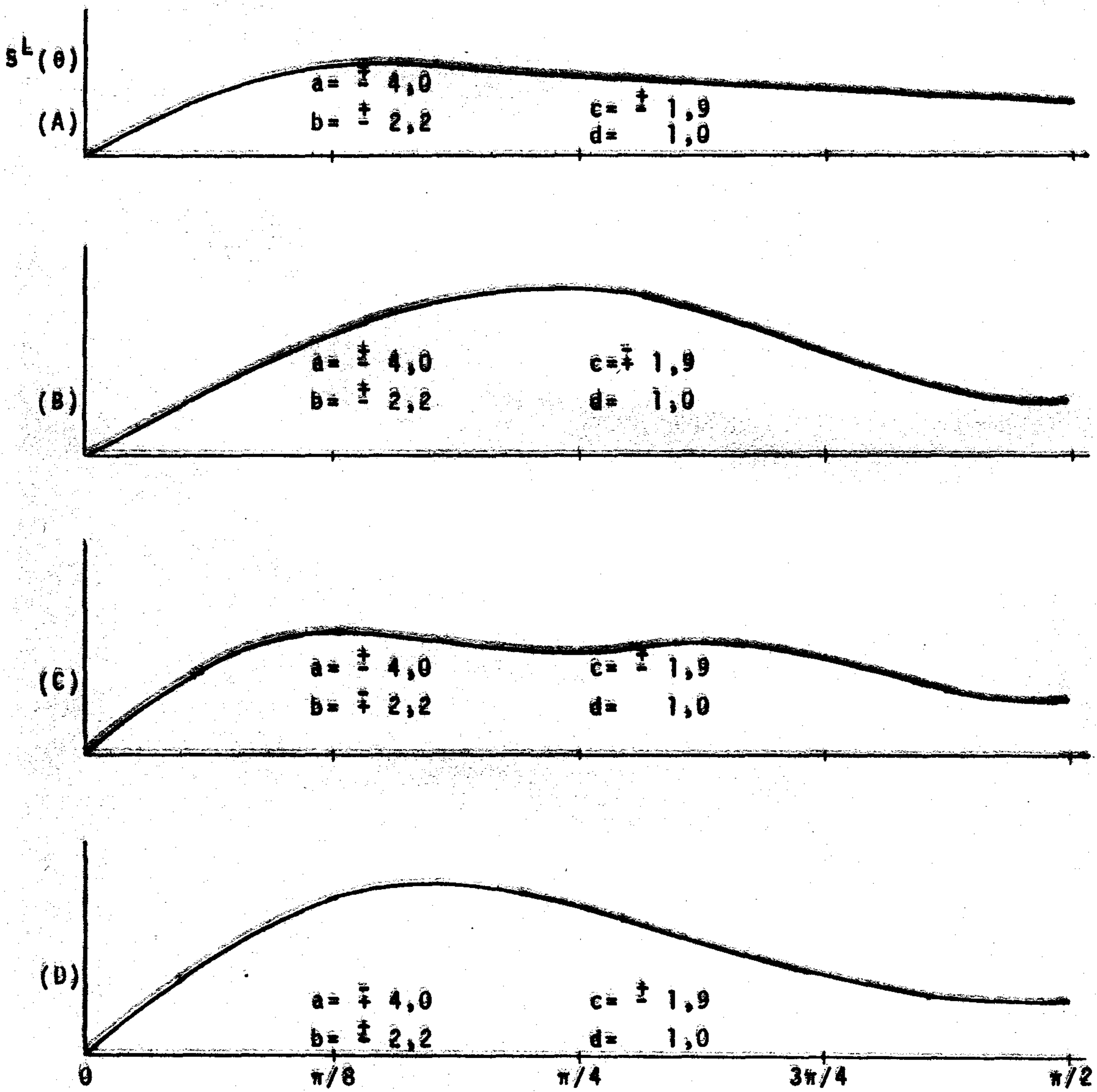
Conhecidos os valores relativos dos elementos do tensor Raman (a, b, c, d) determinados no final da primeira parte (pg. 27), resta-nos agora para fazer a curva desta expressão, ajustar os sinais relativos destes elementos.

Obtivemos várias curvas, através de programa feito para o computador, fazendo as combinações possíveis de sinais de a, b e c. Estas curvas estão na fig. 5-3 . A que melhor se ajustou, foi a (D), em que $a = \mp 4{,}0$; $b = \pm 2{,}2$; $c = \pm 1{,}9$ e $d = 1{,}0$. Como vemos na expressão (5-6) d aparece elevado ao quadrado, o que implica na sua independência de sinal. Substituindo estes valores em (5.6), encontraremos a expressão para $S^L(\theta)$ abaixo, correspondendo a fig. 5-3D, onde θ varia de 0 a $\pi/2$.

$$S^L(\theta) = C_4 \,(93{,}7 + 388{,}9 \cos^2\theta + 227{,}3 \cos^4\theta + 109{,}4 \cos^6\theta) \operatorname{sen}\theta$$

Experimentalmente, não medimos a intensidade em função de θ, e sim em função da frequência.

Já que conhecemos a expressão $S^L(\theta)$ e sua curva, para obtermos a curva de $S^L(\omega)$, utilizaremos a curva de dispersão, isto é, $\omega = \omega(\theta)$ (frequência do fonon em função de θ) do $LiIO_3$. Para obter estas curvas de dispersão para o $LiIO_3$, partimos da expressão geral encontrada por Arguello(6), que dá a frequência do fonon, quando os modos se misturam, isto é, $(A + E_1)$, como no nosso caso. Vejamos a seguir



<u>Fig. 5-3</u>. AJUSTE DOS SINAIS RELATIVOS DE a, b, c e d PARA A OBTENÇÃO DA CURVA $S^L(\theta)$

$$2\omega_{\pm}^2 = A(\theta) + B(\theta) \pm \left\{ \left[A(\theta) - B(\theta)\right]^2 + C^2(\theta) \right\}^{1/2} \qquad (5\text{-}7)$$

$$A(\theta) = \omega_{ATO}^2 \cos^2\theta + \omega_{ALO}^2 \operatorname{sen}^2\theta$$

$$B(\theta) = \omega_{ETO}^2 \operatorname{sen}^2\theta + \omega_{ELO}^2 \cos^2\theta$$

$$C(\theta) = 2\left(\omega_{ELO}^2 - \omega_{ETO}^2\right)^{1/2}\left(\omega_{ALO}^2 - \omega_{ATO}^2\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta$$

$$2\omega_{\pm}^2 = (\omega_{ALO}^2 + \omega_{ETO}^2)\operatorname{sen}^2\theta + (\omega_{ELO}^2 + \omega_{ATO}^2)\cos^2\theta \pm$$
$$\pm\left\{\left[(\omega_{ALO}^2 - \omega_{ETO}^2)\operatorname{sen}^2\theta + (\omega_{ATO}^2 - \omega_{ELO}^2)\cos^2\theta\right]^2 + \right.$$
$$\left. + 4(\omega_{ELO}^2 - \omega_{ETO}^2)(\omega_{ALO}^2 - \omega_{ATO}^2)\operatorname{sen}^2\theta \cos^2\theta\right\}^{1/2}$$

Para $\omega_+(\theta)$ as frequências são maiores, o que nos dá a curva de dispersão para a componente longitudinal, enquanto - $\omega_-(\theta)$ nos dá a curva de dispersão devido a componente transversal, cujas frequências são mais baixas.

Substituindo os valores $\omega_{ELO} = 848\ cm^{-1}$, $\omega_{ALO} = 817\ cm^{-1}$, $\omega_{ATO} = 795\ cm^{-1}$ e $\omega_{ETO} = 769\ cm^{-1}$, que correspondem aos modos puros de vibrações da rêde, ou melhor, aos fonons puros, temos:

$$\omega_{\pm}^2 = 629.10^3 + 461.10^2\cos^2\theta \pm \left[144.10^7 - 168.10^7\cos^2\theta + \right.$$
$$\left. + 212.10^7\cos^4\theta\right]^{1/2}$$

As curvas de dispersão correspondentes a esta expressão encontram-se na fig. 5-4. Usando a fig.5-4A encontraremos $S^{\perp L}(\omega)$ como mostra a fig. 5-5.

