

ESTUDO DOS FONONS DIPOLARES DO α -LiIO₃ EM FUNÇÃO DA TEMPERA-
TURA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

José Leonil Duarte

Orientador: Dr. Ram Sharan Katiyar

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Univers
sidade Estadual de Campinas, para
a obtenção do título de Mestre
em Física.

Campinas
1980

A meus pais.

A Waldecila.

Meus agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Ram Sharan Katiyar, pela orientação, sem a qual este trabalho não seria realizado.
- Aos amigos J. A. Sanjurjo e J. C. Galzerani, pelas valiosas sugestões e discussões.
- Ao amigo J. de D. Freire, pelas sugestões, discussões e grande auxílio no trabalho de computação.
- Aos técnicos Danilo, César e José, pela colaboração.
- A FAPESP e CAPES, pelo indispensável apoio financeiro.
- A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.
- A FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro ao laboratório de pesquisa.

RESUMO

Estudo dos Fonons Dipolares do α -LiIO₃ em Função de Temperatura por Espectroscopia no Infravermelho.

O iodato de lítio na fase α pertence ao grupo espacial $P6_3 (C_6^6)$, possuindo duas fórmulas unitárias por célula primitiva.

Os 30 graus de liberdade foram classificados por teoria de grupos, segundo as representações irredutíveis do grupo C_6 , em $5A + 5B + 5E_1 + 5E_2$ e os modos óticos em $4A+5B+4E_1+5E_2$ sendo que, desses, somente os modos de simetrias A e E_1 são ativos no infravermelho.

Neste trabalho foram obtidos espectros de refletividade entre 4000 e 50 cm^{-1} , nas duas polarizações, sendo que entre 1000 e 50 cm^{-1} esses espectros foram obtidos em temperaturas de até 219°C. Nesses espectros foram identificados todos os modos ativos no infravermelho previstos por teoria de grupos.

Os espectros obtidos à temperatura ambiente foram analisados utilizando-se o modelo de dispersão clássica e a análise de Kramers-Kronig. Devido à excelente concordância entre os valores das frequências obtidas pelos dois métodos, os espectros obtidos em temperaturas altas foram analisados somente pelo modelo de dispersão clássica. Desse modo, foi determinado o comportamento, em função da temperatura, das frequências de todos os modos LO e TO, dos coeficientes de amortecimento e da função dielétrica nessa região.

Através da relação de Lyddane-Sachs-Teller foi possível determinar a contribuição dos fonons dipolares para a constante dielétrica em baixas frequências, o que mostrou não haver contribuição dos fonons para o aumento anômalo da constante dielétrica, com a temperatura, observado em frequências muito baixas.

Foi observado também um pico de refletividade na simetria A, em 851 cm^{-1} , devido a um modo longitudinal pertencente à simetria E_1 .

ABSTRACT

Temperature Dependent Study of Polar Phonons in α -LiIO₃ by Infrared Spectroscopy

α -LiIO₃ belongs to the space group $P6_3 (C_6^6)$, containing two formula units in the primitive cell.

The 30 normal modes have been classified as $5A + 5B + 5E_1 + 5E_2$ and, excluding pure translational modes, the optical modes may be written as follows: $4A + 5B + 4E_1 + 5E_2$.

In this work we have studied the polarized infrared reflectivity of α -LiIO₃ in the region $4000-50 \text{ cm}^{-1}$ and its temperature variation in the range $23 - 219^\circ\text{C}$. We have been able to identify all the infrared active transverse and longitudinal modes.

The room temperature spectra have been analysed using the classical oscillator formalism as well as Kramers-Kronig analysis. The results obtained by the two methods agree well with each other.

At higher temperatures the spectra were analysed by classical oscillator fit and the splittings between the transverse and longitudinal phonons were studied in order to calculate the phonon contribution to the dielectric constant. The results show that the frequency changes with temperature do not contribute to the anomalous behaviour of the low frequency dielectric constant.

Another interesting observation is the appearance of a reflectivity peak in the A symmetry spectrum due to a low frequency longitudinal mode belonging to the E_1 symmetry.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
I - ESTRUTURA DO CRISTAL E CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS DE VIBRAÇÃO	
I.1 As várias fases do iodato de lítio e estrutura do α -LiIO ₃	4
I.2 Análise dos modos vibracionais por teoria de grupos	5
I.2.1 Resumo da teoria e do método utilizado na análise	5
I.2.2 Aplicação ao α -LiIO ₃	9
I.3 Atividade Raman e infravermelho	14
Referências	15
II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
II.1 Interação das vibrações da rede cristalina com radiação infra-vermelho	16
II.2 Teoria de dispersão clássica ($\epsilon(\omega)$) e relação de Lyddane-Sachs-Teller	18
II.3 Reflexão e absorção de radiação	23
II.4 Análise de Kramer-Kronig	26
II.5 Teoria de Cochran do modo "soft" e relaxação de Debye	29
Referências	31
III - INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODO DE MEDIDAS	
III.1 Sistema ótico	33
III.2 Principais componentes do espectrofotômetro	35
III.2.1 Fontes	35
III.2.2 Detectores	35

III.2.3.	Polarizadores	36
III.2.4.	Monocromadores	36
III.3	Sistema de secagem	36
III.4	Unidade de refletância	37
III.5	Sistema para altas temperaturas	38
III.6	Preparação das amostras	40
III.7	Obtenção dos espectros	40
	Referências	42

IV - ANÁLISE DOS RESULTADOS

IV.1.	Espectros obtidos à temperatura ambiente.....	43
IV.1.1	Análise de Dispersão Clássica.....	43
IV.1.2	Análise de Kramers-Kronig	50
IV.1.3	Comparação dos valores obtidos por D.C e K.K. e valores obtidos em outros tra balhos	57
IV.1.4	Coeficiente de amortecimento e "Strength"	
IV.2.	Espectros obtidos em temperaturas altas.....	59
IV.2.1	Variações das frequências com a tempe ratura	71
IV.2.2	Variações das constantes de amorteci mento com a temperatura	75
IV.2.3	Comparação com medidas efetuadas em outros trabalhos	80
IV.3.	Relação de L.S.T. e valores da constante die- létrica em baixas frequências	81
IV.4.	Conclusões	82
	Referências	83

INTRODUÇÃO

Existe grande interesse em iodatos como materiais óticos lineares sendo que, desse grupo, o iodato de lítio na fase α é de especial interesse porque apresenta coeficientes não lineares comparáveis ao coeficiente não linear de segundo harmônico d_{31} do LiNbO_3 e a geração de segundo harmônico, é possível [1], sendo que o $\alpha\text{-LiIO}_3$ resiste a uma potência de radiação muito superior à que resiste o LiNbO_3 .

O $\alpha\text{-LiIO}_3$ apresenta também uma série de propriedades tais como atividade ótica, piroeletricidade, piezoeletricidade, acoplamento fotoelástico e anomalia na constante dielétrica em torno de 256°C . Geralmente essa anomalia está relacionada com a ferroeletricidade, mas tentativas feitas por Nash et. al. [1] para inverter a polarização do cristal, com campos contínuos de até 6KV/cm , não obtiveram sucesso.

A combinação de efeito piezoelétrico grande e baixa constante dielétrica [2] o torna particularmente atraente para aplicações em transdutores de banda larga em frequências maiores do que MHz.

A constante dielétrica ao longo do eixo z exibe um comportamento anômalo com relação à frequência e à temperatura. Quando a temperatura aumenta de 21 para 256°C o ϵ_{zz} medido em 1KHz aumenta de 554 para valores maiores do que 30.000, ao passo que $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ é praticamente independente da temperatura [1]. Como função da frequência, à temperatura ambiente, ϵ_{zz} diminui de 554 em 1KHz para aproximadamente 6 em 3MHz [2]. Pela teoria de Cochran [3] essa anomalia poderia estar relacionada com a diminuição da frequência transversal, surgindo assim a necessidade de se estudar os fonons dipolares com direção z de vibração.

Os principais estudos dos fonons dipolares foram realizados por Crettez et. al. [4], Otaguro et. al. [5] e M. Peyrard et. al. [6].

No trabalho de Otaguro et. al. foram efetuadas medidas de espalhamento Raman e infravermelho. Como os espectros no infravermelho sô foram obtidos entre 300 e 900 cm^{-1} , à temperatura ambiente, eles não mostram as duas bandas de reflexão dos modos externos da rede para a simetria A e a banda do modo externo de frequência mais baixa para a simetria E_1 ; as separações LO-TO desses modos também não foram detectadas por espalhamento Raman. As medidas em altas temperaturas, sô para a simetria A, foram efetuadas usando-se somente a técnica de espalhamento Raman e, portanto, não mostram a variação das separações LO-TO dos modos externos. Esses autores também não conseguiram determinar a frequência $\omega_3(\text{TO})$ da simetria E_1 .

No trabalho de Crettez et. al., de refletividade no infravermelho à temperatura ambiente, as frequências longitudinais não foram obtidas e várias das frequências transversais medidas (menores do que 400 cm^{-1}) apresentaram sensíveis diferenças com relação às obtidas por Otaguro et. al.

Peyrard et. al. obtiveram espectros de refletividade no infravermelho, abaixo de 400 cm^{-1} , variando a temperatura até 210°C, em um trabalho em que é dado mais ênfase à influência do pH da solução em que foram crescidas as amostras do que na determinação precisa das frequências de vibração do cristal crescido a partir de solução neutra, sendo que para a simetria E_1 não foram efetuadas medidas para esse tipo de amostra. Em um trabalho posterior [7], Remoissenet e Garandet, que também colaboraram no trabalho de Peyrard, concluíram que para o estudo da transição α - γ devem ser utilizadas amostras crescidas a partir de solução neutra, as quais não apresentam impurezas devido à formação de HIO_3 .

No trabalho de Peyrard et. al. não foi apresentada a separação entre os modos TO-LO e não foi estudada a variação dessas separações com a temperatura, o que é importante para o estudo do comportamento da constante dielétrica, em baixas frequências, com a temperatura. Nesse trabalho é sugerida a possibilidade de haver "softening" do modo $\omega_3(\text{TO})$ da simetria E_1 , o que não é normal porque isso geralmente ocorre para os modos de frequências mais baixas. Também foi notado, nesse trabalho,

a presença de um modo extranumerário forte e não polarizado em torno de 30 cm^{-1} .

Assim, para tentarmos esclarecer esses pontos e termos uma idéia mais precisa da contribuição dos fonons dipolares para a constante dielétrica em baixas frequências obtivemos espectros de refletividade no infravermelho, na região de 1000 a 50 cm^{-1} , com a temperatura variando de 23 a 219°C , usando amostras neutras. Esses espectros foram estudados tanto pela análise de dispersão clássica como pela de Kramers-Kronig.

Para verificação do modo não polarizado em torno de 30 cm^{-1} efetuamos medidas de espalhamento Raman nessa região.

REFERÊNCIAS

- [1] F.R. NASH, J.G. BERGMAN, G.D. BOYD and E.H. TURNER. J. Appl. Phys., 40, 13, 5201 (1969).
- [2] A.W. WARNER, D.A. PINNOW, J.G. BERGMAN and G. R. CRANE. J. Acoust. Soc. Amer. 43, 791 (1970).
- [3] W.G. COCHRAN, Advanc. Phys. 9, 387 (1960).
- [4] J.M. CRETTEZ, R. GARD and M. REMOISSENET, Solid State Commun., 11, 8, 951 (1972).
- [5] W. OTAGURO, W. WIENER-AVNEAR, C.A. ARGUELLO and S.P.S. PORTO. Physical Review B, 4, 12, 4542 (1971).
- [6] M. PEYRARD, J. GARANDET and REMOISSENET, Solid State Commun., 16, 227 (1975).
- [7] M. REMOISSENET e J. GARANDET, Mat. Res. Bull. 10, 181 (1975).

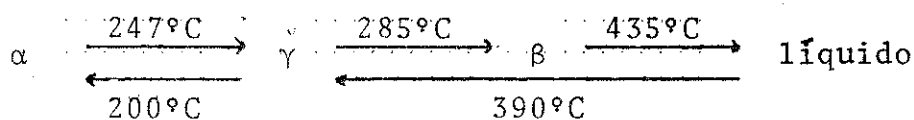
CAPÍTULO I

ESTRUTURA DO CRISTAL E CLASSIFICAÇÃO DOS MODOS DE VIBRAÇÃO

I.1 As várias fases do iodato de lítio e estrutura do α -LiIO₃

À temperatura ambiente, o iodato de lítio possui duas fases estáveis, α e β , como foi observado por Liebertz [1], que podem ser crescidas a partir de solução aquosa à temperatura ambiente, conforme o estudo das condições de crescimento das duas formas efetuado por Desvignes e Remoissenet [2].

Quando se aquece o α -LiIO₃ ocorrem duas transições de fase: $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightarrow \beta$. A transição de fase $\alpha - \gamma$, que foi observada pela primeira vez por Matsumura [3] é reversível e endotérmica, além de apresentar uma grande histerese térmica, ao passo que a transição $\gamma - \beta$ é exotérmica e irreversível [3]. Matsumura resumiu o comportamento térmico como segue:



A estrutura do α -LiIO₃ foi determinada por Rosenzweig et. al. [4] e De Boer et. al. [5]. O seu grupo espacial é o P6₃ (C₆⁶) com $a = 5.48 \text{ \AA}$ e $c = 5.17 \text{ \AA}$, possuindo duas fórmulas unitárias por célula primitiva.

O grupo espacial do β -LiIO₃ é o P 4₂/n com $a = 9.733 \text{ \AA}$ e $c = 6.157 \text{ \AA}$; a sua estrutura (tetragonal) foi determinada por

H. Schulz [6]. Nessa fase existem oito fórmulas unitárias por célula primitiva.

A estrutura da fase γ ainda não é conhecida e em uma reinvestigação do comportamento do LiIO_3 na transição $\alpha - \gamma$ Czank et. al. [7] constataram que a rede da fase γ é ortorômbica, o que não concorda com o resultado obtido por Matsumura (ortohexagonal).

Um estudo termoanalítico efetuado por Arend et. al. [8] mostrou que o polimorfismo e a reversibilidade da transição $\alpha - \gamma$ são marcadamente influenciados pela contaminação de HIO_3 , cuja concentração depende do pH da solução usada no crescimento do cristal.

Desses trabalhos conclui-se que a fase γ pode estar presente entre 190°C e 280°C sendo que nesse intervalo as fases α e γ coexistem e que a transição $\alpha - \gamma$ é influenciada por vários fatores tais como o pH da solução de crescimento do cristal e o passado térmico da amostra.

Nas figuras I.1 e I.2 mostramos a estrutura do $\alpha\text{-LiIO}_3$ e a posição dos átomos na célula primitiva.

I. 2 Análise dos modos vibracionais por teoria de grupos

I. 2.1 Resumo da teoria e do método utilizados na análise

As operações de simetria de um cristal são constituídas por rotações (representadas aqui por R) e translações ($\vec{T}$).

As rotações "levam" o ponto $\vec{r}$ em sua imagem $\vec{r}' = R\vec{r}$. Se escolhemos uma base, na qual $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ são representados por colunas de componentes, κ e κ' , o mapeamento R é representado por uma matriz R e temos, para qualquer operação do grupo puntual: $\kappa' = R\kappa$. Para as translações temos $\kappa' = \kappa + T$. [9]

Assim, genericamente, temos: $\kappa' = R\kappa + T$, ou, usando a notação do Seitz [10]: $\kappa' = \{R|T\} \kappa$.

Pode-se sempre escolher um sistema de coordenadas tal que:

$$R = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{bmatrix} \quad (\text{I.1})$$

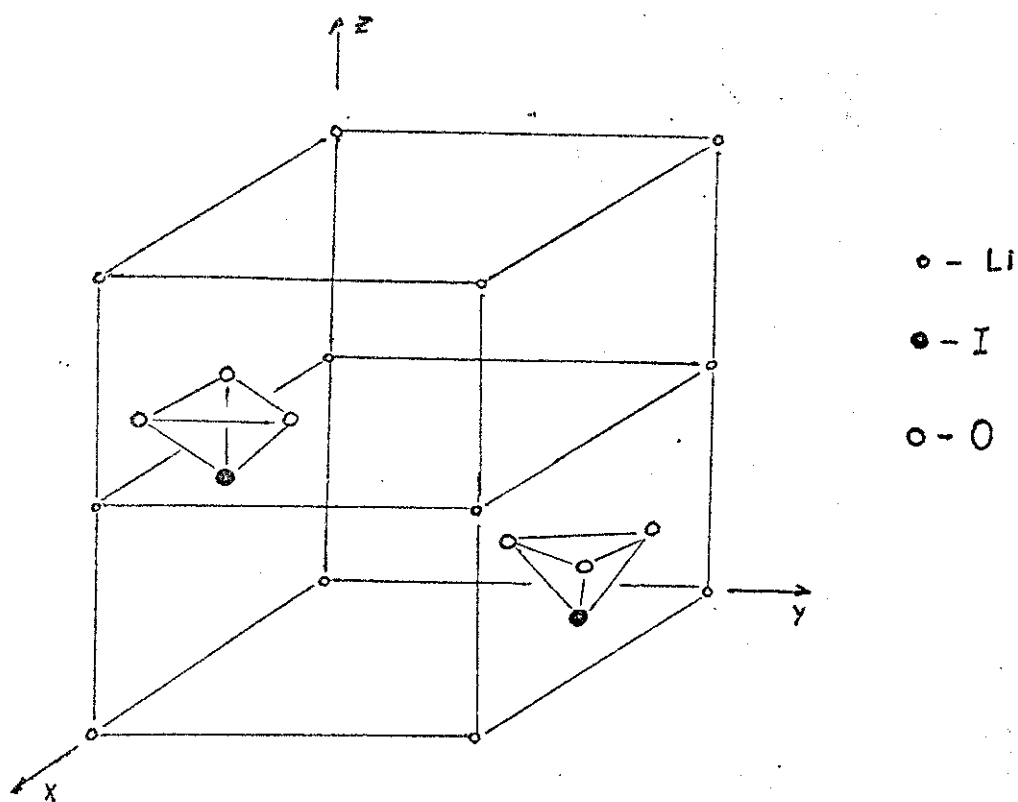


Fig. I.1 - Célula primitiva do α -LiIO₃

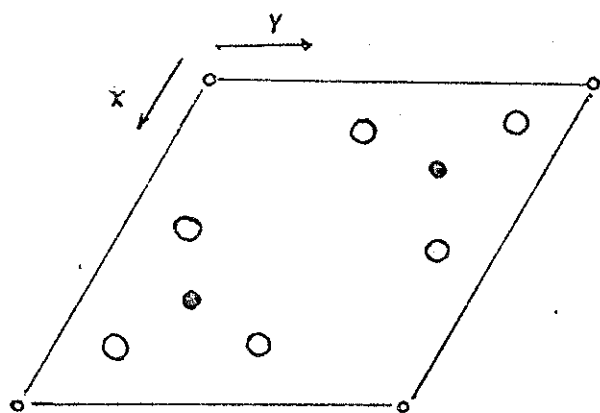


Fig. I.2 - Estrutura do α -LiIO₃ vista ao longo do eixo c.

Posição dos átomos: Li (0,0,z; 0,0,z + 1/2)
 I (1/3,2/3,0; 2/3,1/3,1/2)
 O. (x,y,z; etc...)

onde ϕ é o ângulo de rotação e $+1$ ou -1 é escolhido para operações próprias (rotações puras) ou impróprias (rotoreflexão ou roto-inversão), respectivamente.

O conjunto de operações $\{R|T\}$ forma um grupo e as translações puras $\{E|T\}$ formam um subgrupo invariante.

Se as translações puras são restritas a $\{E|T_n\}$ com $T_n = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3$, onde t_1 , t_2 e t_3 são os três vetores primitivos da rede, linearmente independentes, então o grupo de operações $\{R|T\}$ forma G , o grupo espacial do cristal.

O conjunto de translações $\{E|T_n\}$ forma o grupo I , grupo de translação, que é um subgrupo invariante e Abelianiano de G .

Com I como um subgrupo de G é possível encontrar o grupo fator, representado simbolicamente por G/I , que é isomórfico ao grupo puntual de operações $\{R|0\}$, que define a classe cristalina.

Definindo U como sendo o grupo da célula unitária ou grupo fator temos, formalmente: $G = U \otimes I$, onde $\otimes$ representa o produto semi-direto.

Quando $R=E$ as operações $\{E|T\}$ são necessariamente translações primitivas, $\{E|T_n\}$.

Para $R \neq E$, as partes translacionais de $\{R|T\}$ não são necessariamente primitivas, podendo, porém, os operadores serem escritos na forma:

$$\{R|V(R) + T_n\} = \{E|T_n\} \{R|V(R)\}$$

onde $V(R)$ pode ser tanto zero como uma translação não primitiva.

Quando $V(R)=0$ o grupo é chamado simórfico e o grupo puntual é um subgrupo de G .

Para $V(R) \neq 0$, $\{R|V(R)\}$ são translações não primitivas seguidas por rotações próprias ou impróprias. Esse tipo de grupo é chamado não simórfico.

A simetria de uma rede com uma base é especificada pelas operações do grupo fator. As vibrações que são ativas em Raman e infravermelho correspondem a representações totalmente simétricas do grupo de translação, para a qual o vetor de onda $\vec{k}=0$. Assim, para fins espectroscópicos, somente aquelas operações do grupo espacial que são derivadas das representações irredutíveis do grupo fator necessitam ser consideradas.

Define-se o caráter de um elemento R de um dado grupo como o traço de sua matriz representativa: $\chi(R) = \text{tr}(R)$.

Se existem h operações no grupo fator U , o número de vibrações de espécies γ em U é dada por:

$$n(\gamma) = \frac{1}{h} \sum_R \chi_R(\gamma)^* \chi_R \quad (\text{I.2})$$

onde χ_R é o caráter da representação redutível ($\chi_R = 2\cos\phi \pm 1$) e $\chi_R(\gamma)$ o da representação irredutível γ .

Se as h operações de U são agrupadas em classes, temos:

$$n(\gamma) = \frac{1}{h} \sum_j h_j \chi_j(\gamma)^* \chi_j \quad (\text{I.3})$$

onde h_j é o número de operações de j -ésima classe.

O resultado desse argumento é que as vibrações de um cristal podem ser classificadas de acordo com as representações irredutíveis do grupo fator U .

O problema de se determinar χ_j se transforma em contar o número de átomos que são transformados neles próprios por uma operação R da classe j do grupo fator (aqui denotados por S_j). Contudo, nesse caso, se um dado átomo é levado em uma posição correspondente em uma outra cela unitária ele é considerado como não deslocado. Essa modificação do conceito de átomo não deslocado leva automaticamente em conta a simetria translacional da rede vibrante quando $K=0$, isto é, quando átomos correspondentes em cada cela unitária se movem em fase.

$$\text{Assim: } \chi_j = S_j (2\cos\phi_j \pm 1) \quad (\text{I.4})$$

Outro conceito importante aqui é o de "simetria de sítio" (Site symmetry).

O "sítio" é um ponto da célula que permanece invariante sob certas operações do grupo espacial do cristal. O conjunto de operações que deixa um sítio invariante forma um grupo, o grupo de sítio, que é necessariamente um grupo puntual. O grupo de sítio descreve a simetria do cristal como seria visto por um "observador" nesse ponto. [11]

A ordem e a multiplicidade de um sítio são definidos como sendo, respectivamente, a simetria e o número de sítios e equivalentes que podem ser gerados.

Quando as forças interatômicas em grupos poliatômicos (em cristais compostos por íons poliatômicos ou moléculas) são muito mais fortes do que as forças entre os grupos, é conveniente distinguir os movimentos dos grupos em internos e externos. Os movimentos externos aparecem dos graus de liberdade translacional e rotacional dos grupos de N átomos, enquanto os movimentos internos são derivados das $3N-6$ vibrações de cada grupo. Na classificação dos modos externos que são translacionais de origem, cada grupo de átomos é tratado como se fosse uma única partícula.

I. 2.2 Aplicação ao α - LiIO_3

O α - LiIO_3 , como pertence ao grupo espacial $P6_3 \equiv C_6^6$, tem o seu grupo fator isomórfico ao grupo puntual cíclico C_6 (segundo a notação de Schoenflies). Esse grupo espacial não-simórfico tem, associada a cada rotação de $2\pi/6$, uma translação de meio vetor translação primitiva na direção do eixo de rotação.

