

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

FLÁVIO MOURA E SILVA JÚNIOR

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E DIELÉTRICAS DA MULITA

$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$

São Luís

2010

FLÁVIO MOURA E SILVA JÚNIOR

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E DIELÉTRICAS DA MULITA



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

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal

São Luís

2010

Silva Júnior, Flávio Moura e

Propriedades Vibracionais e Dielétricas da Mulita $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ /
Flávio Moura e Silva Júnior.-2010.

126 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Carlos William de Araújo Paschoal.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Maranhão,
curso de mestrado em Física, 2010.

1. Espectroscopia Raman. 2. $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 3. Espectroscopia no
infravermelho. 4. Propriedades dielétricas 5. Simulações atomísticas.

I. Título.

CDU 544.174.5

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E DIELÉTRICAS DA MULITA



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

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal (Orientador)

Departamento de Física

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio

Departamento de Física

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Departamento de Física

Universidade Federal do Ceará

DEDICATÓRIA

*A minha mãe, minha amiga
de todos os momentos.*

*“A maior glória não é ficar de pé,
mas levantar-se cada vez que se cai”.*

Confúcio

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido a vida.

A meus pais, Brigida e Flávio, por terem me possibilitado chegar até aqui.

Aos meus irmãos, Giovane, Flávia e Brisdielen pelo apoio e incentivo.

A minha noiva Kássia Dannyelle pela compreensão, pela confiança que sempre depositou em mim e, principalmente, pelo grande amor que sente por mim.

Ao meu orientador professor Dr. Carlos William pela paciência, pela amizade e pela orientação comprometida sem a qual este trabalho não teria sido concluído.

Ao professor Dr. Waldeci Paraguassu pelas contribuições que deu a esta dissertação.

Ao professor Dr. Eder Nascimento Silva pelas suas sugestões que muito contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Ao grupo de espectroscopia Raman da UFC por ter cedido o laboratório para que fossem feitas as medidas de espectroscopia Raman e Infravermelha da amostra, cujas propriedades são o alvo deste trabalho.

Ao colega Manoel Jr por ter feito as medidas Raman e infravermelha da minha amostra.

Ao meu amigo de laboratório João Elias por ter me ajudado, pacientemente, nas medidas de espectroscopia de impedância e pelas valorosas e contagiadas discussões físicas que tivemos.

Aos amigos de laboratório Rodolfo Mouta e Renan por terem me ajudado nos trabalhos de simulação e na solução de problemas computacionais com os quais eu me deparava.

A todos os demais membros da família Levi: Diego, Adriano, Ulisses, Yasser, Ezequiel, Emanuel e Felipe. Pelas discussões acerca da Física e pelos ótimos momentos de descontração no laboratório.

Ao amigo de laboratório e mestrado Rafael Mendonça pela grande ajuda dada a mim no início dos meus trabalhos no laboratório, período este em que eu era completamente leigo nos assuntos de Física experimental, pelas discussões acerca do meu trabalho e durante o período em que cursamos as disciplinas de mestrado.

Aos meus colegas de mestrado: Felipe, Fred, Katiane, Luziane e Carolina. Pelos grupos de estudos que fazíamos para estudar as disciplinas do mestrado e pela amizade.

A todos os meus demais colegas de mestrado que compartilharam comigo o privilégio de estudar Física.

A todos os professores do programa que contribuíram para a minha formação.

À secretaria de Pós- graduação pelo pronto atendimento as minhas solicitações.

Ao coordenador do programa de Pós- graduação em Física.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro aos projetos.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades vibracionais da cerâmica $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (BMO) à temperatura ambiente através das espectroscopias Raman e no Infravermelho. Os fônons foram classificados através do método FG de Wilson. As propriedades dielétricas do material, por sua vez, foram estudadas com o uso da espectroscopia de Impedância num intervalo de 22°C a 275°C. Além disso, simulações atomísticas estáticas foram feitas no BMO no intervalo de 0 a 10 GPa com passo de 0,5 GPa. No que concerne aos modos Raman, dos 48 previstos pela teoria de grupos, apenas dez deles foram observados em nosso espectro experimental enquanto que no espectro da parte imaginária do inverso da constante dielétrica, observamos 19 modos LO ativos no infravermelho. Através do uso do método FG de Wilson vimos que os modos no intervalo de 600-760 cm^{-1} são estiramento no plano ab para as cadeias octaédricas MnO_6 . Modos dobramento angular e de libração foram previstos para 400-570 cm^{-1} e 300-400 cm^{-1} , respectivamente. Constatou-se ainda que os modos de baixa frequência devem-se principalmente às translações dos íons Bi. As análises das medidas de espectroscopia de Impedância levaram a conclusão de que os processos relaxativos do BMO são associados a mecanismos condutivos, sendo esses devido a movimentos de polarons. As frequências, para as quais as partes imaginárias do módulo (M'') e da impedância (Z'') exibiram máximos, obedeceram a uma lei tipo Arrhenius em sua dependência com o recíproco da temperatura, sendo que as energias de ativação calculadas foram de 0,57 eV e 0,63 eV para cada caso, respectivamente. Os picos dependentes da frequência que apareceram no gráfico de Bode da parte real da constante dielétrica foram atribuídos a processos relaxativos termicamente ativados associados a saltos de polarons. As simulações realizadas mostraram que o composto é bastante estável não apresentando transição de fase estrutural no intervalo de pressão investigado.

Palavras-chave: $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho, Propriedades Dielétricas, Simulações Atomísticas.

ABSTRACT

In this work we investigated the vibrational properties of ceramics $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (BMO) at room temperature by the Raman and Infrared spectroscopies, the phonons were classified by FG matrix method of Wilson. The dielectric properties of the material, in turn, were studied using the impedance spectroscopy in a range of 22 ° C to 275 ° C. Furthermore, static atomistic simulations were performed at BMO in the range 0.0 to 10 GPa with a step of 0.5 GPa. Concerning the Raman modes, ten out forty eight modes predicted by the group theory, were observed in our experimental spectrum while the spectrum of the imaginary part of inverse dielectric constant, we observe 19 LO modes active in infrared. By using the method of FG Wilson saw that the modes in the range of 600-760 cm^{-1} are stretching into the ab plane to the octahedral chains MnO_6 . Libration and bending modes were predicted to 400-570 cm^{-1} and 300-400 cm^{-1} , respectively. It was further observed that the low-frequency modes are mainly due to translations of the Bi ions. The analysis of the impedance spectroscopy measurements led to the conclusion that the relaxing process of BMO are associated with conductive mechanisms, these being due to movement of polarons. The frequencies, for which the imaginary parts of the module (M'') and impedance (Z'') exhibit a maximum, obeyed the Arrhenius law in its dependence on the reciprocal temperature, and the calculated activation energies were 0.57 eV and 0.63 eV for each case, respectively. The frequency dependent peaks that appeared in the Bode plot of the real part of dielectric constant were attributed to thermal relaxation processes associated with activated jumps of polarons. The simulations showed that the compound is quite stable, showing no structural phase transition in the pressure range investigated

Keywords: $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, Raman spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Dielectric Properties, Atomistic Simulations.

Sumário

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas	xi
Capítulo 1	1
Introdução Geral.....	1
Capítulo 2	13
Aspectos Teóricos.....	13
2.1 Espectroscopia de Impedância.....	13
2.2 Espectroscopia Vibracional	29
Capítulo 3	53
Materiais e Métodos	53
3.1 Síntese e Tratamento Térmico	53
3.2 Espectroscopia de Impedância.....	53
3.2 Espectroscopia no Infravermelho	55
3.3 Espectroscopia Raman	60
Capítulo 4	63
Métodos Computacionais	63
4.1 Simulação Estática.....	63
4.2 Método FG de Wilson	75
Capítulo 5	79
Resultados e Discussões.....	79
5.1 Propriedades Vibracionais do BMO à Temperatura Ambiente.....	79
5.2 Propriedades Dielétricas do BMO.....	89
5.4 Simulações Estáticas no BMO	100
Capítulo 6	107
Conclusões e Perspectivas.....	107
Referências Bibliográficas	110

Lista de Figuras

Figura 1-1. Estrutura Cristalina da silimanita Al_2SiO_5 . Os octaedros violetas representam os octaedros AlO_6 , os tetraedros laranja representam o grupo AlO_4 , enquanto os tetraedros azuis descrevem o grupo SiO_4	2
Figura 1-2. a) Estrutura cristalina de uma silimanita. As setas brancas indicam a direção de migração dos tetraedros, enquanto as setas pretas apontam o destino dos tetraedros. b) O quadrado indica a vacância devido à remoção do oxigênio, após a migração dos tetraedros temos a formação de dois grupos, os quais consistem de três tetraedros vinculados por um oxigênio. c) Estrutura cristalina da mulita 4:1 ($x=0,67$).	3
Figura 1-3. Relações de simetria entre compostos da família tipo mulita.	5
Figura 1-4. Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$. As esferas pretas são os átomos de bismuto, os octaedros azuis e os tetraedros laranja representam os poliedros MO_6 e MO_4 , respectivamente.	7
Figura 1-5. Representação de dímeros M_2O_7 que aparecem na estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$	7
Figura 1-6. (a) Localização dos pares de elétrons do orbital $6s^2$ do bismuto. (b) representação das vacâncias ao longo da direção c.	8
Figura 1-7. Representação esquemática do mecanismo de condução dos oxigênios centrais dos dímeros.	8
Figura 1-8. Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. As esferas pretas correspondem ao bismuto, as pirâmides verdes e os octaedros azuis representam o $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5^{-2}$ e o $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6^{-2}$, respectivamente.	10
Figura 1-9. Pirâmides conectadas entre si por dois oxigênios situados em $(0, 0, \pm 0,281)$. Tais estruturas formam os dímeros Mn_2O_8	10
Figura 2-1. Representação da corrente em um capacitor real.	14
Figura 2-2. Plano de Argand-Gauss para a impedância.	16
Figura 2-3. Circuito RC paralelo.	17
Figura 2-4. Gráfico das partes real e imaginária da impedância em função da frequência.	19
Figura 2-5. Gráfico Cole-Cole para um dielétrico ideal.	20
Figura 2-6. Arco de impedância para um dielétrico real.	21
Figura 2-7. Polarizabilidade versus frequência.	23
Figura 2-8. Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização.	24
Figura 2-9. Curvas de constante dielétrica segundo o modelo de Debye.	26
Figura 2-10. Modos vibracionais típicos de uma molécula. Os sinais + e -, indicam saindo do plano e entrando no plano, respectivamente.	30
Figura 2-11. Modos vibracionais da molécula de água. Estiramento simétrico a) Estiramento assimétrico b) Tesoura c).	31
Figura 2-12. Relação de dispersão para um cristal de base monoatômica.	32
Figura 2-13. Relação de dispersão para um cristal de base diatômica.	33
Figura 2-14. Modos acústicos e óticos transversais para uma rede diatômica linear, ilustrados pelo deslocamento dos átomos para um mesmo número de onda.	34
Figura 2-15. Modos estiramento (a) Simétrico e (b) Anti-simétrico do dióxido de carbono.	35
Figura 2-16. Representação esquemática do efeito Raman.	48
Figura 2-17. Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh Raman Stokes e Raman Antistokes.	48
Figura 2-18. (a) Espectro de um arco de mercúrio na região de 435,83 nm. (b) Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por uma radiação de mercúrio com $k=22938\text{cm}^{-1}$. (c) Espectro Rayleigh e	

Raman do tetracloreto de carbono excitado por um laser de argônio com $\lambda=487,99$ nm. Em (a) e (b) temos os espectros publicados por Raman e Krishnan em 1929.	50
Figura 3-1. (a) Porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura (b) Parte interna do porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.	54
Figura 3-2. Forno EDG10P -S, utilizado para variar a temperatura da amostra.	55
Figura 3-3. (a) Espectrômetro com transformada de Fourier VERTEX 70 da Bruker (b) Acessório de reflectância difusa (EasiDiff) da Pike Technologies.	56
Figura 3-4. Diagrama mostrando os principais componentes de um espectrômetro FTIR.	57
Figura 3-5. Interferogramas obtidos para (a) radiação monocromática (b) radiação policromática.	58
Figura 3-6. Posições dos aparatos ópticos do espectrômetro VERTEX 70 da Bruker.	59
Figura 3-7. Esquema ótico do acessório de reflectância difusa utilizadas nas medidas de Infravermelho.	60
Figura 3-8. Esquema de Conjuração do Espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000	61
Figura 3-9. Detalhamento dos substratores e espectrógrafo do Espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000.	62
Figura 4-1. As distribuições de carga de dois íons se superpõem quando estes se aproximam. Os círculos representam os núcleos.	64
Figura 4-2. Distribuição de cargas para cada uma das duas partes em que o potencial é separado. Os traços verticais representam as cargas pontuais.	67
Figura 4-3. Representação do modelo da casca esférica	68
Figura 4-4. Representação das interações núcleo-casca (NC), casca-núcleo (CN), casca-casca (CC) e núcleo-núcleo (NN) presentes no modelo de casca esférica.	68
Figura 4-5. Fluxograma da otimização da estrutura cristalina.	71
Figura 5-1. Espectro Raman do BMO à temperatura ambiente.	82
Figura 5-2. Espectro de reflectância de cerâmicas BMO.	83
Figura 5-3. Espectro da parte real κ' e imaginária κ'' da função dielétrica e da parte imaginária η'' do inverso da função dielétrica no infravermelho distante.	84
Figura 5-4. Alguns modos do tipo estiramento para o BMO.	86
Figura 5-5 Movimentos de oxigênios O_1 (a) e translações de oxigênios O_2 (b) nas cadeias $Mn^{3+}O_5$ do BMO.	86
Figura 5-6. Algumas representações dos modos internos calculados para as cadeias $Mn^{4+}O_6$. (a) e (b) librações, (c) modos dobramento angular e (d) modos dobramento angular acoplados com translações do Mn^{4+}	87
Figura 5-7. Fragmento da estrutura do BMO no plano ab mostrando movimentos translacionais dos íons Mn^{3+} com número de onda 179 cm^{-1}	88
Figura 5-8. Movimentos translacionais dos íons Mn^{4+}	88
Figura 5-9. Modos de baixo número de onda atribuídos aos íons Bi.	89
Figura 5-10. Dependência com a freqüência observada para o $Bi_2Mn_4O_{10}$ da (a) parte real da impedância Z' e da (b) parte imaginária da impedância Z'' para vários valores de temperatura.	91
Figura 5-11. (a) Gráfico Cole-Cole para vários valores de temperatura observado para o $Bi_2Mn_4O_{10}$ (b) Zoom do gráfico Cole-Cole para a impedância.	92
Figura 5-12. Dependência com a freqüência da parte imaginária do módulo elétrico (a) e da parte imaginária da constante dielétrica (b) para vários valores de temperatura, observado para o $Bi_2Mn_4O_{10}$	94
Figura 5-13. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural das freqüências de relaxação para M'' e Z' observado para o $Bi_2Mn_4O_{10}$	95
Figura 5-14. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural de σT para a freqüência de 1kHz.	96
Figura 5-15. Dependência com a freqüência da condutividade para vários valores de temperatura, observada para o $Bi_2Mn_4O_{10}$	97
Figura 5-16. Dependência com a temperatura da parte real da constante dielétrica para vários valores de freqüência, observado para o BMO.	99

Figura 5-17. Dependência com a temperatura da perda dielétrica para vários valores de frequência, observado para o BMO.	99
Figura 5-18. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural da condutividade para vários valores de frequências, observada para o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$	100
Figura 5-19. Comportamento dos parâmetros de rede calculados para o BMO em função da pressão. Os símbolos indicam os pontos experimentais obtidos por Lopez-De-La-Torre et al [3].	102
Figura 5-20. Dependência em termos da pressão das constantes dielétricas do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$	103
Figura 5-21. Comportamento das componentes do tensor constante elástica em função da pressão do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. Os símbolos indicam os valores calculados e as linhas o ajuste linear.	104
Figura 5-22. Dependência da energia de rede em função da pressão	106
Figura 5-23. Dependência da razão c/a com a pressão	106

Lista de Tabelas

Tabela 1-1. Principais compostos do grupo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ [1].	6
Tabela 2-1. Relação entre as imitâncias.	28
Tabela 2-2. Contagem de modos para moléculas lineares e não lineares.	31
Tabela 5-1. Coordenadas Cristalográficas dos íons do BMO.	79
Tabela 5-2. Análise de grupo fator para o BMO.	80
Tabela 5-3. Tabela de caracteres do grupo D_{2h}^9	81
Tabela 5-4. Valores da constante de força para o cristal do BMO usados nos cálculos.	84
Tabela 5-5. Modos calculados para a temperatura ambiente com suas respectivas simetrias para o BMO.	85
Tabela 5-6. Dados do potencial usado para modelar o BMO.	101
Tabela 5-7– Comparação entre os dados estruturais experimentais [14] e calculados do composto BMO.	101
Tabela 5-8. Dados do ajuste linear da constante elástica obtida através da simulação do BMO. Os valores entre parênteses correspondem aos erros.	105

Capítulo 1

Introdução Geral

A mulita é uma fase de solução sólida de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), encontrada em argilas. Sua descoberta deu-se a cerca de cem anos atrás, quando três geólogos Anderson, Wilson e Tait do Scottish branch of the British Geological Survey, explorando a ilha de Mull localizada no oeste da Escócia, encontraram por acaso, a primeira reserva natural do mineral [1]. Esse foi mencionado pela primeira vez na literatura por Bowen e Greig em 1924. Na ocasião eles definiram a mulita como sendo um mineral natural da ilha de Mull, ocorrendo na zona de contato de um magma quente com sedimentos de argila (Al_2O_3). A fórmula química da mulita, geralmente, é escrita como $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$. Quando $x = 0$, o composto resultante corresponde a uma silimanita 1:1 ($\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}$); caso tenha-se $x = 0,25$, o resultado é a mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e quando $x = 0,4$, a mulita resultante é a 2:1, descrita pela estequiometria $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [2].

A cerâmica mulita é raramente encontrada na natureza, a razão disso é a necessidade de altas temperaturas e condições de baixa pressão para sua formação. Na sua forma natural, essa aparece em rochas constituídas de quartzo, cristobalita e tridimita. Apesar de sua raridade no que tange ao seu aspecto natural, a mulita é uma das fases cerâmicas mais freqüentes em cerâmicas convencionais, dentre as quais se pode destacar: porcelanas, refratários e produtos de argila (artesanato, tijolos, tubos, telhas etc.), entre outros. Além de sua importância na produção de cerâmicas tradicionais, as mulitas, atualmente, têm despertado grande interesse no que concerne a sua aplicação na síntese das chamadas cerâmicas técnicas. O motivo dessa especial atenção deve-se às importantes propriedades físicas apresentadas por tais cerâmicas, dentre as quais se podem enfatizar: baixa condutividade térmica, baixa expansão térmica e uma grande resistência à deformação [1].

No que diz respeito à estrutura cristalina das mulitas, pode-se descrevê-la a partir da estrutura da silimanita. A célula unitária da silimanita é caracterizada pela presença de cadeias octaédricas AlO_6 paralelas ao eixo c , as quais possuem vértices compartilhados e são ligadas entre si por cadeias tetraédricas duplas de SiO_4 e AlO_4 , as quais se alternam ao longo do eixo c (ver Figura 1-1) [1].

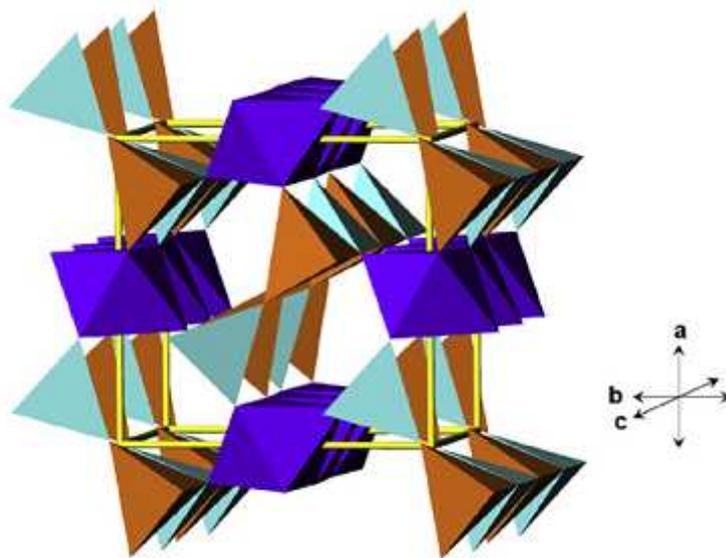


Figura 1-1. Estrutura Cristalina da silimanita Al_2SiO_5 . Os octaedros violetas representam os octaedros AlO_6 , os tetraedros laranja representam o grupo AlO_4 , enquanto os tetraedros azuis descrevem o grupo SiO_4 .

A estrutura da mulita pode ser derivada da silimanita (Al_2SiO_5) a partir de uma reação química, a qual implica numa substituição de Si^{4+} por Al^{3+} , o que causa a remoção dos oxigênios que vinculam dois tetraedros, gerando o aparecimento de vacâncias na estrutura a fim de que se mantenha o material eletricamente neutro [2]. Esse processo força os tetraedros a migrarem para sítios onde há oxigênio ligando dois tetraedros, produzindo, dessa forma, grupos constituídos de três tetraedros compartilhando um vértice. A Figura 1-2 mostra como se dá o processo.

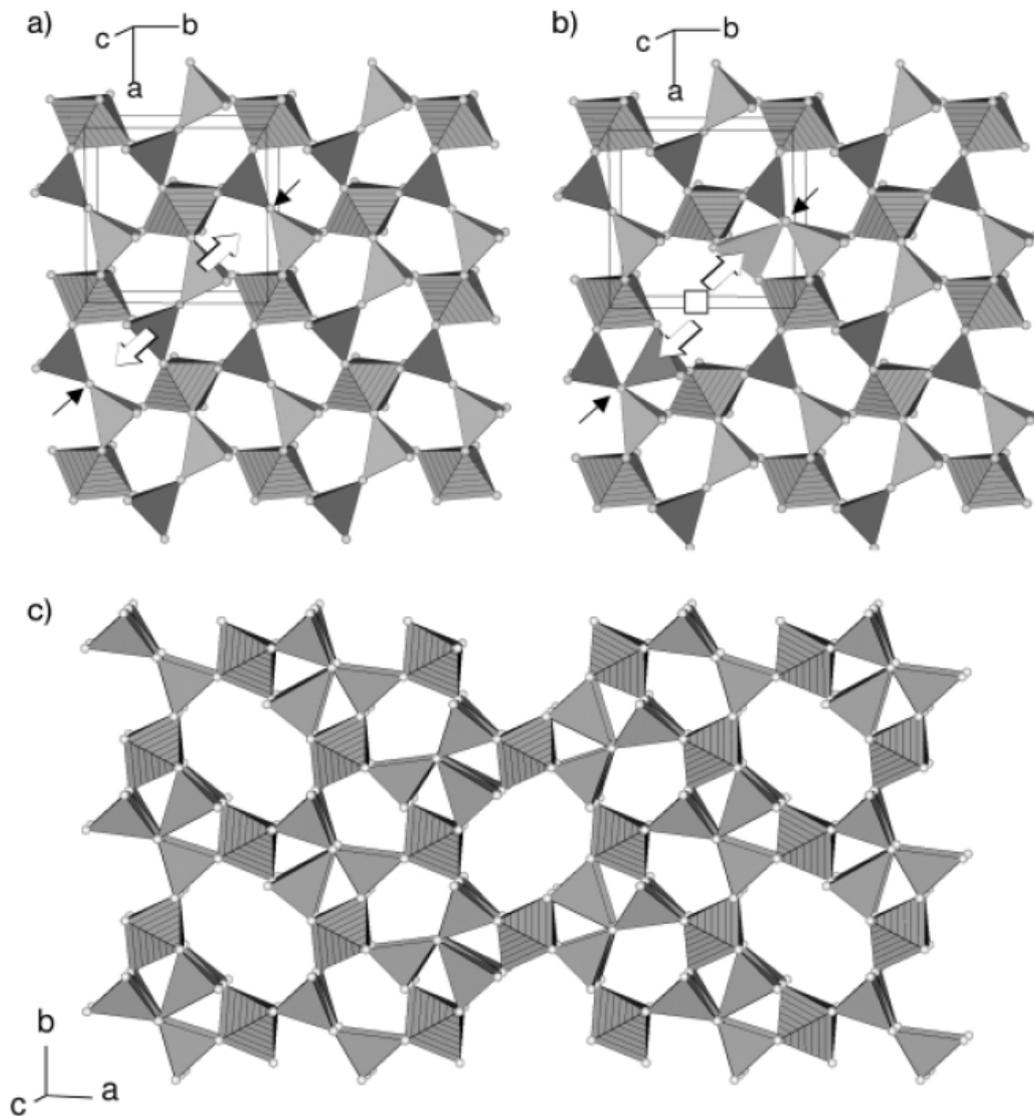


Figura 1-2. a) Estrutura cristalina de uma silimanita. As setas brancas indicam a direção de migração dos tetraedros, enquanto as setas pretas apontam o destino dos tetraedros. b) O quadrado indica a vacância devido à remoção do oxigênio, após a migração dos tetraedros temos a formação de dois grupos, os quais consistem de três tetraedros vinculados por um oxigênio. c) Estrutura cristalina da mulita 4:1 ($x=0,67$).

Na verdade o arranjo cristalino de cadeias octaédricas que compartilham vértices e que se estendem ao longo do eixo c é uma peculiaridade de um vasto número de materiais com diferentes composições químicas e subgrupos cristalográficos. Tais materiais pertencem a um conjunto conhecido na literatura por família tipo mulita. Dentre os grupos cristalográficos que pertencem a tal família podemos destacar: o MUL-II.3, $Pbam$: Grupo Mulita (o qual engloba os compostos $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$, comentados, anteriormente),

MUL-IV.32, *Pbnm*: Grupo Silimanita (ao qual pertence a silimanita Al_2SiO_5) e o MUL-IV. 12, *Pbam*: Grupo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ (ao qual pertencem o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ e o $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^3, \text{Fe}^{3+}$)) [1]. Na Figura 1-3 estão apresentadas as relações de simetria dos compostos pertencentes à família tipo mulita. Enquanto que na Tabela 1-1 estão listados os compostos mais importantes pertencentes ao grupo MUL-IV. 12, *Pbam*: Grupo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$.

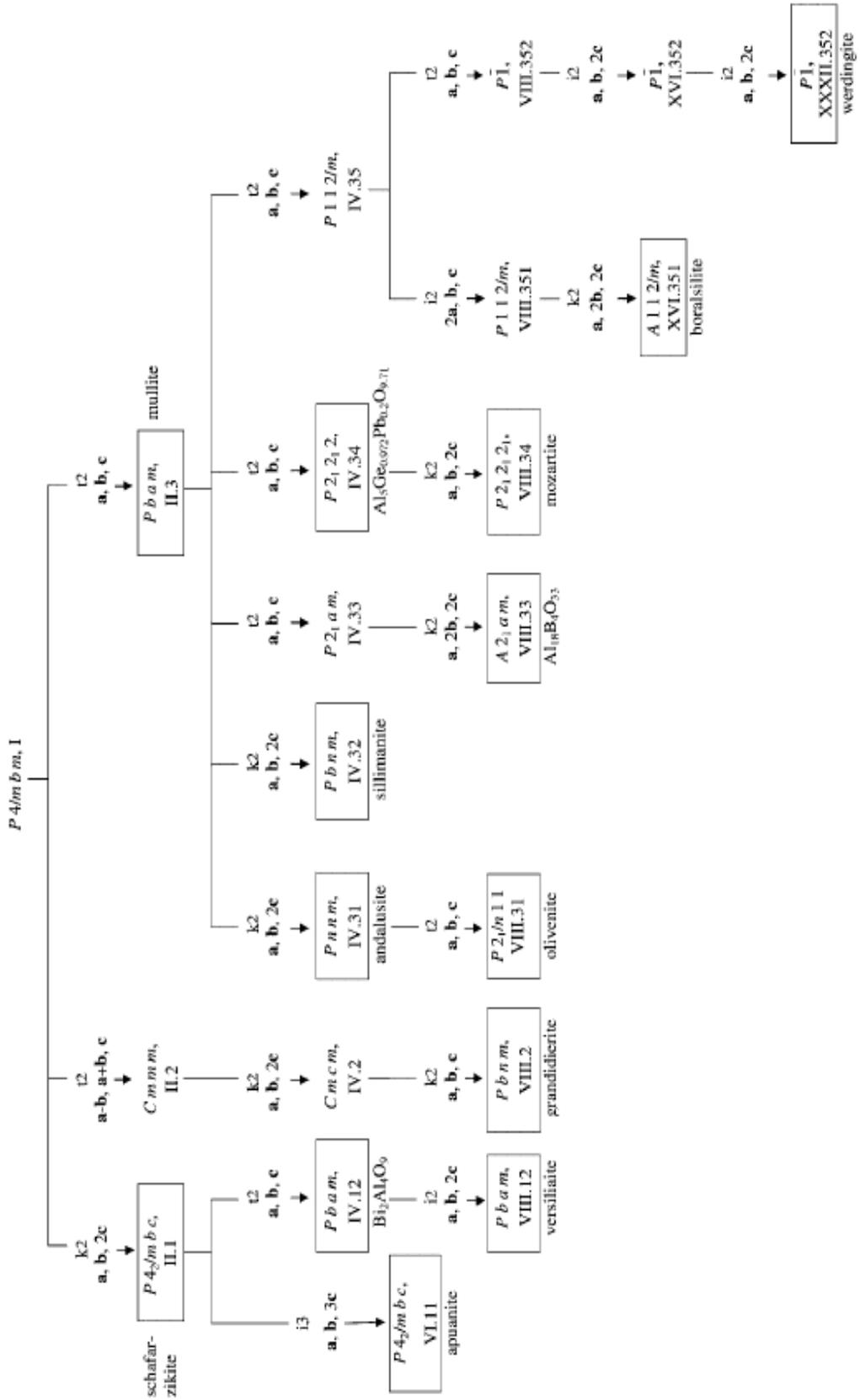


Figura 1-3. Relações de simetria entre compostos da família tipo mullita.

Tabela 1-1. Principais compostos do grupo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ [1].

Fórmula do Composto	Nº de fórmulas por célula unitária (Z)	a /Å	b /Å	c /Å	v /Å³
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	2	7,7134(1)	8,1139(2)	5,6914(1)	356,20
$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$	2	7,8611(3)	8,2753(3)	5,8535(3)	380,80
$\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$	2	7,934	8,301	5,903	388,77
$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$	2	7,540(5)	8,534(5)	5,766(5)	371,02
LaMn_2O_5	4	7,6891(7)	8,7142(7)	5,7274(5)	383,76
PrMn_2O_5	4	7,5583(9)	8,6481(9)	5,7119(6)	373,36
NdMn_2O_5	4	7,5116(8)	8,6270(8)	5,7060(5)	369,76
SmMn_2O_5	4	7,4332(7)	8,5872(7)	5,6956(5)	363,55
EuMn_2O_5	4	7,3986(8)	8,5666(9)	5,6925(6)	360,80
TbMn_2O_5	4	7,3251(2)	8,5168(2)	5,6750(2)	354,04
HoMn_2O_5	4	7,2643(3)	8,4768(3)	5,6700(2)	349,15
ErMn_2O_5	4	7,2360(2)	8,4583(2)	5,6655(1)	346,75
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	2	7,950(5)	8,428(5)	6,005(5)	402,35
$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$	2	7,946(1)	8,335(1)	5,929(1)	393,62
SnPb_2O_4	4	8,7215(3)	8,7090(3)	6,2919(3)	477,90
Pb_3O_4	4	8,8189(3)	8,8068(2)	6,5636(1)	509,77

Os compostos $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , Fe^{3+}) e $\text{Bi}_2\text{Z}_2\text{M}_2\text{O}_{10}$ ($\text{Z}=\text{Mn}^{4+}$ e $\text{M}=\text{Mn}^{3+}$) possuem estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente com subgrupo espacial *Pbam* [1]. A estrutura cristalina destes compostos é caracterizada por cadeias octaédricas, sendo as cadeias Mn^{4+}O_6 e a MO_6 relativas ao $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ e ao $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, respectivamente. Essas cadeias possuem vértices em comum e se estendem paralelamente ao eixo c. Ao longo da direção [110], metade dos octaedros está orientada no sentido horário, sendo que estes se alternam com a outra metade que se encontra orientada no sentido anti-horário [3]. No $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ as cadeias octaédricas são ligadas entre si por tetraedros (MO_4), dando origem a anéis distorcidos formados por dois octaedros e três tetraedros (ver Figura 1-4). Nesse composto, tem-se ainda a formação de dímeros (M_2O_7), os quais consistem de dois tetraedros ligados entre si por um átomo de oxigênio (ver Figura 1-5). Estas estruturas alternam-se com grupos BiO_4 em planos paralelos ao plano ab [3].