Levando em conta a dispersão, temos que a eficiência de

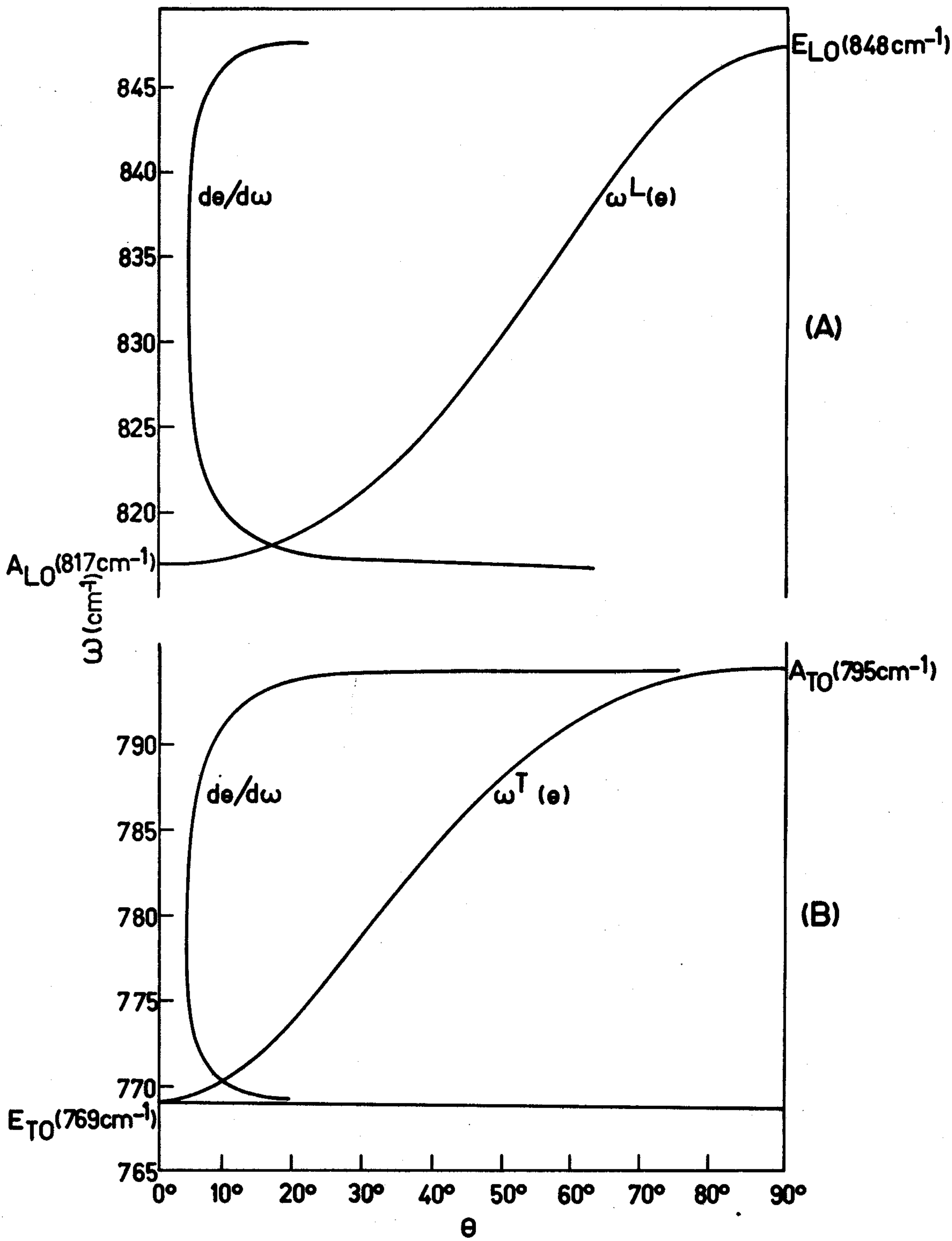


Fig: 5-4. Curvas de dispersão para fonons oblíquos de simetria $A+E_1$ e suas derivadas $d\theta/d\omega$ plotadas em função de ω.

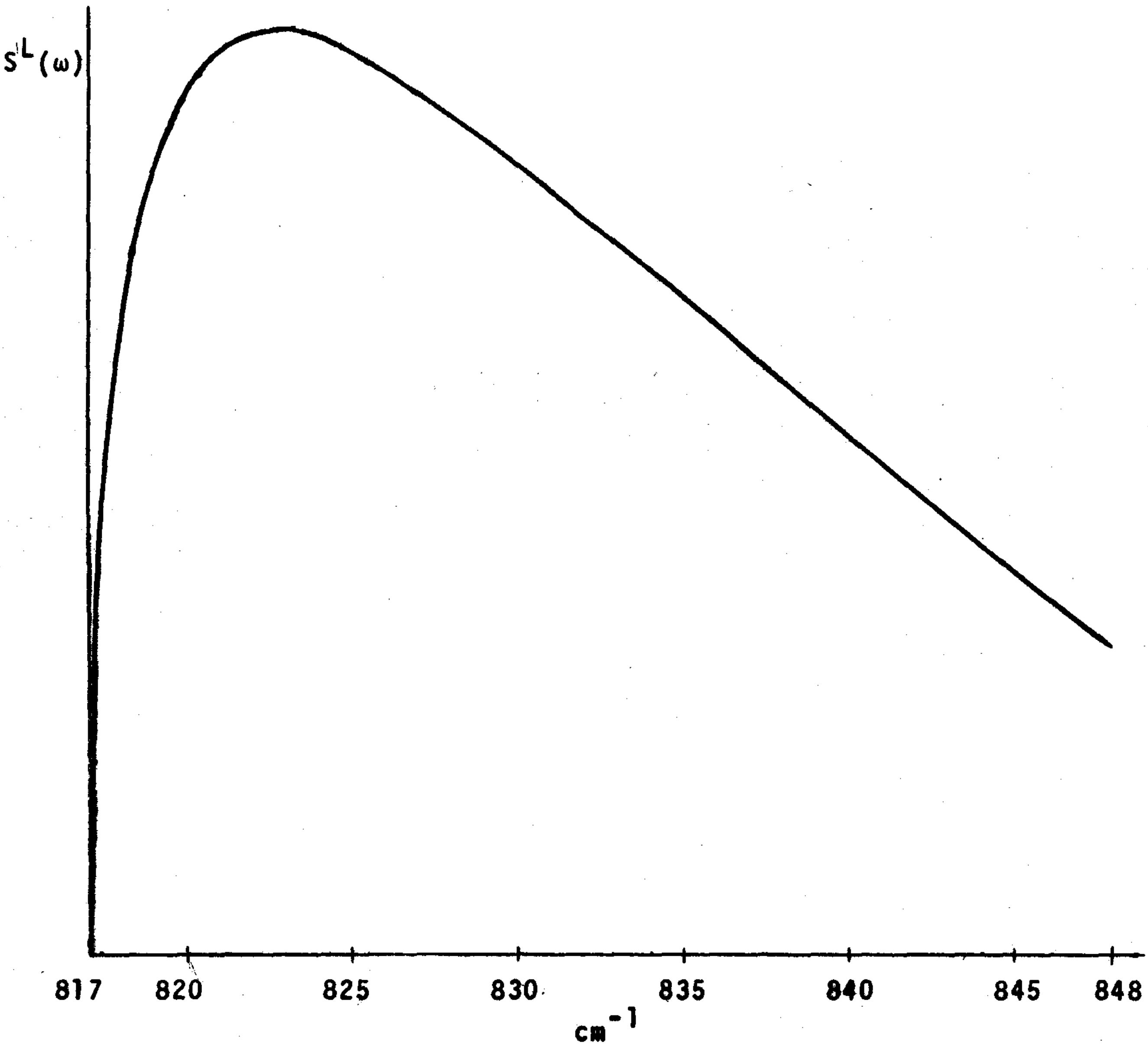
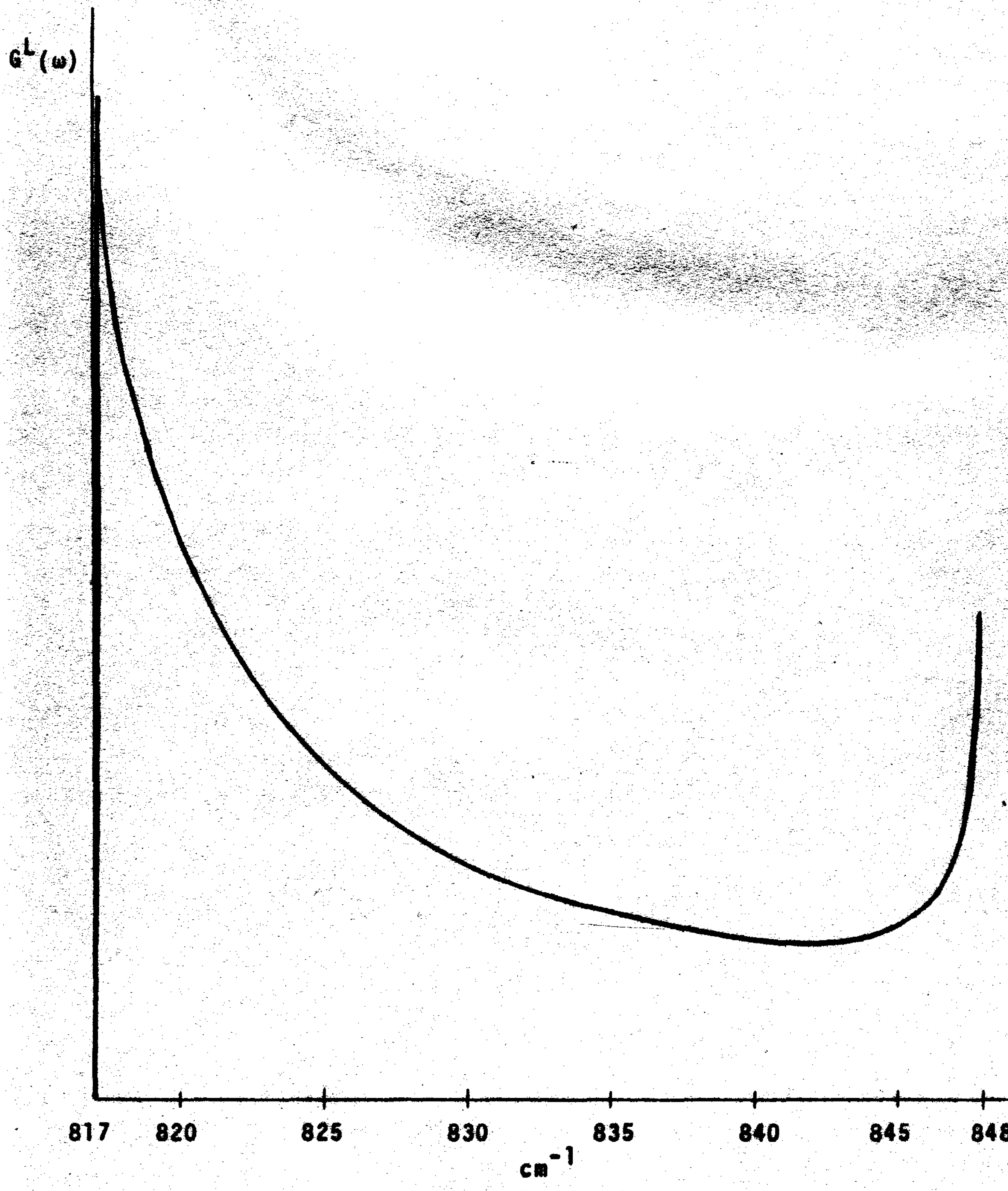


