Joaquim Agostinho Gomes Moreira

Estrutura, dinâmica e transições de fase do arseniato de betaína

Departamento de Física
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Fevereiro de 2000

Joaquim Agostinho Gomes Moreira

Estrutura, dinâmica e transições de fase do arseniato de betaína

Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Doutor em Física

Departamento de Física
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Fevereiro / 2000

À Rosário
À Ana Catarina
Ao João Filipe

As minhas primeiras palavras de agradecimento vão para os meus orientadores e amigos, a Professora Doutora Maria Renata Arala Chaves e o Professor Doutor Abílio de Jesus Monteiro Almeida. À Professora Doutora Maria Renata agradeço o acolhimento no seu grupo de investigação e por ter colocado à minha disposição o equipamento e o material necessários para a realização deste trabalho. Agradeço ainda as possibilidades de estágio que me criou e o estabelecimento de contactos quer em Portugal quer no estrangeiro. Ao Professor Doutor Abílio Almeida agradeço o entusiasmo e a cooperação que manteve comigo durante os trabalhos experimentais. Beneficiei imenso da sua experiência laboratorial. Aos dois agradeço a solícita discussão e interpretação dos resultados experimentais, a sua atitude crítica sobre aspectos menos claros e as sugestões de trabalho, o rigor e a clareza das ideias. Tenho a certeza de que o seu empenho, crítica e dedicação foram decisivos para a conclusão deste trabalho. O meu reconhecimento também se estende ao plano Humano, onde sempre encontrei honestidade, transparência e amizade. Num mundo onde os Valores Humanos são muitas vezes postos de lado, o seu comportamento é exemplar. São dois Professores que me marcaram decisivamente.

Ao Doutor A. Klöpperpieper agradeço os excelentes cristais e amostras que me disponibilizou e que tornaram possível o trabalho apresentado nesta tese.

À Professora Doutora Maria Margarida Costa e à Professora Doutora Lourdes Andrade agradeço a disponibilidade com que me receberam no Laboratório de Estudos de Materiais por Difracção de Raios X e o entusiasmo com que sempre acompanharam os trabalhos realizados em colaboração. Em particular, estou grato à Professor Doutora Margarida Costa por todas as facilidades concedidas no que diz respeito à utilização dos difractómetros e programas de análise, nunca esquecendo a solicitude e amabilidade com que sempre acompanhou os meus trabalhos.

Ao Professor Doutor François Gervais e ao seu Grupo agradeço o excelente acolhimento no Centre de Recherche sur la Physique des Hautes Temperatures, CNRS - Orléans, para a realização das experiências de espectroscopia de reflectividade no infravermelho. Aos Doutores Patrick Simon e Domingos de Sousa Meneses agradeço a disponibilidade na orientação das experiências e as sugestões para análise, bem como a disponibilização de um excelente programa de simulação dos espectros de reflectividade.

Ao Doutor Jean-Michel Kiat agradeço as diligências que efectuou para a realização de um estágio no Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, CNRS-Paris. Ao Prof. Doutor Yuri I. Yuzyuk agradeço a sua participação na realização de algumas experiências de difusão Raman, na análise e na interpretação dos resultados.

Aos meus colegas, Dr. Luis Vieira, Doutor Vicente Fonseca, Doutora Manuela Lopes dos Santos e Dra. Filipa Pinto agradeço o apoio prestado na elaboração de programas de simulação de espectros Raman, na ajuda na realização de experiências, bem como na discussão de alguns dos resultados experimentais.

Ao Sr. Albano Costa estou grato pela sua assistência técnica e pela construção dos porta-amostras para as medidas dieléctricas e do sistema de baixas temperaturas utilizado nos estudos de espectroscopia de difusão Raman.

Agradeço ainda ao Programa Praxis XXI a bolsa de doutoramento (DB/3192/94) de que usufrui durante quatro anos e ao Service Culturel, Scientifique et de Coopération de l'Ambassade de France au Portugal que financeou três estágios que realizei em laboratórios franceses.

Finalmente, agradeço à minha mulher, Maria do Rosário, a disponibilidade e todo o apoio com que me acompanhou durante estes anos de trabalho. Em particular, estou-lhe grato por me ter proporcionado o ambiente de tranquilidade indispensável para a escrita desta tese. Agradeço-lhe toda a compreensão e carinho, mesmo quando lhe sacrifiquei momentos de convívio. A Ela e aos meus Filhos dedico todo este meu esforço.

Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo experimental relativo à sequência de transições de fase no arseniato de betaína (BA) e nos compostos parcial e fortemente deuterados ($BA_{1-x}DBA_x$), focando principalmente a estrutura das fases e a dinâmica dos processos envolvidos. Neste estudo foram utilizadas técnicas de difracção de raios X, de espectroscopia vibracional e técnicas macroscópicas de caracterização das propriedades dieléctricas.

Os resultados apresentados nesta tese permitem clarificar alguns dos aspectos controversos do comportamento crítico do sistema $BA_{1-x}DBA_x$, em particular conhecer a contribuição das pontes de hidrogénio, das moléculas de betaína e dos iões arseniato nos mecanismos responsáveis pela sequência de transições de fase a baixas temperaturas.

O estudo estrutural realizado a baixas temperaturas mostra claramente a existência de duas transições de fase no arseniato de betaína, que ocorrem a 119 K e a 107 K. O comportamento da intensidade dos picos de Bragg utilizados para o estudo das regras de extinção no BA, indica que a 150 K começam a observar-se pequenas deformações ou reorientações das suas unidades moleculares, que constituem uma manifestação de efeitos precursores das transições de fase a baixas temperaturas. Embora de um modo indirecto, alguns resultados experimentais apontam para a existência de agregados polares abaixo de 150 K. O comportamento em temperatura do modo relaxacional observado nos espectros de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho indicam que a transição de fase a 119 K é predominantemente do tipo ordem-desordem, associada à ordenação dos protões nas pontes de hidrogénio mais fortes. Contudo, há evidências para que a transição de fase a 119 K tenha também um pequeno caracter de deslocamento, sem que no entanto tivesse sido detectado um modo mole. A transição de fase a 107 K parece estar associada a pequenas deformações da molécula de arseniato de betaína. A polarização espontânea é nula na direcção *a*, pelo que o BA é um ferroeléctrico uniaxial, cujo eixo polar é paralelo às cadeias.

O conjunto de resultados experimentais obtidos no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ mostra a existência de três transições de fase neste composto abaixo da temperatura ambiente, que ocorrem a 163 K, 132 K e 85 K. A transição de fase para-antiferroeléctrica a 163 K é do tipo ordem-desordem, associada à ordenação dos protões das pontes de hidrogénio paralelas às cadeias. As anomalias observadas na frequência em função da temperatura das bandas ABC apontam para que a transição de fase antiferro-ferroeléctrica esteja associada à ordenação dos protões das pontes de hidrogénio O6-H15···O6. Este resultado e outros, anteriormente publicados, sugerem que a fase ferroeléctrica neste composto não resulta da inversão de uma das subredes da estrutura antiferroeléctrica. O decréscimo da polarização espontânea e as anomalias observadas na frequência dos modos internos das pontes de hidrogénio a 85 K indicam que a transição de fase que se observa a esta temperatura está associada ao reforço das interacções do tipo antiferroeléctrico em relação às do tipo ferroeléctrico, pondo em evidência a coexistência de interacções competitivas no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

O comportamento dieléctrico dos compostos fortemente deuterados foram analisados com base num modelo fenomenológico de Landau, desenvolvido por E. V. Balashova *et al*, que considera dois parâmetros de ordem unidimensionais, um polar e outro estrutural. Os valores obtidos para os parâmetros que caracterizam o comportamento crítico destes compostos mostram que existe um forte acoplamento entre os parâmetros de ordem estrutural e polar. O modelo não pôde ser aplicado ao arseniato de betaína devido ao comportamento crítico apresentado por este material.

Résumé

Ce travail présente une étude expérimentale rélative à la séquence de transitions de phase dans l'arséniate de bétaine (BA) et dans les composés partiel et fortement deuteriés ($BA_{1-x}DBA_x$). Il a mis en évidence la structure des phases et la dynamique associée aux differents procès. Des techniques de diffraction de rayons-X, de spectroscopie vibrationelle et des techniques macroscopiques de caractérization des propriétés diélectriques ont été utilisées dans cette étude.

Les résutats présentés dans cette thése permettent de clarifier le comportement critique du système $BA_{1-x}DBA_x$ et, en particulier, il a permis de mieux connaître la contribuition des ponts d'hydrogène, des molecules de bétaine et des ions arséniate aux mécanismes responsables dans la séquence de transitions de phase au-dessous de la température ambiante.

L'étude structurale réalisée montre clairement l'existence de deux transitions de phase dans l'arséniate de bétaine, qui ont lieu à 119 K et à 107 K. L'étude des règles d'extinction associées à l'évolution en température de l'intensité des raies de Bragg dans l'arséniate de bétaine, indique que des petites déformations ou réorientations de leurs unités moléculaires tiennent lieu à 150 K. Ce phénomène constitue une manifestation d'effets précurseurs des transtions de phase aux basses températures. Bien que de façon indirecte, les résultats expérimentaux montrent l'existence d'agrégats polaires au-dessous de 150 K. Le comportement en température du mode relaxationel observé dans les spectres de diffusion Raman et de réflection dans l'infrarouge indique que la transition de phase à 119 K est essentiallement du type ordre-désordre, associée à la localisation coopérative des protons dans les ponts d'hydrogène plus forts. Cependant, la transition de phase à 119 K a, aussi, un faible caractère de displacive, mais néanmoins un mode mou n'a pas été décelé. La transition de phase à 107 K semble être associée à des petites déformations de la molécule de l'arséniate de bétaine. La polarisation spontanée est nulle dans la direction *a*, ce que signifie que l'arséniate de bétaine est un ferroélectrique uniaxial, dont l'axe polaire est parallèle aux chaînes.

L'ensemble de résultats expérimentaux obtenus dans le $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ au-dessous de la température ambiante montre l'existence de trois transitions de phase qui ont lieu à 163 K, à 132 K et à 85 K. La transition de phase para-antiferroélectrique à 163 K est du type ordre-désordre, associée à la localisation coopérative des deuterons dans les ponts d'hydrogène parallèles aux chaînes. Les anomalies observées dans la fréquence en fonction de la température des bandes ABC indiquent que la transition de phase antiferro-ferroélectrique est lié à l'ordre des ponts d'hydrogène O6-H15···O6. L'ensemble de résultats publiés avant et ceux obtenus dans ce travail indiquent que la phase ferroélectrique ne résulte pas de l'inversion d'un des sous-réseaux par rapport à l'autre. La diminuation de la polarisation spontanée et les anomalies observées dans la fréquence des modes internes des ponts d'hydrogène à 85 K indiquent que la transition de phase observée à cette température est associée au reinforcemment des interactions du type antiferroélectrique par rapport à celles du type ferroélectrique, mettant ainsi en evidence l'existence d'interactions competitives dans le $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

Le comportement dieléctrique des composés fortement deuteriés a été analisé a l'aide d'un modèle phenomenologique de Landau, développé par E. V. Balashova *et al.* Ce modèle considère deux paramètres d'ordre unidimensionels, l'un polaire et l'autre structurel. Les paramètres qui caractérisent le comportement critique de ces composés ont été obtenus et ils montrent qu'il y a un fort couplage entre les paramètres d'ordre structural et polaire. Ce modèle ne décrit pas le comportement critique de l'arséniate de bétaine.

Abstract

We present here an experimental study of the sequence of phase transitions in betaine arsenate (BA) and in the weakly and strongly deuterated betaine arsenate ($BA_{1-x}DBA_x$), emphasizing especially the structural aspects of their phases and the dynamics of the relevant processes. We used X-ray diffraction, vibrational spectroscopy and macroscopic characterization of the dielectric properties.

The results presented in this thesis clarify some controversial aspects of the critical behaviour of the system $BA_{1-x}DBA_x$, particularly regarding the contribution of the hydrogen bonds, of the betaine molecule and the arsenate ion to the mechanisms responsible for the sequence of phase transitions at low temperatures.