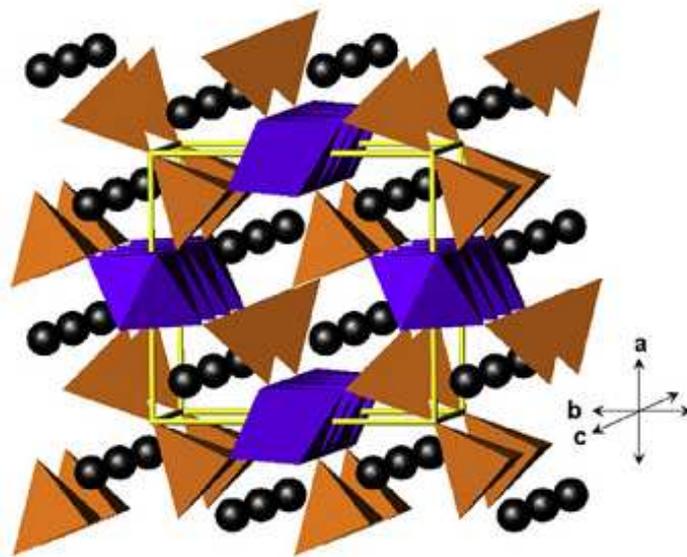


Figura 1-4. Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$. As esferas pretas são os átomos de bismuto, os octaedros azuis e os tetraedros laranja representam os poliedros MO_6 e MO_4 , respectivamente.

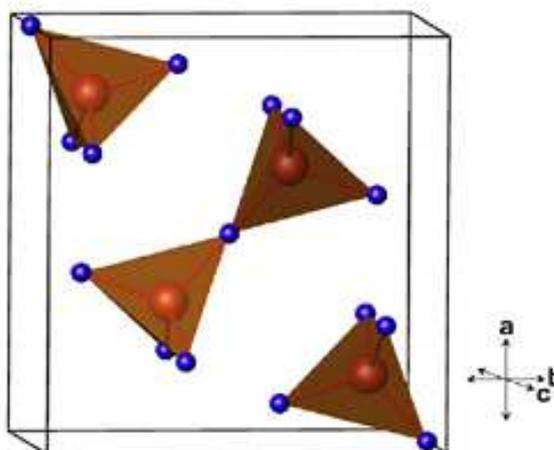


Figura 1-5. Representação de dímeros M_2O_7 que aparecem na estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$.

Uma propriedade física notável do $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, a qual merece destaque, é a boa condutividade de íons oxigênio [1]. Essa propriedade pode ser justificada, levando-se em conta que entre dímeros adjacentes ao longo do eixo c , existem grandes vazios situados entre os pares de elétrons pertencentes ao nível eletrônico $6s^2$ de dois cátions Bi^{3+} (ver Figura 1-6). Esse arranjo estrutural possibilita que um oxigênio central de um dímero possa saltar para ocupar as vacâncias, sendo o sítio deste ocupado por outro oxigênio central de

um dímero adjacente. A Figura 1-7 apresenta o mecanismo de condução nesses materiais [1].

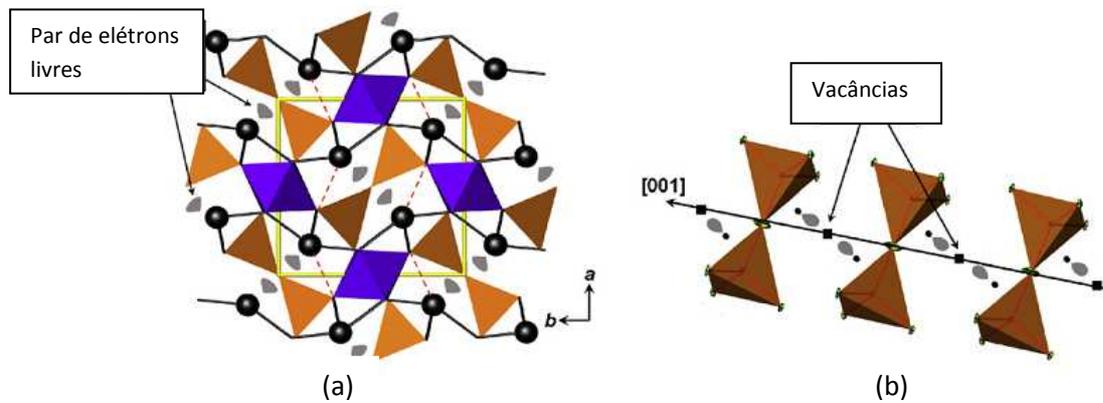


Figura 1-6. (a) Localização dos pares de elétrons do orbital $6s^2$ do bismuto. (b) representação das vacâncias ao longo da direção c.

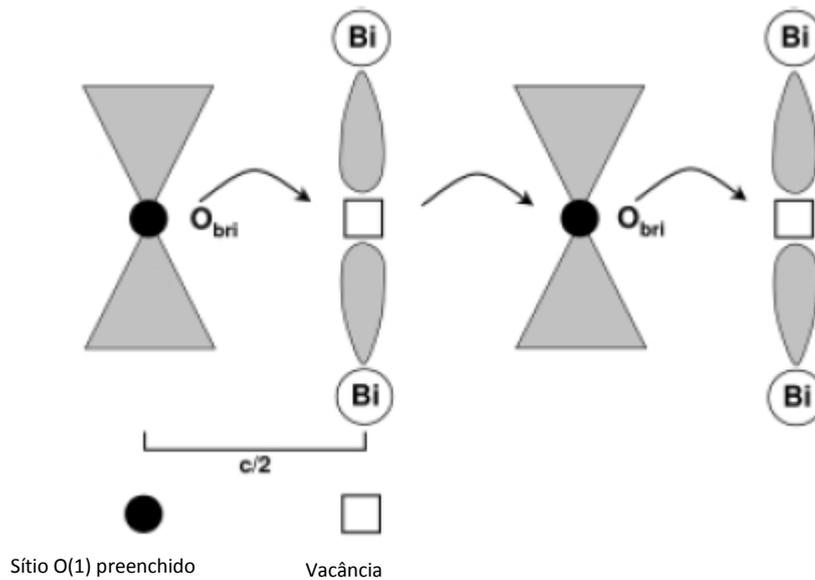


Figura 1-7. Representação esquemática do mecanismo de condução dos oxigênios centrais dos dímeros.

No que diz respeito ao $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (BMO), seu estudo torna-se cada vez mais importante por ser esse um candidato promissor no campo das aplicações tecnológicas. Assim devido ao seu caráter multiferrítico e por apresentar a propriedade de magnetoresistência colossal [4], o BMO é um forte candidato em aplicações de tecnologia da

informação, spintrônica, armazenamento de dados, sensores, dispositivos magnetos-ópticos, capacitores, memórias não voláteis, transdutores etc. [5,6].

A estrutura do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (ou BMO) foi primeiro estudada, através de difração de nêutrons, por Bertaut *et al* [7], esses autores identificaram nesse composto a presença de dois sítios não equivalentes para o manganês, sendo os piramidais para os cátions Mn^{3+} e os octaédricos para o Mn^{4+} [4]. Nesse trabalho eles explicaram o motivo desse comportamento com base no comprimento das ligações Mn-O e no efeito Jahn-Teller do cátion Mn^{3+} . Pouco depois, por meio de estudos com o uso de difração de raios X, Niizeki e Wachi [8], concluíram que o BMO possui uma estrutura ortorrômbica e que se cristaliza em uma estrutura com simetria pertencente ao grupo espacial *Pbam*.

Na estrutura do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ as cadeias octaédricas são ligadas entre si por meio de pirâmides (Mn^{3+}O_5) no lugar de tetraedros como acontece na estrutura do $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$. A estrutura cristalina desse composto é constituída de anéis distorcidos formadas por dois octaedros e três pirâmides (ver Figura 1-8), sendo estas conectadas entre si por dois oxigênios situados em $(0, 0, \pm 0,281)$, fazendo surgir dímeros (Mn_2O_8) ao longo do eixo c, como mostrado na Figura 1-9; contrastando com os dímeros (M_2O_7) do $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ que são conectados por um único oxigênio situado em $(0, 0, \frac{1}{2})$ [3]. Os dímeros do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ alternam-se com poliedros distorcidos BiO_8 em planos paralelos ao plano ab. Esse composto possui ainda duas moléculas por célula unitária.

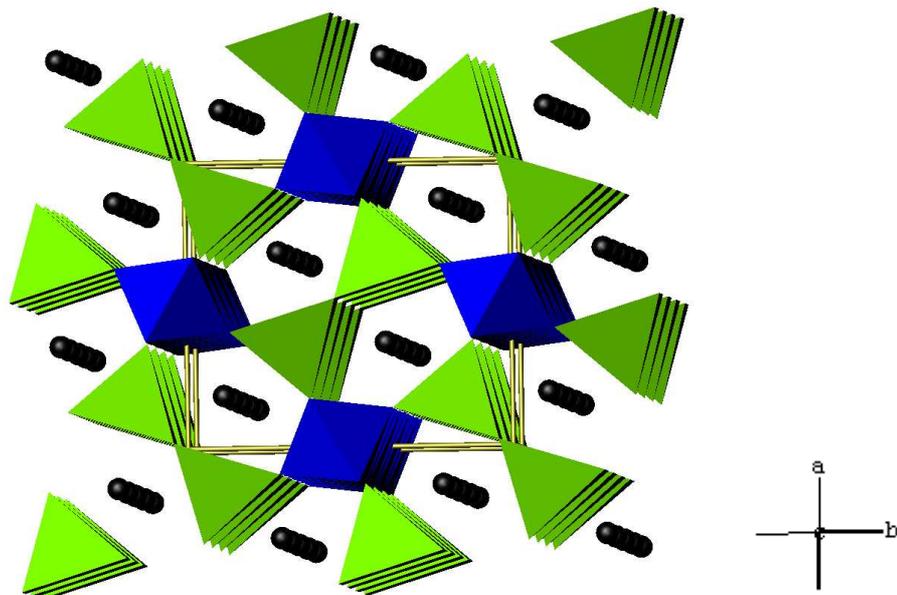


Figura 1-8. Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. As esferas pretas correspondem ao bismuto, as pirâmides verdes e os octaedros azuis representam o $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5^{-2}$ e o $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6^{-2}$, respectivamente.

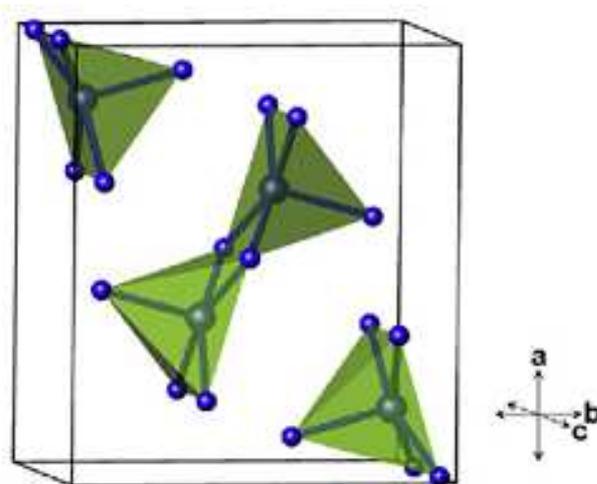


Figura 1-9. Pirâmides conectadas entre si por dois oxigênios situados em $(0, 0, \pm 0,281)$. Tais estruturas formam os dímeros Mn_2O_8 .

Alguns anos mais tarde Zhitomirskii *et al* [9], através de estudos das propriedades dielétricas, piroelétricas e magnéticas do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ propuseram que esse composto combina propriedades ferroelétricas com antiferromagnéticas, possuindo temperatura de Néel (T_N) em torno de 42 K e temperatura de Curie (T_C) por volta de 290 K. Muñoz *et al* [10]

verificaram que o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ possui ordenamento antiferromagnético para temperaturas abaixo de 39 K com vetor de propagação $k = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$.

Esses trabalhos indicam fortemente que o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ pertence a uma classe de materiais conhecidos na literatura por multiferróicos. Esses apresentam simultaneamente duas ou mais propriedades de ferroeletricidade, (anti-) ferromagnetismo e ferroelasticidade na mesma fase. Em virtude de tais propriedades, essa classe de materiais apresenta uma polarização espontânea que pode ser reorientada por um campo magnético aplicado, uma magnetização espontânea que pode ser reorientada por um campo elétrico aplicado ou uma deformação espontânea que pode ser reorientada por uma tensão aplicada [5]. Com relação ao seu ordenamento ferroelétrico do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, esse pode ser explicado devido à presença dos íons Bi^{3+} altamente polarizáveis com um par de elétrons livres [5,11].

Com relação às propriedades dielétricas, Mackenzie *et al* [12], sugeriram com base em medidas de constante dielétrica e perda dielétrica, em função da temperatura, que a curva da perda dielétrica da mulita $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ apresenta um crescimento acentuado com o aumento da temperatura. Os autores explicaram este comportamento como sendo causado pelo crescimento da condutividade dc com a temperatura. Também a partir de informações oriundas de medidas de constante dielétrica e perda dielétrica Lin *et al* [11], identificaram dois processos de relaxação dielétrica no material, sendo um ocorrendo em baixas temperaturas com energia de ativação estimada em 0,18 eV e o outro em altas com energia de ativação avaliada em 0,38 eV. Eles atribuíram os processos de relaxação em baixas e altas temperaturas devido ao salto de portadores de carga entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} e às vacâncias de oxigênio, respectivamente. Golovenchits *et al* [13], através de um estudo comparativo entre cristais de EuMn_2O_5 e $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, observou em ambos anomalias em torno de 130 K nas constantes dielétricas e recíproco das suscetibilidades magnéticas. Os autores sugeriram devido a esse fenômeno uma correlação entre as propriedades magnéticas e dielétricas desses cristais, sendo essa correlação atribuída ao efeito Jahn-Teller dos íons Mn^{3+} .

Utilizando a técnica *in situ* de difração de raios X do pó com radiação síncrotron, López-de-la-Torre *et al* [3], estudou o comportamento dos compostos $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ e $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ submetendo-os a pressões de até 35 GPa. Nesse trabalho o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ apresentou uma alta estabilidade em altas pressões, não apresentando qualquer transição de fase.

Grzechnik *et al* [14] chegou a resultados idênticos com o uso de espectroscopia Raman com aplicação de pressão até 8,54 GPa. Os modos Raman do BMO não apresentaram qualquer anomalia e sua estrutura se mostrou mais compressível na direção do eixo a, enquanto os eixos b e c apresentaram contrações similares. Também utilizando espectroscopia Raman García-Flores *et al* [15], obteve espectros Raman num intervalo de temperatura entre 15 K e 450K, observando anomalias nos modos *stretching* para temperaturas abaixo de 65 K. Tais anomalias segundo os autores seriam devido a prováveis correlações magnéticas através do mecanismo de acoplamento spin-fônon [5].

Em virtude das potenciais aplicações tecnológicas do BMO e de suas interessantes propriedades físicas, fazem-se necessários estudos cada vez mais amplos e detalhados desse composto. Dessa forma o presente trabalho propõe-se a contribuir para tal intento. Para tanto a dissertação foi organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 são abordados os aspectos teóricos que envolvem as técnicas experimentais empregadas no trabalho, a saber, espectroscopia de Impedância, espectroscopia Raman e no infravermelho, sendo que a utilização da última técnica no estudo de tal material é inédita na literatura. No capítulo 3 é descrito a síntese da amostra e os aparatos experimentais inerentes às técnicas mencionadas. No capítulo 4 são discutidos os aspectos teóricos da simulação atomística estática (método inédito na literatura no estudo do composto) e do método FG de Wilson. No capítulo 5 abordam-se os resultados obtidos, acompanhados de suas discussões. Finalmente, no capítulo 6, encontram-se as conclusões do trabalho e as perspectivas futuras.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

Neste capítulo discutimos os aspectos teóricos inerentes às técnicas de espectroscopia de impedância, espectroscopias Raman e Reflectância no Infravermelho.

2.1 Espectroscopia de Impedância

Ao aplicarmos um sinal de entrada em um sistema, o mesmo responde ao estímulo com um sinal de saída. No caso de um sistema linear o sinal de saída é definido pela convolução do sinal de entrada com a função resposta. Em termos matemáticos pode-se escrever [16]

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t-t') f(t') dt'; \quad (2.1)$$

onde $x(t)$ é a saída, $f(t')$ é a entrada e $g(t-t')$ é a função resposta do sistema, a qual relaciona as funções de entrada e saída. Dependendo do sinal de entrada a função resposta pode ser identificada como diversas grandezas físicas como, por exemplo, admitância e susceptibilidade elétrica. Assim no caso do sinal de entrada ser uma voltagem $v(t)$, ter-se-á como saída a corrente $i(t)$, sendo a admitância a função resposta do sistema.

Em espectroscopia a análise da função resposta, geralmente, é feita em termos da frequência ω , visto que a análise temporal mostra-se do ponto de vista matemático, extremamente complexa. Para se fazer a transformação do domínio temporal para o de frequência, utiliza-se a transformada de Fourier ou Laplace. Aplicando o teorema da convolução na Equação (2.1), pode-se escrever

$$X(\omega) = G(\omega) \cdot F(\omega), \quad (2.2)$$

onde $F(\omega)$ e $X(\omega)$ são as transformadas de Fourier das funções de entrada e saída, respectivamente, enquanto $G(\omega)$ é a transformada de Fourier da função resposta. A Equação (2.2) mostra que a transformada de Fourier da função de saída é igual ao produto entre as transformadas de Fourier das funções resposta e de entrada.

Vamos supor que uma amostra, da qual se deseja estudar as propriedades elétricas, é submetida a um sinal de entrada correspondendo a uma tensão alternada do tipo harmônica $v(t) = V_M e^{j\omega t}$, onde V_M é o valor máximo do potencial. Neste caso, como sinal de saída circulará uma corrente alternada $i(t) = I_M e^{j(\omega t + \theta)}$, defasada de θ em relação ao potencial, onde I_M é o valor máximo da corrente. Assim pode-se demonstrar que as correntes capacitiva (i_c) e resistiva (i_R) estão adiantadas de 90° e em fase em relação à tensão $v(t)$, respectivamente [17].

No caso do material ter caráter puramente capacitivo, temos $\theta = 90^\circ$; no caso desse ter caráter estritamente resistivo, temos $\theta = 0^\circ$. Na prática, como não existem dielétricos ideais, o ângulo de fase varia entre 0° e 90° . Outra grandeza que merece destaque é o ângulo de perda (δ) definido por $\delta = 90^\circ - \theta$, o qual determina o quão, a amostra se afasta de um dielétrico ideal. É claro que se $\delta = 0^\circ$, o sistema é caracterizado como um capacitor ideal. A Figura 2-1, mostra graficamente a corrente capacitiva num capacitor real.

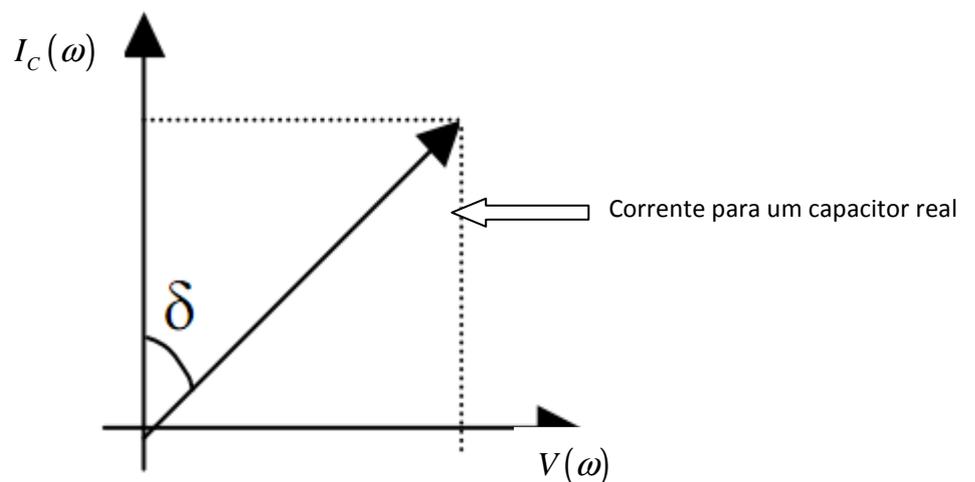


Figura 2-1. Representação da corrente em um capacitor real.

Se considerarmos $V(\omega)$ e $I(\omega)$ como as transformadas de Fourier de $v(t)$ e $i(t)$, respectivamente, podemos relacionar tais quantidades através da lei de Ohm [18]

$$I(\omega) = \frac{V(\omega)}{Z(\omega)}, \quad (2.3)$$

onde $Z(\omega)$ é uma quantidade complexa conhecida na literatura por impedância cuja unidade no S.I é o ohm (Ω). Fisicamente, a impedância expressa a ação conjunta das resistências e reatâncias associadas ao sistema. A resistência é a responsável pela perda de energia eletromagnética em forma de calor e revela o caráter resistivo da amostra, enquanto que a reatância faz com que parte da energia eletromagnética seja periodicamente armazenada em campos elétricos e magnéticos, sendo atrelada ao comportamento capacitivo e indutivo da amostra [19]. Dessa forma, pode-se concluir que uma analogia entre uma amostra de material e um circuito RLC é perfeitamente viável.

Como a impedância é uma grandeza complexa, essa pode ser convenientemente representada no plano de Argand-Gauss, com a formulação matemática dada por

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega); \quad (2.4)$$

onde Z' e Z'' são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente; com $j = \sqrt{-1}$ ou ainda na forma polar:

$$Z = |Z(\omega)| e^{j\theta}, \quad (2.5)$$

onde $|Z(\omega)|$ é o módulo da impedância. A Figura 2-2 mostra a representação da impedância no plano complexo. Dessa figura vemos que o ângulo de fase é dado por:

$$\theta = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right), \quad (2.6)$$

e que o módulo da impedância é definido por:

$$|Z(\omega)| = \left[(Z'(\omega))^2 + (Z''(\omega))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

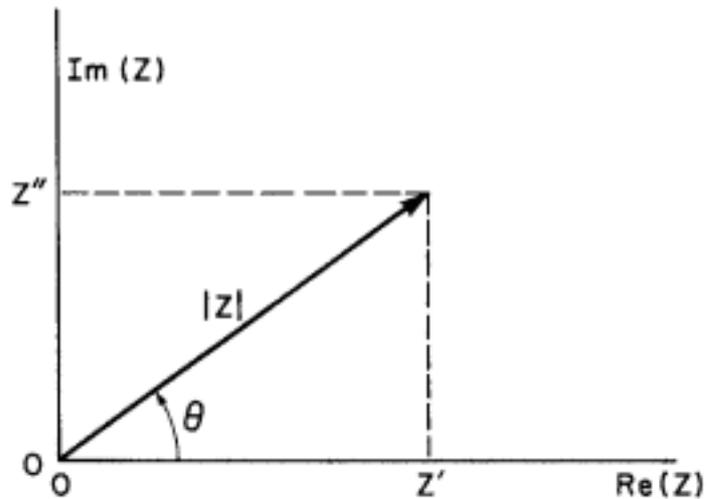


Figura 2-2. Plano de Argand-Gauss para a impedância.

Para determinar a impedância associada ao caráter capacitivo e resistivo da amostra, suponhamos que a amostra seja submetida a uma tensão alternada $v = V_m e^{j\omega t}$. No capacitor a corrente alternada $i_c(\omega)$, é dada por:

$$i_c(\omega) = \frac{dq}{dt} = C \frac{dv}{dt} \Rightarrow$$

$$i_c(t) = j\omega C v(t); \quad (2.8)$$

onde q é a carga e C é a capacitância do capacitor. Podemos escrever a transformada de Fourier de $i(t)$ como:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt i(t) e^{j\omega t} = j\omega C \int_{-\infty}^{\infty} dt v(t) e^{j\omega t} \quad (2.9)$$

A última integral da equação acima nada mais é que a transformada de Fourier de $v(t)$, a qual é representada por $V(\omega)$. Assim podemos reescrever a Equação (2.9) da seguinte forma:

$$I(\omega) = j\omega C V(\omega) \quad (2.10)$$

Substituindo a Equação (2.10) na Equação (2.3), obtemos:

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.11)$$

No caso do resistor, a corrente é determinada da seguinte maneira:

$$i_R(t) = \frac{v(t)}{R}. \quad (2.12)$$

Com a ajuda da Equação (2.12), podemos escrever:

$$I(\omega) = \frac{V(\omega)}{R} \quad (2.13)$$

Substituindo a Equação (2.13) na Equação (2.3), obtemos a impedância resistiva:

$$Z(\omega) = R \quad (2.14)$$

Como dito antes, na análise da impedância elétrica é de praxe recorrer-se às analogias entre a amostra e circuitos elétricos para modelar as propriedades dielétricas da amostra; uma das mais utilizadas consiste em se fazer uma analogia entre a amostra e um circuito RC paralelo [17,18]. Com este modelo pode-se associar as partes real e imaginária da impedância ao caráter resistivo e capacitivo da amostra, respectivamente; sendo o gráfico da impedância imaginária versus a impedância real um semicírculo. Para mostrar isso considere o circuito abaixo.

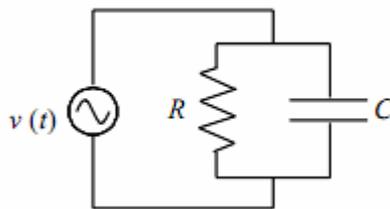


Figura 2-3. Circuito RC paralelo.

Nesse circuito RC, a impedância equivalente é concedida por:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + j\omega C, \quad (2.15)$$

tal que

$$Z^* = \frac{R}{1 + jR\omega C} \quad (2.16)$$

Multiplicando o numerador e o denominador da fração no segundo membro da equação acima por $1 - j\omega C$, obtemos:

$$Z^* = \frac{R}{1 + R^2\omega^2 C^2} - j \frac{R^2\omega C}{1 + R^2\omega^2 C^2} \quad (2.17)$$

Comparando a última equação com a Equação (2.4), podemos escrever:

$$Z' = \frac{R}{1 + R^2\omega^2 C^2}, \quad (2.18)$$

e

$$Z'' = -\frac{R^2\omega C}{1 + R^2\omega^2 C^2} \quad (2.19)$$

O comportamento das partes real e imaginária, nas Equações (2.18) e (2.19) é mostrada na

Figura 2-4. Dessa figura vemos que:

- i) Se $\omega=0$, tem-se $Z'=R$ e $Z''=0$.
- ii) Se $\omega \rightarrow \infty$, tem-se $Z' \rightarrow 0$ e $Z'' \rightarrow 0$

A frequência para a qual Z'' é máxima, é calculada abaixo

$$\frac{d(Z'')}{d\omega} = 0 \Rightarrow \omega = \frac{1}{RC}. \quad (2.20)$$

Logo Z'' apresenta um pico para uma frequência $\omega = \frac{1}{RC}$, sendo que nessa Z' e Z'' são

iguais a $\frac{R}{2}$.

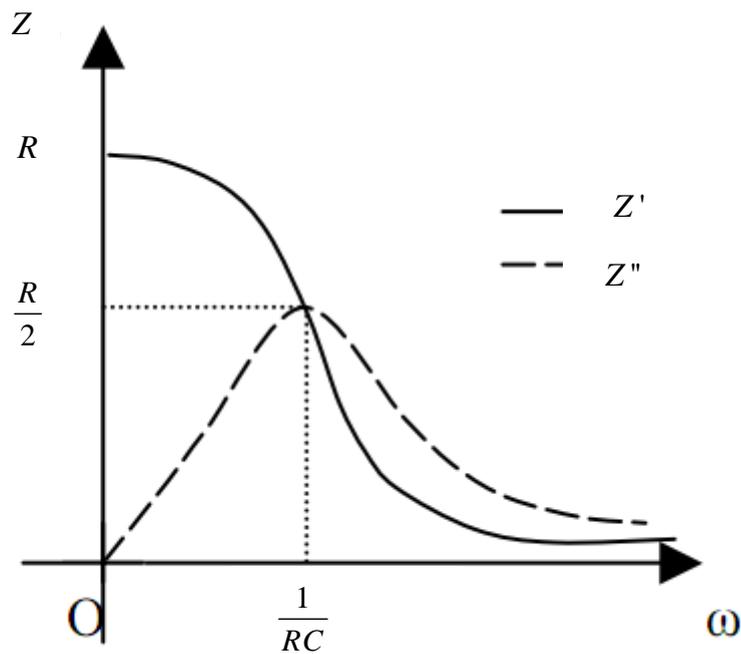


Figura 2-4. Gráfico das partes real e imaginária da impedância em função da frequência.

Substituindo a Equação (2.18) na (2.19), obtemos

$$\frac{Z''^2}{Z'^2} = (R\omega C)^2 \quad (2.21)$$

Substituindo a última equação acima na Equação (2.19), e depois de uma álgebra elementar, obtemos:

$$Z''^2 + Z'^2 = RZ' \quad (2.22)$$

A equação acima corresponde à equação de uma circunferência com centro $\left(\frac{R}{2}, 0\right)$

que pode ser escrita como:

$$Z''^2 + \left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.23)$$

O gráfico que representa esta função está representado na Figura 2-5.

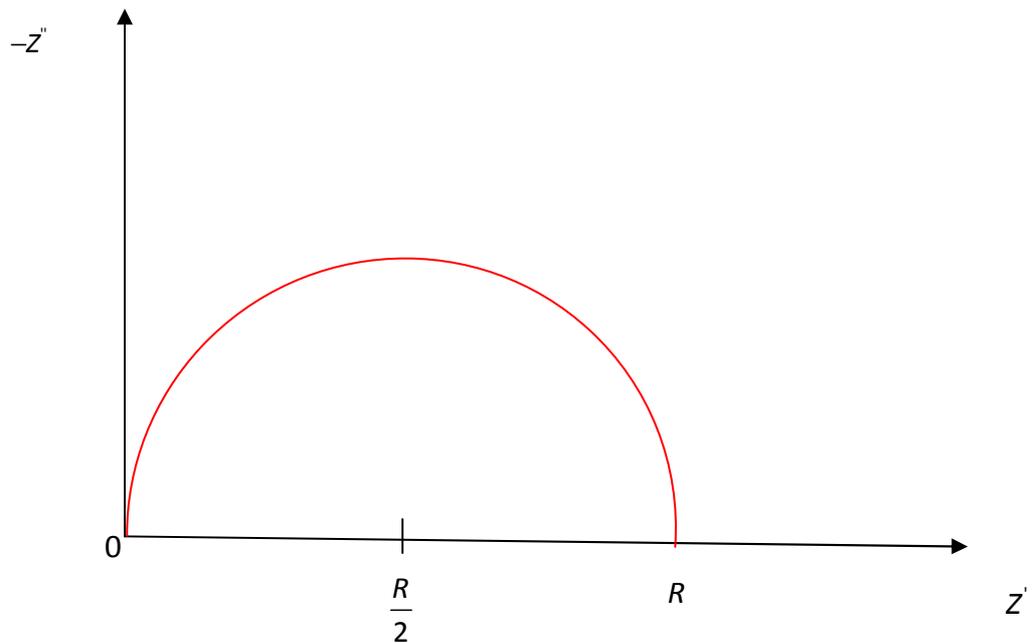


Figura 2-5. Gráfico Cole-Cole para um dielétrico ideal.

Convém ressaltar que na prática dificilmente gráficos como o da Figura 2-5 são obtidos experimentalmente [18]. Geralmente os arcos experimentais apresentam as seguintes características:

- i) O arco não intercepta a origem sendo deslocado no sentido positivo do eixo de impedância real. Esse fato se deve ao motivo de R_{∞} (resistência em altas frequências) ser maior que zero ou ao aparecimento de arcos para alta frequência.
- ii) O centro do arco não se encontra sobre o eixo real e sim abaixo desse. Isso se explica levando-se em conta que o tempo de relaxação não é único, mas uma distribuição de tempo de relaxação contínua ou discreta em termos de um valor médio. Diante dessa situação define-se o ângulo de depressão ϕ , o qual está atrelado à largura da distribuição do tempo de relaxação e se constitui como um importante parâmetro. A Figura 2-6 apresenta um arco mais realístico.

Em materiais cerâmicos, por exemplo, o arco de impedância é melhor ajustado considerando dois circuitos RC paralelo em série em vez de somente um circuito RC paralelo, isso é feito com o intuito de descrever as contribuições do grão e contorno de grão para a impedância da amostra [20-22]

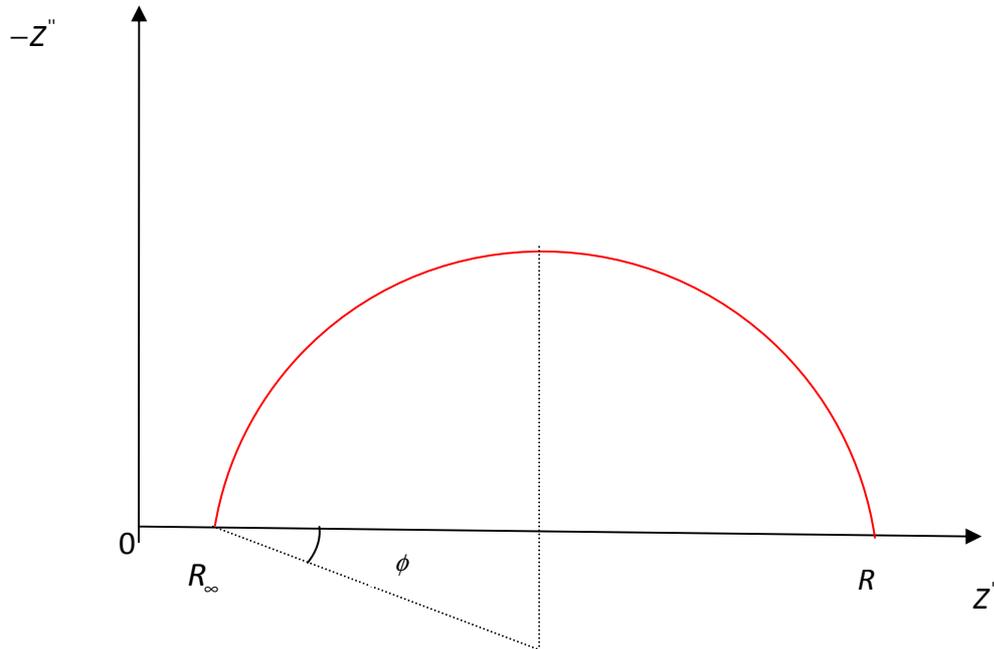


Figura 2-6. Arco de impedância para um dielétrico real.