Fig. 5-5. CURVA TEÓRICA DE $S^L(\omega)$

espalhamento é dada por:

$$G^L(\omega) = \left|\frac{d\theta}{d\omega}\right| S^L(\omega) \tag{5-8}$$

Na fig. 5-4A, mostramos a curva de $(d\theta/d\omega)$ em função de ω. Multiplicando os valores de $(d\theta/d\omega)$ pelos valores de $S^L(\omega)$ encontraremos $G^L(\omega)$ como mostra a fig. 5-6. Como vemos nesta figura, - não temos o valor de $G^L(\omega)$ em 848 cm^{-1} porque $d\theta/d\omega = \infty$. Fisicamente não tem sentido eficiência de espalhamento infinita, como - também $d\theta/d\omega$ num ponto, isto porque o fonon não propaga numa direção bem definida e sim, entre θ e $\theta + d\theta$; como consequência, a frequência não é bem definida, e sim com valor entre ω e $\omega + d\omega$.



<u>Fig. 5-6</u>. CURVA TEÓRICA DE $G^L(\omega)$

Calculamos $S(\theta)d\theta$, mas o que queremos é $G(\omega)d\omega$. Fazendo a - mudança $\theta=\theta(\omega)$ e $d\theta=(d\theta/d\omega)d\omega$, teremos: $S(\theta)d\theta = S'(\omega)(d\theta/d\omega)d\omega$

Sendo $G(\omega)= S'(\omega)(d\theta/d\omega)$

5.2 - EFICIÊNCIA DE ESPALHAMENTO, DEVIDO AO FONON TRANSVERSAL EXTRAORDINÁRIO

A frequência e polarização mecânica, do fonon transversal extraordinário, se modificam à medida que a direção de propagação do fonon varia com relação ao eixo ótico cristalino.

Como os valores e sinais relativos de a, b, c e d são conhecidos, substituídos em $R^y_{\sigma\rho}$ (pág.3-6), teremos:

$$R^y_{\sigma\rho} = \begin{vmatrix} -4\mathrm{sen}\theta & \mathrm{sen}\theta\cos\theta & \cos^2\theta \\ \mathrm{sen}\theta\cos\theta & 2{,}4\mathrm{sen}^3\theta - 0{,}2\mathrm{sen}\theta & 4{,}3\cos\theta - 2{,}4\cos^3\theta \\ \cos^2\theta & 4{,}3\cos\theta - 2{,}4\cos^3\theta & -1{,}6\mathrm{sen}\theta - 2{,}4\mathrm{sen}^3\theta \end{vmatrix} \quad (5\text{-}9)$$

De acordo com a fig. 5-1, as componentes da polarização mecânica do fonon transversal extraordinário, são:

$$\vec{\xi}^{\,T}_{ext.} = (0,\ 1,\ 0)$$

Partindo de (1-3) pág.1-17, e do fato de que só temos a componente $R^y_{\sigma\rho}$, porque $\xi^T_x = \xi^T_z = 0$, podemos escrever:

$$S^T_{ext.} = \gamma^2 \left[\sum_{\sigma\rho} R^y_{\sigma\rho}\, \ell^\sigma_i\, \ell^\rho_s \right]^2$$

$$S^T_{ext.} = \gamma^2 \Big[\ell^x_i \left(R^y_{xx}\, \ell^x_s + R^y_{xy}\, \ell^y_s + R^y_{xz}\, \ell^z_s \right) + \\ + \ell^y_i \left(R^y_{yx}\, \ell^x_s + R^y_{yy}\, \ell^y_s + R^y_{yz}\, \ell^z_s \right) + \\ + \ell^z_i \left(R^y_{zx}\, \ell^x_s + R^y_{zy}\, \ell^y_s + R^y_{zz}\, \ell^z_s \right) \Big]^2 \quad (5\text{-}10)$$

Substituindo em (5-10) os elementos de $R^y_{\sigma\rho}$ (5-9) e as componentes de $\vec{\ell}_i$ (5-3) e $\vec{\ell}_s$ (5-4), teremos:

$$S^T_{ext.} = \gamma^2 \Big\{ \Big[\frac{\sqrt{2}}{2} \cos\mu \ \text{sen}\alpha + \text{sen}\mu \ \cos\alpha\Big] \Big[H\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta \ \text{sen}\alpha + \text{sen}\eta \ \cos\alpha\Big) +$$

$$+ B\Big(\frac{\sqrt{2}}{2} \cos\eta \ \cos\alpha - \text{sen}\eta \ \text{sen}\alpha\Big) - C\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\Big)\Big] +$$

$$+ \Big[\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu \ \cos\alpha - \text{sen}\mu \ \text{sen}\alpha\Big] \Big[B\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta \ \text{sen}\alpha + \text{sen}\eta \ \cos\alpha\Big) +$$

$$+ D\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta \ \cos\alpha - \text{sen}\eta \ \text{sen}\alpha\Big) - E\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\Big)\Big] +$$

$$+ \Big[\frac{\sqrt{2}}{2} \cos\mu\Big] \Big[C\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta \ \text{sen}\alpha + \text{sen}\eta \ \cos\alpha\Big) +$$

$$+ E\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta \ \cos\alpha - \text{sen}\eta \ \text{sen}\alpha\Big) - F\Big(\frac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\Big)\Big] \Big\}^2$$

Sendo que:

$B = \text{sen}\theta \cos\theta$ $\qquad$ $E = 4{,}3 \cos\theta - 2{,}4 \cos^3\theta$

$C = \cos^2\theta$ $\qquad$ $F = -(1{,}6 \ \text{sen}\theta + 2{,}4 \ \text{sen}^3\theta)$

$D = 2{,}4 \ \text{sen}^3\theta - 0{,}2 \ \text{sen}\theta$ $\qquad$ $H = -4 \ \text{sen}\theta$

$$S^T_{ext} = \gamma^2 \Big[f_1 \cos\mu \ \cos\eta + f_2 \cos\mu \ \text{sen}\eta + f_3 \text{sen}\mu \ \cos\eta + f_4 \text{sen}\mu \ \text{sen}\eta\Big]^2$$

Sendo que:

$$f_1 = \frac{1}{2} \ [-F + H\text{sen}^2\alpha + D\cos^2\alpha + B\text{sen}2\alpha]$$

$$f_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \ [-B + 2B\cos^2\alpha - E\text{sen}\alpha + C\cos\alpha + (H - D) \ \text{sen}\alpha \ \cos\alpha]$$

$$f_3 = \frac{\sqrt{2}}{2} \ [-B + 2B\cos^2\alpha + E\text{sen}\alpha - C\cos\alpha + (H - D) \ \text{sen}\alpha \ \cos\alpha]$$

$$f_4 = [D\text{sen}^2\alpha + H\cos^2\alpha - B\text{sen}2\alpha]$$

Elevando o colchete ao quadrado e integrando em μ e η de 0 a 2π, teremos:

$$S^T_{ext} = \gamma^2\pi^2 \left[f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + f_4^2 \right]$$

Substituindo os valores de f_1, f_2, f_3 e f_4; elevando ao quadrado e em seguida integrando em α de 0 a 2π, vem:

$$S^T_{ext} = \frac{\gamma^2\pi^3}{16} \left[8F(F - H - D) + 36B^2 + 16C^2 + 19D^2 + 16E^2 + \right.$$
$$\left. + 19H^2 + 2HD \right]$$

Substituindo-se os valores de B, C, D, E, F e H; rearranjando-se,vem:

$$S^T_{ext}(\theta) = \frac{\gamma^2\pi^3}{16} (448{,}76 - 494{,}20\cos^2\theta + 228{,}64\cos^4\theta -$$
$$- 109{,}44\cos^6\theta)$$

Multiplicando-se esta expressão por $2\pi R^2\rho d\theta \mathrm{sen}\theta$,teremos a eficiência de espalhamento $S^T_{ext}(\theta)$, devido a todos os fonos fazendo o mesmo ângulo θ com z, isto é:

$$S^T_{ext}(\theta) = C_5 (4{,}1 - 4{,}5\cos^2\theta + 2{,}0\cos^4\theta - \cos^6\theta)\mathrm{sen}\theta \tag{5-11}$$

Sendo $\boxed{C_5 = 13{,}68\gamma^2\pi^4R^2\rho d\theta}$

O gráfico desta expressão (5-11),está na fig.5-7.