The structural study performed at low temperatures clearly shows the existence of two phase transitions in betaine arsenate, occurring at 119 K and at 107 K. The behaviour of the intensity of the Bragg peaks used in the study of the extinction rules in BA, shows evidence, at around 150 K, of small deformations or reorientations of their molecular units, which constitute a manifestation of the precursor effects of the phase transitions occurring at lower temperatures. Albeit indirectly, some experimental results suggest the existence of polar clusters below 150 K. The temperature behaviour of the relaxational mode observed in Raman and infrared reflectivity spectroscopy, indicates that the transition at 119 K is predominantly of the order-disorder type, driven by the ordering of the protons in the stronger hydrogen bonds. Nevertheless, there is evidence of weak displacement character, even though no soft mode was detected. The phase transition at 107 K appears to be associated with small deformation in the betaine arsenate molecule. The spontaneous polarization is zero in the *a* direction, which means that BA is an uniaxial ferroelectric with the polar axis parallel to the chains.

The experimental study of $BA0{,}08DBA_{0,92}$ shows the existence of three phase transitions below room temperature, namely at 163 K, at 132 K and at 85 K. The para-antiferroelectric phase transition at 163 K is of order-disorder type, driven by the ordering of the protons/deuterons in the hydrogen bond parallel to the chains. The anomalies observed in the temperature dependence of the frequency of the ABC bands suggest that the antiferro-ferroelectric phase transition is associated with the ordering of the protons of the hydrogen bonds O6-H15···O6. This and other results, previously published, suggest that the ferroelectric state in this compound does not arise from the flipping of one of the sublattices of the antiferroelectric structure. The decrease in spontaneous polarization and the anomalies observed in the frequencies of the internal modes of the hydrogen bonds at 85 K indicate that the phase transition occurring at this temperature is associated with an increase of antiferroelectric interactions relative to the ferroelectric ones, thereby confirming the coexistence of competitive interactions in $BA0{,}08DBA_{0,92}$.

The dielectric behaviour of the strongly deuterated compounds was analyzed on the basis of a phenomenological Landau-like model, developed by E. V. Balashova *et al*, which considers two unidimensional order parameters, one polar and the other one structural. The values obtained for the parameters that characterize the critical behaviour of these compounds show that there is a strong coupling between the structural and polar order parameters. The critical behaviour observed in betaine arsenate was not compatible with the predictions of this model.

Agradecimentos 5
Resumo 7
Résumé 9
Abstract 11
Índice 13

Introdução 19

Capítulo 1 - O arseniato de betaína 25
1.1. O arseniato de betaína 29
1.2. O arseniato de betaína deuterado 37
1.3. Modelos fenomenológicos 41
1.4. Problemática e objectivos 42
Referências do Capítulo 1 45

Capítulo 2 - Fundamentos teóricos 47
2.1. Fenómenos de relaxação dieléctrica 49
2.1.1. A constante dieléctrica 49
2.1.2. Processo de relaxação dipolar 51
2.1.3. Relações de Kramers-Kröning 52
2.1.4. Modelos de relaxação dipolar 53
2.1.4.1. Modelo de Debye e a lei de Arrhenius 53
2.1.4.2. Modelo não exponencial 55
2.1.5. Distribuição dos tempos de relaxação 55
2.1.5.1. Modelo de Debye-Wagner 56
2.1.5.2. Modelo de Fröhlich 56
2.1.5.3. Modelo de Cole-Cole 57
2.1.5.4. Modelo de Davidson-Cole 59
2.1.5.5. Modelo de Havriliak-Negami 60
2.2. Aspectos gerais da difracção elástica de raios X 62
2.2.1. Difracção elástica de raios X por um cristal: condição de Laüe 62
2.2.2. Construção de Ewald 65
2.2.3. Lei de Bragg 66
2.2.4. Intensidade difractada e factor de estrutura cristalina 66
2.2.5. Ausências sistemáticas 67

2.3. Dinâmica da rede e espectroscopia vibracional 69
2.3.1. Teoria clássica da reflectividade no infravermelho 70
2.3.1.1. Teoria clássica da absorção e reflexão no infravermelho por um cristal diatómico 70
2.3.1.2. Relação de Lyddane-Sachs-Teller generalizada 73
2.3.1.3. Introdução do amortecimento na equação do movimento 74
2.3.1.4. Estrutura dos modos ópticos transversais e longitudinais 75
2.3.1.5. Modelo factorizado da constante dieléctrica 76
2.3.1.6. Modo relaxacional 77
2.3.1.7. Funções ópticas 77
2.3.1.8. Cargas efectivas 78
2.3.2. Teoria clássica da difusão 80
2.3.2.1. Intensidade e propriedades direccionais das bandas Raman..... 83
2.3.2.2. Descrição fenomenológica do espectro Raman 83
2.3.3. Teoria semi-clássica da difusão Raman e da reflectividade no infravermelho 84
2.3.4. Invariância dos operadores μ_i^o e α_{ij} e regras de selecção 86
2.3.4.1. Simetria do operador momento dipolar eléctrico..... 86
2.3.4.2. Simetria do operador polarizabilidade 87
2.3.4.3. Regras de selecção 88
2.3.5. Determinação da simetria e da actividade óptica dos modos de vibração 88
2.3.5.1. Método do grupo factor..... 89
2.3.5.2. Método da correlação 91
2.3.6. Alteração das regras de selecção para difusão Raman 91
2.4. Processos dinâmicos em dieléctricos e modos de relaxação 92
Referências do Capítulo 2..... 95

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais 97
3.1. Técnicas experimentais de difracção de raios X..... 99
3.1.1. Método de Debye-Scherrer 99
3.1.1.1. Descrição da técnica experimental 100
3.1.1.2. Preparação das amostras..... 102
3.1.1.3. Análise dos espectros..... 102
3.1.2. Método de Bragg-Brentano 104
3.1.2.1. Descrição da técnica experimental 105
3.1.2.2. Preparação das amostras..... 107
3.1.2.3. Método de análise dos espectros..... 108
3.1.3. Recolha das intensidade dos feixes difractados por um cristal simples 109
3.1.3.1. Descrição da técnica experimental 109
3.1.3.2. Preparação das amostras..... 111

3.1.3.3. Refinamento da estrutura do $BA_{1-x}DBA_x$ 111
3.2. Espectroscopia de reflectividade no infravermelho por interferometria de varrimento 112
3.2.1. Princípio do método 112
3.2.2. O espectrómetro Bruker IFS 307 114
3.2.3. Análise dos espectros 116
3.2.3.1. Análise de Kramers-Kröning 116
3.2.3.2. Simulação dos espectros 118
3.3. Espectroscopia de difusão Raman polarizada 119
3.3.1. Princípio do método 119
3.3.2. Descrição do equipamento 119
3.3.3. Sistema de baixas temperaturas 124
3.3.4. Análise dos espectros 126
3.3.5. Preparação das amostras 127
3.4. Técnica de medida da constante dieléctrica complexa 127
3.4.1. Princípio do método 127
3.4.2. Técnica experimental 129
3.4.3. Análise dos resultados 131
3.5. Técnica de medida da corrente piroeléctrica 131
3.6. Preparação das amostras, montagem e sistema de baixas temperaturas nas medidas dieléctricas 133
Referências do Capítulo 3 136

Capítulo 4 – Resultados experimentais e interpretação 137
4.1. Resultados experimentais obtidos por difracção de raios X no $BA_{1-x}DBA_x$ 139
4.1.1. Efeito da deuteração nos parâmetros cristalográficos à temperatura ambiente 139
4.1.2. Refinamento da estrutura dos compostos $BA_{1-x}DBA_x$ à temperatura ambiente 141
4.1.2.1. Efeito da deuteração nos parâmetros de ligação química 141
4.1.2.2. Mapas de densidades electrónicas 151
4.1.3. Variação dos parâmetros cristalográficos em função da temperatura 156
4.1.3.1. Arseniato de betaína 156
4.1.3.2. Arseniato de betaína deuterado: $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ 160
4.1.4. Simetria das fases de baixa temperatura 163
4.1.4.1. Arseniato de betaína 163
4.1.4.2. Arseniato de betaína deuterado: $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ 166
4.1.5. Interpretação e discussão dos resultados 169
4.1.5.1. O arseniato de betaína 169
4.1.5.2. O arseniato de betaína deuterado: $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ 171

4.2. Determinação da simetria e da actividade óptica dos modos normais de vibração no $BA_{1-x}DBA_x$ 172
4.2.1. Simetria e actividade óptica dos modos normais de vibração do $BA_{1-x}DBA_x$ na fase paraeléctrica 172
4.2.1.1. Representações do grupo factor induzidas pelas representações das vibrações do ião arseniato 172
4.2.1.2. Representações do grupo factor induzidas pelas representações das vibrações da molécula de betaína 174
4.2.1.3. Representações do grupo factor induzidas pelas representações dos graus de liberdade de translação dos protões 176
4.2.1.4. Representação irredutível associada aos modos de vibração do $BA_{1-x}DBA_x$ na fase paraeléctrica 177
4.2.2. Simetria e actividade óptica dos modos normais de vibração do $BA_{1-x}DBA_x$ na fase ferroeléctrica 178
4.3. Resultados experimentais obtidos por espectroscopia vibracional no $BA_{1-x}DBA_x$ 181
4.3.1. Identificação de modos 187
4.3.1.1. Modos ópticos externos 192
4.3.1.2. Modos internos do ião AsO_4^{3-} 196
4.3.1.3. Modos internos das pontes de hidrogénio 205
4.3.1.4. Modos internos da molécula de betaína 211
4.3.2. Sequência de fases no arseniato de betaína 213
4.3.2.1. Modos ópticos externos 213
4.3.2.2. Modos internos do ião arseniato 222
4.3.2.3. Modos internos das pontes de hidrogénio 234
4.3.2.4. Constante dieléctrica 237
4.3.2.5. Cargas efectivas 238
4.3.3. Sequência de fases no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ 240
4.3.3.1. Acoplamento entre modos 241
4.3.3.2. Modos externos 241
4.3.3.3. Modos internos do ião arseniato 248
4.3.3.4. Modos internos das pontes de hidrogénio 258
4.3.3.5. Constante dieléctrica 260
4.3.3.6. Cargas efectivas 261
4.4. Fenómenos de relaxação dieléctrica 263
4.4.1. Caracterização dieléctrica do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ na direcção *c* 263
4.4.2. Fenómenos de relaxação dieléctrica segundo a direcção *c* 265
4.4.2.1. Relaxação dieléctrica no BA 267
4.4.2.2. Acção de um campo eléctrico contínuo nos fenómenos de relaxação no BA 268

4.4.2.3. Fenómenos de relaxação no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ 270
4.4.2.4. Interpretação dos resultados 273
4.4.2.5. Análise de Arrhenius 274
4.4.3. Caracterização dieléctrica do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ na direcção *a* 276
4.4.4. Fenómenos de relaxação dieléctrica segundo a direcção *a* 278
4.4.4.1. Relaxação dieléctrica no BA 280
4.4.4.2. Fenómenos de relaxação no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ 282
4.4.5. Estudo do efeito piroeléctrico no BA segundo a direcção *a* 284
4.4.6. Interpretação dos resultados 286
Referências do Capítulo 4 288

Capítulo 5 – Discussão e conclusões 291
5.1. Resultados gerais 293
5.1.1. Anisotropia 293
5.1.2. Unidades estruturais na célula unitária 294
5.1.3. Acoplamento de modos 295
5.2. Estrutura e sequência de fases no BA 295
5.2.1. Estrutura a baixas temperaturas e transições de fase 295
5.2.2. Constante dieléctrica 298
5.3. Estrutura e sequência de fases no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ 298
5.4. Análise fenomenológica do $BA_{1-x}DBA_x$ ($x = 0,85$ e $x = 0,92$) 300
Referências do Capítulo 5 303

Introdução

As transições de fase são fenómenos correntes na Natureza. No estado sólido, algumas das transições de fase manifestam-se por modificações da estrutura do sistema, a qual pode ser associada a alterações de simetria.

A estrutura de um sólido pode modificar-se como consequência de alterações das ligações químicas entre os átomos constituintes - transição reconstrutiva - pelo deslocamento de um ou vários átomos, sem modificação das ligações químicas - transições do tipo deslocamento - ou pela reorientação de grupos atómicos ou pela ordenação cooperativa de átomos - transições do tipo ordem-desordem. Cada um destes tipos de transições de fase é governada por diferentes tipos de interacções e mecanismos microscópicos.

Devido às suas características universais, o estudo experimental das transições de fase em sólidos, através da medida de uma ou várias grandezas físicas na região crítica, sob o controlo de parâmetros externos, permite identificar os mecanismos mais relevantes na transição de fase, fornecendo as bases para a construção de modelos teóricos ou colocando novas questões interessantes no âmbito da física do estado sólido.

