

"ESTUDOS DO ESPALHAMENTO RAMAN POLARIZADO DO MONOCRISTAL $\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, NA INVESTIGAÇÃO DE POSSÍVEIS TRANSIÇÕES FERROELÉTRICAS".

JOSÉ CLÁUDIO GALZERANI

ORIENTADOR: PROF. DR. RAM SHARAN KATIYAR

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin", para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

março 1976

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Ram Sharan Katiyar, cuja orientação possibilitou a elaboração deste trabalho.

Ao Professor Doutor Ramakant Srivastava, pela valiosa assistência na execução das experiências.

Ao Professor Doutor Fernando Cerdeira, e à Professora Vólia Lemos, que cederam a aparelhagem para as experiências à temperatura do Hélio Líquido.

Ao Ariel, pela cooperação nos estudos de orientação do cristal.

Ao João de Deus e ao Scarparo, pelas discussões.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

a minha mãe e
a Maria Carolina.

ÍNDICE

	PG.
Agradecimentos	i
Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	vi
Capítulo	
INTRODUÇÃO	1
I. PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS E DE PONTES DE HIDROGÊNIO EM CRISTAIS	
A. Considerações Gerais	3
B. Aplicações dos cristais ferroelétricos	4
C. Transição de fase paraelétrico - ferroelé- trico	7
D. Teoria de Cochran do modo "soft"	10
E. Ferroeletricidade e pontes de hidrogênio	13
F. Teoria de Mason: Relaxação dielétrica para explicar a transição em cristais do tipo ordem-desordem	17
II. PROPRIEDADES DO CRISTAL FORMIATO DE LÍTIU MONO-HIDRATADO	
A. Estrutura do cristal	22
B. Pontes de hidrogênio no $\text{LiHCOO-H}_2\text{O}$	27
C. Ferroeletricidade potencial	27
D. Propriedades de ótica não linear	29
III. ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS	
A. Introdução	30
B. Propriedades das vibrações da rede, com com- primentos de onda grandes	30
C. Teoria de Grupos: análise vibracional	33
D. Determinação experimental das componentes do Tensor Raman de polarizabilidade	37

-continua-

ÍNDICE - continuação

Capítulo	pg.
IV. ESPALHAMENTO RAMAN NO FORMIATO DE LÍTIO MONO-HIDRATADO	
A. Introdução	39
B. Modos da célula unitária	39
C. Importancia de se fazer Espalhamento Raman ...	41
D. Estudos de Espalhamento Raman e Infra-vermelho já realizados no $\text{LiHCOO-H}_2\text{O}$	42
E. Nossos estudos experimentais	43
F. Resultados	51
G. Discussão sobre os fonons	53
H. Conclusões	78
REFERÊNCIAS	81

LISTA DE TABELAS

Número		Pg.
I-1	Os 32 grupos puntuais	5
II-1	Distâncias das ligações e ângulos no Formiato de Lítio Mono-hidratado	23
IV-1	Análise vibracional do Formiato de Lítio Mono-hidratado	40
IV-2	Fonons A_1 - região de baixas frequências	63
IV-3	Fonons A_1 - região de altas frequências	64
IV-4	Fonons A_2 , B_1 e B_2 - região de baixas frequências	65
IV-5	Fonons A_2 , B_1 e B_2 - região de altas frequências	66
IV-6	Frequências associadas com as pontes de hidrogênio	67

LISTA DE FIGURAS

Número	Pg.
I-1	9
II-1	25
II-2	26
IV-1	46
IV-2	47
IV-3	49
IV-4	50
IV-5	68
IV-6	69
IV-7	70
IV-8	71
IV-9	72
IV-10	73
IV-11	74

-continua-

LISTA DE FIGURAS - continuação

Número		Pg.
IV-12	Espectro Raman do fonon A_1 a 4,2 K	75
IV-13	Espectro Raman do fonon B_1 a 4,2 K (região de baixas frequências)	76
IV-14	Espectros Raman dos fonons A_1 , A_2 , B_1 e B_2 , a 320 K (região de baixas frequências)	77

INTRODUÇÃO

O cristal Formiato de Lítio Nono-hidratado ($\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$), mostra susceptibilidade ótica não linear, e sua eficiência de geração de segundo harmônico é a maior entre todos os materiais não lineares, crescidos por solução, conhecidos até o presente momento (23). Além disso, sabemos que sua estrutura apresenta pontes de hidrogênio (26). Essas, são duas características que ocorrem na grande maioria dos ferroelétricos, e, realmente, segundo Torre et al (29), esse cristal é potencialmente ferroelétrico.

De acordo com a teoria do modo "soft", de Cochran (5), uma transição de fase paraelétrico-ferroelétrico num cristal, poderia ser observada a partir de seus espectros de fônons. O aumento da constante dielétrica, na transição de fase, estaria relacionado com o desaparecimento de um fonon de frequência baixa, chamado fonon "soft", quando a temperatura de transição fosse alcançada. Entretanto, segundo Andrade et al (17), se o cristal pertence ao tipo ordem-desordem, a frequência de tal fonon não iria a zero, na temperatura de transição, mas a um valor, chamado de "hard core", e a explicação da transição de fase seria dada por um mecanismo de relaxação, como o proposto por Mason (18).

Em ambos os casos, o espalhamento Raman seria uma técnica útil para a compreensão do mecanismo e da existência de uma transição de fase, assim como das pontes de hidrogênio no cristal. Daí a nossa proposição de realizar um estudo detalhado dos espectros Raman Polarizados do $\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, a temperaturas que vão desde a temperatura do hélio líquido, até cerca de 25°C acima da temperatura ambiente. Esses espectros depen-

dentes da temperatura, serão comparados entre si, e serão feitas as várias atribuições dos fonons nas regiões internas e externas.

O presente trabalho visa ainda reunir informações úteis sobre as pontes de hidrogênio, e contribuir para a compreensão da simetria de posição dos íons formiatos. As distâncias cristalográficas O ... O e as energias das pontes de hidrogênio O - H ... O, são obtidas a partir das frequências / de "stretching" O - H desviadas.

CAPÍTULO I

PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS E DE PONTES DE
HIDROGÊNIO EM CRISTAIS

A. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Das trinta e duas classes cristalinas, onze são caracterizadas pela existência de um centro de simetria: são, pois, chamadas centro-simétricas. Nenhum cristal que é centro-simétrico pode possuir polarização finita (1). As vinte e uma classes restantes têm um ou mais eixos polares, mostrando, portanto, propriedades vetoriais ou tensoriais. Com exceção da classe cúbica 432, todas as vinte demais exibem efeito piezoelétrico, isto é, o cristal exhibe polaridade elétrica, quando sujeito a pressão externa. Das vinte classes piezoelétricas, dez possuem um único eixo polar, isto é, um eixo que mostra propriedades, em uma extremidade, diferentes das propriedades da outra extremidade. Esses cristais mostram polarização espontânea. O efeito da polarização espontânea, entretanto, depende da temperatura - efeito piroelétrico. Dentre os cristais piroelétricos, são ferroelétricos aqueles para os quais a direção da polarização espontânea pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico. Assim, a característica fundamental de um ferroelétrico, não é o fato de ter polarização espontânea, mas sim o fato de a polarização espontânea poder ser invertida por meio de um campo elétrico.

Os dois estados com polaridades opostas vão diferir muito pouco um do outro, já que os deslocamentos atômicos produzidos por um campo elétrico só podem ser pequenos. Estes dois estados diferem, também, bem pouco de um estado não po -

lar intermediário. Espera-se, então, que este estado não polar possa ser alcançado pela variação da temperatura. De fato, muitos ferroelétricos têm uma temperatura Curie, acima da qual eles são não polares: mostram comportamento dielétrico normal. Segundo Devonshire (2), esse, entretanto, não é um comportamento essencial: muitos ferroelétricos se decompõem antes de se alcançar a temperatura Curie.

A tabela I-1, mostra, dos trinta e dois grupos puntuais, aqueles que são centro-simétricos, não centro-simétricos, polares e não polares.

O número de ferroelétricos conhecidos é agora grande, e eles têm pouco em comum uns com os outros. Podem ser compostos simples, tais como o titanato de bário (BaTiO_3), ou compostos complexos, tais como o Sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Quanto às simetrias, podem apresentar uma grande variedade delas. As simetrias das fases não polares vão do cúbico ao tetragonal, ortorrômbico e monoclinico. As temperaturas Curie variam de, aproximadamente 10 K até cerca de 840 K. As forças entre as unidades constituintes podem ser iônicas, covalentes, ou mesmo inter-moleculares. A polaridade pode ocorrer em virtude da ordenação de dipolos, já existentes na estrutura, ou da criação de novos dipolos, ou de preferências de pseudo-dipolos, / por deslocamentos iônicos. Os valores de polarizações espontâneas variam de cerca de 10^{-7} Coulombs/cm² até cerca de 10^{-4} Coulombs/cm².

B. APLICAÇÕES DOS CRISTAIS FERROELÉTRICOS

As propriedades lineares são exploradas principalmente no uso dos cristais como transdutores e capacitores. Nos transdutores, são úteis os valores grandes dos coeficientes

TABELA I-1

OS 32 GRUPOS PUNTAIS

		Centro-simétricos		não centro-simétricos	
				Polar	não polar
	Triclínico	$\bar{1}$		1	
Biaxial	Monoclínico	2/m		2 m	
	Ortoromb.	mmm		mm2	222
	Tetragonal	4/m	4/mmm	4 4mm	$\bar{4}$ $\bar{4}2m$ 422
Uniaxial	Trigonal	$\bar{3}$	$\bar{3}m$	3 3m	32
	Hexagonal	6/m	6/mmm	6 6mm	$\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622
Oticamen te isotr.	Cúbico	m3	m3m		432 $\bar{4}3m$ 23

piezoelétricos. As altas permitividades, quando estamos próximos da temperatura de transição, levam ao uso dos ferroelétricos em capacitores miniaturizados (que devem ser usados com temperatura estável).

As propriedades não lineares são mais marcantes às baixas frequências e perto da temperatura de transição. Os ferroelétricos podem substituir diodos "varactor", que são muito caros. Podem, ainda, serem usados como amplificadores dielétricos (amplificadores de potência em baixa frequência), utilizados para controles remotos, servo-sistemas, amplificação de áudio-frequências, amplificadores a.c. A não linearidade em frequências óticas resulta num efeito eletro-ótico, que faz dos ferroelétricos cristais atrativos para o controle de feixes de luz coerente dos lasers ("beam switches"). Podem, ainda, serem utilizados na geração de harmônicos óticos.

Segundo Burfoot (1), ferroelétricos com curvas de histerese aproximadamente quadradas podem ser usados como memórias de computadores, e uma memória ferroelétrica é comparável às memórias bem conhecidas de ferrite.

C. TRANSIÇÃO DE FASE PARAELÉTRICO-FERROELÉTRICO

A transição ferroelétrica é acompanhada por uma mudança na simetria. Cada estrutura ferroelétrica é uma pequena distorção de uma estrutura não polar relacionada, isto é, da estrutura não polar que existe acima da temperatura de transição T_c . Alguns materiais exibem uma série de estruturas ferroelétricas a diferentes temperaturas. Por exemplo, o titanato de bário é não-ferroelétrico acima de 120°C , mas se torna um ferroelétrico tetragonal abaixo dessa temperatura, um ferroelétrico ortorrômbico abaixo de 5°C , e um ferroelétrico romboédrico abaixo de -90°C .

Geralmente, qualquer tipo de transição de fase em dielétricos, é acompanhada por uma anomalia da constante dielétrica; uma transição ferroelétrica, sendo, geralmente, uma transição de uma fase polar para uma não polar, não é exceção/ a essa regra. Em muitos ferroelétricos, a dependência da Constante dielétrica com a temperatura, acima da temperatura de transição (fase paraelétrica), pode ser descrita com bastante precisão pela lei de Curie-Weiss (da lei análoga para os ferromagnéticos):

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad (1-1)$$

onde a parte ϵ_0 , independente da temperatura, pode ser geralmente desprezada, C é a constante de Curie, e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss.

Examinando o valor de C , vemos que os vários ferroelétricos podem ser divididos em dois grupos principais. Compostos no primeiro grupo têm constantes Curie da ordem de 10^3 (por exemplo, KH_2PO_4). Pode ser mostrado que essa ordem de mag-

nitudo deve ser esperada para uma substância que contenha um número de dipolos semelhantes, cada um dos quais com duas posições de equilíbrio, que correspondam às orientações opostas do dipolo. Esse modelo de dipolo é praticamente equivalente / àquele de um íon, movendo-se num potencial do tipo mostrado / na parte a da Figura (I-1), (3). A constante dielétrica de / tal modelo assume a forma:

$$\epsilon = \frac{4\pi}{\delta} \frac{T_0}{T - T_0} \quad (I-2)$$

onde δ é o fator de Lorentz, que aparece na fórmula do campo interno de Lorentz $F = E + \delta P$, e T_0 é a temperatura Curie - Weiss. O fator δ , dependente da estrutura atômica particular, é, porém, da ordem de $4\pi/3$. Podemos então escrever, para a constante dielétrica:

$$\epsilon \approx \frac{3T_0}{T - T_0} \quad (I-3)$$

o que implica que a constante de Curie C é da ordem de $3T_0$, isto é, para $T_0 \sim 300$ K, da ordem de 10^3 . Este grupo de ferroelétricos realiza transição do tipo ordem-desordem.

O segundo grupo de ferroelétricos exibe constante / Curie da ordem de 10^5 . Isso pode ser explicado, considerando-se que as substâncias nesse grupo contém, digamos, N íons oscilatórios, por unidade de volume, e que cada íon produz um momento elétrico ex , quando é deslocado a uma distância x de sua posição de equilíbrio normal. Expressando a energia de um íon com relação à sua posição de equilíbrio, na forma $ax^2 + bx^4$, Devonshire ^(in 3) mostrou que a constante dielétrica assume a forma:

$$\epsilon = \frac{4\pi N e^2}{6K} \frac{a}{b} \frac{1}{T - T_0} \quad (I-4)$$



Fig: I - 1 Poços de potencial esquemáticos

onde K é a constante de Boltzmann. Portanto, a dependência / da constante dielétrica com a temperatura está relacionada com o termo anarmônico bx^4 na energia de um ion. Isso corresponde ao modelo de um ion, movendo-se em um potencial do tipo mostrado na parte b da Figura I-1. A equação para a constante / dielétrica mostra que, se b é pequeno, a dependência de ϵ com a temperatura é pequena, e, então, a constante de Curie será grande. Este grupo de ferroelétricos realiza transição do tipo / "displacive".

Lógicamente, qualquer tipo intermediário de campo potencial entre os dois casos extremos, mostrados acima, será possível para a fase não polar dos ferroelétricos, mas é significativo que a maior parte dos ferroelétricos conhecidos, pertença a um desses modelos extremos. Uma classificação feita nessa base, pode então ser útil, quando se discute os tipos de transições ferroelétricas.

Quanto à natureza termodinâmica da transição de fase, ela será de segunda ordem se a polarização espontânea variar / continuamente com a temperatura, e de primeira ordem se esta variação for descontínua.⁽⁴⁾ Para transição de segunda ordem, a / temperatura de Curie-Weiss (T_0) coincide com a temperatura de transição (T_c), enquanto que $T_0 < T_c$ para transição de primeira ordem.

D. TEORIA DE COCHRAN DO MODO "SOFT"

Cochran (5) explicou a transição ferroelétrica num / cristal, do ponto de vista da dinâmica de rede, como resultado da instabilidade de um modo normal de baixa frequência, na temperatura de transição. A teoria pode ser entendida pela inspeção do comportamento da constante dielétrica. Em certos cris -

tais, observa-se que a constante dielétrica atinge valores muito altos, de modo contínuo, à medida que a temperatura cresce, e atinge um valor máximo na temperatura de transição. A teoria de Cochran se baseia na relação generalizada de Lyddane-Sachs Teller (LST), a qual relaciona as vibrações da rede com a constante dielétrica de um cristal; deduzida primeiro para cristais diatômicos, é dada por

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (1-5)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica estática, ϵ_∞ é a constante dielétrica para altas frequências, ω_{LO} e ω_{TO} são as vibrações óticas da rede, longitudinais e transversais, na aproximação de comprimentos de onda grandes. Considerando que as aproximações adiabática, eletrostática e harmônica são válidas para dinâmica de rede, Cochran e Cowley (6) mostraram que a relação é válida para cristais de qualquer simetria.

Segundo Cochran, o aumento na constante dielétrica estática poderia ser causado pelo decrescimento de um modo ótico transversal em $K = 0$ (centro da primeira zona de Brillouin); à medida que a temperatura de Curie fôsse sendo alcançada, a frequência desse modo particular deveria ir a zero. Então, o "amaciamento" desse modo transversal ótico de baixa frequência, seria o responsável pela catástrofe dielétrica da transição de fase ferroelétrico-paraelétrico num cristal. Da equação (1-5) poderíamos deduzir, ainda, que o crescimento da constante dielétrica estática pode ser explicado por um crescimento enorme no valor do modo longitudinal ótico. Mas tal crescimento na frequência LO implicaria num crescimento muito grande do campo elétrico associado com o modo. É, então, possível que todos os modos normais exibam os valores usuais de ω , exceto o modo /

normal TO perto de $K = 0$. O autor propôs que a dependência / desse modo, na fase paraelétrica é dada por:

$$\omega_{TO}^2 \propto (T - T_0) \quad (I-6)$$

onde T_0 é a temperatura de Curie.

TEORIA GENERALIZADA DO MODO "SOFT": a equação (I-5) aplica-se apenas para cristais diatômicos, nos quais cada átomo tem arredores de simetria tetragonais. Cochran e Cowley (6) estenderam essa equação para um cristal cúbico, com n átomos na célula primitiva, considerando o cristal como composto de um sistema de osciladores harmônicos sem amortecimento. Chegaram à equação:

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_i \frac{(\omega_{LO,i})^2}{(\omega_{TO,i})^2} \quad (I-7)$$

onde o subscrito $i = 1$, com $\omega_1 = 0$, corresponde ao modo acústico.

Para um cristal ferroelétrico, na fase não polar, a constante dielétrica estática é dada por:

$$(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) = \frac{C}{T - T_0} \quad (I-8)$$

Sendo estabelecido experimentalmente, que a contribuição para a constante dielétrica estática está associada com modos óticos/transversais, uma relação entre o produto de frequências quase harmônicas $\prod_i \omega_{TO,i}^2$ e a temperatura, pode ser expressa de (I-7) e (I-8), como:

$$\prod_i \omega_{TO,i}^2 \propto (T - T_0) \quad (I-9)$$

Alterando-se T , as distâncias das ligações entre os átomos variam e, conseqüentemente, variam as forças entre eles. A menor frequência vai variar muito com a variação das forças. Então,

Cochran explicou que a equação (I-9) pode se aproximar da equação (I-8).

A teoria do fonon "soft" de Cochran, aplica-se bem para cristais do tipo "displacive". Entretanto, para cristais do tipo "orden-desorden" (por exemplo, NaNNO_2), o comportamento da constante dielétrica como função da temperatura e frequência, foi melhor explicado, considerando um mecanismo de relaxação dielétrica proposto por Mason (7).

E. FERROELETRICIDADE E PONTES DE HIDROGÊNIO

Dizemos que existe uma ligação entre dois átomos, quando existe uma força interatômica específica, direcional e atrativa, que faz com que esses átomos fiquem próximos, quando o sistema está em equilíbrio. Segundo Pimentel (8), uma ponte de hidrogênio aparece quando um átomo de hidrogênio está ligado a outros dois ou mais átomos. Esta parece uma definição apropriada, desde que na teoria do par de elétrons para explicar as ligações químicas, um átomo de hidrogênio é capaz de formar apenas uma ligação. Então, esta definição de ponte de hidrogênio sugere que existe algo de extraordinário nesta ligação. Podemos predizer com bastante certeza que uma substância, que contém grupos funcionais ácidos e básicos, cristaliza-se numa rede que envolve ponte de hidrogênio. A presença de pontes de hidrogênio, geralmente, tem um papel preponderante no empacotamento das partículas que constituem a estrutura cristalina. Desta forma, praticamente, todas as propriedades do sólido dependem, sobremaneira, da presença de pontes de hidrogênio.

O nome ponte de hidrogênio, refere-se, usualmente, ao grupo todo de três ou mais átomos, que são envolvidos numa

configuração X-H-Y (9). Em muitos casos, uma das duas (ou mais) ligações formadas pelo hidrogênio, é mais forte que as outras. A mais fraca entre as duas ligações é chamada, às vezes, de ponte de hidrogênio, para distingui-la da ligação mais forte, e, presumivelmente, covalente; diagramaticamente, escrevemos: X - H ... Y. Existem casos importantes de pontes de hidrogênio, onde as duas ligações são iguais em comprimento e intensidade; indica-se, portanto: X - H - Y.