A ordem e a multiplicidade dos sítios ocupados por cada átomo, bem como suas posições são dadas na tabela abaixo:

TABELA I.1

	Posição na cela	Ordem do sítio	Multiplicidade do sítio
Li	$(0,0,z; 0,0,z + 1/2)$	3	2
I	$(1/3, 2/3, 0; 2/3, 1/3, 1/2)$	3	2
O	$(x, y, z, \text{etc...})$	1	6

A tabela I.2 é a tabela de caracteres do grupo $C_6[12]$, com $\epsilon = \exp(2\pi i/6)$.

TABELA I.2

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	
A	1	1	1	1	1	1	$T_z, R_z \quad \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B	1	-1	1	-1	1	-1	
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* \\ -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$(T_x, T_y), (R_x, R_y) \quad (\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* \\ -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* \\ -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$

Na tabela I.3, S_{Li} , S_I e S_O indicam, respectivamente, o número de átomos de lítio, iodo e oxigênio da cela unitária que permanecem invariantes sob a operação correspondente.

Em vez de tomarmos os caracteres da representação euclidiana, como na expressão (I.4), podemos separá-la em duas partes: uma relativa aos movimentos na direção z, (T_z) e outra relativa aos movimentos em (x,y), (T_x, T_y) .

TABELA I.3

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
$S_{Li}(2Li)$	2	0	2	0	2	0
$S_I(2I)$	2	0	2	0	2	0
$S_O(6O)$	6	0	0	0	0	0
T_z	1	1	1	1	1	1
(T_x, T_y)	2	1	-1	-2	-1	1
$S_{Li} T_z$ ($\equiv S_I T_z$)	2	0	2	0	2	0
$S_{Li}(T_x, T_y)$ ($\equiv S_I(T_x, T_y)$)	4	0	-2	0	-2	0
$S_O T_z$	6	0	0	0	0	0
$S_O(T_x, T_y)$	12	0	0	0	0	0

Assim, usando a relação (I.3) e a tabela I.3, temos o número de modos de cada espécie:

a) Para o lítio e o iodo nas direções z e (x, y):

$$\begin{aligned} n_{Li}(z) &= A + B & n_I(z) &= A + B \\ n_{Li}(x,y) &= E_1 + E_2 & n_I(x,y) &= E_1 + E_2 \end{aligned}$$

b) Para os oxigênios nas direções z e (x,y):

$$n_O(z) = A + B + E_1 + E_2 \quad n_O(x,y) = 2A + 2B + 2E_1 + 2E_2$$

Portanto, o número total de modos é dado por:

$n_{total} = 5A + 5B + 5E_1 + 5E_2$, sendo E_1 e E_2 duplamente degenerados.

O número de modos acústicos pode ser determinado usando-se a tabela I.2 e a relação (I.3), com $\chi_j \text{ ac.} = 2 \cos \phi_j \pm 1$.

Assim: $n_{ac.} = A + E_1$

Desse modo, subtraindo $n_{ac.}$ de n_{total} temos o número de modos óticos:

$$n_{\text{óticos}} = 4A + 5B + 4E_1 + 5E_2$$

Como foi comentado anteriormente podemos classificar as vibrações em internas e externas. No segundo caso, o íon IO_3^- é considerado como uma unidade e, assim, podemos considerar somente os movimentos dos íons de lítio e de iodo. Desse modo, separando as vibrações em internas e externas, temos:

i) Vibrações externas:

i.1) Vibração do tipo translacional:

TABELA I.4

	E	C ₆	C ₃	C ₂	C ₃ ²	C ₆ ⁵
(S _{Li} +S _I) T _z	4	0	4	0	4	0
(S _{Li} +S _I) (T _x , T _y)	8	0	-4	0	-4	0

Usando a tabela de caracteres do grupo C₆ e a tabela I.4 e subtraindo os modos acústicos temos o número de modos vibracionais óticos:

a) na direção z: $n_{\text{vib. Tr}}(z) = A + 2B$

b) na direção (x,y): $n_{\text{vib. Tr}}(x,y) = E_1 + 2E_2$

Assim: $n_{\text{vib. Tr}} = A + 2B + E_1 + 2E_2$

i.2) Vibrações rotacionais (librações)

TABELA I.5

	E	C ₆	C ₃	C ₂	C ₃ ²	C ₆ ⁵
S _I x R _z	2	0	2	0	2	0
S _I (R _x , R _y)	4	0	-2	0	-2	0

Neste caso considera-se os grupos poliatômicos IO₃⁻, como unidades.

Usando-se as tabelas I.5 e I.2 e a relação (I.3) determina-se o número de modos libracionais.

a) Na direção z: $n_{lib.}(z) = A + B$

b) Na direção (x,y): $n_{lib.}(x,y) = E_1 + E_2$

Assim: $n_{lib.} = A + B + E_1 + E_2$

ii) Vibrações internas

Subtraindo $n_{rot.}$, $n_{vib.}$ e $n_{ac.}$ de n_{total} temos o número de modos internos:

$$n_{int.} = 2A + 2B + 2E_1 + 2E_2$$

Assim temos o número e os tipos de vibrações de cada espécie, bem como a direção de deslocamento dos átomos para cada uma delas.

Abaixo resumimos esquematicamente as direções das mudanças dos átomos para cada espécie de vibração:

A — (Li(z), I(z), O(x,y,z))

B — (Li(z), I(z), O(x,y,z))

E_1 — (Li(x,y), I(x,y), O(x,y,z))

E_2 — (Li(x,y), I(x,y), O(x,y,z))

A classificação dos vários tipos de vibração é resumida na tabela I.6 onde estão indicados também as atividades Raman (R) e infravermelho (IV), cujas formas de determinação serão mostradas a seguir.

TABELA I.6

C ₆	n ^(γ) _{tot.}	n ^(γ) _{ac.}	n ^(γ) _{ot.}	n ^(γ) _{vib.Tr.}	n ^(γ) _{lib.}	n ^(γ) _{ext.}	n ^(γ) _{int.}	Atividade
A	5	1	4	1	1	2	2	R, IV
B	5	0	5	2	1	3	2	—
E ₁	5	1	4	1	1	2	2	R, IV
E ₂	5	0	5	2	1	3	2	R
Número de Modos	30	3	27	9	6	15	12	

I.3 Atividade Raman e Infravermelho

Para determinarmos quais as espécies de simetria são ativas em infravermelho e quais são ativas em Raman devemos determinar as espécies das várias componentes do vetor momento de dipolo elétrico e do tensor de polarizabilidade, respectivamente. Como o vetor momento de dipolo elétrico se transforma como o vetor translação e o tensor de polarizabilidade é um tensor simétrico de segunda ordem, temos:

$$X_j^{IV} = \pm 1 + 2 \cos \phi_j \tag{I.5}$$

e

$$X_j^{RAM} = \pm 2 \cos \phi_j + 4 \cos \phi_j \tag{I.6}$$

Assim, com essas relações e a relação (I.3), através da tabela I.2, determina-se quais as espécies ativas em Raman e quais as ativas em infravermelho. Para o grupo C₆ esses resultados estão na coluna à direita na tabela I.6.

REFERÊNCIAS

- [1] J. LIEBERTZ, Z. Physik. Chem. Neue Folge 67, 64 (1969).
- [2] J.M. DESVIGNES e M. REMOISSENET, Mat. Res. Bull. 6, 705 (1971).
- [3] S. MATSUMURA, Mat. Res. Bull. 6, 469 (1971).
- [4] A. ROSENZWEIG e B. MOROSIN, Acta Crystallog. 20, 758 (1966).
- [5] J.L. de BOER, F. van BOLHUIS, R. OLTHOF-HAZEKAMP e A. Vos Acta Crystallog. 21, 841 (1968).
- [6] H. SCHULZ, Acta Crystallog. B 29, 2285 (1973).
- [7] M. CZANK, H. SCHULZ e H.G. WIEDEMANN, Z. Kristall. 149, 99 (1976).
- [8] H. AREND, M. REMOISSENET e W. STAELIN, Mat. Res. Bull. 7, 869 (1972).
- [9] The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, vol. 3, Symmetry, by R. McWeeny — Pergamon Press, London (1973).
- [10] F. Seitz, Ann. Math. 37, 17 (1936).
- [11] H. POULET e J.P. MATHIEU, Vibration Spectra and Symmetry of Crystals, Gordon and Breach, New York (1976).
- [12] G. TURRELL, Infrared and Raman Spectra of Crystals, pag. 326, Academic Press, London (1972).

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 Interação das vibrações de rede cristalina com radiação infravermelha.

Um grande número de propriedades óticas da matéria pode ser explicado através de um modelo que representa as moléculas ou cristais como uma coleção de osciladores harmônicos, que deve ser separada em pelo menos duas espécies: uma correspondente ao movimento dos eletrons e outra correspondente ao movimento dos "caroços" (núcleos e eletrons das camadas mais internas). A aproximação de Born Oppenheimer [1] é baseada no fato de que as autofrequências ω_j dos osciladores nucleares são muito menores do que as dos osciladores eletrônicos.

Desde que os componentes atômicos, eletrons e "caroços", são carregados eletricamente, suas oscilações podem desenvolver momentos de dipolo elétrico que, em primeira aproximação, variam senoidalmente com o tempo.

No caso de uma rede linear diatômica a célula unitária consiste de duas partículas de massas m e M separadas de uma distância a . Considerando, nesse caso, somente as interações entre os vizinhos próximos, o que pode ser representado por uma única constante de força f , obtêm-se a seguinte relação de dispersão para a frequência angular $\omega(k)$:

$$\omega^2 = \left[\frac{f}{\mu} \pm \left(\frac{f^2}{\mu} - \frac{4f^2 \sin^2 Ka}{Mm} \right)^{1/2} \right],$$

onde μ é a massa reduzida do sistema.

Os valores de $\vec{K}$ são restritos, devido ao comprimento finito $2Na$ (onde N é o número de células primitivas) da rede, à região $-\frac{\pi}{2a} \leq K \leq \frac{\pi}{2a}$, que é denominada primeira zona de Brillouin.

Para valores de $\vec{K}$ pequenos, isto é, comprimentos de onda grandes, tem-se:

$$\omega = \frac{2f}{\mu} \quad (\text{óptico}) \quad \omega = \frac{2f}{M+m} Ka \quad (\text{acústico}),$$

de onde se conclui que o ramo acústico tende a zero quando K tende a zero.

Quando a radiação eletromagnética interage com uma rede cristalina, um foton pode ser absorvido observando-se a conservação do vetor de onda e da energia.

Para uma radiação infravermelha de número de onda da ordem de 200 cm^{-1} o vetor de onda, $K = 2\pi/\lambda$, será da ordem de 10^3 cm^{-1} , que é extremamente pequeno comparado com o vetor de onda correspondente ao extremo da zona de Brillouin $\pi/2a \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Assim, pode-se considerar o vetor de onda associado com o campo eletromagnético na região do infravermelho como sendo essencialmente nulo.

Para uma rede diatômica linear o espectro infravermelho de absorção consistiria de uma única linha em $\omega = 2f/\mu$, no caso de haver momento de dipolo oscilante associado com a vibração.

Para a rede tridimensional a situação é análoga, sendo que, no caso de ser monoatômica e com N células primitivas, existem $3N$ modos independentes devido ao fato de que os N valores independentes de K estão associados com três diferentes modos que têm direções diferentes e ortogonais de polarização. Nesse caso (rede monoatômica) não há espectro vibracional óptico, enquanto que, para uma rede com uma base existem fonons ópticos.

cos, separados dos acústicos, que têm frequências não nulas em $K \approx 0$ e que constituem o espectro ótico.

Os $3nN$ modos normais de vibração de um cristal composto de N células primitivas, de n átomos, são distribuídos em $3n$ ramos, dos quais $3n-3$ são óticos e 3 são acústicos. Em cada ramo a frequência do modo depende do vetor de onda, que pode ter qualquer um dos valores possíveis dentro e no limite da zona, embora somente aqueles em que os átomos equivalentes se movem em fase ($K=0$) sejam permitidos, tanto na absorção infravermelha como no espalhamento Raman.

Os três modos acústicos têm frequência nula em $\vec{K}=0$, enquanto os $3n-3$ ramos óticos correspondentes a $\vec{K}=0$ constituem os modos fundamentais de vibração.

Por serem transversais, as ondas eletromagnéticas não podem interagir com os fonons longitudinais em um cristal infinito e, assim, os modos longitudinais óticos são inativos no infravermelho. Já os modos transversais óticos podem ser opticamente ativos no infravermelho, podendo ser observados diretamente através de medidas de transmissão em filmes finos.[2]

O espectro infravermelho pode ser dividido em três regiões: infravermelho próximo (de 12000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}), infravermelho médio (de 4000 a 200 cm^{-1}) e infravermelho distante (de 200 a 10 cm^{-1}). Essa subdivisão não é muito rígida e varia com os autores.

II. 2. Teoria de dispersão clássica ($\epsilon(\omega)$) e relação de L.S.T.

Como aqui não se está interessado na dispersão espacial e $K=0$, pode se escrever, para a constante dielétrica:

$$\epsilon(\omega, K) \approx \epsilon(\omega, 0) = \epsilon(\omega).$$

Seguindo o modelo de osciladores, para o caso isotrópico, considera-se cada oscilador como sendo constituído por duas partículas com cargas efetivas $\pm e^*$ e massas m^+ e m^- , mantidas juntas por uma constante de força restauradora $m\omega_0^2$ [3].

Assim, a equação de movimento para os deslocamentos relativos, $\vec{r} = \vec{r}^+ - \vec{r}^-$, excitados pelo campo elétrico, é dada por:

$$\mu \ddot{\vec{r}}_T + \mu \gamma_T \dot{\vec{r}}_T + \mu \omega_0^2 \vec{r}_T = e^* \vec{E}_T \text{ ef.} = e^* (\vec{E}_T \text{ ext.} + \vec{E}_T^d) \quad (\text{III.1})$$

Onde:

μ - é a massa reduzida das partículas.

$\vec{r}_T$ - representa o deslocamento relativo transversal das partículas.

$\vec{E}_T$ - é o campo macroscópico do meio que no caso de uma onda plana (nesse caso o fator geométrico de depolarização transversal é nulo) é igual ao campo externo $E_T \text{ ext.}$

$\vec{E}_T^d$ - campo de Lorentz (dipolar) em um dado oscilador devido aos dipolos elétricos $e^* \vec{r}_T$ de todos os outros osciladores

γ_T - coeficiente de amortecimento.

Para o caso de um arranjo cúbico ou de uma distribuição aleatória de osciladores, $\vec{E}_T^d = (4\pi/3)\vec{P}_T$, onde $\vec{P}_T$ é a polarização macroscópica do meio.

A polarização pode ser decomposta com relação às contribuições eletrônicas e iônicas em: $\vec{P} = \vec{P}_{\text{ion}} + \vec{P}_{\text{el.}}$

$$\text{Assim: } \vec{P} = \chi \vec{E} = (\chi_{\text{ion.}} + \chi_{\text{el.}}) \vec{E}, \quad (\text{II.2})$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica.

Dessa maneira, a constante dielétrica, que é dada por $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ fica

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi_{\text{el.}} + 4\pi\chi_{\text{ion.}} \quad (\text{II.3})$$

Comumente se define a constante dielétrica a altas frequências pela relação

$$\epsilon_{\infty} = 1 + 4\pi\chi_{\text{el.}} \quad (\text{II.4})$$

A constante dielétrica toma esse valor para frequências que são altas comparadas com as frequências vibracionais iônicas e moleculares.

$$\text{Assim, } \epsilon_{(\omega)} = \epsilon_{\infty} + 4\pi\chi_{\text{ion.}}(\omega) \quad (\text{II.5})$$

Voltando para o caso dos osciladores iônicos, como

$$\vec{p}_{T \text{ ion.}} = ne^* \vec{r}_T \quad (\text{II.6})$$

onde n é o número de dipolos por unidade de volume, a expressão para o campo de Lorentz fica: $\vec{E}_T = \frac{4\pi}{3} ne^* \vec{r}_T$ e, dessa maneira, (II.1) fica:

$$\mu \ddot{\vec{r}}_T + \mu \gamma_T \dot{\vec{r}}_T + (\mu \omega_0^2 - \frac{4\pi ne^{*2}}{3}) \vec{r}_T = e^* \vec{E}_T \quad (\text{II.7})$$

Considerando a dependência com o tempo da forma:

$$(\vec{r}_T, \vec{E}_T, \vec{p}_T) = (\vec{r}_0, \vec{E}_0, \vec{p}_0) e^{-i\omega t} \quad \text{tem-se:}$$

$$\vec{r}_{T(\omega)} = \frac{(e^*/\mu) \vec{E}_{T(\omega)}}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma_T \omega} \quad (\text{II.8})$$

e

$$\vec{p}_{T \text{ ion.}} = \frac{(ne^{*2}/\mu) \vec{E}_{T(\omega)}}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma_T \omega} \chi_{\text{ion.}} \vec{E}_{T(\omega)}, \quad (\text{II.9})$$

onde

$$\omega_T^2 = \omega_0^2 - \frac{4\pi ne^{*2}}{3\mu} \quad (\text{II.10})$$

sendo ω_T a frequência de ressonância transversal.

De (II.5) e (II.9) a relação para $\epsilon(\omega)$ fica:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Omega_0^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma_T \omega} \quad (\text{II.11})$$

onde $\Omega_0^2 = 4\pi ne^{*2}/\mu$ é a frequência efetiva de plasma iônico.

Considerando-se o caso dos fonons longitudinais óticos (LO) tem-se que, como $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$, a equação de Maxwell $\nabla \cdot \vec{D} = 0$ dá

$$\epsilon(\omega) \vec{k} \cdot \vec{E} = 0$$

Como, neste caso, $\vec{k} // \vec{E}$ tem-se que $\epsilon(\omega_L) = 0$ (II.12)

o que corresponde ao zero da parte real da constante dielétrica.

Assim, de (II.11) e (II.12), desprezando-se o amortecimento, tem-se:

$$\epsilon_{\infty} + \frac{\Omega_0^2}{\omega_T^2 - \omega_L^2} = 0 \quad \text{ou} \quad \omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{\Omega_0^2}{\epsilon_{\infty}} \quad (\text{II.13})$$

Substituindo-se (II.13) em (II.11), para $\omega=0$, tem-se

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \quad (\text{II.14})$$

que é a relação de Lyddane-Sachs-Teller [4], com $\epsilon_0 = \epsilon(0)$

Definindo o "strength" como $S = \Omega_0^2 / \omega_T^2$ e generalizando para o caso de n osciladores, a expressão (II.11) fica:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{S_j \omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Tj}\omega} \quad (\text{II.15})$$

que, separada em partes real e imaginária dá:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n S_j \omega_{Tj}^2 \frac{(\omega_{Tj}^2 - \omega^2)}{(\omega_{Tj}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{Tj}^2} \quad (\text{II.16})$$

$$\epsilon_2(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{S_j \omega_{Tj}^2 \omega \gamma_{Tj}}{(\omega_{Tj}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{Tj}^2} \quad (\text{II.17})$$

A relação de LST pode ser generalizada, como foi feito por Cochran [5], para cristais isotrópicos com mais de dois átomos por célula unitária;

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LOj}^2}{\omega_{TOj}^2} \quad (\text{II.18})$$

Para cristais anisotrópicos, como no nosso caso em que a estrutura é hexagonal, a constante dielétrica com relação ao eixo principal ($\vec{c}$) é diferente daquela com relação ao eixo perpendicular ($\vec{a}$). Assim, a relação de L.S.T. fica:

$$\frac{\epsilon_{0,c}}{\epsilon_{\infty,c}} = \prod_j \frac{(\omega_{LOj})_c^2}{(\omega_{TOj})_c^2} \quad (\text{II.18.a}) \quad \frac{\epsilon_{0,a}}{\epsilon_{\infty,a}} = \prod_j \frac{(\omega_{LOj})_a^2}{(\omega_{TOj})_a^2} \quad (\text{II.18b})$$

onde $\omega_{0j,c}$ e $\omega_{0j,a}$ representam, respectivamente, as frequências dos modos que têm momento dipolar na direção de $\vec{c}$ e na direção de $\vec{a}$.

As curvas de $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$, como são dadas pelas equações (II.16) e (II.17), para o caso de um único ramo de fonons ótico ativo no infravermelho são mostrados na figura II.1:

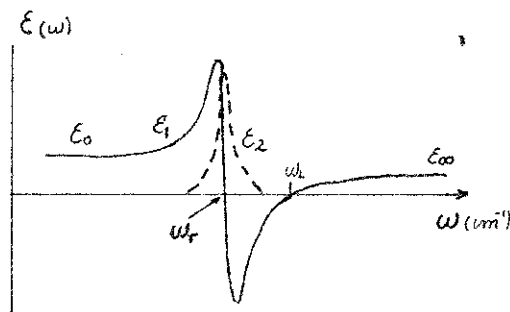


Fig. II.1

Quando as constantes de amortecimento são pequenas, isto é, para $\gamma/\omega_T \ll 1$, $\epsilon_1(\omega)$ é negativo para frequências no intervalo $\omega_T < \omega < \omega_L$. Nesse intervalo de frequências o vetor de onda do meio, $\vec{K}$, é predominantemente imaginário e a radiação eletromagnética, ao invés de se propagar, é fortemente refletida. O vetor de onda complexo $K(\omega)$ é dado por:

$$K(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda_0} (\eta(\omega) + i\kappa(\omega)) = \frac{2\pi}{\lambda_0} N(\omega) \quad (\text{II.19})$$

onde $\eta(\omega)$ e $\kappa(\omega)$ são, respectivamente, as partes real e imaginária do índice de refração complexo $N(\omega)$.

A constante dielétrica ϵ é dada por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = [\eta(\omega) + i\kappa(\omega)]^2 \quad \text{e, assim:}$$

$$\epsilon_1(\omega) = \eta^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \quad (\text{II.20}) \quad \epsilon_2(\omega) = 2\eta(\omega)\kappa(\omega) \quad (\text{II.21})$$

Quando $\epsilon_1(\omega)$ é negativo $\kappa(\omega)$ é maior do que $\eta(\omega)$ e em regiões onde $\epsilon_2(\omega) = 0$ tem-se que $\eta(\omega) = 0$.

II.3. Reflexão e absorção de radiação

A determinação das propriedades eletromagnéticas de um meio dielétrico pode ser efetuada através de medidas de reflexão, transmissão e absorção.

Quando as dimensões laterais da "fatia" do cristal e do feixe de radiação incidente são muito maiores do que o comprimento de onda, pode-se considerar as ondas eletromagnéticas como sendo ondas planas.

As intensidades das ondas incidente (I_0), refletida (I_R), transmitida (I_T) e absorvida (I_A) satisfazem a relação:

$$I_0 = I_R + I_T + I_A$$

A absorbância (A), a refletância (R) e a transmitância (T) são definidos por:

$$\frac{I_R}{I_0} + \frac{I_T}{I_0} + \frac{I_A}{I_0} = R + T + A = 1$$

Para o caso de ondas transversais homogêneas (para as quais as partes real e imaginária de $\vec{K}$ são paralelas), através da equação (II.19) temos que a onda descrita por

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

pode ser representada por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-2\pi\kappa x/\lambda_0} e^{i[(2\pi\eta x/\lambda_0) - \omega t]}$$

para a onda se propagando na direção x .

Assim, a intensidade I que é proporcional a $E \cdot E^*$ é dada por

$$I = I_0 e^{-4\pi\kappa x/\lambda_0} \quad (\text{II.22})$$

Assim tem-se que a intensidade decresce exponencialmente, à medida que se propaga no meio, e o coeficiente $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}$ é definido como o coeficiente de absorção.

Para amostras cujas espessuras sejam superiores a α só medidas de reflexão podem fornecer alguma informação.

Escolhendo como unidade a amplitude de vibração da onda incidente, a vibração refletida tem amplitude $\rho(\omega) = R(\omega)^{1/2}$ ($R^{1/2} = \left| \frac{\vec{E}_R}{\vec{E}_0} \right|$) e uma diferença de fase, com relação à onda incidente, ϕ .

Desse modo, o coeficiente de refletividade normal é dado por:

$$r(\omega) = R(\omega) \exp(i\phi(\omega)) \quad (\text{II.23})$$

Da fórmula de Fresnel segue que:

$$r(\omega) = \frac{N-1}{N+1} = \frac{(\eta-1) + i\kappa}{(\eta+1) + i\kappa} \quad (\text{II.24})$$

e assim, a refletividade fica dada por:

$$R(\omega) = r^*(\omega) r(\omega) = \frac{(\eta-1)^2 + \kappa^2}{(\eta+1)^2 + \kappa^2} \quad (\text{II.25})$$

De (II.23) e (II.24), separando-se as partes real e imaginária segue que:

$$\eta(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 - 2R^{1/2}(\omega) \cos\phi(\omega) + R(\omega)} \quad \text{e} \quad (\text{II.26})$$

$$\kappa(\omega) = \frac{2 R^{1/2}(\omega) \sin\phi(\omega)}{1 - 2R^{1/2}(\omega) \cos\phi(\omega) + R(\omega)} \quad (\text{II.27})$$

Um espectro típico de refletividade para um conjunto de dipolos é mostrado na figura II.2 abaixo. A região definida por $\omega_T < \omega < \omega_L$ é caracterizada por uma alta refletividade, que tem seu mínimo em $\omega = \omega_L$.