Ultimamente, tem sido dada especial atenção ao estudo de materiais dieléctricos que apresentam fenómenos de reorientação molecular e congelamento em configurações que não possuem ordem de longo alcance, bem como fenómenos de frustração devido à coexistência de interacções competitivas. Conhece-se um elevado número de materiais em que são determinantes os efeitos de interacções competitivas. É o caso de soluções sólidas de dois materiais isostruturais em que os compostos de base apresentam diferentes tipos de transições de fase, por exemplo, ferroeléctrica e antiferroeléctrica. Alguns dos materiais que têm sido mais estudados são $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, $KBr_{1-x}(CN)_x$, $KCl_{1-x}(CN)_x$, $K_{1-x}Na_xTaO_3$, $K_{1-x}Li_xTaO_3$ e $KTa_{1-x}Nb_xO_3$.

Há duas décadas, descobriu-se um sistema puro em que há algumas evidências para a existência de interacções competitivas do tipo ferroeléctrico e antiferroeléctrico: o arseniato de betaína. Contrariamente aos compostos anteriormente mencionados, a competição entre interacções ferroeléctricas e antiferroeléctricas não resulta numa fase de vidro dipolar. A transição de fase que ocorre a baixas temperaturas no arseniato de betaína (T_c = 119 K) foi descrita como sendo uma transição de fase ferroeléctrica do tipo ordem-desordem. No entanto, as características da constante dieléctrica, do coeficiente piroeléctrico e dos ciclos de histerese em função da temperatura levaram a admitir a existência de complexos mecanismos microscópicos, os quais conduzem a desvios significativos em relação a uma transição de fase ordem-desordem típica.

O arseniato de betaína é um composto com pontes de hidrogénio fortemente assimétricas. A deuteração parcial ou total das pontes de hidrogénio permite evidenciar o

importante papel que desempenham os protões/deuterões na sequência de fases no arseniato de betaína e nos sistemas deuterados, já que a temperatura crítica da transição para a fase ferroeléctrica cresce com o grau de deuteração, surgindo uma fase antiferroeléctrica reentrante quando mais de 77% dos protões nas pontes de hidrogénio são substituídos por deuterões.

O estudo do arseniato de betaína e dos sistemas parcial e fortemente deuterados põe interessantes problemas de investigação fundamental e pode dar resposta a questões de interesse geral na área das transições de fase em materiais sólidos. Em particular, é interessante averiguar se há competição entre duas instabilidades homogéneas, uma estrutural e outra polar, ou se uma das instabilidades é determinada pela outra. Este estudo é também uma oportunidade para a investigação do papel desempenhado pelas pontes de hidrogénio em transições de fase de muitos outros materiais ferroeléctricos, antiferroeléctricos e com fases de vidro orientacional, dado que as consequências na dinâmica de um sistema com pontes de hidrogénio assimétricas não tem sido muito exploradas na literatura.

Pelas razões expostas, é indispensável realizar um estudo experimental detalhado das propriedades estruturais e dieléctricas do arseniato de betaína e dos compostos parcial ou fortemente deuterados. O presente trabalho pretende contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pela sequência de transições de fase destes compostos e das correspondentes características dieléctricas.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos.

No primeiro capítulo fazemos uma revisão bibliográfica sobre o arseniato de betaína e os sistemas deuterados e damos um resumo dos trabalhos científicos mais relevantes publicados até à data do início do trabalho apresentado nesta tese. Os principais resultados e propriedades destes compostos são sumariados, fazendo-se um levantamento dos problemas e aspectos menos compreendidos. Este capítulo termina com a apresentação dos objectivos e a metodologia do trabalho experimental desenvolvido.

Alguns dos conceitos teóricos que constituem a base para a análise e interpretação dos resultados são apresentados no capítulo 2.

As técnicas e as montagens experimentais são descritas no terceiro capítulo. São indicadas as condições de medida das grandezas físicas, a preparação das amostras utilizadas nas diversas técnicas experimentais e os métodos de análise dos respectivos resultados.

No capítulo 4 apresentamos os resultados experimentais obtidos no arseniato de betaína e em alguns compostos deuterados, através das diversas técnicas. O capítulo inicia-se com a exposição e discussão dos dados estruturais do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ e que servirão de base para a análise dos restantes resultados obtidos. Segue-se a apresentação e análise dos resultados obtidos por espectroscopia de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho, dando-se especial relevo ao estudo dos modos externos e dos modos internos associados ao ião arseniato e às pontes de hidrogénio. O capítulo continua com a caracterização dieléctrica do arseniato de betaína e do arseniato de betaína fortemente deuterado e a discussão dos fenómenos de relaxação dieléctrica nas direcções cristalográficas *a* e *c*, finalizando com a apresentação do estudo da polarização espontânea e induzida no arseniato de betaína na direcção *a*.

No último capítulo são discutidos diversos aspectos do sistema $BA_{1-x}DBA_x$, tais como a estrutura, anisotropia das propriedades térmicas, ópticas e dieléctricas, comportamento do parâmetro de ordem, efeitos precursores, sequência de transições de fase e o papel desempenhado pelas pontes de hidrogénio e os iões arseniato na dinâmica crítica deste sistema. Este capítulo termina com uma análise do comportamento dieléctrico do $BA_{0,15}DBA_{0,85}$ e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, com base num modelo de Landau com dois parâmetros de ordem, um estrutural e outro polar.

Capítulo 1

O arseniato de betaína

Os compostos de adição de radicais inorgânicos com moléculas orgânicas têm merecido uma crescente atenção nas últimas décadas, por parte da comunidade científica, devido às suas interessantes propriedades físico-químicas. Em particular, têm sido objecto de intensa investigação os compostos que contêm aminoácidos na sua composição. Um número significativo destes compostos apresenta uma diversidade e complexidade de transições de fase estruturais com grande interesse no estudo dos fenómenos críticos e exibe propriedades ópticas não-lineares com possíveis aplicações tecnológicas.

O aminoácido mais simples é a glicina, que na forma autoprotonada tem a fórmula química $NH_3^+CH_2COO^-$. Actualmente são conhecidos pelo menos sete compostos de adição com a glicina que apresentam uma transição de fase ferroeléctrica [1.1]. O composto mais estudado é o sulfato de triglicina, abreviadamente TGS, $(NH_3^+CH_2COO^-)_3.H_2SO_4$, cujas propriedades ferroeléctricas foram descobertas em 1956 por Matthias, Miller e Remeika [1.2]. Apesar de exaustivamente estudado, o TGS continua a ser objecto de interesse na investigação das transições de fase e dos fenómenos críticos[1]. O TGS é um material ferroeléctrico que apresenta uma transição de fase de segunda ordem (T_c = 49 °C), permitindo o estudo de fenómenos críticos muito perto da temperatura crítica. Por outro lado, é um ferroeléctrico do tipo ordem-desordem e contrariamente aos ferroeléctricos da família do diidrogenofosfato de potássio - KDP, as suas propriedades dieléctricas não são muito alteradas pela deuteração. Os resultados do estudo do TGS sugerem que as propriedades ferroeléctricas são basicamente descritas em termos de um modelo teórico simples, com um termo de efeito túnel associado aos protões das pontes de hidrogénio. Actualmente, o TGS é utilizado para a construção de detectores piroeléctricos e de radiação infravermelha. Substituindo um dos átomos de hidrogénio do grupo amina por um radial metil ($-CH_3$) obtém-se a metilglicina ou sarcosina. Desta família de compostos é conhecido apenas um material com propriedades ferroeléctricas: o cloreto de cálcio e trisarcosina, $(N(CH_3)H_2^+CH_2COO^-)_3.CaCl_2$ [1.1].

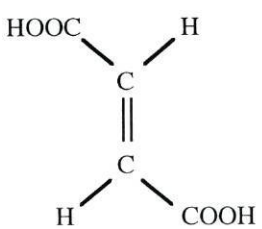
Prosseguindo no sentido de complexidade crescente, temos a trimetilglicina, também conhecida por betaína, que se obtém por substituição dos três átomos de hidrogénio do grupo amina da glicina por radicais metil. A sua fórmula química é $(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$. Alguns compostos de adição de betaína e grupos inorgânicos são já conhecidos desde os trabalhos de Stoltzenberg, em 1914 [1.3]. Porém, foi na década de 80 que se iniciou uma intensa investigação destes compostos, com a produção e estudo de novos sistemas de betaína no laboratório do Prof. H. E. Müser na Universidade de Saarbrücken, na Alemanha, o que

[1] Para se ter uma ideia do interesse que o TGS ainda desperta na comunidade científica, no 9th European Meeting on Ferroelectricity, realizado em Julho de 1999 em Praga, foram apresentadas 11 comunicações sobre trabalhos experimentais no TGS e DTGS (TGS deuterado).

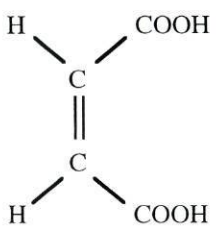
contribuiu significativamente para o desenvolvimento da Ferroelectricidade. O interesse científico surgiu com a descoberta de vários tipos de transições de fase estruturais entre fases com características ferroeléctricas, antiferroeléctricas, ferroelásticas, comensuráveis e incomensuráveis. A substituição parcial ou total de certos átomos ou grupos moleculares da parte inorgânica permite obter sistemas mistos em que é particularmente interessante o estudo de interacções competitivas e fenómenos de frustração, com a formação de fases de vidro dipolar. Embora sejam conhecidas cerca de duas centenas de compostos de adição com a betaína, apenas cerca de uma dezena de compostos puros apresentam transições de fase estruturais. Deste grupo destacamos alguns dos mais estudados. O cloreto de cálcio e betaína diidratado (BCCD) apresenta abaixo de 164 K uma sequência de fases moduladas comensuráveis e incomensuráveis, transitando, a 43 K, para uma fase não modulada ferroeléctrica [1.4-1.7]. O BCCD é um dos melhores exemplos de sistemas que exibem uma sequência de fases do tipo "escada do diabo incompleta". O borato de betaína (BB), o hidrogenomaleinato de betaína (BHM) e o fumarato de betaína (FB) apresentam transições de fases para-ferroelásticas a 142,5 K [1.9], 194 K [1.10] e 194 K [1.11], respectivamente[2]. O fosfato de betaína (BP) apresenta uma transição de fase antiferrodistorciva a 365 K com duplicação do parâmetro cristalográfico *c* [1.12, 1.13]. Abaixo de 86 K, o BP transforma-se num antiferroeléctrico e a 80 K ocorre uma duplicação do parâmetro cristalográfico *a* [1.12, 1.13]. A 70 K, a polarização da subrede é aproximadamente igual a 0,4 $\mu C \cdot cm^{-2}$ [1.12]. A deuteração do BP não altera a temperatura de transição de fase antiferrodistorciva. Todavia, a temperatura de transição para a fase antiferroeléctrica aumenta cerca de 33 K no sistema fortemente deuterado [1.12]. O fosfito de betaína (BPI) tem morfologia semelhante ao BP. O BPI apresenta uma transição de fase estrutural a 355 K, acompanhada por uma pequena anomalia na constante dieléctrica. Abaixo de 216 K, o BPI transforma-se num ferroeléctrico com polarização espontânea cujo valor de saturação é cerca de 1,4 $\mu C \cdot cm^{-2}$, sendo da mesma ordem de grandeza do valor de saturação da polarização espontânea medida no TGS [1.14]. Os compostos mistos $BP_{1-x}BPI_x$, que podem ser obtidos para qualquer valor de x, permitem estudar a competição entre mecanismos que

---

[2] Os ácidos maleico e fumárico são isómeros cis-trans:



ácido fumárico ou
trans-butenodióico



ácido maleico ou
cis-butenodióico

Embora O BHM e o FB tenham actividades ópticas diferentes, ambos possuem as mesmas propriedades ferroelásticas.

envolvem interacções do tipo antiferroeléctrico e ferroeléctrico, dando origem a fenómenos de frustração e à formação de fases de vidro dipolar [1.15, 1.16]. O arseniato de betaína (BA) é um material ferroelástico à temperatura ambiente e torna-se ferroeléctrico abaixo de 119 K [1.17]. A sequência de transições de fase é alterada pela substituição do hidrogénio do radical inorgânico pelo deutério. Para uma percentagem superior a 77% de deutério, o sistema misto $BA_{1-x}DBA_x$ apresenta uma fase antiferroeléctrica reentrante entre as fases paraeléctrica e ferroeléctrica [1.18]. O BA e o sistema misto $BA_{1-x}DBA_x$ são bons exemplos de materiais para o estudo da competição entre mecanismos do tipo antiferroeléctrico e ferroeléctrico e do papel desempenhado pelas pontes de hidrogénio nas transições de fase estruturais. O BA e o BP são compostos isostruturais, pelo que é possível a produção de cristais mistos BA_xBP_{1-x}. Os cristais mistos BA_xBP_{1-x} foram estudados detalhadamente por Maeda *et al* [1.19, 1.20] e Hayase *et al* [1.21], tendo sido descobertas fases de vidro dipolar em cristais com concentração de BA entre 50 % e 85 %. O efeito de parâmetros externos (temperatura, pressão e campo eléctrico contínuo) no comportamento crítico do sistema BA_xBP_{1-x} foi posteriormente estudado por Lanceroz-Méndez *et al* utilizando diversas técnicas microscópicas e macroscópicas [1.22 a 1.24].