A existência da ponte de hidrogênio é, geralmente, comprovada, ou a partir dos arranjos geométricos encontrados pelos métodos de difração, ou pelas mudanças características no espectro vibracional das moléculas, quando as pontes de hidrogênio são formadas. Os métodos espectroscópicos e de difração são complementares no estudo da ponte de hidrogênio. Os métodos de difração (raio X, neutrons), revelam as posições dos átomos numa estrutura cristalina, e permitem algum entendimento sobre as vibrações térmicas, que esses átomos apresentam. Os métodos espectroscópicos (infra-vermelho, Raman, NMR) dão informações sobre os níveis de energia do sistema, e para um sistema muito simples, essas informações podem levar à compreensão da função potencial para a ponte de hidrogênio.

Estudos de espalhamento Raman (e absorção no infra-vermelho), têm contribuído muito para uma compreensão do mecanismo da formação de pontes de hidrogênio. As principais observações dos espectros Raman e infra-vermelho de cristais com pontes de hidrogênio, são:

- i) o modo "stretching" $\nu(X-H)$ e seus harmônicos são desviados para frequências mais baixas (10,11); os desvios em muitos sistemas são da ordem de 10% das frequências dos modos de "stretching" livres;

- ii) as bandas de "stretching" são bastante largas;
- iii) a intensidade integrada aumenta (10), e, em muitos casos, as bandas de "stretching" continuam consideravelmente largas, mesmo em temperaturas baixas (12);
- iv) o modo "bending" é desviado para uma frequência maior que a existente na falta de ponte de hidrogênio;
- v) a formação de pontes de hidrogênio restringe certos graus de liberdade rotacionais e translacionais e forma um número igual de modos vibracionais de frequências baixas, na região $20 - 300 \text{ cm}^{-1}$ (13).

O abaixamento da frequência de "stretching" na ponte de hidrogênio foi explicado como devido a um decréscimo na constante de força de ligação X - H (14). A observação de que o comprimento da ligação X - H (r_{XH}) cresce à medida que a distância X ... Y (r_{XY}) decresce na formação da ponte de hidrogênio, implica que a constante de força da ligação X - H diminua e que aquela da ponte de hidrogênio cresça. Isso mostra um acoplamento forte entre o "stretching" e a vibração da ponte de hidrogênio. O decréscimo no r_{XY} causa um abaixamento da frequência de "stretching". O intervalo de valores de r_{XY} , causado pela vibração térmica, dá origem a um intervalo de valores para a frequência de "stretching", e, então a uma banda larga de absorção. A análise sistemática de dados experimentais de sistemas com pontes de hidrogênio (15,16) levou muitos autores a sugerir que a grande largura de banda é devida a uma anarmonicidade não usual das vibrações da ponte de hidrogênio. Pela deuteração, a amplitude da vibração decresce e a anarmonicidade se torna menos importante, resultando em bandas mais finas.

FERROELETRICIDADE E PONTES DE HIDROGÊNIO:

Existem muitos materiais ferroelétricos, nos quais a transição ferroelétrica parece estar associada com uma re-orientação das pontes de hidrogênio. Jona & Shirane (3) propõem, mesmo, uma classificação dos ferroelétricos, com base na existência ou não de pontes de hidrogênio. Na tabela apresentada por aqueles autores, de todos os ferroelétricos conhecidos até 1960, vemos que, exceto por uns poucos óxidos complexos de metais de transição e alguns cristais iônicos, os compostos ferroelétricos apresentam pontes de hidrogênio.

O comportamento ferroelétrico parece ser relativamente comum em substâncias com pontes de hidrogênio, por duas razões:

- i) ligações covalentes X - H, e, então, a maioria das pontes de hidrogênio, são de natureza polar. Qualquer ordenação / dessas ligações dipolares num cristal com um eixo polar, leva a uma estrutura com um eixo polar elétrico;
- ii) é sempre fácil inverter a direção de polarização em tal cristal, porque a inversão de polarização pode ser afetada simplesmente pela quebra ou distorção da ponte de hidrogênio, com a qual existe energia associada relativamente pequena. Muitas vezes, a inversão de polarização é obtida meramente através da passagem de um átomo de hidrogênio, de um lado da ponte de hidrogênio para outro; diagramaticamente: $O - H \dots O \rightsquigarrow O \dots H - O$.

Algumas vezes, a transição ferroelétrica envolve a reorientação de ions amônia ou moléculas de água, que podem / ser facilmente rodados numa rede para produzir uma polarização oposta à inicial.

F. TEORIA DE MASON: RELAXAÇÃO DIELÉTRICA PARA EXPLICAR A TRANSIÇÃO EM CRISTAIS DO TIPO ORDEM - DESORDEM.

Definimos um cristal como sendo do tipo ordem-desordem, se esse cristal tem pelo menos uma sub-rede que consiste de partículas que têm uma ou mais posições equivalentes num "sítio" da rede. Essas partículas têm graus de liberdade extras, em comparação com os graus de liberdade das partículas que formam a rede ordenada. Por esse raciocínio, um cristal ordem-desordem é aquele que tem pelo menos duas sub-redes misturadas. A sub-rede ordenada é formada por partículas que oscilam ao redor de suas posições de equilíbrio. São osciladores normais, com forças restauradoras independentes do tempo. A sub-rede desordenada é formada por partículas, que têm a possibilidade de assumir pelo menos duas posições ao longo de uma direção, transpondo uma barreira de potencial. Essas partículas são Brownianas, têm um comportamento estatístico dependente do tempo e suas flutuações são devidas às forças térmicas aleatórias; são osciladores harmônicos com forças restauradoras dependentes do tempo. O primeiro caso envolve um fenômeno de ressonância, enquanto que o segundo envolve um fenômeno de relaxação.

De acordo com Andrade e Porto (17), a constante dielétrica para materiais do tipo ordem-desordem tem, pelo menos, dois termos: um associado com a sub-rede de osciladores normais (ϵ') e outro associado com a sub-rede de partículas Brownianas (ϵ_d):

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon_d \quad (I-10)$$

Espera-se que ϵ_d mostre um comportamento de relaxação, devido ao fato de que a sub-rede desordenada é formada de /

partículas que estão pulando aleatoriamente entre duas posições equivalentes, obedecendo, portanto, à Relação de Debye:

$$\epsilon_a = \frac{4\pi\alpha_0 N}{1 - i\omega\tau} \quad (I-11)$$

onde α_0 é a polarizabilidade orientacional estática, τ é o tempo de relaxação dielétrica e N o número de dipolos.

A taxa de transições moleculares de uma posição equivalente para outra, pode ser descrita por um tempo de correlação τ , que, usualmente, consideramos da forma:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/KT} \quad (I-12)$$

onde ΔU é a altura da barreira de potencial (ou energia de ativação). τ define o inverso da probabilidade de uma partícula pular de uma posição para outra, na unidade do tempo. Todo sistema que sofre relaxação tem um tempo de correlação; a equação (I-12) dá a relação entre esse tempo, a barreira de potencial, e a temperatura.

A aproximação de Mason (19), leva em conta (I-11) e (I-12) num sólido, com a finalidade de explicar o comportamento da constante dielétrica do Sal de Rochelle nas temperaturas de transição. Consideremos, portanto, o modelo do poço duplo de potencial, onde os dois mínimos de potencial estão separados por uma distância δ , e a altura da barreira de potencial é ΔU , (Figura I-1). Mason considera o pulo do núcleo do hidrogênio numa ponte de hidrogênio. Seu modelo para o comportamento dessa partícula é um mecanismo de difusão-própria, sobre a barreira de potencial ΔU . Ele assume que a probabilidade para um núcleo em uma barreira de potencial pular para a outra barreira é dada pelo inverso da equação (I-12), que fica:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-\Delta U/KT) \quad (I-13)$$

e essa equação define o caráter estatístico da partícula que realiza o pulso. A expressão conseguida por Mason para a constante dielétrica é:

$$\epsilon = \epsilon' + \frac{\left(\frac{4\pi A}{\beta}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2\right]}{1 - A \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2\right] + i\omega \zeta_0 \exp(\Delta U/KT) / \cosh\left(\frac{AP_s}{N\mu}\right)} \quad (I-14)$$

onde: ϵ' é a constante dielétrica para elétrons e átomos (ou ions), μ é o momento de dipolo por partícula, β é a polarizabilidade total, P_s é a polarização espontânea, e o parâmetro A é dado por:

$$A = \frac{e\delta\beta N\mu}{2(1 - \beta\delta)KT}$$

com e sendo a carga elétrica, δ a separação entre os dois poços de potencial e δ a polarizabilidade por unidade de volume devida a toda polarização, exceto àquela do processo de difusão própria.

É muito importante notar que a equação (I-14) dá um entendimento claro para o balanço correto entre a relação LST, e um termo de relaxação de Debye. A expressão de Mason tem uma vantagem sobre a expressão de relaxação de Debye, porque ela é dada explicitamente em função de dois parâmetros microscópicos: a energia de ativação ΔU e a distância δ entre duas posições equivalentes. Nota-se de (I-14), que quando a energia de ativação é zero ($\Delta U = 0$) e, então, $\delta = 0$, o segundo termo da expressão se anula. Para este caso, o comportamento dielétrico é determinado, apenas, pelo primeiro termo, e a teoria do modo "soft" faz sentido. Entretanto, quando $\Delta U \neq 0$, $\delta \neq 0$, e o se-

gundo termo é predominante, o comportamento estatístico dependente do tempo das partículas envolvidas é responsável pelo comportamento dielétrico e transição de fase do material. Neste caso, a teoria do modo "soft" não é necessária. Por outro lado, o fato de que $\Delta U \neq 0$ na temperatura de transição implica que a frequência do fonon (Ótico, acústico, etc.), associada com o processo de difusão-própria das partículas, não pode ir a zero na temperatura de transição. O comportamento da frequência do fonon associado com o mecanismo de desordem, acompanhará o comportamento da energia de ativação ΔU . Esses fonons não seguem $\omega^2 \propto (T - T_0)$, mas têm uma frequência de "hard core" na temperatura de transição, como foi observado por Andrade et al (7). Nestes casos, o que faz sentido é determinar quais fonons estão associados com o poço duplo de potencial. É de se notar que a equação (I-14) explicará também o comportamento dielétrico de materiais não ferroelétricos ($P_g=0$), mas que sejam do tipo ordem-desordem.

O comportamento de ΔU como função da temperatura, permite a aplicação da teoria de Mason e, conseqüentemente, a determinação do fator A e da distância δ .

Na teoria de Mason para a constante dielétrica, a contribuição maior vem das orientações dipolares. A contribuição dos elétrons e átomos é tomada como constante. Entretanto, isso não é verdade, em geral. Andrade et al (7) modificaram a expressão (I-14) para incluir a contribuição dos fonons à constante dielétrica. Para alguns cristais a contribuição do termo de relaxação de Mason é tão dominante quanto a contribuição dos fonons, e um estudo de ambos os termos revelará o mecanismo principal responsável pela transição de fase. A contribuição dos fonons à constante dielétrica pode vir, principalmente,

da relação LST. Incorporando a equação (I-7) na (I-14), a expressão da constante dielétrica torna-se uma soma de três partes:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_i \frac{S_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2} + \frac{\left(\frac{4\pi A}{\beta}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2\right]}{1 - A \left[1 - \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)^2\right] + i\omega\zeta_0 \exp(\Delta U/KT) / \cosh\left(\frac{\Delta P_s}{N\mu}\right)} \quad (I-15)$$

Esta equação representa a constante dielétrica, devida a três mecanismos: elétrons, fonons e relaxação.

A pesquisa atual sobre o comportamento dielétrico de cristais ordem-desordem é orientada em duas direções: alguns autores acreditam que o modo "soft" é um modo extra com frequência muito baixa, de tal forma que a espectroscopia Raman não poderia dar qualquer informação sobre a relaxação dielétrica, pois de dados de relaxação dielétrica sabe-se que o modo "soft" é muito baixo. Por outro lado, podemos nos basear no fato de que a energia de ativação e a frequência de um modo estão relacionadas entre si. Sabendo como a frequência associada com o mecanismo de desordem varia em função da temperatura, é possível determinar a variação de ΔU e, então, explicar os dados de relaxação dielétrica. As duas aproximações estão, logicamente, em oposição; na segunda, espectroscopia / Raman será sempre útil, particularmente nos casos onde o fonon associado com um mecanismo de desordem é um modo de libração.

CAPÍTULO II

PROPRIEDADES DO CRISTAL FORMIATO DE LÍTIO
MONO-HIDRATADO

A. ESTRUTURA DO CRISTAL FORMIATO DE LÍTIO MONO-HIDRATADO

O Formiato de Lítio Mono-Hidratado ($\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$), cristaliza-se no sistema ortorrômbico. Nitta (19), havia proposto dois grupos espaciais possíveis para este cristal: C_{2v}^9 ou D_{2h}^{16} . Através de evidências obtidas dos estudos por espalhamento Raman, Cadene (20) adotou o grupo C_{2v}^9 , que depois foi confirmado por outros autores.

Os estudos com raio X, de Enders Beumer e Harkena (21), deram os seguintes resultados: a célula unitária contém quatro moléculas e suas dimensões são as seguintes: $a = 6,483 \text{ \AA}$, $b = 9,973 \text{ \AA}$, $c = 4,847 \text{ \AA}$. As distâncias de ligações e os ângulos, dados por aqueles autores, estão na tabela II-1.

Segundo Mutukrishnan e Ramakrishna (22), são as seguintes as posições cristalográficas equivalentes: (x, y, z) , $(1/2 - x, 1/2 + y, z)$, $(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z)$ e $(-x, -y, 1/2 + z)$. O oxigênio da água e o íon lítio estão num plano, aproximadamente, paralelo ao plano (100); para um arranjo como esse, espera-se que o cristal mostre uma bi-refringência negativa forte, com o índice de refração na direção perpendicular ao plano atômico, sendo consideravelmente menor do que aquele ao longo de qualquer direção no plano, e as medidas do índice de refração feitas por Singh et al (23) confirmam essa idéia. Os dois últimos trabalhos citados, concordam em que o íon Li está tetraédricamente coordenado pelos átomos de oxigênio / com uma distância média Li-O de $1,95 \text{ \AA}$, e os ângulos variando entre 104° e 112° . Tetraedros vizinhos relacionados pelo

TABELA II-1

DISTANCIAS DAS LIGAÇÕES (Å) E ÂNGULOS (°)
(da referência 21)

C ——— O(1)	1.244
C ——— O(2)	1.248
C ——— H(1)	0.88
O(1) ... O(3)	2.715
O(3) ... O(3 ^{''})	2.397
O(1) ——— C ——— O(2)	125.5
O(1) ——— C ——— H(1)	115
O(2) ——— C ——— H(1)	120
O(3) ——— H(2) ... O(1)	170

Tetraedro do Li

Li ——— O(2)	1.923
Li ——— O(2 ^{''})	1.954
Li ——— O(1)	1.938
Li ——— O(3 ^{'''})	1.974

"screw" 2_1 , repartem um canto e isso resulta numa cadeia infinita de moléculas de água, em zig-zag, ao longo do eixo C. O ion formiato é, provavelmente, planar: a distância do átomo H até o plano formado pelos átomos C e O, é 0,03 Å, comparável com o desvio padrão.

A Figura II-1 apresenta o arranjo de algumas moléculas na célula unitária, mostrando a coordenação do ion Li e a cadeia de água (da referência 21). A Figura II-2 mostra a estrutura do $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ projetada no plano bc (da referência 22).

Com base em seus estudos de raio X, Mohana Rao e Viswamitra (24) afirmam que existe uma diferença nos comprimentos das ligações C-O, (ou seja: $\text{C} - \text{O}(1) = 1,213 \text{ \AA}$ e $\text{C} - \text{O}(2) = 1,279 \text{ \AA}$), justificando que O(1) está coordenado a apenas um ion lítio e toma parte em pontes de hidrogênio, enquanto O(2) está coordenado a dois ions lítio e não toma parte na formação de pontes de hidrogênio; entretanto, nas referências (21) e (22), os autores determinaram essas distâncias como, praticamente, iguais. Em (24), os autores supõem, ainda, que em virtude de os dois oxigênios terem vizinhanças muito diferentes, o ion formiato não tem simetria $2mm$, como em solução; Vierne e Cadene (25) concluíram então que sua simetria no cristal seria a m .

Deve-se salientar, ainda, que segundo Enders-Beumer e Harkena (21) e os estudos de difração de neutrons de Tellgren et al (26), o átomo de hidrogênio H(3) pode ser completamente localizado, enquanto que Mutukrishnan e Ramakrishna (27) concluíram de dados de n.m.r. que esse hidrogênio deveria ser desordenado.

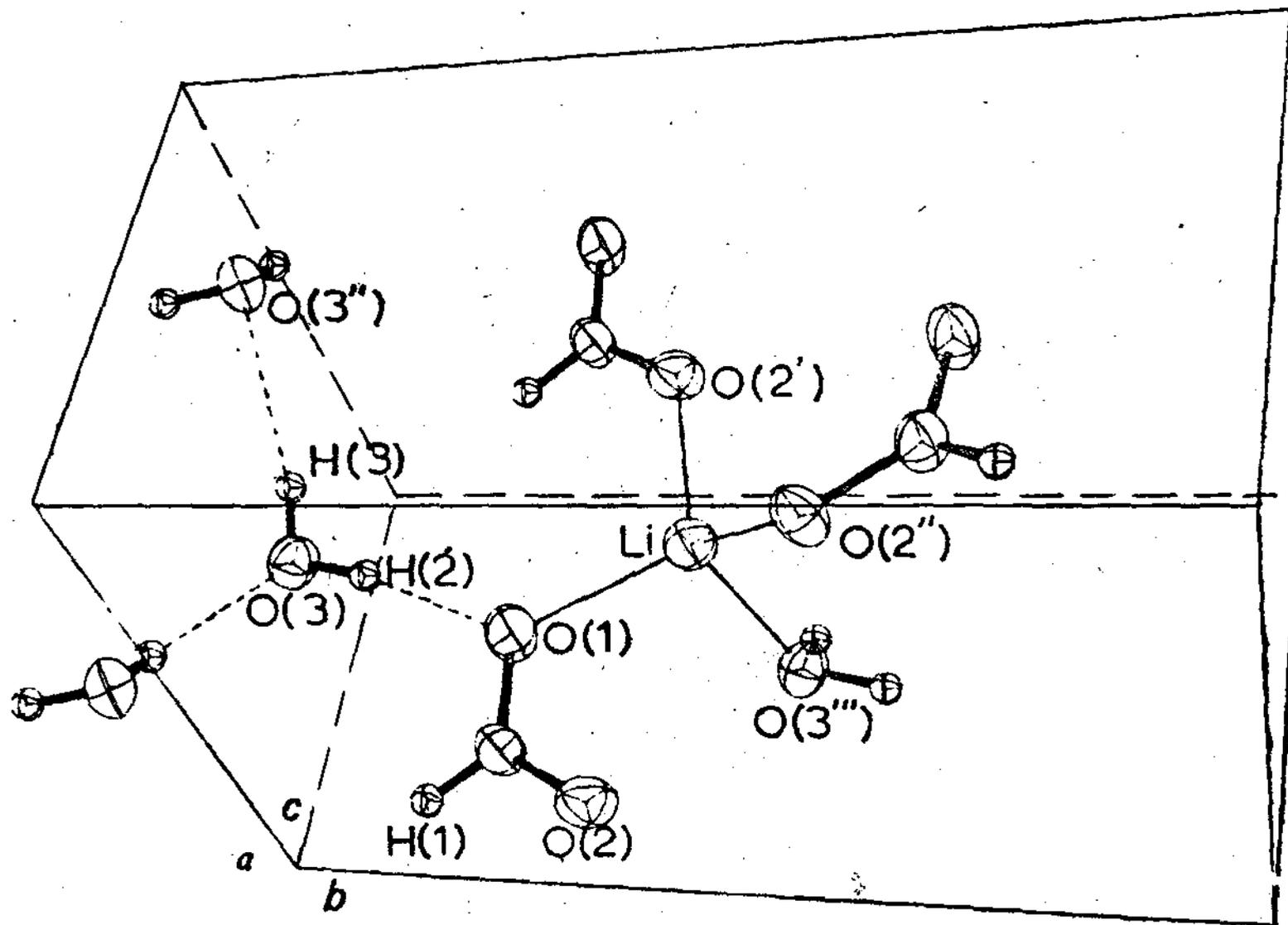


Figura II-1: Arranjo de algumas moléculas na célula unitária, mostrando a coordenação do íon Li e a cadeia de água.