Outra grandeza de grande relevância física que tem papel de destaque no estudo das propriedades dielétricas do material é a constante dielétrica ou permissividade relativa κ ($\kappa = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$); esta pode ser entendida como a medida da capacidade do material em se polarizar em resposta a um campo elétrico aplicado, o que diminui a intensidade do mesmo no interior do material. Assim se queremos aumentar a capacitância de um capacitor de placas paralelas devemos inserir entre essas um dielétrico de constante dielétrica maior. A constante dielétrica é sempre maior ou igual a 1 [23], sendo que a menor é a do vácuo. A constante dielétrica, assim como a impedância, também é uma função complexa [17] podendo ser convenientemente expressa por:

$$\kappa^*(\omega) = \kappa'(\omega) - i\kappa''(\omega); \quad (2.24)$$

onde κ' é a parte real da constante dielétrica e κ'' é a parte imaginária da constante dielétrica.

Fisicamente, a constante dielétrica real caracteriza a capacitância do dielétrico, revelando a capacidade do mesmo em armazenar energia; enquanto que a imaginária está

associada às propriedades dissipativas do dielétrico [17]. A presença da parte imaginária na Equação (2.24) justifica-se pelo fato de sempre existir perdas nos materiais dielétricos. Essa perda dielétrica pode ser oriunda de processos de relaxação dielétrica, os quais são caracterizados por um atraso dos dipolos elétricos permanentes no seu alinhamento com o campo elétrico externo. Esse atraso é consequência da grande inércia dos dipolos e da viscosidade do material, o que acarreta perdas de energia sob forma de calor através do efeito joule [17]. Nesse contexto surge um parâmetro importante na investigação das propriedades dielétricas do material, a saber, o tempo de relaxação da polarização dipolar τ ($\tau = RC$), o qual é definido como o tempo necessário para que o dipolo, uma vez excitado por um campo elétrico externo, volte ao seu estado de equilíbrio quando se remove o campo.

O processo no qual, na presença de um campo elétrico, os dipolos permanentes do material se alinham na direção do campo implicando numa polarização orientacional é chamado de polarização dipolar. Este tipo de polarização depende significativamente da temperatura, diminuindo com o aumento dessa. A expressão matemática que relaciona o momento de dipolo p_d com a temperatura é [24]

$$p_d = \frac{NEp^2}{3kT}, \quad (2.25)$$

onde N é a população de dipolos, E é o campo elétrico local no dipolo, p é o momento dipolar da molécula, T é a temperatura e k é a constante de Boltzman.

Além da polarização dipolar, outras polarizações influenciam nos processos de relaxação dielétrica, como a polarização iônica, eletrônica e de cargas espaciais. A polarização iônica é resultante do deslocamento mútuo dos íons constituintes do material[24,25], sendo praticamente independente da temperatura; a eletrônica consiste do deslocamento do centro geométrico da nuvem eletrônica em relação ao núcleo atômico e contribui muito pouco para a polarização. Essa polarização apresenta baixos tempos de relaxação devido à pequena inércia dos elétrons [24,25]. Já a polarização por cargas espaciais é um mecanismo comum em materiais policristalinos que ocorre devido à presença de impurezas e da geometria irregular nas interfaces das várias regiões que compõem o material. Em virtude das diferentes condutividades e permissividades de tais regiões, há então a formação de cargas nas interfaces das mesmas [24,26]. Assim cada um destes

mecanismos contribui para a polarização (P) e polarizabilidade (α) totais, as quais são dadas, respectivamente, por

$$P = P_e + P_d + P_i + P_s, \quad (2.26)$$

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_d + \alpha_i + \alpha_s \quad (2.27)$$

onde P_e e α_e são as polarizações e polarizabilidades eletrônicas, P_d e α_d são as polarizações e polarizabilidades devido a dipolos permanentes, P_i e α_i são as polarizações e polarizabilidades iônicas e P_s e α_s são as polarizações e polarizabilidades associada às cargas espaciais.

As Figura 2-7 e Figura 2-8 mostram a contribuição de cada tipo de polarizabilidade para a polarizabilidade total da rede e os mecanismos de polarização discutidos, respectivamente.

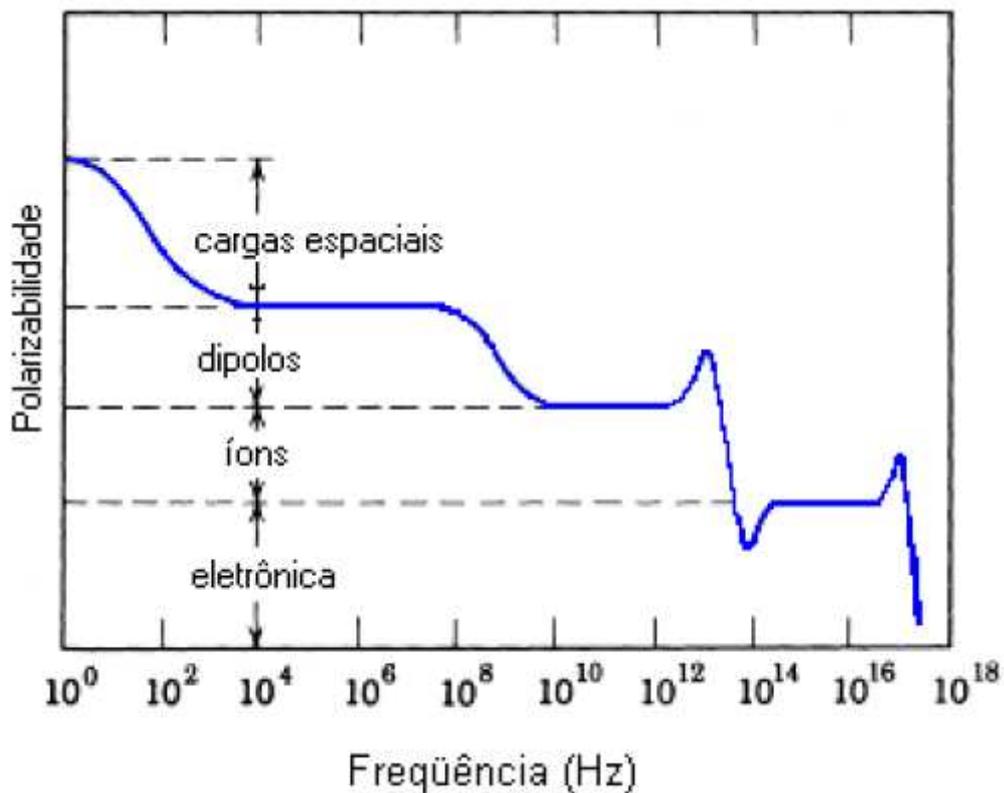


Figura 2-7. Polarizabilidade versus frequência.

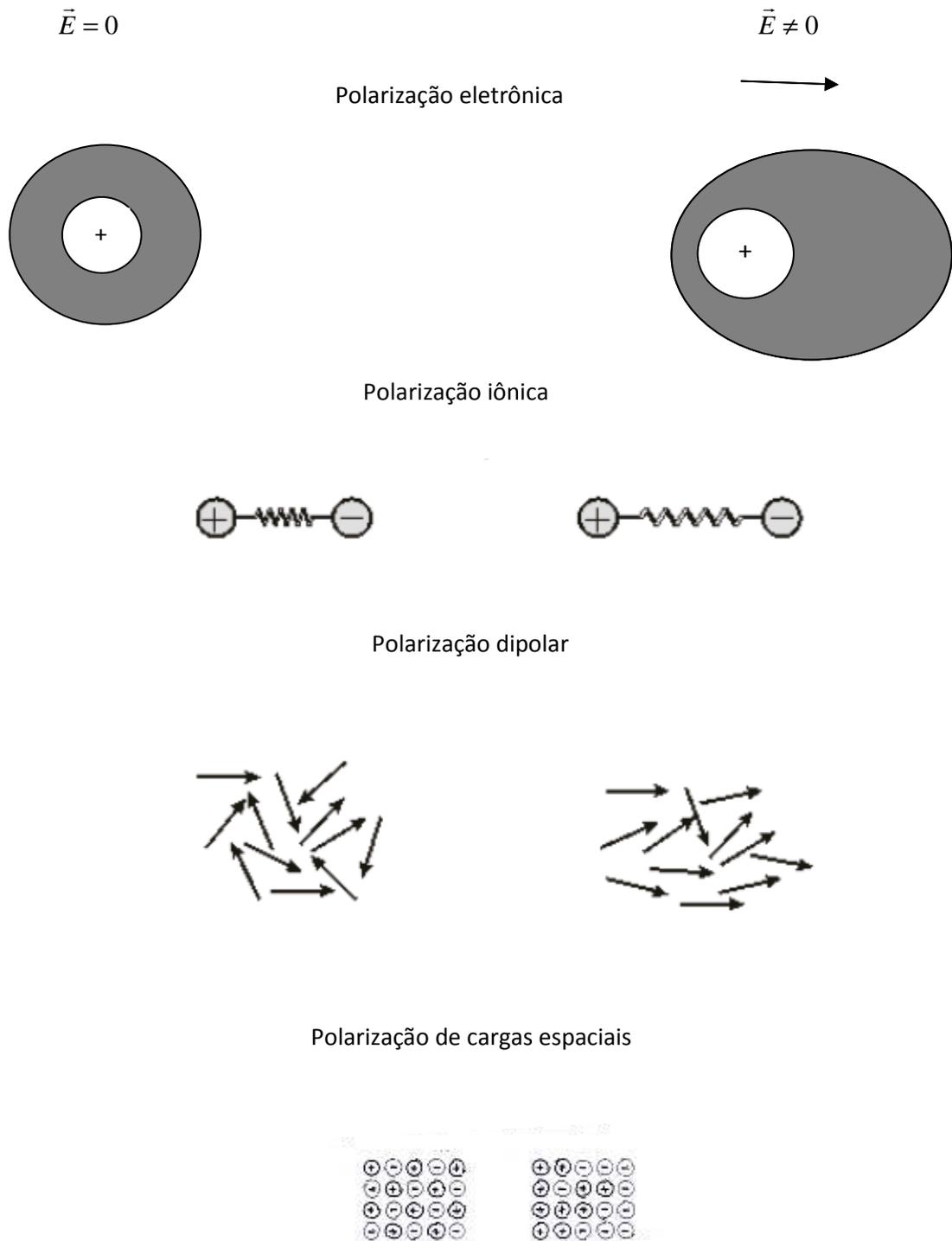


Figura 2-8. Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização.

Nos materiais, o tempo de relaxação médio associado a cada um dos tipos de polarização é da ordem de: 10^{-6} , 10^{-13} e 10^{-15} para a polarização dipolar, iônica e eletrônica, respectivamente [24]. O inverso do tempo de relaxação é conhecido na literatura por

freqüência de relaxação, a qual corresponde à freqüência (ω_r) para a qual a impedância imaginária exibe um pico, já calculada anteriormente [17,18]. Um dos modelos mais utilizados na literatura no tratamento de processos de relaxação de dielétricos polares é o modelo de Debye [17,18,25]. Nesse considera-se que os dipolos do material não interagem entre si e que os mesmos estão em rotação num meio viscoso, sendo a constante dielétrica dada por

$$\kappa = \kappa_{\infty} + \frac{\kappa_s - \kappa_{\infty}}{1 + i\omega\tau}; \quad (2.28)$$

onde κ_s e κ_{∞} são as constantes dielétricas estacionária e de alta freqüência, respectivamente. Separando a equação acima em termos da parte real e imaginária da constante dielétrica, temos:

$$\kappa' = \kappa_{\infty} + \frac{\kappa_s - \kappa_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad (2.29)$$

$$\kappa'' = \frac{(\kappa_s - \kappa_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad (2.30)$$

onde κ' e κ'' são as constantes dielétricas real e imaginária, respectivamente.

Uma inspeção das Equações (2.29) e (2.30) mostra que quando $\omega \rightarrow 0$ as partes real e imaginária da constante dielétrica tende para κ_s e zero, respectivamente. Por outro lado no regime de altas freqüências $\omega \rightarrow \infty$, os valores das partes real e imaginária da constante dielétrica tende para κ_{∞} e zero, respectivamente. As curvas da Figura 2-9 ilustram a dependência de κ' e κ'' com a freqüência. Uma inspeção dessas nos revela que as curvas κ' e κ'' são simétricas em torno de $\omega_r = \frac{1}{\tau}$, sendo que para essa freqüência κ'' apresenta um pico simétrico [25]. Portanto se o processo de relaxação de um material obedece ao modelo de Debye, as curvas de constante dielétrica do mesmo deve apresentar estas características.

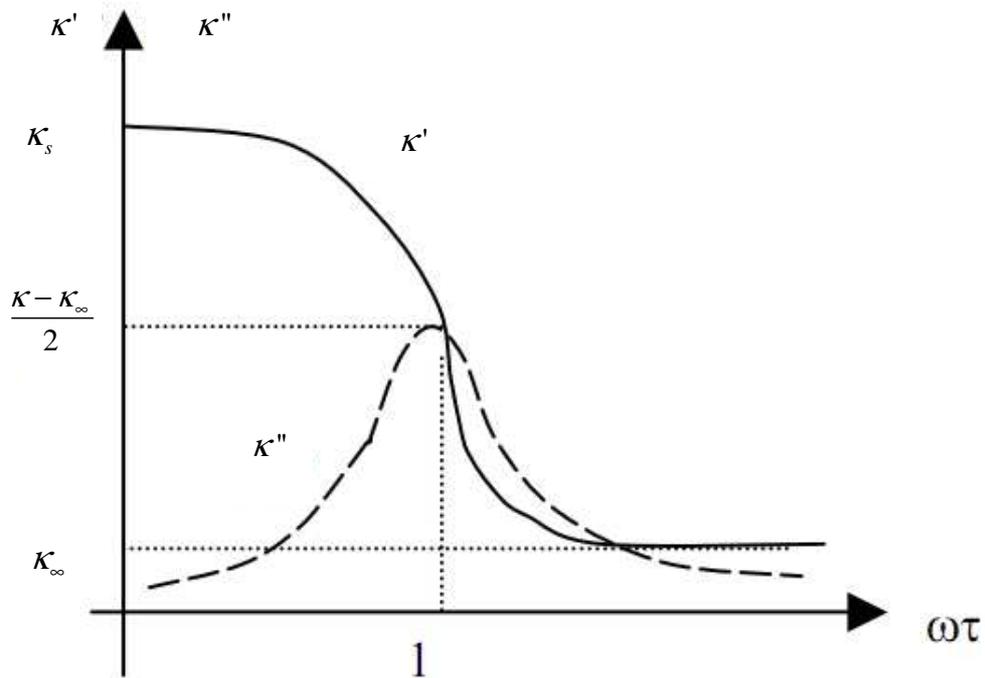


Figura 2-9. Curvas de constante dielétrica segundo o modelo de Debye

É útil ser colocado que o modelo de Debye expressa, adequadamente, o processo de relaxação dielétrica apenas de materiais que possuem um único tempo de relaxação. Para aqueles que possuem uma distribuição de tempo de relaxação a Equação (2.28) passa a ser escrita como [25]:

$$\kappa = \kappa_{\infty} + (\kappa_s - \kappa_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (2.31)$$

onde $G(\tau)$ é a distribuição dos tempos de relaxação.

Outro parâmetro importante na discussão da caracterização das propriedades dos dielétricos é a perda dielétrica $tg\delta$, o qual é de suma importância para entendermos os mecanismos de perda dielétrica em função da frequência. Podemos encontrar uma expressão para esta grandeza física, considerando que o deslocamento elétrico D fica defasado de um ângulo δ em relação ao campo elétrico alternado E aplicado. Isso nos permite escrever, supondo um campo da forma

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.32)$$

Que

$$D = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.33)$$

tal que

$$D = \epsilon_0 \kappa^* E \quad (2.34)$$

Substituindo as Equações (2.32) e (2.33) na Equação (2.34), chega-se a

$$\kappa^* = \kappa_s e^{-i\delta} \Rightarrow$$

$$\kappa' - i\kappa'' = \kappa_s (\cos \delta - i \operatorname{sen} \delta) \quad (2.35)$$

tal que

$$\kappa' = \kappa_s \cos \delta \quad (2.36)$$

$$\kappa'' = \kappa_s \operatorname{sen} \delta \quad (2.37)$$

onde tomou-se $\kappa_s = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0}$.

Na Equação (2.37), pode-se notar que se $\delta = 0$ temos $\kappa'' = 0$, o que representa uma situação ideal em que não há perda dielétrica. Usando as Equações (2.36) e (2.37), podemos escrever:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{sen} \delta}{\cos \delta} \Rightarrow \operatorname{tg} \delta = \frac{\kappa''}{\kappa'} \quad (2.38)$$

No caso de o material obedecer ao modelo de debye, a expressão perda dielétrica em termos da frequência torna-se [17,18,25]:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\kappa''}{\kappa'} = \frac{(\kappa_s - \kappa_\infty) \omega \tau}{\kappa_s + \kappa_\infty \omega^2 \tau^2} \quad (2.39)$$

No que tange às medidas experimentais das propriedades dielétricas do material, uma das técnicas mais utilizadas é a espectroscopia de impedância. Essa pode ser usada para

investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis no interior ou nas regiões interfaciais de qualquer tipo de material sólido ou líquido, tais como: iônicos, semicondutores e dielétricos [18]. Essa técnica permite mensurar outras grandezas físicas importantes, além da constante dielétrica e impedância, como o módulo elétrico e admitância.

O módulo elétrico M é uma grandeza adimensional independente da geometria da amostra definido como o inverso da constante dielétrica ($M = \frac{1}{\kappa}$) que se mostra como uma ferramenta bastante útil no tratamento de processos condutivos [18]. Já a admitância Y é definida como o recíproco da impedância, $Y = \frac{1}{Z}$, e pode ser entendida como sendo igual à condutividade a menos de uma constante geométrica, ou seja,

$$Y = \sigma \frac{A}{d}; \quad (2.40)$$

onde σ é a condutividade, A e d são as áreas das placas paralelas do capacitor e a distância entre estas, respectivamente. Sua unidade no S.I é o Siemens (S).

A impedância, a constante dielétrica, o módulo elétrico e a admitância são todas englobadas sob a nomenclatura de imitâncias [18]. Essas são relacionadas entre si por relações matemáticas mostradas na Tabela 2-1 com $\eta = j\omega C_0$, sendo C_0 a capacitância da célula vazia e ξ é o fator de forma, o qual para um capacitor de placas paralelas é igual a $\frac{A}{d}$.

Tabela 2-1. Relação entre as imitâncias.

	M	Z	Y	κ	σ
M	M	ηZ	ηY^{-1}	κ^{-1}	$j\omega\epsilon_0\sigma^{-1}$
Z	$\eta^{-1}M$	Z	Y^{-1}	$\eta^{-1}\kappa^{-1}$	$(\xi\sigma)^{-1}$
Y	ηM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\eta\kappa$	$\xi\sigma$
κ	M^{-1}	$\eta^{-1}Z^{-1}$	$\eta^{-1}Y$	κ	$(j\omega\epsilon_0)^{-1}\sigma$
σ	$j\omega\epsilon_0 M^{-1}$	$(\xi Z)^{-1}$	$\xi^{-1}Y$	$j\omega\epsilon_0\kappa$	σ

2.2 Espectroscopia Vibracional

A técnica experimental que faz uso da radiação eletromagnética para estudar as propriedades vibracionais dos materiais é chamada de espectroscopia vibracional. Assim o que se investiga nessa espectroscopia são as frequências dos modos vibracionais dos materiais. Assim, é de suma importância entender o conceito de modos vibracionais de uma molécula, os quais são movimentos de átomos que deixam inalterado o centro de massa da molécula. O modelo clássico a ser usado para este entendimento é o que considera que os átomos das moléculas estão conectados por molas que obedecem à lei de Hooke.

Existem dois tipos principais de modos normais moleculares, a saber, o modo estiramento (*stretching*) e o de deformação angular (*bending*). O estiramento consiste de movimentos de átomos ao longo dos eixos de ligação da molécula. Estes podem ser simétrico ou assimétrico [27-29]. No caso de uma molécula diatômica, os átomos podem se mover simultaneamente se afastando do centro da ligação ou se moverem em direção ao centro. Estes movimentos são chamados de estiramento simétrico. Quando os dois átomos movem-se simultaneamente para a esquerda ou para a direita, temos o estiramento assimétrico.

Um modo vibracional de deformação angular é caracterizado quando o movimento da molécula provoca mudanças nos ângulos entre as ligações dos átomos. O modo de deformação angular pode ser: simétrico no plano (*tesoura*), assimétrico fora do plano (*twist*), simétrico fora do plano (*wag*) e assimétrico no plano (*rock*) [28,29]. A Figura 2-10 mostra os principais tipos de modos vibracionais de estiramento e deformação angular.

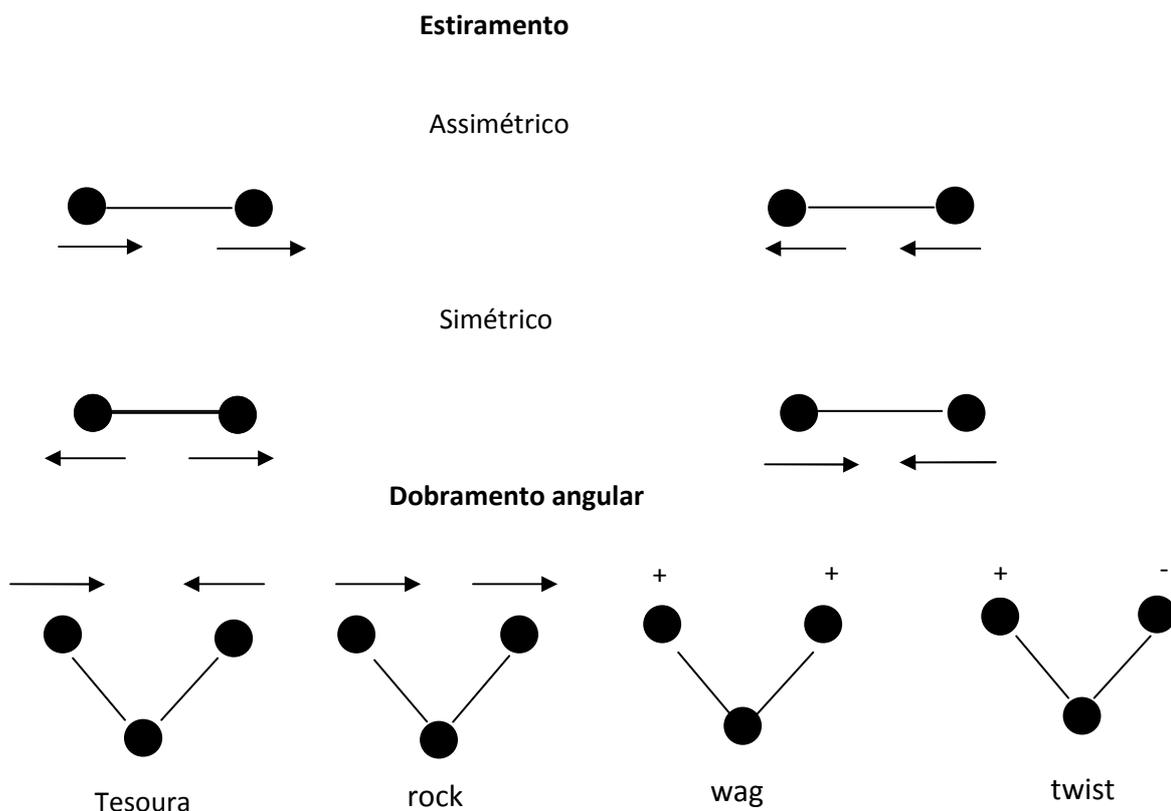


Figura 2-10. Modos vibracionais típicos de uma molécula. Os sinais + e -, indicam saindo do plano e entrando no plano, respectivamente.

O número de modos vibracionais de uma molécula é igual ao número total de graus de liberdade da molécula, descontando-se os graus de translação e rotação. Assim para uma molécula não linear com N átomos, o número de modos é $3N-6$ [28]. Uma molécula como a água, por exemplo, possui três modos vibracionais, dos quais dois são estiramentos e o outro é o de deformação angular. Para uma molécula linear, a expressão que concede o número de modos da molécula será $3N-5$, pois em moléculas lineares não há possibilidade de rotação em torno do eixo de ligação das mesmas. Dessa forma uma molécula diatômica linear possui apenas um modo. Na Figura 2-11, temos uma representação esquemática dos modos vibracionais da água e na Tabela 2-2 temos os graus de liberdade para uma molécula poliatômica.

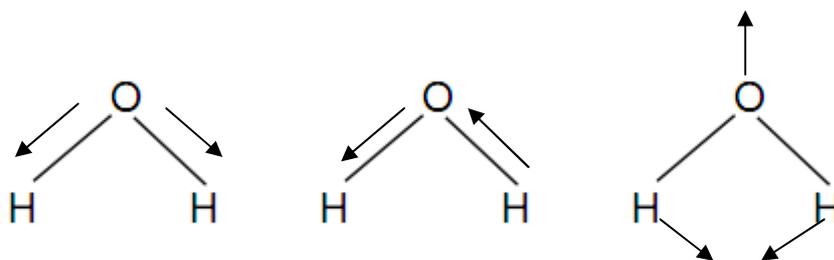


Figura 2-11. Modos vibracionais da molécula de água. Estiramento simétrico a) Estiramento assimétrico b) Tesoura c).

Tabela 2-2. Contagem de modos para moléculas lineares e não lineares.

Tipos de grau de liberdade	Molécula Linear	Molécula Não linear
Translacional	3	3
Rotacional	3	2
Vibracional	3N-6	3N-5
Total	3N	3N

No que diz respeito a cristais, um modo normal corresponde a movimentos coletivos dos íons da rede cristalina nos quais o sistema se comporta como um oscilador harmônico simples. De forma análoga às oscilações eletromagnéticas, as vibrações da rede também são quantizadas, sendo que um quantum dessas vibrações é uma quase partícula denominada fônon. Para se descrever as vibrações da rede cristalina o modelo utilizado é o de osciladores acoplados. Para cristais com base monoatômica com o auxílio da 2ª lei de Newton e da lei de Hooke obtém-se a seguinte relação de dispersão [30]

$$\omega = \left(\frac{4C}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \text{sen} \left(\frac{1}{2} \kappa a \right) \right| \quad (2.41)$$

onde ω é a freqüência do modo, M é a massa do átomo, κ é o vetor de onda, C é a constante de força e a é a distância entre os átomos. Para $\kappa a \ll 1$ a relação de dispersão torna-se:

$$\omega = v\kappa \quad (2.42)$$

com $v = \left(\frac{C}{M}\right)^{\frac{1}{2}} a$, sendo a velocidade de propagação do modo. A Equação (2.42) corresponde à relação de dispersão para ondas acústicas em meios contínuos, por essa razão nesse regime os modos são chamados de modos acústicos.

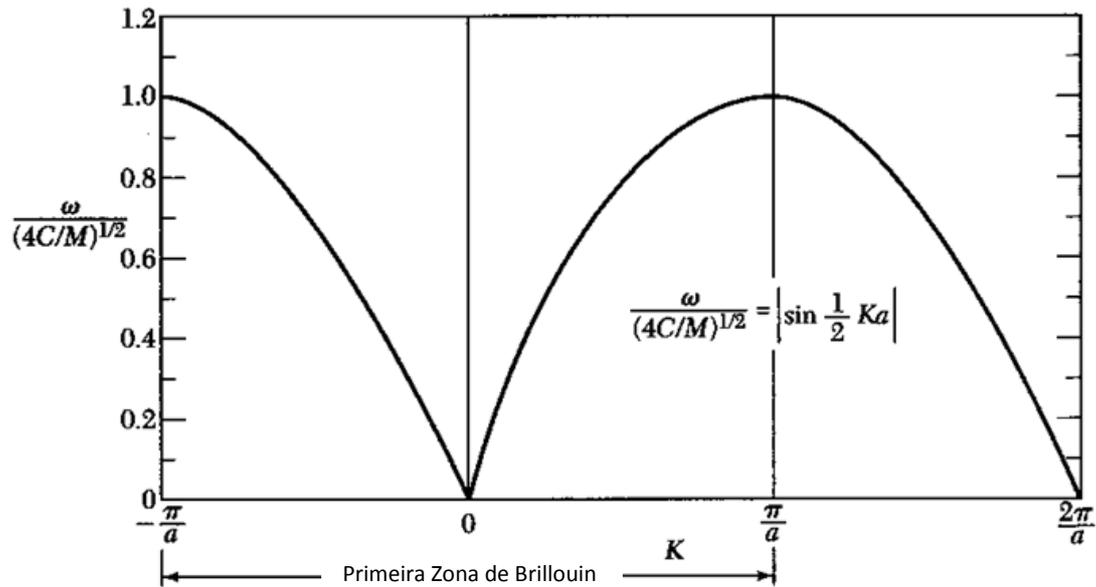


Figura 2-12. Relação de dispersão para um cristal de base monoatômica.

Para um cristal de base diatômica, mostra-se que para $\kappa a \ll 1$ a relação de dispersão é dada por

$$\omega^2 \cong 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{Ramo ótico} \quad (2.43)$$

$$\omega^2 \cong \frac{1}{2} \frac{C}{M_1 + M_2} \kappa^2 a^2 \quad \text{Ramo acústico} \quad (2.44)$$

E para $\kappa = \pm \frac{\pi}{a}$, temos

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1} \quad \text{Ramo acústico} \quad (2.45)$$

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_2} \quad \text{Ramo ótico} \quad (2.46)$$

onde $M_1 > M_2$.

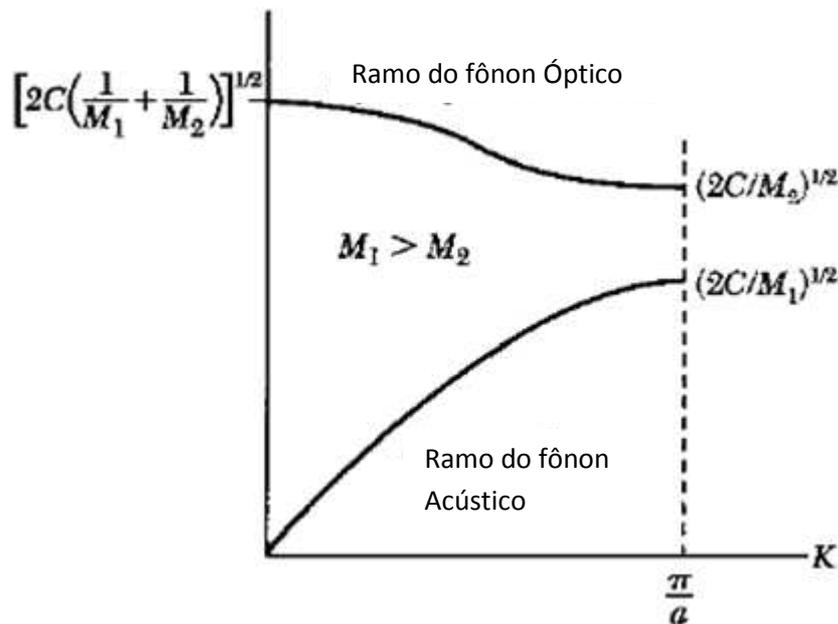


Figura 2-13. Relação de dispersão para um cristal de base diatômica.

Da Figura 2-13 vemos que a relação de dispersão apresenta dois ramos, a saber, ramo ótico e acústico. Para $\kappa=0$ a frequência do ramo ótico não se anula, sendo essa independente do vetor de onda para $\kappa a \ll 1$. Por outro lado nesse mesmo regime para o ramo acústico tem-se $\omega \propto \kappa$. Na mesma figura vemos que no limite da 1ª zona de Brillouin ($\kappa = \frac{\pi}{a}$) existe uma banda proibida para a frequência dos modos, a qual é uma característica das ondas elásticas em cristais poliatômicos. Mostra-se que para o modo ótico os átomos vibram em sentidos contrários com o centro de massa permanecendo fixo, enquanto que

para os modos acústicos os átomos e o centro de massa se movem no mesmo sentido tal como uma onda acústica (ver Figura 2-14).

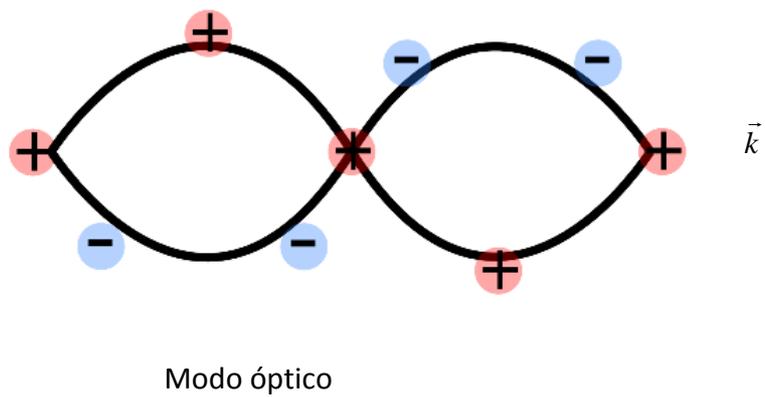
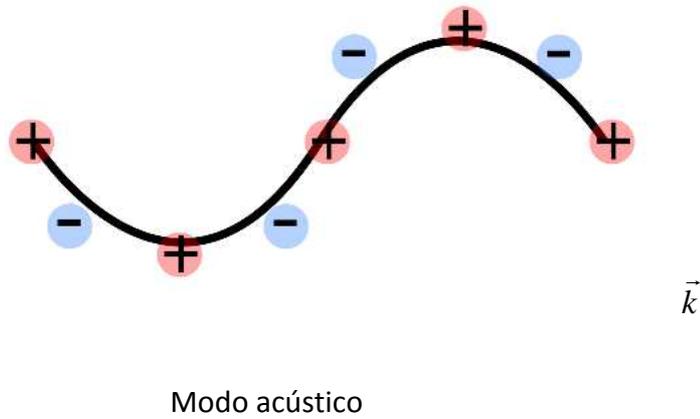


Figura 2-14. Modos acústicos e óticos transversais para uma rede diatômica linear, ilustrados pelo deslocamento dos átomos para um mesmo número de onda.