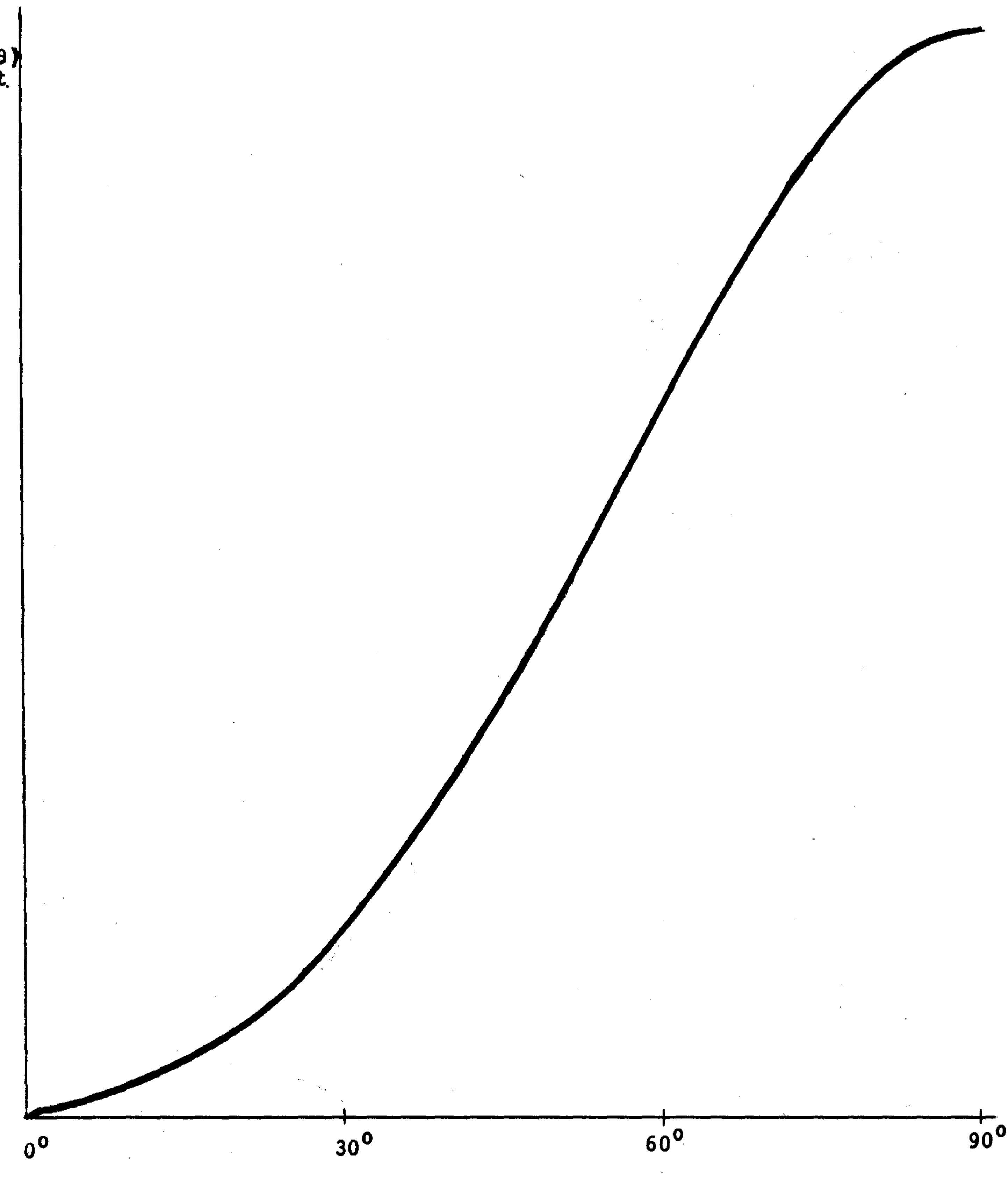
Como no caso anterior, para encontrarmos $S'^T_{ext}(\omega)$, usaremos a curva de dispersão da fig.5-4B, isto é: $\omega_T(\theta)$. Na fig.5-8, encontraremos $S'^T_{ext}(\omega)$.

Levando em conta a dispersão, teremos que a eficiência de espalhamento é dada por:

$$G^T_{ext}(\omega) = \left|\frac{d\theta}{d\omega}\right| S'^T_{ext}(\omega) \tag{5-12}$$

O gráfico correspondente desta expressão está na fig.5-9.

Pelos mesmos motivos descritos no caso anterior ($S'^L(\omega)$), não teremos o valor de $G^T_{ext}(\omega)$ em $\omega = 795\mathrm{cm}^{-1}$.