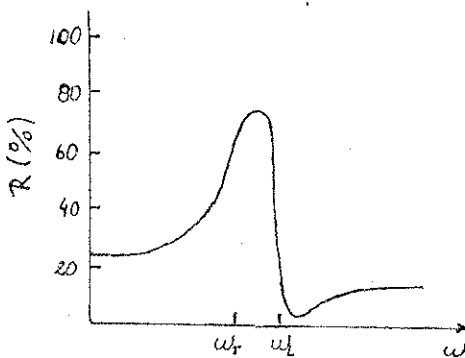


Fig. II.2

II.4. Análise de Kramers-Kronig

As relações de Kramers-Kronig, que têm grande aplicação no estudo de fenômenos físicos descritos por absorção e diferença de fase de ondas, estabelecem relações formais entre as partes real e imaginária de certas quantidades físicas.

A aplicação dessas relações à absorção ótica e dispersão foram discutidas pela primeira vez, independentemente, por Kramers (1927) e Kronig (1926).

O fundamento físico das relações de Kramers-Kronig é o princípio de causalidade. Em um fenômeno ótico a causa é a onda incidente e o efeito é a resposta do cristal, associada com o movimento dos elétrons e núcleos. A resposta em qualquer ponto, em um dado tempo $t=0$, pode depender somente dos campos naquele ponto em $t < 0$ [6]. Supõe-se que a resposta seja linear de modo que a componente de Fourier do campo de frequência circular cause uma resposta somente na mesma frequência.

Essas relações serão discutidas, primeiramente, para o caso da constante dielétrica.

Definindo a função $F(t)$ como o comportamento da resposta, a expressão geral para uma resposta $T(t)$ a um sinal $S(t-t')$ é dada por:

$$T(t) = \int_0^{\infty} S(t-t') F(t') dt' \quad (\text{II.28})$$

Para um sinal periódico de frequência circular ω

$S(t-t') = S_0 e^{-i\omega(t-t')}$ a resposta fica dada por:

$$T_{(\omega, t)} = S_0 e^{-i\omega t} \int_0^{\infty} e^{i\omega t'} F(t') dt' \quad (\text{II.29})$$

Como tínhamos visto anteriormente,

$$\vec{P}_{ion} = \left[\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{4\pi} \right] \vec{E}$$

Com a dependência temporal de $\vec{E}(t)$ dada por $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ temos, de (II.29):

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{4\pi} = \int_0^{\infty} e^{i\omega t'} F(t') dt' \quad (II.30)$$

Separando $\epsilon(\omega)$ em suas partes real e imaginária, temos:

$$\frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_{\infty}}{4\pi} = \int_0^{\infty} F(t') \cos(\omega t') dt' \quad (II.31)$$

$$\frac{\epsilon_2(\omega)}{4\pi} = \int_0^{\infty} F(t') \sin(\omega t') dt' \quad (II.32)$$

A inversão da transformada de Fourier em (II.30) dá:

$$\begin{aligned} F(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty})}{4\pi} \exp(-i\omega t) d\omega \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{(\epsilon_1(\omega) - \epsilon_{\infty})}{4\pi} \cos(\omega t) + \frac{\epsilon_2(\omega)}{4\pi} \sin(\omega t) \right\} d\omega \end{aligned}$$

A condição de causalidade $F(t)=0$ para $t < 0$ é satisfeita se, para $t > 0$:

$$\int_0^{\infty} (\epsilon_1(\omega) - \epsilon_{\infty}) \cos(\omega t) d\omega = \int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) \sin(\omega t) d\omega$$

Assim, para $t > 0$:

$$F(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_{\infty}}{4\pi} \cos(\omega t) d\omega = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega)}{4\pi} \sin(\omega t) d\omega$$

Substituindo a primeira igualdade em (II.32) e a segunda em (II.31) temos:

$$\epsilon_1(\omega) - \epsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.33})$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} (\epsilon_1(\omega') - \epsilon_{\infty}) \frac{1}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (\text{II.34})$$

A barra no símbolo da integral indica que se deve tomar o valor principal

De (II.23) temos que

$$\ln r(\omega) = \ln \rho(\omega) + i \phi(\omega) \quad (\text{II.35})$$

Aplicando as relações (II.33) e (II.34) às partes real e imaginária de $\ln r$ obtém-se

$$\phi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln \rho^2(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (\text{II.36})$$

É possível evitar de se tomar a parte principal [7] nessa relação, escrevendo-se:

$$\phi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (\text{II.37})$$

visto que $\int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' = 0$

Podemos então obter $\phi(\omega)$ a partir dos valores de $R(\omega)$ e assim, de (II.26) e (II.27) obtemos os valores $n(\omega)$ e $\kappa(\omega)$. Consequentemente, com esses dados e fazendo uso das relações (II.20) e (II.21) tem-se os valores de $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$.

II.5. Teoria de Cochran do modo "soft" e relaxação de Debye

No caso de haver um modo "soft" este poderia explicar o grande aumento da constante dielétrica, do iodato de lítio, com a temperatura observado por Nash et. al. [8] em 1KHz.

A transição de fase estrutural associada com uma anomalia na constante dielétrica pode ser explicada como resultado da instabilidade do modo normal de mais baixa frequência, como foi feito pela primeira vez por Cochran [9] para explicar a transição ferroelétrica.

A teoria de Cochran se baseia na relação generalizada de L.S.T. Segundo o autor, o aumento da constante dielétrica estática pode ser causado pelo decrescimento de um modo ótico transversal à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição e a dependência desse modo com a temperatura seria dada por:

$$\omega_{TO}^2 \propto (T - T_c) \quad (II.38)$$

onde T_c é a temperatura de transição. Assim, o "amaciamento" desse modo seria responsável pela catástrofe dielétrica na transição de fase.

A teoria do fonon "soft" aplica-se bem a cristais do tipo "displacive", mas para cristais do tipo "ordem-desordem", o comportamento da constante dielétrica, como função da temperatura e da frequência, pode ser melhor explicado considerando-se um mecanismo de relaxação dielétrica do tipo relaxação de Debye.

Os cristais do tipo "ordem-desordem" podem ser descritos considerando-se pelo menos duas sub-redes: uma seria a sub-rede normal de osciladores e a outra seria uma sub-rede de partículas de movimento aleatório (Browniano).

A sub-rede desordenada consiste de partículas que têm uma ou mais posições equivalentes num "sítio" da rede, com a possibilidade de assumir pelo menos duas posições ao longo de uma direção, transpondo uma barreira de potencial. Além disso, espera-se que essa sub-rede de partículas Brownianas mostre um processo de relaxação dielétrica que seria do tipo de relaxação de Debye.

Segundo Andrade e Porto [10] essas duas contribuições devem ser incluídas simultaneamente na constante dielétrica:

$$\epsilon = \epsilon_d + \epsilon' \quad (\text{II.39})$$

onde ϵ' é o termo associado com a sub-rede de osciladores normais e ϵ_d está associado com a sub-rede de partículas Brownianas.

A teoria de Debye [11] dá a seguinte expressão para ϵ_d :

$$\epsilon_d = (4\pi\alpha_0 N) / (1-i\omega\tau) \quad (\text{II.40})$$

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

A taxa de transição de uma posição para outra equivalente é dada por $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$ onde $\tau_0 = h/kT$ e ΔU é a energia de ativação correspondente aproximadamente à altura da barreira de potencial entre as duas posições equivalentes. Aqui τ é o tempo que define o inverso da probabilidade de uma partícula passar de uma posição para outra por unidade de tempo.

Assim, a expressão para a constante dielétrica fica:

$$\epsilon(\omega) = \frac{4\pi\alpha_0 N}{1-i\omega\tau} + \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} + \epsilon_\infty \quad (\text{II.41})$$

Como a contribuição do mecanismo de ordem-desordem para a constante dielétrica cai com ω^{-2} é de se esperar que para frequências muito altas (mas abaixo de qualquer fonon TO) o valor de ϵ tenderá para o valor de ϵ_0 da relação de L.S.T.

Da equação (II.41) tem-se que a variação de ϵ com a temperatura pode estar relacionada com o "amolecimento" de um fonon TO ou com a variação do tempo de relaxação τ do processo de difusão, ou com ambos.

Também a transição de fase pode se dever ao comportamento de um fonon "soft" (nesse caso a energia de ativação ΔU é nula) ou ao comportamento do mecanismo de ordem-desordem ($\Delta U \neq 0$ e não se tem $\omega_{TO} \rightarrow 0$) ou a ambos.

REFERÊNCIAS

- [1] M. BORN and J.R. OPPENHEIMER, Ann. Physik 84, 457(1927).
- [2] S.S.MITRA, "Optical Properties of Solids" ed. por S. Nudelman e S.S. Mitra, cap. 14 - Plenum Press, New York (1969).
- [3] E. BURSTEIN, "Dynamical Processes in Solid State Optics" editado por R. Kubo e H. Kamimura, pag. 6 - Syokabo e W.A. Benjamin, INC., Tokyo (1967).
- [4] R.H. LYDDANE, R.G. SACHS e E. TELLER, Phys. Rev. 59, 673 (1941).
- [5] W. COCHRAN, Z. KRIST, 112, 465 (1959).
- [6] J. N. HOGDSON, "Optical Absorption and Dispersion in Solids", pag. 13 - Chapman and Hall LTD., London(1970)
- [7] W. JANES e N.H. MARCH, "Theoretical Solid State Physics", vol. 2, pag. 792 - Wiley - Interscience, London(1973).
- [8] F.R. NASH, J.G. BERGMAN, G.D. BAYD and E.H. TURNER, J. Appl. Phys. 40, 13, 5201 (1969).

- [9] W. COCHRAN, Adv. in Physics, 9, 387 (1960).
- [10] P. da R. ANDRADE e S.P.S. PORTO, Rev. Bras. de Fis., 3, 2
337 (1973).
- [11] P. DEBYE, "Polar Molecules" - Cham. Cat. Co., New York
(1929).

CAPÍTULO III

INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODO DE MEDIDAS

III.1. Sistema Ótico

Todos os espectros de refletividade no infravermelho foram obtidos com o espectrofotômetro PE-180 da Perkin Elmer, usado em feixe duplo.

O diagrama do sistema ótico é mostrado na figura III-1 [1].

A radiação da fonte é separada em 2 feixes, pelo "chopper" 1, que passam alternadamente pelo compartimento de amostra e pelo de referência e são recombinados pelo "chopper 2". O feixe recombinado passa através da fenda de entrada do monocromador, é dirigido para a grade e, depois de passar pela fenda de saída e pelo filtro, atinge o detetor.

O sistema de "chopper" utilizado permite que o sinal seja medido em quatro etapas:

- i) Intensidade total do feixe da amostra (incluindo emissão da amostra e arredores), $I_A + E_A$
- ii) Intensidade total do feixe de referência $I_R + E_R$.
- iii) Emissão da amostra E_A .
- iv) Emissão associada com o feixe de referência, E_R .

Assim, é possível distinguir o sinal desejado da radiação térmica.

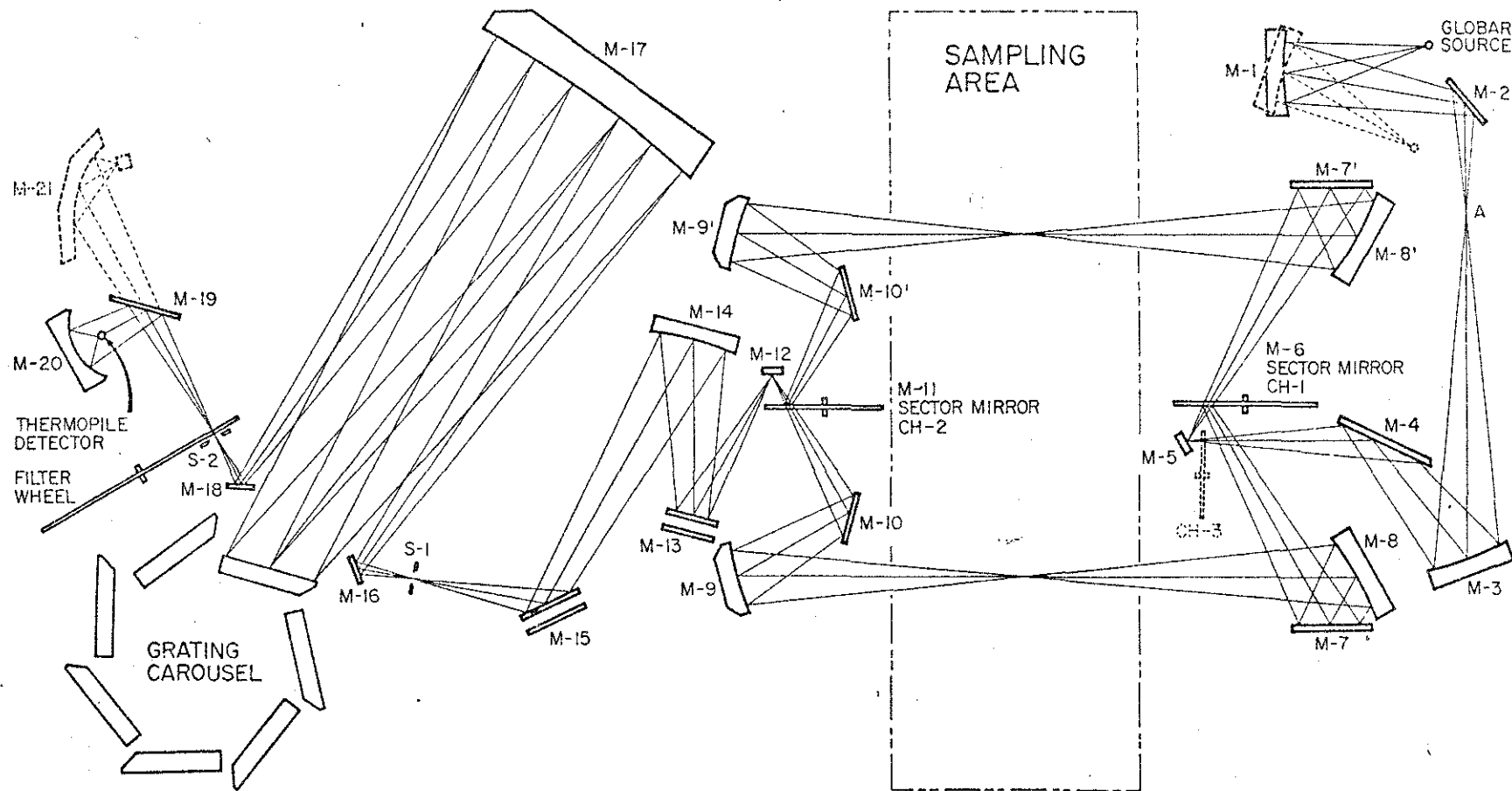


FIG. III.1. Diagrama do sistema ótico do PE-180.

III.2. Principais componentes do espectrofotômetro

III.2.1. Fontes

O PE-180 adaptado para medidas no infravermelho distante possui duas fontes de radiação: a fonte GLOBAL e a de MERCÚRIO, que são apropriadas para as regiões de 4000 a 100 cm^{-1} e 525 a 32 cm^{-1} , respectivamente. Para obtermos maior eficiência usamos a global até 125 cm^{-1} e a fonte de mercúrio para medidas abaixo dessa frequência.

A fonte global consiste de um bastão de SiC aquecido à temperatura de 1500°K através de corrente elétrica.

A fonte de mercúrio consiste de um arco de mercúrio à alta pressão dentro de um envoltório de sílica. A radiação combinada do vapor de mercúrio e da sílica incandescente permite que se chegue a frequências bem baixas [2].

III.2.2. Detectores

O aparelho possui dois detectores: a termopilha e o TGS, que têm por finalidade converter a radiação incidente sobre eles em sinal elétrico.

O detector termopilha é, basicamente, uma associação de termopares em série que, tendo as suas junções aquecidas pela radiação, emitem um sinal elétrico, proporcional à intensidade da radiação, que é então amplificado.

O detector TGS consiste de um material ferroelétrico, o sulfato de triglicina, à uma temperatura próxima ao seu ponto Curie. O aumento de temperatura do cristal devido à incidência da radiação provoca uma mudança na polarização que induz uma voltagem nos eletrodos a ele ligados.

Nas nossas medidas usamos a termopilha para medidas acima de 250 cm^{-1} e o detector TGS para medidas de 250 a 50 cm^{-1} .

III.2.3. Polarizadores

Os polarizadores usados no PE-180 são do tipo "grade de fio", que consiste de fios finos de ouro depositados sobre substratos de AgBr ou polietileno. O primeiro é usado geralmente para medidas de 4000 a 525 cm^{-1} enquanto o segundo é usado para medidas abaixo de 525 cm^{-1} , embora suas regiões máximas de utilização sejam, respectivamente, de 4000 a 286 cm^{-1} e de 667 a 32 cm^{-1} [2].

Esses polarizadores se encontram na entrada da fenda S1 (fig. III.1) e o ajuste do ângulo de polarização é feito através de um controle da unidade ótica que é graduado de 5 em 5 graus, indo de -55 a $+100$ graus, sendo que a polarização de 0° indica polarização vertical e a de 90° polarização horizontal.

III.2.4. Monocromadores

O sistema de monocromadores consiste de grades de difração associadas com filtros de interferência que restringem as reflexões das grades à primeira ordem. O PE-180, com acessórios para infravermelho distante, possui 7 grades de difração e 14 filtros que cobrem a região de 4000 a 32 cm^{-1} .

O conjunto de grades é montado sobre uma mesa giratória formando um sistema do tipo carrossel, ao passo que os filtros são dispostos sobre um disco. O disco e o carrossel giram automaticamente quando atingem determinados comprimentos de onda, selecionando a grade e o filtro próprios para cada região.

III.3. Sistema de secagem

Um dos sérios problemas da espectroscopia no infravermelho é o grande número de bandas de absorção de CO_2 e de vapor de água que se encontram no ar. Esse problema se agrava ainda mais na região do infravermelho distante onde a intensidade da fonte diminui e as bandas são mais intensas, o que provoca uma grande diminuição na relação sinal/ruído, chegando mesmo a se perder completamente o sinal desejado.

Para diminuirmos a taxa de vapor de água e de CO_2 dentro do espectrofotômetro usamos o secador de ar da Perkin Elmer modelo 186-0421.

O processo utilizado, antes de iniciarmos uma série de espectros foi o seguinte: primeiro regeneramos o agente secante, aquecendo-o, e em seguida deixamos o espectrofotômetro sendo "purgado" durante dois dias, após o que injetamos vapor de nitrogênio aquecido no aparelho.

III. 4. Unidade de refletância

Para medidas de refletividade usamos o acessório de refletância micro especular PE 186-0324 (fig. III.2) no compartimento de amostras.

Os espelhos M-1, M-2 e M-5 focalizam o feixe na amostra em M-4 (dentro do forno, como será descrito a seguir).

O ângulo total incluído pela radiação incidente é de aproximadamente 20 graus e o ângulo de incidência do raio central também é de 20 graus.

O uso da equação de refletividade normal é ainda aplicável neste caso porque a diferença entre as refletividades, $R_{0^\circ} - R_{20^\circ}$, é menor do que 1% (ver cap. IV).

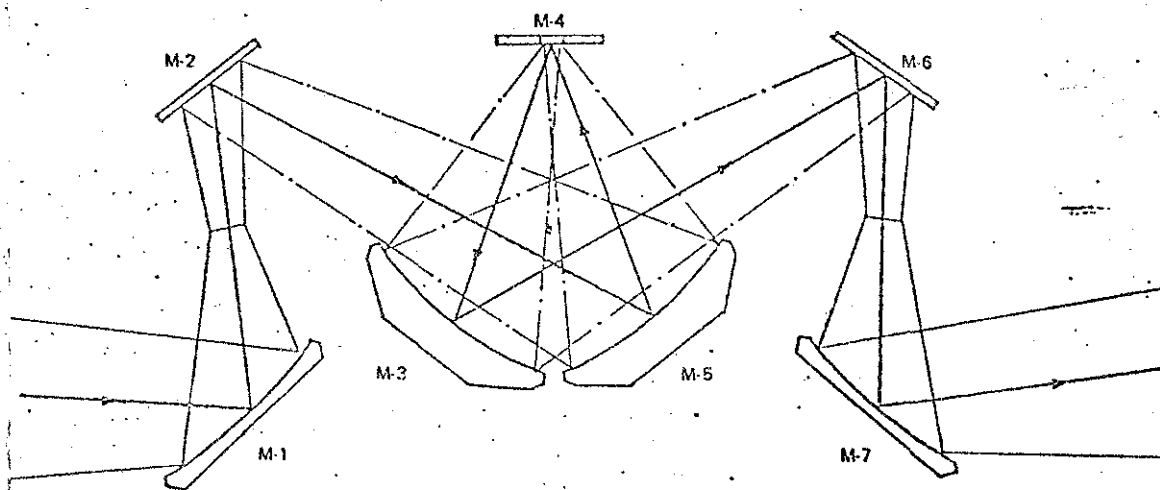


Fig. III.2 Unidade de refletância

III. 5. Sistema para altas temperaturas.

Para o aquecimento da amostra foi construído um forno (fig. III.3) cujo interior pode ser evacuado, através de U, e que possui na sua parte inferior, em frente ao local onde é colocada a amostra (S), uma janela, de polietileno ou KBr, que permite a incidência e reflexão da radiação na amostra.

Para que o forno fosse montado sobre a unidade de refletância, no compartimento de amostras do PE-180, utilizamos uma caixa de acrílico com um furo na parte superior no qual é encaixada a saliência (R) do forno, ficando a amostra (P) no foco da unidade de refletância. O ajuste da posição da amostra com relação ao foco é feita através do parafuso O que entra na peça de cobre M.

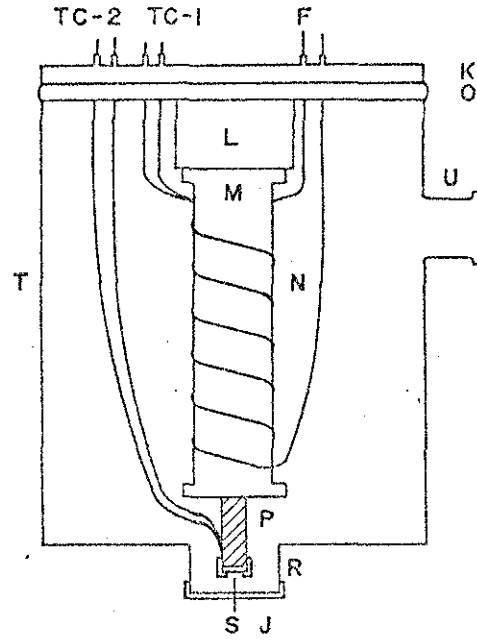
A figura III.3 mostra um esquema do forno utilizado, onde as letras indicam as seguintes partes:

- K e T - peças de latão que constituem a carcaça do forno.
- M - suporte de cobre revestido com isolante elétrico
- N - resistor (fio de níquel-cromo)
- J - janela (de KBr ou polietileno)
- O - O'ring
- L - peça de amianto usada para isolar M termicamente
- F - fios de alimentação do resistor.

O diagrama do sistema utilizado é mostrado na figura III.4.

O controlador de temperatura e a fonte de potência utilizados foram, respectivamente, os modelos 5301-E e 2202 da Artronix. A potência máxima só do controlador é de 100 watts, mas com a fonte de potência em 115 volts é possível chegar até aproximadamente 2 kW.