As principais técnicas de espectroscopia vibracional são a espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho. Essas serão discutidas, sucintamente, nas subseções seguintes.

2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Uma das técnicas mais utilizadas no tratamento das propriedades vibracionais de sólidos, líquidos e gases é a espectroscopia no infravermelho. Essa consiste em aplicar-se à amostra uma radiação cujo número de onda está na região do infravermelho, normalmente, entre $10\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Se uma das frequências da radiação coincidir com as frequências dos modos vibracionais, estes são ativados com a absorção de energia da radiação incidente, o que implica no aparecimento de um pico no espectro de absorbância do material. A análise do espectro infravermelho é útil, pois nos permite inferir sobre os componentes químicos e ligações envolvidas.

Nem todos os modos de uma molécula são ativos no infravermelho, pois para que ocorra absorção, não basta apenas que aconteça ressonância entre a frequência da radiação incidente e a frequência do modo vibracional. É necessário ainda que haja uma variação do momento de dipolo da molécula, essa condição representa uma regra de seleção para a espectroscopia do infravermelho [28,29]. Objetivando entender este fenômeno consideremos dois dos quatro modos possíveis para o dióxido de carbono (CO_2), a saber, estiramento simétrico e assimétrico; os quais estão indicados na Figura 2-15. A molécula do dióxido de carbono não possui momento de dipolo intrínseco, isto é, seu momento de dipolo é nulo. Uma análise da Figura 2-15 mostra que quando o modo de estiramento simétrico da mesma é ativado, seu momento de dipolo resultante continua a ser nulo, diferentemente do que ocorre com o modo de estiramento assimétrico, visto que neste há uma variação do momento de dipolo da amostra. Portanto destes dois modos o que será ativo no infravermelho será apenas o estiramento anti-simétrico.

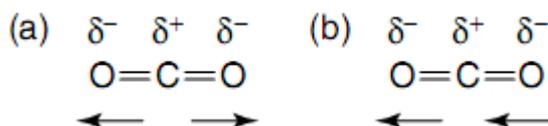


Figura 2-15. Modos estiramento (a) Simétrico e (b) Anti-simétrico do dióxido de carbono.

É útil destacarmos que no espectro infravermelho nem sempre o número de bandas corresponde ao número de modos no material ativos no infravermelho. Pode ocorrer de o material possuir modos degenerados (modos que possuem a mesma frequência) implicando

na observação desses na mesma posição no espectro. A molécula triatômica linear de dióxido de carbono, por exemplo, possui quatro modos: um estiramento simétrico, um estiramento assimétrico e dois que são de deformação angular. Estes últimos aparecem no espectro na posição 667cm^{-1} , assim dos quatro modos fundamentais, apenas duas bandas são distinguíveis no espectro infravermelho (o modo estiramento simétrico não é observado, pois como explicamos anteriormente, este não é ativo no infravermelho) [29].

A regra de seleção para a espectroscopia no infravermelho pode ser discutida à luz do formalismo da teoria de grupos. Esta nos diz que para que haja uma transição permitida no infravermelho é necessário que as espécies de simetria associadas ao estado final coincidam com pelo menos uma das representações irredutíveis contidas no produto direto entre a representação redutível do operador momento de dipolo, que é equivalente à representação das simetrias de um vetor, e a representação redutível associada ao estado inicial [31,32]. Assim, se o estado inicial da molécula for o fundamental, ao qual chamaremos Γ_0 , uma transição para um estado final Γ_f , somente será ativa no infravermelho se o produto $\langle \Gamma_f | \Gamma_p | \Gamma_0 \rangle$, onde Γ_p é a representação redutível correspondente as operações de simetria do dipolo, não for nulo. Como $\Gamma_p \otimes \Gamma_0 = \Gamma_p$, e sendo as representações irredutíveis ortogonais; o referido produto somente será não nulo se pelo menos umas das representações irredutíveis de Γ_f coincidirem com as espécies de simetria de Γ_p .

No que diz respeito aos espectros no infravermelho, este pode ser obtido em termos da transmitância, reflectância e absorvância da amostra. Estas expressam a capacidade do material em transmitir, refletir e absorver a luz incidente nele, respectivamente. No caso da transmitância, a intensidade da luz transmitida I é dada por

$$I = I_0 e^{-\alpha c l}; \quad (2.47)$$

onde α é o coeficiente de absorção, c é a concentração da substância e l é o comprimento do caminho óptico percorrido na amostra. A transmitância T , que geralmente é expressa em termos de percentagem, é dada por:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (2.48)$$

tal que substituindo a Equação (2.47) na (2.48), obtemos:

$$T = e^{-\alpha cl} \quad (2.49)$$

A expressão que relaciona a absorvência com a transmitância é dada por:

$$A = \ln \frac{1}{T} = \ln e^{\alpha cl} \Rightarrow$$

$$A = \alpha cl \quad (2.50)$$

A equação acima é conhecida na literatura como lei de Beer-Lambert [28], uma inspeção desta nos mostra que a absorvência é proporcional à concentração no caso de serem constantes o coeficiente de absorção e o caminho ótico. Em vista disso, em análises quantitativas em que se deseja saber a concentração da substância é mais conveniente se usar a absorvência em vez da transmitância. Como a técnica experimental utilizada em nosso trabalho foi a reflectância no infravermelho, discutiremos a seguir de forma breve o seu embasamento teórico.

A espectroscopia no infravermelho pelo método da reflectância consiste em se analisar o espectro da luz refletida em função da freqüência. A fim de se discutir como são obtidas a posições dos modos óticos através desta técnica; vamos considerar inicialmente, uma onda eletromagnética transversal incidindo perpendicularmente num plano. Sendo esse uma interface entre dois meios não magnéticos e não condutores.

A priori, vamos encontrar as relações entre as propriedades óticas do meio e as propriedades dielétricas. A equação da onda é

$$\frac{\partial^2 E(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\kappa}{c^2} \frac{\partial^2 E(x,t)}{\partial t^2} \quad (2.51)$$

onde κ é a constante dielétrica do meio. Podemos supor que a solução da equação é uma onda plana complexa do tipo:

$$E(x,t) = E_o \exp[i(kx - \omega t)] \quad (2.52)$$

onde k é o vetor de onda e ω é a frequência angular. Se substituirmos a Equação (2.52) na Equação (2.51) obtemos:

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \kappa(\omega) \quad (2.53)$$

O vetor de onda k também pode ser escrito como:

$$k = \frac{N\omega}{c} \quad (2.54)$$

Tal que combinando as Equações (2.53) e (2.54), obtemos para o índice de refração:

$$N = \sqrt{\kappa(\omega)} \quad (2.55)$$

Sendo, tanto o índice de refração como a constante dielétrica grandezas complexas, estas podem ser escritas como

$$N(\omega) = n(\omega) + i\rho(\omega) \quad (2.56)$$

$$\kappa(\omega) = \kappa'(\omega) + i\kappa''(\omega) \quad (2.57)$$

onde $n(\omega)$ e ρ são as partes real e imaginária do índice de refração, sendo a última conhecida como coeficiente de extinção. $\kappa'(\omega)$ e $\kappa''(\omega)$ são as partes real e imaginária da constante dielétrica, respectivamente. O coeficiente de extinção do ponto de vista físico pode ser identificado como sendo o responsável pela atenuação da onda que se propaga no meio. Substituindo as Equações (2.56) e (2.57) na Equação (2.55), obtemos

$$\kappa' = n^2 - \rho^2 \quad (2.58)$$

$$\kappa'' = 2n\rho \quad (2.59)$$

Agora, substituindo a Equação (2.56) na Equação (2.54) e o resultado obtido na Equação (2.52), chegamos a

$$E(x,t) = E_o \exp\left[i\left(\frac{n\omega + i\rho\omega}{c}x - \omega t\right)\right] = E_o \exp(-\alpha x) \exp\left[i\left(\frac{n\omega}{c}x - \omega t\right)\right] \quad (2.60)$$

onde fizemos

$$\alpha = \frac{\rho\omega}{c} \quad (2.61)$$

onde α é o coeficiente de absorção, o qual descreve a atenuação do campo. O coeficiente de absorção pode ser caracterizado, segundo a lei de Beer para a intensidade:

$$I = |E|^2 = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.62)$$

de onde obtemos, usando a Equação (2.60) que

$$\alpha' = 2\alpha = \frac{2\omega\rho}{c} \quad (2.63)$$

Com o uso da Equação (2.59), podemos reescrever a equação acima como

$$\alpha' = \frac{\omega\kappa''(\omega)}{cn(\omega)} \quad (2.64)$$

o que permite relacionar as propriedades ópticas e elétricas do meio.

Considerando-se a onda refletida pela interface, podemos introduzir o coeficiente de reflexão r , definido como a razão entre as intensidades da onda refletida e da incidente como

$$r(\omega) = R^{\frac{1}{2}}(\omega) \exp[i\theta(\omega)] \quad (2.65)$$

onde $R(\omega)$ é a reflectância e $\theta(\omega)$ é a fase entre a onda refletida e incidente. Como em nosso estudo a onda incidente é normal ao plano, o coeficiente de reflexão é obtido pela equação de Fresnel

$$r(\omega) = \frac{N-1}{N+1} \quad (2.66)$$

Reescrevendo a Equação (2.66), em termos das partes real e imaginária do índice de refração, temos

$$r(\omega) = \frac{(n-1)+i\rho}{(n+1)+i\rho} \quad (2.67)$$

Da Equação (2.65), vemos que $R = rr^*$. Dessa forma com o uso da Equação (2.67), pode-se definir a reflectância como:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \rho^2}{(n+1)^2 + \rho^2} \quad (2.68)$$

Podemos ainda obter expressões para as partes real e imaginária do índice de refração em função da reflectância e fase, substituindo as Equações (2.56) e (2.65) na Equação (2.66).

Assim

$$n = \frac{1-R}{1+R-2R^{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (2.69)$$

$$\rho = \frac{2R^{\frac{1}{2}} \sin \theta}{1+R-2R^{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (2.70)$$

Das Equações (2.69) e (2.70) percebemos que para calcular n e ρ , precisamos conhecer a fase $\theta(\omega)$, essa pode ser obtida da reflectância que é medida experimentalmente. Para tanto necessitamos da relação de Kramers-Kronig entre $\theta(\omega)$ e $R(\omega)$.

As relações de dispersão de Kramers-Kronig são integrais que relacionam as partes real e imaginária de uma função resposta $f(\omega)$ dependente da freqüência e definida no plano complexo. Assim se uma componente da função resposta é conhecida em toda faixa espectral com estas relações a outra componente pode ser calculada. Estas relações são válidas para qualquer quantidade física que expressa uma relação linear entre a resposta do sistema e a radiação incidente. Deve ser observado que tais relações devem obedecer à lei de causalidade, ou seja, a resposta nunca pode preceder a radiação incidente. As relações de dispersão de Kramers-Kronig para uma dada freqüência podem ser escritas como

$$\text{Re } f(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \text{Im } f(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.71)$$

$$\text{Im } f(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \text{Re } f(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.72)$$

Como $r(\omega)$ expressa uma relação linear entre as amplitudes da onda incidente e refletida, as relações de Kramers-Kronig são válidas para esta quantidade física. Considerando $\ln r = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\theta(\omega)$ como função resposta, podemos determinar $\theta(\omega)$ usando a Equação (2.72). Assim, temos que

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.73)$$

Com o uso de uma integração por partes, a Equação (2.73) torna-se:

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\omega' + \omega}{\omega' - \omega} \right| \frac{d \ln R(\omega')}{d\omega'} d\omega' \quad (2.74)$$

Da Equação (2.74) vemos que para $\omega' \gg \omega$ e $\omega' \ll \omega$, não há contribuição para o valor de $\theta(\omega)$, visto que nestes intervalos $\ln \left| \frac{\omega' + \omega}{\omega' - \omega} \right|$ tende para zero. Também na região espectral para qual a reflectância é constante não há contribuição para a fase $\theta(\omega)$.

De posse de $\theta(\omega)$ pode-se encontrar a constante dielétrica $\kappa(\omega)$. Este procedimento é muito utilizado em espectroscopia quando há dificuldade de obtenção do número e das posições dos modos óticos através do espectro de reflectância. Assim a análise desses modos é mais fácil usando os espectros da constante dielétrica imaginária ($\kappa''(\omega)$) e da parte imaginária do inverso da constante dielétrica ($\text{Im} \left(\frac{1}{\kappa} \right)$), visto que os picos desses correspondem aos modos óticos transversais ω_{TO} e aos modos longitudinais óticos ω_{LO} , respectivamente [33].

Na prática, o uso da Equação (2.74) para determinação do ângulo de fase, apresenta alguns inconvenientes. Como a integral se estende de zero a infinito, a limitação na determinação experimental de $R(\omega)$ introduz erros nos valores de $\theta(\omega)$. Isto significa que se houver um erro experimental na medida $R(\omega)$ numa pequena região espectral, haverá

uma influência em todos os valores calculados para $\theta(\omega)$. Assim outra forma de se determinar a constante dielétrica é a consideração da influência dos fônons da rede para a constante dielétrica através de um modelo teórico.

Num sólido, dependendo da faixa de frequência, diversos são os mecanismos que contribuem para a constante dielétrica, os principais são: processos de relaxação dielétrica; vibrações da rede; absorção por portadores livres (oscilações plasmônicas) e oscilações da nuvem eletrônica, com frequências típicas da região do ultravioleta. Levando-se em conta todas essas contribuições a constante dielétrica pode ser obtida por:

$$\kappa = 1 + \chi_{rel} + \chi_{vib} + \chi_{plasm} + \chi_{elet} \quad (2.75)$$

Na faixa espectral do infravermelho, a mais significativa contribuição para a polarização e constante dielétrica é devido às vibrações da rede. Sendo assim a constante dielétrica pode ser aproximada como

$$\kappa = 1 + \chi_{vib} \quad (2.76)$$

onde χ_{vib} é a susceptibilidade vibracional a qual será calculada utilizando o modelo teórico de Balkanski [33].

Para o caso de um cristal diatômico de simetria cúbica, a equação de movimento para um único modo de vibração transversal na presença de um campo eletromagnético, é dada por

$$\ddot{u} + \gamma \dot{u} + \omega_0^2 u = \frac{e_s}{\mu} E_{efetivo} \quad (2.77)$$

onde e_s é carga iônica efetiva, μ é a massa reduzida, γ é o amortecimento, ω_0 é frequência normal de vibração e $E_{efetivo}$ é o campo efetivo local. Neste modelo, a polarização é dada pela soma das polarizações devido aos dipolos induzidos pelo campo elétrico e devido à polarizabilidade eletrônica α_e , em linguagem matemática, temos

$$P = N(e_s u + \alpha_e E_{efetivo}) \quad (2.78)$$

onde N é o número de dipolos por unidade de volume. Considerando o campo efetivo como a soma do campo total mais o campo de Lorentz [25,34], temos

$$E_{efetivo} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (2.79)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Levando-se em conta a relação de Clausius-Mossoti para a polarizabilidade eletrônica,

$$\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\kappa_\infty - 1}{\kappa_\infty + 2} \quad (2.80)$$

Substituindo a Equação (2.78) na Equação (2.79) e fazendo uso da relação de Clausius-Mossoti, obtém-se

$$E_{efetivo} = \left[E + \frac{Ne_s u}{3\epsilon_0} \right] \frac{\kappa_\infty + 2}{3} \quad (2.81)$$

Substituindo-se a Equação (2.81) na Equação (2.77), temos

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \omega_{ro}^2 u = \frac{e_s}{\mu} \left(\frac{\kappa_\infty + 2}{3} \right) E \quad (2.82)$$

onde ω_{ro} , é a frequência transversal ótica concedida por

$$\omega_{ro}^2 = \omega_0^2 - \frac{N \left(\frac{e_s}{3} \right)^2 (\kappa_\infty + 2)}{\mu\epsilon_0} \quad (2.83)$$

Usando as Equações (2.79) e (2.80) é possível reescrever a Equação (2.78) da seguinte forma

$$P = \frac{Ne_s (\kappa_\infty + 2)}{3} u + \epsilon_0 (\kappa_\infty - 1) E \quad (2.84)$$

A Equação (2.82) admite uma solução tipo onda plana da forma

$$u = u_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (2.85)$$

Substituindo esta solução na Equação (2.82), obtemos

$$u = \frac{e_s (\kappa_\infty + 2)}{3\mu} \frac{E}{\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma - \omega^2} \quad (2.86)$$

Substituindo-se a Equação (2.86) na Equação (2.84), obtemos

$$P = \left\{ \frac{N \left(\frac{e_s (\kappa_\infty + 2)}{3} \right)^2}{\mu (\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma - \omega^2)} + \epsilon_0 (\kappa_\infty - 1) \right\} E \quad (2.87)$$

A polarização também pode ser escrita como

$$P = \epsilon_0 \chi_{vib} E \quad (2.88)$$

Comparando a Equação (2.87) e Equação (2.88), podemos escrever a susceptibilidade vibracional como

$$\chi_{vib} = \frac{N \left(\frac{e_s (\kappa_\infty + 2)}{3} \right)^2}{\mu \epsilon_0 (\omega_{TO}^2 - i\omega\gamma - \omega^2)} + \kappa_\infty - 1 \quad (2.89)$$

Substituindo a Equação (2.89) na Equação (2.76), obtemos finalmente a constante dielétrica

$$\kappa(\omega) = \kappa_\infty + \frac{\Delta\kappa \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - i\omega - \omega^2} \quad (2.90)$$

onde se introduziu a força do oscilador $\Delta\kappa$, definido por

$$\Delta\kappa = \frac{N}{\omega_{TO}^2 \epsilon_0 \mu} \left[\frac{e_s (\kappa_\infty + 2)}{3} \right]^2 \quad (2.91)$$

a qual é um parâmetro adimensional que descreve a constante de força do oscilador na presença de um campo elétrico. Calculando as partes reais e imaginárias da Equação (2.90), obtemos

$$\kappa' = \kappa_{\infty} + \frac{\Delta\kappa\omega_{TO}^2(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.92)$$

$$\kappa'' = \frac{\gamma\omega\Delta\kappa\omega_{TO}}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.93)$$

É útil, neste momento, tecer alguns comentários a cerca das Equações (2.92) e (2.93). Pela Equação (2.93), vemos que κ'' só pode ser obtida para $\gamma \neq 0$. No caso em que $\gamma = 0$ e considerando a Equação (2.59), percebemos que κ'' será nula se $n = 0$, considerando que o coeficiente de extinção não é nulo. Uma inspeção da Equação (2.58) permite concluir que para n nulo, temos $\kappa' = -\rho^2$ cujo valor é sempre negativo. Assim no intervalo espectral em que $\kappa' < 0$ conclui-se, facilmente, que a reflectância definida pela Equação (2.68) é unitária.

Uma análise da Equação (2.92) mostra que a parte real da constante dielétrica será negativa para

$$\omega_{TO}^2 < \omega^2 \quad (2.94)$$

A frequência óptica longitudinal do oscilador ω_{LO} também pode ser obtida considerando $\kappa' = 0$ e $\gamma = 0$ na Equação (2.92). Este procedimento nos possibilita escrever

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{\Delta\kappa\omega_{TO}^2}{\kappa_{\infty}} \quad (2.95)$$

Introduzindo ω_{LO}^2 na Equação (2.92) para $\gamma = 0$, chegamos a

$$\kappa' = \kappa_{\infty} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}. \quad (2.96)$$

A equação acima estabelece que no intervalo espectral entre ω_{TO} e ω_{LO} , a constante dielétrica é negativa, o que representa uma situação em que toda a luz incidente é refletida.

Se considerarmos $\omega=0$ na Equação (2.96), obtém-se a célebre relação de Lyddane-Sachs-Teller

$$\kappa_s = \kappa_\infty \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (2.97)$$

onde κ_s é a constante dielétrica estática. Como $\kappa_s > \kappa_\infty$, teremos sempre $\omega_{LO} > \omega_{TO}$.

Para um cristal com inúmeros modos de vibração, a Equação (2.90) para a constante dielétrica pode ser facilmente generalizado, ficando:

$$\kappa = \kappa_\infty + \sum_{n=1}^{n^\circ \text{ de modos}} \frac{\Delta \kappa_n \omega_{nTO}^2}{\left[\omega_{nTO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_n \right]} \quad (2.98)$$

Para a constante dielétrica estática (constante dielétrica para baixas frequências), temos

$$\kappa_s = \kappa_\infty + \sum_{n=1}^{n^\circ \text{ de modos}} \Delta \kappa_n \quad (2.99)$$

No que diz respeito à equação de Lyddane-Sachs-Teller, essa pode ser generalizada como

$$\frac{\kappa_s}{\kappa_\infty} = \prod_{n=1}^{n^\circ \text{ de modos}} \frac{\omega_{nLO}^2}{\omega_{nTO}^2} \quad (2.100)$$

Um estudo mais detalhado desse assunto pode ser feito nas referências [35-37].

2.2.2 Espalhamento Raman

Quando se incide numa amostra um feixe de luz, há a ocorrência de vários fenômenos, tais como, absorção, reflexão e transmissão. Além desses uma parcela bem pequena da radiação incidente, cerca de 10^{-5} pode ser espalhada [27]. Este efeito foi previsto, teoricamente, pelo físico austríaco Adolf G. Smekal em 1923. Entretanto esse foi observado experimentalmente apenas em 1928 pelo físico indiano Chandrasekra Venkata Raman, usando luz solar como fonte, um telescópio como coletor e seus próprios olhos como detector [27]. Em homenagem ao seu descobridor, esse efeito ficou conhecido na literatura

como efeito Raman. Mais tarde com o advento do uso de lâmpadas de mercúrio para o estudo deste efeito, Raman passou a usá-las, como fonte de radiação para excitar amostras sólidas transparentes, líquidas e gasosas.

Com este procedimento, Raman observou que algumas linhas e bandas apareciam deslocadas em relação ao espectro original da lâmpada e que tais linhas dependiam da substância utilizada como centro espalhador. Raman concluiu que os deslocamentos na frequência eram oriundos das frequências de oscilação dos átomos de uma molécula e que dependiam das ligações químicas e da geometria das moléculas. Com o desenvolvimento do primeiro laser por Theodore Maiman, em 1960, não demorou muito para que os lasers fossem usados na espectroscopia Raman como fonte e um dos físicos experimentais que mais contribuiu para a melhoria da técnica nessa nova fase, foi o brasileiro Sérgio Pereira Porto que com seus grandes conhecimentos de experimentalista melhorou dispositivos de detecção e dispersão dos equipamentos, obtendo assim sinais Raman de amostras sólidas de alta resolução.

A espectroscopia Raman consiste, basicamente, em se fazer incidir radiação no visível ou na região do ultravioleta sobre uma amostra e analisar o espectro da radiação espalhada por essa. Classicamente, esse fenômeno pode ser explicado da seguinte forma: ao se aplicar um campo elétrico oscilante sobre o material geram-se dipolos elétricos induzidos, os quais ficam excitados e migram para estados vibracionais “virtuais”; subseqüentemente o dipolo emite um fóton de frequência igual, menor ou maior que a do fóton incidente. O primeiro caso refere-se ao espalhamento Rayleigh, também conhecido na literatura por espalhamento elástico da luz. O segundo e terceiro casos são associados aos espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes.

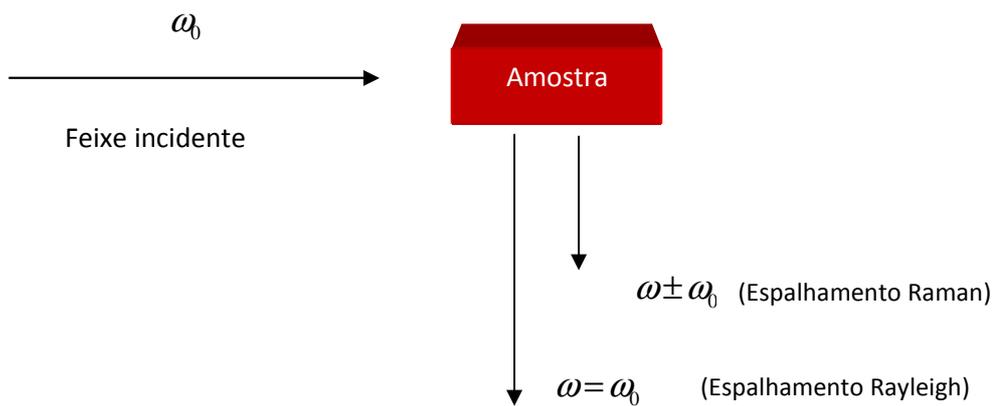


Figura 2-16. Representação esquemática do efeito Raman.

No espalhamento Rayleigh, o dipolo após ser excitado retorna ao seu estado vibracional de origem [27,38]. Já no espalhamento Raman Stokes, os dipolos ao final do processo ficam em um estado vibracional mais excitado, o que implica em criação de fônons [27]. No espalhamento Raman Anti-Stokes, os dipolos após espalharem os fótons incidentes vão para estados vibracionais de menor energia, tendo como consequência a destruição de fônons [27].

Espalhamento Rayleigh

Espalhamento Stokes

Espalhamento Anti- Stokes

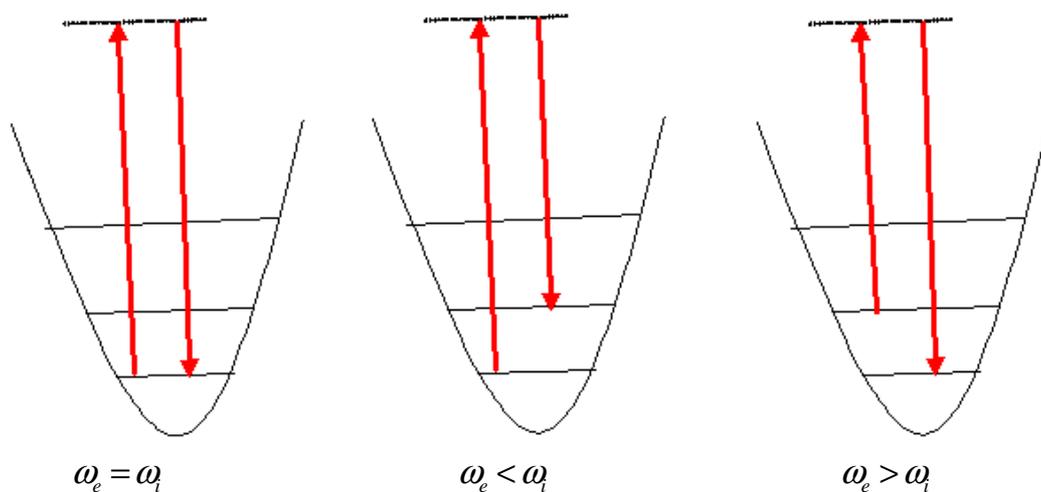


Figura 2-17. Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh Raman Stokes e Raman Antistokes.

Na prática o que se analisa na espectroscopia Raman, é o espalhamento Stokes pelo fato desse ser bem mais intenso que o Anti-Stokes. O motivo da diferença entre tais efeitos pode ser explicado fisicamente, levando-se em consideração que o Raman Stokes acontece com moléculas que se encontram inicialmente no estado fundamental, enquanto que o Anti-Stokes se dá quando as moléculas já estão em estados excitados. Assim, como a população de moléculas no estado fundamental e no primeiro estado excitado obedece à distribuição de Maxwell-Boltzmann [27], a razão entre essas é dada por:

$$\frac{N_{n=1}}{N_{n=0}} = A e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}; \quad (2.101)$$

onde $N_{n=1}$ e $N_{n=0}$ são a população de moléculas no primeiro estado excitado e no estado fundamental, respectivamente; ΔE é a diferença de energia entre os estados, T é a temperatura, k_B é a constante de Boltzmann e A é apenas uma constante de proporcionalidade. Uma inspeção da Equação (2-101) revela que numa certa temperatura a população de moléculas no primeiro estado excitado é bem menor do que no estado fundamental, o que explica o sinal do Raman Stokes ser bem mais perceptível do que o Raman Anti-Stokes. Essa afirmação pode ser comprovada da observação do primeiro espectro Raman publicado por Raman e Krishnan em 1929 ilustrada na Figura 2-18, onde se pode notar ainda que o espalhamento Rayleigh é bem mais intenso que o Raman.

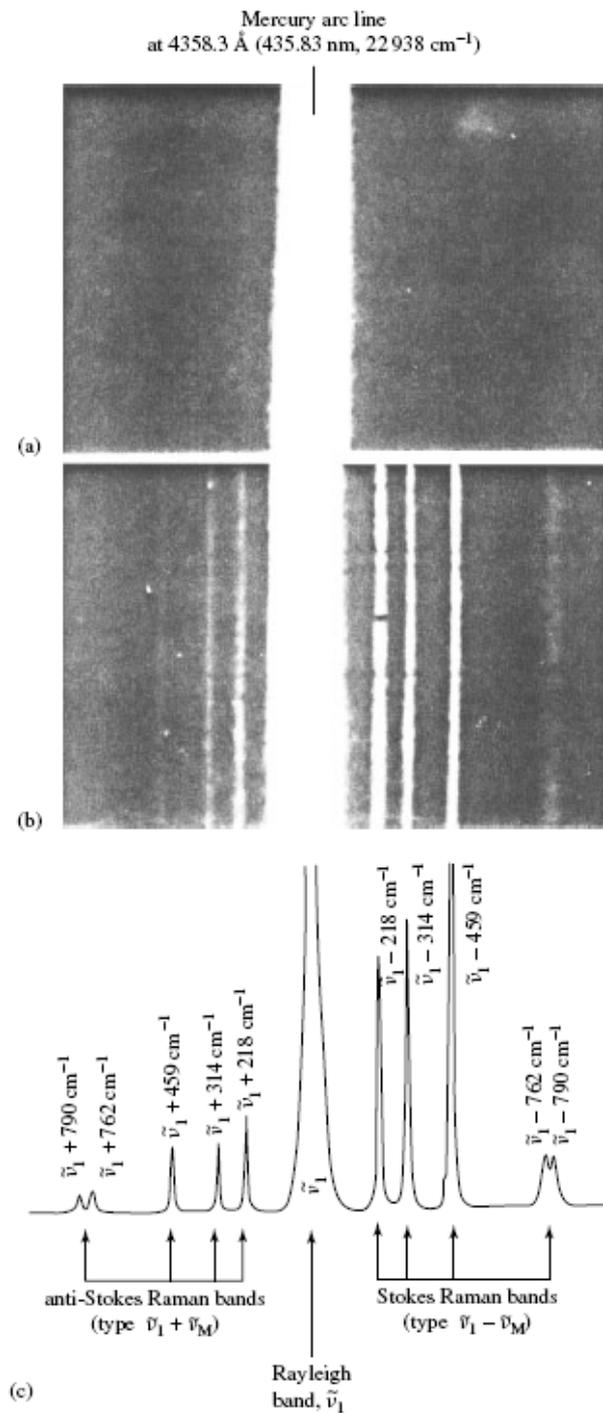


Figura 2-18. (a) Espectro de um arco de mercúrio na região de 435,83 nm. (b) Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por uma radiação de mercúrio com $k=22938\text{cm}^{-1}$. (c) Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por um laser de argônio com $\lambda=487,99 \text{ nm}$. Em (a) e (b) temos os espectros publicados por Raman e Krishnan em 1929.

No fenômeno de espalhamento Raman, há a conservação tanto da energia quanto do momento [38], ou seja

$$E_i = E_e \pm E_f \Rightarrow \hbar\omega_i = \hbar\omega_e \pm \hbar\omega_f \quad (2.102)$$

$$p_i = p_e \pm p_f \Rightarrow \hbar k_i = \hbar k_e \pm \hbar k_f \quad (2.103)$$

onde E_i , E_e e E_f são as energias da onda incidente, espalhada e do fônon criado ou destruído, respectivamente. p_i , p_e e p_f são os momentos da onda incidente, espalhada e do fônon criado ou destruído, respectivamente.

No que tange ao estudo quantitativo do espalhamento Raman, esse pode ser feito com o uso da teoria clássica, a qual é suficiente para o entendimento do fenômeno. Para tanto, consideremos que seja aplicado um campo elétrico incidente da forma

$$E = E_0 \cos(\omega_0 t); \quad (2.104)$$

onde ω_0 é a frequência do campo incidente. Ao se submeter, a amostra à ação desse campo, há a formação de dipolos induzidos no material, os quais podem ser quantificados como [30,39]

$$P = \alpha E = E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.105)$$

onde α é a polarizabilidade do material. Para pequenas amplitudes de vibração a polarizabilidade é uma função linear de q . Assim nós podemos escrever [27,38]

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (2.106)$$

onde α_0 é a polarizabilidade da posição de equilíbrio.