<u>Fig. 5-7</u>. CURVA TEÓRICA DE $S^{T}_{ext.}(\theta)$

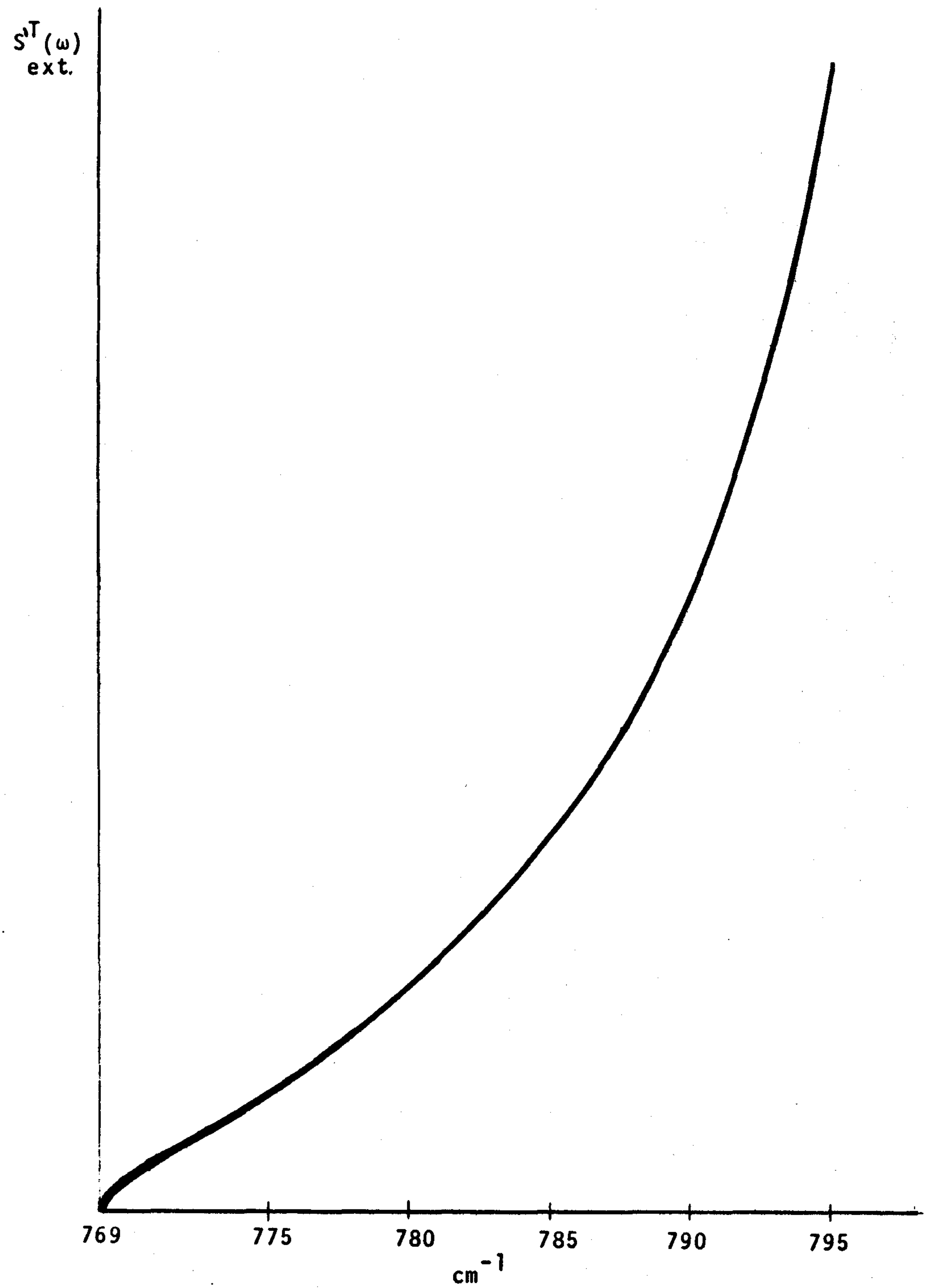


Fig. 5-8. CURVA TEÓRICA DE $S'^{T}_{ext.}(\omega)$

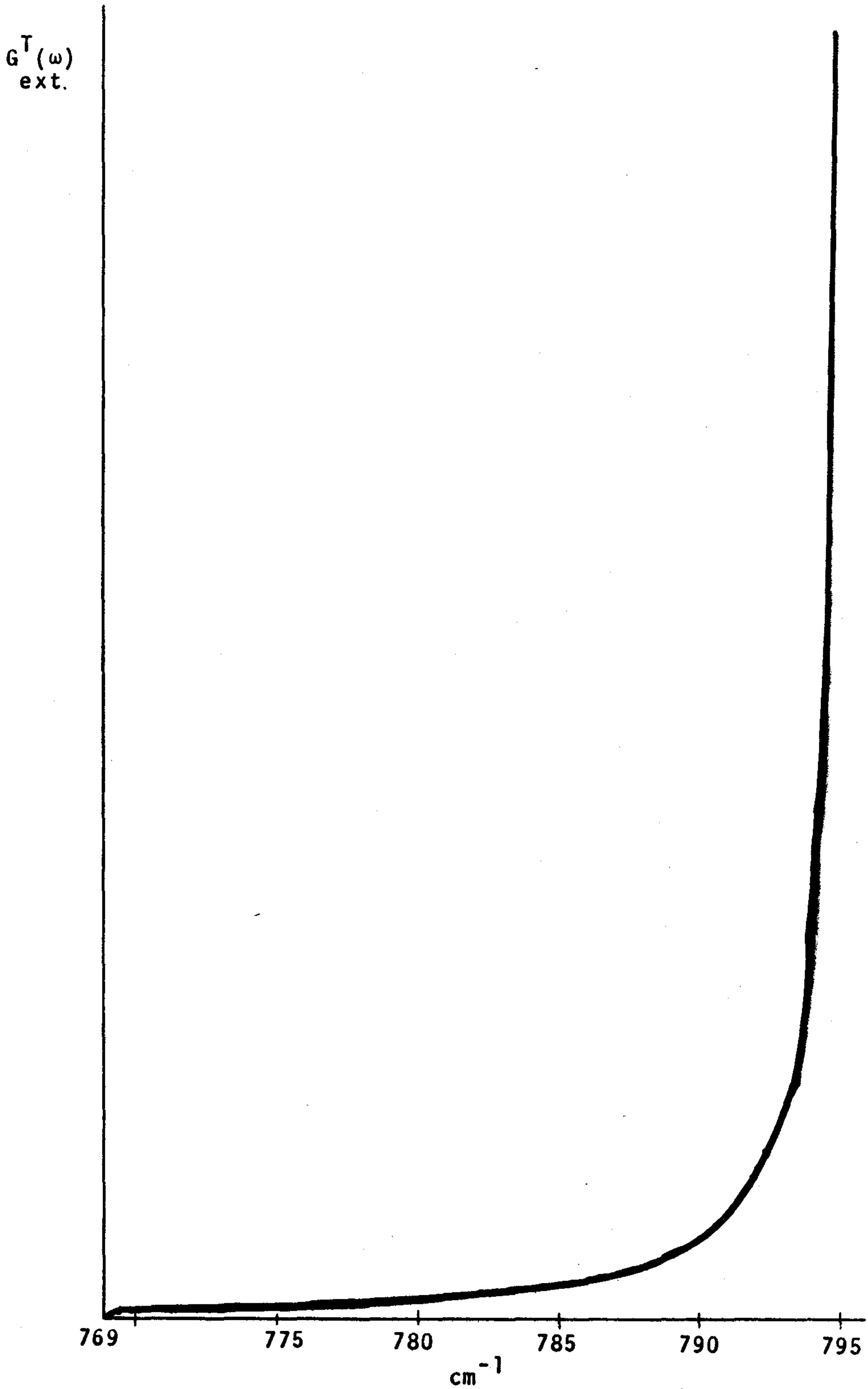


Fig. 5-9. CURVA TEÓRICA DE $G^T(\omega)_{ext.}$

5.3 - Eficiência de Espalhamento Devido ao Fonon Transversal Ordinário.

A frequência e polarização do fonon transversal ordinário não variam com a mudança de propagacão do fonon com respeito ao eixo ótico cristalino. Na fig. 5-10, temos (ξ'') a polarização - paralela ao plano yz corresponde ao fonon transversal extraordinário, como- vemos, a medida que θ varia, isto é, a direção de propagação do fonon, as componentes de ξ'' também variam, dando uma mistura - de simetria $(A+E_1)$TO como foi visto na primeira parte, no estudo de fonons - oblíquos. Ao passo que, - $\xi^{\perp}$ fica constante quando- θ varia; como vemos na - fig. 5-10, $\xi^{\perp}$ é sempre - perpendicular a z (corresponde ao fonon transversal ordinário). Este fonon é- o E TO (769 cm^{-1}), que ficou inalterado no espectro da fig. 2-1 da amostra policristalina. Portanto, a frequência deste fonon - independe da propagação com relação ao eixo ótico cristalino, - isto é, de θ. No entanto, a eficiência de espalhamento depende- de θ, como veremos agora.

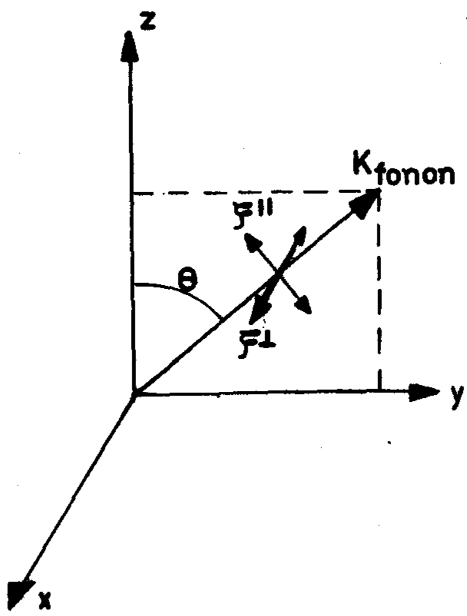


Fig:5_10. Polarização $\parallel$ e $\perp$ ao plano yz.

Como os valores e sinais relativos de a, b, c e d são - conhecidos, substituídos em $R^x_{\sigma\rho}$, teremos:

$$R^x_{\sigma\rho} = \begin{vmatrix} 0 & 1{,}9\,\text{sen}\theta & 1{,}9\cos\theta \\ 1{,}9\,\text{sen}\theta & \text{sen}2\theta & \cos2\theta \\ 1{,}9\cos\theta & \cos2\theta & -\text{sen}2\theta \end{vmatrix} \tag{5-13}$$

De acordo com a fig. 5-1, as componentes da polarização-mecânica do fonon transversal ordinário, são:

$$\vec{\xi}^T_{ord} = (1,0,0)$$

Partindo de (1-3) pag.1-17 e do fato de que só temos contribuição devido a componente do tensor Raman $R^x_{\sigma\rho}$, porque $\xi^T_y = \xi^T_z = 0$, podemos escrever que:

$$S^T_{ord.} = \gamma^2 \left[\sum_{\sigma\rho} R^x_{\sigma\rho}\ \ell^\sigma_i\ \ell^\rho_s \right]^2$$

$$S^T_{ord} = \gamma^2 \Big[\ell^x_i\ (R^x_{xx}\ \ell^x_s + R^x_{xy}\ \ell^y_s + R^x_{xz}\ \ell^z_s) + \ell^y_i\ (R^x_{yx}\ \ell^x_s + R^x_{yy}\ \ell^y_s + R^x_{yz}\ \ell^z_s) + \ell^z_i\ (R^x_{zx}\ \ell^x_s + R^x_{zy}\ \ell^y_s + R^x_{zz}\ \ell^z_s) \Big]^2 \qquad (5\text{-}14)$$

Substituindo (5-3), (5-4) e (5-13) em (5-14), teremos:

$$S^T_{ord} = \gamma^2 \Big\{ \Big[\tfrac{\sqrt{2}}{2} \cos\mu \operatorname{sen}\alpha + \operatorname{sen}\mu\cos\alpha\Big] \Big[A(\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\cos\alpha - \operatorname{sen}\eta\operatorname{sen}\alpha) - B\,(\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta)\Big] + \Big[\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu\cos\alpha - \operatorname{sen}\mu\operatorname{sen}\alpha\Big]\Big[A(\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\operatorname{sen}\alpha + \operatorname{sen}\eta\cos\alpha) + C(\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\cos\alpha - \operatorname{sen}\eta\operatorname{sen}\alpha) - D(\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta)\Big] + \Big[\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\mu\Big] \Big[B(\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\operatorname{sen}\alpha + \operatorname{sen}\eta\cos\alpha) + D(\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta\cos\alpha - \operatorname{sen}\eta\operatorname{sen}\alpha) - E(\tfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\eta)\Big] \Big\}^2$$

Sendo que:

$A = 1{,}9\operatorname{sen}\theta$ $\qquad D = \cos 2\theta$

$B = 1{,}9\cos\theta$ $\qquad E = -\operatorname{sen} 2\theta$

$C = \operatorname{sen} 2\theta$

$$S^T_{ord} = \gamma^2 \Big[f_1\,(\cos\mu\cos\eta) + f_2\,(\cos\mu\operatorname{sen}\eta) + f_3\,(\operatorname{sen}\mu\cos\eta) + f_4\,(\operatorname{sen}\mu\operatorname{sen}\eta)\Big]^2 \qquad (5\text{-}15)$$

Sendo que:

$$f_1 = \frac{1}{2} (- E + C\cos^2\alpha + A\mathrm{sen}2\alpha)$$

$$f_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (- A + 2A\cos^2\alpha - D\mathrm{sen}\alpha + B\cos\alpha - C\mathrm{sen}\alpha\cos\alpha)$$

$$f_3 = \frac{\sqrt{2}}{2} (- A + 2A\cos^2\alpha + D\mathrm{sen}\alpha - B\cos\alpha - C\mathrm{sen}\alpha\cos\alpha)$$

$$f_4 = (C\mathrm{sen}^2\alpha - A\mathrm{sen}2\alpha)$$

Elevando o colchete de (5-15) ao quadrado e em seguida - integrando em μ e η de 0 a 2π, encontraremos que:

$$S^T_{ord.} = \gamma^2\pi^2 (f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + f_4^2)$$

Substituindo os valores de f_1, f_2, f_3, f_4 e integrando - em α de 0 a 2π, vem:

$$S^T_{ord.} = \frac{\gamma^2\pi^3}{16} (36A^2 + 16B^2 + 19C^2 + 16D^2 + 8E^2 - 8EC)$$

Substituindo os valores de A, B, C, D, E e multiplicando por $2\pi R^2_\rho d\theta\mathrm{sen}\theta$, como foi visto antes; chegaremos a:

$$S^T_{ord.} = C_6 (1,35 + 0,01 \cos^2\theta - 0,69 \cos^4\theta)\mathrm{sen}\theta \qquad (5\text{-}16)$$

sendo $\boxed{C_6 = 13,68\gamma^2\pi^4 R^2_\rho}$

Integrando (5-16) em θ de 0 a $\pi/2$ temos, portanto, a eficiência de espalhamento devido ao fonon com frequência ω_T=769cm^{-1}.

$$S^T_{ord} = C_6 (1,2) \qquad (5\text{-}17)$$

5.4 - Cálculo da Eficiência de Espalhamento levando em conta a Largura de Linha dos Fonons.

As curvas das figuras 5-6 (mistura dos modos $(A + E_1)LO$) e 5-9 (mistura dos modos $(E_1 + A)TO$) dão as amplitudes da cada modo normal híbrido de vida média infinita. No caso real, estes modos têm vidas médias finitas e darão linhas com certa largura. As eficiências de espalhamento experimentais deverão ser - comparadas com as calculadas após efetuar esta correção.

Se $\rho(\omega)$ é a forma de linha e $A(\omega)$ a função que correlaciona amplitudes em diferentes frequências, teremos que $I(\omega)$- estará dada pela convolução.

$$I(\omega) = \int d\omega' \rho(\omega-\omega') \quad A(\omega')$$

Aproximando $\rho(\omega)$ por Lorentzianas todas de igual largura, tomando $\Gamma = 4\ cm^{-1}$, teremos

$$I(\omega) = C' \int d\omega' \frac{A \quad (\omega')}{(\omega-\omega')^2 + \Gamma^2} \qquad (5\text{-}18)$$

onde $A(\omega')$ é dado por 5-6 e 5-9; a constante C' será apropriadamente escolhida, para referir as curvas teórica e experimental- a mesma origem de ordenada.

Fazendo os cálculos através de programa feito para o computador usando a curva da fig. 5-6 obtivemos a fig. 5-11 e usando a fig. 5.9, obtivemos a fig. 5-12. Agora, multiplicaremos os valores da curva da fig. 5-11 por C'_1 e da fig. 5-12 por C'_2 em seguida plotaremos sobre a curva da fig. 2-1, de tal forma que- as alturas de picos coincidam. Como resultado, obteremos a fig. 5-13, onde a linha cheia é a curva experimental, a curva achureada é o resultado teórico e a linha achureada interrompida - com pontos são os fonons E_2 e E_1TO. Nesta figura, até o ponto $\omega = 769\ cm^{-1}$ a curva é obtida através da soma em cada ponto da ordenada, dos valores de $E_2 + E_1TO$ + a curva teórica; depois de $\omega = 769\ cm^{-1}$ a curva é normalmente obtida através dos- cálculos acima feitos. Fica portanto, assim, justificado teóricamente, o formato da curva obtida experimentalmente, para a- amostra policristalina do $LiIO_3$.