A princípio usamos somente um termopar (de Cromel-Alumel), cujos extremos foram conectados ao controlador de temperatura, sendo a leitura da tensão feita em paralelo, através de um multímetro digital Keithley modelo 171. Como, desse modo, o controle de temperatura se tornou difícil, devido à distância entre a localização do resistor e da junção do termopar, optamos por usar dois termopares, ficando TC-2 só para medidas



FORNO

Fig. III.3

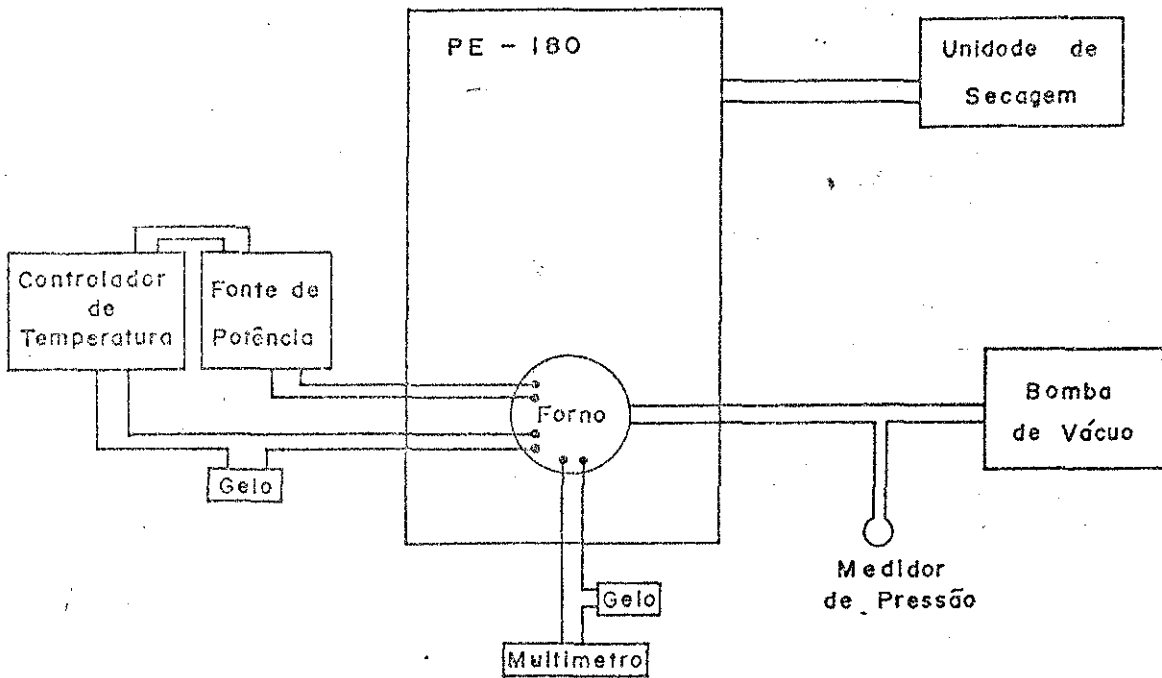


DIAGRAMA DO SISTEMA UTILIZADO

Fig. III.4

de temperatura próxima à amostra e TC-1 só para referência do controlador de temperatura.

Para que a dissipação térmica fosse diminuída o forno foi evacuado usando-se uma bomba de vácuo da Edwards High Vacuum. A pressão mantida foi da ordem de 10^{-2} Torr.

Com a finalidade de evitarmos aquecimento na parte externa do forno fizemos um sistema de refrigeração que consistiu de um tubo fino de cobre enrolado nas laterais do forno, por onde circula água.

III. 6. Preparação das amostras

As amostras foram obtidas de um monocristal de α -LiIO₃, previamente orientado, de formato hexagonal, do qual cortamos uma fatia, paralela ao eixo c, usando uma serra de fio.

Esse cristal foi crescido com solução pura de LiIO₃ em água, à temperatura constante de aproximadamente 40°C, pela Cromatix Corporation. Esse cristal foi crescido para geração de segundo harmônico, sendo, portanto, altamente puro.

No polimento foram usadas pastas de diamante de 45 a $1/4 \mu$.

As dimensões da amostra utilizada para os espectros no infravermelho foram as seguintes: comprimento - 7.7mm, largura - 7.0mm e espessura - 1.8mm.

A área da amostra que ficou exposta foi determinada pelo diâmetro externo do suporte que é de 7.0 mm.

III. 7. Obtenção dos espectros

Os espectros de refletividade foram obtidas entre 4000 e 50 cm^{-1} nas duas polarizações (paralela e perpendicular ao eixo c do cristal).

Entre 4000 e 1000 cm^{-1} as medidas foram efetuadas somente à temperatura ambiente, ao passo que entre 1000 e 50 cm^{-1} , que é a região onde se encontram os fonons, os espectros foram

obtidos às temperaturas de 23, 99, 175 e 219°C.

Na região de 1000 a 500 cm^{-1} usamos janela de KBr e entre 525 e 50 cm^{-1} janela de polietileno.

Todos os espectros foram normalizados tomando-se os espectros de um espelho de ouro como referência. Os espectros do espelho foram obtidos nas mesmas condições que os da amostra.

As três variáveis básicas na obtenção de um espectro são: resolução, precisão na ordenada e velocidade de varredura. Essas variáveis estão interrelacionadas e a escolha de uma delas influencia na escolha dos demais.

A resolução é especificada em termos da "largura de fenda espectral", expressa em cm^{-1} , e pode ser melhorada estreitando-se as fendas, o que reduz a energia que alcança o detector, resultando em uma diminuição da relação sinal/ruído. A "largura de fenda espectral" é definida como sendo a razão entre a largura da fenda mecânica e a dispersão linear do monocromador. [2].

Melhora na precisão da ordenada é obtida aumentando-se a relação sinal/ruído. Para termos alta precisão e alta resolução o ruído deve ser reduzido estreitando-se a banda de frequências transmitidas pelo sistema de medidas, o que implica em um aumento da constante de tempo e uma diminuição na resposta da pena; conseqüentemente, deve haver uma diminuição da velocidade de varredura de tal modo que a taxa de informação recebida seja compatível com a capacidade de registrá-la.

Associado a esses fatores, o fato de usarmos janela e polarizador e trabalharmos no infravermelho distante, onde a energia da fonte é baixa, faz com que a relação sinal/ruído seja crítica e assim, para obtenção de bons espectros tivemos que dividir a região de medidas em várias regiões menores, ficando cada uma com valores diferentes de constante de tempo, resolução e velocidade de varredura, como mostra tabela III.1, abaixo.

Todos os espectros no infravermelho foram obtidos usando-se o sistema de feixe duplo, selecionado com o controle "RATIO MODE" em I/I_0 .

À temperatura ambiente os espectros foram obtidos tanto dentro como fora do forno, os quais concordaram muito bem.

Na região de 4000 a 1000 cm^{-1} usamos o controle "Energy Mode" em "Constant I_0 ", mantendo dessa forma a energia do feixe de referência constante. Nessa região usamos constante de tempo de 0.8S., velocidade de varredura de 120 $\text{cm}^{-1}/\text{min.}$ e resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} .

Nos espectros de 1000 a 500 cm^{-1} e de 500 a 50 cm^{-1} usamos o controle "Energy Mode" em "Program - AGC ON". Dessa forma, a largura de fenda e, conseqüentemente, a resolução foram controladas automaticamente.

Na tabela III.1 abaixo são mostrados os valores de constante de tempo, resolução e velocidade de varredura usados para cada região.

Região (cm^{-1})	Constante de tempo (segundos)	Resolução (cm^{-1})	Veloc. de varredura ($\text{cm}^{-1}/\text{min.}$)
4000-1000	0.8	2	120
1000- 500	2	2	20
525- 250	2	2	20
250- 150	4	4	6.5
150- 125	32	2.6	2.3
125- 50	32	3.2	2.3

TABELA III.1

REFERÊNCIAS

- [1] Manual de Operação do Espectrofotômetro PE-180. Perkin-Elmer.
- [2] Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy. Edited by R.G.J. Miller and B.C. Stace - Heyden & Son Ltd. London (1972).

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DOS RESULTADOS

IV.1. Espectros obtidos à temperatura ambiente

Aqui estudaremos os espectros obtidos à temperatura ambiente pelas análises de Kramers-Kronig e de Dispersão Clássica.

A vantagem da análise de K.K. se deve ao fato de que ela não assume nenhum modelo fenomenológico, sendo possível aplicá-la a espectros de forma arbitrária. As limitações da análise de K.K. são: a necessidade de se fazer medidas sobre uma região espectral grande e maior sensibilidade a erros experimentais do que a análise de D.C.

Uma aproximação utilizada, que à primeira vista parece grosseira, é o fato de usarmos a fórmula de refletividade para incidência normal quando na prática tivemos um ângulo de incidência $\theta = 20^\circ$; mas, fazendo-se o cálculo para incidência oblíqua, tem-se que a diferença entre as refletividades a 0° e 20° é da ordem de 1%, para o índice de refração $n=2$ [11].

IV.1.1. Análise de dispersão clássica

Este método consiste basicamente em se fazer o "fitting" da relação de $R(\omega)$ (II.25) com os valores de refletividade obtidos experimentalmente, fazendo-se o ajuste dos parâmetros S_j , ω_{Tj} e γ_j , através das relações (II.16), (II.17), (II.20) e (II.21).

Esse "fitting" foi efetuado utilizando-se o método dos mínimos quadrados na forma proposta por Katiyar e Mathai[2].

Os valores iniciais de ω_j e γ_j , para o programa de "fitting" pelo computador, foram estimados diretamente dos espectros de refletividade, ao passo que os S_j iniciais foram calculados a partir da relação

$$S_j = \epsilon_\infty \frac{(\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2)}{\omega_{Tj}^2} \prod_{k \neq j}^n \frac{(\omega_{Lk}^2 - \omega_{Lj}^2)}{(\omega_{Tk}^2 - \omega_{Tj}^2)} \quad (\text{IV.1})$$

usando-se os valores de ω_{Lj} e ω_{Tj} estimados.

Os valores de ϵ_∞ usados inicialmente foram os obtidos da relação $\epsilon_\infty = [1 + R_m^{1/2}] / [1 - R_m^{1/2}]$ onde R_m é o valor da refletividade em 4000 cm^{-1} , o que é razoável pelo fato da refletividade ser aproximadamente constante em torno dessa frequência e os modos vibracionais terem frequências muito mais baixas ($< 900 \text{ cm}^{-1}$). Desse modo encontramos, para a simetria A, $\epsilon_{\infty, c} = 2.44$ ($R = 0.048$) e $\epsilon_{\infty, a} = 3.13$ ($R = 0.077$) para a simetria E_1 . O "fitting" obtido para a simetria A com esse valor de $\epsilon_{\infty, c}$ foi muito bom, o que não aconteceu com a simetria E_1 , fazendo com que variássemos o valor de $\epsilon_{\infty, a}$ até obtermos um bom "fitting", o que aconteceu com $\epsilon_{\infty, a} = 3.61$. A diferença entre os parâmetros encontrados usando esses dois valores de $\epsilon_{\infty, a}$ foi pequena, estando dentro da faixa de incerteza calculada.

Na figura IV.1 é apresentada a refletividade entre 4000 e 1000 cm^{-1} , mostrando a ausência de modos vibracionais ativos no infravermelho nas duas polarizações. Notamos também que a refletividade se torna praticamente constante, particularmente acima de 1700 cm^{-1} para a simetria E_1 e 2000 cm^{-1} para a simetria A.

A excelente concordância entre os valores obtidos experimentalmente e os obtidos por D.C. é mostrada nas figuras IV.2 e IV.3 para as simetrias E_1 e A, respectivamente.

O espectro de refletividade dos modos E_1 (fig. IV.2), mostra, para as frequências mais altas, duas bandas de reflexão largas e bastante intensas centradas em torno de 800 e

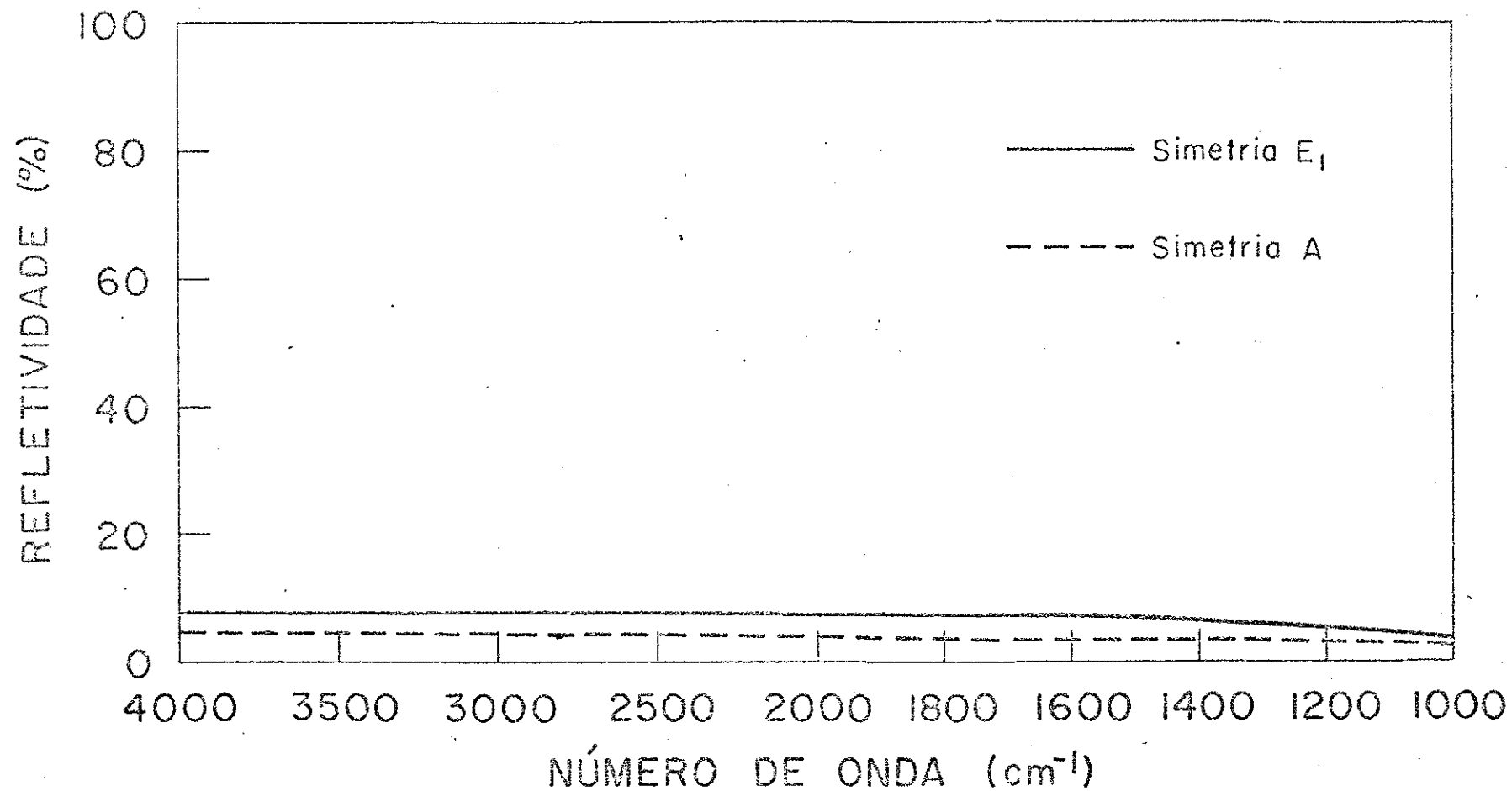


Fig. IV.1 Refletividade à temperatura ambiente na região de altas frequências

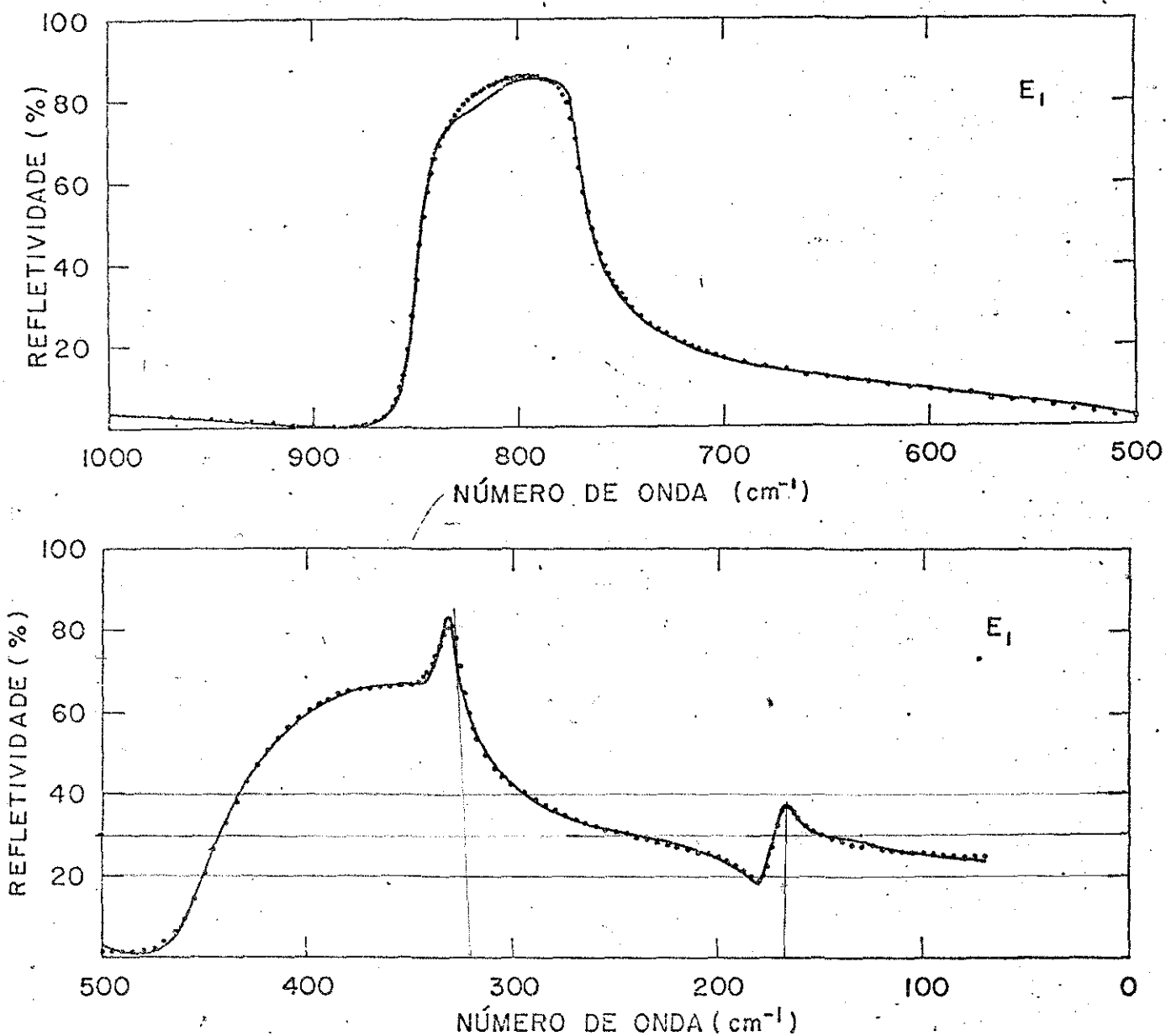


Fig. IV.2 Refletividade dos modos E_1 à temperatura ambiente.

A curva contínua representa os valores experimentais e os pontos os valores calculados por D.C.

380 cm^{-1} que podem ser identificadas como sendo as bandas dos modos internos dos íons iodato (IO_3^-) que têm suas frequências, nessa simetria, segundo medidas feitas por Dasent e Waddington [3], em 826 e 330 cm^{-1} , quando livres.

A distorção da banda centrada em 800 cm^{-1} , na região de máxima refletividade, pode ser originada de alguma imperfeição na superfície do cristal que, mesmo sendo mínima, pode afetar aqui devido à alta refletividade ($\sim 85\%$).

Ainda nessa figura vemos duas outras bandas devido às vibrações externas da rede. Como a banda das vibrações externas em torno de 330 cm^{-1} está muito próxima da banda de vibrações internas de frequência mais baixa dá-se a união dessas duas, o que dificultará a determinação das frequências longitudinal e transversal das respectivas bandas.

Na figura II.3 também podemos identificar todos os modos de vibração ativos no infra-vermelho, na direção $\vec{c}$. As bandas em torno de 800 e 400 cm^{-1} , como no caso anterior, são devidas aos modos internos do íon iodato que, segundo os mesmos autores [3], tem suas frequências, quando livres, em 779 e 390 cm^{-1} para essa simetria. As outras duas bandas, com frequências mais baixas, são devidas aos modos externos da rede e apresentam um ótimo "fitting".

Na figura IV.3 aparece também uma banda de reflexão pequena (com refletividade máxima de 7%), que não era prevista. As hipóteses que primeiro nos ocorreram foram: impureza no cristal (ou na sua superfície) ou algum efeito devido à mistura dos modos A e E_1 , porque a radiação, incidindo obliquamente (20° com a relação à normal) no cristal, tem uma componente do campo elétrico na direção $\perp \vec{c}$, como mostra a figura (a):

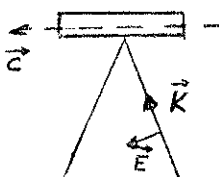


Fig. (a)

Girando de 90° o cristal e o polarizador, como mostra a figura (b), esse pico não apareceu mais, ficando excluída portanto a hipótese do efeito ser originário de impureza.

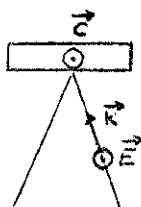
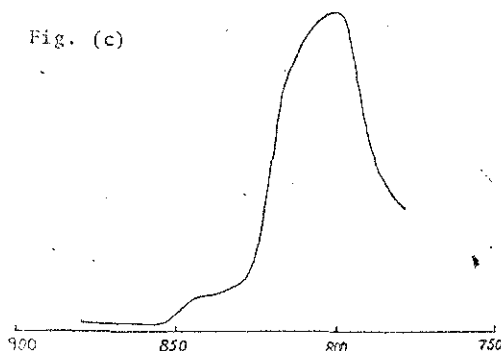


Fig. (b)

Outro teste feito foi, estando o cristal na posição (b), girá-lo de modo que o campo elétrico continuasse a incidir paralelamente à superfície do mesmo, mas houvesse uma mistura das polarizações. O resultado, no entanto, foi diferente do encontrado anteriormente porque aqui não apareceu o vale entre as duas bandas, ficando o espectro como mostra a figura (c).

Fig. (c)



Esses fatos sugerem que poderia estar ocorrendo reflexão devida à vibração longitudinal, como foi observado por Berreman [4], para filmes finos, em condições semelhantes às que tivemos. Aqui isso poderia acontecer devido ao fato da banda na direção $\perp \vec{c}$ ser mais larga que a da direção $\parallel \vec{c}$, ficando a frequência longitudinal da primeira situada fora da banda na outra direção.

Essa evidência é acentuada pelo fato do pico estar centrado exatamente na frequência ω_{LO} medida para a simetria E_1 (851 cm^{-1}), como veremos adiante.

A determinação dos parâmetros S_j , ω_{Tj} e γ_j foi feita diretamente do "fitting". Um outro método de se determinar ω_{Tj} é encontrar a frequência para a qual aparece o máximo na parte imaginária da função dielétrica.

Como não obtemos ω_L diretamente do "fitting", uma maneira de determiná-lo seria encontrar a frequência para a qual ϵ_1 se anula, passando de negativo para positivo (método de Drude). Esse método, porém, só é bom quando temos um único oscilador ou, no caso de se ter mais de um, estes terem frequências bem diferentes de tal forma que a curva característica de ϵ_1 em torno das frequências de vibração seja bem definida pois, em caso contrário, ϵ_1 pode não passar pelo zero. Nesse último caso, outra maneira seria encontrar as frequências para as quais $\text{Im} (-1/\epsilon(\omega))$ é máximo [5]. O método que empregamos foi esse último.

Constantes óticas $\eta(\omega)$ e $\kappa(\omega)$:

O índice de refração, $\eta(\omega)$, e o coeficiente de extinção, $\kappa(\omega)$, obtidos do "fitting" são mostrados na figura IV 4. As maiores variações de $\eta(\omega)$ e $\kappa(\omega)$ ocorrem na região das bandas de "reststrahlen".

O índice de refração aumenta rapidamente, na região de reststrahlen, e tem seu máximo aparecendo em frequências pouco menores do que as dos modos TO.

Para a simetria A as variações de $\eta(\omega)$ e $\kappa(\omega)$ com ω não são tão pronunciadas como para simetria E_1 , na qual além dos picos serem mais estreitos eles atingem valores mais altos.