O arseniato de betaína e o arseniato de betaína deuterado constituem o tema de investigação experimental deste trabalho. Parece-nos, pois, indispensável apresentar desde já uma visão global do conhecimento destes sistemas à data do início dos nossos trabalhos.

1. 1. O Arseniato de betaína.

Os cristais de arseniato de betaína foram sintetizados pela primeira vez por J. Albers e A. Klöpperpieper em 1982, através da evaporação controlada a temperatura constante ($T \approx 315$ K) de uma solução aquosa de betaína e ácido arsénico, na proporção molar de 1:1 [1.17]. A fórmula química do BA é $(CH_3)_3N^+CH_2COO^-.H_3AsO_4$. A figura 1.1 mostra a estrutura da molécula de BA e a sua orientação relativa aos eixos cristalográficos da célula unitária de um cristal de arseniato de betaína, à temperatura ambiente.

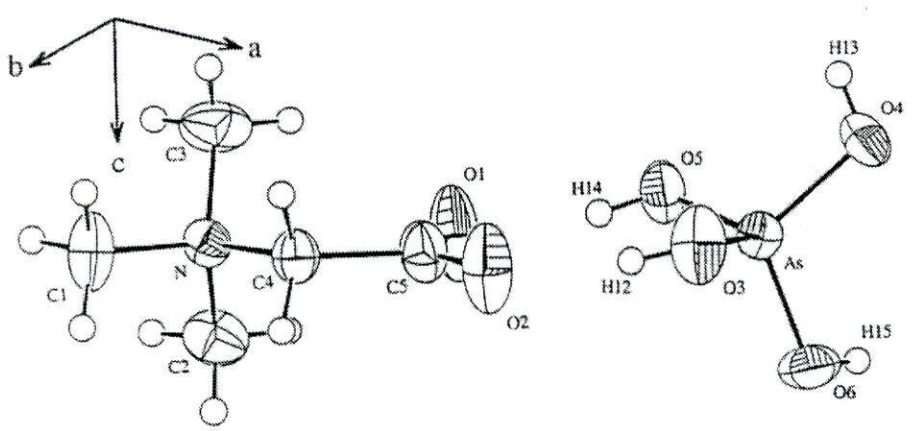


Figura 1.1. Fórmula estrutural de uma molécula de BA e a sua orientação em relação aos eixos cristalográficos da célula unitária do cristal de arseniato de betaína.

À temperatura ambiente, os cristais de BA apresentam morfologia pseudo-ortorrômbica, pertencendo ao grupo espacial P1 $2_1/n$ 1. A célula unitária contem quatro moléculas [1.17] (ver a figura 1.2). Os parâmetros cristalográficos à temperatura ambiente são a=9,58 Å (±0,01 Å), b=12,93 Å (±0,01 Å), c=8,11 Å (±0,01 Å) e β=91,3° (±0,1°) [1.17].

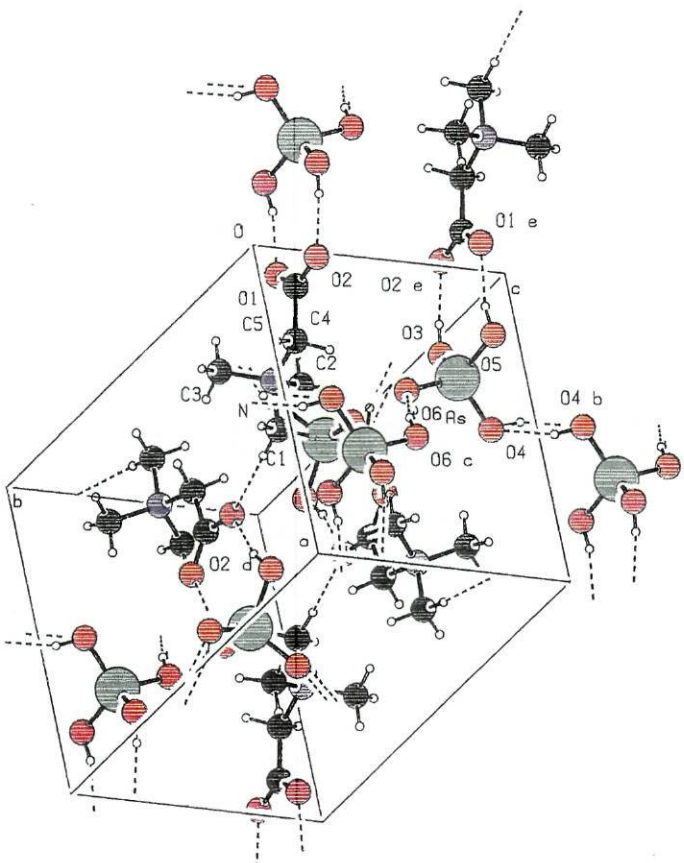


Figura 1.2. Estrutura da célula unitária no arseniato de betaína.

Os iões arseniato, AsO_4^{3-}, estão ligados entre si através de pontes de hidrogénio, formando cadeias em zig-zag paralelas à direcção [0 0 1] [1.17], como se pode observar na figura 1.3. O comprimento dessas pontes de hidrogénio são $d_{O_4\cdots H_{13}\text{-}O_4}$ = 2,485(6) Å e $d_{O_6\cdots H_{15}\text{-}O_6}$ = 2,516(5) Å [1.25]. A ligação entre o grupo carboxílico de uma molécula de betaína e o correspondente ião arseniato é feita por outras duas pontes de hidrogénio, cujos comprimento são $d_{O_1\cdots H_{14}\text{-}O_5}$ = 2,565(3) Å e $d_{O_2\cdots H_{12}\text{-}O_3}$ = 2,501(3) Å [1.25]. Os estudos estruturais mostram que o ião AsO_4^{3-} está assimetricamente rodeado pelos átomos de hidrogénio, sendo as distâncias As-O mais curtas na direcção das cadeias. Este resultado aponta para a existência de uma deformação do ião AsO_4^{3-} em relação à forma tetraédrica que apresenta no estado livre.

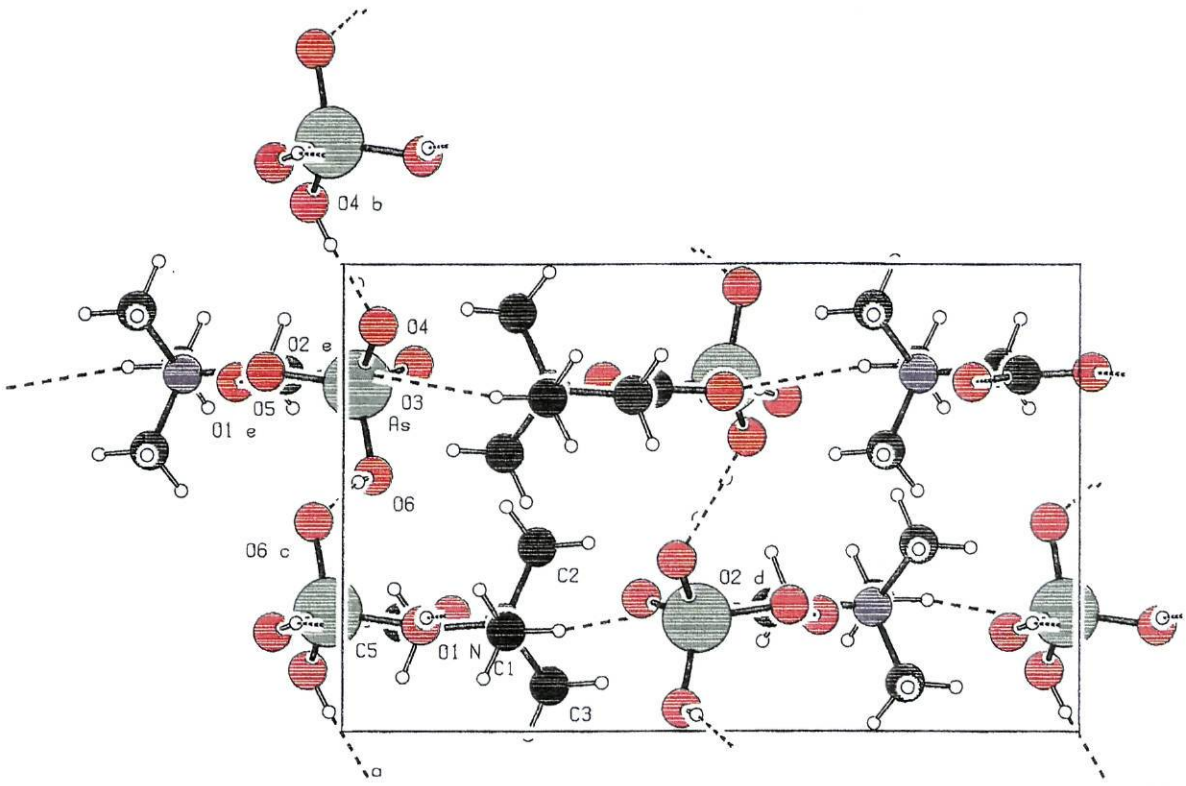


Figura 1.3. Estrutura de cadeias de iões arseniato no arseniato de betaína. O eixo horizontal corresponde à direcção [0 1 0] e o eixo vertical à direcção [0 0 1].

O BA é paraeléctrico e ferroelástico à temperatura ambiente. Os estudos ópticos por microscopia polarizada revelaram a existência de dois domínios ferroelásticos, ambos de simetria monoclínica, com fronteiras paralelas aos planos (1 0 0) e (0 0 1) [1.17]. Estes planos são também planos de clivagem [1.17]. A $T_{c1} \approx 411K$ ocorre uma transição de fase estrutural de primeira ordem para uma fase paraelástica de alta temperatura, provavelmente de simetria ortorrômbica com grupo espacial Pbnm [1.17, 1.25, 1.26]. Dada a rápida decomposição do material na vizinhança de T_{c1}, não é possível obter informação precisa quanto às características da fase paraelástica.

A T_{c2}=119K, o BA sofre outra transição de fase estrutural para uma fase ferroeléctrica, mantendo a simetria monoclínica, mas com o grupo espacial P1n1 [1.17]. A polarização espontânea surge no plano (1 0 1). O valor da componente na direcção [0 0 1], obtida por ciclos de histerese, ($P_c \approx 2\mu C \cdot cm^{-2}$, a T_{c2}-35K) é cerca de 10 vezes superior à componente segundo [1 0 0] [1.17]. Deste modo, a direcção [0 0 1] é considerada como eixo ferroeléctrico.

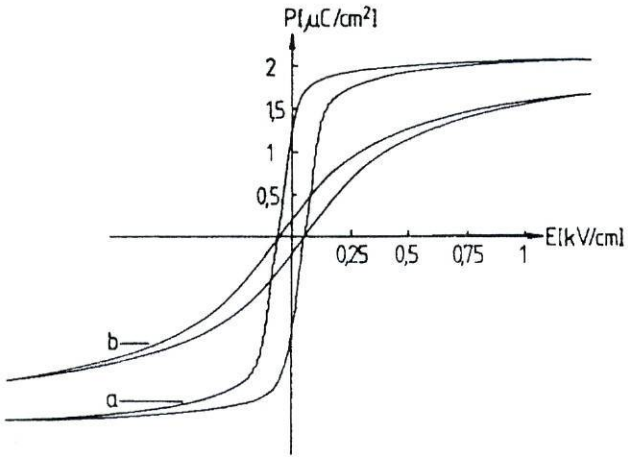


Figura 1.4(a). Ciclos de histerese obtidos no BA na direcção [0 0 1]; a: T_{c2} - 35 K, b: T_{c2} + 4K. A frequência do campo alternado é de 2 Hz [1.17].