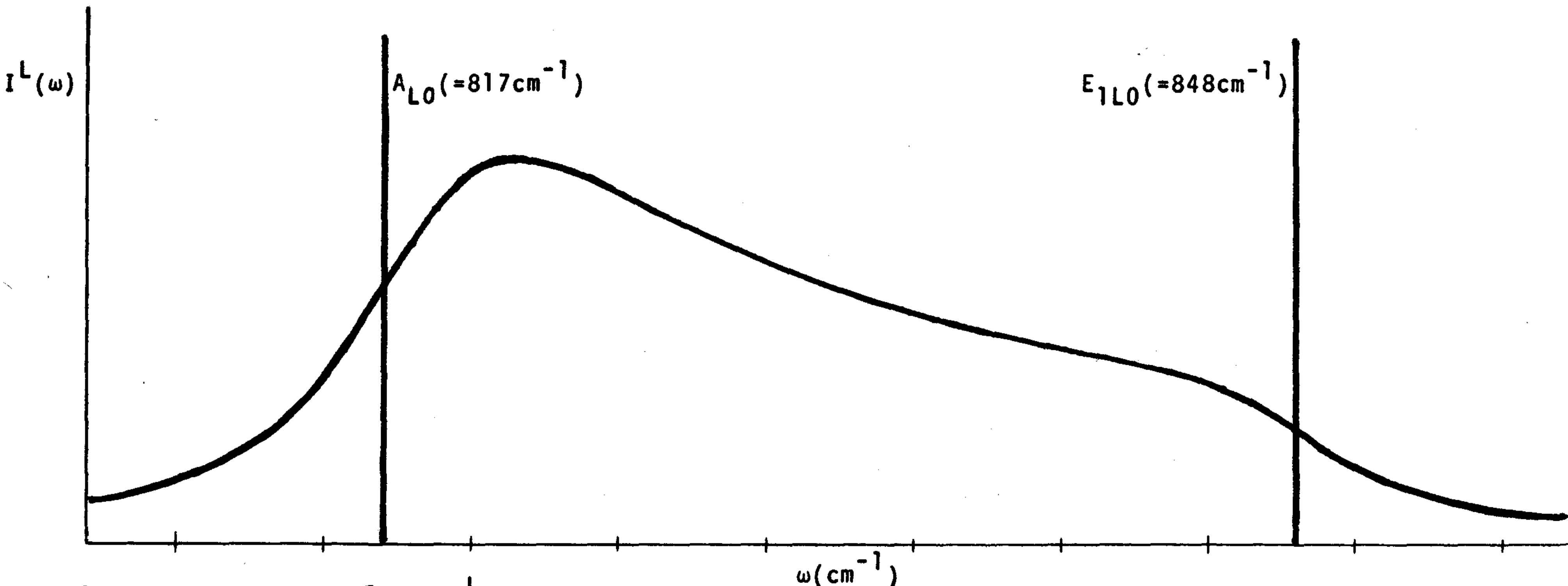


Fig. 5-11. CURVA TEÓRICA $I^L(\omega)$

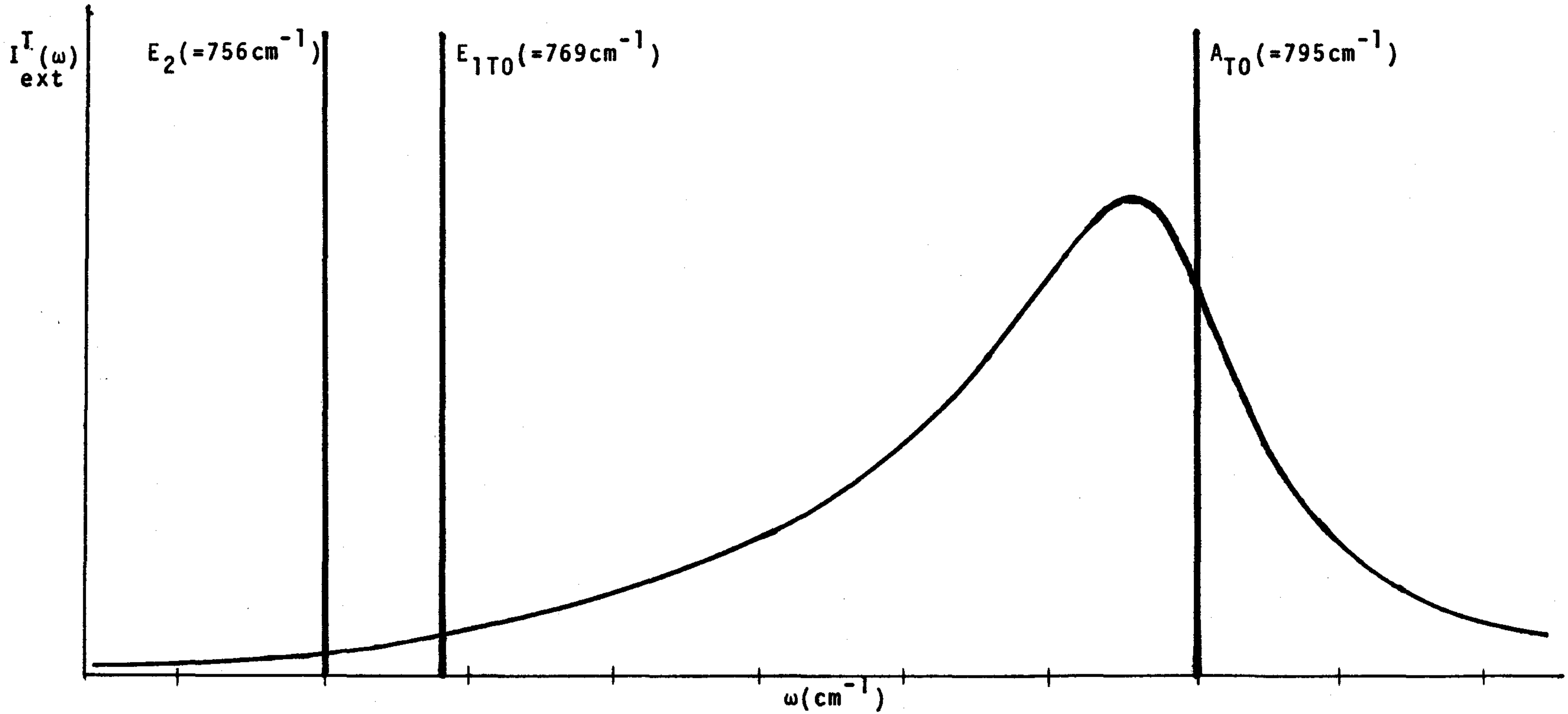


Fig. 5-12. CURVA TEÓRICA DE $I^{T}_{ext}(\omega)$

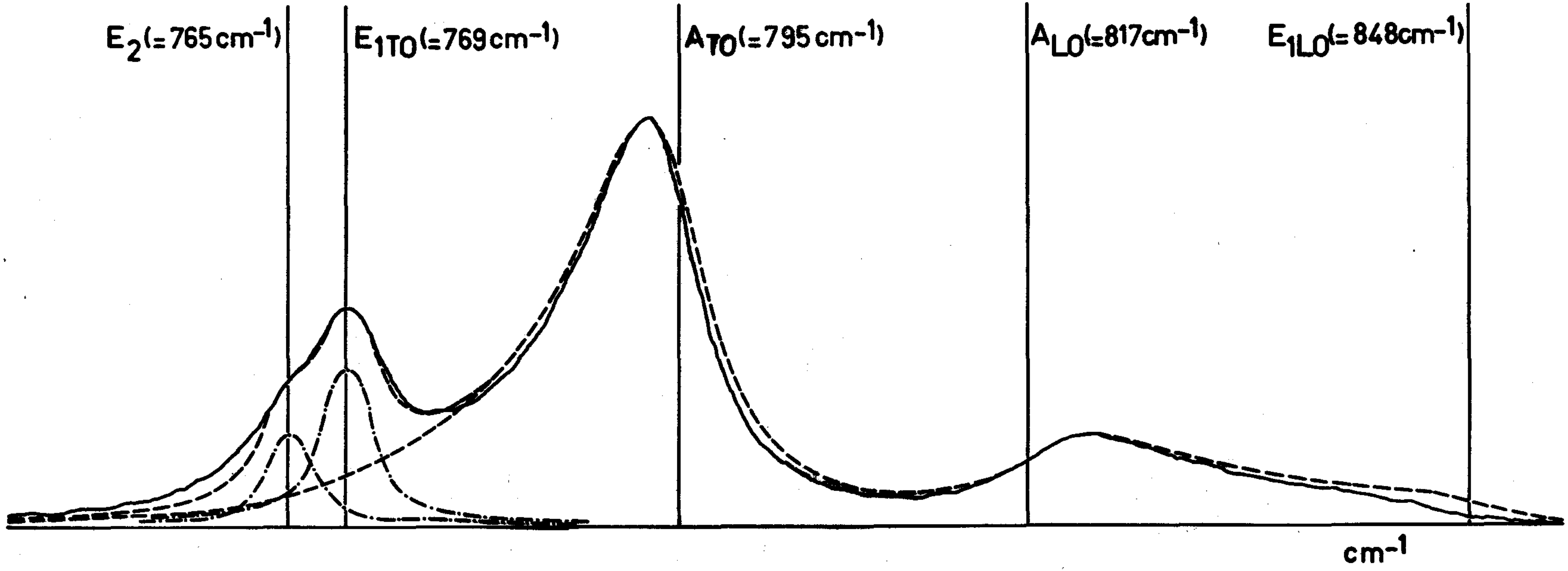


Fig. 5_13. Efeito Raman de uma amostra policristalina de $LiIO_3$.

——————— Experimental

- - - - - - - Teórico

—·—·—·— Fonons E_2 e E_{1TO}

6 - DISCUSSÕES

6.1 - Determinação das Causas do Efeito de Depolarização

Durante a execução da parte experimental, ao obter os espectros da amostra policristalina de $LiIO_3$, verificamos que o - Espalhamento Raman era completamente depolarizado.

Os espectros obtidos independiam do estado de polarização da luz incidente e da luz espalhada, não apresentando polarização definida.

Todos os cuidados experimentais foram tomados, para descontar a polarização introduzida pelo sistema ótico (grades, - fendas, prismas, etc.) empregando "scramblers" de polarização.

Consideramos duas alternativas para explicar este efeito:

a) O fato de fazer a "média espacial" em todas as orientações - cristalinas possíveis.

Somente fazendo o cálculo detalhado poderíamos saber se é possível obter concordância entre os espectros medidos com polarizações diferentes ($\perp\perp$, $\perp\parallel$, $\parallel\parallel$ e $\parallel\perp$) onde $\perp$ significa- $\vec{E}$ $\perp$ ao plano de espalhamento e $\parallel$ significa $\vec{E}$ $\parallel$ ao plano de espalhamento.

Estes cálculos nos levaram a três espectros diferentes já que o espectro $\perp\parallel$ foi igual ao $\parallel\perp$.

b) Devido as "multiplas reflexões" na amostra policristalina - a luz é depolarizada, isto é, temos que tomar também em nossos cálculos, uma "média" sobre o estado de polarização da luz incidente e da luz espalhada.

Devemos esclarecer, que intuitivamente este era o caso - mais fácil de aceitar, pelo fato de que o espalhamento Rayleigh também é completamente depolarizado na nossa amostra policristalina.

Com este novo tipo de cálculo, podemos obter um espectro, cuja forma só depende dos sinais relativos dos tensores Raman.- É possível escolher com bastante sensibilidade a combinação de sinais que melhor ajusta as curvas experimentais.

Queremos esclarecer, que graças a este tipo de cálculo ,- é possível a determinação dos sinais relativos entre as componentes do tensor Raman.

6.2 - Discussão da Teoria de Burns

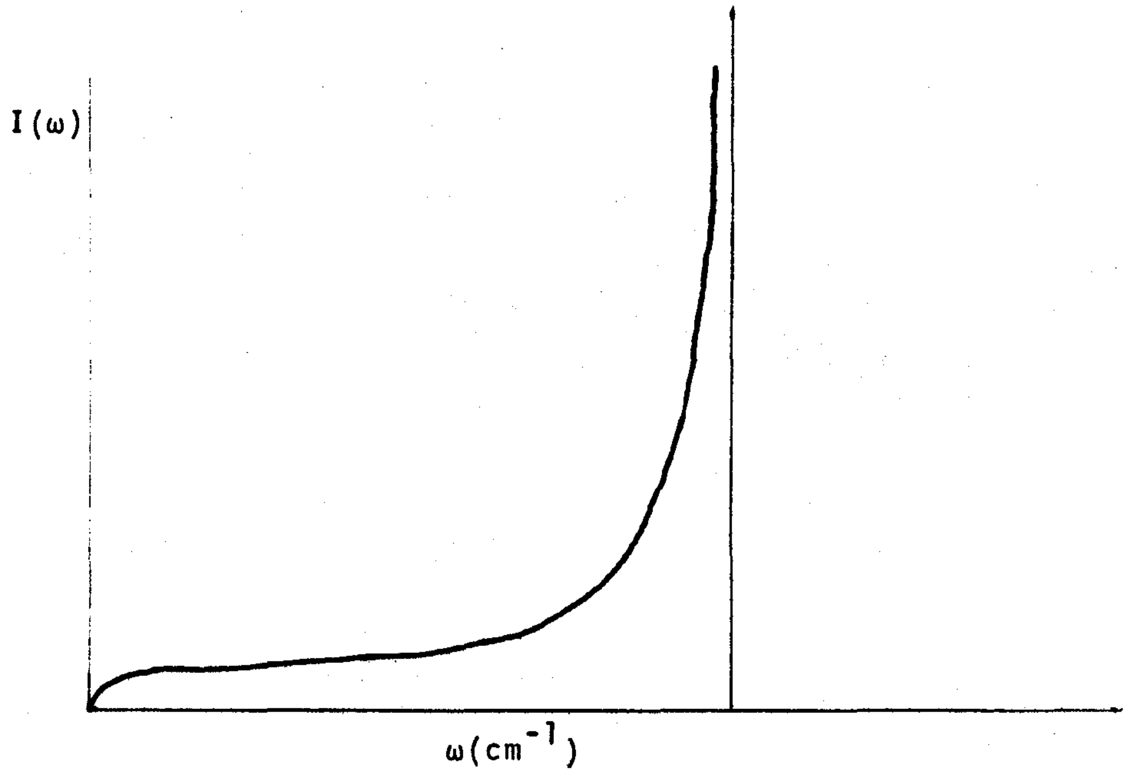
A expressão geral que dá o espalhamento para uma amostra policristalina, segundo Burns (2) é:

$$I(\omega) = \left| \operatorname{sen}\theta \frac{d\theta}{d\omega} \right| S(\omega)$$