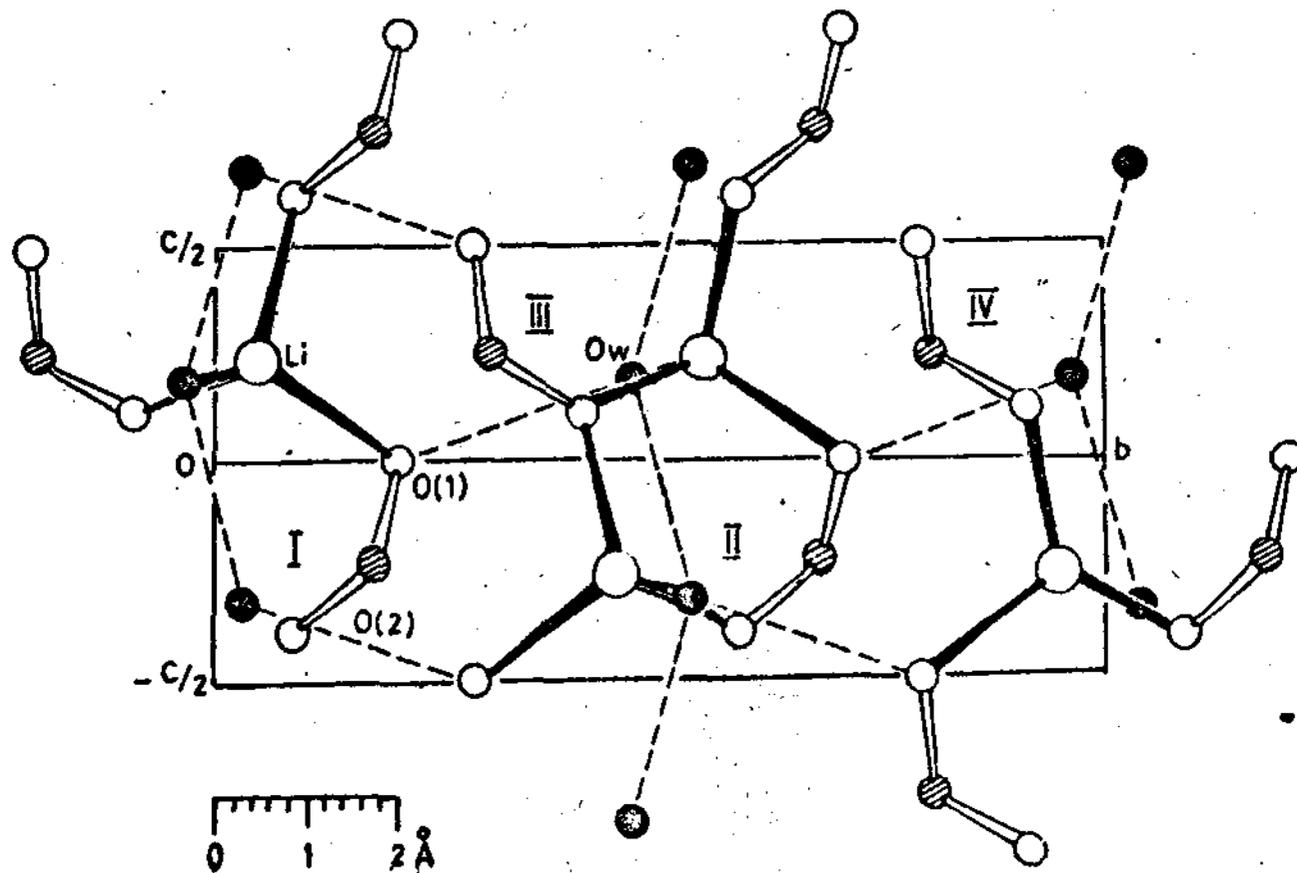


Figura II-2: Projeção da estrutura do $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ao longo do plano bc . Os íons Li são representados pelos círculos maiores, os átomos de oxigênio pelos círculos pequenos abertos, os oxigênios da água pelos círculos pretos e os átomos de carbono pelos círculos achureados. A ligação Li-O é sombreada. As pontes de hidrogênio são indicadas por linhas interrompidas.

B. PONTES DE HIDROGÊNIO NO FORMIATO DE LÍTIU MONO-HIDRATADO

Dos trabalhos apresentados por Enders-Beumer e / Harkena (21), Krishnan e Ramanujan (28), Torre et al (29) , Cadene (20), Tellgren et al (26), temos conhecimento de que duas pontes de hidrogênio formam-se no cristal, devidas aos átomos de hidrogênio das moléculas de água:

- 1) $O(3) - H \dots O(3'')$, entre pares de oxigênios da água, com comprimento de 2,896 Å; liga as moléculas de água, produzindo cadeias infinitas. Esse H pode, ou ocupar um mínimo de potencial simples e estar perto de um dos dois oxigênios da água (21,26), ou ser desordenado, ocupando dois mínimos de potencial entre esses dois oxigênios (27);
- 2) $O(3) - H \dots O(1)$, ligando um oxigênio da água a um oxigênio do formiato, com comprimento de 2,714 Å.

Os ângulos $O - H - O$ são $166,6^\circ$ e $173,6^\circ$, respectivamente. As moléculas de água têm distâncias $O - H$ de 0,965 Å e 0,976 Å, e um ângulo $H - O - H$ de $107,8^\circ$. De acordo com a referência (22), é possível que, as pontes de hidrogênio, que são ligeiramente encurvadas à temperatura ambiente, se tornem lineares quando a temperatura é aumentada.

C. FERROELETRICIDADE POTENCIAL

Segundo Torre et al (29), a polarização espontânea no Formiato de Lítio Mono-hidratado, é largamente determinada pela contribuição do momento de dipolo da água, de $6,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$, e, para distribuições de carga razoáveis dentro do íon formiato, calcula-se para P_s um valor entre $+2$ e $+12 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$.

Esses autores afirmam, ainda, que o $\text{LiHCOO-H}_2\text{O}$ é poten-

cialmente ferroelétrico, e que a inversão de P_s requer rota -
ção do ion formiato de 60° e da molécula de água de 50° . Não
é necessário nenhum deslocamento do carbono ou Li^+ , mas o /
Oxigênio da água deve ser deslocado de $0,5 \text{ \AA}$. Todos os des-
locamentos são, aproximadamente, normais ao eixo a, e, então, o
cristal seria da classe ferroelétrica bi-dimensional. Essa /
classe é caracterizada por:

$$10 \times 10^{-2} > P_s > 3 \times 10^{-2} \text{ Cm}^{-2}$$

D. PROPRIEDADES DE ÓTICA NÃO LINEAR DO FORMIATO DE LÍTIO MONO-HIDRATADO

O cristal $LiHCOO-H_2O$ é, essencialmente, transparente de
 $0,25 \mu\text{m}$ até cerca de $1,2 \mu\text{m}$, como podemos observar da figura
1 do trabalho de Singh et al (23). Os índices de refração prin-
cipais foram também obtidos por aqueles autores, os quais, usan-
do os valores dos índices de refração a $0,5321 \mu\text{m}$, calcularam
o ângulo ótico $2V_z$ como sendo $123,72^\circ$, o que indica que o /
cristal é bi-axial negativo. O valor de $2V_z$ medido por Singh
et al e, para luz de $0,5321 \mu\text{m}$, $123,8^\circ$.

Os mesmos autores investigaram as propriedades de óti-
ca não linear do $LiHCOO-H_2O$, pela observação das intensidades
de segundo harmônico geradas; concluíram que é possível gera-
ção de segundo harmônico para um grande número de comprimentos
de onda fundamentais no visível e infravermelho próximo. Compa-
rando a eficiência ótima de conversão do Formiato de Lítio Mo-
no-hidratado com aquelas de outros materiais não lineares, cres-
cidos por solução, concluíram que o $LiHCOO-H_2O$ é o cristal /
crescido por solução que apresenta a maior eficiência para ge-
ração de segundo harmônico, do infra-vermelho até o visível ,

entre todos os outros utilizados para esse fim.

Dunning et al (30), estudaram o comportamento do Formiato de Lítio Mono-hidratado como um meio para dobrar a frequência de saída de um laser de corante pulsado e sintonizável. Concluíram que, apesar desse cristal ter eficiência de conversão menor que a do ADP (Ammonium di-hydrogen phosphate), o $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ não requer refrigeração para se conseguir "phase matching" para comprimentos de onda menores que 2620 \AA , o que ocorre com o ADP. Ainda, a refrigeração do ADP até sua temperatura Curie apenas possibilitará a geração de comprimentos de onda harmônicos até aproximadamente 2442 \AA , enquanto que o $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ pode ser usado, à temperatura ambiente, para gerar feixes pulsados de UV com muitos kilowatts de potência, a comprimentos de onda menores que 2375 \AA . A eficiência de conversão, e, então, a potência harmônica de saída decresce rapidamente abaixo desse comprimento de onda, em virtude da absorção da radiação harmônica pelo próprio cristal. Potências de segundo harmônico apreciáveis podem, contudo, ser geradas a comprimentos de onda de até 2300 \AA . O uso do $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, como gerador de segundo harmônico, estende a cobertura dos comprimentos de onda baixos, aproximadamente 150 \AA , abaixo do conseguido com o ADP.

CAPÍTULO III

ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS

A. INTRODUÇÃO

Cada evento de espalhamento Raman, envolve a destruição de um foton de frequência ω_i , incidente de uma fonte luminosa, a criação de um foton espalhado de frequência ω_s , e a criação ou destruição de um fonon de frequência ω , onde $\omega = |\omega_i - \omega_s|$. A medida do espectro Raman de um cristal é um dos principais métodos para se obter informações sobre as frequências de vibrações da rede. A interação entre foton e fonon no espalhamento Raman de primeira ordem em cristais tem lugar por intermédio dos elétrons, logo, para fazermos um estudo do espalhamento Raman num cristal, devemos levar em conta a sua estrutura de bandas eletrônicas. Devemos estudar a interação entre os elétrons e a radiação incidente e a interação entre os elétrons e a rede. Os maiores progressos na compreensão do efeito Raman, foram feitos pela interpretação do espectro medido, em termos da teoria das vibrações da rede; por isso, vamos enumerar alguns aspectos teóricos sobre o assunto.

B. PROPRIEDADES DAS VIBRAÇÕES DA REDE, COM COMPRIMENTOS DE ONDA GRANDES

Apenas vibrações da rede com certos tipos de simetrias dão origem ao espalhamento Raman. O vetor de onda do fonon pode ter qualquer valor dentro da zona de Brillouin, sendo o valor máximo da ordem de π/d , onde d é a constante da rede. Esse máximo é tipicamente da ordem de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Luz incidente com número de onda de 20.000 cm^{-1} tem vetor de onda dentro do cristal da ordem de $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (vetor de onda = $2\pi \times \text{índice}$

ce de refração \times nº de onda), e para espalhamento da luz a 90° , a conservação do vetor de onda requer que o vetor de onda do fonon criado ou destruído seja da ordem de $\sqrt{2} \times 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Esse valor é pequeno, quando comparado com π/d , e os fonons de importância no espalhamento Raman de primeira ordem têm, então, comprimentos de onda muito grandes em comparação com a constante da rede, isto é, $K \sim 0$.

O fato de K ser muito pequeno, leva a uma grande simplificação na discussão de suas propriedades. Existe uma distinção importante entre as vibrações da rede, que produzem ou não momento de dipolo elétrico na rede, e são, portanto, ativas ou inativas na absorção no infra-vermelho, em primeira ordem. As frequências de fonons inativos no infra-vermelho são determinadas principalmente por forças de curto alcance na rede; fonons com comprimentos de onda grandes em comparação com d , não são influenciados pelos efeitos dispersivos dessas forças, e têm essencialmente a mesma frequência que fonons de comprimentos de onda infinitos. Os desvios Raman ($\Delta\nu$) medem, portanto, as frequências dos fonons em $K = 0$, e não é produzida nenhuma variação nesses desvios quando variamos o ângulo de espalhamento ou a orientação relativa dos feixes de luz e dos eixos do cristal.

Tomemos agora o caso dos fonons ativos no infra-vermelho, e que produzem, portanto, momentos de dipolo elétrico. Os campos elétricos de longo alcance, que acompanham esses fonons, levam a alterações das frequências de alguns fonons ativos no espalhamento Raman, fora de seus valores em $K = 0$, ao aumento de algumas degenerescências do ramo do fonon, a uma variação da frequência com a direção do vetor de onda K do fonon em cristais não cúbicos, e a outros efeitos menos notáveis.

Um fonon pode ser ativo, simultâneamente, no espalhamento Raman e no infra-vermelho, apenas em estruturas cristalinas que não têm centro de inversão, isto é, em cristais piezoelétricos. Para cristais piezoelétricos, o campo elétrico \vec{E} associado com a vibração é dado pela equação:

$$\vec{E} = \frac{-4\pi \left[\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{P}) - (\omega^2 \vec{P} / c^2) \right]}{k^2 - (\omega^2 / c^2)} \quad (\text{III-1})$$

onde \vec{P} é a polarização. Esse campo leva à diferença entre as frequências óticas longitudinais e transversais e à possibilidade de que a frequência do fonon dependa da direção. É conveniente dividir a discussão das propriedades dos fonons ativos no infra-vermelho, e com comprimentos de onda grandes, em três ítems, que correspondem aos três tipos principais de simetrias cristalinas: cúbicos, uniaxiais e biaxiais.

1) Cristais cúbicos: as frequências dos modos com $\vec{k} = 0$ são independentes da direção nos cristais cúbicos. Born & Huang (31) dão uma discussão completa dessas vibrações em cristais polares. Em cristais piezoelétricos, ambos os fonons óticos, longitudinais e transversais, podem ser ativos no espalhamento Raman, em $\vec{k} = 0$. Denotaremos essas frequências por ω_{LO} e ω_{TO} . O fonon longitudinal produz o campo elétrico macroscópico \vec{E} , que aumenta a constante de força e, conseqüentemente, aumenta sua frequência para um valor superior ao do fonon transversal. A relação entre as duas frequências foi encontrada por Lyddane, Sachs e Teller :

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right)^{1/2} \quad (\text{III-2})$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica estática e ϵ_∞ a constante dielétrica para frequências altas. Em muitos cristais cúbicos / simples, tais como zinc blenda, um campo muito grande é produ

zido pelo fonon LO e, então, a diferença em frequência é grande.

Cochran e Cowley (6) estudaram a teoria que leva em conta vários modos ativos no infra-vermelho, ω^i , e obtiveram :

$$\prod_i \left(\frac{\omega_{LO}^i}{\omega_{TO}^i} \right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \quad (III-3)$$

Em geral, ω_{LO} e ω_{TO} podem ser medidos com maior precisão por espectroscopia Raman do que por espectroscopia do infra-vermelho.

2) Cristais Uniaxiais: nesses cristais, é necessário comparar as forças eletrostáticas de longo alcance produzidas pelo fonon longitudinal, que causa o desdobramento LO-TO, com a diferença entre as forças de interação de curto alcance que resultem da anisotropia do cristal. Loudon (32) apresenta um estudo detalhado da situação.

3) Cristais biaxiais (ortorrômbicos): Krauzmán (33), estendeu a teoria para os cristais ortorrômbicos.

C. TEORIA DE GRUPOS: ANÁLISE VIBRACIONAL

Qualquer estrutura cristalina pode ser descrita por um dos 230 grupos espaciais. Um grupo espacial contém, além de outras operações de simetria, as translações ($n_a a$, $n_b b$ e $n_c c$), ao longo dos eixos da célula unitária que gera a rede toda, levando uma célula unitária sobre outra. Todo grupo espacial é o produto de um grupo de translação (formado pelas operações de translação) e outro grupo, chamado grupo fator (ou grupo da célula unitária). Os grupos fatores são sempre isomorfos com um dos 32 grupos pontuais, o que significa que a tabela de caracteres de qualquer grupo fator é idêntica à tabela de caracteres do grupo puntual correspondente, embora o último possa

contar operações de simetria que não são operações de ponto puras.

Na presente discussão, tomaremos a célula unitária como o menor volume de um cristal que pode gerar a rede toda, através de translações ao longo de eixos escolhidos convenientemente. Os cristalógrafos geralmente selecionam os vetores da célula unitária, de forma a relacioná-los mais convenientemente com os elementos de simetria da rede, embora a célula unitária assim definida possa não ser primitiva. O número de células primitivas por célula unitária cristalográfica pode ser facilmente determinado, para qualquer grupo espacial, a partir de uma consideração da simetria da rede, ou a partir do número de coordenadas de posições equivalentes numa célula. Desde que os únicos modos que podem ocorrer como fundamentais nos espectros vibracionais dos cristais, são aqueles para os quais $K = 0$, precisamos considerar apenas as transições correspondentes a movimentos em fase de átomos e grupos estruturais equivalentes.

Bhagavantam e Venkatarayudu (34), introduziram o método em que a célula unitária é tratada como uma grande molécula, e os procedimentos usuais de teoria de grupo podem ser então aplicados para se classificar as simetrias e atividade ótica, dos modos fundamentais. O procedimento consiste em obter, para toda simetria (operação R do grupo puntual isomórfico com o grupo fator), o carácter $\chi(R)$ da representação redutível, que corresponde aos vários graus de liberdade de átomos ou unidades estruturais na célula primitiva. O número de vezes (n), que uma representação irreduzível particular (Γ_k) está contida numa representação redutível é dado pela equação:

$$n(\Gamma_k) = (1/h) \sum_R \chi(R) \chi_k(R) \quad , \quad (\text{III-4})$$

onde h é o número total de operações de simetria do grupo puntual, $\chi(R)$ o caráter da representação redutível e $\chi_k(R)$ o caráter da representação irreduzível, para a operação R .

Os caracteres de uma representação redutível $\chi(R)$, podem ser expressos como:

$$\chi(R) = N(R)C(R) \quad , \quad (\text{III-5})$$

onde $N(R)$ é o número de unidades (átomos, moléculas ou ions), que permanecem invariantes, quando operados por R , e $C(R)$ é a contribuição dessa unidade.

Quando consideramos os três graus de liberdade de movimento de uma unidade, essas contribuições são dadas por:

$$C(R) = \pm 1 + 2 \cos\left(\frac{2\pi K}{n}\right) \quad , \quad (\text{III-6})$$

onde usamos o sinal (+) para rotações próprias C_n^k e (-) para rotações impróprias, S_n^k .

Quando lidamos com a representação para os modos libracionais do cristal, a contribuição por unidade invariante (poliatômica), pode ser obtida da matriz de transformação do vetor momento angular. Para unidades não lineares, essa contribuição é dada pela expressão:

$$C_L(R) = 1 \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi K}{n}\right) \quad , \quad (\text{III-7})$$

onde os sinais (+) e (-) têm os mesmos significados que na equação (III-6).

No caso de unidades lineares, mostra-se que:

$$C_L(R) = \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi K}{n}\right) \quad , \quad (\text{III-8})$$

exceto para rotações C_2 perpendiculares ao eixo molecular C_∞ , e reflexões em planos que contém esse eixo, para os quais $C_L(R) = 0$.

A fim de se obter a representação total da célula unitária como um todo, cada átomo é tomado como uma unidade. A dimensão da representação redutível, então obtida, é três vezes o número de átomos por célula, como é visto do produto $N(R)C(R)$ para a operação identidade E . O número de vezes (n_i), que cada representação irreduzível do grupo puntual está contida na representação total é facilmente obtido das equações (III-4, III-5 e III-6).

Para obter as operações translatórias da rede, (incluindo os modos acústicos), procedemos da mesma forma, só que cada grupo estrutural é tomado como uma unidade. Em cristais moleculares essa unidade será uma molécula, mas o procedimento pode ser aplicado a ions em cristais iônicos. Os modos acústicos podem ser caracterizados diretamente das equações acima, tomando a célula primitiva toda como uma unidade; então $\chi(R) = C(R)$.

Para os modos libracionais (rotacionais), os caracteres das representações irreduzíveis são obtidos da equação (III-5), fazendo $N(R)$ igual ao número de moléculas invariantes sob operações R (ou ions poliatômicos, invariantes em cristais iônicos). As contribuições por unidade invariante, são obtidas das equações (III-7) e (III-8).