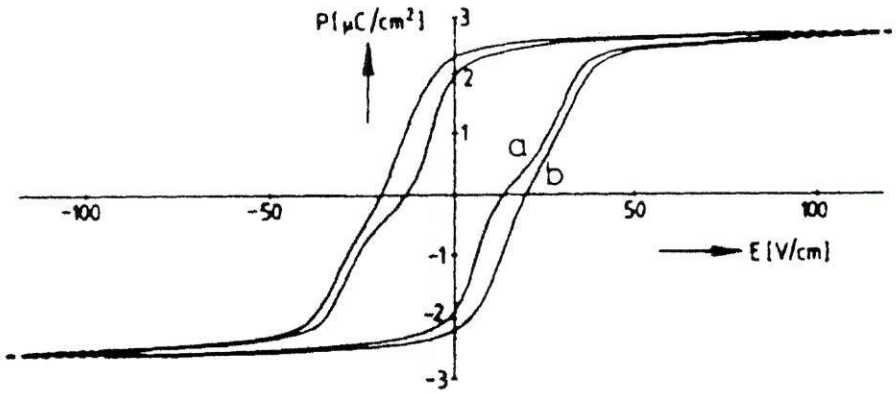


Figura 1.4(b). Ciclos de histerese obtidos a T_{c2} - 10K no BA na direcção [0 0 1] para diferentes amplitudes máximas do campo eléctrico aplicado; a: ± 150 $V \cdot cm^{-1}$, b : ± 900 $V \cdot cm^{-1}$. A frequência do campo alternado é de 0,08 Hz [1.27].

O estudo do comportamento da polarização na direcção [0 0 1] em função da temperatura permitiu caracterizar a transição de fase a T_{c2} e indicar algumas das particularidades mais relevantes do BA. 5 K acima de T_{c2}, observa-se já uma dependência não linear da polarização em relação ao campo eléctrico aplicado (figura 1.4 (a)), apontando para a existência de efeitos precursores associados à transição de fase a T_{c2} [1.17]. A figura 1.4 (b) mostra os ciclos de histerese para dois valores da intensidade máxima do campo eléctrico a.c. aplicado. Entre T_{c2} - 10K e T_{c2}, os ciclos histeréticos apresentam fortes distorções que desaparecem quando é aplicada à amostra um campo eléctrico alternado de amplitude máxima suficientemente elevada (≈900 $V \cdot cm^{-1}$), como se observa na figura 1.4(b) [1.27]. Nessa região de temperaturas, o campo coercivo é menor do que 20 $V \cdot cm^{-1}$, um valor bastante baixo em comparação com outros materiais ferroeléctricos conhecidos. Para temperaturas inferiores a T_{c2} - 10K e aplicando

campos eléctricos a.c. de intensidade máxima elevada, não se observa qualquer deformação dos ciclos histeréticos simples, sendo o valor da polarização espontânea aproximadamente igual a 2,3 $\mu C \cdot cm^{-2}$ [1.27].

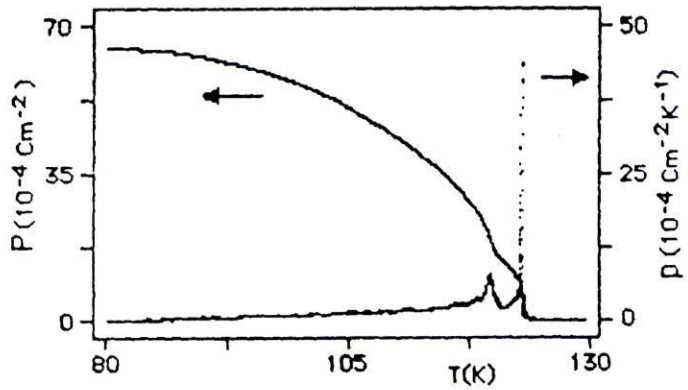


Figura 1.5(a). Coeficiente piroeléctrico p_c e polarização P do BA em função da temperatura [1.28].

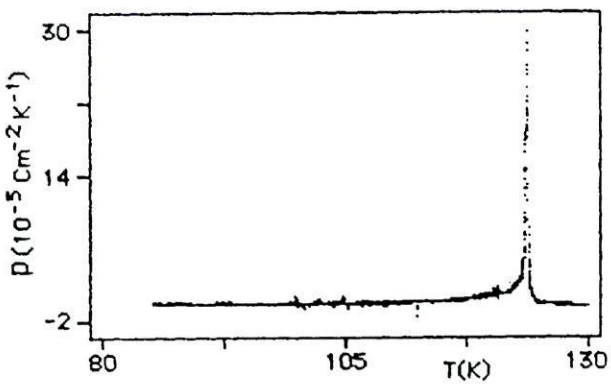


Figura 1.5(b). Coeficiente piroeléctrico p_c do BA medido em aquecimento, após arrefecimento sem campo eléctrico aplicado e curto-circuito a baixas temperaturas [1.28].

O coeficiente piroeléctrico, segundo a direcção [0 0 1], $p_c(T)$, medido em aquecimento, após arrefecimento sob campo eléctrico contínuo e curto-circuito a baixas temperaturas, apresenta duas anomalias [1.28]. Na figura 1.5(a) observa-se um pico pronunciado a T_c = 123K e uma anomalia mais pequena e larga a T_f =119K. A polarização espontânea obtida por integração do coeficiente piroeléctrico tem a 80K um valor de saturação aproximadamente igual a 0,60 $\mu C \cdot cm^{-2}$, cinco vezes inferior ao valor espontâneo determinado através dos ciclos histeréticos à mesma temperatura. Este resultado mostra que a aplicação de um campo eléctrico altera muito o valor da polarização. As anomalias detectadas em $p_c(T)$ são dependentes quer do ritmo de variação da temperatura quer da intensidade do campo eléctrico d.c. aplicado à amostra

durante o arrefecimento [1.28]. As medidas do efeito piroeléctrico na ausência de campo eléctrico mostraram o desaparecimento da anomalia a T_f, existindo apenas uma anomalia a T_{c2} (ver a figura 1.5 (b)). Estes resultados foram interpretados por Almeida *et al* admitindo a existência de uma transição de fase a T_{c2}, acompanhada por uma pequena instabilidade nos domínios ferroeléctricos, que são parcialmente congelados a T_f [1.28]. Abaixo de T_f, foi proposto que o BA é um ferroeléctrico com comportamento do tipo vidro dipolar, devido, provavelmente, à existência de interacções competitivas do tipo ferroeléctrico e do tipo antiferroeléctrico [1.28].

Posteriormente, um estudo experimental detalhado da corrente piroeléctrica do BA evidenciou a existência de dois regimes diferentes entre 110 K e 120 K [1.29]. O primeiro regime observa-se num estreito intervalo de temperaturas, entre 120 K e 119,5 K, e o valor do expoente crítico β é igual a 0,12 e $T_c \approx 120{,}7$ K [3]. No segundo regime, correspondendo ao intervalo de temperaturas entre 117 K e 110 K, o valor do expoente crítico β é igual a 0,34 e $T_c = 119$ K. No primeiro regime, o valor determinado para β é próximo de valor previsto pelo modelo de Ising bidimensional ($\beta = 0{,}125$), enquanto que no segundo regime o valor de β corresponde ao valor previsto pelo modelo de Ising tridimensional ($\beta \approx 0{,}3125$) [1.30]. Para explicar este comportamento, Lacerda-Aroso *et al* admitiram a ocorrência de duas transições de fase a temperaturas muito próximas, entre 110 K e 120 K, sendo possível que a de mais baixa temperatura seja despoletada por uma instabilidade estrutural com respeito ao parâmetro de ordem da transição de fase a 119 K [1.29].

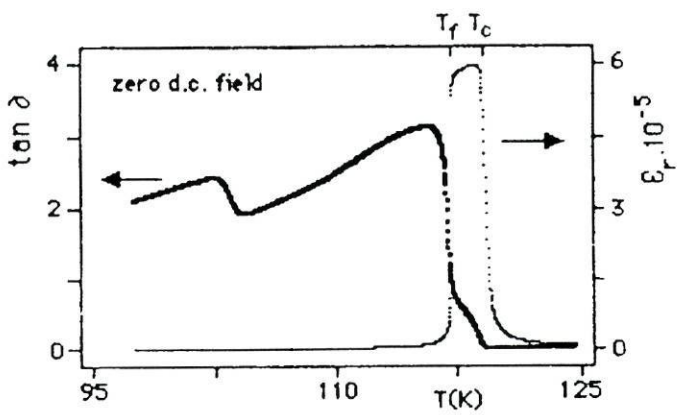


Figura 1.6. Constante dieléctrica ε_c' ($\varepsilon_c' = \varepsilon_r$) e perdas dieléctricas tgδ (tgδ = tanδ) do BA medidas na direcção [0 0 1] em função da temperatura [1.28].

[3] Em [1.29] admitiu-se que a polarização espontânea na região crítica e na direcção [0 0 1] pode ser descrita por uma lei exponencial do tipo: $P_c = A \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{\beta}$.

Na ausência de campo eléctrico contínuo, a constante dieléctrica medida na direcção [0 0 1], ε'_c (ε_r na figura 1.6) apresenta uma larga e pronunciada anomalia ($\varepsilon'_{max} \approx 10^6$), entre T_{c2} e 117 K, fortemente dependente da frequência do campo eléctrico a.c. de medida [1.28] (figura 1.6). As perdas dieléctricas, tgδ (tgδ = tanδ (na figura 1.6)), medidas na mesma direcção, mostram um comportamento complexo. Aproximadamente a 117 K, tgδ(T) tem uma pequena anomalia, seguida de uma outra, mais expressiva, a 115 K. Em torno de 102 K, tgδ(T) apresenta uma outra anomalia. Entre T_{c2} e T_{c2}+8K, $1/\varepsilon'_c(T)$ apresenta um comportamento do tipo de Curie-Weiss [1.17]. O ajuste à curva $1/\varepsilon'(T)$ permite obter para a constante de Curie um valor da ordem de 4×10^4K, o qual é relativamente elevado em comparação com os valores obtidos num ferroeléctrico típico do tipo ordem-desordem. Aplicando-se um campo eléctrico d.c. ao material, o valor máximo de $\varepsilon'_c(T)$ diminui e surgem duas anomalias cujo comportamento com o campo eléctrico é diferente (figura 1.7(a)). A anomalia estreita apresenta um máximo a T_{c2}, para qualquer valor do campo eléctrico aplicado. O máximo da segunda anomalia desloca-se para baixas temperaturas à medida que a intensidade do campo eléctrico aumenta. As medidas de ε'_c e tgδ sob a acção de campo eléctrico d.c. de 80 $V \cdot cm^{-1}$ mostram que existe uma forte dispersão na gama de frequências 100 Hz a 100 kHz (figura 1.7(b)).

O estudo do comportamento crítico de ε'_c revelou a existência de uma temperatura de crossover, $T^* \approx 130$K, acima da qual o expoente crítico γ ($\varepsilon'_c \approx (T-T_c)^{\gamma}$) é aproximadamente igual a 1,75, apontando para uma dinâmica do tipo de Ising bidimensional [1.26]. Abaixo de T^*, observa-se uma dinâmica de campo médio, com $\gamma \approx 1$.

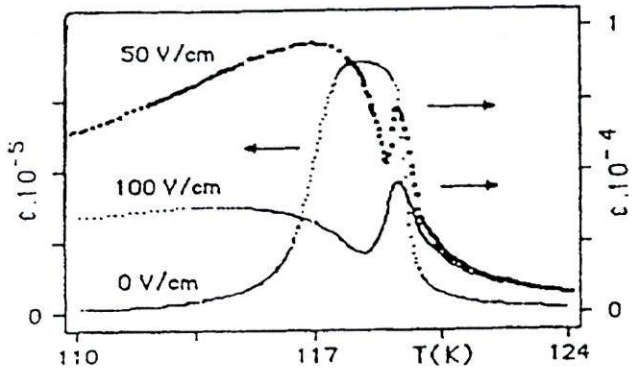


Figura 1.7(a). Comportamento da constante dieléctrica ε'_c ($\varepsilon'_c = \varepsilon$) do BA medida sob campos eléctricos d.c. fracos [1.28].