Considerando-se que os dipolos induzidos do material comportam-se como osciladores clássicos, pode-se escrever as coordenadas dos modos como

$$q = q_0 \cos(\omega t) \quad (2.107)$$

onde ω é a frequência de vibração dos dipolos e q_0 é a amplitude de vibração. Combinando a Equação (2.105) com as Equações (2.106) e (2.107), nós obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t). \quad (2.108)$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\cos a \cos b = \frac{1}{2} \{ \cos(a+b) + \cos(a-b) \}$ e fazendo $a = \omega_0 t$ e $b = \omega t$ na Equação (2.108), obtém-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos(\omega_0 + \omega)t + \cos(\omega_0 - \omega)t] \right\}; \quad (2.109)$$

Aqui, o primeiro termo é o momento de dipolo que se refere ao espalhamento Rayleigh e o segundo termo ao espalhamento Raman Stokes e Antistokes [27,38]. As frequências $\omega_0 + \omega$ e $\omega_0 - \omega$ referem-se aos espalhamentos Antistokes e Stokes, respectivamente. Uma inspeção da Equação (2.109) mostra que somente haverá sinal Raman se a polarizabilidade variar com as coordenadas dos modos vibracionais, ou seja:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0. \quad (2.110)$$

A equação acima caracteriza uma regra de seleção para o efeito Raman. No caso da amostra ser anisotrópica, α deixa de ser uma constante e passa a ser um tensor de segunda ordem dependente de vários fatores, inclusive da simetria do sistema.

Esta regra de seleção para o efeito Raman advém do formalismo da teoria de grupos, assim considerando uma transição do estado vibracional fundamental para outro estado vibracional excitado, essa estabelece que a probabilidade de ocorrer o efeito Raman é proporcional a $\langle \Gamma_f | \Gamma_\alpha | \Gamma_i \rangle$ onde Γ_f e Γ_i é a representação redutível do grupo a qual pertence à molécula no estado vibracional final e fundamental, respectivamente. Γ_α é a representação redutível dos elementos de simetria do operador polarizabilidade. Como Γ_i é totalmente simétrica (todos os caracteres das matrizes que representam seus elementos de simetria é igual a um) temos $\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_i = \Gamma_\alpha$. Assim um modo com frequência ω_f atrelada ao estado final somente será ativo no Raman se as representações irreduzíveis de Γ_f coincidirem com as espécies de simetria de Γ_α , já que para estes o valor de $\langle \Gamma_f | \Gamma_\alpha | \Gamma_i \rangle$ é não nulo [31,32].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo falamos, basicamente, como foi o processo de síntese da amostra BMO utilizada no trabalho e também descrevemos os aparatos experimentais e a metodologia das medidas relativas às técnicas de espectroscopia Raman, Reflectância difusa e espectroscopia de Impedância.

3.1 Síntese e Tratamento Térmico

As amostras $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ foram sintetizadas por meio de síntese convencional de estado sólido misturando estequiometricamente os óxidos de alta pureza Bi_2O_3 e MnO_2 . Os reagentes foram moídos num pilão com acetona. As amostras foram aquecidas até 750°C , depois moídas e por fim aquecidas até 825°C . A pureza da fase foi analisada utilizando difração de raios X em pó, com dados coletados por um difratômetro Rigaku Ultima III de raios-X com radiação Cu Ka. O pó policristalino foi prensado uniaxialmente em pastilhas de 13 mm de diâmetro e sinterizado. As amostras foram sintetizadas pelo Prof. Dr. Michael Lufaso da University of North Florida.

3.2 Espectroscopia de Impedância

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em pastilhas da cerâmica $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, sendo que as faces dessas foram pintadas com uso de tinta prata coloidal com o intuito de obter um capacitor de placas paralelas. A esse capacitor foi soldado (mediante tinta prata) um par de fios de ouro, os quais foram conectados ao analisador de resposta em frequência (FRA). O FRA utilizado nesse trabalho foi o Solartron modelo 1260 acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296. O FRA foi operado no método NORMAL no modo V1 long de auto-integração cujo período de integração máximo foi de 1s. As

medidas foram realizadas entre 1 Hz e 1 MHz com um sinal ac de 100 mV. O software utilizado para análise dos resultados foi o ZView® 2.9.

Para se efetuar as medidas em função da temperatura foi utilizado um porta-amostra mostrado na Figura 3-1. Esse porta-amostra, construído em aço-inoxidável, possui três tubos cilíndricos, sendo que dois desses se destinam à passagem dos eletrodos que estão colados na amostra, tendo 25,5 cm de comprimento e diâmetros interno e externo medindo 1,0 cm e 1,2 cm, respectivamente. Pelo terceiro tubo, o qual mede 25,5 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro externo, passa o termopar que mede a temperatura da amostra (ver Figura 3-1). Esses tubos são encaixados em duas peças refratárias, cujo diâmetro mede 8,7 cm e sendo a espessura igual a 5,0 cm. Em uma das extremidades dos tubos cilíndricos temos BNC's encaixados, que servem para a conexão entre o FRA e o porta-amostra. Na outra, tem-se uma entrada e saída para gases inertes com o intuito de se evitar a oxidação dos cristais.

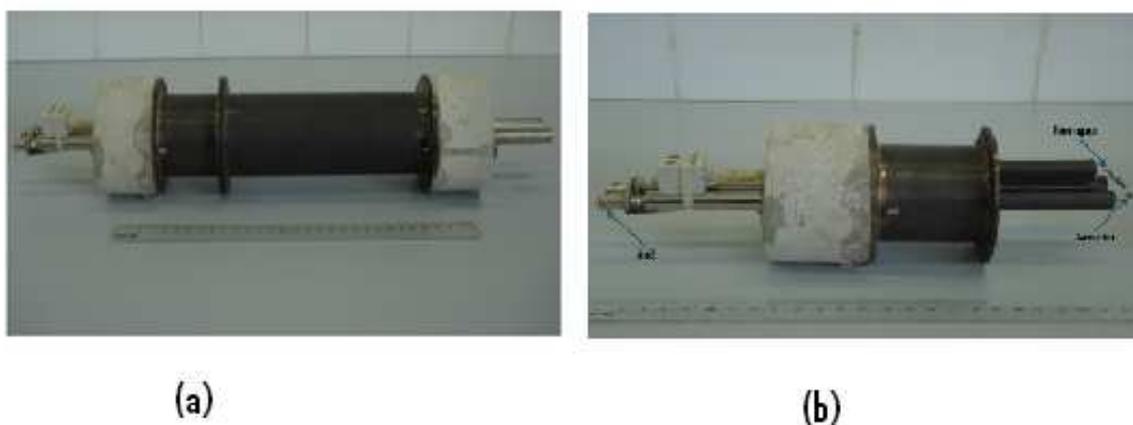


Figura 3-1. (a) Porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura (b) Parte interna do porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.

O porta-amostra foi colocado dentro da cavidade de um forno EDG10P-S (mostrado na Figura 3-2) durante todo o período de medidas, sendo a temperatura da amostra lida através de um controlador de temperatura COEL HW4200. Para cada medida realizada, esperou-se um tempo mínimo de 15 minutos após a estabilização da temperatura com o intuito de se conseguir um estado de equilíbrio do sistema eletrodo/eletrólito, evitando desta forma medidas de estados transientes.



Figura 3-2. Forno EDG10P -S, utilizado para variar a temperatura da amostra.

3.2 Espectroscopia no Infravermelho

As medidas de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro com transformada de Fourier VERTEX 70 da Bruker, equipado com um acessório de reflectância difusa (EasiDiff) da Pike Technologies (ver Figura 3-3). Este tipo de espectrômetro se baseia na interferência entre dois feixes a qual gera um interferograma. Este último é um sinal que depende da diferença do caminho ótico entre os feixes (δ); assim após ter sido obtido o interferograma, o mesmo é convertido em um espectro através de uma transformada de Fourier, dada por

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu}; \quad (3.1)$$

onde $I(\delta)$ é a intensidade da radiação que chega ao detector, $\bar{\nu}$ é a frequência e $B(\bar{\nu})$ é a densidade de potência espectral numa frequência particular.

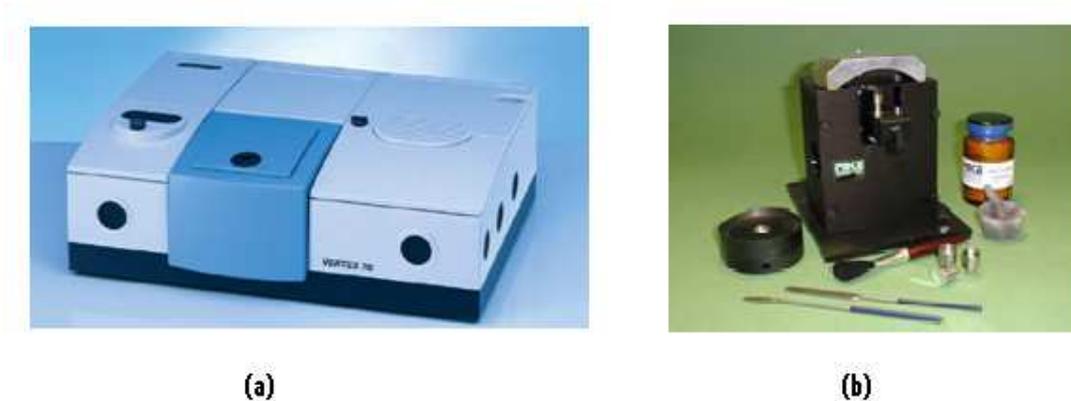


Figura 3-3. (a) Espectrômetro com transformada de Fourier VERTEX 70 da Bruker (b) Acessório de reflectância difusa (EasiDiff) da Pike Technologies.

O principal interferograma usado na espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é o de Michelson. Este consiste de uma fonte monocromática cuja radiação é dividida em dois feixes no "beamsplitter" (divisor de feixe), sendo que cada um corresponde idealmente a 50% do original. Um dos feixes (A) vai em direção ao espelho de posição fixa no qual é refletido de volta para o "beamsplitter", onde parte deste feixe é refletida de volta para a fonte enquanto a outra parte segue em direção ao detector. O outro feixe (B) parte do "beamsplitter" em direção ao espelho móvel. Este último também reflete o feixe B de forma que uma parte volta para a fonte e a outra parte vai para o detector (ver Figura 3-4).

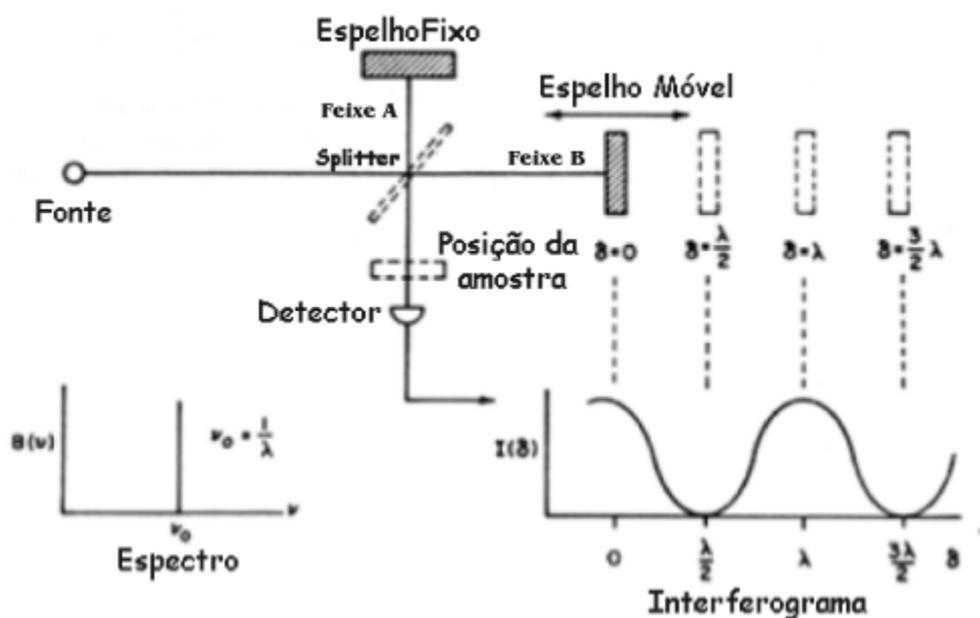


Figura 3-4. Diagrama mostrando os principais componentes de um espectrômetro FTIR.

Dependendo da posição do espelho móvel os feixes podem chegar em fase $\delta = n\lambda$ ou fora de fase ao detector $\delta = (n+1/2)\lambda$ onde $(n=0, 1, 2, \dots)$. Como é sabido da ondulatória clássica se os feixes estão em fase, há uma interferência construtiva e se estão fora de fase há uma interferência destrutiva [40]. No caso de haver interferência construtiva a intensidade da radiação que chega ao detector é máxima, se a interferência for destrutiva a intensidade é mínima. A Figura 3-5 apresenta dois interferogramas, um para uma radiação monocromática e outro para uma policromática.

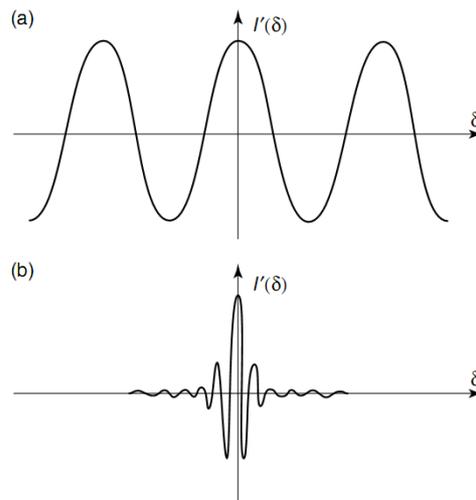


Figura 3-5. Interferogramas obtidos para (a) radiação monocromática (b) radiação policromática.

As principais vantagens da técnica FTIR são [28]:

- i)** O instrumento é dotado de poucos elementos ópticos e não necessita de fenda (vantagem de Jacquinot); o que faz com que a potência da radiação que chega ao detector seja maior do que nos instrumentos dispersivos e que maiores relações sinal/ruído sejam observadas.
- ii)** Todos os sinais da fonte alcançam o detector simultaneamente (vantagem de Fellgett ou multiplex). Essa característica torna possível a obtenção de todo o espectro de forma simultânea, com essa economia de tempo, é viável aumentar o número de varreduras a fim de se melhorar a razão sinal/ruído.
- iii)** Os espectros podem ser obtidos rapidamente em tempos da ordem de milissegundos. Tal vantagem se deve à habilidade do espelho em se mover em distâncias curtas com bastante rapidez juntamente com o melhoramento da relação sinal/ruído devido ao Fellgett e vantagens Jacquinot.
- iv)** São bem mais baratos do que os convencionais, visto que é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador.

Para as medidas no infravermelho distante (FAR-IR) usou-se um detector piroelétrico de DLATGS (deuterated L-alanine doped triglicene sulphate), que trabalha em temperatura ambiente e com uma região espectral de 700 a 10 cm^{-1} (D2), com janelas de polietileno (PE). Nas medidas de infravermelho médio (MID-IR) utilizou-se um detector com mesmo material,

porém com um faixa espectral de trabalho de 12000 até 160 cm^{-1} (D1), com janelas de brometo de potássio (KBr). Como “Beamsplitter” utilizou-se KBr (Brometo de Potássio) e Silício em multicamadas no MID-IR e FAR-IR, respectivamente, e uma fonte de luz no infravermelho médio foi empregada para excitar o sistema. As posições dos aparatos óticos deste equipamento estão descritas na figura abaixo.

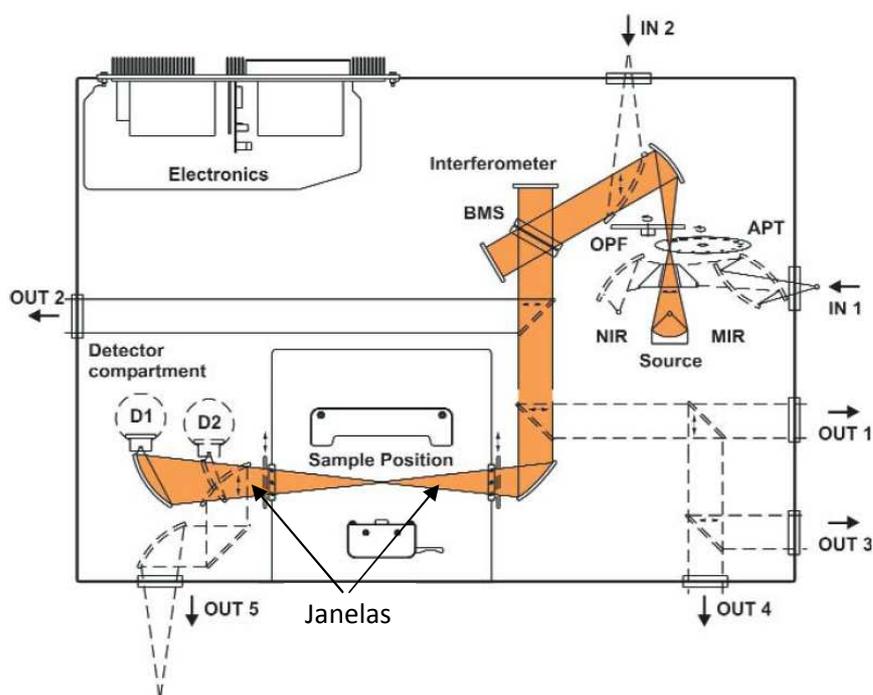


Figura 3-6. Posições dos aparatos óticos do espectrômetro VERTEX 70 da Bruker.

O acessório de refletância é posicionado no compartimento de amostra (Sample position), o feixe infravermelho proveniente da fonte atinge o espelho duplo central e é enviado para um espelho elipsoidal localizado na parte superior do dispositivo. Daí então o feixe é focado na amostra, como mostrado na Figura 3-7. A luz refletida da amostra é então coletada no espelho elipsoidal e refletida para o espelho plano na parte inferior do acessório, sendo então refletida em direção à parte posterior do espelho plano central, para só então ser enviada ao detector.

As medidas consistiram, basicamente, em se determinar primeiro o “background” num espelho de alinhamento no lugar da amostra para em seguida se colocar a pastilha da amostra na posição do espelho a fim de se obter o espectro de infravermelho do material.

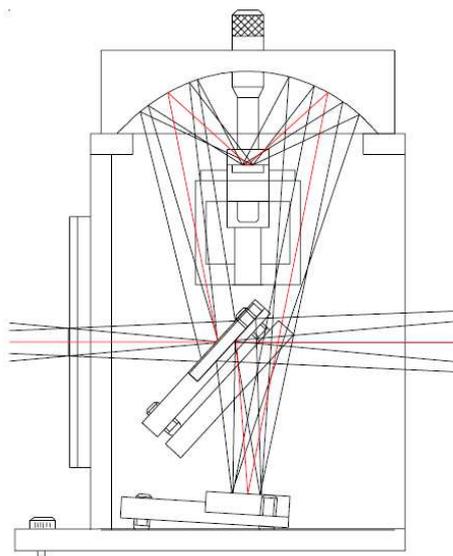


Figura 3-7. Esquema óptico do acessório de reflectância difusa utilizadas nas medidas de Infravermelho.

3.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram baseadas na excitação da amostra através de uma luz monocromática de comprimento de onda $\lambda=514,5$ nm proveniente de um laser da Coherente modelo Innova operando com 50 mW de potência. O sinal foi analisado em um espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000 na condição de retroespalhamento, o qual possui três estágios, montados em uma configuração que consiste de dois substrativos e um espectrógrafo, conforme é esquematizado na Figura 3-8.

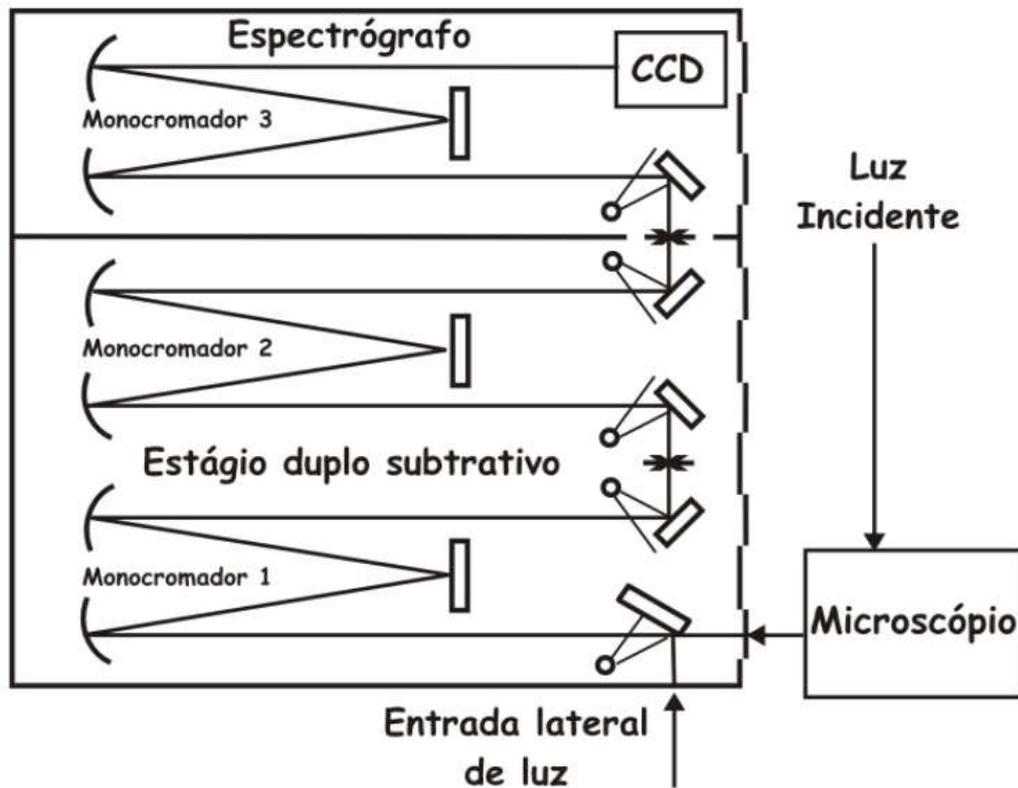


Figura 3-8. Esquema de Conjuração do Espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000

Na configuração apresenta na Figura 3-8, o substrativo duplo é usado como um filtro sintonizável no qual a região espectral é definida pelos mecanismos de varredura e grades de difração, que é exemplificado graficamente na Figura 3-9. A luz proveniente do laser incide sobre a amostra, sendo conduzido a este através de um microscópio confocal Olympus modelo BX40 com uma lente Nycon 20X/0.35. A luz ao ser espalhada pelo cristal entra pela fenda F_1 e posteriormente é dispersa pela grade G_1 . Após sair do primeiro monocromador, a fenda $F_{1/2}$ seleciona uma banda espectral entre λ_1 e λ_2 .

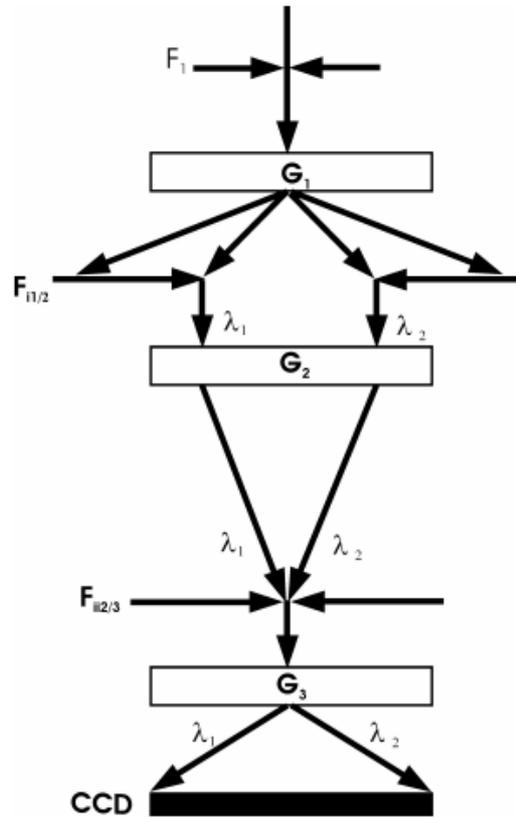


Figura 3-9. Detalhamento dos substratos e espectrógrafo do Espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000.

Em seguida, ao passar pela grade G_2 , um segundo monocromador, recombinará a radiação que foi dispersa pela fenda de saída $F_{i2/3}$, resultando novamente em uma luz policromática, porém limitada ao intervalo de comprimento de onda $\lambda_1 - \lambda_2$. Esta radiação então seguirá para o espectrógrafo, que funciona como um dispersor, onde a luz proveniente da fenda $F_{i2/3}$ será dispersa pela grade G_3 . Posteriormente, esta luz dispersada, é detectada em um dispositivo de carga acoplada (CCD), com resolução de 1024×512 pixels por $26 \times 262 \mu\text{m}^2$, resfriado com nitrogênio líquido.

Capítulo 4

Métodos Computacionais

Neste capítulo discutimos, sucintamente, os aspectos teóricos inerentes à simulação estática e ao método das matrizes de Wilson. As simulações estáticas foram executadas através do programa GULP (*General Utility Lattice Program*) [41].

4.1 Simulação Estática

Quando se deseja simular, classicamente, as propriedades físicas de um material, a primeira coisa que se deve fazer é encontrar os potenciais de interação que otimizam a rede, os quais descrevem as interações entre os átomos do cristal. Na simulação estática os íons são mantidos fixos nos sítios da estrutura cristalina. O potencial adequado para se executar esse tipo de simulação em cristais iônicos é dado por [42]

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left[\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.1)$$

onde A_{ij} refere-se à intensidade da interação, ρ_{ij} expressa o alcance da interação, C_{ij} é uma constante ajustável e r_{ij} é a distância entre os íons i e j .

Na Equação (4.1) o primeiro termo refere-se ao potencial coulombiano, utilizado para descrever interações de longo alcance, o segundo termo da Equação (4.1) é um potencial repulsivo, conhecido por Born-Mayer, que descreve o sistema quando a distância entre os íons é muito pequena. Quando isso acontece, as distribuições de cargas dos átomos se superpõem (Figura 4-1) o que implica numa tendência dos elétrons de um átomo B ocupar os estados dos elétrons de um átomo A e vice-versa. Devido ao princípio da exclusão de Pauli, o qual estabelece que dois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo

orbital, existe uma força repulsiva associada à superposição. Assim para que não haja a violação do referido princípio, é necessário que na superposição parte dos elétrons sejam promovidos para níveis desocupados de maior energia. Como podemos perceber a superposição das nuvens eletrônicas ocasiona um aumento na energia total do sistema, o que implica em uma interação repulsiva [30].

Com relação a este potencial outro ponto que merece ser discutido, diz respeito à forma exponencial do potencial. De fato não existe nenhuma expressão para descrever, quantitativamente, essa interação. Convencionalmente, a forma exponencial é utilizada para descrevê-la, considerando que o comportamento desse potencial é similar às funções de onda radiais do átomo de hidrogênio. Estas como é sabido da mecânica quântica, são descritas pelos polinômios de Laguerre os quais apresentam um termo de decaimento exponencial. Assim, levando em consideração que as funções de onda de átomos de muitos elétrons são escritas com base nas funções de onda do átomo de hidrogênio, propomos a forma exponencial para o potencial de Born-Mayer. Convém destacar que esta sugestão para forma analítica da interação supracitada, somente se mostra adequada para cristais iônicos, no caso de cristais moleculares a melhor forma analítica é concedida pelo potencial de Born-Landé que pode ser expresso, matematicamente, como [42]:

$$U = \frac{A}{r^n}, \quad (4.2)$$

onde A e n devem assumir valores que reproduzam a estrutura de forma exata. Dados empíricos mostram que o valor mais adequado para n é 12 [30].

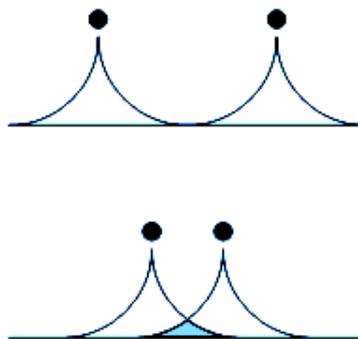


Figura 4-1. As distribuições de carga de dois íons se superpõem quando estes se aproximam. Os círculos representam os núcleos.

O terceiro termo da Equação (4.1) é um potencial atrativo de curto alcance, conhecido na literatura, por potencial Van der Waals. Essa interação é o mecanismo responsável pela ligação entre os átomos de cristais moleculares [30,43]. O potencial de Van der Waals expressa, a interação entre os íons e seus primeiros vizinhos. Isto pode ser constatado se levarmos em conta que esta interação faz com que um íon induza em seus vizinhos momentos de dipolos. Se considerarmos, por exemplo, dois íons vizinhos A e B; o primeiro induzirá no segundo um momento de dipolo p_B , enquanto o segundo induzirá no primeiro um momento de dipolo p_A , onde:

$$p_B = \alpha E = \alpha \frac{p_A}{r^3}, \quad (4.3)$$

onde E é o campo associado ao momento de dipolo p_A e α é a polarizabilidade. Como o potencial de interação entre o dipolo e o campo elétrico varia com $-\frac{p_B p_A}{r^3}$, usando a equação acima, tem-se [30]

$$U = -\frac{\alpha p_A^2}{r^6}; \quad (4.4)$$

a qual pode ser reescrita mais elegantemente como:

$$U = -\frac{C}{r^6}. \quad (4.5)$$

Através de uma inspeção da Equação (4.4) vemos que esse tipo de potencial é mais importante para íons que possuem uma polarizabilidade significativa. Como se pode ver, esta interação decai com r^{-6} , sendo muito fraca; isto explica o baixo ponto de fusão dos cristais moleculares como, por exemplo, o Ne cuja temperatura de fusão é de 24,56 K, contrastando, por exemplo, com o Fe, já que para este a temperatura de fusão é 1337 K [43]. A soma entre o potencial de Van der Waals e o de Born-Mayer é conhecido na literatura como potencial de Buckingham.

Uma questão que merece ser comentado é o papel do potencial coulombiano em simulação. Apesar dessa se constituir como a principal responsável pela energia da rede, seu cálculo em sistemas periódicos é bastante laborioso por ser de difícil convergência. Este fato pode ser facilmente compreendido levando-se em conta que a interação entre íons decai com o inverso da distância r entre eles, enquanto o número de interações em uma casca esférica imaginária de raio r a partir de certo íon é $4\pi r^2 \mu$, onde μ é a densidade de íons na casca esférica. Isso implica que a densidade de energia potencial devido à interação entre o íon de referência e cada casca esférica imaginária aumenta com a distância, em vez de diminuir.

Para contornar esse inconveniente, a aproximação usada pelo GULP (*General Utility Lattice Program*) é o método da soma de Ewald para materiais tridimensionais. Tal método considera que a interação eletrostática experimentada por um íon na presença de todos os outros íons de determinada sub-rede do cristal é equivalente à soma de dois potenciais [30]. Sendo o primeiro gerado por uma estrutura com uma distribuição gaussiana de carga localizada no sítio de cada íon, com o mesmo sinal desse, enquanto o segundo é aquele de uma sub-rede de cargas pontuais com uma distribuição gaussiana adicional de sinal oposto superposto a cada carga pontual.

O método da soma de Ewald consiste em se separar o cálculo em duas séries uma no espaço real e a outra no espaço recíproco, sendo que ambas, através de uma escolha apropriada do parâmetro que determina a largura de cada pico gaussiano, convergem rapidamente. Ao efetuarmos a soma entre os potenciais, as distribuições gaussianas se cancelam de forma que a rapidez da convergência depende do parâmetro de largura, sendo o potencial resultante independente deste. Se essa metodologia for repetida para todas as sub-redes do cristal, obtemos a energia potencial total devido a um íon.

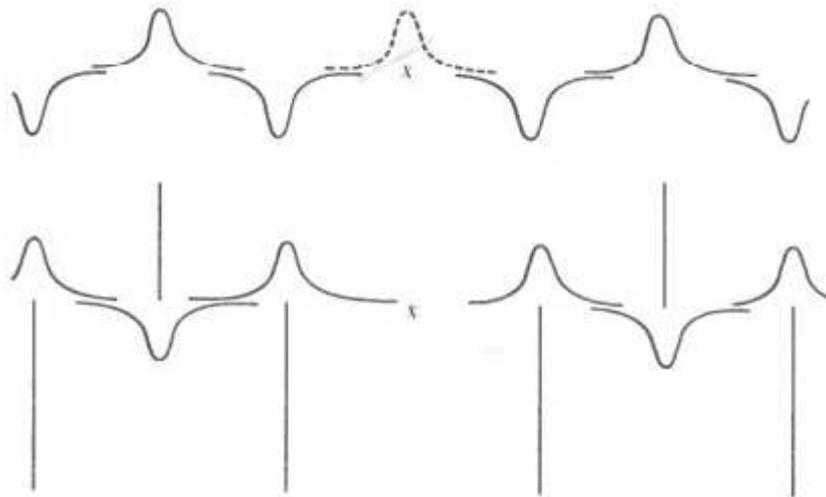


Figura 4-2. Distribuição de cargas para cada uma das duas partes em que o potencial é separado. Os traços verticais representam as cargas pontuais.