Portanto, se chamarmos:

$N_a(R)$: número de átomos que permanecem invariantes sob a operação de simetria R ;

$N_s(R)$: número de grupos estruturais (moléculas ou ions) invariantes sob R ;

$N_p(R)$: número de grupos poliatômicos (moléculas ou ions) invariantes sob R (em sólidos moleculares, $N_s(R) = N_p(R)$);

$C(R)$ e $C_L(R)$: contribuição ao carácter por unidade invariante;

então, os caracteres das várias representações serão:

para todos os modos da célula unitária: $\chi(R) = N_a(R)C(R)$;

modos de translação (incluindo acústicos): $\chi(R) = N_s(R)C(R)$;

modos acústicos: $\chi(R) = C(R)$;

modos puramente translacionais: $\chi(R) = [N_s(R) - 1] C(R)$;

modos libracionais: $\chi(R) = N_p(R) C_L(R)$.

Podemos obter facilmente os números de modos totais (n_i), os modos translacionais (T', acústicos e T, óticos), e os modos libracionais, a partir dos caracteres das várias representações, e da tabela de caracteres do grupo puntual apropriado, usando a equação (III-4)

Para se obter o número de modos internos ($n_i^!$) de cada espécie, subtrai-se o número de modos translacionais e o número de modos libracionais de n_i (número de modos totais).

A atividade no espalhamento Raman e no infra-vermelho das várias espécies vibracionais seguem as regras usuais. As componentes das derivadas do dipolo ou tensor de polarizabilidade se transformam de acordo com as coordenadas cartesianas x, y, z , ou seus produtos, respectivamente, e as representações irredutíveis correspondentes estão indicadas em tabelas; (considerações válidas se a escolha dos eixos do cristal segue as convenções usadas nos grupos pontuais).

D. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS COMPONENTES DO TENSOR RAMAN DE POLARIZABILIDADE

Todas as componentes do tensor de polarizabilidade, podem ser obtidas pela observação do espalhamento de um cristal orientado em diferentes direções. A polarização Π está relacionada com o campo elétrico da radiação excitadora, por:

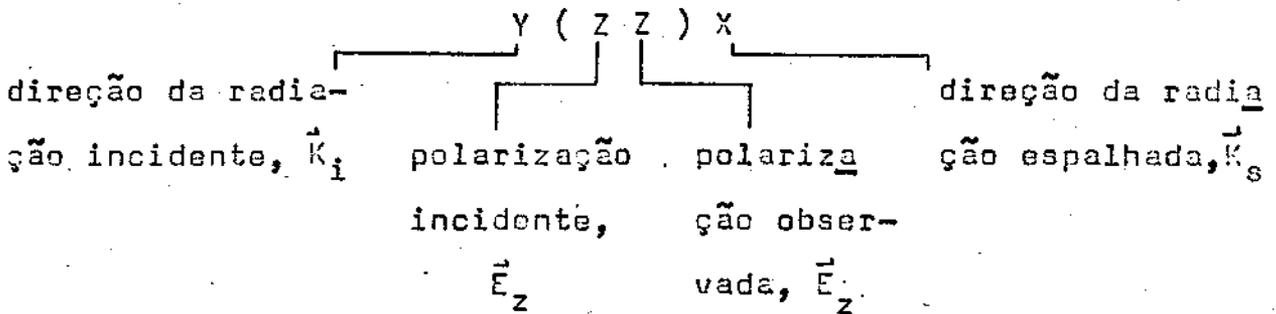
$$\Pi_j = \sum_{\sigma=x,y,z} \alpha_{j\sigma} E_{\sigma} \quad (\text{III-5})$$

onde ρ e σ podem tomar os valores x, y e z. O tensor Raman tem a forma:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

A quantidade realmente determinada, é a intensidade do espalhamento, a qual é proporcional a $|\alpha_{\rho\sigma}|^2$, e, conseqüentemente, o sinal não pode ser determinado diretamente.

O método geralmente usado para designar-se as direções do cristal e das polarizações é a notação de Porto (35):



As letras entre parênteses dão as componentes do tensor de polarizabilidade derivada, que são medidas pela observação. Por exemplo, no caso acima, temos α'_{zz} .

Consideremos espalhamento por ângulo reto de um cristal ortorrômbico. Para cada orientação do cristal, é melhor / fixar o analisador no feixe espalhado em frente ao monocromador, e registrar o espectro com a polarização do laser paralela e perpendicular à polarização do analisador. Então, doze / observações são realizadas, e todas as nove componentes do tensor Raman são determinadas, sendo cada componente da diagonal verificada duas vezes. Usualmente, o tensor de espalhamento é simétrico, isto é, $\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\sigma\rho}$, e, então, duas observações terão sido feitas em cada componente.

CAPÍTULO IV

ESPALHAMENTO RAMAN NO FORMIATO DE LÍCIO MONO-HIDRATADO

A. INTRODUÇÃO

O cristal formiato de lítio Mono-hidratado, pertence ao sistema ortorrômbico; seu grupo espacial é o C_{2v}^9 . Segundo Loudon (32), os tensores de polarizabilidade para a simetria C_{2v} são dados por:

$$\begin{array}{cccc}
 A_1(z) & A_2 & B_1(x) & B_2(y) \\
 \begin{bmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} d & & \\ & d & \\ & & \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} & & & f \\ & & & \\ & & & \\ & & & f \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Logo, os modos $A_1(z)$, $B_1(x)$ e $B_2(y)$ são ativos no espalhamento Raman e no infra-vermelho, com os momentos de dipolo nas direções z , x e y , respectivamente. Esses fonons são separados pelas forças eletrostáticas em modos transversais (TO) e longitudinais (LO). Os fonons A_2 são ativos apenas no espalhamento / Raman.

B. MODOS DA CÉLULA UNITÁRIA

Segundo Krishnan e Ramanujam (28), todos os ions formiatos estão em posições gerais, e isso torna a análise do grupo fator bastante simples; entretanto, aqueles autores apresentam apenas o número total de modos de translação, rotação e internos. Utilizando o método descrito no parágrafo (III-C), podemos encontrar o número de vezes que cada espécie deve contribuir, lembrando que a célula unitária do cristal tem 4 moléculas. A análise vibracional do cristal está resumida na tabela (IV-1).

TABELA IV-1

ANÁLISE VIBRACIONAL DO $\text{LiHCOO-H}_2\text{O}$

C_{2v}	E	C_2	σ_{zx}	σ_{yz}	R. I.V.	T+T'	T'	T	R'	n'_i	n_i
A_1	1	1	1	1	P P	9	1	8	6	9	24
A_2	1	1	-1	-1	P N.R.	9	0	9	6	9	24
B_1	1	-1	1	-1	P P	8	1	8	6	9	24
B_2	1	-1	-1	1	P P	9	1	8	6	9	24
$N_a(R)$	32	0	0	0							
$N_s(R)$	12	0	0	0							
$N_p(R)$	8	0	0	0							
$C(R)$	3	-1	1	1							
$C_L(R)$	3	-1	-1	-1							
$N_a(R)C(R)$	96	0	0	0							
$N_s(R)C(R)$	36	0	0	0							
$N_p(R)C_L(R)$	24	0	0	0							
$[N_s(R)-1]C(R)$	33	1	-1	-1							

Consideremos agora a possibilidade das moléculas de água estarem muito fracamente ligadas aos outros grupos estruturais. Neste caso, os espectros na região de baixas frequências seriam devidos às vibrações dos íons Li e HCOO, e os modos de translação e rotação da rede poderiam ser classificados como segue:

$$n_T^i = 5A_1 + 6A_2 + 5B_1 + 5B_2$$

$$n_R^i = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2$$

C. IMPORTÂNCIA DE SE FAZER ESPALHAMENTO RAMAN

Um estudo sistemático dos espectros Raman (e também do infra-vermelho), permite compreender melhor a configuração dos íons presentes no cristal, as forças que atuam entre eles, as mudanças que ocorrem durante qualquer transição que possa existir, e a presença de pontes de hidrogênio no cristal. Um estudo detalhado dos espectros Raman do LiHCOO-H₂O, pode, então, vir a esclarecer alguns aspectos ainda obscuros sobre o mesmo.

Na secção (II-C), comentamos que o cristal Formiato / de Lítio Mono-Hidratado é potencialmente ferroelétrico. Podemos, então, esperar que ocorra uma transição de fase ferroelétrico-paraelétrico, quando a temperatura for variada, e que essa transição possa ser observada, quando os espectros Raman forem executados às diferentes temperaturas, com base nos seguintes/ argumentos:

i) segundo a teoria de Cochran (I-D), poderíamos observar o decrescimento de um modo ótico transversal em $K=0$. À medida que a temperatura Curie fosse sendo alcançada, a frequência desse modo deveria ir a zero, e isso explicaria o aumento da constante dielétrica estática;

ii) por outro lado, se o cristal for do tipo ordem - desordem, se nos basearmos no fato de que a energia de ativação e a frequência de um modo "soft" estão relacionados entre si (secção I-F), e sabendo como a frequência associada com o mecanismo de desordem varia em função da temperatura, é possível determinar a variação de ΔU , e, então, explicar os dados de relaxação dielétrica. Neste caso, a espectroscopia Raman ainda será bastante útil, particularmente nos casos onde o fonon associado com um mecanismo de desordem é um modo de libração.

D. ESTUDOS DE ESPALHAMENTO RAMAN E INFRA-VERMELHO JÁ REALIZADOS NO CRISTAL FORMIATO DE LÍTIO MONO-HIDRATADO

Cadene (20), usando como fonte excitadora a luz polarizada de um laser He-Ne, radiação com comprimento de onda de 6328 \AA , realizou estudos de espalhamento Raman no $\text{LiHCOO-H}_2\text{O}$, e pode concluir, baseando-se em resultados anteriores de Nitta (19), que o cristal pertence ao grupo C_{2v}^9 . Esse autor, utilizou uma montagem transversal (90°), e estudou os espectros apenas à temperatura ambiente. Fêz, ainda, as classificações das frequências internas dos ions formiatos e das moléculas de água, mas considerou que as frequências ao redor de 600 cm^{-1} pertencem aos modos externos.

Krishnan e Ramanujam (28), realizaram os espectros Raman do $\text{LiHCOO-H}_2\text{O}$ para diferentes orientações com a radiação de 2537 \AA do mercúrio, usando montagens para espalhamento a 90° e "forward". Usando esta mesma radiação, fizeram estudos à temperatura do ar líquido, e com um laser de argônio (radiação com 4880 \AA), realizaram estudos de polarização. Examinaram, ainda, o espectro Raman do Formiato de Lítio em solução aquosa. Pode-se notar diversas divergências nas frequências

observadas por Cadene e Krishnan e Ramanujam.

Harvey et al (36), mediram o espectro de absorção no infra-vermelho do Formiato de Lítio Mono-hidratado, no estado poli-cristalino, na região que vai de 500 cm^{-1} até 3000 cm^{-1} , e fizeram as classificações dos picos encontrados.

Mais recentemente, Vierre e Cadene (25), mediram os espectros polarizados de reflexão no infra-vermelho, na região que vai de 300 cm^{-1} até 3500 cm^{-1} , a duas temperaturas, 295 K e 10 K, estudando ainda os parâmetros de dispersão e as constantes óticas.

Nesses estudos de espalhamento Raman e Infra-vermelho anteriormente realizados, os autores não se preocuparam com as possíveis transições de fase, nem com o fato de o cristal ser potencialmente ferroelétrico. Portanto, justifica-se uma análise mais detalhada dos espectros Raman do $\text{LiHCOO-H}_2\text{O}$, com a finalidade de se tentar comprovar sua ferroeletricidade e estudar suas características mais importantes.

E. NOSSOS ESTUDOS EXPERIMENTAIS.

1) Preparação da amostra:

Os cristais de $\text{LiHCOO-H}_2\text{O}$ utilizados em nossas experiências, foram cedidos pela Quantum Technology, Inc., não orientados. Para orientá-los, usamos a técnica do cristal oscilatório, num feixe de raio X. Descobertos os eixos x, y e z, os cristais foram cortados em direções perpendiculares aos eixos cristalográficos, muito cuidadosamente, com uma serra de diamante. O polimento foi realizado, primeiro com uma lixa, e em seguida com pasta de diamante. Verificamos que o plano (100) é um plano de clivagem. Como o cristal é altamente higroscópico, deve ser conservado em óleo, a fim de se evitar desidratação.

2) Instrumentação para o Espalhamento Raman:

O sistema para realização de espalhamento Raman consiste de: (a) a fonte e o sistema de iluminação; (b) o analisador espectral ou monocromador e (c) o sistema de detecção da radiação.

a) A fonte utilizada é um laser de Argônio, modelo 165 da Spectra Physics, na linha 5145 Å. Dentre as vantagens de se usar laser para realização do espectro Raman, podemos citar as seguintes:

- a largura da linha do laser é bem menor do que a da linha de uma lâmpada de mercúrio ou qualquer outra fonte de luz;
- a luz é coerente;
- a polarização do laser é definida e pode ser controlada a $0,1\%$; (o feixe, ao emergir do laser tem polarização perpendicular à mesa de montagem);
- a energia é concentrada em um feixe estreito e, então, a geometria da montagem pode tirar vantagem dessa concentração;
- a intensidade pode ser facilmente controlada. Em nossas experiências usamos geralmente 500 mW de potência.

A luz é colimada no cristal, através de um sistema de lentes e prismas. Utilizamos ainda um filtro de densidade neutra, para evitar danos à foto-multiplicadora quando o espectrômetro está sintonizado na linha do laser. Conforme foi explicado no capítulo III, parágrafo D, para experiências em que se deseja conhecer as componentes do tensor Raman, deve-se saber as polarizações da luz incidente e da luz espalhada; com uma placa de $1/4$ de λ , temos a possibilidade de girar a polarização do feixe do laser de 90° ; com um polarizador colocado na posição indicada na Figura IV - 1, podemos controlar a polarização da luz a ser analisada.

b) Um analisador espectral convencional, é composto de uma fenda de entrada, um sistema dispersivo, e uma fenda de saída ou sistema de lentes, que forma imagens monocromáticas / da fenda de entrada no plano focal. Usamos em nossas experiências um espectrômetro duplo, modelo 1401, da Spex. O monocromador tem uma razão de abertura $f/7.8$ e é suprido com um par de rédes de 1200 linhas/mm, "blazed" a 5000 \AA . A velocidade de varredura pode ser variada entre $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$. e $5000 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$. O mecanismo contador do comprimento de onda dá precisão de / $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

c) Quanto ao sistema de detecção da radiação, o sinal vindo do monocromador é convertido numa série de pulsos de corrente por uma foto-multiplicadora ITT com superfície de cátodo S-20. Esses pulsos são integrados num eletrômetro modelo 610 c, da Keithley, a fim de produzir no registrador, um traço da intensidade versus número de onda.

Com a montagem esquematizada na Figura IV-1, realizamos os espectros Raman do Formiato de Lítio Mono-hidratado, à temperatura ambiente, para as várias polarizações (geometria / para espalhamento a 90°). A montagem experimental para espalhamento a 180° , está esquematizada na Figura IV-2.

3) Variação da Temperatura:

Para efetuar medidas com variação da temperatura até 90 K , o cristal foi colocado num criostato para nitrogênio líquido, modelo DN 70 da Oxford Instruments. Este criostato consiste de um recipiente para nitrogênio líquido, rodeado por duas câmaras de vácuo independentes. A câmara de vácuo interna contém o recipiente para nitrogênio líquido, com uma bomba de absorção de carvão vegetal integral. O espaço de vácuo externo

A : amostra
P : polarizador
L₁ : focalizador
L₂ : objetiva
f : espelho refletor
p : prisma
F : filtro

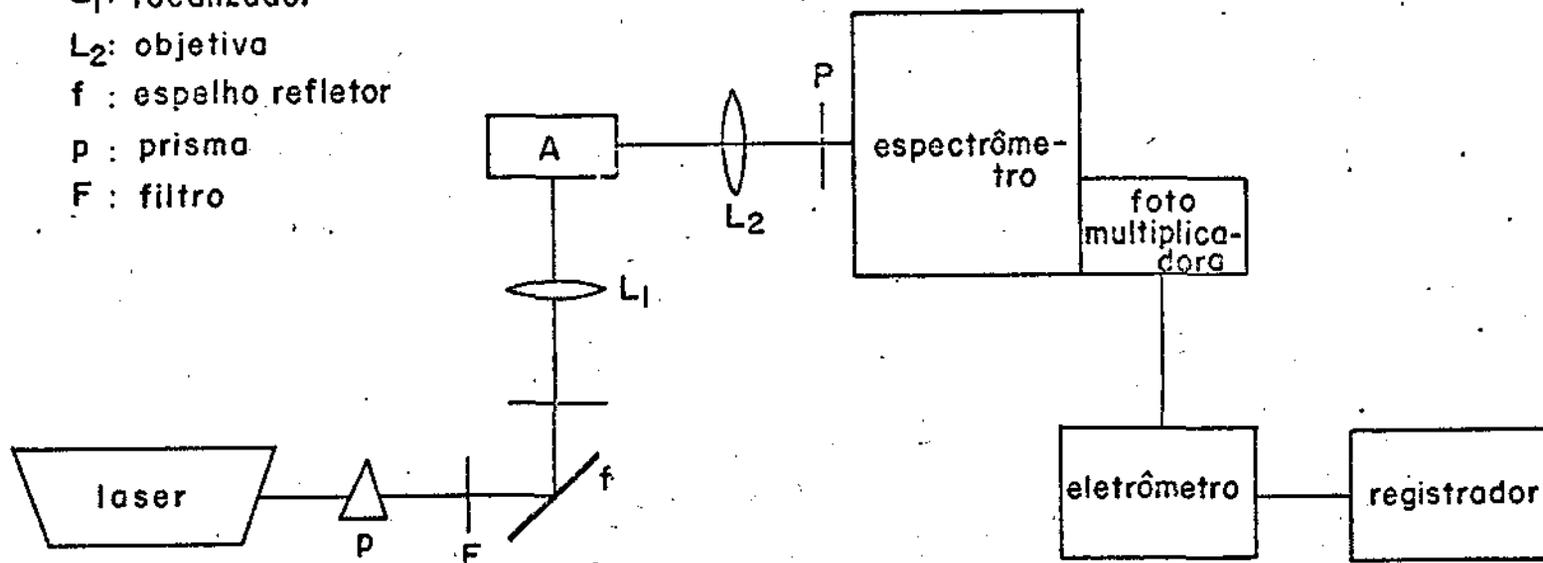


Fig. IV-1 : Diagrama de blocos da montagem experimental para espalhamento a 90°.

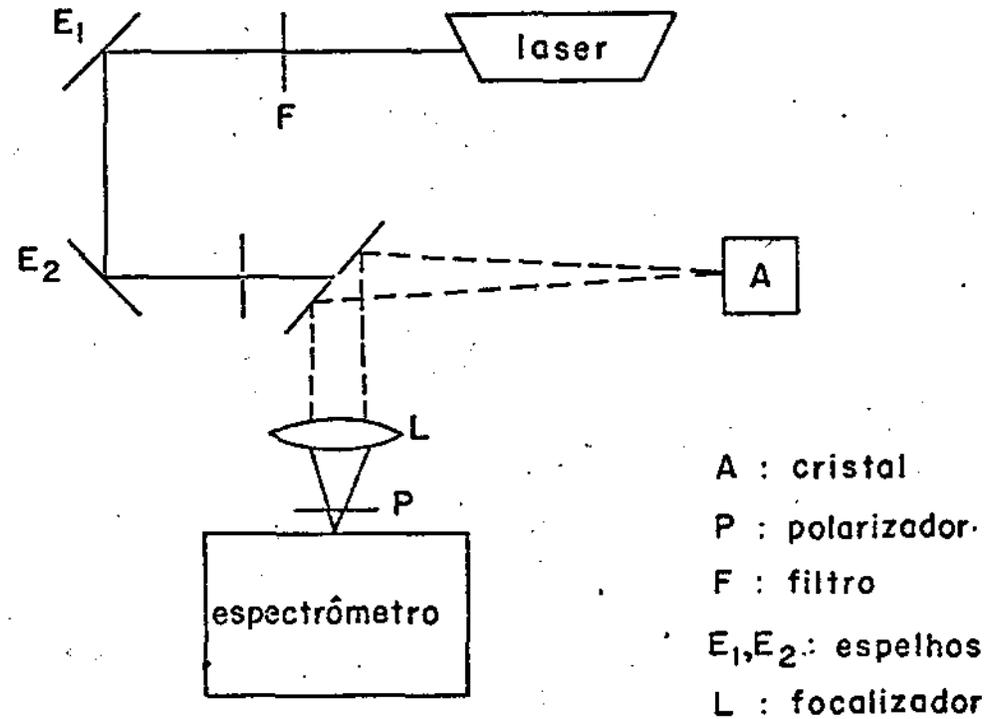


Fig.IV-2 : Diagrama de blocos da montagem experimental para espalhamento a 180° ("Back Scattering").

contém o bloco onde se coloca a amostra, trocador de calor, aquecedor e sensores de temperatura. Antes de se colocar o nitrogênio, evacuou-se ambas as câmaras até alcançarem aproximadamente 10^{-4} torr.