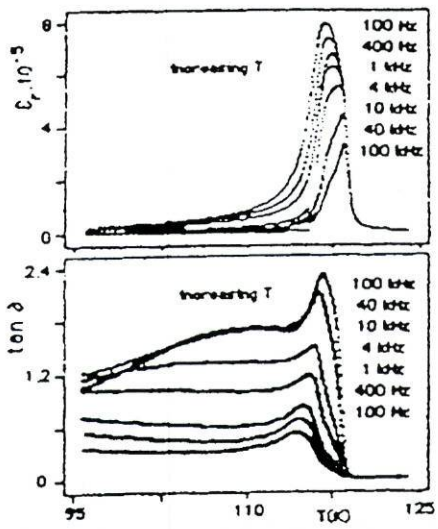


Figura 1.7(b). Comportamento da constante dieléctrica ε_c' ($\varepsilon_c' = \varepsilon_r$) e das perdas dieléctricas tgδ (tgδ = tanδ) em função da frequência do campo a.c. aplicado, medidas na direcção [0 0 1] do BA, sob um campo eléctrico d.c. de 80 V·cm^{-1} [1.28].

O estudo da constante dieléctrica não-linear não evidenciou a existência de um estado de vidro dipolar no BA abaixo de 120 K [1.29], como fora anteriormente proposto por Almeida *et al* [1.28]. O comportamento da constante dieléctrica não-linear foi interpretado como sendo o reflexo de flutuações junto de T_{c2}.

O caracter ordem-desordem da transição de fase ferroeléctrica a T_{c2} foi proposto por Freitag *et al* com base na observação de uma dispersão do tipo relaxacional, a partir do estudo da dispersão da constante dieléctrica entre 0,1 MHz e 10 GHz [1.13]. Os dados experimentais foram analisados admitindo que a T_{c2} ocorre uma transição de fase ferroeléctrica típica. Nesse trabalho, Freitag *et al* determinaram um valor para $\varepsilon_c(0)$ inferior àquele que foi determinado por Klöpperpieper *et al* [1.17]. Por outro lado, o valor de $\varepsilon_c(\infty)$ determinado é invulgarmente elevado, sendo, então, proposta a existência de outras contribuições, desconhecidas no momento, para explicar o valor de $\varepsilon_c(\infty)$. Posteriormente, Goncharov *et al* observaram o amolecimento de um modo relaxacional na região das ondas submilimétricas, cuja frequência de relaxação à temperatura ambiente é de 3 cm^{-1} [1.31]. Todavia, estes autores não apresentaram o comportamento da frequência de relaxação em função da temperatura. A soma das contribuições na região das microondas e das ondas submilimétricas conduz ao valor de $\varepsilon_c(0)$ determinado por Klöpperpieper *et al* . Por isso, foi proposto que a dinâmica do BA envolve duas relaxações dependentes da temperatura, associadas a dois sistemas de partículas que se ordenam [1.13].

Nos estudos efectuados em espectroscopia vibracional (Raman e reflectividade no infravermelho) não foi encontrado um modo mole associado à transição de fase [1.13,1.32]. Acima e abaixo de T_{c2}, algumas bandas da região entre 300 cm^{-1} e 500 cm^{-1} dos espectros de

difusão Raman, de simetria A_g, apresentam ligeiras diferenças, apontando para a existência de pequenas alterações estruturais na transição de fase a T_{c2} [1.13]. A 13 K, os espectros no infravermelho sofrem alterações significativas, particularmente na região das vibrações internas das pontes de hidrogénio e na região dos modos externos [1.33]. Outros trabalhos experimentais em espectroscopia de difusão Raman e de absorção no infravermelho foram realizados no BA à temperatura ambiente com a finalidade de identificar os modos de vibração e evidenciar a protonação da molécula de betaína à custa dos protões do H_3AsO_4 [1.34, 1.35]. Contudo, não foram estudados os fenómenos críticos no BA usando aquelas técnicas experimentais.

1.2. O Arseniato de betaína deuterado.

Os cristais parcial ou fortemente deuterados de BA obtêm-se pelo método de evaporação controlada a partir de soluções aquosas contendo D_2O [1.36]. A substituição do átomo de hidrogénio pelo deutério ocorre principalmente nas pontes de hidrogénio, sendo os grupos $-CH_3$ e $-CH_2$ parcialmente deuterados, com uma concentração de deutério muito pequena [1.36]. O conteúdo de deutério nas pontes de hidrogénio e nos radicais orgânicos foi determinado através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear [1.36]. Os primeiros estudos do calor específico efectuados nos sistemas parcial e fortemente deuterados revelaram que a temperatura crítica T_{c2} aumenta monotonamente desde 119K, para o BA, até 172K, para o $BA_{0.01}DBA_{0.99}$. Dos mesmos estudos pode concluir-se que o aumento da temperatura crítica não resulta da deuteração dos grupos $-CH_3$ e $-CH_2$, mas da substituição do protão pelo deuterão nas pontes de hidrogénio [1.36]. Este facto mostra que as pontes de hidrogénio desempenham um papel de grande importância na dinâmica crítica nestes sistemas.

Sob o ponto de vista estrutural, o $BA_{1-x}DBA_x$ à temperatura ambiente é isomorfo do BA, contendo, igualmente, quatro moléculas por célula unitária [1.36].

A figura 1.8 mostra o diagrama de fases do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ em função de x [1.18]. O valor da temperatura crítica de transição para a fase ferroeléctrica, T_{c2}, aumenta monotonamente com x. Observa-se que a sequência de fases do $BA_{1-x}DBA_x$ altera-se quando $x > 0{,}77$, surgindo uma fase antiferroeléctrica entre as fases paraeléctrica e ferroeléctrica. O intervalo de estabilidade da fase antiferroeléctrica aumenta à medida que x cresce. Verifica-se que a temperatura de transição para-ferroelástica a $T_{c1} = 411K$ é insensível ao grau de deuteração do BA.

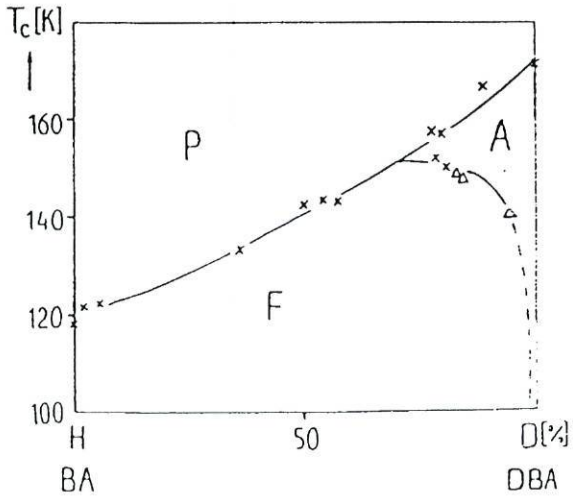


Figura 1.8. Diagrama de fases do sistema $BA_{1-x}DBA_x$: P - fase paraeléctrica; F - fase ferroeléctrica; A - fase antiferroeléctrica [1.18].

A fase antiferroeléctrica apresenta características peculiares, que indicam não se tratar de uma fase antiferroeléctrica típica. O estudo experimental numa amostra fortemente deuterada (x = 0,85) mostra que o campo crítico, E_{crit}, necessário para induzir a ordenação ferroeléctrica, decresce à medida que a temperatura decresce como se pode observar na figura 1.9 [1.37]. Este comportamento do campo crítico não é habitual num material antiferroeléctrico típico. Por outro lado, os ciclos de histerese duplos na fase antiferroeléctrica apresentam fortes distorções, como está indicado na figura 1.10. Estas deformações desaparecem quando se aplica campos eléctricos a.c. intensos, podendo ter origem em estados de metaestabilidade correspondentes à reorientação de dipolos com elevados tempos de relaxação. Deste modo, a polarização induzida nesta fase poderá não corresponder à inversão dos dipolos de uma das subredes em relação à outra, mas, pelo contrário, à reorientação dipolar devido ao campo eléctrico [1.37].

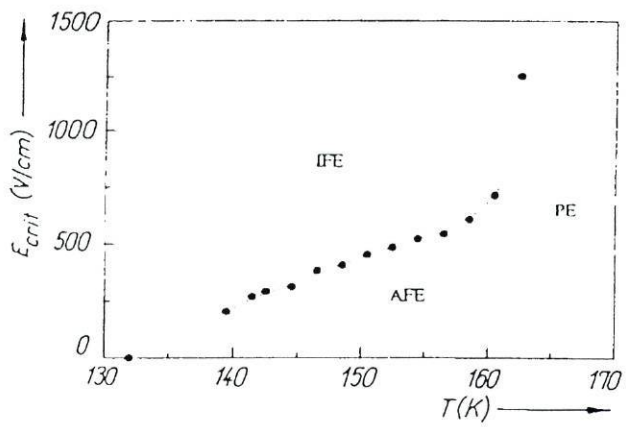


Figura 1.9. Campo crítico, E_{crit}, em função da temperatura, obtido por medidas de ciclos de histerese no $BA_{0,15}DBA_{0,85}$ [1.37].

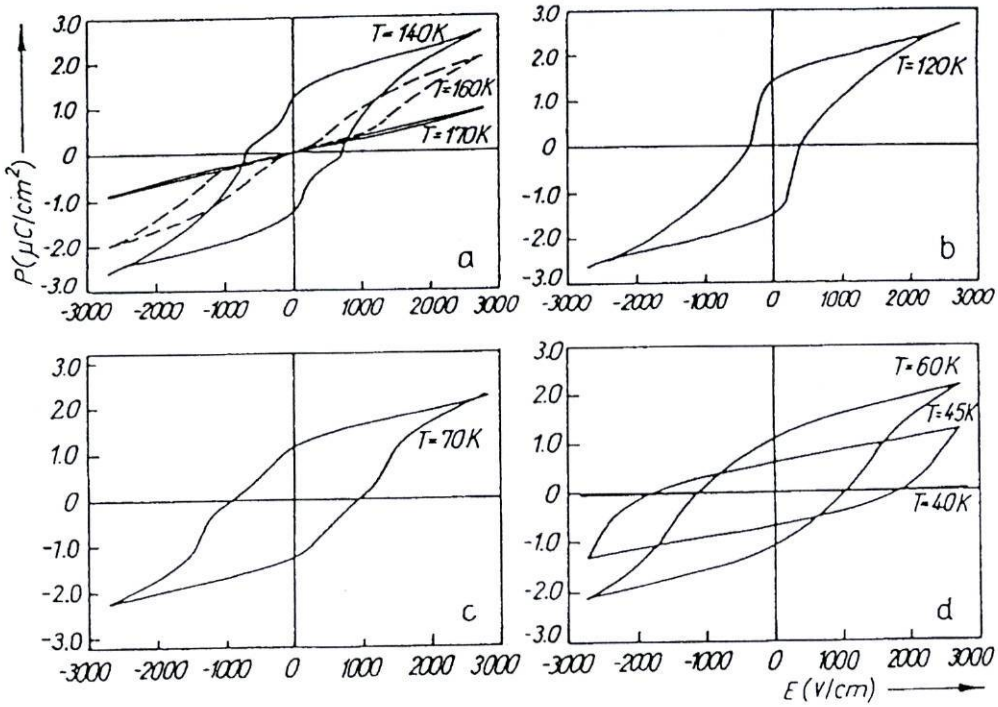


Figura 1.10. Ciclos de histerese no $BA_{0,15}DBA_{0,85}$ obtidos a diferentes temperaturas [1.37].

No $BA_{0,15}DBA_{0,85}$, a fase ferroeléctrica é caracterizada por uma polarização espontânea cujo valor máximo, medido por ciclos de histerese, é de 1,5 $\mu C \cdot cm^{-2}$ [1.37]. Para temperaturas inferiores a T_{c3}, a polarização espontânea decresce, o que corresponde a um aumento da desordem dipolar na fase ferroeléctrica. As variações bruscas da constante dieléctrica e do coeficiente piroeléctrico a T_{c3}, bem como a histerese térmica de 10K observada nessa temperatura, indicam que a transição de fase antiferro-ferroeléctrica é de primeira ordem.

No caso particular de x= 0,85, foi detectada uma transição de fase adicional a T_{c4} = 80K, para uma fase polar com polarização espontânea inferior à da fase ferroeléctrica [1.37]. Os ciclos de histerese nesta fase apresentam fortes distorções, como se observa na figura 1.10. Com a aplicação de campos eléctricos d.c. de intensidades superiores a 200 Vcm^{-1} surge uma fase ferroeléctrica induzida entre as fases antiferroeléctrica e ferroeléctrica, como se observa na figura 1.11 [1.37]. O limite superior de estabilidade da nova fase desloca-se para altas temperaturas com o aumento da intensidade do campo eléctrico, reduzindo-se deste modo o intervalo de estabilidade da fase antiferroeléctrica. A temperatura de transição para a fase antiferroeléctrica, T_{c2}, não é alterada pela variação da intensidade do campo eléctrico.