No que diz respeito aos modelos físicos utilizados em simulação de cristais iônicos, os principais são os modelos de casca esférica e de íon rígido. No modelo de casca esférica, considera-se que os íons são fixos, sendo estes constituídos por um caroço formado pelo núcleo e por elétrons fortemente ligados a ele e por uma casca esférica caracterizada por elétrons fracamente ligados ao núcleo [44]; sendo que a força que rege a interação entre a casca e o caroço tem caráter harmônico e restaurador obedecendo à lei de Hooke. Assim, considera-se que a casca está ligada ao núcleo por meio de “molas”. A valência dos íons nesse modelo equivale à soma da carga da eletrosfera com a carga do núcleo. A título de simplificação, considera-se ainda que, tanto o núcleo como a eletrosfera são esfericamente simétricos.

Neste modelo apenas se considera a interação núcleo-casca para o mesmo íon e a casca-casca para íons diferentes, uma vez que as interações casca-núcleo, núcleo-núcleo e núcleo-casca para íons diferentes são desprezíveis, devido à blindagem eletrostática que o núcleo experimenta. Além disto, por ser o potencial de Buckingham de curto alcance, apenas interações entre íons vizinhos são consideráveis [30,39,43], o que implica em apenas se levar em conta as interações interiônicas cátion-ânion e ânion-ânion. As interações cátion-cátion são desprezíveis, visto que a distância média entre estes nos cristais é razoavelmente grande. Este modelo é mais adequado para tratar de cristais facilmente polarizáveis, isto é, que possuem alta polarizabilidade, a qual é dada por

$$\alpha = \frac{(eY)^2}{k}, \quad (4.6)$$

onde e é a carga do elétron, Y é a carga da casca e k é a constante de mola.

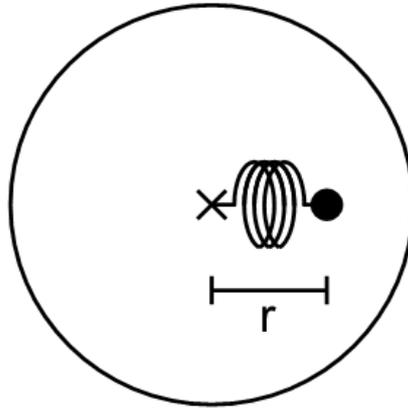


Figura 4-3. Representação do modelo da casca esférica

No modelo de íon rígido, admite-se que os íons são esferas fixas, impenetráveis e desprovidos de casca eletrônica. Nesses, os elétrons estão fortemente ligados aos núcleos. Este modelo é mais utilizado quando se deseja simular cristais de baixa polarizabilidade. De fato pode-se dizer que esse modelo é um caso particular do modelo de casca eletrônica com a constante de força tendendo ao infinito e a carga da casca esférica nula.

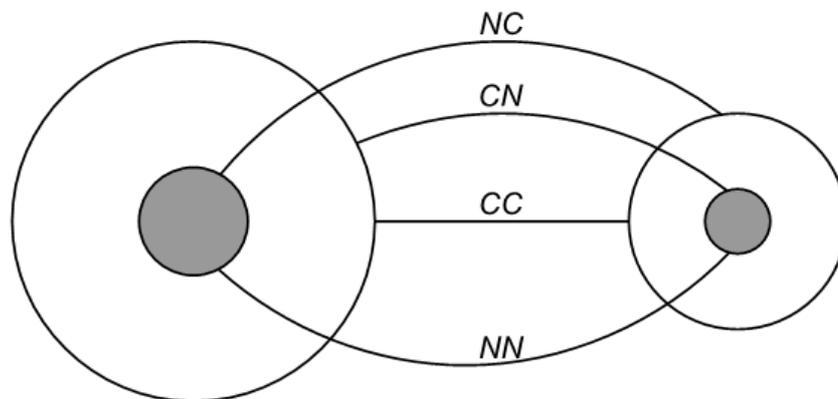


Figura 4-4. Representação das interações núcleo-casca (NC), casca-núcleo (CN), casca-casca (CC) e núcleo-núcleo (NN) presentes no modelo de casca esférica.

Em nosso trabalho para melhor descrever o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, além do potencial de Buckingham, utilizou-se o potencial de três corpos de Axilrod-Teller U_{ijk} [41], quantificado como

$$U_{ijk} = k \frac{(1 + 3 \cos(\theta_{ijk}) \cos(\theta_{jki}) \cos(\theta_{kij}))}{r_{ij}^3 r_{jk}^3 r_{ik}^3}; \quad (4.7)$$

onde U_{ijk} é o potencial de Axilrod-Teller, k é a constante de força e θ_{ijk} , θ_{jki} e θ_{kij} são os ângulos entre as ligações e r_{ij} é a distâncias entre os átomos. Na próxima subseção discutiremos o método utilizado pelo GULP para minimizar a energia da rede.

4.4.1 Minimização da Energia

Quando se trabalha com simulações em cristais, deve-se minimizar a energia da rede cristalina, encontrando as coordenadas convenientes dos átomos que minimizam a energia. Este procedimento é de suma importância, por esse ser pré-requisito para o cálculo das propriedades físicas do material. Para tal tarefa o GULP (*General Utility Lattice Program*), calcula numericamente o gradiente dos potenciais e determina os pontos da rede, chamados estacionários, nos quais a norma do gradiente se anula. Devido a limitações do método numérico dificilmente consegue-se anular a norma do gradiente; isto leva o programa a recomendar que se trabalhe com a norma igual ou menor a 0,1. Além desta dificuldade, outro ponto fraco do método se refere à superfície de energia irregular que implica em vários mínimos locais, dificultando assim a obtenção do mínimo global. Para contornar este inconveniente o GULP se utiliza do método de Newton-Raphson.

O método de Newton-Raphson é um caso particular do método de iteração linear, sendo caracterizado pelo processo iterativo abaixo:

$$x_{n+1} = \varphi(x_n) = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}; \quad (4.8)$$

onde $\varphi(x_n)$ é a função iterativa e $f(x_n)$ é a função da qual se deseja calcular a raiz. Antes de usarmos tal método, expandimos inicialmente em série de Taylor a energia em uma vizinhança dx de um ponto arbitrário x , o que fornece

$$E(x+dx) = E(x) + E'(x)dx + \frac{1}{2}E''(x)d^2x + \dots, \quad (4.9)$$

onde $E'(x)$ é a derivada primeira da energia ou gradiente e $E''(x) = H$ é o hessiano.

Como se procuram os pontos onde a energia é minimizada deve-se calcular a derivada primeira da equação acima e igualar a zero, procedimento esse que nos concede:

$$dx = -H^{-1} \cdot g, \quad (4.10)$$

onde $g \equiv E'(x)$ e $E''(x) \equiv H$.

Logicamente após sucessivas iterações dx tende a se tornar pequeno e os valores aproximam-se cada vez mais dos pontos onde a energia é mínima. Como se pode ver o sucesso deste método depende do cálculo do inverso do hessiano, mas tal tarefa é extremamente laboriosa e muito mais complicada de ser calculado diretamente se compararmos com os cálculos dos gradientes e da energia propriamente dita. Em virtude dessa situação, repetidos cálculos do inverso da matriz hessiano são extremamente trabalhosos se calculados diretamente. Além disso, se o hessiano não for positivo-definido, o método de Newton-Raphson convergirá para um máximo, e não para um mínimo de energia, que é o desejado [41].

Para contornar esses problemas, outros métodos foram propostos para o cálculo dos inversos dos Hessianos visando sua atualização rápida e autoconsistente. Um dos pioneiros foram Davidon, Fletcher e Powell que desenvolveram o método DFP [45], o qual coloca o inverso do hessiano H^{-1} como função do gradiente $E'(x)$ da posição x e da matriz não atualizada H^{-1} de acordo com a expressão abaixo.

$$H_{i+1}^{-1} = H_i^{-1} + \frac{(x_{i+1} - x_i) \cdot (x_{i+1} - x_i)}{(x_{i+1} - x_i) \cdot (g_{i+1} - g_i)} - \frac{[H_i^{-1} \cdot (g_{i+1} - g_i)] \cdot [H_i^{-1} \cdot (g_{i+1} - g_i)]}{(g_{i+1} - g_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (g_{i+1} - g_i)}, \quad (4.11)$$

onde i representa um ciclo.

Subseqüentemente, Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno introduziram um termo na expressão do inverso da matriz hessiano, aperfeiçoando-o [46]. Tal expressão é concedida por

$$H_{i+1}^{-1} = H_i^{-1} + \frac{(x_{i+1} - x_i) \cdot (x_{i+1} - x_i)}{(x_{i+1} - x_i) \cdot (g_{i+1} - g_i)} - \frac{\left[H_i^{-1} \cdot (g_{i+1} - g_i) \right] \cdot \left[H_i^{-1} \cdot (g_{i+1} - g_i) \right]}{(g_{i+1} - g_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (g_{i+1} - g_i)} + \left[(g_{i+1} - g_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (g_{i+1} - g_i) \right] u \cdot u, \quad (4.12)$$

onde u é dado por:

$$u = \frac{(x_{i+1} - x_i)}{(x_{i+1} - x_i) \cdot (g_{i+1} - g_i)} - \frac{H_i^{-1} \cdot (g_{i+1} - g_i)}{(g_{i+1} - g_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (g_{i+1} - g_i)}. \quad (4.13)$$

Este método é conhecido na literatura por BFGS, sendo que esse é o método utilizado pelo GULP. O uso desse método possibilita ainda o uso de um algoritmo baseado no método de Newton-Raphson. Tal algoritmo está ilustrado na figura abaixo

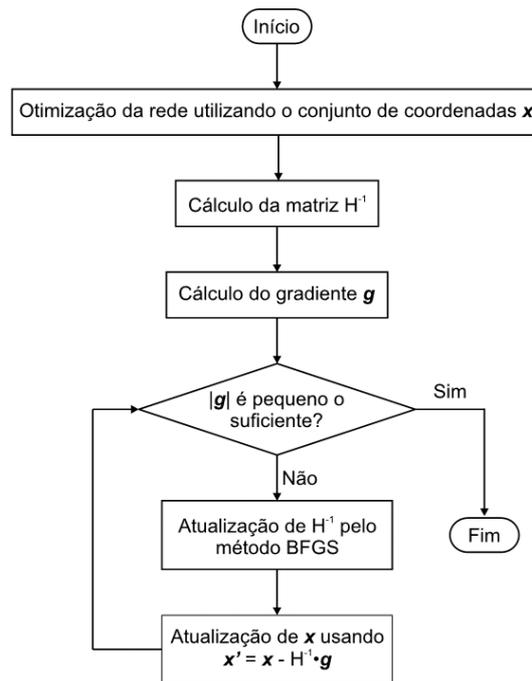


Figura 4-5. Fluxograma da otimização da estrutura cristalina.

4.4.2 Observáveis Físicos

Após ter sido feita a otimização da rede, o GULP está apto a calcular algumas propriedades físicas do material. Vejamos como esse calcula as constantes dielétrica e

elástica, os módulos de Bulk e Young, velocidade do som no cristal e coeficientes piezoelétricos.

É sabido que o valor da constante dielétrica de um material varia com a frequência de um campo elétrico aplicado ao material. No regime de baixas frequências tanto elétrons, íons e dipolos respondem ao campo aplicado e nesse regime estático temos definida a constante dielétrica estática. No limite de altas frequências, a oscilação do campo é muito grande para que íons e dipolos consigam responder à perturbação, sendo assim apenas elétrons, devido a sua pequena inércia, conseguem responder ao campo de forma suficientemente rápida. Em tal região espectral temos definida a constante dielétrica óptica. Vejamos como o GULP, calcula essas constantes.

O tensor de constante dielétrica tem como representação matricial uma matriz quadrada ϵ_{ij} de ordem 3. O cálculo de cada uma das componentes da matriz de constantes dielétricas é feita através da formulação matemática [41]:

$$\kappa_{ij} = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{V} q^T D_{\alpha\beta}^{-1} q, \quad (4.14)$$

onde q é um vetor que contém as cargas de cada constituinte do material e $D_{\alpha\beta}$ é a matriz de segundas derivadas que possui as componentes cartesianas para o modelo de casca esférica. Para determinar a constante dielétrica estática, a soma é feita sobre todos os núcleos e cascas, enquanto que para a constante dielétrica óptica a soma é apenas sobre as cascas. Caso o sistema tenha todos os seus constituintes tratados pelo modelo de íon rígido, a matriz de constante dielétrica óptica será uma matriz unitária.

O tensor de constantes elásticas são tensores que expressam a rigidez mecânica do material e sua capacidade em se deformar, esses são representados por uma matriz C_{ij} 6 X 6 que, dependendo da simetria do cristal, tem um número reduzido de componentes distintas e não-nulas. O GULP leva isso em consideração automaticamente, ou seja, uma vez conhecido o grupo espacial ao qual o cristal pertence, o programa imediatamente calcula apenas as componentes das constantes elásticas não-nulas e distintas para esse cristal. Esse cálculo é realizado após a otimização da rede. O GULP calcula as constantes elásticas a partir das derivadas segundas da densidade de energia com relação ao strain. A constante elástica é dada por [41]:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right), \quad (4.15)$$

onde V é o volume da célula unitária.

Para efeito de cálculo, o GULP gera as constantes elásticas de determinada estrutura uma vez conhecido seu grupo espacial, calculando as derivadas segundas em relação à deformação, conforme escrito abaixo:

$$D_{\epsilon\epsilon} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon \partial \epsilon} \right)_{\text{interno}} \quad (4.16a)$$

$$D_{\epsilon i} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon \partial \alpha_i} \right)_{\epsilon} \quad (4.16b)$$

$$D_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \beta_j} \right)_{\epsilon} \quad (4.16c)$$

onde $D_{\epsilon\epsilon}$ é a matriz de derivadas da segunda puras em relação à deformação, $D_{\epsilon i}$ é uma matriz de derivadas segundas mistas e D_{ij} é a matriz de derivadas segundas puras em relação às coordenadas cartesianas. Assim, a expressão para a constante elástica total é:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(D_{\epsilon\epsilon} - D_{\epsilon i} D_{ij}^{-1} D_{j\epsilon} \right) \quad (4.17)$$

O módulo de bulk (K) e o de cisalhamento (G), similarmente à constante elástica, expressam a rigidez do material com relação aos vários tipos de deformação, sendo esses intimamente relacionados. No GULP os módulos de bulk e cisalhamento são calculados a partir de três definições distintas devido a Reuss, Voight e Hill. Abaixo, são mostradas as equações de Voight e Reuss. Para encontrarmos a equação de Hill basta fazer a média aritmética entre as duas.

$$K_{\text{voight}} = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (4.18a)$$

$$G_{\text{voight}} = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}] \quad (4.18b)$$

$$K_{\text{Reuss}} = [S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})] \quad (4.18c)$$

$$G_{\text{Reuss}} = \frac{15}{\frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + (S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (4.18d)$$

onde $S = C^{-1}$.

O módulo de Young é a constante de proporcionalidade que relaciona a tensão e a deformação uniaxiais de um corpo. Essa quantidade é sempre positiva, já que o corpo, normalmente, dilata-se ao ser submetido a uma tração. Essa grandeza pode ser calculada ao longo de cada eixo cartesiano, sendo suas componentes quantificadas por:

$$Y_x = S_{11}^{-1} \quad (4.19a)$$

$$Y_y = S_{22}^{-1} \quad (4.19b)$$

$$Y_z = S_{33}^{-1} \quad (4.19c)$$

A média da velocidade do som em sólidos pode ser derivada dos módulos de bulk e de cisalhamento e da densidade do material. Neste caso temos dois tipos de velocidade, uma associada à onda transversal, v_T , e a outra à onda longitudinal, v_L , as quais são dadas por:

$$v_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (4.20a)$$

$$v_L = \sqrt{\frac{4G + 3K}{3\rho}} \quad (4.20b)$$

onde ρ é a densidade.

A piezoelectricidade é uma característica de materiais que não possuem centro de simetria, a qual consiste em se induzir em tais materiais variações em suas polarizações

através de uma pressão mecânica, ou deformação a partir da aplicação de campos elétricos. Materiais que apresentam essa propriedade possuem importantes aplicações tecnológicas, tais como a produção e detecção de sons, geração de altas-voltagens e geração de frequência eletrônica. O GULP calcula os coeficientes piezoelétricos mediante as relações abaixo

$$d_{\alpha i} = \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \sigma_i} \quad (4.21a)$$

$$e_{\alpha i} = \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \varepsilon_i} \quad (4.21b)$$

onde $d_{\alpha i}$ é o coeficiente piezoelétrico de pressão, $e_{\alpha i}$ é o coeficiente piezoelétrico de tensão, P_{α} é a polarização induzida e σ_i e ε_i são as pressões e tensões aplicadas, respectivamente.

4.2 Método FG de Wilson

Nesse trabalho para o cálculo das frequências e das coordenadas dos modos normais de vibração utilizou-se o programa Vibratz[®], o qual realiza tal tarefa fazendo uso do método clássico matricial FG desenvolvido por Wilson. Diante disso, convém que discutamos brevemente sobre os aspectos teóricos inerentes a esse método. Esse se baseia na construção das matrizes $F_{tt'}$ e $G_{tt'}$. Para uma molécula com N átomos, os elementos da matriz $G_{tt'}$ são dados por

$$G_{tt'} = \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \vec{s}_{t\alpha} \cdot \vec{s}_{t'\alpha} \quad (4.22)$$

onde μ_{α} é o recíproco da massa do átomo α e $\vec{s}_{t\alpha}$ e $\vec{s}_{t'\alpha}$ são vetores, que também dependem da geometria da molécula, associados com esse átomo e com as coordenadas internas do sistema. De acordo com o referido método a energia cinética vibracional é da forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_{tt'} G_{tt'}^{-1} \dot{S}_t \dot{S}_{t'}, \quad (4.23)$$

onde \dot{S}_t e $\dot{S}_{t'}$ representam as derivadas temporais das coordenadas internas do sistema. Conhecidos os elementos de matriz $G_{tt'}$, pode-se encontrar os coeficientes $G_{tt'}^{-1}$ através da relação

$$\sum_{t'} G_{tt'}^{-1} G_{tt'} = \delta_{tt'}, \quad (4.24)$$

onde $\delta_{tt'}$ é a delta de Kronecker. No que diz respeito à energia potencial, essa é dada por

$$2V = \sum_{tt'} F_{tt'} S_t S_{t'} \quad (4.25)$$

onde $F_{tt'}$ são as constantes de força, S_t e $S_{t'}$ são as coordenadas internas.

Para que se possa calcular as frequências dos modos normais ω_k , é preciso antes encontrar a equação secular. Essa pode ser encontrada substituindo as Equações (4.23) e (4.25) na equação de movimento de Lagrange, abaixo

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} + \frac{\partial V}{\partial S_t} = 0 \quad (4.26)$$

e subseqüentemente, considerando a solução harmônica $S_t = A_t \cos\left(\omega^2 t + \varepsilon\right)$ no resultado. Esse procedimento leva a um conjunto de equações simultâneas dadas abaixo

$$\begin{aligned} & [F_{11} - G_{11}^{-1}\omega] A_1 + [F_{12} - G_{12}^{-1}\omega] A_2 + \dots + [F_{1n} - G_{1n}^{-1}\omega] A_n = 0 \\ & [F_{21} - G_{21}^{-1}\omega] A_1 + [F_{22} - G_{22}^{-1}\omega] A_2 + \dots + [F_{2n} - G_{2n}^{-1}\omega] A_n = 0 \\ & \dots\dots\dots \\ & [F_{n1} - G_{n1}^{-1}\omega] A_1 + [F_{n2} - G_{n2}^{-1}\omega] A_2 + \dots + [F_{nm} - G_{nm}^{-1}\omega] A_n = 0 \end{aligned} \quad (4.27)$$

A partir das equações acima se obtém a equação secular

$$\begin{vmatrix} F_{11} - G_{11}^{-1}\omega & F_{12} - G_{12}^{-1}\omega & \dots & F_{1n} - G_{1n}^{-1}\omega \\ F_{21} - G_{21}^{-1}\omega & F_{22} - G_{22}^{-1}\omega & \dots & F_{2n} - G_{2n}^{-1}\omega \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{n1} - G_{n1}^{-1}\omega & F_{n2} - G_{n2}^{-1}\omega & \dots & F_{nn} - G_{nn}^{-1}\omega \end{vmatrix} = 0 \quad (4.28)$$

a qual pode ser reescrita mais elegantemente como

$$|F - G^{-1}\omega| = 0 \quad (4.29)$$

As Equações (4.27) somente admitirão soluções diferentes da trivial apenas para valores específicos de ω que são as freqüências dos modos normais de vibração. As relações entre as amplitudes A_i podem ser obtidas para cada valor de freqüência ω através das Equações (4.27). Conhecidas as amplitudes de vibração A_i pode-se determinar as coordenadas internas S_i e subseqüentemente as coordenadas dos modos normais de vibração Q_k mediante o uso da equação

$$S_T = \sum_{k=1}^n \varepsilon_k A_{Tk} Q_k \quad (4.30)$$

onde ε_k é um fator de normalização definido de tal forma que a substituição da Equação (4.30) na Equação (4.25) conceda o seguinte resultado para a energia potencial

$$2V = \sum_k \omega_k Q_k^2 \quad (4.31)$$

onde

$$\omega_k = \varepsilon_k^2 \sum_k F_{tt'} A_{tk} A_{t'k}$$

A partir das coordenadas normais Q_k e usando-se a teoria de grupos determina-se a simetria associada a cada modo normal de vibração de uma molécula. Um estudo mais aprofundado e detalhado do método de Wilson pode ser feito na Ref [47].

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados obtidos para o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, através de: medidas de espalhamento Raman e Reflectância difusa no infravermelho à temperatura ambiente, simulações atomísticas estáticas no intervalo de 0 a 10 GPa com passo de 0,5 GPa e medidas de espectroscopia de Impedância no intervalo de temperatura investigado de 295- 548 K.

5.1 Propriedades Vibracionais do BMO à Temperatura Ambiente

Conforme comentado no capítulo 1, a estrutura do BMO pertence ao grupo espacial $Pbam$, cuja ocupação dos sítios nessa estrutura é dada na Tabela 5-1 [8].

Tabela 5-1. Coordenadas Cristalográficas dos íons do BMO.

Íon	Sítio	Simetria	X	Y	z
Bi^{3+}	4g	C_s^{xy}	0,1597(3)	0,1643(3)	0
Mn^{4+}	4f	C_2^z	0,5	0	0,262(3)
Mn^{3+}	4h	C_s^{xy}	0,407(1)	0,354(1)	0,5
O_1	4e	C_2^z	0	0	0,28(1)
O_2	4g	C_s^{xy}	0,386(4)	0,176(4)	0,250(8)
O_3	4h	C_s^{xy}	0,147(6)	0,418(5)	0,5
O_4	8i	C_1	0,147(6)	0,425(5)	0

A distribuição dos modos normais em termos das representações irreduzíveis do grupo *Pbam* (D_{2h}^9) pode ser feita com base na ocupação dos sítios de acordo com o método do grupo fator, descrito por Porto *et al* [48]. Aplicando a tabela B de Porto *et al* [48], a distribuição dos modos normais são dadas na Tabela 5-2. A classificação dos modos quanto a sua atividade foi feita com base na tabela de caracteres do grupo *Pbam* (ver Tabela 5-3).

Tabela 5-2. Análise de grupo fator para o BMO.

Íon	Sítio	Simetria	Contribuição
Bi	4g	C_s^{xy}	$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
Mn ⁴⁺	4f	C_2^z	$A_g + A_u + B_{1g} + B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 2B_{3u}$
Mn ³⁺	4h	C_s^{xy}	$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
O ₁	4e	C_2^z	$A_g + A_u + B_{1g} + B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 2B_{3u}$
O ₂	4g	C_s^{xy}	$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
O ₃	4h	C_s^{xy}	$2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
O ₄	8i	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$

Total	$\Gamma = 13A_g + 9A_u + 13B_{1g} + 9B_{1u} + 11B_{2g} + 15B_{2u} + 11B_{3g} + 15B_{3u}$
Raman	$\Gamma^R = 13A_g + 13B_{1g} + 11B_{2g} + 11B_{3g}$
Infravermelho	$\Gamma^{IR} = 8B_{1u} + 14B_{2u} + 14B_{3u}$
Acústicos	$\Gamma^{AC} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
Silenciosos	$\Gamma^{Si} = 9A_u$

Tabela 5-3. Tabela de caracteres do grupo D_{2h}^9 .

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ^{xy}	σ^{xz}	σ^{yz}	Regras de seleção	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2g}	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	α_{xz}
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	α_{yz}
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	

Como se pode ver dos 96 modos do $Bi_2Mn_4O_{10}$, 48 são ativos no Raman, 36 ativos no infravermelho, 3 são acústicos, e 9 são silenciosos. É importante salientar que como o material é centrossimétrico à temperatura ambiente, os modos ativos na espectroscopia Raman não são ativos na espectroscopia de infravermelho e vice-versa. A Figura 5-1 mostra o espectro Raman do BMO à temperatura ambiente. Dos 48 modos previstos para serem ativos no Raman apenas dez foram observados, em pleno acordo com o que foi observado

por Garcia Flores *et al* [15]. As bandas Raman foram observadas nas seguintes posições: 116, 187, 198, 235, 323, 396, 471, 488, 603 e 647 cm^{-1} .

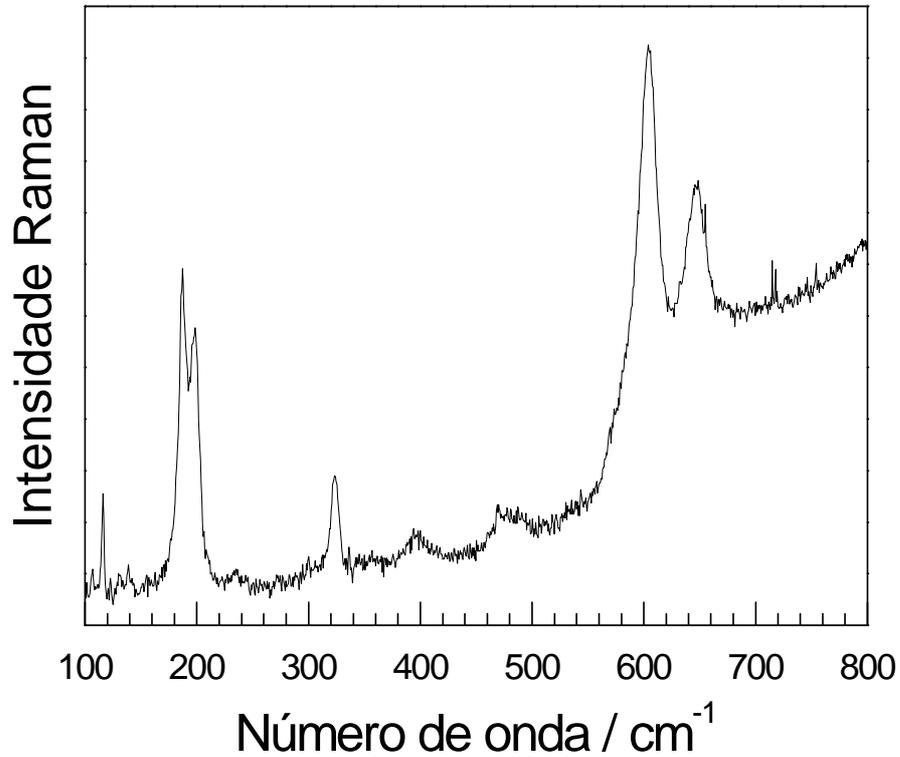


Figura 5-1. Espectro Raman do BMO à temperatura ambiente.

A Figura 5-2 mostra o espectro de reflectância no infravermelho para o BMO. Conforme esperado da análise de teoria de grupos, o referido espectro se mostra como uma superposição de várias bandas, dificultando a obtenção das posições dos modos ativos no infravermelho mediante a aplicação do modelo semiquântico de quatro parâmetros proposto por Gervais e Piriou [49]. No entanto, esse problema pode ser contornado, fazendo-se uso da relação de Kramers-Kronig entre a reflectância R e a fase θ dada pela Equação (2.74). De posse da fase pode-se obter as partes real n e imaginária ρ do índice de refração através das Equações (2.69) e (2.70), respectivamente. Conhecidos n e ρ , pode-se calcular as partes real κ' e imaginária κ'' da constante dielétrica a partir do uso das Equações (2.58) e (2.59). Esse cálculo é útil, pois as frequências para as quais, as curvas da

parte imaginária do inverso da constante dielétrica apresentam picos, correspondem às frequências dos modos ópticos longitudinais.

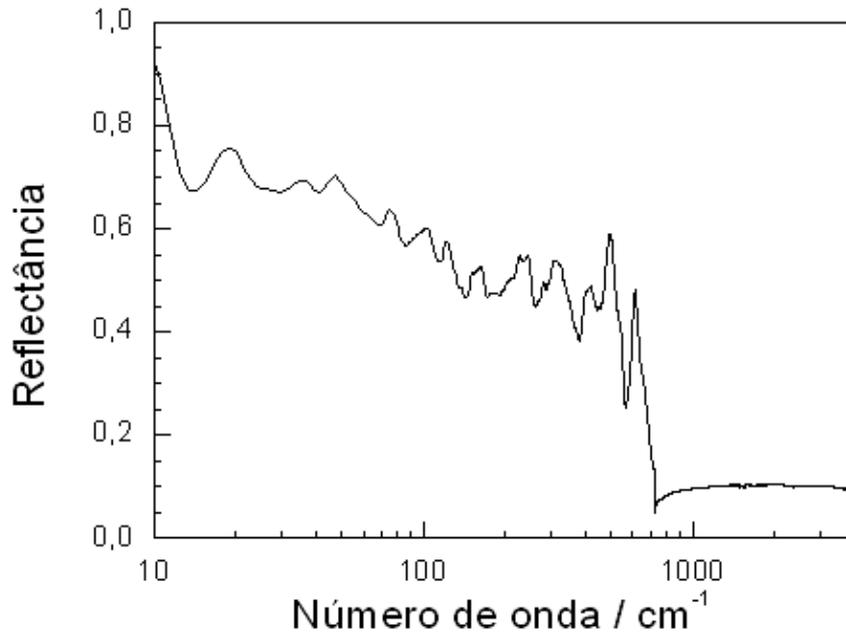


Figura 5-2. Espectro de reflectância de cerâmicas BMO

Os modos infravermelhos longitudinais ópticos, conforme a Figura 5-3, foram observados em: 81, 110, 131, 171, 252, 286, 333, 361, 414, 437, 457, 518, 556, 632, 656, 671, 691, 708 e 757 cm^{-1} . Com o intuito de classificar os modos utilizamos o método FG de Wilson para estimar a posição e simetria dos modos. Para tanto se calculou os números de onda dos modos ópticos do BMO e suas respectivas simetrias com o uso do software Vibratz[®]. Ao se utilizar tal programa para essa tarefa deve-se fornecer como entrada, as constantes de força e os dados cristalográficos do material, tais como: parâmetros de rede, grupo espacial e coordenada dos átomos de base. As constantes de força neste trabalho foram calculadas através da equação abaixo:

$$f_{ij} = -\frac{1}{r} \frac{\partial U_{ij}(r)}{\partial r}; \quad (5.1)$$

onde $U_{ij}(r)$ é o potencial de interação entre os íons i e j , o qual é definido pela equação (4.1), (sendo os dados desse potencial mostrados na Tabela 5-6) e r é a distância entre eles. A Tabela 5-4 e a Tabela 5-5 mostram, respectivamente, as constantes de força usadas e os modos calculados para o BMO nesse trabalho, com suas respectivas simetrias.

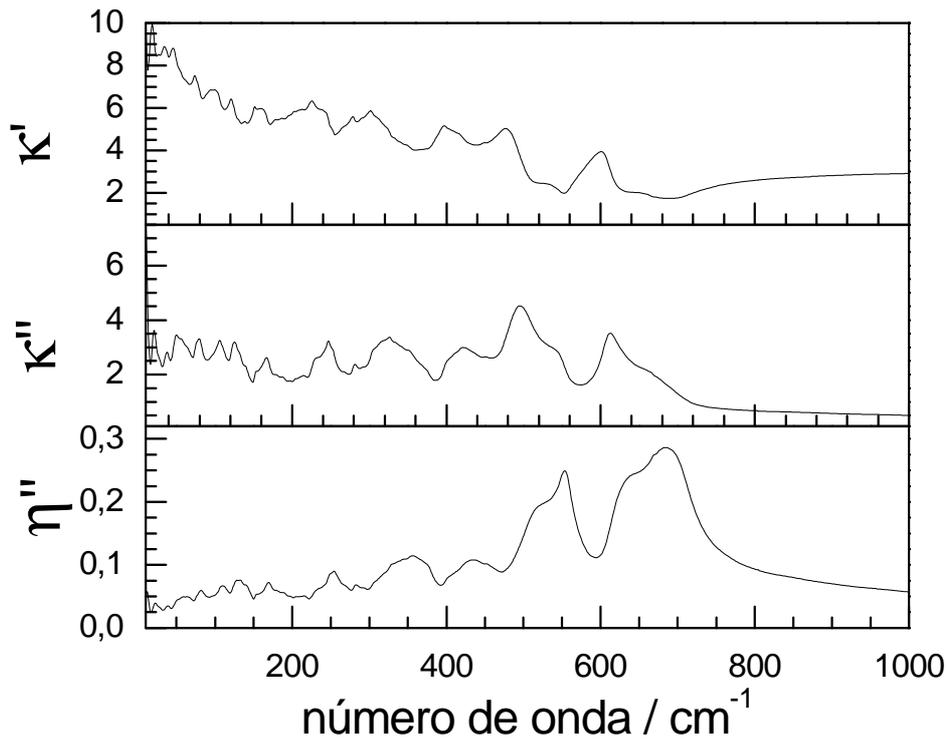


Figura 5-3. Espectro da parte real κ' e imaginária κ'' da função dielétrica e da parte imaginária η'' do inverso da função dielétrica no infravermelho distante.