A temperatura foi controlada usando-se um aparelho controlador PTC da Oxford Instruments, que funciona com um sensor linear para temperaturas criogênicas (CLTS), previamente calibrado. Para medir a temperatura, usamos um termômetro de platina, também previamente calibrado, colocado junto à amostra.

O diagrama de blocos da montagem experimental utilizada, encontra-se na Figura IV-3.

Procuramos ainda, usando a mesma montagem esquematizada na Figura IV-3, realizar os espectros Raman do Formiato de Lítio Mono-Hidratado, em temperaturas acima da ambiente. Com o cristal colocado no mesmo recipiente descrito acima, conseguimos que sua temperatura subisse até 320 K, com a passagem de corrente elétrica em resistores conectados ao suporte do cristal. Como o cristal é altamente higroscópico, não é aconselhável aumentar demais sua temperatura. Já a 320 K, notamos que o cristal se desidrata, e a amostra teve que ser substituída para novas medidas.

Para conseguir a variação da temperatura até 4,2 K, utilizamos o criostato da Janis Research Company, ficando o cristal imerso em hélio líquido. A temperatura foi medida com um termômetro de platina e usamos uma configuração para espalhamento a 180° ("back scattering"), esquematizada na Figura IV-4.

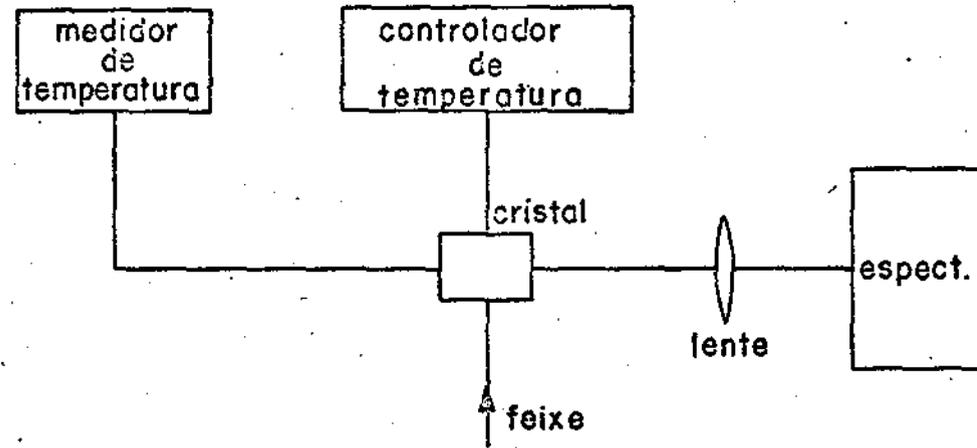


Fig. IV-3 : Diagrama de blocos da montagem experimental utilizada na execução dos espectros Raman com variação de temperatura (espalhamento em ângulo reto).

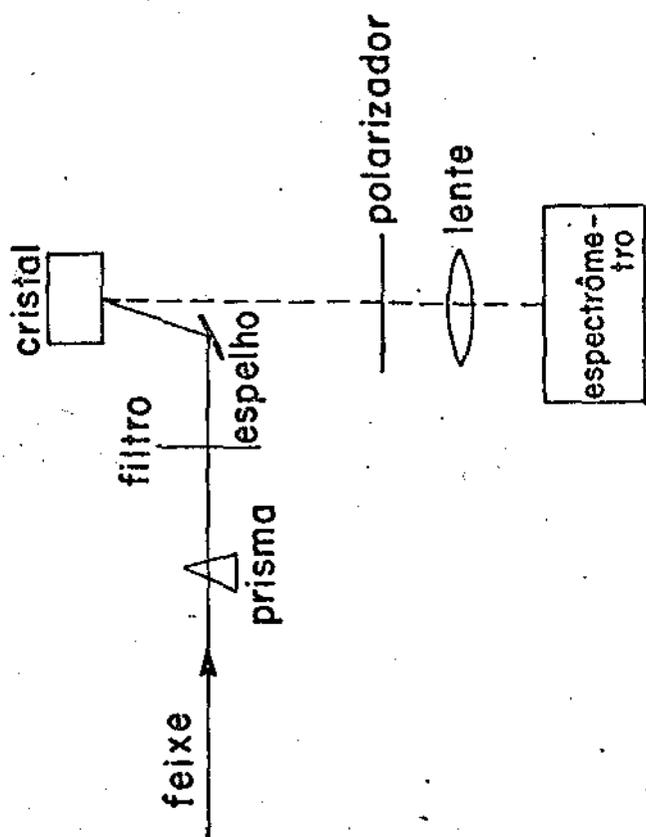


Fig. IV-4 : Diagrama da montagem experimental para espalhamento Raman à temperatura do hélio líquido ("Back Scattering").

F. RESULTADOS

Com a finalidade de melhor apresentar e classificar as vibrações internas e externas, cada espectro observado foi dividido em duas partes, ou seja, numa região de baixas frequências ($0 - 350 \text{ cm}^{-1}$), usualmente conhecida como região dos modos externos, e numa região de altas frequências ($400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$), onde devem aparecer os modos internos do ion formiato e da molécula de água.

1 - ESPALHAMENTO RAMAN À TEMPERATURA AMBIENTE:

Os espectros dos modos A_1 , na região de baixas frequências, com as orientações $Z(XX)\bar{Z}$ (LO), $Z(YY)\bar{Z}$ (LO), $X(YY)\bar{X}$ (TO) e $X(ZZ)Y$ (TO), são mostrados na Figura IV-5, e os espectros correspondentes na região de frequências altas estão na Figura IV-6. Não mostramos o espectro $Z(YY)\bar{Z}$ na Figura IV-6, porque o mesmo é idêntico ao $X(YY)\bar{X}$. As posições dos picos, com suas alturas e formas de linhas estão nas tabelas IV-2 e IV-3, para as regiões de baixas frequências e altas frequências, respectivamente. Em geral, existem 15 picos no espectro de frequências altas e 9 modos na região de frequências baixas.

Os espectros de baixas frequências para a simetria A_2 (orientação $X(YX)Y$), simetria B_1 (orientação $X(ZX)Y$), e simetria B_2 (orientação $X(YZ)Y$), estão na Figura IV-7, e os espectros correspondentes de altas frequências, estão na Figura IV-8. A Figura IV-9 mostra a região de altas frequências para a configuração $X(YZ)\bar{X}$ (B_2 -TO). As frequências de pico para esses espectros e mais os correspondentes às configurações $Y(XZ)\bar{Y}$ e $X(YZ)\bar{X}$, (B_1 (TO) e B_2 (TO), respectivamente), foram reunidos na tabela IV-4 e IV-5. As quantidades entre parênteses denotam as alturas aproximadas dos picos e as formas aproximadas das linhas. São observados 8 fonons A_2 , 8 fonons B_1 , 14 fo

mons B_2 na região de baixas frequências. O número de fonons na região de altas frequências é $5 A_2 + 6 B_1 + 12 B_2$.

2 - ESPALHAMENTO RAMAN A 90 K:

Procedendo como foi descrito anteriormente (secção IV-E-3), pudemos efetuar os espectros Raman na temperatura de 90 K. Os espectros dos modos $A_1(TO)$ (orientação $X(ZZ)Y$), A_2 (orientação $X(YX)Y$), B_1 (orientação $X(ZX)Y'$) e B_2 (orientação $X(YZ)Y$), região externa, são mostrados na Figura IV-10; os espectros dos mesmos modos, região interna, são mostrados na Figura IV-11. Na região de baixas frequências, notamos 7 fonons A_1 , 13 A_2 , 11 B_1 e 20 B_2 . Na região de frequências altas, pudemos observar 10 A_1 , 10 A_2 , 7 B_1 e 16 B_2 . As posições dos picos, com suas alturas e formas das linhas estão nas tabelas IV-2 (A_1 , baixas frequências), IV-3 (A_1 , altas frequências), IV-4 (A_2, B_1 e B_2 , baixas frequências) e IV-5 (A_2, B_1 e B_2 , altas frequências).

3 - ESPALHAMENTO RAMAN A 4,2 K:

Na Figura IV-12, mostramos os espectros dos modos $A_1, Y(ZZ)\bar{Y}$, nas duas regiões indicadas, e na Figura IV-13 é mostrado o espectro do modo $B_1 (Y(ZX)\bar{Y})$, região de baixas frequências. Na tabela IV-2, estão as posições dos fonons $A_1 (Y(ZZ)\bar{Y})$ - frequências baixas); na tabela IV-3, estão algumas regiões das altas frequências para a mesma configuração, e na tabela IV-4 estão as posições dos fonons $B_1 (Y(ZX)\bar{Y})$, baixas frequências.

4 - ESPALHAMENTO RAMAN A 320 K:

Não notamos quaisquer novas linhas, nem variações nas frequências Raman, embora as intensidades tenham diminuído sensivelmente e as linhas tenham se tornado mais largas. Com o aumento da temperatura, o cristal sofreu forte desidratação,

tendo de ser substituído para as experiências seguintes. Na Figura IV-14, mostramos os espectros das configurações X(ZZ)Y, X(YX)Y, X(YZ)Y e X(ZX)Y, região de baixas frequências, na ordem em que foram tomados; na tabela IV-2 colocamos as frequências correspondentes à configuração X(ZZ)Y.

G. DISCUSSÃO SOBRE OS FONONS

Todos os espectros observados podem, em princípio, serem classificados sob as quatro categorias seguintes: 1) oscilações internas dos ions formiats; 2) oscilações internas das moléculas de água; 3) região de baixas frequências; 4) "over-tones" e combinações.

1 - OSCILAÇÕES INTERNAS DOS IONS FORMIATOS:

O ion formiato, nos estados líquido ou gasoso, tem simetria C_{2v} . Existem, portanto, seis vibrações fundamentais, classificadas como $3A_1 + 2B_1 + B_2$ (37). A classificação desses modos, em termos das vibrações atômicas, é a seguinte:

Descrição	classificação	tipo
"stretch" C-H	ν_1	A_1
"stretch" O-C-O simétrico	ν_2	A_1
deformação O-C-O simétrica	ν_3	A_1
"stretch" O-C-O assimétrico	ν_4	B_1
deformação O-C-O assimétrica	ν_5	B_1
deformação "fora do plano"	ν_6	B_2

Esta descrição é só aproximada e se refere apenas aos movimentos predominantes dos átomos. Por exemplo, como existem 3 fonons A_1 , os vetores da base que descrevem o "stretch" C-H ou o "stretch" O-C-O, combinam-se linearmente para dar uma combinação dessas vibrações.

Quando o ion formiato está no cristal, a simetria, em geral, é reduzida. De acordo com os dados cristalográficos (23), esse ion não apresenta nenhuma simetria no cristal de Formiato de Lítio Mono-hidratado. Entretanto, desde que todos os átomos no ion formiato estão praticamente no plano bc, podemos considerar que o ion tem uma simetria de espelho (23). Essa hipótese foi confirmada por Vierende e Cadene (26) a partir de seus dados de Infra-vermelho. Entretanto, de acordo com Enders-Beumer e Harkena (21) e Tellgren et al (24), as duas distâncias C - O estão muito próximas, de forma a aproximar a simetria do ion da C_{2v} , no cristal. Os autores Tellgren et al afirmam, mesmo, que os dados existentes de Raman e infra-vermelho podem ser interpretados para confirmar seus pontos de vista.

Se a molécula não ocupa nenhum "sítio" de simetria no cristal, todas as seis vibrações fundamentais devem estar presentes em qualquer estudo de polarização do espectro Raman. Existem quatro grupos formiato no cristal, e, então, as vibrações internas devidas a esse grupo podem ser classificadas como $6A_1 + 6A_2 + 6B_1 + 6B_2$. Essas vibrações internas foram identificadas nas tabelas IV-3 e IV-5, para várias simetrias. Os espectros do ion formiato, pertencentes às espécies $A_2 (\alpha_{XY})$ e $B_1 (\alpha_{ZX})$ parecem-se muito, embora não sejam idênticos; da mesma forma, são bastante semelhantes os espectros das espécies $A_1 (\alpha_{ZZ})$ e $B_2 (\alpha_{ZY})$. Isso mostra que os ions formiatos possuem, aproximadamente, simetria de espelho C_s , perpendicular ao eixo x. Entretanto, não podemos, por espalhamento Raman ou espectroscopia no Infra-vermelho, responder se o ion possui ou não, simetria C_{2v} , pois no presente caso, o eixo C_2 (bissetor do ângulo O-C-O) não é um eixo principal.

O aparecimento de dois modos ν_2 (em vez de um), na mesma polarização, sugere uma possível contribuição de outras orientações. As vibrações fundamentais do ion formiato são um tanto quanto diferentes a diferentes polarizações. Isso é devido ao fato do campo local ser diferente em cada "sítio" do ion.

2 - OSCILAÇÕES INTERNAS DA MOLÉCULA DE ÁGUA:

Os modos normais da molécula de água no estado gasoso são: (i) "stretching" simétrico O - H (ν_1), (ii) "bending" H-O-H (ν_2) e (iii) "stretching" anti-simétrico (ν_3). Esses modos ocorrem a 3652, 1595 e 3756 cm^{-1} , respectivamente. Porém, quando a molécula de água está dentro da rede cristalina, as posições desses modos dependem da formação de pontes de hidrogênio. Essas frequências foram identificadas nas tabelas IV-3 e IV-5. O desvio das vibrações de "stretching" para as regiões ~ 3350 e $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$, indicam, claramente, que existem fortes pontes de hidrogênio nesse cristal. Pode-se concluir o mesmo a partir do fato dessas linhas serem muito largas. Uma vez que as moléculas de água estão em posições gerais no cristal, seus modos normais de vibração devem aparecer em todas as polarizações estudadas.

Progressos consideráveis no estudo das relações entre as pontes de hidrogênio e as vibrações normais da rede, foram introduzidos por Pimentel e Sederholm (38), Lippincott e Schroeder (39) e Nakamoto et al (40). Esses autores organizaram gráficos das frequências de "stretching" contra os comprimentos das pontes de hidrogênio (distâncias O...O), e deram relações empíricas entre a distância O...O e a frequência de "stretching" simétrico correspondente. Usando dados das referências (39) e (40), encontramos as distâncias O...O, as e -

nergias das pontes de hidrogênio, e as frequências de "stretching" O - O simétricas. Nossos resultados figuram na tabela IV-6. Essas frequências apresentam-se em boa concordância com as observadas. Se compararmos os espectros executados à temperatura ambiente, com aqueles realizados às temperaturas baixas, descobriremos que a energia da ponte de hidrogênio cresce à medida que a temperatura é reduzida. Temos, ainda, que as distâncias O...O, de $\sim 2,73 \text{ \AA}$ e $\sim 2,87 \text{ \AA}$, estão bastante próximas daquelas determinadas cristalograficamente, que são $2,715 \text{ \AA}$ e $2,897 \text{ \AA}$.

Não encontramos nenhuma frequência na região do "bending" H - O - H. Cadene (20) diz ter observado um pico muito fraco correspondente a essa vibração, em cerca de 1649 cm^{-1} , na polarização XX, e em 1644 , na polarização YY, embora os espectros não tenham sido publicados. Realmente, é nessa região que deveríamos encontrar essa frequência, em virtude da existência de pontes de hidrogênio no cristal.

3 - REGIÃO DE BAIXAS FREQUÊNCIAS

Consideramos que o espectro da região que se estende da linha excitadora até 350 cm^{-1} , é devido às oscilações externas dos íons. Em virtude da ocorrência de pontes de hidrogênio, existem alguns picos adicionais nessa região, devidos às oscilações simétricas O - H ... O. Com base em nossos estudos de polarização, dividiremos a discussão dessa região, de acordo com as espécies de simetrias.

3-1) FONONS A_1

Esses fonons têm momento de dipolo na direção z, e são ativos no espalhamento Raman e no infra-vermelho. Os espectros dos fonons A_1 externos são mostrados nas Figuras IV-5, IV-10,

IV-12 e IV-14, correspondendo às temperaturas 295 K, 90 K, 4,2 K e 320 K, respectivamente. Podemos notar os seguintes aspectos interessantes:

i) os espectros das componentes XX, YY e ZZ são muito diferentes entre si, com respeito às intensidades, e são independentes da configuração usada. As intensidades relativas dos fonons são bastante dependentes do tensor de polarizabilidade escolhido; por exemplo, o fonon com frequência 104 cm^{-1} , na componente ZZ, é pelo menos duas ordens de magnitude maior que na componente XX. De fato, alguns dos fonons são tão fracos, em algumas polarizações, que sua detecção se torna bastante difícil. Isso mostra que o cristal é bastante anisotrópico, observação consistente com as grandes diferenças nos índices de refração principais, encontrados por Singh et al (23);

ii) as orientações $Z(XX)\bar{Z}$ e $Z(YY)\bar{Z}$ correspondem a polarizações LO puras para os fonons A_1 , e as configurações $X(YY)\bar{X}$ e $X(ZZ)Y$ correspondem a fonons A_1 (TO) puros. O fato de que esses espectros exibem as mesmas frequências Raman, mostra que não existe separação LO-TO nesses modos. Isso significa que as forças iônicas são muito fracas no cristal e que os fonons contribuem muito pouco para a constante dielétrica de baixas frequências.

A tabela IV-2 mostra as frequências dos fonons A_1 para as várias orientações e temperaturas. Obtivemos 9 modos correspondentes à simetria A_1 , à temperatura ambiente. Dois desses modos, os que estão a $\sim 105 \text{ cm}^{-1}$ e a $\sim 217 \text{ cm}^{-1}$, devem ser associados com as frequências de "stretching" O - H ... O das pontes de hidrogênio (O - H correspondendo às moléculas de água), para distâncias O ... O de $\sim 2,84 \text{ \AA}$ e $2,74 \text{ \AA}$, respectivamente. Essas frequências, e as distâncias O ... O, foram obtidas u -

sando as curvas de correlação, dadas por Lippincott e / Schroeder (39) e Nakamoto et al (40). Ficamos, portanto, com 7 frequências a serem associadas com as oscilações externas / dos vários íons. Essas frequências devem ser relacionadas às vibrações dos grupos Li e HCOO, uns contra os outros, (se considerarmos que as forças entre a molécula de água e o Li ou HCOO são muito fracas). Esse número está bem perto do predito pela teoria de grupos (8 modos), quando consideramos apenas os grupos Li e HCOO.

Os espectros no espalhamento a 180° ("back scattering") mostram "asas" na região de baixas frequências, decorrentes de luz espúrea do laser, já que não aparecem na geometria de espalhamento a 90° .

O espectro da configuração X(ZZ)Y a 320 K, é muito semelhante àquele executado à temperatura ambiente, exceto que as linhas são mais largas, e um novo pico aparece em cerca de 116 cm^{-1} (embora exista um pico de igual frequência nos espectros X(ZX)Y e X(YZ)Y à temperatura ambiente). Esse pico deve ser resultante de uma ligeira desorientação da amostra no criostato, o que causa o aparecimento do modo $B_1 (\alpha_{ZX})$, junto com a polarização α_{ZZ} .

Os espectros A_1 a 90 K são muito semelhantes àqueles encontrados à temperatura ambiente, exceto por um pequeno acréscimo na maioria das frequências. Essa é uma indicação da existência de forças interiônicas mais fortes às temperaturas baixas. A frequência de 133 cm^{-1} (à temperatura ambiente), decresceu para 131 cm^{-1} . Esse decrescimento, entretanto, não é o suficiente para identificá-la como um modo "soft". De fato, essa frequência não diminui mais, mesmo à temperatura do hélio líquido. O aspecto mais interessante a ser notado, é o conside-

rável aumento na intensidade da linha a 105 cm^{-1} , à medida que a temperatura diminui. Essa frequência está associada com o "stretching" simétrico da vibração $0-H...0$, que sabemos tratar-se de uma ponte de hidrogênio. A intensidade desse modo / cresce ainda mais à temperatura do hélio líquido, e sua frequência cresce para 109 cm^{-1} , o que sugere ponte de hidrogênio mais forte a temperaturas mais baixas. Vários novos picos aparecem à temperatura de 4,2 K. Isso acontece porque trabalhamos com uma geometria de espalhamento a "back scattering", com um ângulo de $\sim 15^\circ$, e introduzimos, assim, possíveis interferências de outras polarizações. Para testar essa possibilidade, estudamos o espectro à temperatura ambiente no criostato para hélio líquido, e, pela comparação com outros espectros tomados à temperatura ambiente, notamos que nenhum pico aparece e nenhum desaparece repentinamente, fatos que poderiam mostrar qualquer / mudança estrutural. Também não existe nenhuma indicação de um modo "soft".