IV. 1.2. Análise de Kramers-Kronig

Como vimos na figura IV.1, em 4000 cm^{-1} a refletividade de já tem um valor aproximadamente constante e como acima dessa frequência não temos medidas de refletividade, devemos modificar a integral (II.36):

$$\phi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln \left[\frac{R(\omega')}{R(\omega)} \right]}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

levando em conta esses fatores.

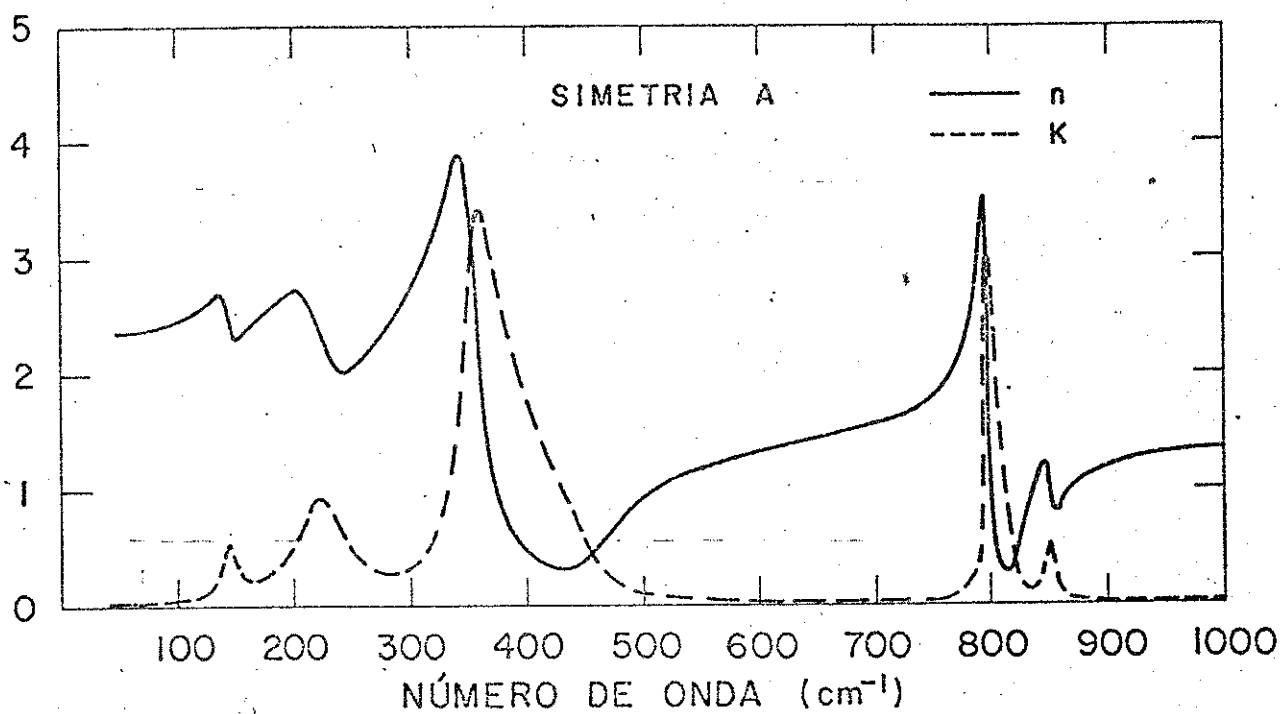
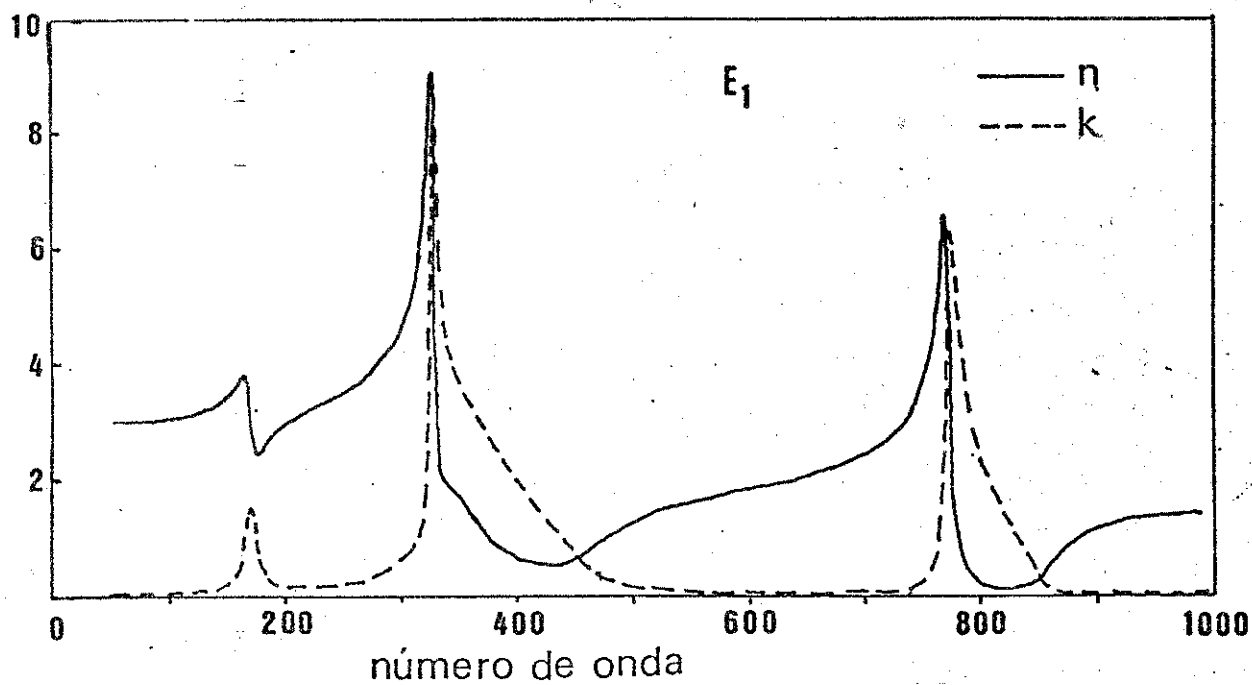


Fig. IV.4 Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k).

Separando o intervalo de integração em duas regiões e tomando ω_m como a frequência máxima (4000 cm^{-1}) a partir da qual a refletividade foi considerada como sendo constante, tem-se:

$$\phi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\omega_m} \frac{\ln\left(\frac{R(\omega')}{R(\omega)}\right)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' + \frac{\omega}{\pi} \ln\left(\frac{R(\omega_m)}{R(\omega)}\right) \times \int_{\omega_m}^{\infty} \frac{1}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

Assim:

$$\phi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\omega_m} \frac{\ln\left(\frac{R(\omega')}{R(\omega)}\right)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' + \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{R(\omega_m)}{R(\omega)}\right) \cdot \ln\left|\frac{\omega_m - \omega}{\omega_m + \omega}\right|$$

Para que o programa não tomasse valores aleatórios, entre 0 e 50 cm^{-1} o valor da refletividade foi extrapolado usando-se um polinômio do 4º grau, sendo o valor dessa em $\omega=0$ obtido a partir de ϵ_0 encontrado pela análise de dispersão clássica, através da relação $R(0) = \left| \frac{\epsilon_0^{1/2} - 1}{\epsilon_0^{1/2} + 1} \right|$; esse valor de refle

tividade também foi considerado para as frequências de 1 e 2 cm^{-1} , para que a extrapolação não fosse arbitrária.

Nas figuras IV.5 a IV.8 são comparadas as curvas de ϵ_1 e ϵ_2 obtidas por K.K. e D.C., onde se nota que as maiores discrepâncias ocorrem nas bandas de "reststrahlen" sendo que aí o valor de ϕ pode ultrapassar π , dando valores de ϵ_2 negativos, como ocorre na figura IV.5 entre 750 e 780 cm^{-1} . Nessa figura, outra diferença que ocorre também é no valor máximo de ϵ_2 para o modo de mais alta frequência.

De um modo geral, as maiores diferenças entre os valores calculados por D.C. e K.K. ocorrem nas regiões de máximo, mas praticamente não alteram os valores de ω_L e ω_T obtidos por um método ou outro. Essas diferenças são, em grande parte induzida pelas distorções no ângulo de fase que são provocados pela consideração de que $R(\omega)$ é constante para frequências maiores que 4000 cm^{-1} e, principalmente, por erros nas medidas

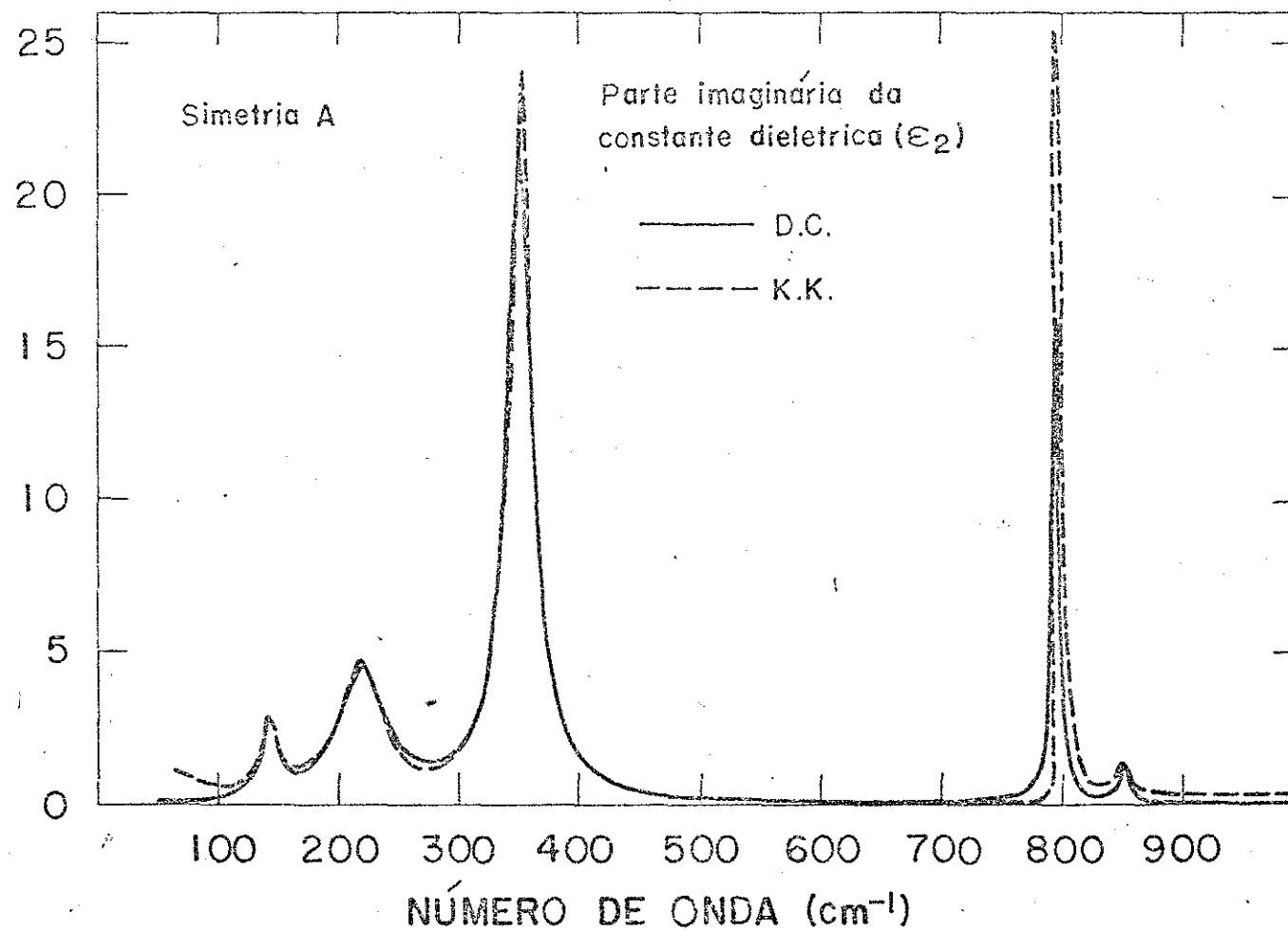


Fig. IV.5

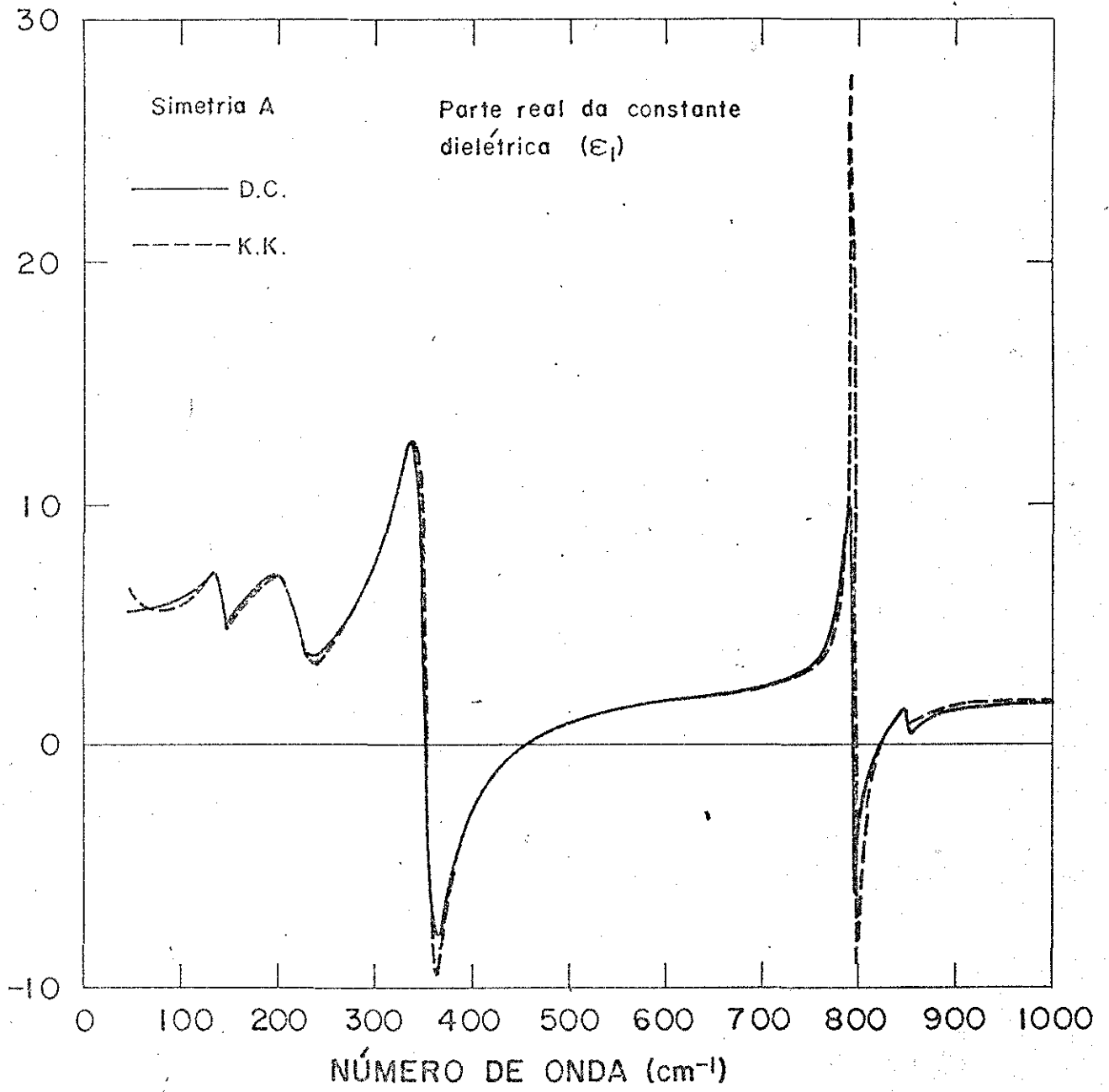


Fig. IV.6

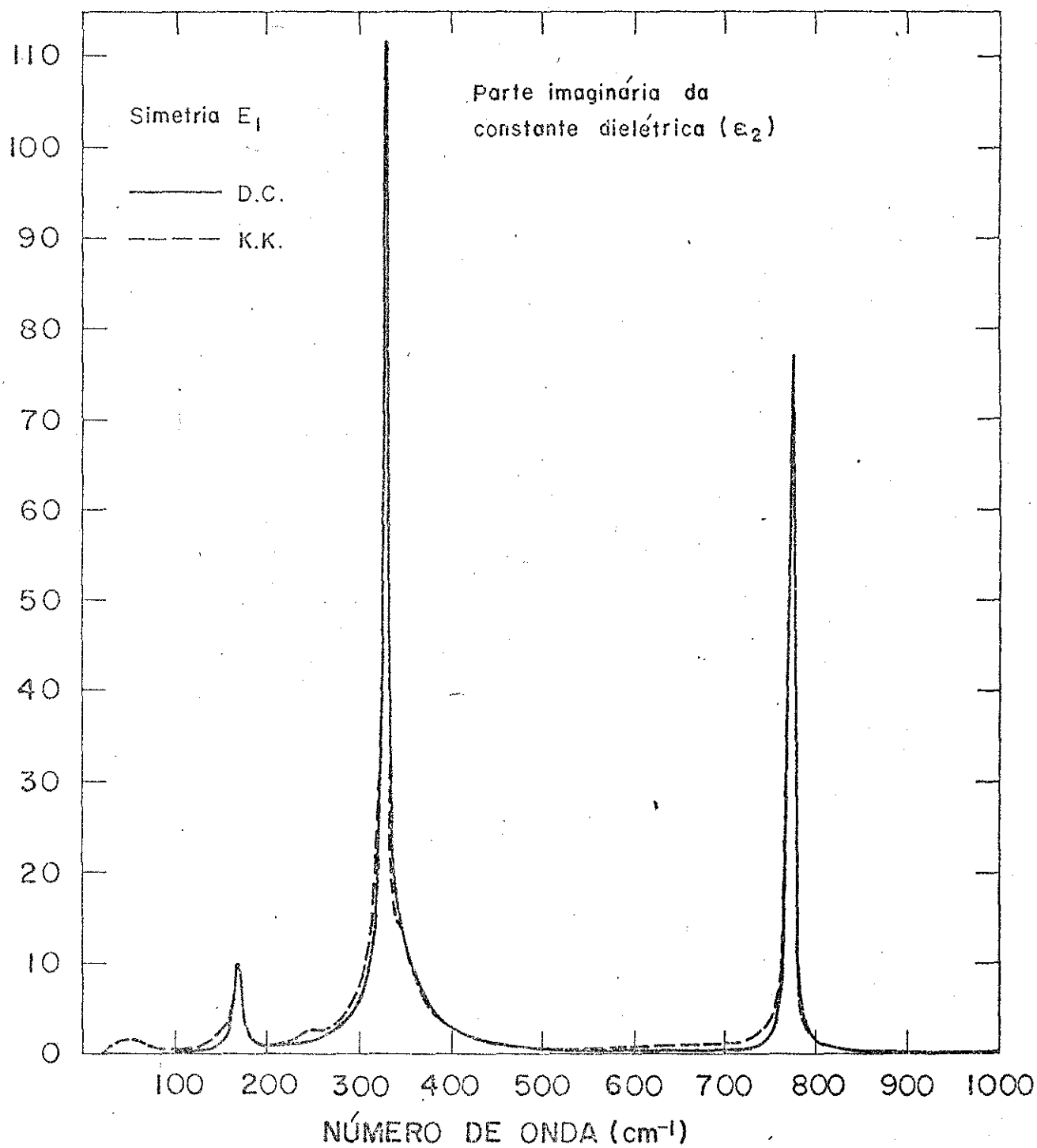


Fig. IV.7

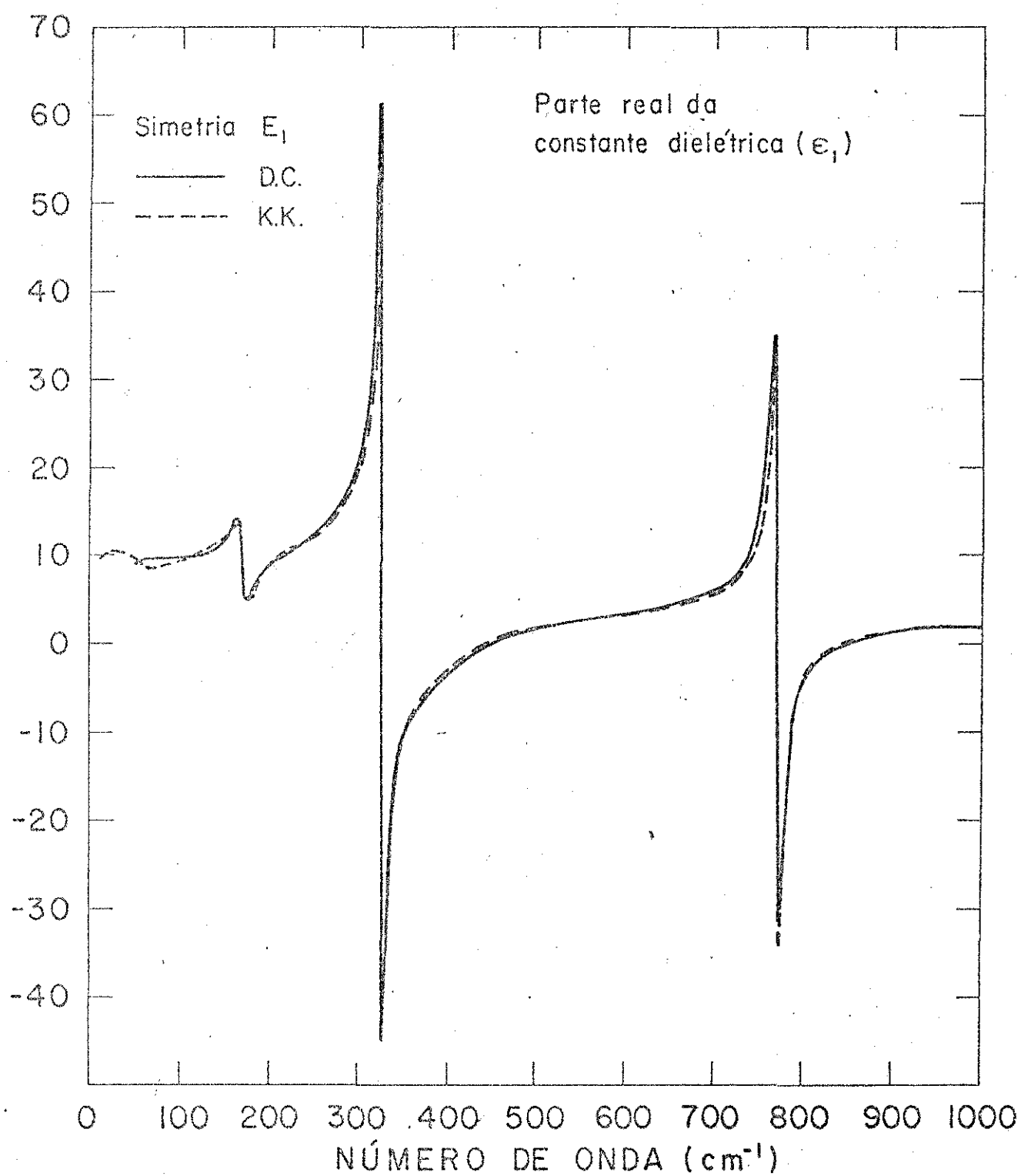


Fig. IV.8

de refletividade que, para o caso da análise de K.K., são bastante críticos.

Para simplificar, designaremos os 4 modos, de cada simetria, pelos números de 1 a 4, a partir do modo de menor frequência.

Na figura IV.6 (ϵ_1 para a simetria A) a maior diferença ocorre também no valor máximo do modo 4, mas as posições dos mínimos nos modos 1 e 2 e dos zeros (para as frequências maiores de cada banda) dos modos 3 e 4 são bem próximos, o que implica na proximidade dos valores de ω_L obtidos pelos dois métodos.

A concordância dos dois métodos para a curva de ϵ_2 da simetria E_1 é mostrada na figura IV.7 onde inclusive os valores máximos são compatíveis. O maior problema aqui é o do pico em ω_{T3} que fica parcialmente mascarado pela união das bandas 2 e 3.

Na figura IV.8 temos também uma boa concordância nos valores de ϵ_1 calculados pelos dois métodos. Aqui também surge o problema da união das duas bandas, ficando difícil de se determinar o valor de ω_{L2} que, dessa forma, apresenta a maior imprecisão na determinação ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$). Os demais valores de ω_L para essa simetria são bem definidos.