Tabela 5-4. Valores da constante de força para o cristal do BMO usados nos cálculos

Ligações	Comprimento das ligações (Å) / Constante de força (mDyn/ Å)
Bi - O	2,86 / 0,46
	2,50 / 0,58
Bi - Bi	3,69 / 0,46
O - O	2,5-2,9 / 0,47-0,6
Mn ^{III} - O	1,9-2,1 / ~0,98
Mn ^{IV} - O	1,73-1,98 / ~1,65

Tabela 5-5. Modos calculados para a temperatura ambiente com suas respectivas simetrias para o BMO.

Modos calculados (cm ⁻¹)								Classificação
A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}	A _{1u}	B _{1u}	B _{2u}	B _{3u}	
730	704	739	737	753	720	731	732	(600-760) estiramento MnO ₆ no plano ab
676	660	677	683	631	643	684	670	
					606	591	608	
581	589							(~580) movimentos de oxigênios O ₁ ao longo do eixo c
563	576	552	548	569		565	561	
519	547	536	539			536	545	
498	495			477	476	488	471	(400-570) modos dobramento e (300-400) libracões de MnO ₆
441	466	459	474					
		427	428	442	439	452	455	
367	349	371	345	384	383	382	373	
317	316	266	268			343	355	(180-320) translações Mn
276	269	218	210			304	306	
178	179	174	175	188	205	222	212	
121	130			149		144	159	
100	108				130	132	132	(80-130) Translações Bi
		83	81	81		91	95	

Como as ligações Mn-O são menores nos sítios octaédrais, cerca de 1,73 Å, do que nos piramidais (~2 Å), é de se esperar que os modos nas cadeias de octaedros [Mn⁴⁺O₆] apresentem números de ondas mais altos. Isso está em pleno acordo com nossos cálculos. A prova disso é que os modos calculados em 730 e 676 cm⁻¹ (ver Figura 5-4) são modos de estiramento dos octaedros [Mn⁴⁺O₆]. Através de nossos cálculos, concluímos que os modos acima de 600 cm⁻¹ nos sítios piramidais são modos estiramento devido ao movimento dos oxigênios O₂ no plano ab (ver modo 660 cm⁻¹ da Figura 5-4).

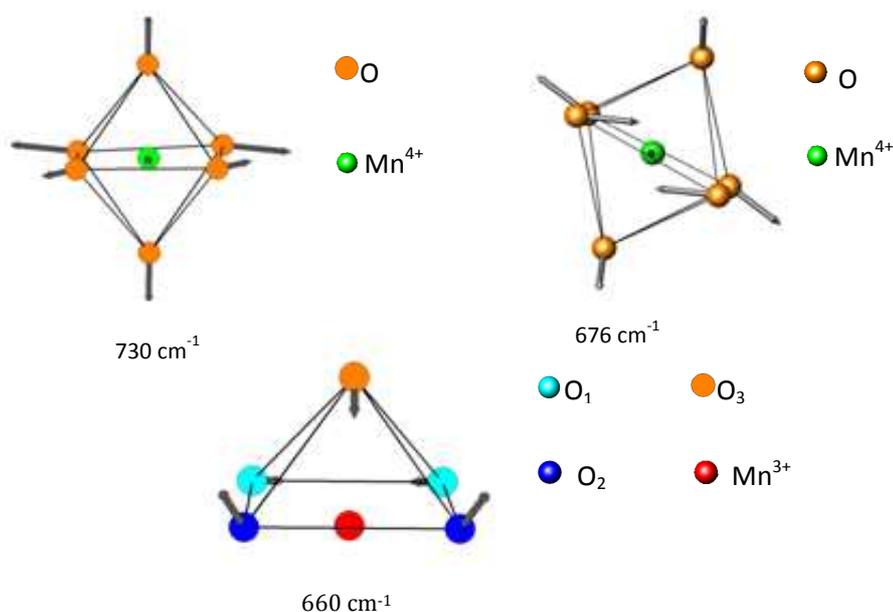


Figura 5-4. Alguns modos do tipo estiramento para o BMO.

Como vemos a partir da Figura 5-5 (a), a banda A_{1g} em torno de 581 cm^{-1} é constituída basicamente de movimentos de oxigênios O_1 orientados ao longo do eixo c , sendo esses ligados aos íons Mn^{3+} . Quanto aos modos próximos a 490 cm^{-1} observa-se da Figura 5-5 (b) que esses são devido às translações dos oxigênios O_2 que possuem intensas componentes ao longo do eixo c . No que diz respeito aos modos Raman, alguns deles são previstos, de acordo com os cálculos, em comprimentos de onda acima de 730 cm^{-1} ; no entanto esses não são observados em nosso espectro experimental (ver Figura 5-1). Isso se deve, possivelmente, ao fato dessas bandas não serem intensas o suficiente para serem observadas.

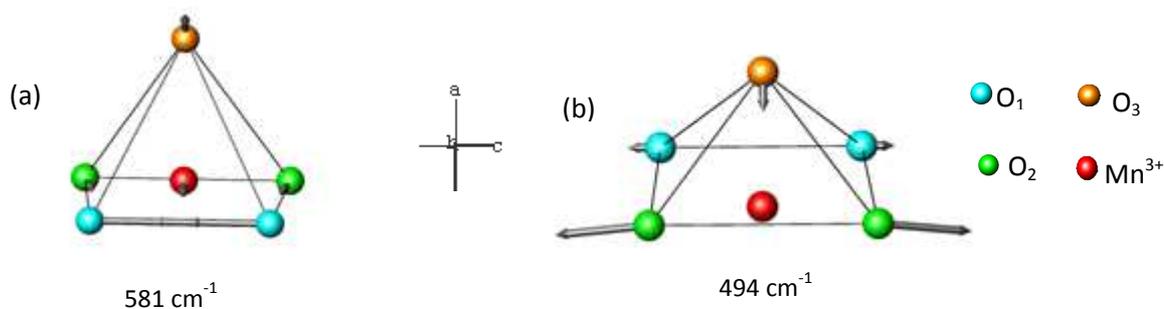


Figura 5-5 Movimentos de oxigênios O_1 (a) e translações de oxigênios O_2 (b) nas cadeias $Mn^{3+}O_5$ do BMO.

Além de modos de estiramento, nossos cálculos também prevêem modos de dobramento angular das cadeias Mn^{4+}O_6 e de libração entre os intervalos $400\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ e $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, sendo alguns deles mostrados na Figura 5-6. Dos nossos cálculos vimos que as representações A_{1g} e B_{1g} apresentam intensas translações de íons Mn^{3+} em torno de 180 , 270 e 316 cm^{-1} . Esses resultados são consistentes com as intensas bandas Raman observadas em 190 e 324 cm^{-1} em nosso espectro experimental. Sendo assim, essas bandas são atribuídas às translações dos íons Mn^{3+} (ver Figura 5-7).

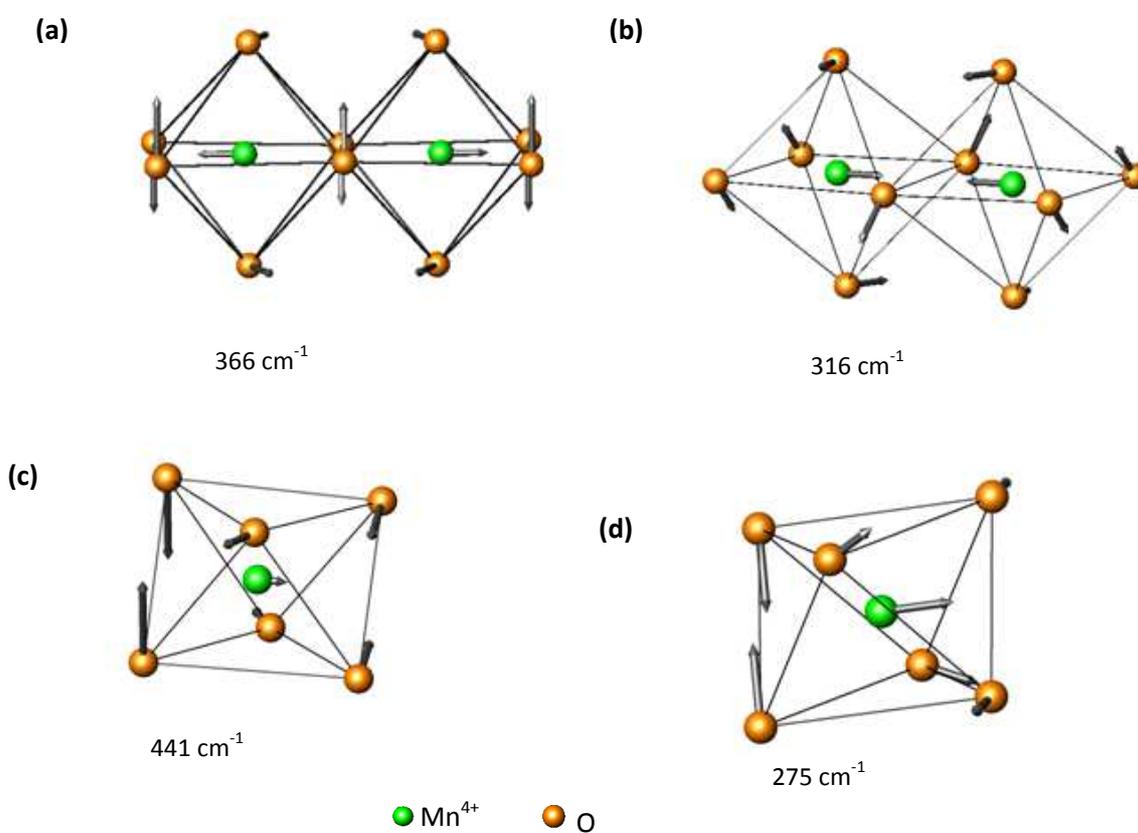


Figura 5-6. Algumas representações dos modos internos calculados para as cadeias Mn^{4+}O_6 . (a) e (b) librações, (c) modos dobramento angular e (d) modos dobramento angular acoplados com translações do Mn^{4+} .

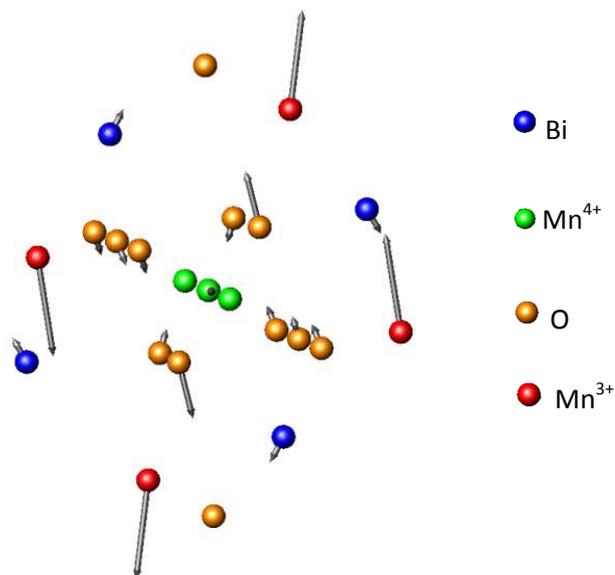


Figura 5-7. Fragmento da estrutura do BMO no plano ab mostrando movimentos translacionais dos íons Mn^{3+} com número de onda 179 cm^{-1} .

No que concernem as translações dos íons Mn^{4+} , como mostra a Figura 5-8, essas são previstas em números de ondas similares à das translações Mn^{3+} , no entanto, essas correspondem a modos ativos tão somente no infravermelho. Os modos atribuídos aos íons Bi são previstos para números de onda abaixo de 130 cm^{-1} , já que esses possuem massas maiores do que as do Mn^{4+} e Mn^{3+} . Alguns destes modos estão representados na Figura 5-9.

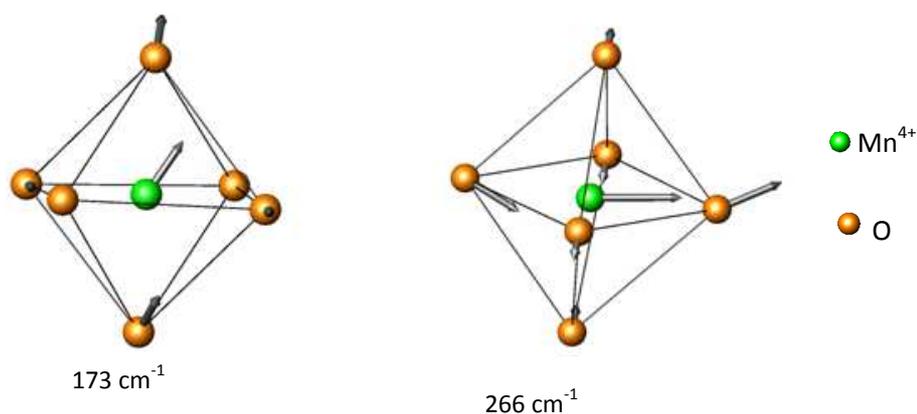


Figura 5-8. Movimentos translacionais dos íons Mn^{4+} .

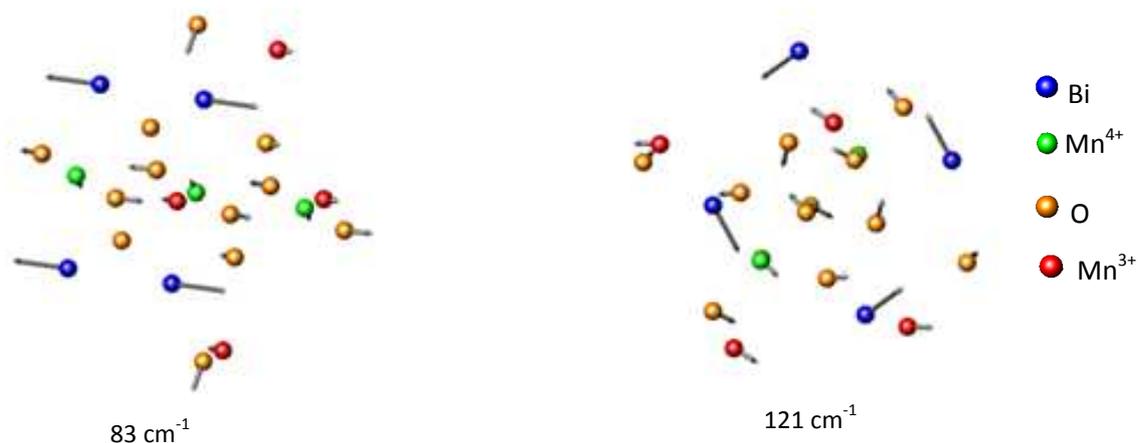


Figura 5-9. Modos de baixo número de onda atribuídos aos íons Bi.

Como foi discutido acima os modos em 660 e 580 (494) cm⁻¹ possui movimentos ao longo de direções diferentes, o que naturalmente nos faz esperar que tais bandas apresentem comportamentos distintos para uma variação anisotrópica de volume do cristal. Entretanto encontra-se na literatura que todas as bandas acima de 450 cm⁻¹ do BMO apresentam comportamentos semelhantes quando o cristal é submetido à variação de pressão, ou seja, essas apresentam derivadas positivas em relação à pressão da ordem de 4 cm⁻¹/GPa [14]. Tal resultado nos faz supor que a variação do volume do BMO sob pressão é aproximadamente homogênea. Para comprovar a validade dessa suposição, simulamos as propriedades físicas do BMO até uma pressão de 10 GPa (ver seção 5.4). Os cálculos mostraram que a razão c/a mostrou-se aproximadamente constante, diferindo apenas na terceira casa decimal, sendo igual a 0,77 (ver Figura 5-23) em pleno acordo com a nossa hipótese.

5.2 Propriedades Dielétricas do BMO

5.2.1 Análise em função da frequência

De acordo com Lin *et al* [11], para temperaturas ligeiramente acima da ambiente o BMO apresenta uma relaxação à qual é oriunda dos processos condutivos. Lin *et al* investigaram o BMO através de constante e perda dielétricas. Entretanto a melhor forma de confirmar tal proposição é através da espectroscopia de módulo elétrico. Com o intuito de

investigar o BMO a partir desta técnica obtivemos o espectro da impedância do BMO para várias temperaturas.

Através da Figura 5-10 é mostrada a dependência das partes real e imaginária da impedância com a frequência do BMO, enquanto que na Figura 5-11 temos o gráfico Cole-Cole para a impedância do BMO para vários valores de temperatura. Como podemos ver, a parte real possui uma longa dispersão e no regime de altas temperaturas praticamente não depende da frequência, enquanto que no gráfico da parte imaginária da impedância vemos a presença de um pico associado à contribuição do grão para o processo relaxativo. Uma inspeção nos arcos de impedâncias mostra que também há contribuição para o processo relaxativo do contorno de grão, já que nestes existem distorções suaves em altas temperaturas e baixas frequências (ver setas na Figura 5-11).

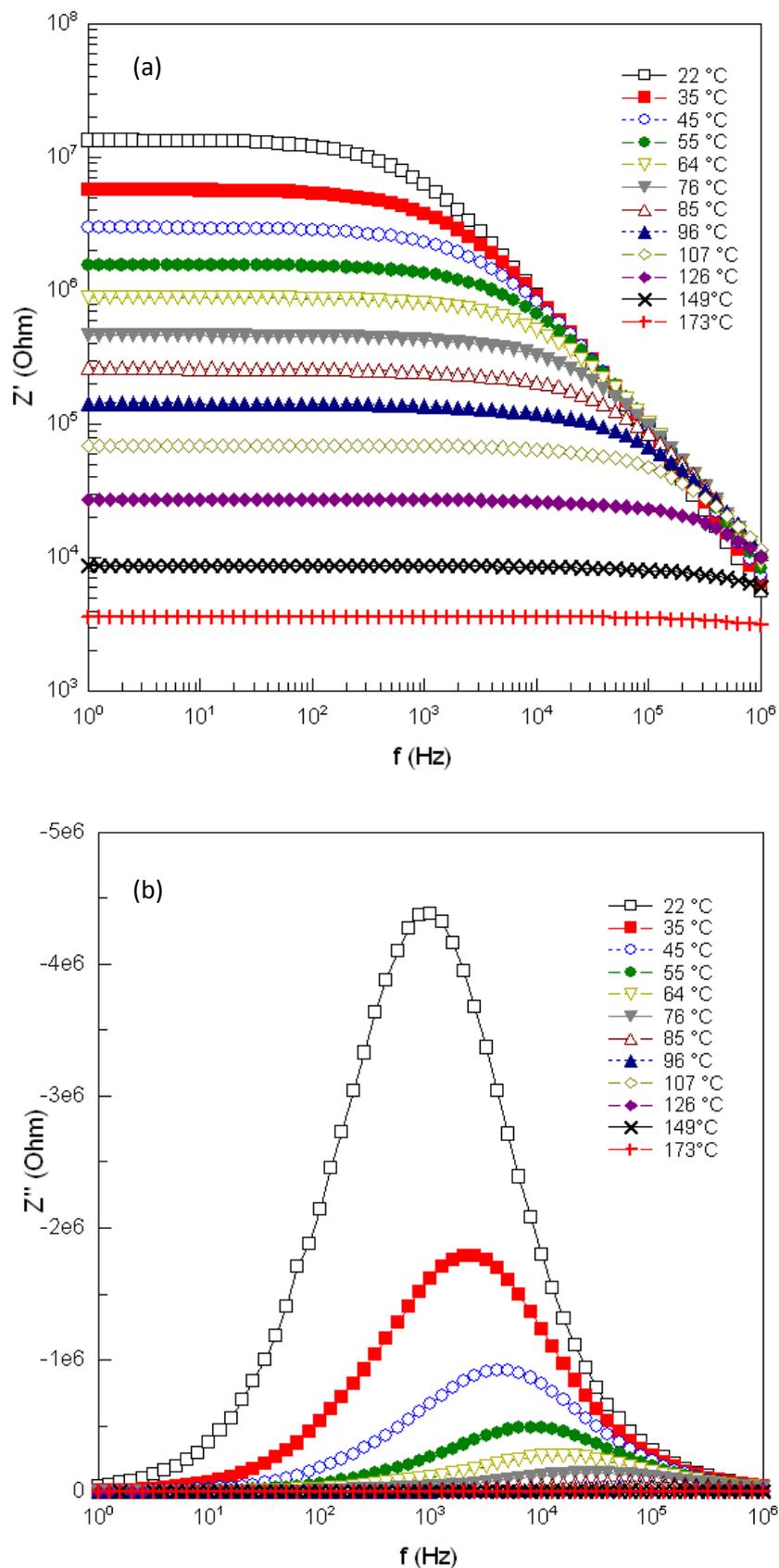


Figura 5-10. Dependência com a frequência observada para o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ da (a) parte real da impedância Z' e da (b) parte imaginária da impedância Z'' para vários valores de temperatura.

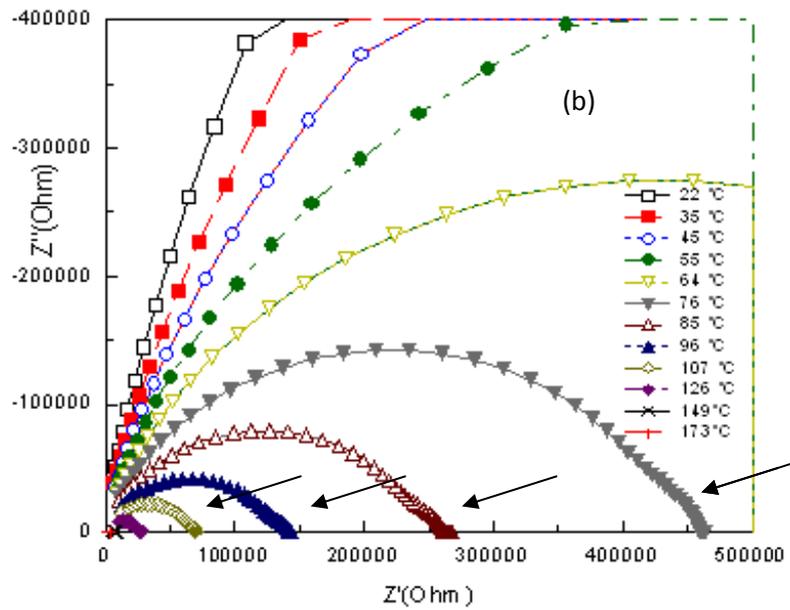
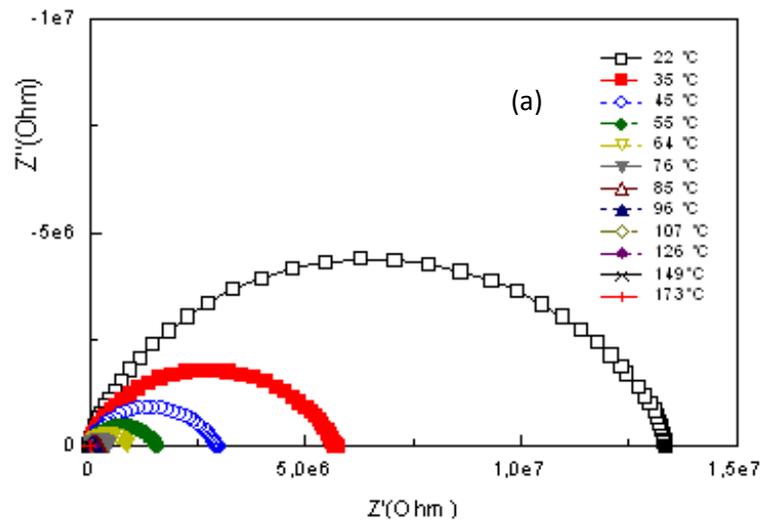


Figura 5-11. (a) Gráfico Cole-Cole para vários valores de temperatura observado para o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (b) Zoom do gráfico Cole-Cole para a impedância.

A partir da impedância Z podemos obter o módulo elétrico através da relação dada na Tabela 2-1. Como se pode ver da Figura 5-12 (a), também existem picos na dependência

da parte imaginária do módulo elétrico com a frequência, os quais se deslocam para altas frequências com o aumento da temperatura conforme indica a seta. Isto se explica pelo fato desses picos serem associados a processos termicamente ativados e obedecerem a uma lei tipo Arrhenius. Além disso, há um aumento do valor dos máximos de M'' com o aumento da temperatura o que se explica por serem os picos proporcionais ao recíproco da capacitância, o qual aumenta com o crescimento da temperatura [20]. Isso pode ser facilmente compreendido a partir da expressão do módulo para um circuito RC paralelo dado por

$$M'' = \frac{\epsilon_0}{C} \left[\frac{2\pi fRC}{1 + (2\pi fRC)^2} \right], \quad (5.2)$$

onde C é a capacitância da amostra, f é a frequência, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e R é a resistência.

A Figura 5-12 (b) mostra o comportamento da parte imaginária da constante dielétrica em função da frequência obtida a partir de Z (conforme Tabela 2-1). Como se pode ver da Figura 5-12 (b), não foram observados picos no gráfico de Bode da parte imaginária da constante dielétrica, o que sugere que esses estão associados a processos condutivos [50], confirmando a suposição de Lin *et al* [11].

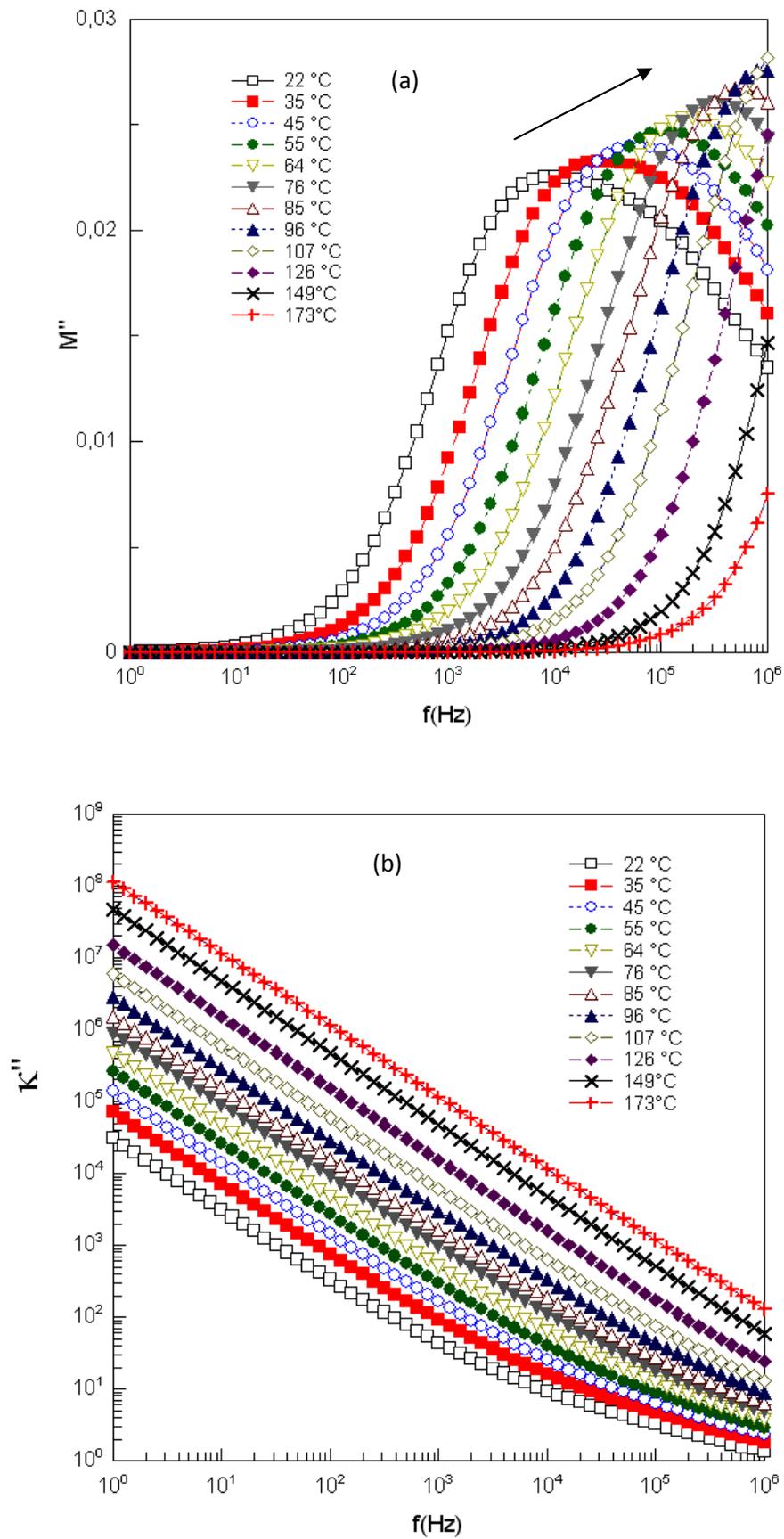


Figura 5-12. Dependência com a frequência da parte imaginária do módulo elétrico (a) e da parte imaginária da constante dielétrica (b) para vários valores de temperatura, observado para o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$.

A dependência da frequência f_r para a qual M'' e Z'' exibem máximos com a temperatura, obedece a lei de Arrhenius, sendo dada por

$$f_r = f_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad (5.3)$$

onde E_a é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzman, f_0 é a frequência para uma temperatura infinita e T é a temperatura. Através das retas obtidas dos gráficos $\ln f_r \times \frac{1000}{T}$ (ver Figura 5-13), sendo f_r obtida dos gráficos de bode de M'' e Z'' , pode-se encontrar a energia de ativação, visto que essa é proporcional ao coeficiente angular da reta.

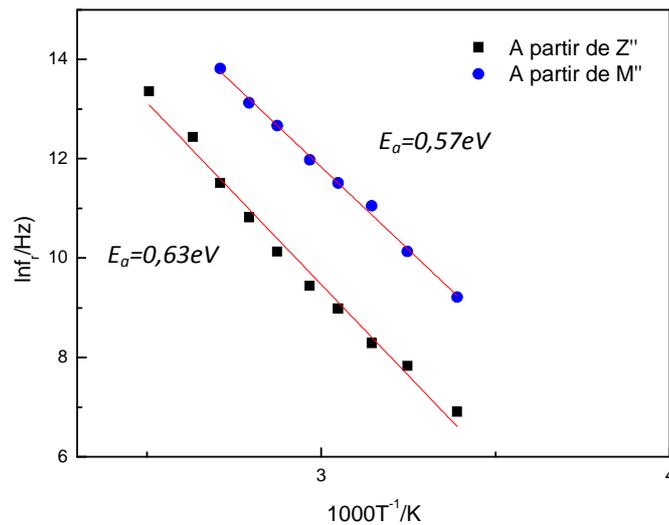


Figura 5-13. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural das frequências de relaxação para M'' e Z'' observado para o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$.

As energias de ativação calculadas de M'' e Z'' foram 0,57 eV e 0,63 eV, respectivamente. A energia de ativação também foi calculada do gráfico $\ln(\sigma T) \times \frac{1000}{T}$ para a frequência de 1 kHz (ver Figura 5-14), o valor obtido foi $E_a=0,63$ eV; como pode ser notado esse valor é o mesmo obtido para o gráfico $\ln f_r \times \frac{1000}{T}$ em relação à Z'' , isso

reforça ainda mais a hipótese de ser o processo de relaxação atribuída a mecanismos condutivos.

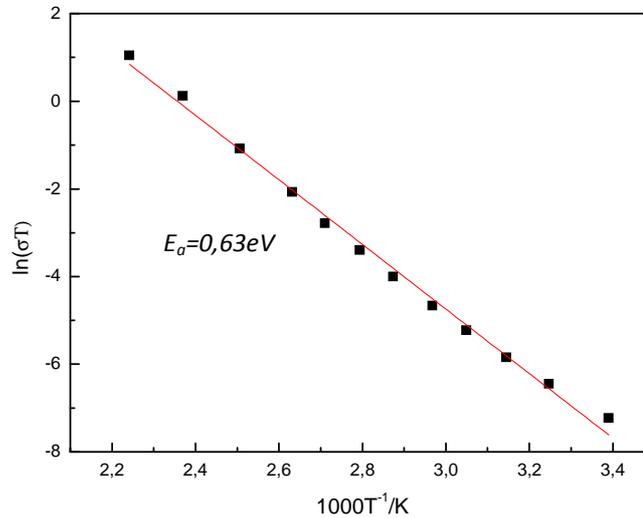


Figura 5-14. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural de σT para a frequência de 1kHz .

Esse resultado corrobora a fenomenologia para a relaxação proposta por Lin *et al* [11]. Entretanto, o valor da energia de ativação é alto quando comparado ao obtido por Lin *et al* (0,38 eV). Isto se deve ao fato de Lin *et al* terem medido as propriedades do BMO sobre varredura de temperatura enquanto nós medimos “estaticamente”, o que é mais indicado para que se evitem efeitos dipolares dinâmicos. Esse tipo de procedimento experimental implica ainda numa maior contribuição devido a polarons¹ para os mecanismos de condução a altas temperaturas. Essa constatação é corroborada pelo fato da nossa energia de ativação ($E_a=0,63$ eV) ser equivalente a energia de ativação associada a saltos de polarons reportada na literatura [51,52]. Além disso, há possibilidade da formação de polarons Jahn-Teller devido a presença deste efeito nos sítios do Mn^{3+} .