3-2) FONONS A_2

Esses fonons são não dipolares e, conseqüentemente, a tivos apenas no espalhamento Raman. Os espectros da região externa dos fonons A_2 são mostrados nas Figuras IV-7, IV-10 e IV-14 à temperatura ambiente, 90 K e 320 K, respectivamente. As frequências para temperatura ambiente e 90 K foram colocadas na tabela IV-4. Dos 8 picos observados na orientação $X(YX)Y$, seis são razoavelmente intensos. A teoria de grupos prediz 9 fonons A_2 nessa região, quando consideramos forças fracas entre as moléculas de água e os outros ions, e 15 fonons A_2 considerando-se que essas forças são fortes.

Como as intensidades correspondentes às frequências

de "stretching" O-H são muito fracas e não aparecem nessa polarização, nenhuma tentativa foi feita para identificar, na região de baixas frequências, os modos O-H...O das pontes de hidrogênio.

A 90 K, vários novos picos aparecem no espectro X(YX)Y, na vizinhança dos picos existentes à temperatura ambiente, e o número total de picos observados sobe a 13. Os picos à temperatura ambiente são, em geral, muito intensos e largos e, então, esses novos modos não podiam ser resolvidos. Entretanto, quando diminuímos a temperatura, os picos se tornam mais finos, e é possível a observação de 13 dos 15 fonons A_2 . As curvas de Lippincott e Schroeder para as frequências O-H, permitiram associar o modo em 220 cm^{-1} à vibração "stretching" simétrica O-H...O.

Como os fonons A_2 não são ativos no infra-vermelho, eles não contribuem para a constante dielétrica, e devem, portanto, ser menos importantes do ponto de vista de ferroelectricidade.

3-3) FONONS B_1

Nas Figuras IV-7, IV-10, IV-13 e IV-14, mostramos os espectros dos fonons B_1 , estudados com diferentes orientações, e às temperaturas 295 K, 90 K, 4,2K e 320 K. Esses fonons têm momento de dipolo ao longo do eixo y, e são então ativos no espalhamento Raman e no infra-vermelho. As frequências dos modos estão nas tabelas IV-4 e IV-5. Existem 5 fonons moderadamente intensos e três fracos. O número total está de acordo com os cálculos teóricos, quando consideramos ligações fracas entre as moléculas de água e o resto do cristal. O espectro tomado com a geometria "back scattering" é bastante semelhante àquelo

feito a ângulo reto, mostrando que não existe separação LO-TO, para esses fonons. A banda que aparece em 80 cm^{-1} , pode ser considerada como devida à vibração "stretching" simétrica O-H...O da ponte de hidrogênio.

O espectro a 90 K apresenta 11 picos, mostrando ligações mais fortes entre as moléculas de água e os íons formiatos. As frequências existentes, entretanto, não mudam apreciavelmente, mesmo à temperatura de 4,2 K, o que indica que não existe a aproximação de uma transição estrutural. O pequeno aumento de algumas frequências, deve-se ao fato de as forças interiônicas se tornarem mais intensas.

O espectro a 320 K é muito semelhante àquele tomado à temperatura ambiente, exceto que as linhas são mais largas.

3-4) FONOES B_2

Os espectros $X(YZ)Y$ e $X(YZ)\bar{X}$, que correspondem à simetria B_2 , são mostrados nas Figuras IV-7, IV-10 e IV-14, a 295 K, 90 K e 320 K, respectivamente. As frequências de pico foram colocadas na tabela IV-4, para as regiões externas. Esses modos têm momento de dipolo na direção x, e são, portanto, ativos no espalhamento Raman e no infra-vermelho.

Existem 14 fonons na região de baixas frequências. A fim de explicar esse número, temos que considerar que as ligações entre as moléculas de água e as outras moléculas, são comparáveis às ligações que existem entre as demais moléculas. Deve ser mencionado que os números de frequências baixas observados nas outras espécies, são muito menores que os preditos pela teoria de grupos, quando consideramos ligações fortes entre as moléculas de água e as outras unidades da célula.

Os modos situados em 75, 73 e 216 cm^{-1} , são identifi-

cados como vibrações "stretching" simétricas O-H...O.

Existem 20 modos no espectro tomado a 90 K. O cristal é altamente bi-refringente, e, então, uma pequena desorientação da amostra no criostato, poderia produzir várias interferências de outras polarizações. Não encontramos nenhum modo "soft", quando a temperatura é diminuída.

4 - HARMÔNICOS ("OVERTONES"), E COMBINAÇÕES

Existem alguns picos nas regiões de frequências internas dos espectros, que não puderam ser associados com as vibrações fundamentais. Para atribuí-los a harmônicos, ou combinações, deveríamos estudar os espectros de segunda ordem dos fônons de toda a Zona de Brillouin. Entretanto, sabe-se que as frequências internas são altamente não dispersivas, e, assim, as seguintes regras podem ser úteis, na atribuição dos harmônicos e das combinações:

- i) as frequências fundamentais que dão os harmônicos e as combinações, devem ser moderadamente fortes;
- ii) o modo associado com a soma de frequências, tem intensidade maior que o modo da diferença.

Com base no exposto, o modo que aparece em $\sim 2130 \text{ cm}^{-1}$ pode ser associado com $\nu_2 + \nu_3$, e aquele que aparece em $\sim 2750 \text{ cm}^{-1}$ como $2\nu_2$. O modo em 3002 cm^{-1} pode ser devido à combinação de uma frequência da rede em $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ e a vibração ν_1 .

TABELA IV-2

FONONS A_1 - REGIÃO DE BAIIXAS FREQUÊNCIAS

Z(XX) \bar{Z} Temp. amb. L0	X(YY) \bar{X} temp. amb. T0	Z(YY) \bar{Z} temp. amb. L0	X(ZZ)Y temp. amb. T0	X(ZZ)Y 90 K T0	Y(ZZ) \bar{Y} 4,2 K T0	X(ZZ)Y 320 K T0	
					79 (7)		
78(15)	78(90)	78(46)	77(75)	82(9)	84(47)	80(3)	
104(3)	105(37)	104(32)	105(46)	107(64)	109(290)	106(10)	0 ... 0
				116(4)	116(55)	116(4)	
129(6)	129(8)	132(8)	133(20)	131(2)	131(18)	129(2)	
	150(14)	151(11)	149(26)	152(2)	154(11)		
171(16)	172(39)	171(37)	169(40,L)	172(4,L)	171(131)	167(5,L)	
					178(20)		
191(9)	186(13)	190(14,L)	183(26)		194(7)		
217(3,L)	220(12,L)	218(13)	217(136)	224(30)	227(176)	218(2,L)	0 ... 0
	276(8,L)	283(5,L)	274(15,L)	288(3)	291(16)		
331(1)							

TABELA IV-3

FONONS A_1 - REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS

Z(XX) \bar{Z} LO temp. amb.	X(YY) \bar{X} TO temp. amb.	Z(YY) \bar{Z} LO temp. amb.	X(ZZ)Y TO temp. amb.	X(ZZ)Y TO 90 K	Y(ZZ) \bar{Y} TO 4,2 K	CLASSIFICAÇÃO
			425(6,L)		445(6,L)	
			517(7,L)	568(2)	523(7)	
					561(13)	
			625(20,L)	653(8)	656(40)	
			784(77)	788(15)	790(67)	ν_3
					805(5)	
1069(2)	1068(3)	1068(3)				ν_6
	1354(3)	1355(2)	1355(o)	1324(6)		ν_2
1373(7)	1371(34)	1375(40)	1371(1060)	1372(224)		ν_2
1393(1)	1382(26)	1391(4)	1399(o)	1389(7)		ν_5
			1585(7,L)			ν_4
-	-	-	-	-	-	"bend" da H ₂ O
			2129(7)	2128(2)		$\nu_2 + \nu_3$
2750(1)	2751(5)	2751(4)	2751(17)	2752(3)		$2\nu_2$
2858(2)	2858(20)	2860(17)	2859(89)	2862(18)		ν_1
			3002(10,L)			$\nu_2 + 130$
	3108(5,L)	3115(4,L)	3115(15,L)	3080(4,L)	3075(14,L)	"stretch" O - H
3416(1,L)			3392(39,L)	3345(9,L)	3339(17,L)	"stretch" O - H

L = largo ; o = ombro

TABELA IV-4

FONONS A_2 , B_1 e B_2 - REGIÃO DE BAIXAS FREQUÊNCIAS

X(YX)Y temp.amb.	X(YX)Y 90 K	X(ZX)Y temp.amb.	Y(XZ) \bar{Y} temp.amb. T0	X(ZX)Y 90 K T0	Y (ZX) \bar{Y} 4,2 K T0	X(YZ)Y temp.amb.	X(YZ) \bar{X} temp.amb. T0	X(YZ)Y 90 K	
						47(3)	46(3)	46(1)	
52(45)	50(13)					52(2)		50(1)	
				76(2)		75(o)	75(o)	75(2)	
76(56)	75(29)	80(78)	80(70)	82(31)	83(167)	78(5)	78(5)	81(3)	0 ... 0
								90(1)	
105(o)						100(7)	100(7)	100(4)	
108(25)	108(14)	106(o)	106(o)	107(3)	108(9)	104(7)	104(7)	106(6)	
	114(3)	114(107)	114(105)	114(63)	115(400)	113(4)		114(4)	
		125(9)	126(25)	129(6)	133(35)	127(14)	127(13)	130(15)	
132(104)	133(60)	130(o)		134(3)				152(1)	
	150(1)	164(145)	164(190)	169(o)		158(11)	158(11)	162(13)	
174(83)	169(o)			172(93)	170(1040)		168(7)	169(7)	
	176(o)					180(6)	179(7)	175(4)	
	183(58)				184(13)			186(7)	
	191(o)				194(6)			190(o)	
217(o,L)	222(4)		215(10)		227(40)	216(3)	216(3)	222(4)	0 ... 0
232(72)	237(72)	232(9)	230(5)	234(o)		230(3)		237(4)	
				237(5)	240(8)			248(1)	
				249(5)					
					272(4)				
	289(1)				290(3)	289(3,L)	280(6,L)	288(2)	
								303(5)	

TABELA IV-5

FONONS A_2 , B_1 e B_2 - REGIÃO DE ALTAS FREQUÊNCIAS

X(YX)Y temp. amb.	X(YX)Y 90 K	X(ZX)Y temp. amb.	Y(XZ) \bar{Y} temp. amb. T0	X(ZX)Y 90 K	X(YZ)Y temp. amb.	X(YZ) \bar{X} temp. amb. T0	X(YZ)Y 90 K	CLASSIFICAÇÃO
431(1)	440(1)					444(2)	440(2)	
							778(2)	
	798(1)				794(8)	791(11)	798(8)	ν_3
1069(8)	1066(4)	1069(4)	1069(5)	1068(3)	1069(2)	1071(2)	1071(2)	ν_6
					1352(2)	1355(2)	1356(2)	ν_2
					1368(o)		1372(14)	ν_2
	1372(3)			1372(3)				ν_2
1378(2)	1376(1)	1372(3)	1370(4)	1377(2)	1378(40)	1375(50)	1379(61)	ν_3
	1382(3)							
	1390(1)	1384(3)	1384(3)	1384(2)	1387(23)	1383(o)	1388(44)	ν_5
						1587(1)		ν_4
-	-	-	-	-	-	-	-	"bend" da H ₂ O
					2130(1)	2137(2)	2129(2)	$\nu_2 + \nu_3$
2752(1)	2750(1)	2752(1)	2752(1)	2750(1)	2752(5)	2751(7)	2750(8)	$2\nu_2$
							2770(1)	
2860(3)	2862(4)	2859(3)	2860(4)	2858(4)	2860(29)	2860(28)	2861(45)	ν_2
					3003(4,L)	2997(2,L)	3002(1,L)	$\nu_2 + 130$
	3079(1,L)				3131(7,L)	3114(3,L)	3096(3,L)	"stretch" O - H
							3327(1,L)	"stretch" O - H
		3457(1,L)	3456(3,L)	3431(1,L)			3427(2,L)	

66

L = largo ; o = ombro

TABELA IV-6

FREQUÊNCIAS ASSOCIADAS COM AS PONTES DE HIDROGÊNIO

	ν_0 (cm^{-1})	$R(0\dots 0)^*$ Å	$\Delta\nu = 3700 - \nu_0$ (cm^{-1})	$R(0\dots 0)^{**}$ Å	ENERGIA kcal/mol.	w (cm^{-1})	FREQ.OBSER- VADAS(cm^{-1})
X(Y \bar{Y}) \bar{X}	3108	$2,74 \pm 0,01$	592	2,73	4,8	214	220
Z(Y \bar{Y}) \bar{Z}	3115	$2,74 \pm 0,01$	585	2,74	4,8	204	218
X(Z \bar{Z})Y	3117	$2,73 \pm 0,02$	583	2,74	4,8	204	217
X(Z \bar{Z})Y	3390	$2,84 \pm 0,02$	310	2,86	2,8	105	105
X(Z \bar{Z})Y (90 K)	3080	$2,73 \pm 0,01$	620	2,71	5,2	225	224
X(Z \bar{Z})Y (90 K)	3345	$2,82 \pm 0,02$	355	2,84	3,1	114	107
Y(Z \bar{Z}) \bar{Y} (4,2K)	3065	$2,73 \pm 0,01$	635	2,71	5,2	225	227
Y(Z \bar{Z}) \bar{Y} (4,2K)	3344	$2,81 \pm 0,01$	356	2,84	3,1	114	109
X(Y \bar{X})Y (90 K)	3079	$2,73 \pm 0,01$	621	2,71	5,2	225	222
Y(X \bar{Z}) \bar{Y}	3456	$2,87 \pm 0,01$	244	2,90	2,2	84	80
X(Z \bar{X})Y (90 K)	3431	$2,86 \pm 0,01$	269	2,88	2,3	90	82
X(Y \bar{Z})Y	3128	$2,74 \pm 0,01$	572	2,73	4,2	213	216
X(Y \bar{Z})Y (90 K)	3096	$2,73 \pm 0,01$	604	2,72	5,0	220	222
X(Y \bar{Z})Y (90 K)	3427	$2,86 \pm 0,01$	273	2,88	2,3	90	81

* da referência (40)

** da referência (39)

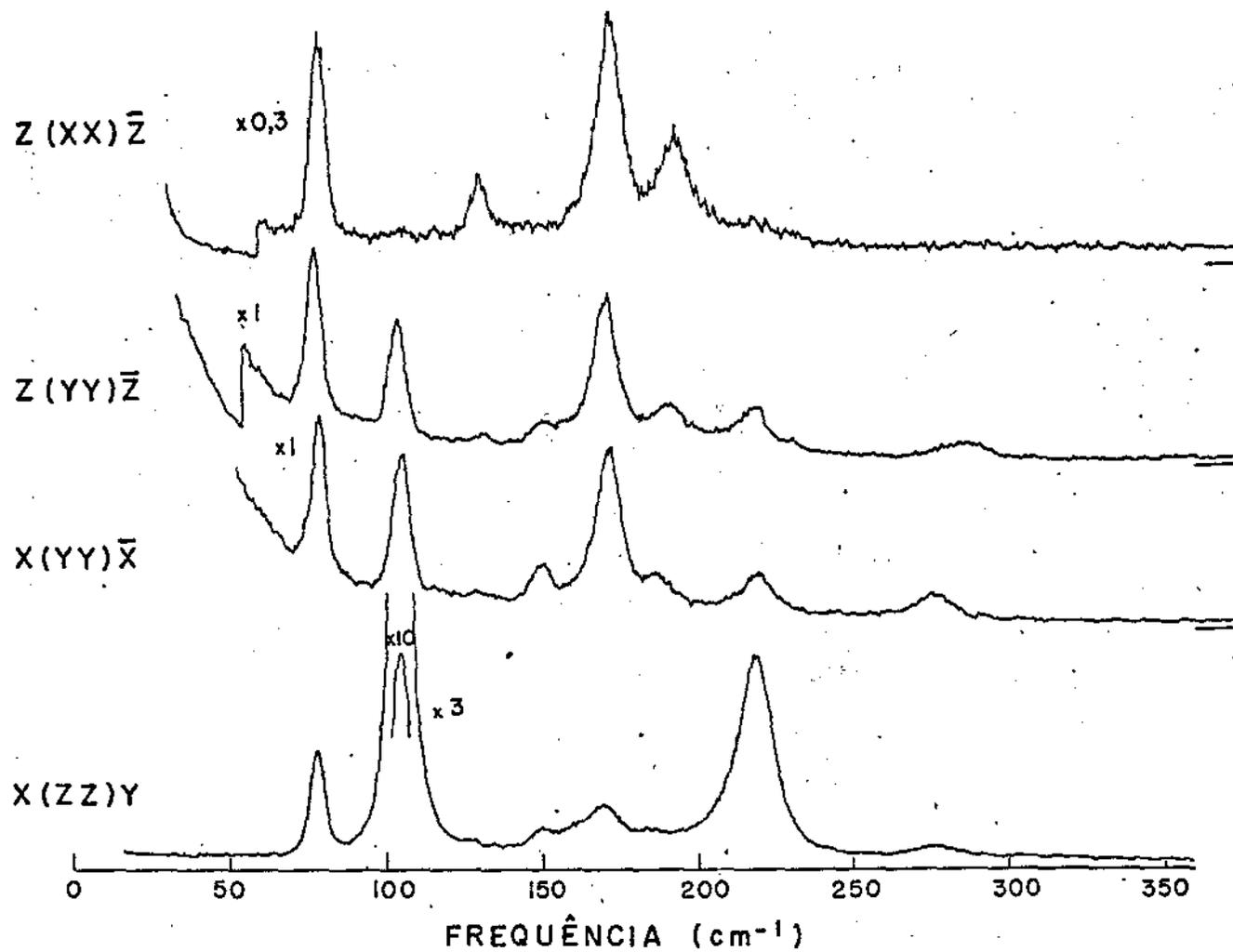


Figura IV-5: Espectros Raman dos fonons A_1 à temperatura ambiente (região de baixas frequências).

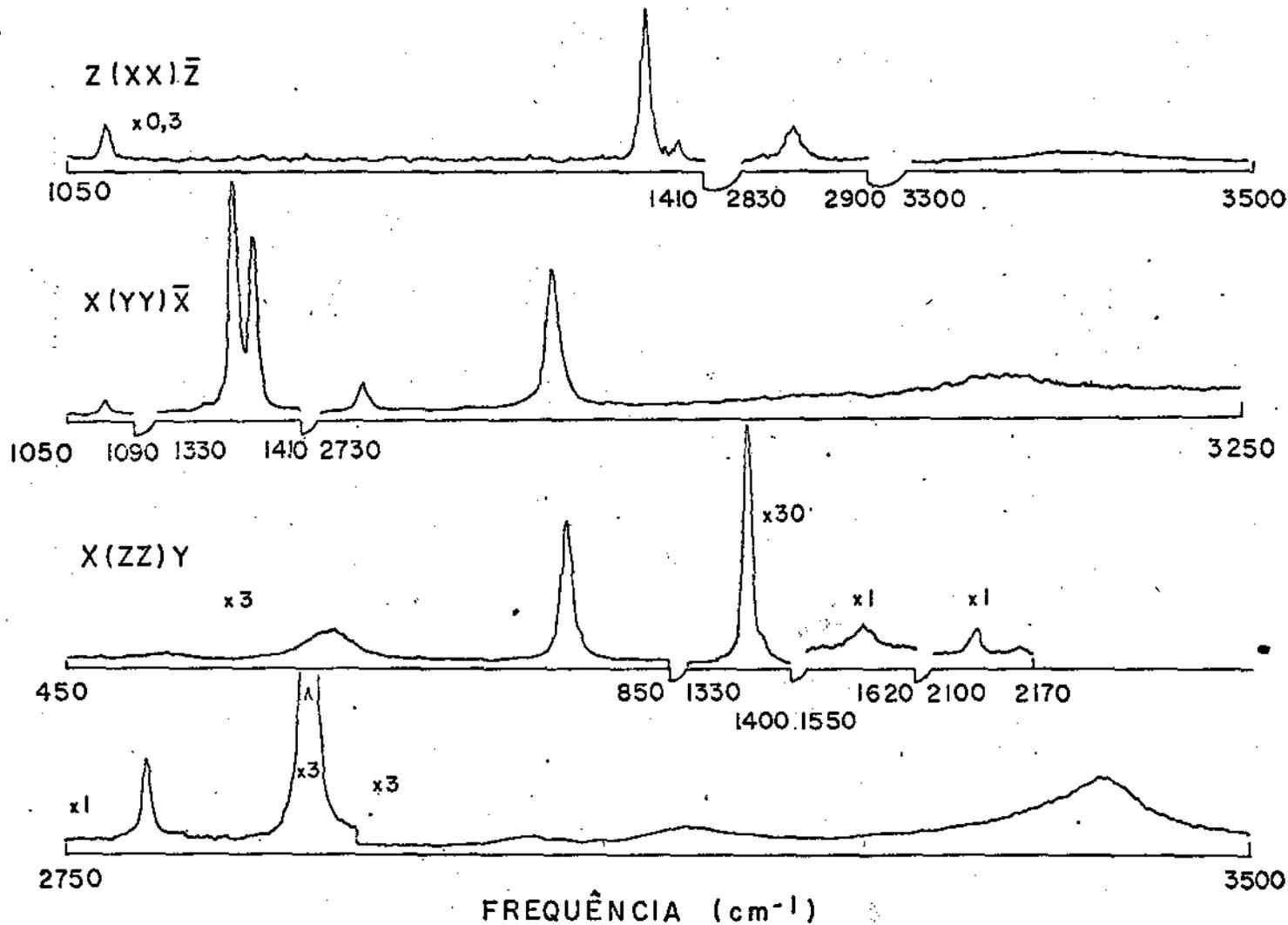


Figura IV-6: Espectros Raman dos fonons A_1 à temperatura ambiente (região de altas frequências).