IV. 1.3 Comparação dos valores obtidos por D.C. e K.K. com valores obtidos em outros trabalhos.

SIMETRIA A

		ω_{T1}	ω_{L1}	ω_{T2}	ω_{L2}	ω_{T3}	ω_{L3}	ω_{T4}	ω_{L4}
Este trabalho	D.C.	144	147	221	237	352	459	795	822
	K.K.	143	148	219	241	354	462	797	823
Otaguro et. al.		148 (R)		238 (R)		358	468	795	817
Crettez et al.	D.C.	150		226		360			
	K.K.	142		218		374			

TABELA IV.1

Simetria E_1

		ω_{T1}	ω_{L1}	ω_{T2}	ω_{L2}	ω_{T3}	ω_{L3}	ω_{T4}	ω_{L4}
Este trabalho	D.C.	170	175	327	345 5	340	456	772	851
	K.K.	169	176	327	345 5	343	455	772	851
Otaguro et al.		180 (R)		330	340	370*	460	769	848
Crettez et al.	D.C.	168		328		354			
	K.K.	166		334		354			

TABELA IV. 2

Nas tabelas IV.1 e IV.2 comparamos os valores de ω_L e ω_T obtidos por nós, por D.C. e K.K., com os valores obtidos por Otaguro et. al. [6] e Crettez et al. [7]. Nessas tabelas, (R) indica que o valor só foi obtido por espalhamento Raman.

A concordância entre os valores que obtivemos por D.C. e K.K. é muito boa, sendo que a maior diferença anotada, para a simetria A, foi de 4 cm^{-1} para a frequência ω_{L2} . Para a simetria E_1 a concordância também é muito boa, com ressalvas para as frequências ω_{L2} e ω_{T3} que, como já havíamos mencionado, são de difícil determinação por causa da união das duas bandas.

No trabalho de Otaguro et. al. foram efetuadas medidas de infravermelho e Raman, sendo que os espectros de infravermelho foram obtidos somente na região de 300 a 900 cm^{-1} , à temperatura ambiente, e, portanto, não mostram as bandas dos modos externos 1 e 2 da simetria A e do modo 1 da simetria E_1 .

O modo $E_1(TO)$ em 370 cm^{-1} , que apresenta a maior diferença com relação aos nossos resultados, não foi obtido por Raman nesse trabalho, mas determinado através do "fitting" das separações TO-LO dos modos E_1 para os dados de infra-vermelho. Também as separações TO-LO dos modos 1 e 2 (148 e 238 cm^{-1}) da simetria A e do modo 1 (180 cm^{-1}) da simetria E_1 não foram ob

tidas por esses autores.

Os demais valores das frequências obtidos por nós es tão muito próximos dos obtidos nesse trabalho.

Crettez et. al. obtiveram espectros de refletividade no infravermelho à temperatura ambiente, que foram analisados por D.C. e K.K., sendo que as medidas obtidas por esses dois métodos, em alguns casos, diferiram bastante entre si.

IV. 1.4. Coeficiente de amortecimento e "strength"

Os valores dos coeficientes de amortecimento (γ_j) e dos "strengths" (S_j) são mostrados nas tabelas IV.3 e IV.4.

ω_j	γ_j	S_j
144	14.5	0.24
221	48	0.93
352	28	1.64
795	6.9	0.137

TABELA IV.3

Simetria A

ω_j	γ_j	S_j
170	11.2	0.64
327	4.8	1.58
340	60	2.30
772	7.4	0.620

TABELA IV.4

Simetria E_1

IV.2 Espectros obtidos em temperaturas altas

Devido a boa concordância entre os valores obtidos à temperatura ambiente pelas análises de D.C. e de K.K., os es pectros obtidos em temperaturas altas só foram estudados pela análise de D.C.

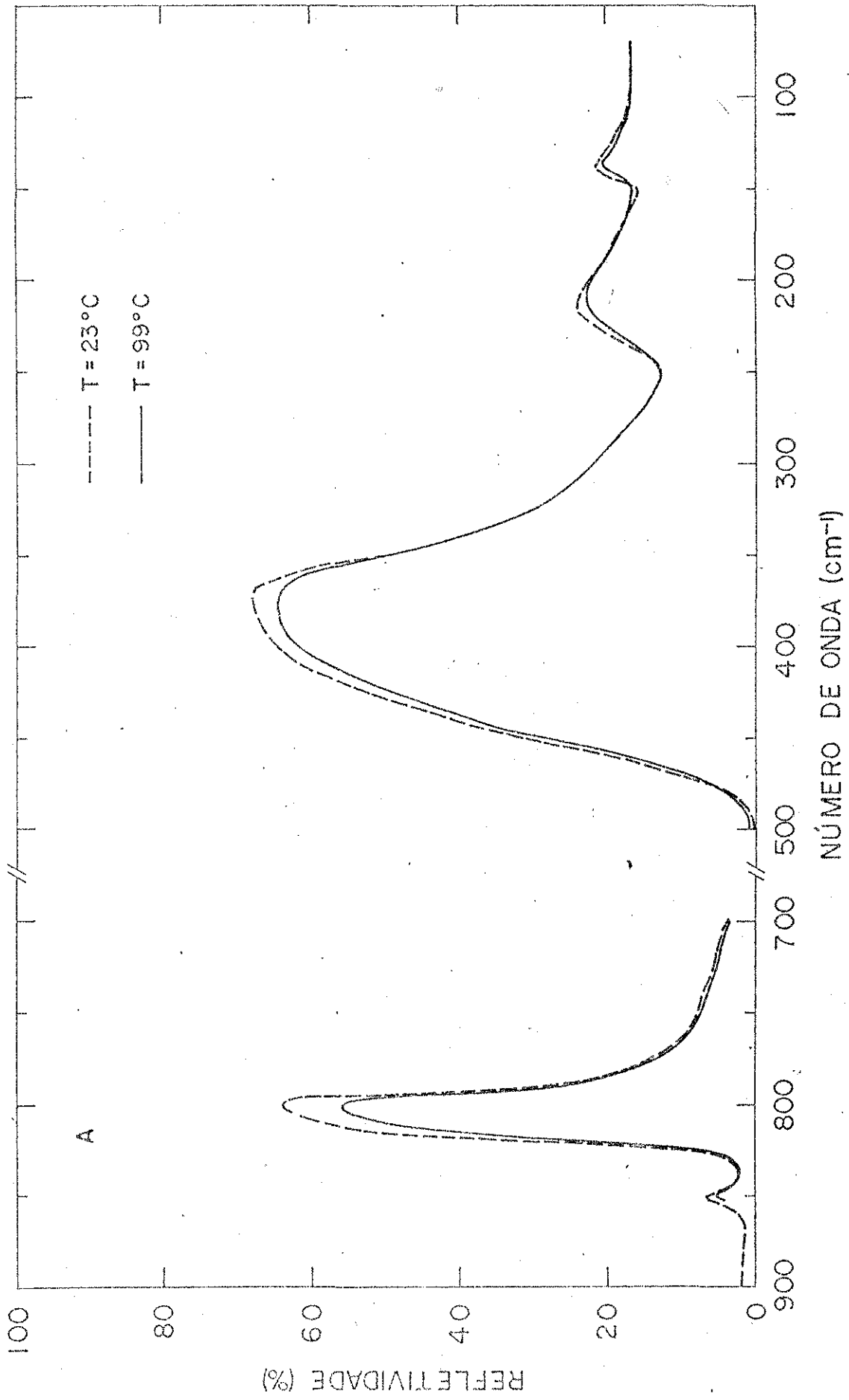


Fig. IV.9

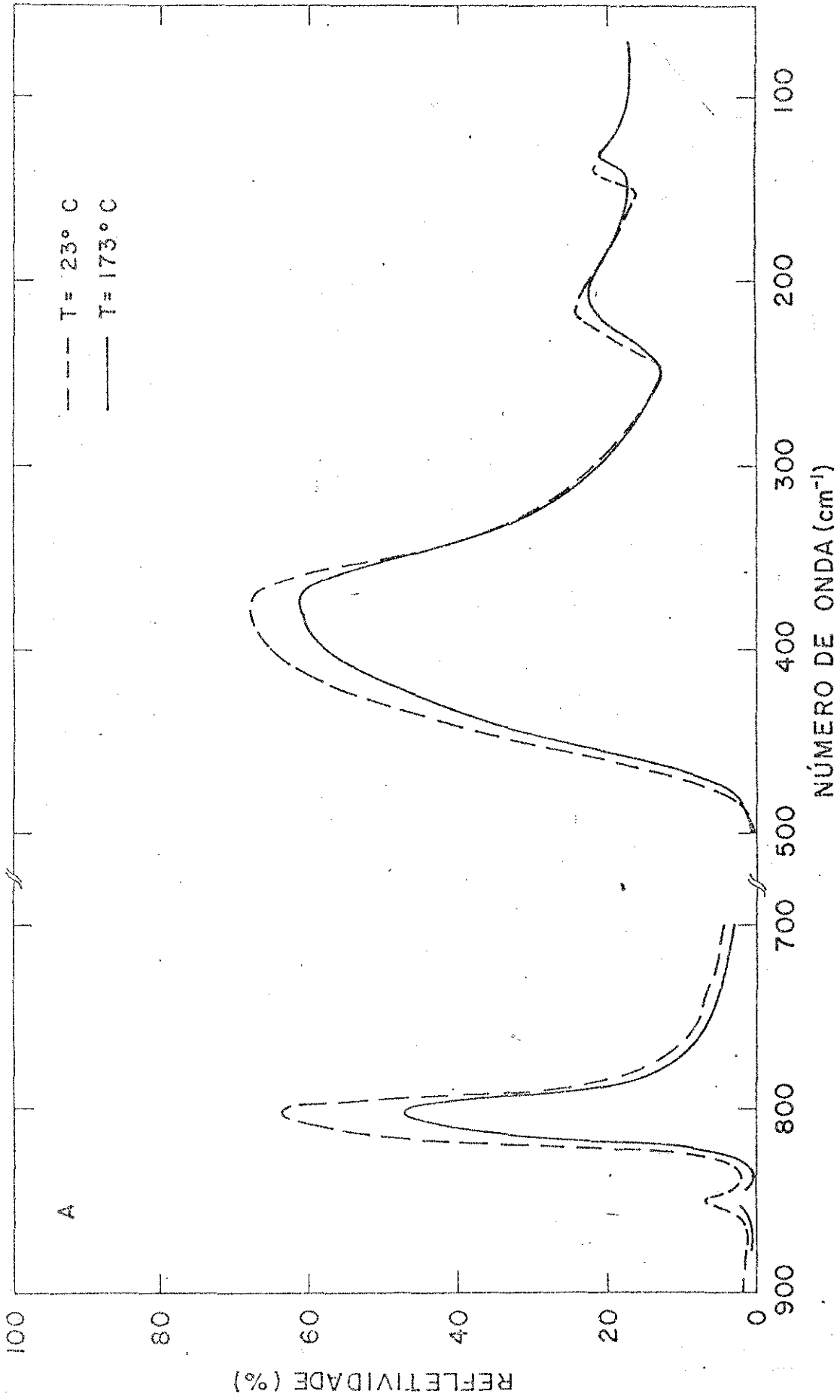


Fig. IV.10

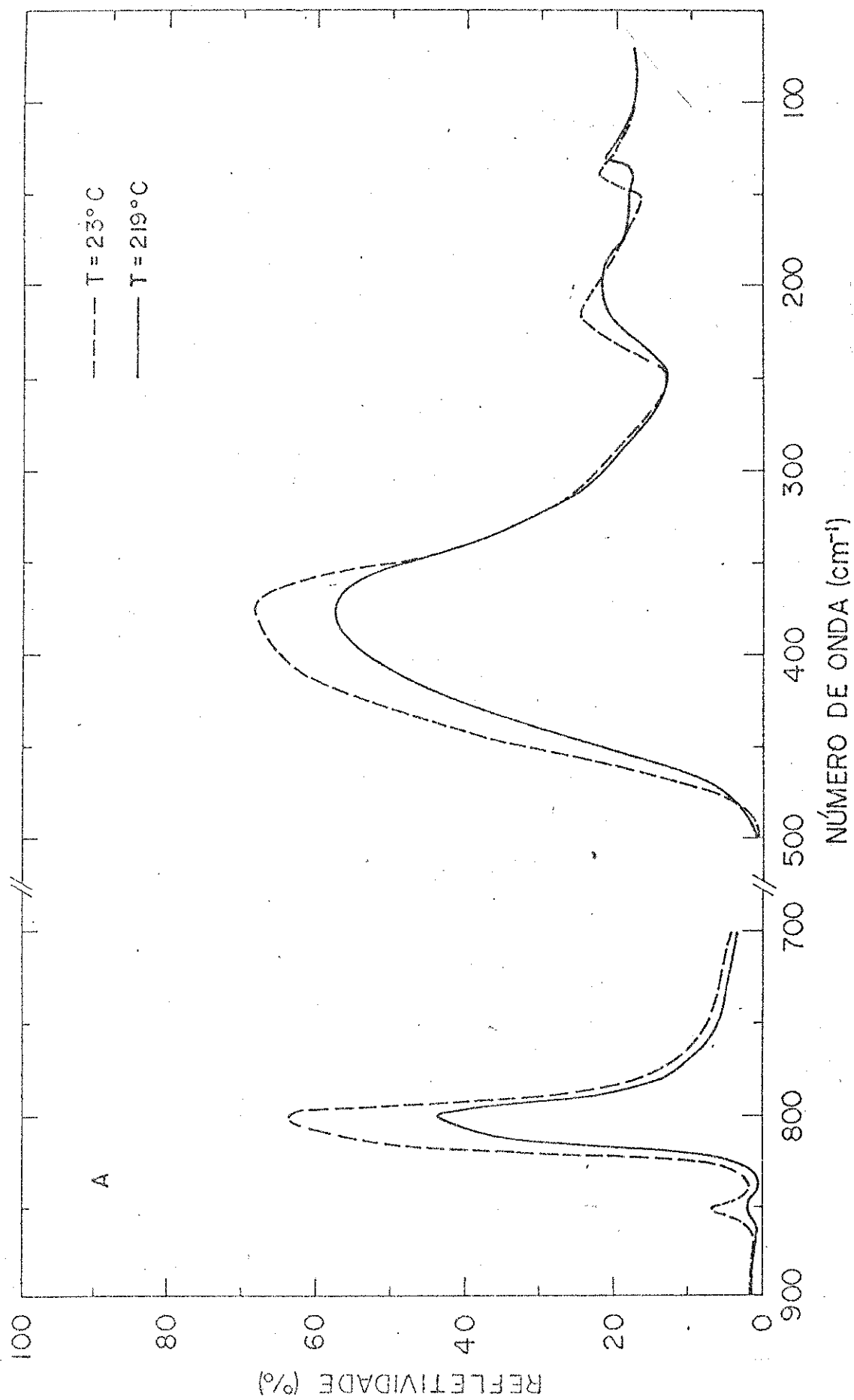


Fig. IV.11

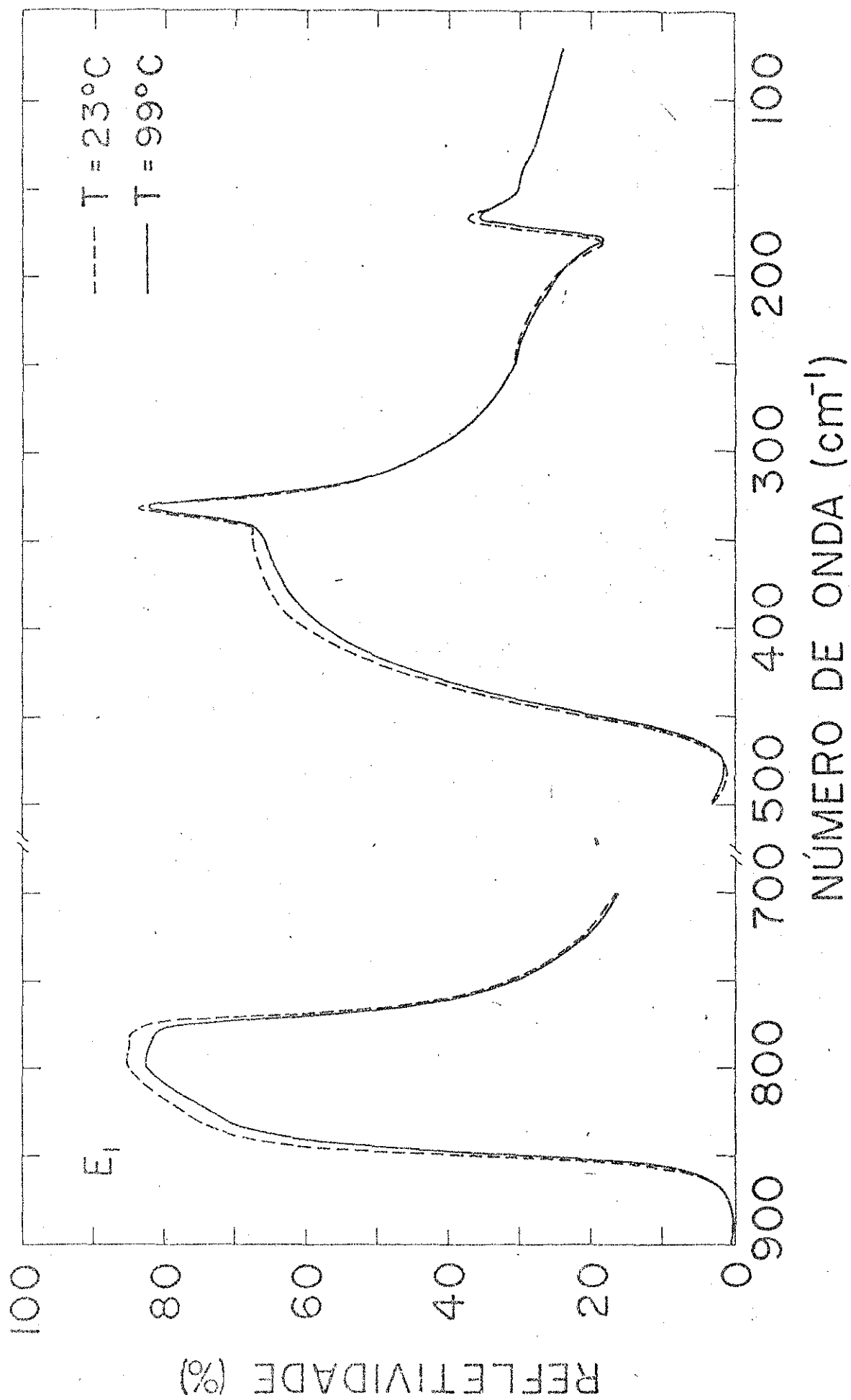
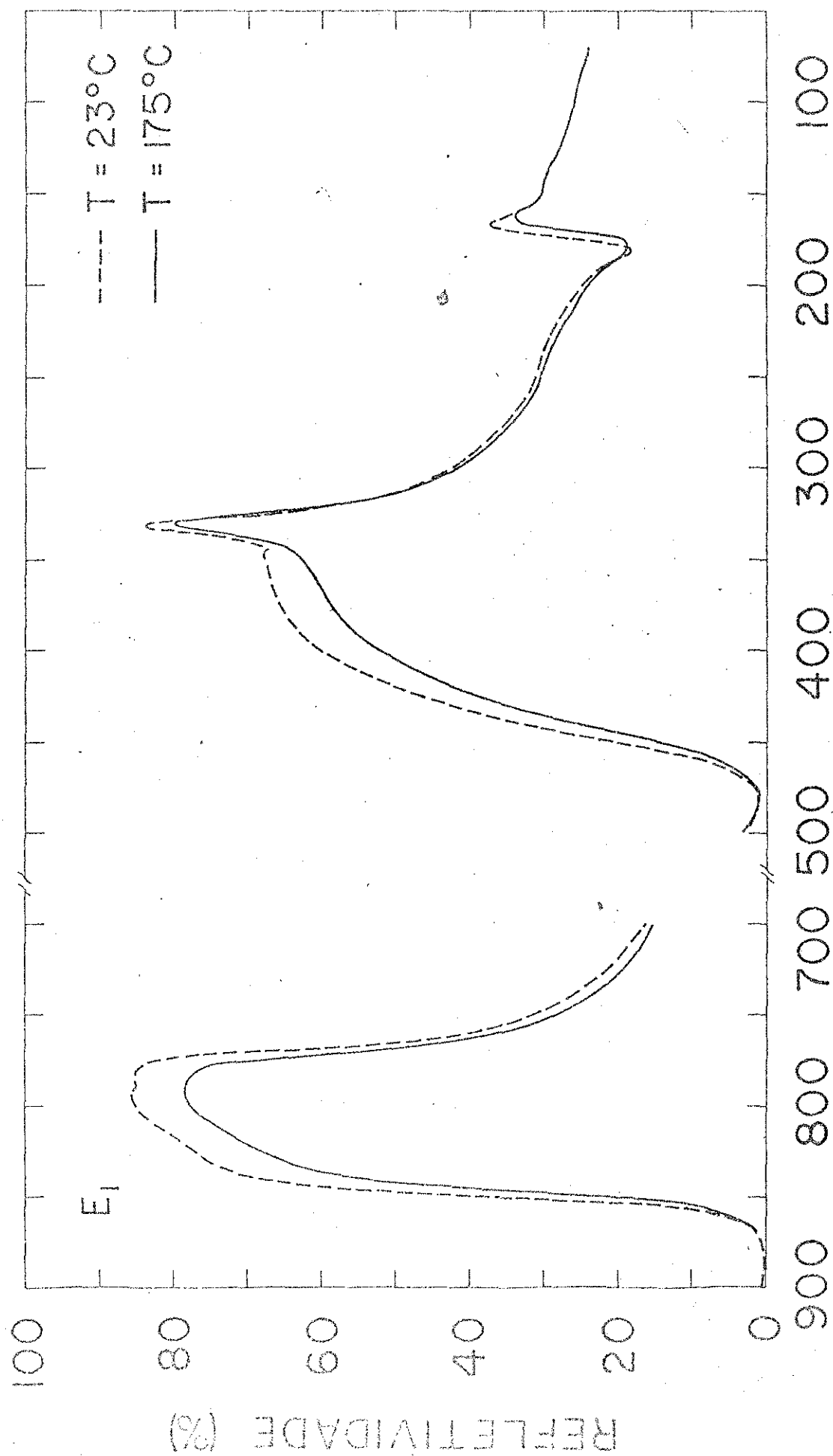


Fig. IV.12

FIG. IV.13
NÚMERO DE ONDA (cm⁻¹)

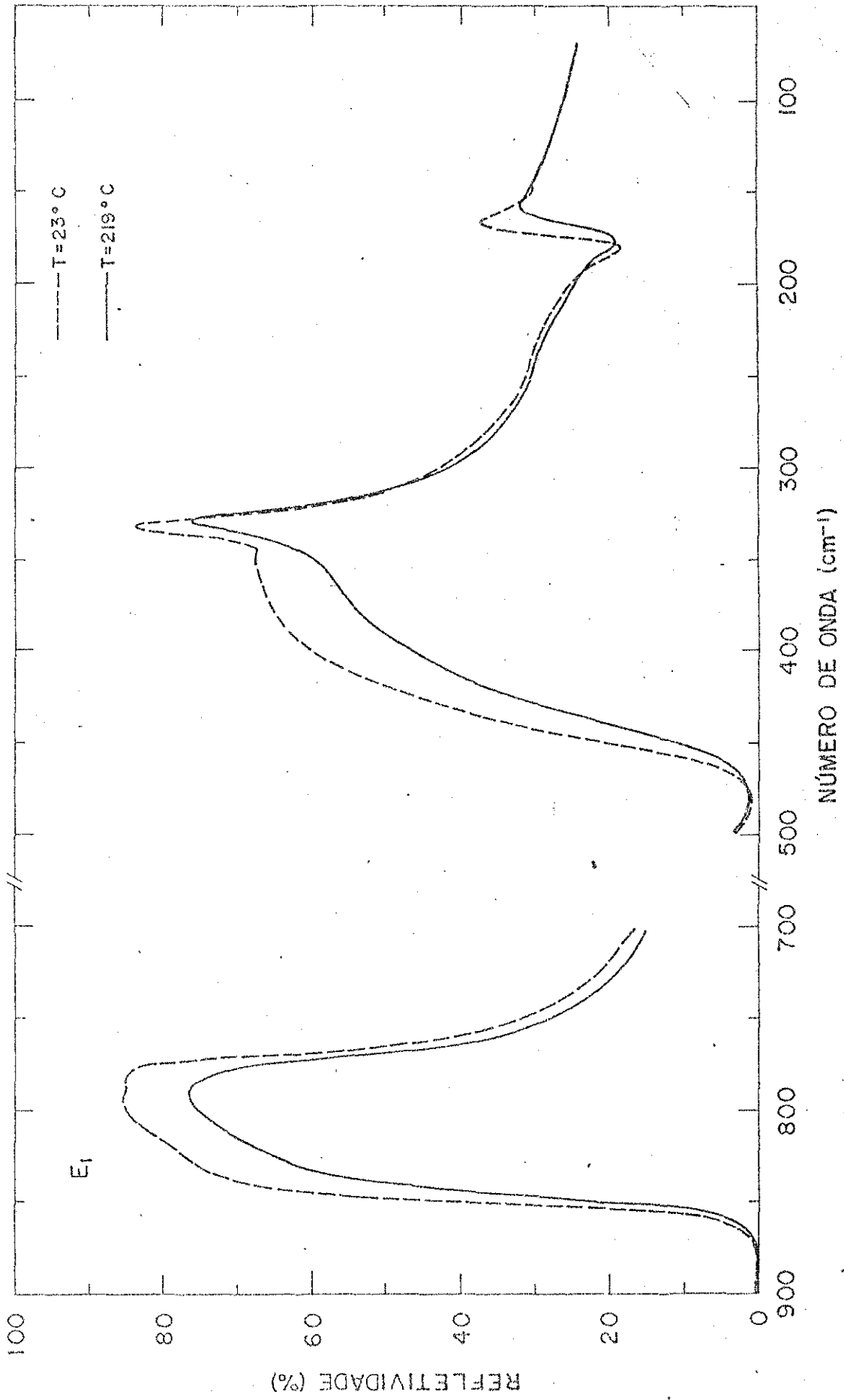


Fig. IV.14

A comparação dos espectros a 99, 175 e 219°C com o espectro à temperatura ambiente pode ser feita através das figuras IV.9 a IV.14, para as duas simetrias.