A dependência da condutividade com a frequência para várias temperaturas foi obtida a partir da relação de Maxwell

¹ Polaron é uma quase partícula formada pelo acoplamento do elétron com as distorções da rede que são induzidas pela presença do elétron em cristais iônicos [30].

$$\sigma = j\omega\varepsilon_0\kappa \quad (5.4)$$

onde j é o número imaginário puro, ω é frequência angular, ε_0 é a permissividade do vácuo e κ é a constante dielétrica. Como vemos da Figura 5-15 a condutividade aumenta com a temperatura e no regime de baixas frequências é independente da frequência, o que significa que nessa região espectral predomina a condutividade dc. Este resultado está em pleno acordo como o trabalho de Lin *et al* [11].

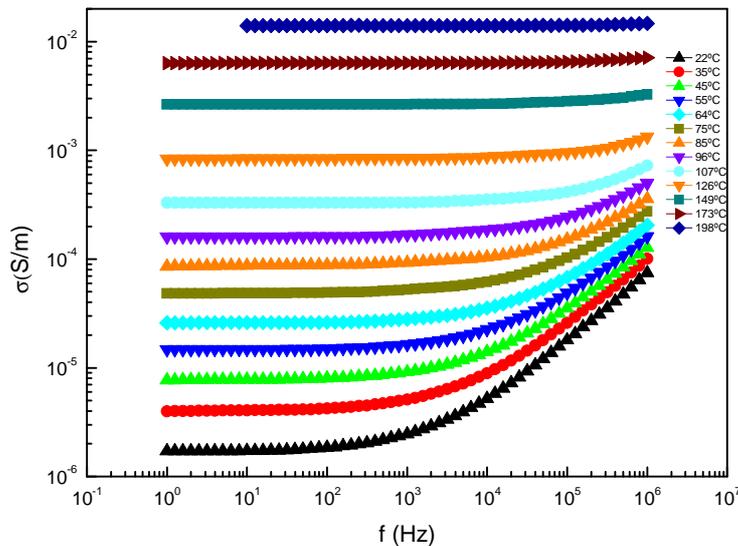


Figura 5-15. Dependência com a frequência da condutividade para vários valores de temperatura, observada para o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$.

5.2.2 Análise em função da temperatura

A Figura 5-16 mostra a dependência da parte real da constante dielétrica com a temperatura. Pode-se perceber, conforme indicam as setas, que os valores dos máximos de κ' diminuem com o aumento da frequência e que esses se deslocam em direção às altas temperaturas, sendo esse comportamento uma das características de um típico ferroelétrico relaxor². Entretanto a possibilidade do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ser uma cerâmica relaxora pode ser descartada, pois como se pode ver da Figura 5-16 em cada frequência, após os picos, há um crescimento acentuado da parte real da constante dielétrica com a temperatura,

² Ferroelétricos relaxores são materiais que apresentam uma grande dependência do máximo dielétrico com a frequência, possuindo pequenas regiões de polarização ferroelétrica na fase paralelética. Estas peculiaridades não ocorrem em ferroelétricos convencionais.

comportamento esse que não acontece com relaxores. Essa conclusão foi corroborada por Lin *et al.*

Como a energia de ativação que obtivemos foi de 0,63 eV, podemos entender que os picos observados na parte real da constante dielétrica em altas temperaturas são atribuídos a um processo de relaxação termicamente ativada que se deve a saltos de polarons entre estados localizados. Vemos ainda que em altas temperaturas a constante dielétrica, aumenta acentuadamente com a temperatura, revelando um forte dependência dessa com a condutividade. No gráfico da perda dielétrica $tg\delta$ dependente da temperatura para várias frequências (Figura 5-17) observa-se um crescimento acentuado da $tg\delta$. Esse comportamento se deve ao crescimento da condutividade dc com a temperatura. Tal comportamento foi confirmado por Mackenzie *et al* [12] nos seus estudos da perda dielétrica do $Bi_2Mn_4O_{10}$.

Na Figura 5-18 é demonstrado o gráfico do logaritmo natural da condutividade em função da temperatura para várias frequências. Pode-se notar que em altas temperaturas as curvas convergem, nesse regime defeitos são criados e os saltos dos portadores entre sítios vagos são de longo alcance, caracterizando uma predominância da condutividade dc. Já no regime de baixas temperaturas observa-se uma dispersão nas curvas de condutividade, havendo uma dependência desta com a frequência. Em tal regime a condutividade ac é a preponderante. Nessa situação os portadores de carga exibem movimentos localizados em torno de uma posição de equilíbrio.

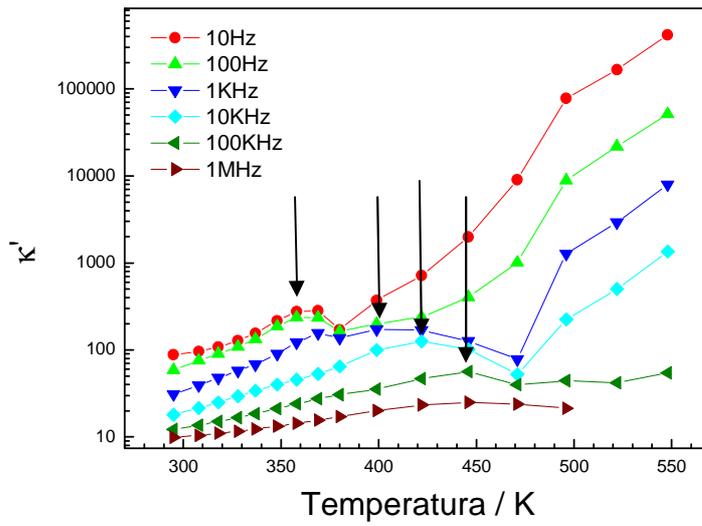


Figura 5-16. Dependência com a temperatura da parte real da constante dielétrica para vários valores de frequência, observado para o BMO.

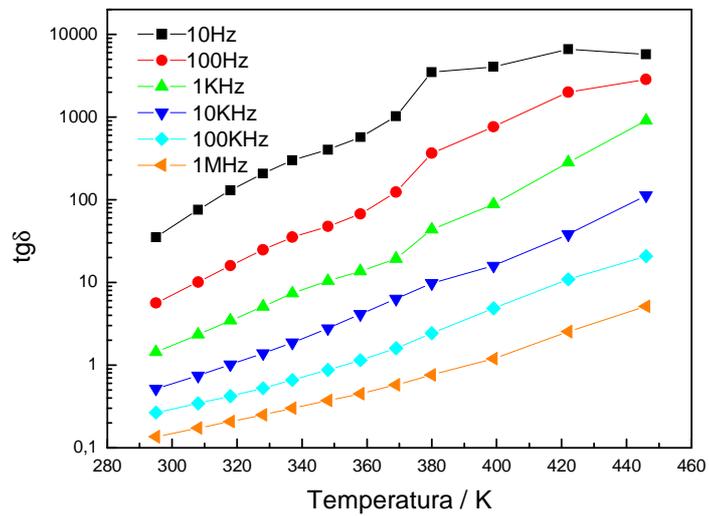


Figura 5-17. Dependência com a temperatura da perda dielétrica para vários valores de frequência, observado para o BMO.

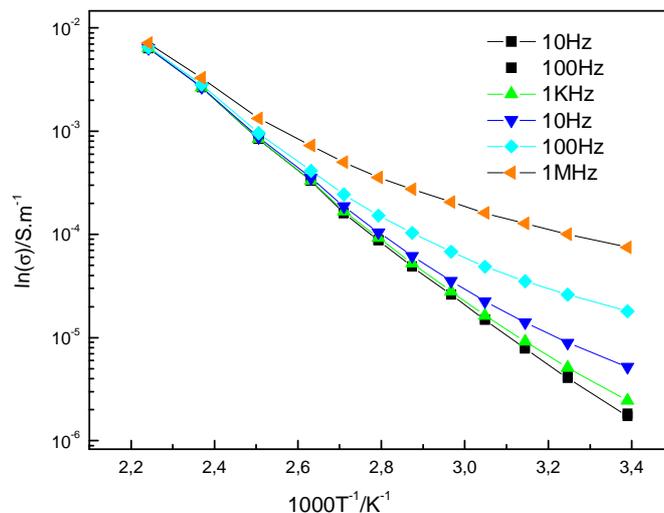


Figura 5-18. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural da condutividade para vários valores de frequências, observada para o $Bi_2Mn_4O_{10}$.

5.4 Simulações Estáticas no BMO

A Tabela 5-6 mostra os potenciais empregados no trabalho de simulação do $Bi_2Mn_4O_{10}$, cujos aspectos teóricos foram discutidos na seção 4.1. Como podemos ver da Tabela 5-6, a qual apresenta um comparativo entre os dados estruturais experimentais e calculados, os potenciais utilizados na simulação descrevem de uma forma bem aproximada a estrutura do material.

Tabela 5-6. Dados do potencial usado para modelar o BMO.

Potenciais de curto alcance					
Interação	A / eV	ρ / Å	C / eVÅ ⁶	Cutoffs / Å	
Bi – O	41529,55	0,220	0,00	25	
Mn⁴⁺ – O	3412,00	0,265	0,00	25	
Mn³⁺ – O	2001,13	0,295	0,00	25	
O – O	8047,96	0,263	34,5	25	
Bi – Bi	31244,50	0,329	0,00	25	
Potenciais de três corpos					
Interação	k / eV Å ⁻²	θ / grau	Cutoffs / Å		
			1-2	1-3	2-3
O – Mn⁴⁺ – O	3,000	100,400	2,5	2,5	4,5
O – Mn³⁺ – O	3,000	97,000	2,5	2,5	4,5
Parâmetros do modelo de casca					
Íon	k / eV Å ⁻²	Y / e	X / e		
Bi	310	8,5100	-5,5100		
Mn⁴⁺	198	4,1000	-0,1000		
Mn³⁺	198	3,2290	-0,2290		
O	16	0,0100	-2,0100		

Tabela 5-7– Comparação entre os dados estruturais experimentais [14] e calculados do composto BMO.

Parâmetro	Experimental	Calculado	Erro / %
Volume / Å³	371,021112	372,746702	0,47
a / Å	7,540000	7,503601	0,48
b / Å	8,534000	8,566605	0,38
c / Å	5,766000	5,798763	0,57

A Figura 5-19 mostra a dependência dos parâmetros de rede do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ com a pressão. Os símbolos indicam os resultados experimentais obtidos por Lopez *et al* [3], enquanto as linhas sólidas expressam os resultados da simulação estática, a qual é puramente clássica. Como se pode ver, a simulação clássica expressa adequadamente o comportamento dos parâmetros de rede com a pressão até uma pressão de 10 GPa, acima desse valor efeitos quânticos devido à existência de íons altamente polarizáveis Bi^{3+} com par de elétrons não compartilhados começam a predominar. Tendo em vista essa constatação simulou-se, através de simulação estática clássica, o comportamento das quantidades físicas constante dielétrica, constante elástica e energia de rede em função da pressão até uma pressão de 10 GPa.

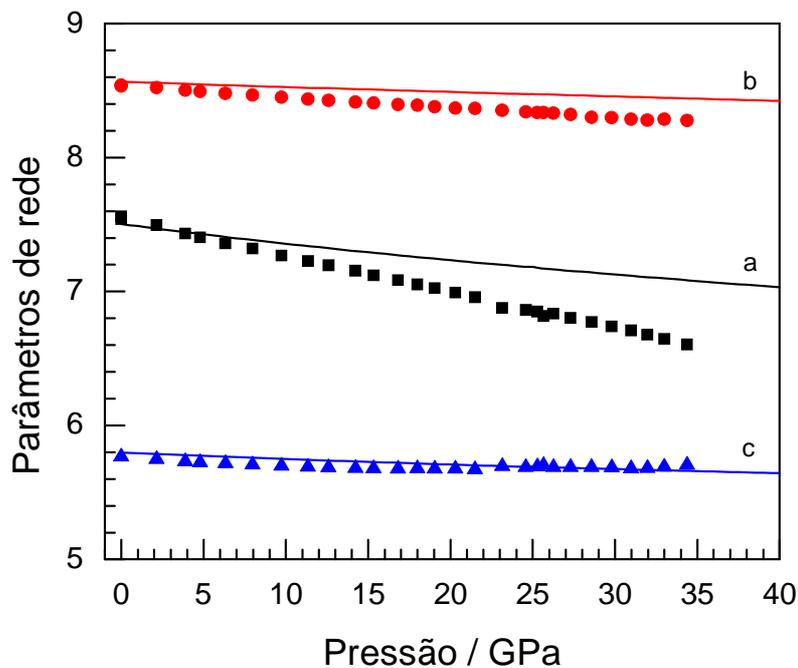


Figura 5-19. Comportamento dos parâmetros de rede calculados para o BMO em função da pressão. Os símbolos indicam os pontos experimentais obtidos por Lopez-De-La-Torre et al [3].

A Figura 5-20 mostra o comportamento da constante dielétrica do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ em função da pressão. Uma inspeção mostra que todas as componentes da constante dielétrica estática decrescem com o aumento da pressão. O que era de se esperar visto que com o aumento da pressão os íons ficam mais próximos um dos outros aumentando a rigidez das

ligações, provocando um decréscimo da polarizabilidade. Comportamento contrário ocorre com a constante dielétrica óptica, visto que suas componentes crescem linearmente com o aumento da pressão. Um fato interessante é o cruzamento das componentes κ_{22} e κ_{33} da constante dielétrica óptica.

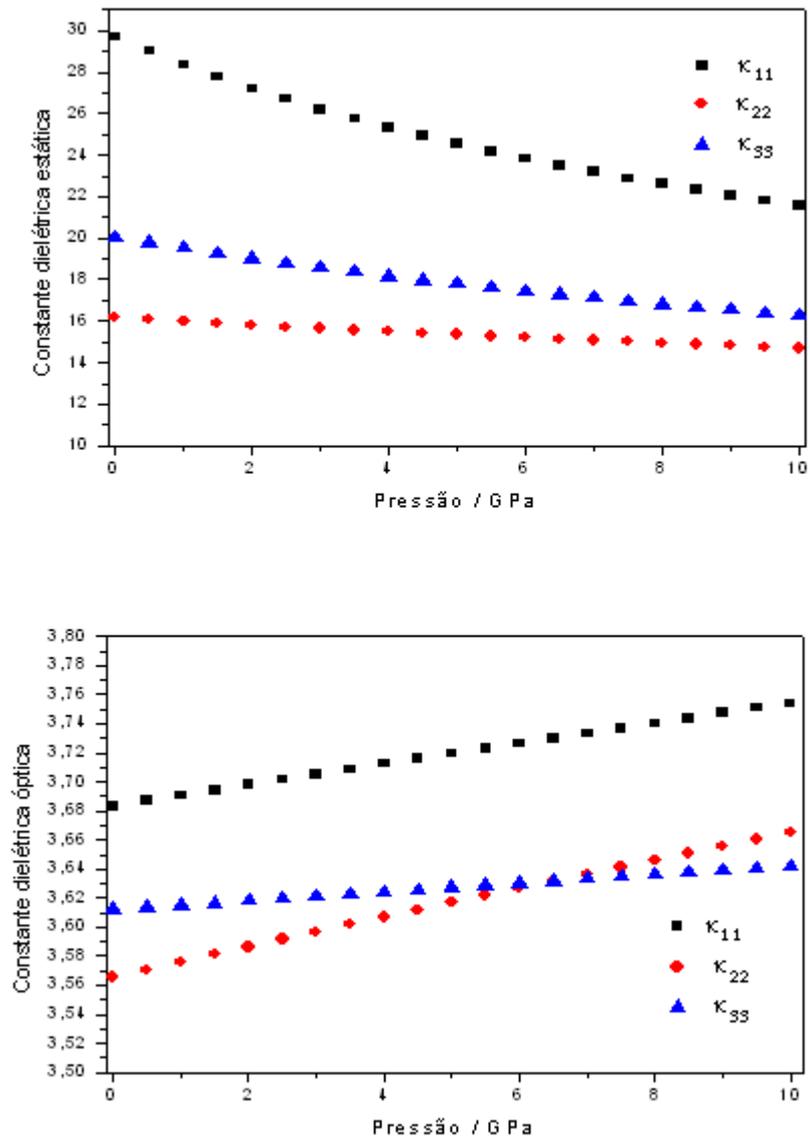


Figura 5-20. Dependência em termos da pressão das constantes dielétricas do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$.

A Figura 5-21 mostra a dependência das componentes do tensor de constante elástica com a pressão. Como se vê, da mesma forma que as componentes da constante dielétrica óptica, as componentes da constante elástica crescem quando a pressão cresce. Tal comportamento era de se esperar visto que a constante elástica é proporcional ao recíproco do volume. Também há um cruzamento entre as componentes C_{66} e C_{13} . As linhas na Figura 5-21 representam o ajuste feito nos gráficos (cujos dados se encontram na Tabela 5-8) das componentes da constante elástica que mostram que essas variam linearmente com a pressão, apresentando uma derivada $\left(\frac{dC_{ij}}{dP}\right)$ positiva. Como se pode ver do ajuste, a constante elástica C_{55} é a que apresenta menor derivada enquanto que C_{22} e C_{13} variam significativamente com o aumento da pressão, mostrando que essas componentes possuem uma forte dependência com os parâmetros estruturais do BMO.

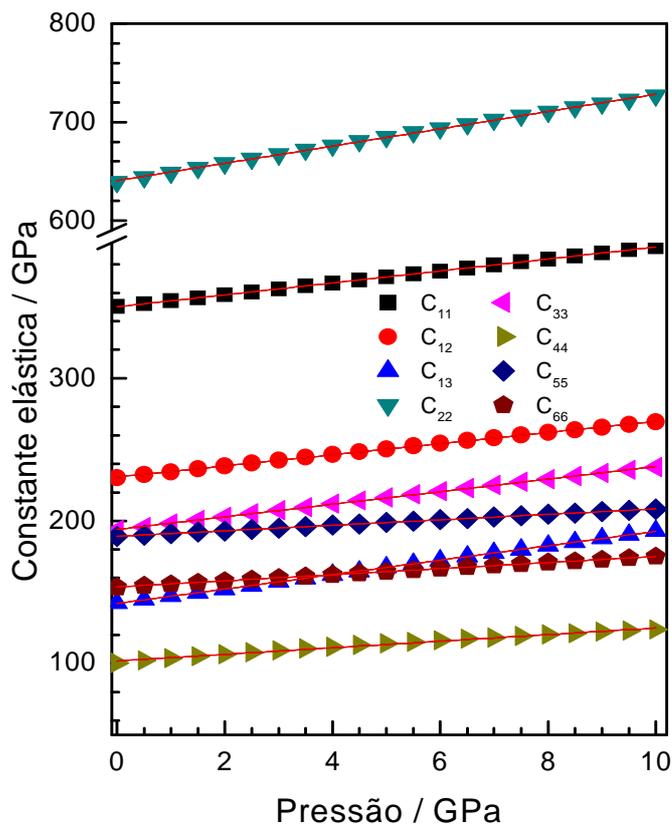


Figura 5-21. Comportamento das componentes do tensor constante elástica em função da pressão do $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. Os símbolos indicam os valores calculados e as linhas o ajuste linear.

Tabela 5-8. Dados do ajuste linear da constante elástica obtida através da simulação do BMO. Os valores entre parênteses correspondem aos erros.

Constantes elásticas	Intercessão (Pressão=0)/ GPa	Derivada
C_{11}	350,12 (0,04)	4,19 (0,01)
C_{12}	230,70 (0,10)	3,91 (0,02)
C_{13}	142,04 (0,05)	5,06 (0,01)
C_{22}	640,56 (0,30)	8,76 (0,05)
C_{33}	193,95 (0,11)	4,42 (0,02)
C_{44}	101,74 (0,27)	2,31 (0,05)
C_{55}	189,18 (0,02)	1,92 (0,02)
C_{66}	153,69 (0,03)	2,13 (0,01)

Na Figura 5-22 está representado o gráfico da energia de rede em função da pressão. Como se pode ver, a energia cresce linearmente com a pressão com uma derivada positiva igual a 2,19 eV GPa⁻¹. A Figura 5-23 mostra a dependência da razão entre os parâmetros de rede **c** e **a** (**c/a**) em função da pressão. De tal figura vemos que a razão **c/a** permanece constante com a pressão, possuindo um valor aproximado de 0,77. Assim esse modelo mostra que a fase do BMO é bastante estável quando o mesmo é submetido a pressões convencionais em pleno acordo com L. Lopez-de-la-Torre *et al* [3]. Em relação aos compostos Bi₂M₄O₉, o BMO é bem mais estável, pois na estrutura do mesmo existem o compartilhamento de borda entres duas pirâmides Mn³⁺O₅ orientadas numa direção paralela ao eixo *c*, sendo essas conectadas por dois oxigênios (ver Figura 1-9). Isso explica o fato do BMO apresentar uma estrutura mais rígida e menos suscetível às transições de fases induzidas por pressão. Já os compostos Bi₂M₄O₉ possuem tetraedros ligados por um oxigênio

formando uma desfavorável ligação M-O-M de ângulo igual a 180° , a qual é mais flexível e suscetível a mudanças com a pressão [3].

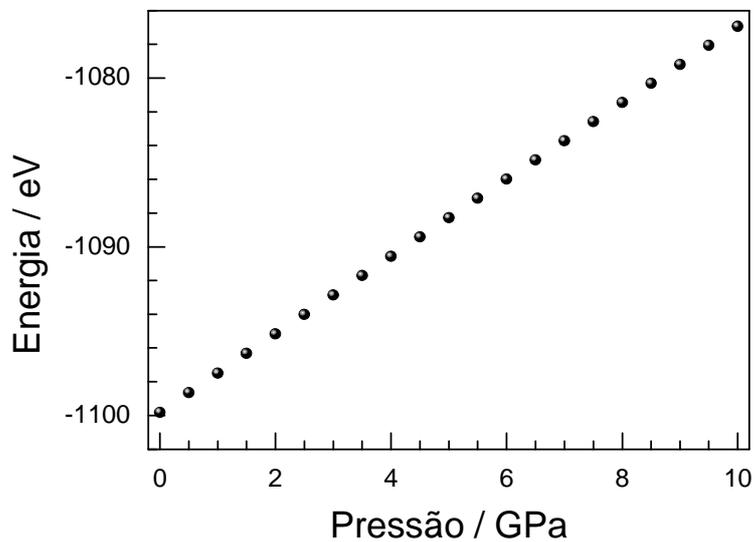


Figura 5-22. Dependência da energia de rede em função da pressão

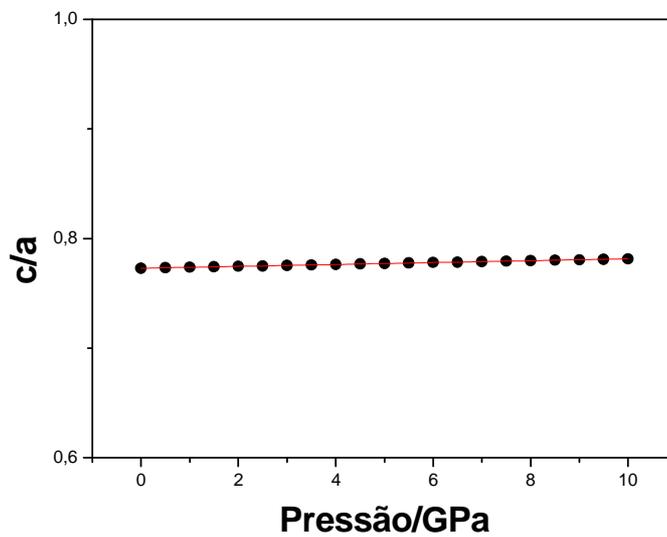


Figura 5-23. Dependência da razão c/a com a pressão

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho investigamos as propriedades vibracionais do BMO à temperatura ambiente através das espectroscopias Raman e no infravermelho e as propriedades dielétricas com o uso da espectroscopia de impedância. Também simulamos as propriedades físicas do BMO mediante a aplicação de simulação atomística estática bem como estimamos as posições e as simetrias dos modos usando o método FG de Wilson.

Do espectro Raman experimental, observamos apenas 10 modos dos 48 ativos previstos pela teoria de grupos. Isso se deve, provavelmente, ao fato das demais bandas não serem intensas o suficiente para serem observadas ou devido a ocorrência de superposição de bandas de modos degenerados. Os modos Raman foram observados nas seguintes posições 116, 187, 198, 235, 323, 396, 471, 488, 603 e 647 cm^{-1} . Os modos LO ativos no infravermelho foram obtidos do espectro da parte imaginária do inverso da constante dielétrica nas posições: 81, 110, 131, 171, 252, 286, 333, 361, 414, 437, 457, 518, 556, 632, 656, 671, 691, 708 e 757 cm^{-1} .

Através do uso do método FG de Wilson, classificamos os modos do BMO. Dos nossos cálculos vimos que são previstos modos tipo estiramento no plano ab para as cadeias MnO_6 para o intervalo de número de onda 600-760 cm^{-1} . Verificamos que os modos em torno de 580 cm^{-1} são devido a movimento de oxigênios O_1 ao longo do eixo c nos sítios piramidais. Nossos cálculos mostraram, ainda, modos do tipo dobramento angular e de libração para 400-570 cm^{-1} e 300-400 cm^{-1} , respectivamente. Os modos de 180-320 cm^{-1} são devido às intensas translações dos íons Mn^{3+} , as quais justificam as intensas bandas Raman observadas em 190 e 324 cm^{-1} no espectro experimental. De acordo com os cálculos os modos de baixa energia (80-130 cm^{-1}) são devido às translações dos íons Bi.

Do estudo das propriedades dielétricas do BMO concluímos que o fenômeno de relaxação nesse composto deve-se a mecanismos condutivos, já que picos apareceram apenas no gráfico de Bode da parte imaginária do módulo elétrico não aparecendo no gráfico da parte imaginária da constante dielétrica. A constante dielétrica, por sua vez, mostrou-se fortemente dependente da condutividade, apresentando um crescimento acentuado com a temperatura. No regime de baixas frequências a condutividade mostrou-se independente dessas, predominando assim a condutividade dc. O BMO apresentou ainda contribuições de grão e contorno de grão para a impedância.

Obtivemos uma energia de ativação de 0,63 eV para o BMO, valor bem próximo da energia de ativação reportado na literatura para mecanismos de condução por polarons [51]. Este fato juntamente com o efeito Jahn – Teller do Mn^{3+} nos leva a sugerir que os mecanismos condutivos são atribuídos a saltos de polarons. Os picos que apareceram no gráfico da parte real da constante dielétrica em função da temperatura, os quais decrescem com o aumento da frequência e se deslocam em direção a altas temperaturas, são provavelmente devido a processos relaxativos termicamente ativados associados a saltos de polarons entre estados localizados.

Por fim modelamos o BMO através de simulação estática clássica com pressão, a qual descreveu bem o material até 10 GPa. Os parâmetros de rede não apresentaram qualquer anomalia. A constante dielétrica estática apresentou um decrescimento com o aumento da pressão enquanto a ótica mostrou comportamento oposto. Todas as componentes da constante elástica bem como a energia de rede apresentaram uma dependência linear com a pressão possuindo derivada positiva. Assim nosso modelo mostrou que o BMO até pressão de 10 GPa não apresenta transição de fase, sendo bastante estável.

Como perspectivas futuras têm-se o seguinte:

- Medir as propriedades térmicas do BMO com uso do DSC com o intuito de determinar se a transição ferroelétrica em 290 K reportada na literatura para o composto tem caráter displacivo ou ordem-desordem ou se é uma mistura de ambos. Esta técnica nos permite discernir entre esses dois tipos de transições, porque se pode através dos termogramas calcular o excesso de entropia (ΔS) e dividi-lo por $R \ln 2$, onde R é a constante molar dos gases. Se o resultado obtido for um valor da ordem de 1, a transição será ordem-desordem. Caso o

valor seja da ordem ou menor que 0,1, a transição é puramente displaciva. Nas situações em que o resultado fica entre 0,1 e 1, tem-se uma mistura entre as transições de caráter puramente displacivo e ordem-desordem.

- Medir o espectro Raman do BMO em temperaturas acima de 450 K para investigar possíveis transições de fase estrutural que o mesmo pode apresentar nesse regime.

Referências Bibliográficas

1. S.K.H.Schneider and R.X.Fischer, (Wiley-VCH, Weinheim, 2005), Chap. 1.
2. David J.Duval, Subhash H.Risbud, and James F.Shackelford, Edited by James F.Shackelford and Robert H.Doremus (Springer, New York, 2008), Chap. 2, p. 27.
3. L. Lopez-De-La-Torre *et al.*, Journal of Solid State Chemistry **182**, 767 (2009).
4. N. Nguyen, M. Legrain, A. Ducouret, and B. Raveau, Journal of Materials Chemistry **9**, 731 (1999).
5. Z. H. Sun *et al.*, Journal of Applied Physics **99**, (2006).
6. D. K. Shukla *et al.*, Journal of Applied Physics **104**, (2008).
7. E. F. Bertaut, G. Buisson, Quezelam.S, and G. Quezel, Solid State Communications **5**, 25-& (1967).
8. N. Nhzeki and M. Wachi, Zeitschrift fur Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie **127**, 173-& (1968).
9. I. D. Zhitomirskii *et al.*, Fizika Tverdogo Tela **25**, 953 (1983).
10. A. Munoz *et al.*, Physical Review B **65**, (2002).
11. Y. Q. Lin *et al.*, Journal of Applied Physics **105**, (2009).
12. K. J. D. MacKenzie, T. Dougherty, and J. Barrel, Journal of the European Ceramic Society **28**, 499 (2008).
13. E. I. Golovenchits, V. A. Sanin, and A. V. Babinskii, Journal of Experimental and Theoretical Physics **85**, 156 (1997).
14. A. Grzechnik, M. Tolkiehn, W. Morgenroth, and K. Friese, Journal of Physics-Condensed Matter **22**, (2010).
15. A. F. Garcia-Flores *et al.*, Physical Review B **73**, (2006).
16. Mark E.Orazem and Bernard Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2008).
17. André Moliton, *Applied Electromagnetism and Materials* (Springer, New York, 2007).

18. J.Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
19. D.L.Chinaglia, G.Gozzi, R.A.M Alfaro, and R.Hessel. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 30, 4504. 2009.
20. B. S. Prakash and K. B. R. Varma, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **17**, 899 (2006).
21. A. Huanosta-Tera *et al.*, *Scripta Materialia* **42**, 603 (2000).
22. K. S. Rao, P. M. Krishna, D. M. Prasad, and D. Gangadharudu, *Journal of Materials Science* **42**, 4801 (2007).
23. Kléber Daum Machado, *Teoria do Eletromagnetismo* (UEPG, Ponta Grossa, 2010), Vol. 1.
24. Renê Robert, Edemir Luiz Kowalski, and Daisy de Melo Gomes. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 30[3], 3307. 2008.
25. W.D.Kingery, H.K.Bowen, and D.R Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (John Wiley & Sons, New York, 1976).
26. Leandra Oliveira Salmazo, Wellington Alves, and Prof.Dr.Marcos Augusto de Lima Nobre, *Dielétricos Materiais. Correlação: Propriedades e Defeitos* (LaCCeF - Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais, Presidente Prudente, 2006).
27. John R.Ferraro, Kazuo Nakamoto, and Chris W.Brown, *Introductory Raman Spectroscopy* (Elsevier, USA, 2003).
28. Barbara Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, 2004).
29. Patricia B.Coleman, *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis* (CRC PRESS, Flórida, 1993).
30. Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1996).
31. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, and A.Jorio, *Group Theory. Application to the Physics of Condensed Matter* (Springer, Heidelberg, 2008).
32. Anildo Bristoti e Jorge Humberto Nicola, *Aplicações da Teoria de Grupos na Espectroscopia Raman e Infravermelho* (Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, Washington, 1980).

33. M.Balkanski, *Handbook of semiconductors* (T. S Moss, North-Holland, 1980).
34. F.Heitz, *Foundations of eletromagnetic theory* (Addison-Wesley, 1967).
35. B.Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy* (VCH, 1995).
36. G.Turrel, *Infrared and Raman of Crystals* (Academic Press, 1972).
37. J.T.Houghton and S.D.Smith, *Infra-red Physics* (Oxford, 1966).
38. Derek A.Long, *The Raman Effect* (John Wiley & Sons, New York, 2002).
39. Neil W.Ashcroft and N.David Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt College Publishers, New York, 1976).
40. David Halliday, Robert Resnick, and Kenneth S.Krane, *Física 4* (John Wiley & Sons, 2004), Vol. 2.
41. J.Gale, *General Utility Lattice Program* (Londres, 1997).
42. Eduardo Moraes Diniz, Universidade Federal do Maranhão-UFMA, 2006.
43. Ivan S.Oliveira e Victor L.B.de Jesus, *Introdução à Física do Estado Sólido* (Livraria da Física, São Paulo, 2005).
44. B. G. Dick and A. W. Overhauser, *Physical Review* **112**, 90 (1958).
45. R. Fletcher, *Practical Methods of Optimisation* (John Wiley, Nova York, 1980).
46. W.H.Press, S.A.Teukolsky, Vetterling W.T, and B.P.Flannery, *Numerical Recipes* (Cambridge, 1992).
47. J. E.Bright Wilson and J.C.Decius, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill Book Company, Inc, Toronto, 1955).
48. D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
49. F. Gervais and B. Piriou, *Physical Review B* **10**, 1642 (1974).
50. J. J. Liu *et al.*, *Journal of Chemical Physics* **119**, 2812 (2003).
51. A. Dutta, T. P. Sinha, and S. Shannigrahi, *Physical Review B* **76**, (2007).
52. A. L. Shluger and A. M. Stoneham, *Journal of Physics-Condensed Matter* **5**, 3049 (1993).