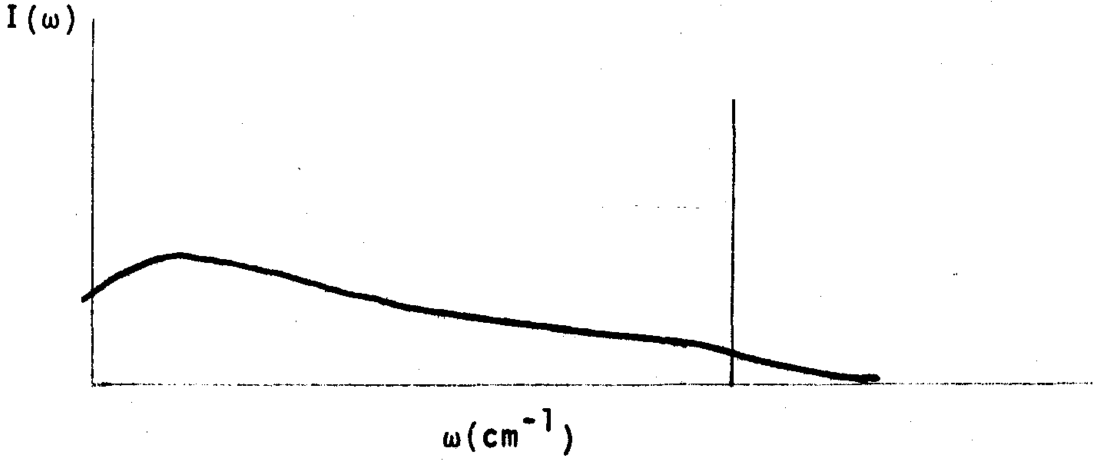
onde $S(\omega)$ é a eficiência de espalhamento para um modo de acordo com Loudon (6). Segundo êle a generalização desta expressão para casos de baixa simetria, resulta em picos infinitos (assumindo-a largura de linha igual a zero) e que o detalhe da forma do espectro do modo quase não é importante para os resultados como - visto na introdução e sim o fato de que $d\omega/d\theta$ é zero nas regiões dos modos principais de vibração da rêde. Queremos deixar claro, que não tem sentido se falar em intensidade de espalhamento infinita, já que esta é uma fração da luz que incide sobre a - amostra, como também $d\omega/d\theta=0$ implica $(d\theta/d\omega)=\infty$ o que não tem - sentido físico. O correto, seria na expressão de $I(\omega)$, termos - $(\Delta\theta/\Delta\omega)$, já que é impossivel se observar experimentalmente uma-frequência bem definida de um fonon. O que observamos, é um fonon se propagando entre θ e $\theta+\Delta\theta$, como consequência uma frequência entre ω e $\omega+\Delta\omega$.

6.3 - Importância da Forma da Curva de Dispersão

De acordo com a expressão (5-7), que dá a forma da curva de dispersão, esta pode variar de formato, o que causa mudanças na forma das curvas de espalhamento , isto porque os valores de $\Delta\theta/\Delta\omega$ mudam e os valores de $S(\omega)$ também, porque dependem da forma da curva de dispersão.Por exemplo, de acôrdo com a teoria de Burns, a forma da curva de espalhamento para o $LiIO_3$ devido ao-modo longitudinal deveria ser:



Segundo a teoria por nós desenvolvida e que coincide com - os resultados experimentais é,



6.4 - Shift devido ao Efeito da Convolução

Segundo Burns, se tomarmos em conta a largura de linha, - teremos um alargamento de pico no espectro do espalhamento. Observamos, que quando tomamos em conta a largura de linha, além do alargamento, aparece o shift (devido a convolução da curva - $G(\omega)$ com os picos de largura diferente de zero). É óbvio que - não temos shift, quando a convolução é feita com uma função delta, porque teremos como resultado o próprio pico.

REFERÊNCIAS

1. Võlia Lemos, Tese de Mestrado apresentada no Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas - SP. (1972)

2. Gerald Burns, Mat. Res. Bull. Vol. 6 pp. 923 - 930 (1971)

3. R. Loudon, Advanc.Phys. 13, 423 (1964).

4. C.A.Argüello, D.L.Rousseau and S.P.S.Porto, Phys.Rev. 181, nº 3 1351, (1969)

5. W. Otaguro, C.A.Argüello, and S.P.S.Porto, Phys.Rev. B, vol 1 nº 6 2818 (1970)

6. C.A.Argüello, a publicar.

7. A.Rosenzweig and B.Morosin, Acta Cryst. 20, 759 (1966)

8. W.E.Dasent and T.C.Waddington, J.Chem.Soc.XX, 2429 (1960)

9. W.Otaguro, E.Wiener - Avnear, C.A.Argüello and S.P.S.Porto, Phys.Rev. B, vol 4, nº 12 4542 (1971)

10. L. Couture - Mathieu, J.A.A.Ketelaar, W.Vedder and J. Fahrenfort, J.Chem.Phys.20, 1492 (1952)

11. Herbert Goldstein, Classical Mechanics, pag. 107

Í N D I C E

PAG.

INTRODUÇÃO

P R I M E I R A   P A R T E

1 - MONOCRISTAL DE IODATO DE LÍTIO ($LiIO_3$) 1-1
1.1- Estudo de Fonons em $LiIO_3$ 1-1
1.2- Tensores e Espectros Raman 1-7
1.3- Fonons Oblíquos em Cristais Uniaxiais 1-9
1.4- Fonons Oblíquos num Monocristal de $LiIO_3$ 1-15
1.5- Medição das Componentes do Tensor Raman 1-16
1.6- Intensidades Relativas e Geometrias Experimentais 1-18
1.7- Relação entre as Constantes γ e β 1-27

S E G U N D A   P A R T E

2 - AMOSTRA POLICRISTALINA DE IODATO DE LÍTIO ($LiIO_3$) 2-1
2.1- Resultados Experimentais 2-1
2.2- Efeito da Polarização 2-2
3 - EFICIÊNCIA DE ESPALHAMENTO DA AMOSTRA POLICRISTALINA DE $LiIO_3$ 3-1
3.1- Modelo Teórico 3-1
3.2- Determinação do Tensor Raman no Novo Sistema 3-2
4 - CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE ESPALHAMENTO PARA A LUZ POLARIZADA 4-1
4.1- Cálculo de $S_{\parallel}^{L}$ com a Polarização da Luz Incidente e espalhada $\parallel$ ao Plano de Espalhamento 4-1
4.2- Cálculo de $S_{\parallel}^{L}$ com a Polarização da Luz Incidente $\perp$ e espalhada $\parallel$ ao Plano de Espalhamento 4-4
4.3- Cálculo de $S_{\perp}^{L}$ com a Polarização da Luz Incidente e espalhada $\perp$ ao Plano de Espalhamento 4-6
4.4- Cálculo de $S_{\perp}^{L}$ com a Polarização da Luz Incidente $\parallel$ e espalhada $\perp$ ao Plano de Espalhamento 4-7
4.5- Discussão dos quatro casos

		Pag.
5	- CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE ESPALHAMENTO CONSIDERANDO A DEPOLARIZAÇÃO DA LUZ	5-1
5.1-	Eficiência de Espalhamento, devido ao Fonon Longitudinal	5-1
5.2-	Eficiência de Espalhamento, devido ao Fonon Transversal Extraordinário	5-11
5.3-	Eficiência de Espalhamento, devido ao Fonon Transversal Ordinário	5-17
5.4-	Cálculo da Eficiência de espalhamento levando em conta a Largura de Linha dos Fonons	5-20
6	- DISCUSSÕES	6-1
6.1-	Determinação das Causas do Efeito de Depolarização	6-1
6.2-	Discussão da Teoria de Burns	6.2
6.3-	Importância da Forma da Curva de Dispersão	6-2
6.4-	Shift devido ao Efeito da Convolução	6-4
REFERÊNCIAS		7-1