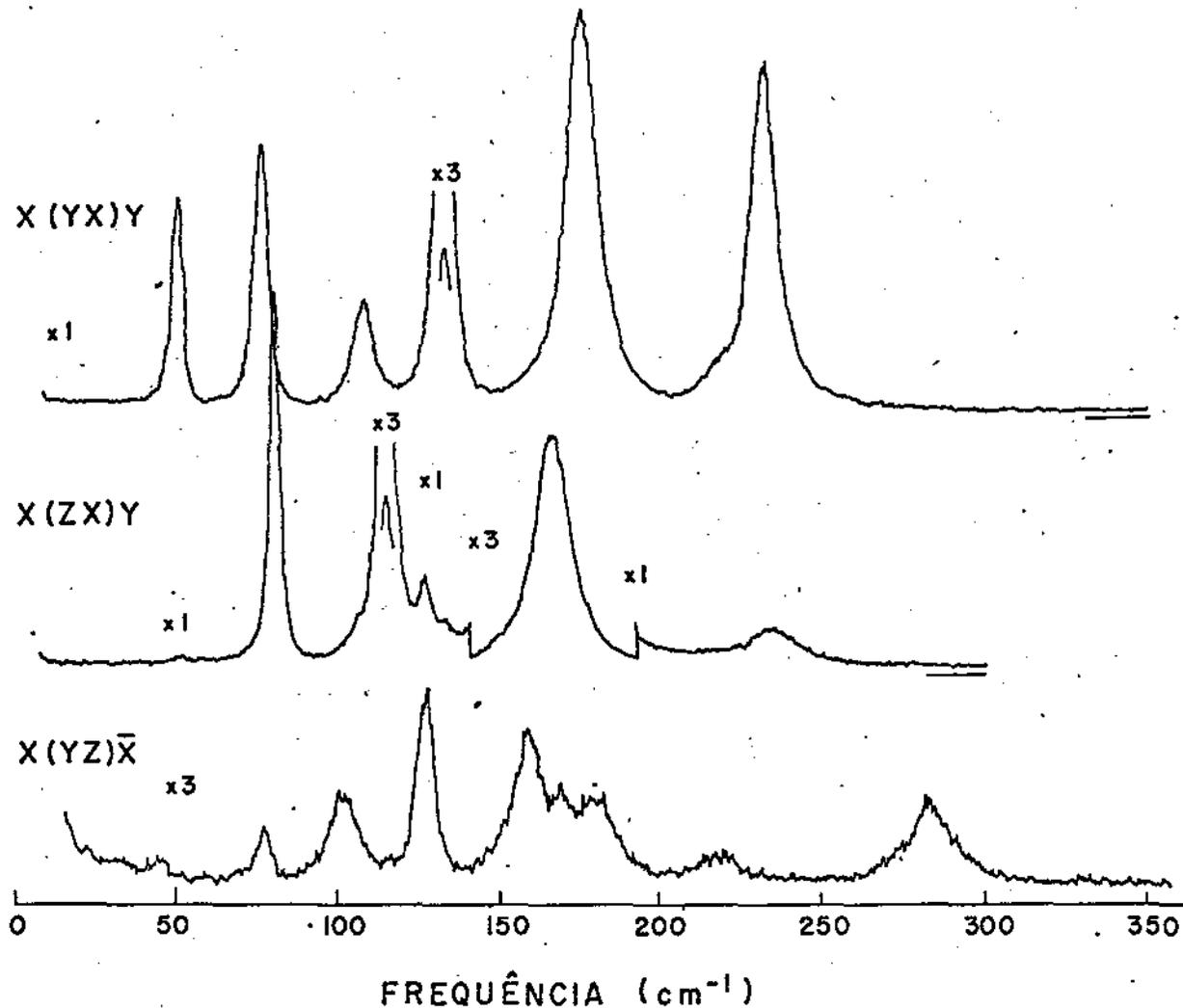
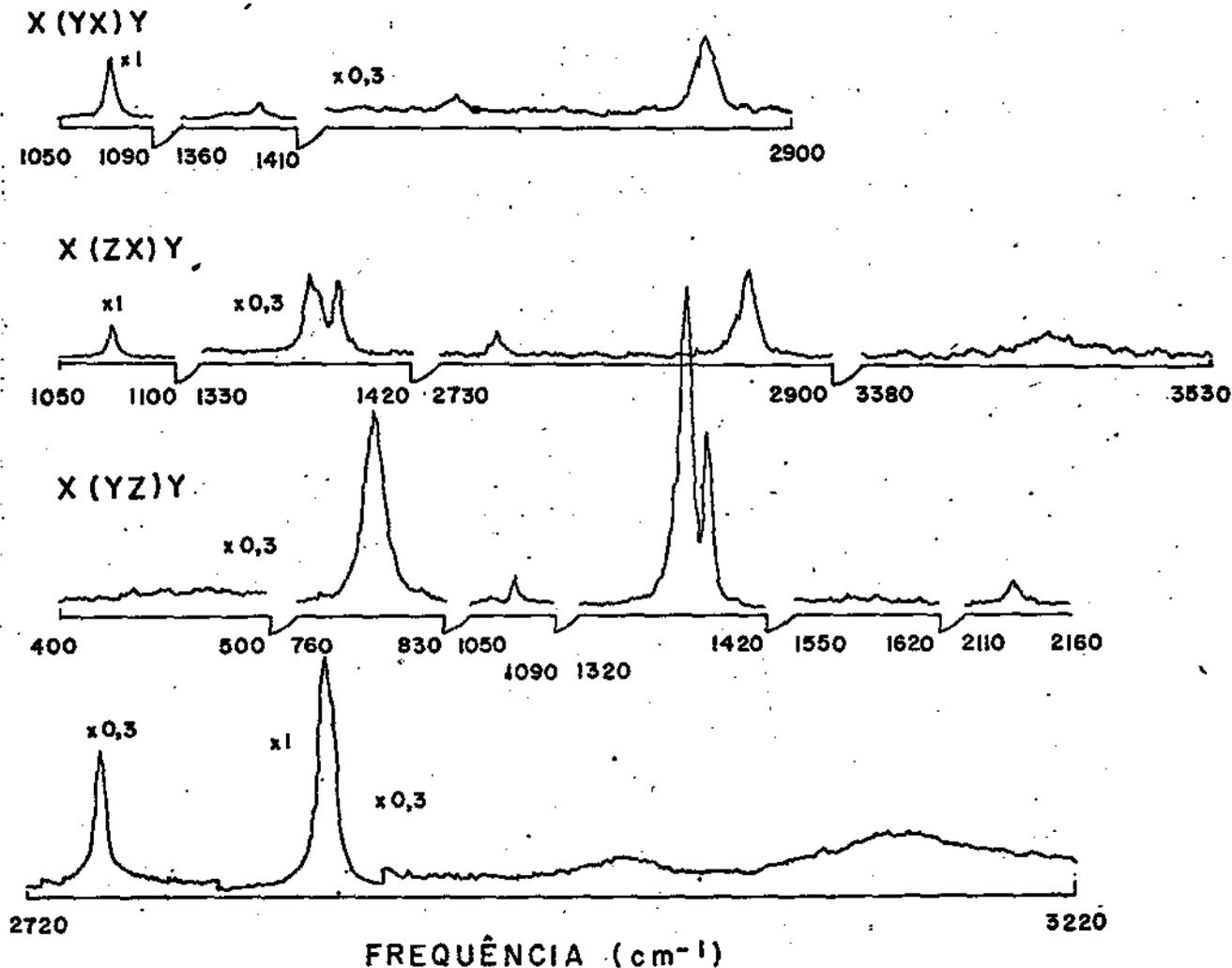


Figura IV-7: Espectros Raman dos Fonons A_2 (X(YX)Y); B_1 (X(ZX)Y) e B_2 (X(YZ)X̄), à temperatura ambiente (região de baixas frequências).



71

Figura IV-8: Espectros Raman dos fonons A₂ (X(YX)Y), B₁ (X(ZX)Y) e B₂ (X(YZ)Y) à temperatura ambiente (região de altas frequências).

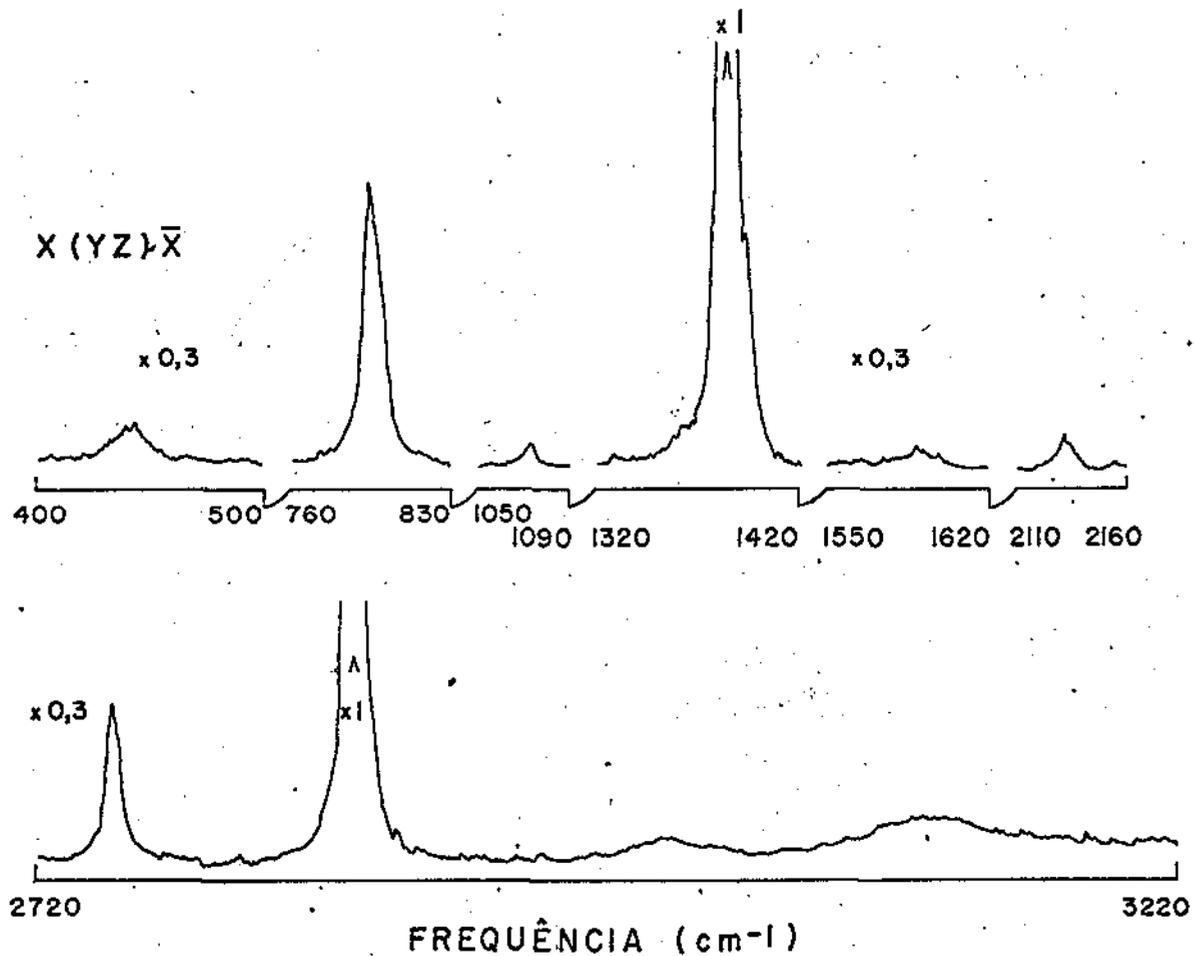


Figura IV-9: Espectro Raman do fonon B_2 ($X(YZ)\bar{X}$) à temperatura ambiente (região de altas frequências).

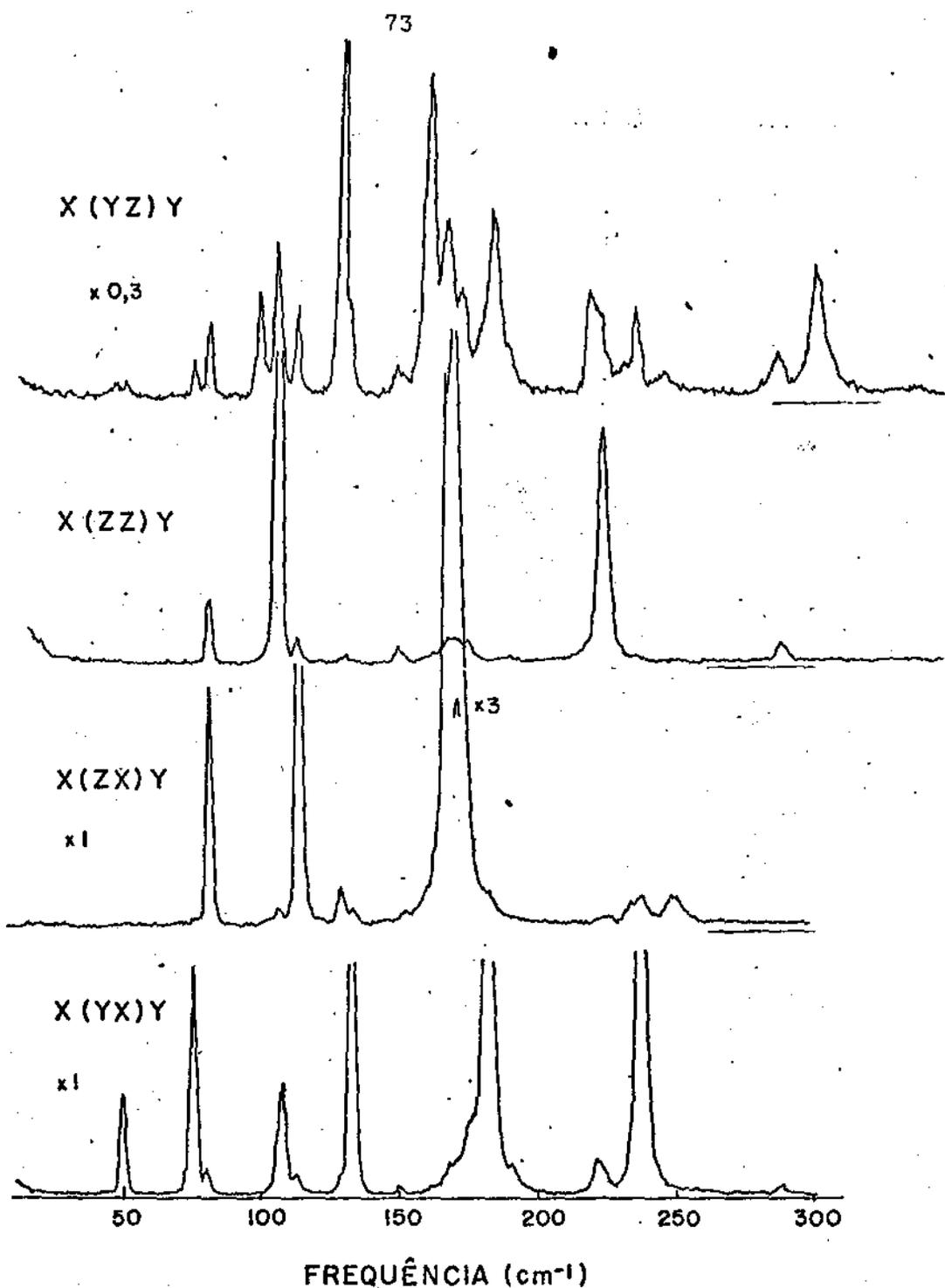
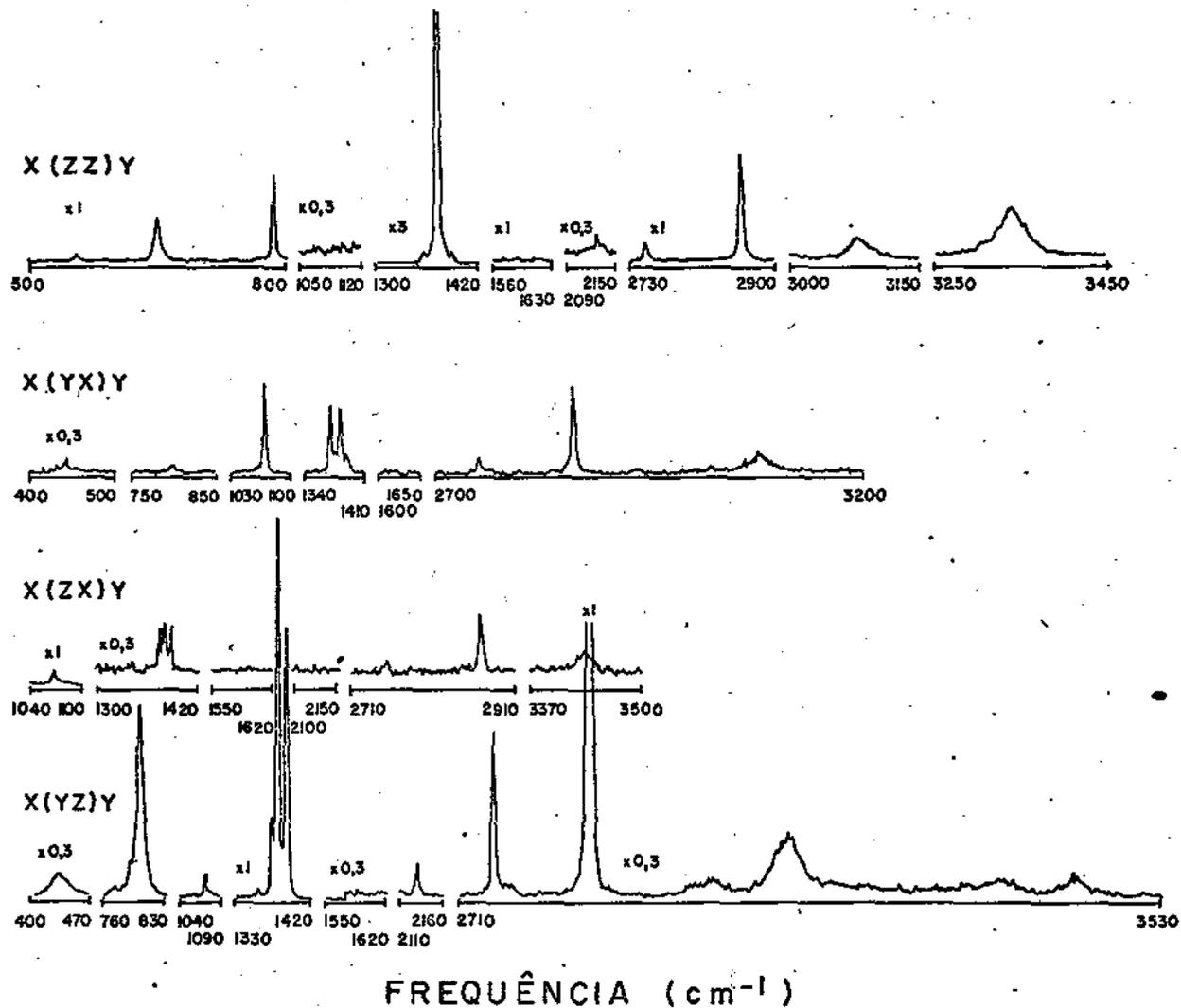


Figura IV-10: Espectros Raman dos fonons B_2 (X(YZ)Y); A_1 (A_1 (X(ZZ)Y ; B_1 (X(ZX)Y e A_2 (X(YX)Y) a 90 K, (região de baixas frequências).