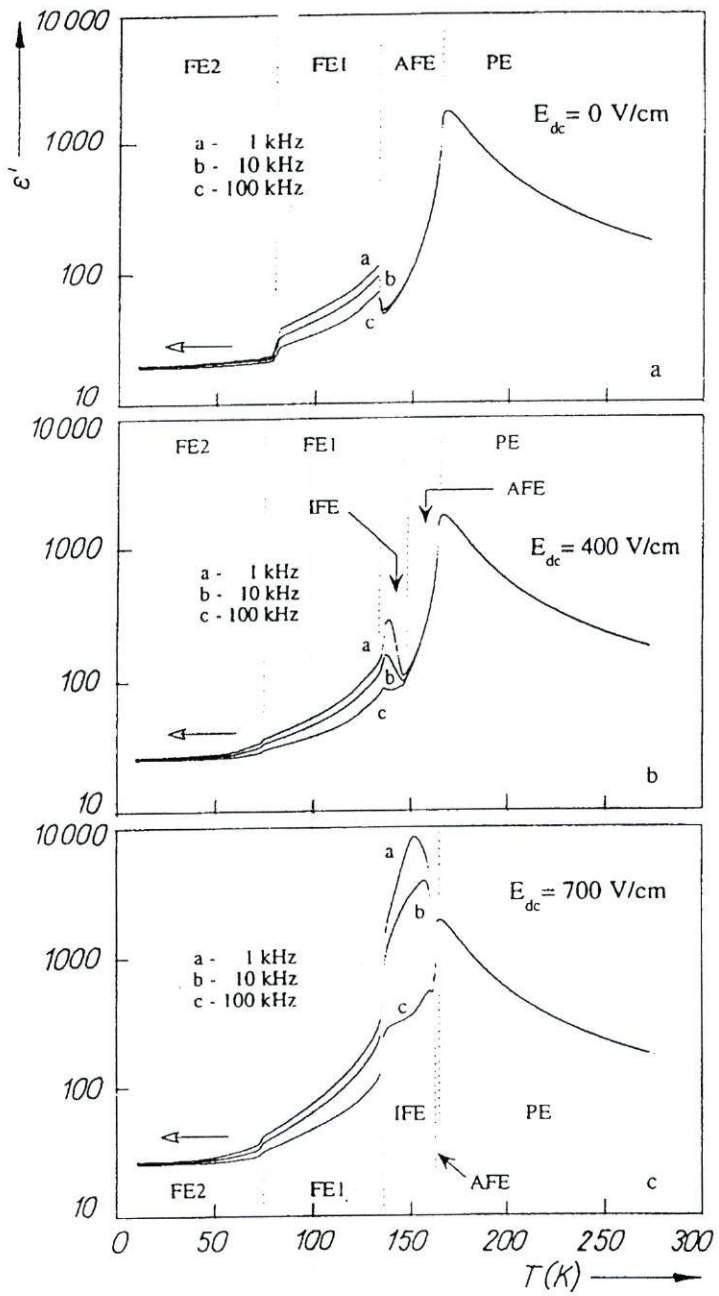


Figura 1.11. Constante dieléctrica ε_c' (ε') do $BA_{0,15}DBA_{0,85}$ em função da temperatura, medida a diferentes frequências e a campo nulo(a) e sob campo eléctrico d.c. de intensidade 400 $V \cdot cm^{-1}$ (b) e 700 $V \cdot cm^{-1}$ (c) [1.37].

Os estudos da dispersão dieléctrica em amostras fortemente deuteradas na região das microondas e das ondas submilimétricas revelaram também a existência de duas excitações relaxacionais nos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$, polarizadas segundo *c* [1.13, 1.31]. Por isso, foi proposto que a dinâmica da rede no $BA_{1-x}DBA_x$ envolve duas excitações relaxacionais dependentes da temperatura, associadas a dois subsistemas de partículas que se ordenam [1.13].

O estudo efectuado por difracção elástica de neutrões num sistema com x = 0,83 mostrou que a alteração estrutural mais importante associada à transição de fase a T_{c3} consiste numa deformação do ião arseniato [1.38], caracterizada pelo deslocamento segundo a direcção [0 0 1] do átomo de arsénio em relação aos átomos de oxigénio. Este resultado parece indicar que a transição que ocorre a T_{c3} para a fase ferroeléctrica apresenta um carácter do tipo deslocamento. Este estudo não permitiu tirar conclusões quanto a uma possível ordenação dos protões/deuterões nas transições de fase a T_{c2} e a T_{c3}.

Vários outros trabalhos experimentais foram efectuados no $BA_{1-x}DBA_x$ tendo-se obtido resultados interessantes, embora não revelem novos aspectos da dinâmica destes sistemas. Por isso, a descrição aqui apresentada perece-nos suficiente para contextualizar o trabalho que aqui será exposto.

1.3. Modelos fenomenológicos.

M. Maeda descreveu a sequência de transições de fase no BA admitindo a existência de uma fase protótipo acima de T_{c1} com simetria Pbnm [1.39]. De acordo com M. Maeda, a transição de fase a T_{c1} é descrita pela condensação de um modo do centro da zona de Brillouin ($\vec{k} = 0$) de simetria B_{2g} do grupo espacial Pbnm, enquanto que a transição de fase a T_{c2} corresponde à condensação de um modo polar com $\vec{k} = 0$ e de simetria A_g do grupo espacial P 1 2_1/n 1. Para descrever a sequência de transições de fase no BA, M. Maeda considerou a existência de uma parâmetro de ordem principal elástico e um parâmetro de ordem secundário polar. Com base num modelo fenomenológico de Landau, introduziu na expansão da energia livre uma parcela correspondente ao acoplamento entre o parâmetro de ordem elástico e o parâmetro de ordem polar. Os resultados obtidos estão em bom acordo entre os resultados experimentais obtidos por medidas dos coeficientes elásticos e da constante dieléctrica. Porém, o modelo desenvolvido não tem em consideração nem a existência de interacções competitivas na transição de fase a T_{c2}, sugeridas pelo comportamento de $\varepsilon'_c(T)$ e $tg\delta(T)$, nem o efeito da deuteração na sequência de transições de fase no BA.

Posteriormente, Balashova *et al* , com o objectivo de descrever a sequência de transições de fase no $BA_{1-x}DBA_x$, propuseram um modelo fenomenológico de Landau, tendo em consideração a interacção de dois parâmetros de ordem, um estrutural e outro polar, expressa na expansão da energia livre por um termo de acoplamento biquadrático [1.40,1.41]. Estes autores consideraram que no sistema $BA_{1-x}DBA_x$ coexistem duas instabilidades competitivas. Com base neste modelo, concluíram que para os compostos com x < 0,77 a instabilidade polar manifesta-se na transição de fase ferroeléctrica suprimindo a instabilidade estrutural, enquanto que nos compostos com x > 0,77 a instabilidade estrutural manifesta-se a uma temperatura superior àquela em que ocorre a instabilidade polar. Neste último caso, a transição para a fase ferroeléctrica é de primeira ordem. Os resultados obtidos por este modelo estão de acordo com os resultados das medidas dieléctricas e acústicas em amostras fortemente deuteradas (87% e 90%). Este modelo contudo não tem em conta todas as transições de fase observadas nestes

compostos, em particular as transições a T_{c1} e a T_{c4}. É assim desejável desenvolver um modelo fenomenológico mais avançado que considere os mecanismos responsáveis pela complexa sequência de fases nestes sistemas.

1.4. Problemática e Objectivos.

O sistema $BA_{1-x}DBA_x$ apresenta um comportamento crítico complexo, ainda não totalmente compreendido. A alteração da região de estabilidade das diferentes fases com o grau de deuteração e com a pressão hidrostática mostra que um dos principais mecanismos das transições de fase é a ordenação das pontes de hidrogénio/deutério. Por outro lado, o estudo de difracção elástica de neutrões em sistemas fortemente deuterados mostrou que a transição para a fase ferroeléctrica pode ser descrita pelo deslocamento relativo do átomo de arsénio, segundo a direcção [0 0 1], relativamente aos átomos de oxigénio do ião arseniato. A caracterização completa destes dois mecanismos, um do tipo ordem-desordem e outro do tipo deslocamento, no BA e no $BA_{1-x}DBA_x$ não estava feita quando iniciamos este trabalho, sendo os dados apresentados na literatura insuficientes para uma descrição satisfatória do comportamento crítico destes sistemas.

A possível existência de interacções competitivas e de efeitos de desordem no $BA_{1-x}DBA_x$ é sugerida pelos elevados valores das perdas dieléctricas, pela forte dispersão dieléctrica e pelo comportamento da polarização na fase ferroeléctrica nos sistemas fortemente deuterados. Contudo, os resultados obtidos por medidas da constante dieléctrica não-linear e de relaxação dieléctrica não permitiram tirar conclusões seguras sobre a existência de fenómenos de frustração e de fases de vidro nestes compostos.

A importância do papel das pontes de hidrogénio nas transições de fase destes sistemas foi posta em evidência pela alteração da temperatura crítica T_{c2} com a deuteração. Freitag *et al* formularam a hipótese de haver dois sistemas de pontes de hidrogénio no BA, mas não foi obtida uma clara evidência experimental para a sua existência [1.13]. Por outro lado, não foi estudado o papel desempenhado pelas pontes de hidrogénio nos mecanismos responsáveis pelas transições de fase nestes compostos. Seria interessante verificar, com base noutros resultados experimentais, a hipótese de Almeida *et al* relativa à fase antiferroeléctrica nos sistemas fortemente deuterados não resultar da inversão da polarização de uma das subredes da estrutura antiferroeléctrica [1.30].

Finalmente, o comportamento complexo da constante dieléctrica e do coeficiente piroeléctrico do BA não foi estudado em detalhe quer por medidas macroscópicas quer por medidas microscópicas. Em particular, ficou em aberto a hipótese de Lacerda-Aroso *et al* quanto à existência de duas transições de fase estruturais no BA, ocorrendo a temperaturas muito próximas [1.29].

A existência de unidades moleculares dipolares (betaína e ião arseniato) e fortemente polarizáveis (ião arseniato), bem como a complexa variedade de ligações químicas presentes (covalente, iónica, Van der Waals e pontes de hidrogénio), representam um factor adicional de

dificuldade na identificação e caracterização dos mecanismos responsáveis pela sequência de fases estruturais nestes compostos.

Com o objectivo de clarificar o comportamento crítico nestes compostos e de dar resposta adequada a alguns dos problemas mencionados anteriormente, realizamos um estudo experimental da estrutura, da dinâmica da rede e das propriedades dieléctricas e piroeléctricas nestes sistemas, em função do grau de deuteração e da temperatura.

As diversas técnicas de difracção de raios X têm sido largamente utilizadas na determinação da estrutura e simetria das fases de muitos materiais cristalinos. O estudo do perfil dos picos de Bragg em função da temperatura permite obter informação sobre aspectos de coerência e desordem nos sistemas materiais. Os dados obtidos são particularmente importantes no estudo de fenómenos cooperativos que envolvem interacções de curto e de longo alcance. Por outro lado, a difracção de raios X em amostras monocristalinas permite ter acesso aos mapas de diferenças de densidade electrónica, dando informação quanto à distribuição de carga na célula unitária, em particular, em determinadas ligações químicas que são relevantes para a compreensão dos fenómenos críticos. Parece-nos por isso necessário o estudo do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ utilizando diferentes técnicas de difracção de raios X, com o objectivo de estudar a sua estrutura à temperatura ambiente em função do grau de deuteração, assim como a evolução dos parâmetros cristalográficos em função do grau de deuteração e da temperatura. Os dados sobre a estrutura e a simetria são indispensáveis para a análise e interpretação dos resultados obtidos através de outras técnicas.