Nas figuras IV.9 a IV.11, para a simetria A, vemos que o modo externo 4 só apresenta variação sensível na intensidade máxima (30%), o que implica em um grande aumento de γ_4 com a temperatura, ao passo que as frequências ω_{L4} e ω_{T4} devem estar variando pouco. O mesmo acontece com o modo interno 3, embora aqui a queda na intensidade seja menor.

Para os modos externos da rede, nessa simetria, a variação da intensidade máxima não é tão grande como no modo 4, mas nota-se uma variação maior nas frequências longitudinais e transversais.

Nas figuras IV.12 a IV.14 podemos acompanhar a variação da refletividade dos modos de simetria E_1 com a temperatura. Como na simetria A, a maior variação com a temperatura do modo 4 parece ser de γ pois aparentemente ω_T e ω_L não variam para esse modo.

Com relação aos modos 3 e 2 é difícil fazer qualquer previsão sobre a variação de ω_{T3} e ω_{L2} devido à superposição das duas bandas, podendo-se dizer apenas que há uma queda sensível na refletividade do lado de maior frequência dessas bandas. Já para o modo 1 da simetria E_1 nota-se, além da queda de intensidade, um deslocamento de toda a banda para frequências menores.

A determinação das frequências longitudinais através de gráficos de $\text{Im}(-1/\epsilon) \times \omega$, para as temperaturas de 23 e 219°C é mostrada nas figuras IV.15 e IV.16 para as simetrias A e E_1 , respectivamente.

Para a simetria A (fig. IV.15), vemos que as frequências que mais variam são as dos modos externos da rede, como era de se esperar, que vão de 147 para 137 cm^{-1} e de 237 para 229 cm^{-1} para os modos 1 e 2, respectivamente. Para os modos internos a variação é pequena, sendo que ω_{L3} varia de 459 para 457 e ω_{L4} de 822 para 819.

Na figura IV.16 observamos as seguintes variações de ω_L : de 175 para 168 (ω_{L1}), de 456 para 450 (ω_{L3}) e de 851 para 849 (ω_{L4}). Devido à superposição das bandas 2 e 3, a incerteza nas medidas de ω_{L2} ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$) não nos permite determinar

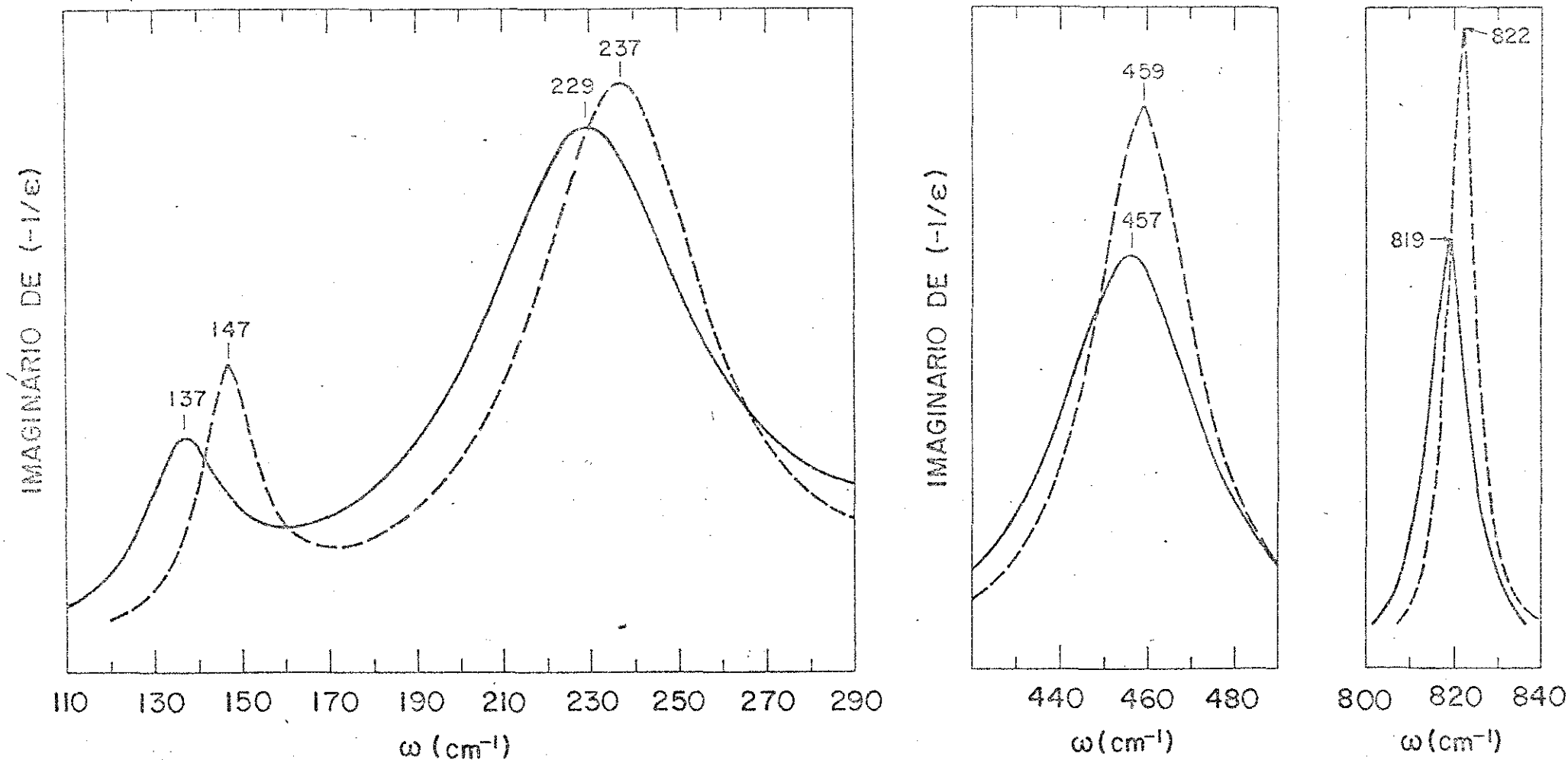


Fig. IV.15 . Gráficos da parte imaginária de $(-1/\epsilon)$ como função da frequência, para a simetria A, para as temperaturas de 23°C (linha tracejada) e 219°C (linha contínua).

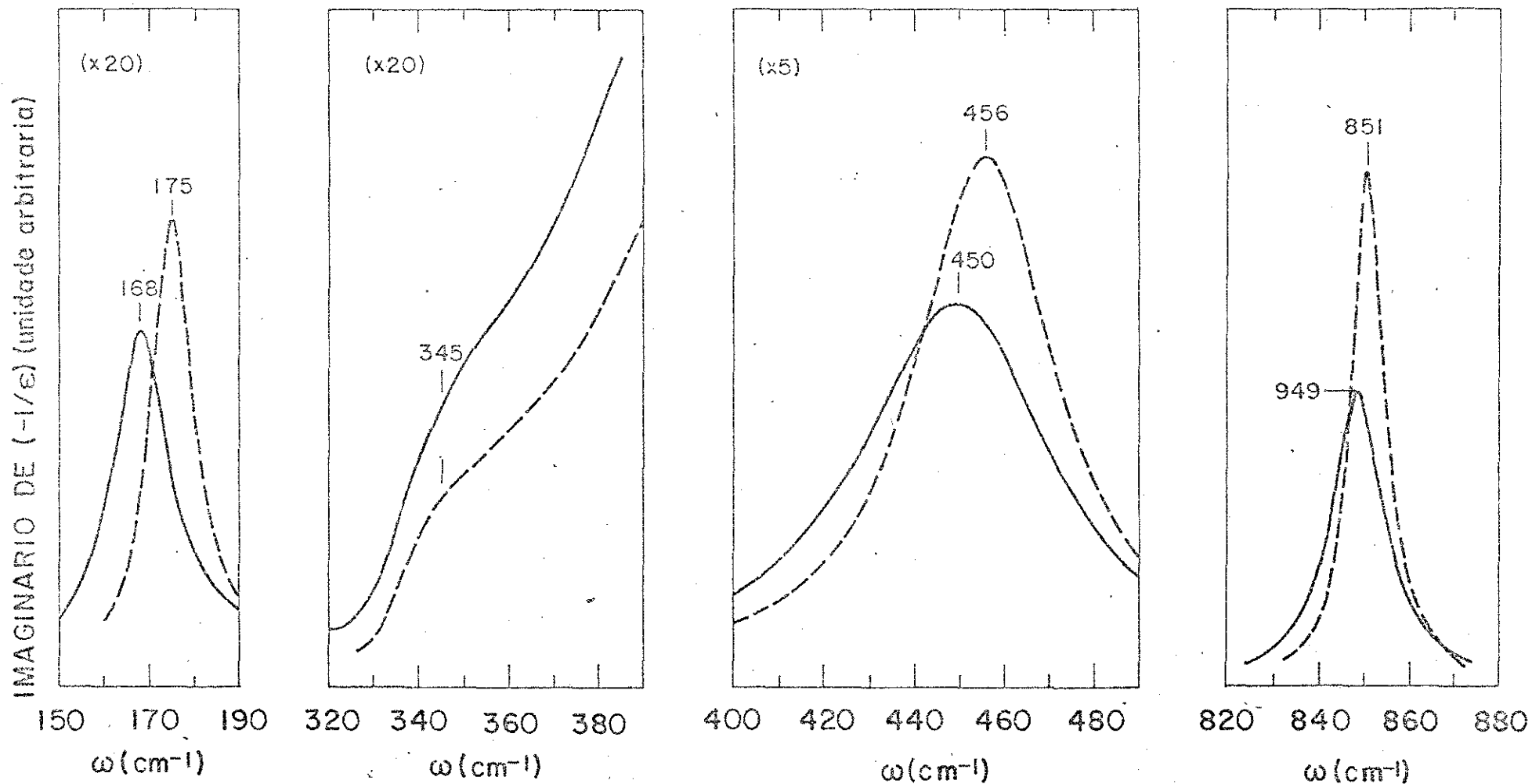
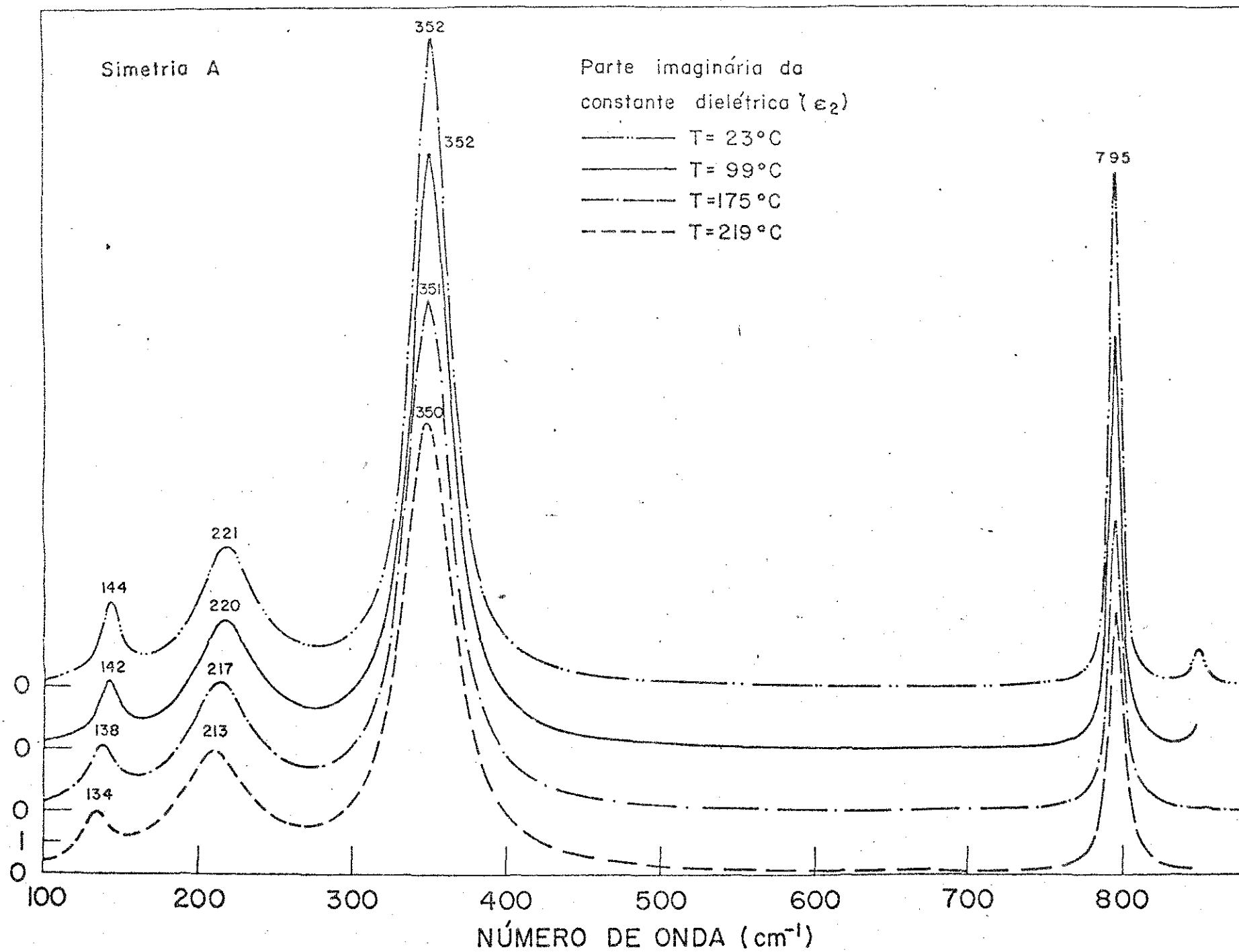


Fig. IV.16 Gráficos da parte imaginária de $(-1/\epsilon)$ como função da frequência, para a simetria E_1 , para as temperaturas de 23°C (linha tracejada) e 219°C (linha contínua).



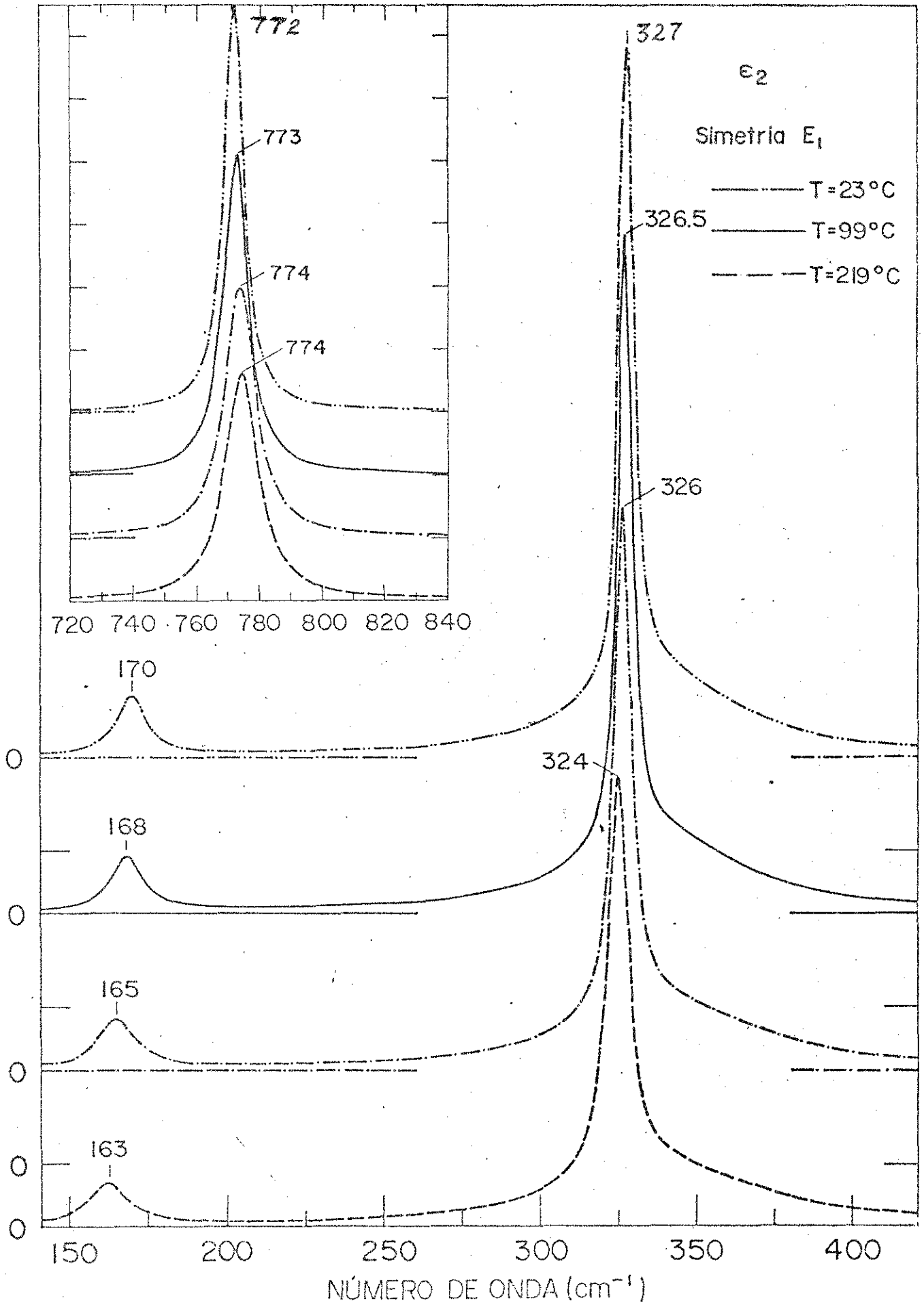


Fig. IV.18

o valor da variação dessa frequência com a temperatura.

Nas figuras IV.17 e IV.18 mostramos a variação da parte imaginária da constante dielétrica com a temperatura. Nesses gráficos podemos ver a variação das frequências transversais (ω_{Tj}) através dos deslocamentos dos máximos de ϵ_2 . Aqui podemos ter também uma estimativa dos valores de γ_j através da largura de linha dos picos de ϵ_2 . Para termos figuras mais claras deslocamos o zero, para cada temperatura, como estão indicados nas figuras.

Para a temperatura variando de 23°C para 219°C temos as seguintes variações nas frequências transversais:

a) modos A - ω_{T1} varia de 144 para 134, ω_{T2} de 221 para 213, ω_{T3} de 352 para 350 e ω_{T4} se mantém em 795 cm^{-1} ;

b) modos E_1 - ω_{T1} varia de 170 para 163, ω_{T2} de 327 para 324, ω_{T4} de 772 para 774 e ω_{T3} de 340 para 343 cm^{-1} (este aumento na verdade não pode ser considerado como sendo real porque ω_{T3} está na interseção das duas bandas, tendo assim maior imprecisão na sua determinação).

IV. 2.1. Variações das frequências com a temperatura

As variações das frequências longitudinais e transversais com a temperatura são mostradas nas figuras IV.19 e IV.20 e nas tabelas IV.5 e IV.6.

Nessas figuras e tabelas vemos que as variações das frequências com a temperatura são pequenas, sendo mais acentuadas para os modos 1 e 2 da simetria A e para o modo 1 da simetria E_1 . Para os demais modos as variações são muito pequenas estando, em alguns casos, dentro da faixa de incerteza nas medidas, como é o caso das frequências dos modos 4 das duas simetrias e das frequências ω_{T3} e ω_{L2} da simetria E_1 .

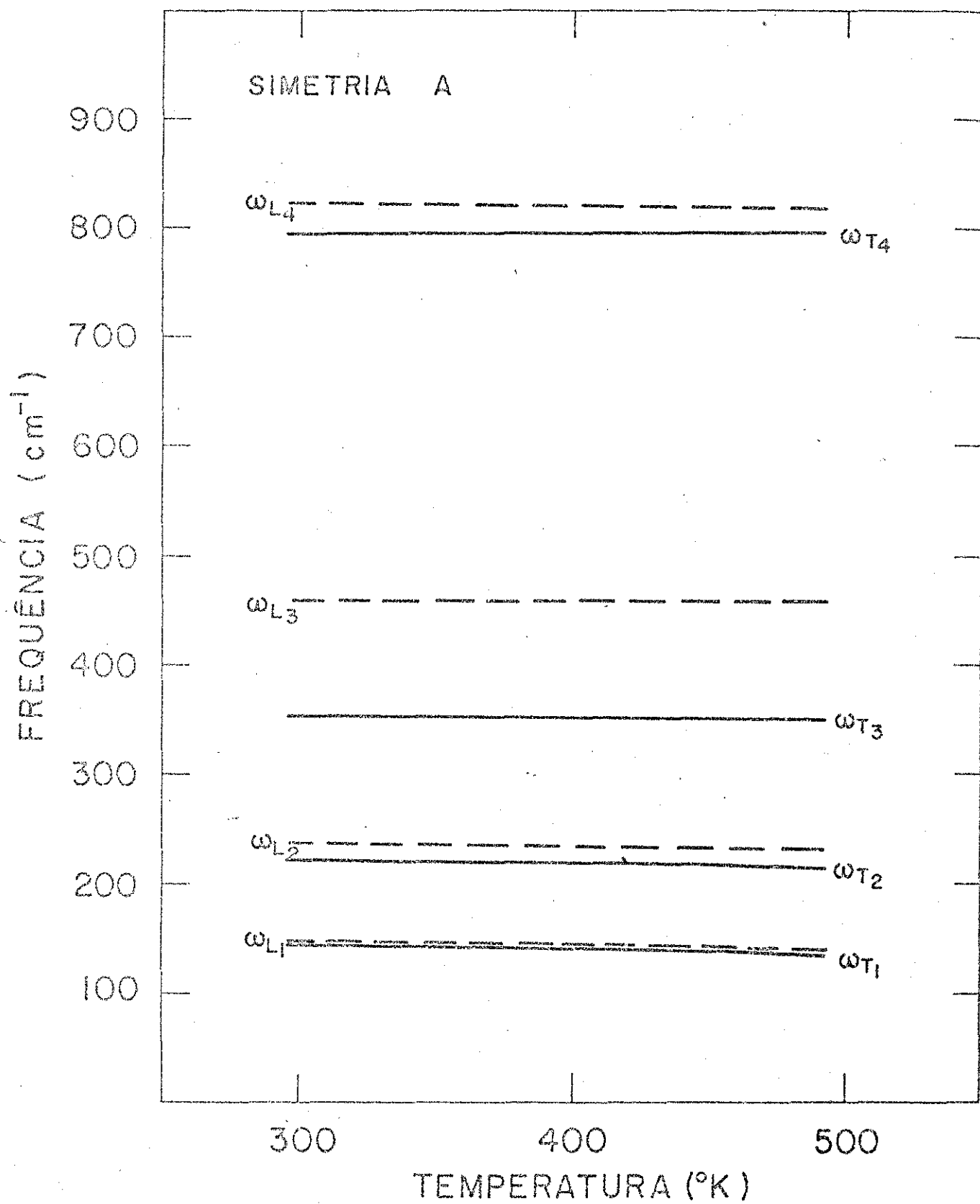


Fig. IV.19 - Variação das frequências longitudinais e transversais, de simetria A, com a temperatura.