74

Figura IV-11: Espectros Raman dos fonons A_1 (X(ZZ)Y), A_2 (X(YX)Y), B_1 (X(ZX)Y) e B_2 (X(YZ)Y), a 90 K, (região de altas frequências).

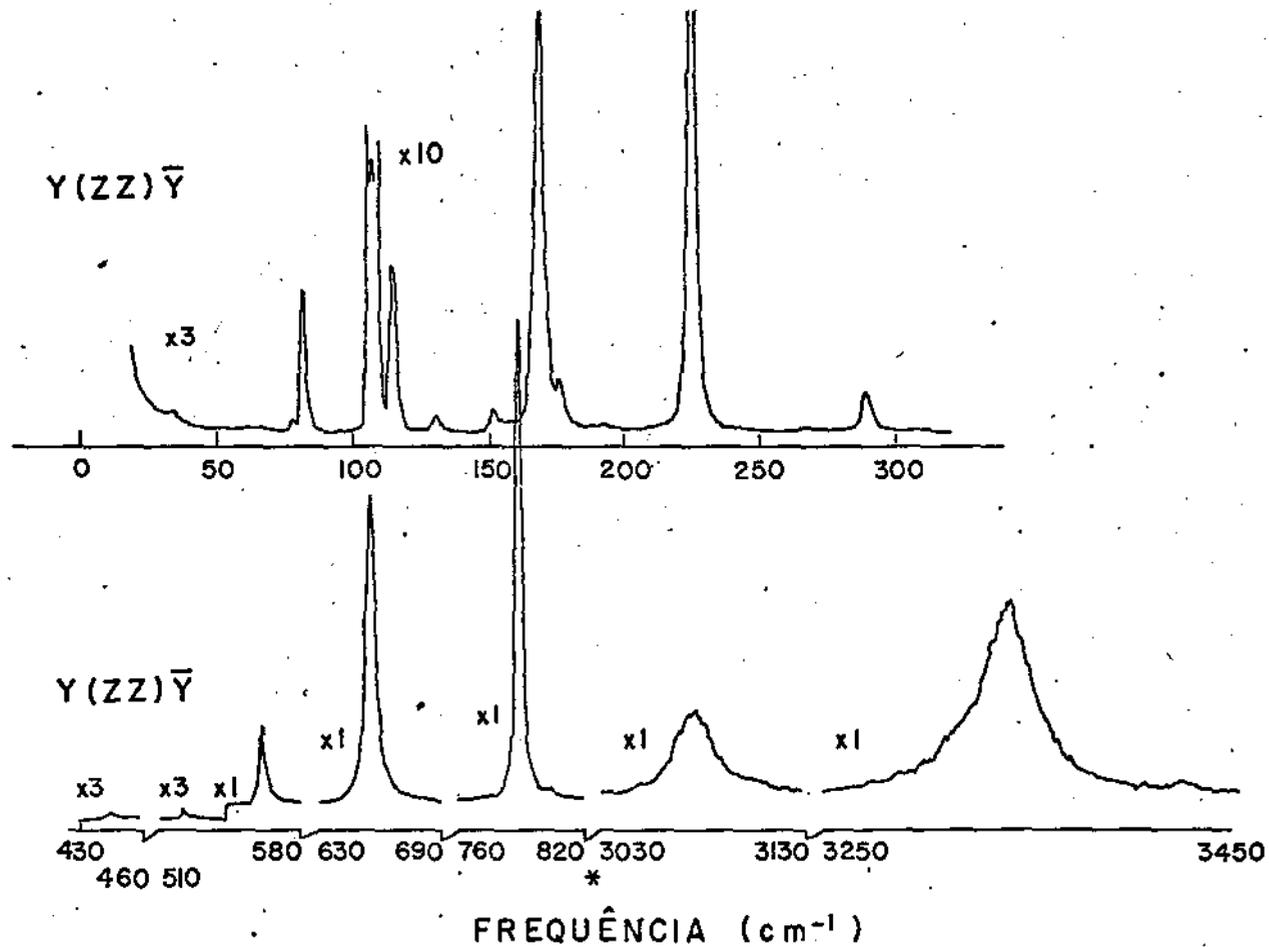


Figura IV-12: Espectro Raman do fonon A_1 (Y(ZZ) \bar{Y}), a 4,2 K. (O espectro não foi realizado na região de 820 a 3030 cm⁻¹).

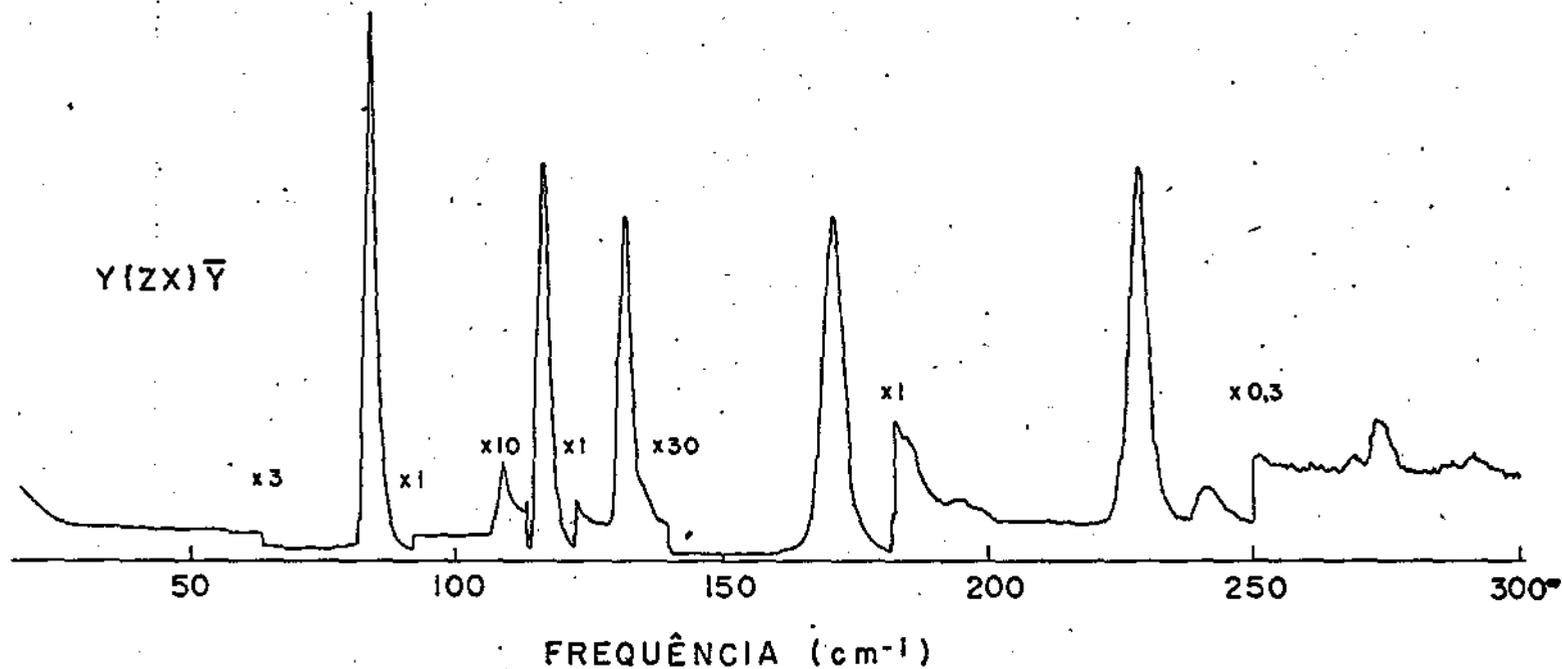


Figura IV-13: Espectro Raman do fonon B_1 ($Y(ZX)\bar{Y}$), a 4,2 K (região de baixas frequências).

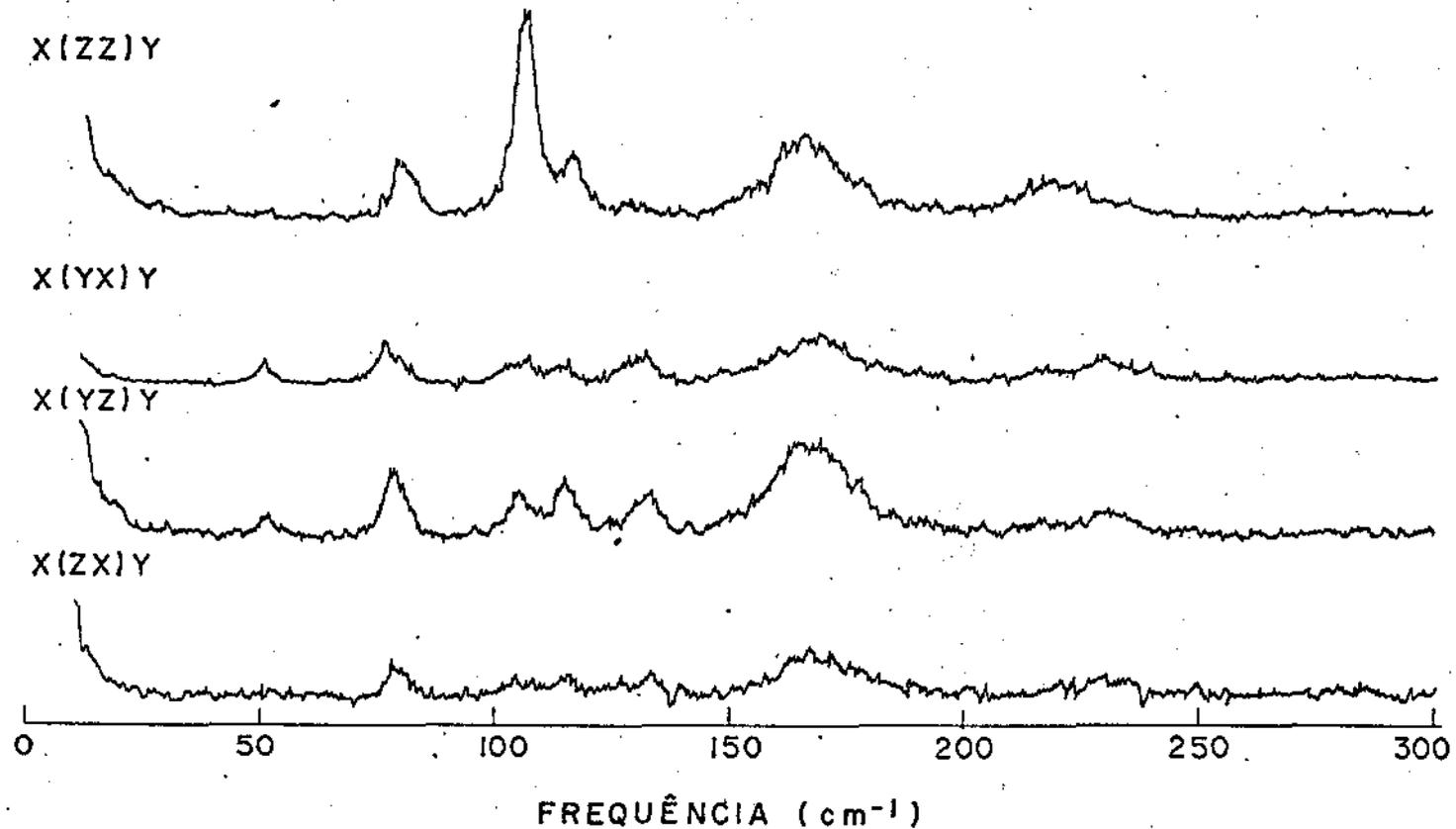


Figura IV-14: Espectros Raman dos fonons A_1 (X(ZZ)Y), A_2 (X(YX)Y), B_2 (X(YZ)Y) e B_1 (X(ZX)Y), a 320 K (região de baixas frequências).

II. CONCLUSÕES

Os espectros Raman polarizados do $\text{LiHCOO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ foram estudados e analisados, para temperaturas que vão desde a temperatura do hélio líquido, até cerca de 25°C acima da temperatura ambiente. Tais estudos foram realizados usando geometrias para espalhamento a 90° e 180° ("back scattering").

As intensidades dos fonons A_1 nas polarizações XX, YY e ZZ, são muito diferentes, o que mostra que o cristal é altamente anisotrópico. A considerável mistura de polarizações, nas geometrias de "back scattering" (principalmente na usada para experiências a 4,2 K), mostra o caráter bi-refringente do cristal. Os espectros a 320 K, mostram que o cristal perde água de cristalização rapidamente. Embora o cristal seja não centro-simétrico, não observamos separações LO-TO, causadas pelas forças de Coulomb no cristal.

As frequências das pontes de hidrogênio, foram detectadas. As frequências de "stretching" são consideravelmente menores que os valores conhecidos, para quando não existem pontes de hidrogênio, e se tornam mais largas. As distâncias $\text{O} \dots \text{O}$, foram estimadas em $2,73 \pm 0,01 \text{ \AA}$ e $2,86 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Esses valores estão em boa concordância com as análises da estrutura cristalina. Como resultado da existência das pontes de hidrogênio, modos correspondentes ao "stretching" simétrico $\text{O} \dots \text{O}$ aparecem na região de baixas frequências. As atribuições desses modos foram feitas com base nas relações empíricas dadas por Lippincott e Schroeder (39) e Nakamoto et al (40).

As atribuições na região de frequências internas foram feitas com base nos estudos de polarização e pela comparação com as vibrações moleculares do íon formiato em outros cris

tais e em líquidos. Os estudos também nos levam a concluir que os íons formiato possuem, muito aproximadamente, simetria / de espelho. Uma simetria maior que essa (C_{2v}), não pôde ser estabelecida por espalhamento Raman, pois teríamos que tomar um eixo não cristalográfico, como o eixo C_2 . Isso mostra que as / conclusões de Vierendeel e Cadene (25), a partir de seus dados de infra-vermelho, e de Tellgren et al (26), com base na análise cristalográfica, estão em concordância.

A medida que a temperatura é diminuída, não ocorrem / variações significativas nos espectros, e não ser estreitamento das linhas, e, então, a resolução de alguns picos largos. Não encontramos nenhum modo, cuja frequência decrescesse o suficiente para que pudéssemos considerá-lo um modo "soft". Também não houve indicação de qualquer transição de fase, em todas as temperaturas estudadas.

Não observamos qualquer "asa" aparecendo sobre a linha Rayleigh. Isso pode sugerir que os hidrogênios são ordenados no cristal. Os dados cristalográficos (21), confirmam essa conclusão, que contrasta com aquela dada por Nutukrishnan e Ramakrishna (27), de seus estudos de n.m.r. De acordo com / Torre et al (29), o cristal $LiHCOO \cdot H_2O$ é potencialmente ferro - elétrico. O cristal terá polarização espontânea se os prótons são ordenados. Segundo os autores mencionados (29), essa polarização poderia ser invertida pela rotação do íon formiato de 60° e da molécula de água de 50° , não sendo necessário nenhum deslocamento do Carbono ou íon Lítio, mas devendo o oxigênio / da água ser deslocado de $0,5 \text{ \AA}$. Os dados de espalhamento / Raman não permitiram a verificação desses fatos; precisamos de medidas de polarização. Infelizmente, não foi feito nenhum trabalho na região de micro-ondas, com a finalidade de verificar

se existe o modo de relaxação do próton nessa região de frequências pequenas.

Finalmente, se o cristal está no estado ferroelétrico, esse deve ser o estado para todas as temperaturas estudadas, e a temperatura da transição estaria acima do ponto de fusão. Entretanto, a ausência do modo "soft" ou modo de relaxação, implica na impossibilidade de se aplicar as Teorias de Cochran ou de Mason.

REFERÊNCIAS

1. Surfot, Jack C., Ferroelectrics: An Introduction to the Physical Principles, D. Van Nostrand Company, Ltd., London, 1967.
2. Devonshire, A. F., Rep. Prog. Phys. 27, 1 (1964).
3. Jona, F. e Shirane, G., Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, London, 1962.
4. Megaw, H. D., Ferroelectricity in Crystals, Methuen, London, 1957.
5. Cochran, W., Physical Review Letters, 3, 412 (1959); Advances in Physics, 9, 387 (1960).
6. Cochran, W. e Cowley, R.A., J. Phys. Chem. Solids, 23, 447 (1962).
7. Andrade, P. da R., Prasad Rao, A. D., Katiyar, R. S. e Porto, S.P.S., Solid State Comm., 12, 847 (1973).
8. Pimentel, George C. e Mc Clellan, Aubrey L., The Hydrogen Bond, W. A. Freeman and Company, S.Francisco (1960).
9. Hamilton, Walter C. e Ibers, James A., Hydrogen Bonding in Solids - Methods of Molecular Structure Determination, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1968.
10. Mecke, R., Trans.Faraday Soc., 9, 161 (1950).
11. Badger R.M. e Bauer, E., Jour.Chem.Phys., 5, 839 (1937).
12. Bratoz, S., Hadzi, D. e Sheppard, N., Spectrochim. Acta, 8, 249. (1956).
13. Gross, E. F., Hydrogen Bonding, editado por D. Hadzi, 1959.
14. Davies, M.M. e Sutherland, G.B.B.M., Journal of Chem.Phys. 6, 755 (1938).
15. Rundle, R.E. e Parasol, M., Journal of Chem.Phys., 20, 487 (1952).
16. Bratoz, S. e Hadzi, D., Journal of Chem.Phys., 27, 991 (1957).

17. Andrade, P. da R. e Porto, S.P.S., Annual Review of Material Science, 4, (1974).
18. Mason, W.P., Physical Review, 72, 354 (1947).
19. Nitta, I., Sci.Pap. Inst.Phys. Chem. Research Tokio, 9 151 (1928)
20. Cadene, Michel, C.R. Acad.Sc. Paris, 270, Série B, 909 (1970).
21. Enders Beumer, A. e Harkena, S., Acta Cryst., B-29, 682, (1973).
22. Mutukrishnan, K. e Ramakrishna, J., Acta Cryst., B-29 , 375 (1973).
23. Singh, S., Bonner, W.A., Potopowicz, J.R. e Van Viter, L. G., Applied Physics Letters, 17, 292 (1970).
24. Mohana Rao, J.K. e Viswanitra, M.A., Ferroelectrics, 2, 209 (1971).
25. Vierne, R. e Cadene, M., Ferroelectrics, 5, 91 (1973).
26. Tellgren, R., Ramanujan, P.S. e Liminga, R., Ferroelectrics 6, 191 (1974).
27. Mutukrishnan, K. e Ramakrishna, J., Curr. Sci., 40, 486 (1971).
28. Krishnan, R.S. e Ramanujam, P.S., Indian Journal of Pure and Applied Physics, 9, 910 (1971).
29. Torre, L.P., Abrahams, S.C. e Bernstein, J.L., A. C. Summer Meeting, p.94 (1971).
30. Dunning, F.B., Tittel, F.K. e Stebbings, R.S., Optics Comm., 7, 181 (1973).
31. Born, M. e Huang, K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford-Clarendon, 1954.
32. Loudon, R., Advances in Physics, 13, 423 (1964).
33. Krauzman, Michel, C.R. Acad.Sc. Paris, 270, 856 (1970).
34. Bhagavantam, S. e Venkatarayudu, T., Theory of Groups and its Applications to Physical Problems, Academic Press, New York-London, 1969.

35. Damen, T.C., Porto, S.P.S. e Tell, B., Phys. Rev., 142, 570 (1966).
36. Harvey, K.B., Morrow, B. A. e Shurvell, H.F., Canadian Journal of Chemistry, 41, 1181 (1963).
37. Donaldson, J.D., Knifton, J.F. e Ross, S.D., Spectrochim. Acta, 20, 847 (1964).
38. Pimentel, George C. e Sederholm, Charles H., Journal of Chem. Phys., 24, 639 (1956).
39. Lippincott, Ellis R. e Schroeder, Rudolph, Journal of Chem. Phys., 23, 1099 (1955).
40. Nakamoto, Kazuo, Margoshes, Marvin e Rundle, R.E., J. Am. Chem. Soc., 77, 6480 (1955).