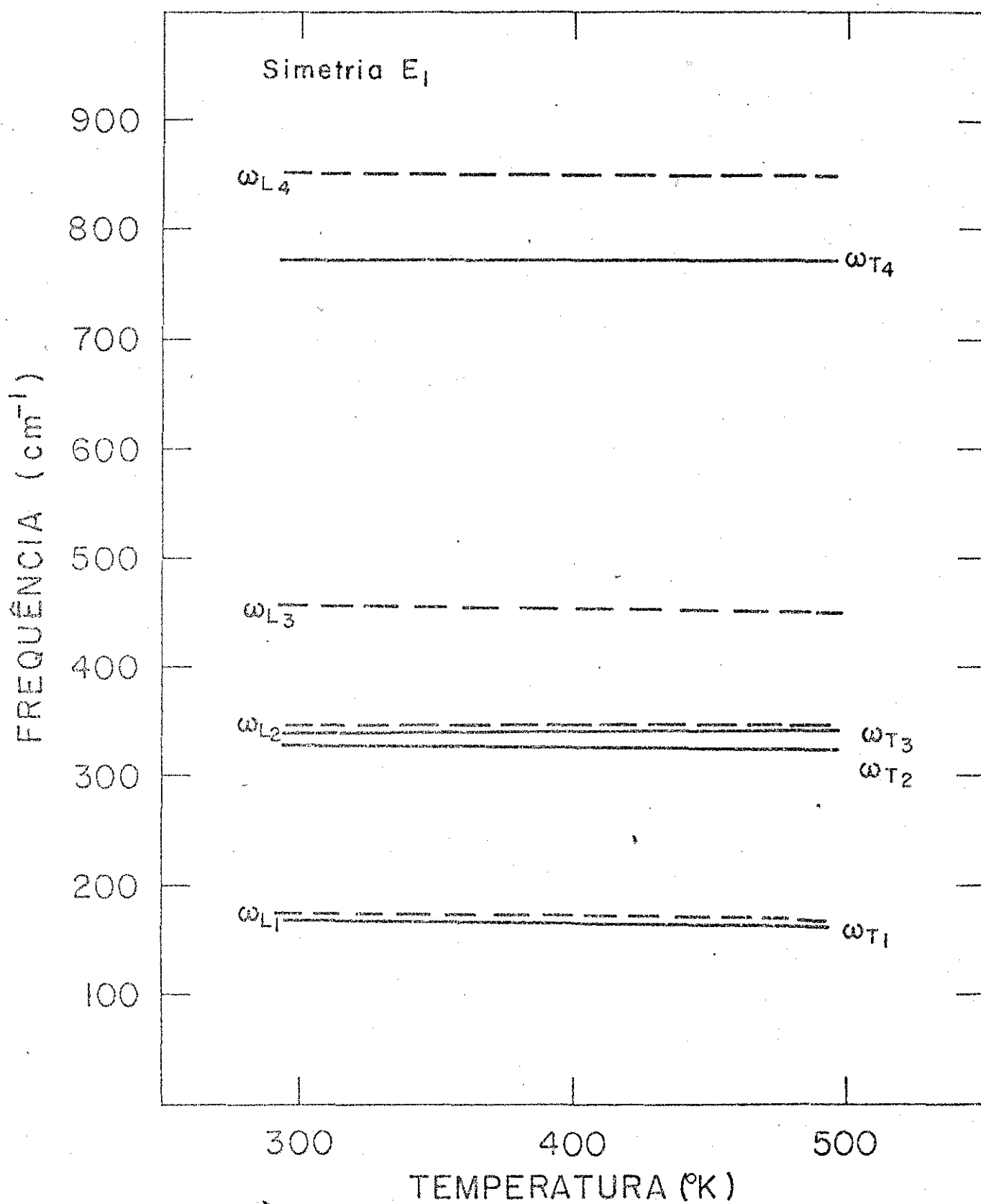


Fig. IV.20 Variação das frequências longitudinais e trans_{versais}, da simetria E_1 , com a temperatura.

T (°C)	ω_{L1}	ω_{T1}	ω_{L2}	ω_{T2}	ω_{L3}	ω_{T3}	ω_{L4}	ω_{T4}
23	147	144	237	221	459	352	822	795
99	145	142	235	220	458	352	821	795
175	141	138	233	217	457	351	819	795
219	137	134	229	213	457	350	819	795

TABELA IV.5 - Simetria A

T (°C)	ω_{L1}	ω_{T1}	ω_{L2}	ω_{T2}	ω_{L3}	ω_{T3}	ω_{L4}	ω_{T4}
23	175	170	345	327	456	340	851	772
99	174	168	345	327	455	340	850	773
175	171	165	345	326	453	343	850	774
219	168	163	345	324	450	343	849	774

TABELA IV.6 - Simetria E_1

Dessa maneira podemos afirmar que não há aparecimento de modo "soft" e, como a variação das frequências transversais mais baixas são acompanhadas por variações da mesma ordem nas frequências longitudinais correspondentes, concluímos que praticamente não há contribuição dos fonons dipolares para o aumento anômalo da constante dielétrica observada em baixas frequências[8].

Essa pequena diminuição nas frequências é normal e podemos dizer que está associada com a diminuição das forças interatômicas devida ao aumento das distâncias interatômicas médias com a temperatura.

IV. 2.2. Variações das constantes de amortecimento com a temperatura

No caso do iodato de lítio as constantes de amortecimento variam anormalmente tendo, na maioria das vezes, um aumento maior do que o dado pela expressão obtida por Jasperse et al. [9] a partir da expressão geral encontrada por Wallis e Maradudin [10]:

$$\frac{\gamma_j(\omega_j, T)}{\omega_j} = \frac{\text{constante}}{\omega_j^4} \left[\left(e^{\frac{h\nu_j}{kT}} - 1 \right)^{-1} + 1/2 \right]$$

Os valores de γ_j encontrados para cada temperatura são mostrados nas tabelas IV.7 e IV.8 para as simetrias A e E_1 , respectivamente.

T (°C)	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
23	15	48	28.1	6.9
99	17	50	30.9	8.5
175	21	54	35.0	10.3
219	20	60	39.3	11.3

TABELA IV.7 - Simetria A

T (°C)	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
23	11.2	4.8	60	7.4
99	12.0	5.3	65	9.2
175	14.6	6.5	72	11.5
219	15.7	8.1	79	12.7

TABELA IV.8 - Simetria E_1

Com esses valores fizemos "fittings" de um polinômio de segundo grau ($\gamma_j = a_j + b_j T + c_j T^2$) e da expressão obtida por Scalabrin et al. [111], usando uma constante de proporcionalidade: $\gamma = d \omega \exp\left(\frac{T - T_c}{T_0}\right)$, onde T_c é a temperatura de transição e d e T_0 constantes a serem determinadas.

As curvas obtidas dos "fittings" e os valores obtidos experimentalmente, com as respectivas incertezas (obtidas do ajuste das curvas de refletividade), são mostradas nas figuras IV.21 e IV.22.

Os valores dos parâmetros para as expressões $\gamma_j = d_j \omega_j \exp\left(\frac{T - T_c}{T_0}\right)$ e $\gamma_j = a_j + b_j T + c_j T^2$ estão nas tabelas IV.9 e IV.10, respectivamente.

j	Simetria A		Simetria E ₁	
	d _j	T _{oj}	d _j	T _{oj}
1	0.164	480	0.104	480
2	0.286	780	0.027	350
3	0.118	570	0.239	740
4	0.0158	394	0.0183	364

TABELA IV.9

j	Simetria A			Simetria E ₁		
	a _j	b _j	c _j	a _j	b _j	c _j
1	5.8	0.03	0	3.7	0.02	0
2	41	3x10 ⁻⁵	7x10 ⁻⁵	3.2	2x10 ⁻⁶	2x10 ⁻⁵
3	21	5x10 ⁻⁶	7x10 ⁻⁵	49	2x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁴
4	1.7	0.01	1x10 ⁻⁵	2.3	0.1	2x10 ⁻⁵

TABELA IV.10

A expressão $\gamma_j = a_j + b_j T + c_j T^2$ leva em conta efeitos de anharmonicidade, considerando termos de terceira e quarta ordem na energia potencial do cristal [12], enquanto a expres

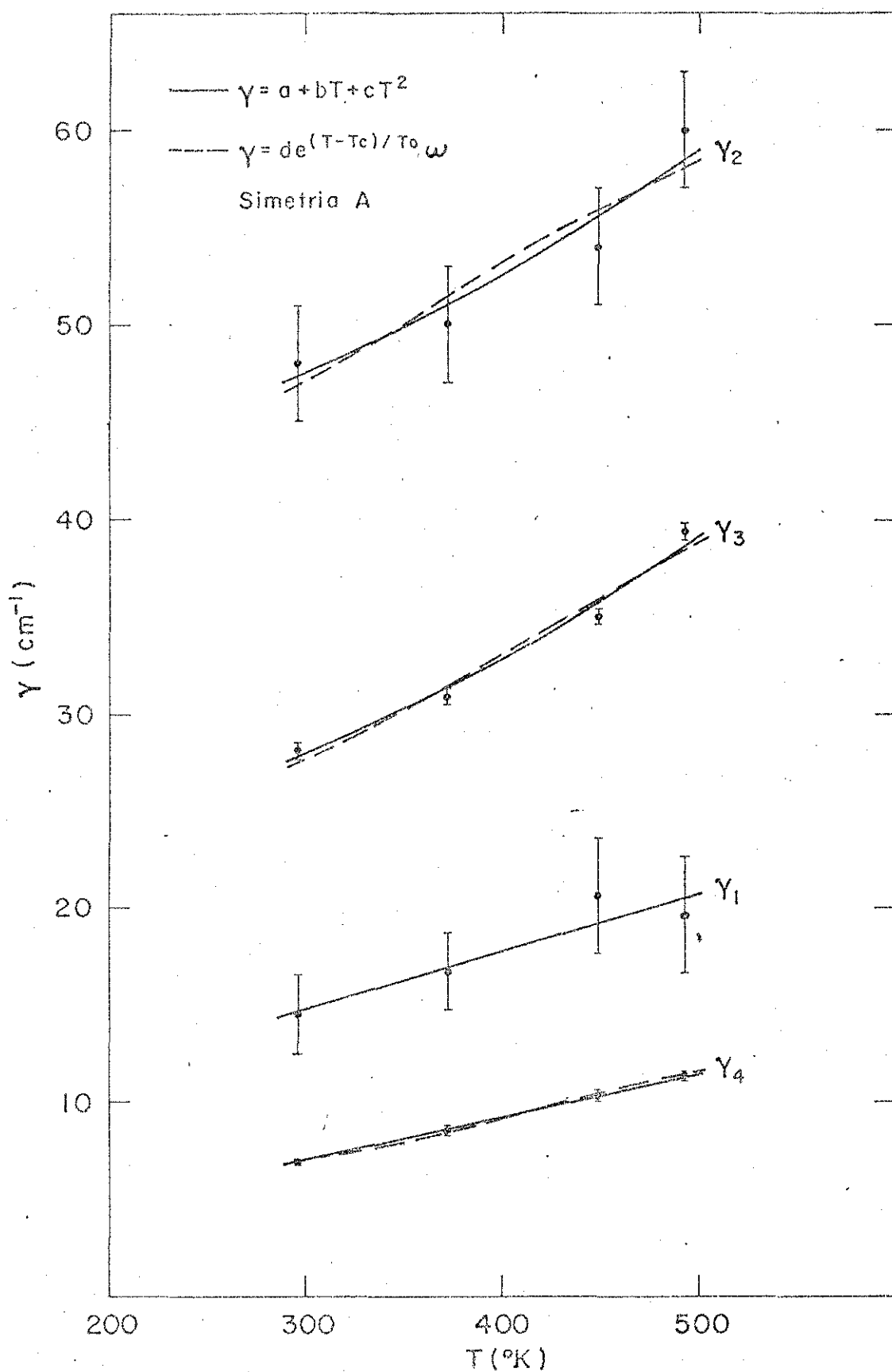


Fig. IV.21 Variação da constante de amortecimento com a temperatura, para a simetria A.

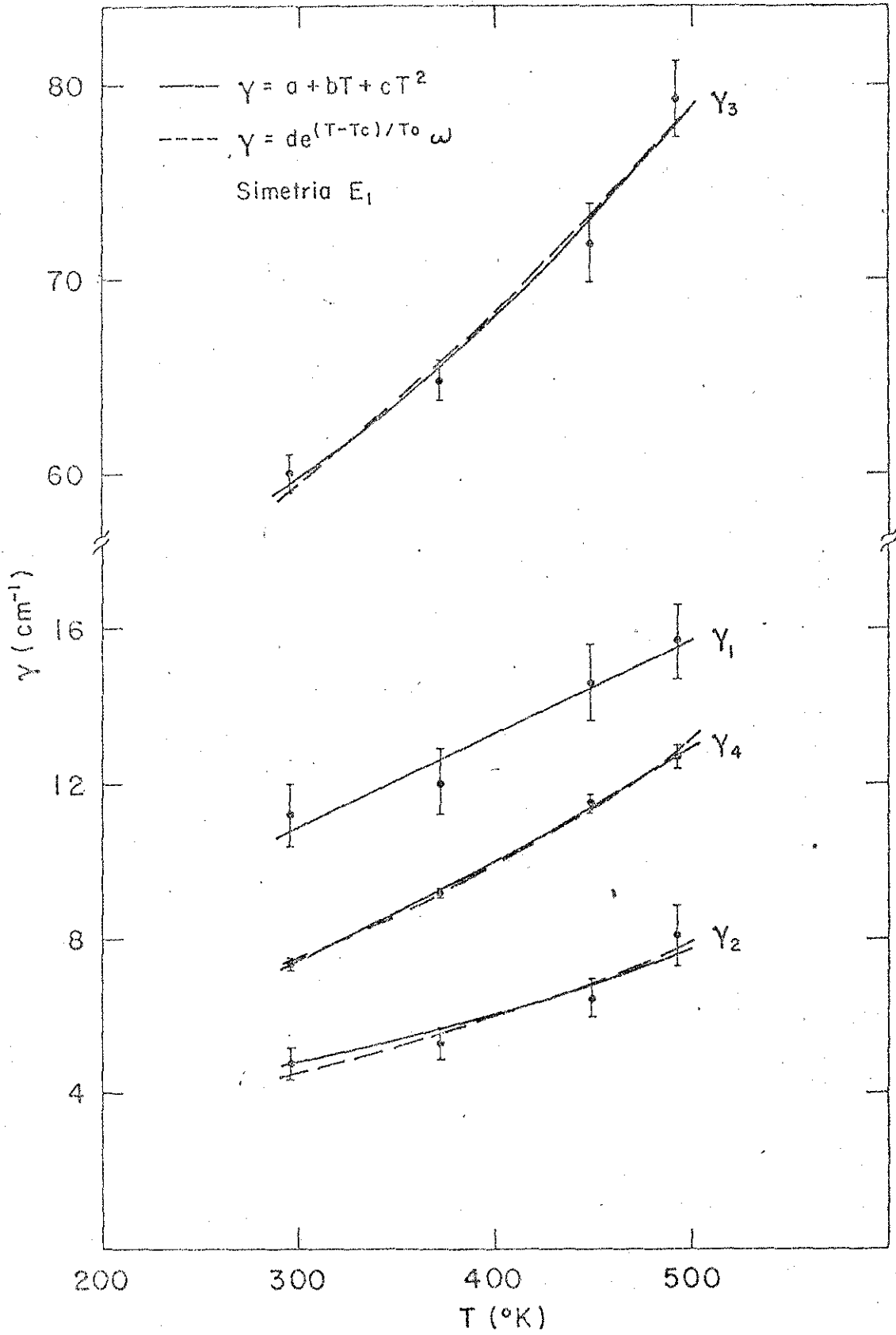


Fig.IV.22 Variação das constantes de amortecimento com a temperatura, para a simetria E_1 .

$\gamma_j = d_j e^{\frac{T - T_c}{T_0}} \omega_j$ é uma simplificação da expressão proposta por Andrade et. al. [13], para cristais do tipo ordem-desordem.

Como as duas expressões deram "fittings" razoáveis não podemos distinguir qual expressão se adapta melhor a este caso mas, de acordo com medidas da constante dielétrica na região de KHz [8, 14], deve existir relaxação devido à desordem no cristal.

IV. 2.3. Comparação com medidas efetuadas em outros trabalhos

No trabalho de Otaguro et. al. [6], já mencionado anteriormente, também foram efetuadas medidas de Raman para a simetria A, nas temperaturas de 27, 100 e 220°C, sendo os valores encontrados mostrados na tabela IV.11.

Aqui aparece o problema, já discutido quando comparamos os resultados obtidos à temperatura ambiente, de que nessas medidas os referidos autores não conseguiram observar as separações LO-TO dos modos de menores frequências. As variações observadas nas frequências foram atribuídas aos modos TO, enquanto os LO foram considerados como sendo constantes para os cálculos da relação de L.S.T., o que não concorda com os nossos resultados, pois observamos variações nos modos LO da mesma ordem das obtidas para os modos TO.

T(°C)	27	100	220
ω_1	148	146	139
ω_2	238	238	238
ω_3	358	358	354

TABELA IV.11 - Valores das frequências dos modos A obtidos através de medidas de Raman por Otaguro et. al. em várias temperaturas.

Com relação ao trabalho de Peyrard et. al. [15], a possibilidade sugerida de haver "softening" do modo $\omega_3(\text{TO})$ não foi notada por nós. Essa sugestão não nos parece muito justificada, pelo fato de ser indicada por uma única medida, efetuada em um cristal crescido a partir de solução ácida, ao passo que em outra amostra esse comportamento não foi verificado.

Para verificação do modo forte, não polarizado, em torno de 30cm^{-1} , observado por Peyrard et. al., efetuamos medidas de espalhamento Raman, que não mostraram evidência de haver algum modo nessa região.

Nesse trabalho não são apresentados os valores das frequências longitudinais e não foi estudado o comportamento dessas com a temperatura. Também os modos de frequências maiores do que 400cm^{-1} não foram estudados.

IV. 3. Relação de L.S.T. e valores da constante dielétrica para baixas frequências

Usando os valores de ϵ_∞ utilizados no "fitting" encontramos os valores de ϵ_0 nas duas polarizações, para as quatro temperaturas, através da relação de L.S.T.

À temperatura ambiente encontramos $\epsilon_{0,c} = 5.3$ (simetria A) e $\epsilon_{0,a} = 9.3$ (simetria E_1), não havendo nenhuma variação perceptível desses valores com a temperatura.

De acordo com medidas obtidas por Arlt et. al. [16], para frequências maiores do que 1MHz e temperaturas abaixo da ambiente, a constante dielétrica é aproximadamente independente da temperatura e da frequência, tendo os valores $\epsilon_c = 9$ e $\epsilon_a = 13$, ao passo que para frequências menores do que 1 MHz a constante dielétrica ϵ_c apresenta uma anomalia atingindo o valor de 554 em 1 KHz, à temperatura ambiente, como foi observado por Warner et al. [14].

O fato de não termos notado variação alguma de $\epsilon_{0,c}$ com a temperatura nos leva a crer que não há contribuição dos fons dipolares para o aumento da constante dielétrica ϵ_c observado por Nash et al. [8] em 1 KHz, onde ϵ_c varia de 554 para um valor acima de 30000 quando a temperatura varia de 21.5 para

256 °C, o que talvez possa ser explicado considerando-se um mecanismo de relaxação dielétrica do tipo de Debye ou de Mason, como foi aplicado ao NaNO_2 por Andrade et al. [17].

IV. 4. Conclusão

A excelente concordância entre os valores obtidos por D.C. e K.K. e a precisão no ajuste das curvas de refletividade nos mostram que o modelo clássico de osciladores harmônicos se aplica muito bem a este caso, reforçando a sua validade.

Como complemento aos estudos realizados sobre os fonons dipolares do $\alpha\text{-LiIO}_3$ determinamos as separações LO-TO dos modos externos da simetria A e do modo externo de mais baixa frequência da simetria E_1 , que não foram observadas por Otaguro et al., bem como a variação dos modos TO e LO com a temperatura. Esse estudo da variação dos modos LO foi realizado pela primeira vez.

A forte variação do modo $\omega_3(\text{TO})$ da simetria E_1 com a temperatura, sugerida por Peyrard et al., bem como o modo extranumerário em 30 cm^{-1} não foram detectados.

A variação grande dos coeficientes de amortecimento (γ_j) com a temperatura é compatível tanto com a expressão proposta por Scalabrin et al. [11], $\gamma_j = d_j \exp [(T-T_c)/T_0]$, para cristais do tipo ordem-desordem, como com a expressão $\gamma_j = a_j + b_j T + c_j T^2$, que leva em conta efeitos de anharmonicidade, considerando termos de terceira e quarta ordem na energia potencial do cristal [12].

Com a determinação das frequências LO e TO de todas os modos ativos em infravermelho e de suas variações com a temperatura, pudemos verificar, através da relação de L.S.T., que a contribuição dos fonons dipolares para o aumento anômalo da constante dielétrica com a temperatura é praticamente nula. Isso se deve ao fato de que os fonons dipolares contribuem para a constante dielétrica (ϵ_0) na região acima de GHz, enquanto a anomalia está localizada na região de frequências menores do que 1 MHz. Essa anomalia poderia ser explicada considerando-se um mecanismo de relaxação do tipo de Debye ou de Mason, co

mo foi aplicado para o NaNO_2 por Andrade et al.[17].

Para um trabalho posterior sugerimos a obtenção de medidas da constante dielétrica em temperaturas altas na região de 1 KHz a 1 GHz, para que se tenha uma idéia mais precisa do comportamento dessa, com a temperatura.

Foi observado também um pico de refletividade na simetria A, em 851 cm^{-1} , devido a um modo longitudinal pertencente à simetria E_1 .

REFERÊNCIAS

- [1] M. GARBUNY, "Optical Physics", pag. 260, Academic Press, New York (1965).
- [2] R.S. KATIYAR e A.M. MATHAI (a ser publicado).
- [3] W.E. DASENT e T.C. WADDINGTON, J. Chem. Soc., 20, 2429(1960).
- [4] D.W. BERREMAN, Phys. Rev. 130, 6, 2193 (1963).
- [5] A.S. BARKER, Jr. e R. LOUDON, Reviews of Moderns Physics, 44, 1, 18 (1972).
- [6] W. OTAGURO, E. WIENER - AVNEAR, C.A. ARGUELLO e S.P.S. PORTO, Physical Review B 4, 12, 4542 (1971).
- [7] J.M. CRETTEZ, R. GARD e M. REMOISSENET, Solid State commun. 11, 8, 951 (1972).
- [8] F.R. NASH, J.G. BERGMAN, G.D. BOYD e E.H. TURNER, J.App. Phys. 40, 13, 5201 (1969).
- [9] J.R. JASPERSE, A. KAHAN, J.N. PENDL e S.S. MITRA, Phys. Rev. 146, 526 (1965).
- [10] A.A. MARADUDIN e R.F. WALLIS, Phys. Rev. 125, 4 (1962).
- [11] A. SCALABRIN, S.P.S. PORTO, H. VARGAS, C.A.S. LIMA e L.C.M. MIRANDA, Solid State Commun. 24, 291 (1977).

- [12] R.F. WALLIS, I.P. IPATOVA e A.A. MARADUDIN, Sov. Phys. solid state 8, 4, 850 (1966).
- [13] P. da R. ANDRADE, A.D. PRASAD RAO, R.S. KATIYAR e S.P.S. PORTO, Solid State Commun. 12, 847 (1973).
- [14] A.W. WARNER, D.A. PINOW, J.G. BERGMAN e G.R. CRANE, J. Acoust. Soc. Amer. 43, 791 (1970).
- [15] M. PEYRARD, J. GARANDET e M.REMOISSENET, Solid State Commun., 16, 227 (1975).
- [16] G. ARLT, W. PUSCHERT e P. QUADFLIEG, Phys. Stat. Sol.(a) 3, K 243 (1970).
- [17] P. da R. ANDRADE, A. D. PRASAD RAO, R.S. KATIYAR e S.P.S. PORTO, Solid State Commun. 12, 847 (1973).