As espectroscopias de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho são técnicas particularmente adequadas para o estudo da dinâmica da rede em materiais sólidos que apresentam transições de fase estruturais. Os espectros obtidos podem fornecer informação relevante sobre as alterações de simetria nas transições de fase, o tipo de transição de fase, a estrutura dos modos de vibração (amplitude, frequência própria e largura). Em sistemas complexos como o $BA_{1-x}DBA_x$, em que o número de modos de vibração é elevado (321 modos ópticos) e os fenómenos de acoplamento são importantes, o estudo vibracional pode ser mais aprofundado pela análise comparativa da informação obtida por ambas as técnicas. A complementaridade das espectroscopias de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho não foi até agora devidamente explorada nestes sistemas. Os métodos de análise, em especial, dos espectros de reflectividade no infravermelho, modelo soma e inversão de Kramers-Krönig, revelaram-se insuficientes, pois o primeiro despreza o acoplamento entre modos e o segundo requer a totalidade do espectro (em especial na região do infravermelho longínquo). Recentemente, verificou-se no estudo da dinâmica da rede no BP e BPI [1.42,1.43] que o modelo factorizado da função dieléctrica descreve satisfatoriamente as características dos modos polares, tendo a vantagem de dar informação sobre a evolução das cargas efectivas com a temperatura.

Neste trabalho é apresentado o estudo da difusão Raman e da reflectividade no infravermelho, polarizadas, em função do grau de deuteração e da temperatura, na região espectral entre 5 cm^{-1} e 5000 cm^{-1}. Atendendo ao comportamento das bandas com a deuteração

e a temperatura, à complementaridade entre as técnicas de espectroscopia no infravermelho e Raman e baseados em dados da literatura, procuramos, em primeiro lugar, fazer uma identificação cuidadosa dos modos de vibração dos elementos estruturais no sistema $BA_{1-x}DBA_x$. Partindo da atribuição de modos, o nosso estudo orientou-se por dois objectivos fundamentais: em primeiro lugar, caracterizar as transições de fase através do comportamento em temperatura dos modos externos e do aparecimento de novas bandas devido à quebra de simetria nas transições de fase e à desordem local; em segundo lugar, estudar as alterações do comportamento dos modos internos das unidades estruturais com a temperatura de forma a pôr em evidência o seu papel na dinâmica crítica destes sistemas.

A dinâmica dipolar, em especial, os processos de relaxação dipolar, são aspectos relevantes nas transições de fase dado que a análise dos modos de relaxação permite conhecer a distribuição dos tempos de relaxação. O comportamento do tempo de relaxação característico em função da temperatura permite identificar a existência de estados de desordem e fases de vidro dipolar, bem como obter informação sobre o tipo de interacções dipolares existentes no sistema e conhecer a energia de activação do processo de relaxação. Nos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$, revelou-se particularmente interessante o estudo dos fenómenos de relaxação na gama das baixas frequências, entre 100 Hz e 13 MHz. Os resultados obtidos completam o estudo do espectro de dispersão dieléctrica obtido na gama das altas frequências (1 MHz a 1 GHz) nos sistemas puro e fortemente deuterado, permitindo obter informação relevante sobre os mecanismos responsáveis pela sequência de fases observada naqueles compostos.

A análise global dos resultados experimentais obtidos permite aprofundar o conhecimento das características destes sistemas e identificar alguns dos mecanismos mais determinantes do seu comportamento e compreender melhor os aspectos mais complexos da sua sequência de transições de fase.

Referências:

[1.1] Landolt-Börnstein, New Series, Group III, *Crystal and solid state physics*, Vol. 16 b, Springer Verlag, Berlin (1982).

[1.2] B. T. Matthias, C. E. Miller, and J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **104**, 849 (1956).

[1.3] H. Stoltzenberg, *Hoppe-Seyler's Z. Physiolog. Chem.*, XCII, 31 (1914).

[1.4] H. J. Rother, J. Albers and A. Klöpperpieper, *Ferroelectrics* **54**, 107 (1984).

[1.5] A. Klöpperpieper, H. J. Rother, J. Albers and H. E. Müser, *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl. 24-2, 829 (1985).

[1.6] W. Brill and K. H. Ehses, *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl. 24-2, 826 (1985).

[1.7] J. L. Ribeiro, M. R. Chaves, A. Almeida, J. Albers, A. Klöpperpieper and H. E. Müser, *Phys. Rev. B* **39**, 12321 (1989).

[1.8] H. -G. Unruh, F. Hero and V. Dvorak, *Solid State Commun.* **70**, 403 (1989).

[1.9] S. Haussühl, *Solid State Commun.* **50**, 63 (1984).

[1.10] S. Haussühl, *Solid State Commun.* **68**, 963 (1988).

[1.11] H. -G. Unruh, J. Heim and Th. Hermann, *Z. Phys. B* **97**, 133 (1995).

[1.12] J. Albers, A. Klöpperpieper, H. J. Rother and K. H. Ehses, *phys. stat. sol. (a)* **74**, 553 (1982).

[1.13] O. Freitag, H. J. Brückner and H. -G. Unruh, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **61**, 75 (1985).

[1.14] J. Albers, A. Klöpperpieper, H. J. Rother and S Haussühl, *Ferroelectrics* **81**, 991 (1988).

[1.15] M. L. Santos, J. C. Azevedo, A. Almeida, M. R. Chaves, A. R. Pires, H. E. Müser and A. Klöpperpieper, *Ferroelectrics Letters* **15**, 17 (1993).

[1.16] S. L. Hutton, I. Fehst, R. Böhmer and A. Loidl, *Ferroelectrics* **127**, 279 (1992).

[1.17] A. Klöpperpieper, H. J. Rother, J. Albers and K. H. Ehses, *Ferroelectrics Letters* **44**, 115 (1982).

[1.18] H. J. Rother, J. Albers, A. Klöpperpieper and H. E. Müser, *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl. 24-2, 384 (1985).

[1.19] M. Maeda, T. Atake, Y. Saito and H. Terauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1135 (1989).

[1.20] M. Maeda, *Ferroelectrics* **96**, 529 (1989).

[1.21] S. Hayase, T. Koshiva, H. Terauchi, M. Maeda and I. Suzuki, *Ferroelectrics* **96**, 481 (1989).

[1.22] S. Lanceros-Méndez, M. Le Maire, G. Schaack, M. Schmitt-Lewen and Ch. Wilhelm, *Ferroelectrics* **157**, 267 (1994).

[1.23] S. Lanceros-Méndez, G. Schaack and A. Klöpperpieper, *Ferroelectrics* **172**, 175 (1995).

[1.24] M. Marger, S. Lanceros-Méndez, G. Schaack and A. Klöpperpieper, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 4617 (1996).

[1.25] W. Schildkamp, G. Schäfer and J. Spilker, *Z. Kristallographie* **168**, 187 (1984).

[1.26] S. Hayase, T. Koshiba, H. Terauchi, M. Maeda and I. Suzuki, *Ferroelectrics* **96**, 221 (1986).

[1.27] H. E. Müser and U. Schell, *Ferroelectrics* **55**, 279 (1984).

[1.28] A. Almeida, P. Simeão Carvalho, M. R. Chaves and J. C. Azevedo, *Ferroelectrics Letters* **9**, 107 (1988).

[1.29] M. T. Lacerda-Aroso, J. L. Ribeiro, M. R. Chaves, A. Almeida, L. G. Vieirra, A. Klöpperpieper and J. Albers, *phys. stat. sol.* [b] **185**, 265 (1994).

[1.30] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Oxford University Press (1971).

[1.31] Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, A. A. Volkov, J. Albers and J. Petzelt, *Ferroelectrics* **80**, 221 (1988).

[1.32] U. Schell and H. E. Müser, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **66**, 237 (1987).

[1.33] M. M. Ilczyszyn, J. Baran and H. Ratajczack, *Proc. of ICORS* **92**, 924 (1992).

[1.34] M. M. Ilczszyn and H. Ratajczak, *J. Mol. struct.* **375**, 23 (1996).

[1.35] R. Haresh. D. Philip and G. Aruldhas, *Spect. Letters* **28**(1), 11 (1995).

[1.36] J. Albers, A. Klöpperpieper, H. E. Müser and H. J. Rother, *Ferroelectrics* **54**, 45 (1984).

[1.37] A. Almeida, P. Simeão Carvalho, M. R. Chaves, A. Klöpperpieper and J. Albers, *phys. stat. sol. (b)* **184**, 225 (1994).

[1.38] K. H. Ehses and J. Spilker, Ferroelektrizität' 89 Halle Saale (1990).

[1.39] M. Maeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2162 (1988).

[1.40] E. V. Balashova and A. K. Tagantzev, Phys. Rev. B 48, 9979 (1993).

[1.41] E. V. Balashova, V. V. Lemanov, A. K. Tagantzev, A. B. Sherman and Sh. H. Shonnuradov, *Phys. Rev. B* **51**, 8747 (1995).

[1.42] M. L. Santos, A. Almeida, M. R. Chaves, A. Klöpperpieper, J. Albers, J. Agostinho Moreira and F. Gervais, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8119 (1997).

[1.43] M. L. Santos, A. Almeida, J. Agostinho Moreira, M. R. Chaves, A. Klöpperpieper and F. Gervais, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6147 (1998).

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Neste capítulo são expostos alguns conceitos teóricos necessários para a compreensão das técnicas experimentais e dos métodos de análise dos resultados experimentais. Estes conceitos também são importantes na interpretação dos resultados obtidos.

2.1. Fenómenos de relaxação dieléctrica.

2.1.1. A constante dieléctrica.

O estudo da constante dieléctrica complexa, ε^*, em função da temperatura é particularmente útil para a compreensão da dinâmica de sistemas dieléctricos.

A constante dieléctrica permite caracterizar a dinâmica dipolar eléctrica e mede a eficácia do processo de interacção entre um campo eléctrico $\vec{E}$ e as cargas eléctricas presentes no sistema.

ε^* é um tensor de segunda ordem, cujos elementos podem ser escritos, em função da frequência, do seguinte modo:

$$\varepsilon^*_{kl}(\omega) = \varepsilon'_{kl}(\omega) - i\,\varepsilon''_{kl}(\omega)\ ^{1}, \quad k, l = 1,2,3. \tag{2.1}$$

em que i é a unidade imaginária, $\varepsilon'_{kl}(\omega)$ a parte real e $\varepsilon''_{kl}(\omega)$ a parte imaginária da constante dieléctrica complexa. A parte real, $\varepsilon'_{kl}(\omega)$, caracteriza o processo de transferência de energia do campo eléctrico para o sistema dipolar, medindo a eficácia da interacção entre o campo eléctrico e o sistema. A parte imaginária, ε''_{kl}, está associada às perdas de energia no sistema.

Os elementos do tensor $\varepsilon^*(\omega)$ são definidos pela relação entre as componentes do vector deslocamento eléctrico $\vec{D}(\omega)$ e as componentes do campo eléctrico $\vec{E}(\omega)$, através da seguinte expressão:

$$D_k(\omega) = \varepsilon_o \varepsilon^*_{kl}(\omega)\, E_l(\omega)\ , \tag{2.2}$$

onde se adoptou a convenção do índice mudo na soma e ε_o representa a permitividade eléctrica do vazio.

Quando se aplica um campo eléctrico a um material pode surgir uma polarização $\vec{P}$. Numa aproximação linear, as componentes da polarização e do campo eléctrico estão relacionadas através da expressão:

---

[1] Neste trabalho, $\varepsilon^*_{kl}(\omega)$ representa a constante dieléctrica relativa do material.

$$P_k(\omega) = \varepsilon_o \, (\, \varepsilon^*_{kl}(\omega) - 1 \,) E_l(\omega). \qquad (2.3)$$

O tensor de segunda ordem, definido pelos elementos $\varepsilon^*_{kl}(\omega) - 1$, é designado por susceptibilidade eléctrica complexa do sistema:

$$\chi^*_{kl}(\omega) = \varepsilon^*_{kl}(\omega) - 1. \qquad (2.4)$$

A susceptibilidade eléctrica complexa depende das propriedades dos átomos existentes e da estrutura do sistema. O valor de $\chi^*_{kl}(\omega)$ de um dieléctrico pode ter origem em excitações colectivas de unidades estruturais com carga eléctrica (electrões e iões), em fenómenos de relaxação dipolar ou quadrupolar resultantes da reorientação de moléculas dipolares ou de iões deslocalizados nos diversos mínimos do potencial, nas vibrações da rede ou em oscilações da distribuição electrónica (orbitais internas ou de valência) dos átomos existentes no sistema.

A figura 2.1 mostra as partes real e imaginária da constante dieléctrica em função do logaritmo da frequência, podendo-se observar a contribuição de cada um dos mecanismos referidos para a constante dieléctrica do material nas diversas gamas de frequência.

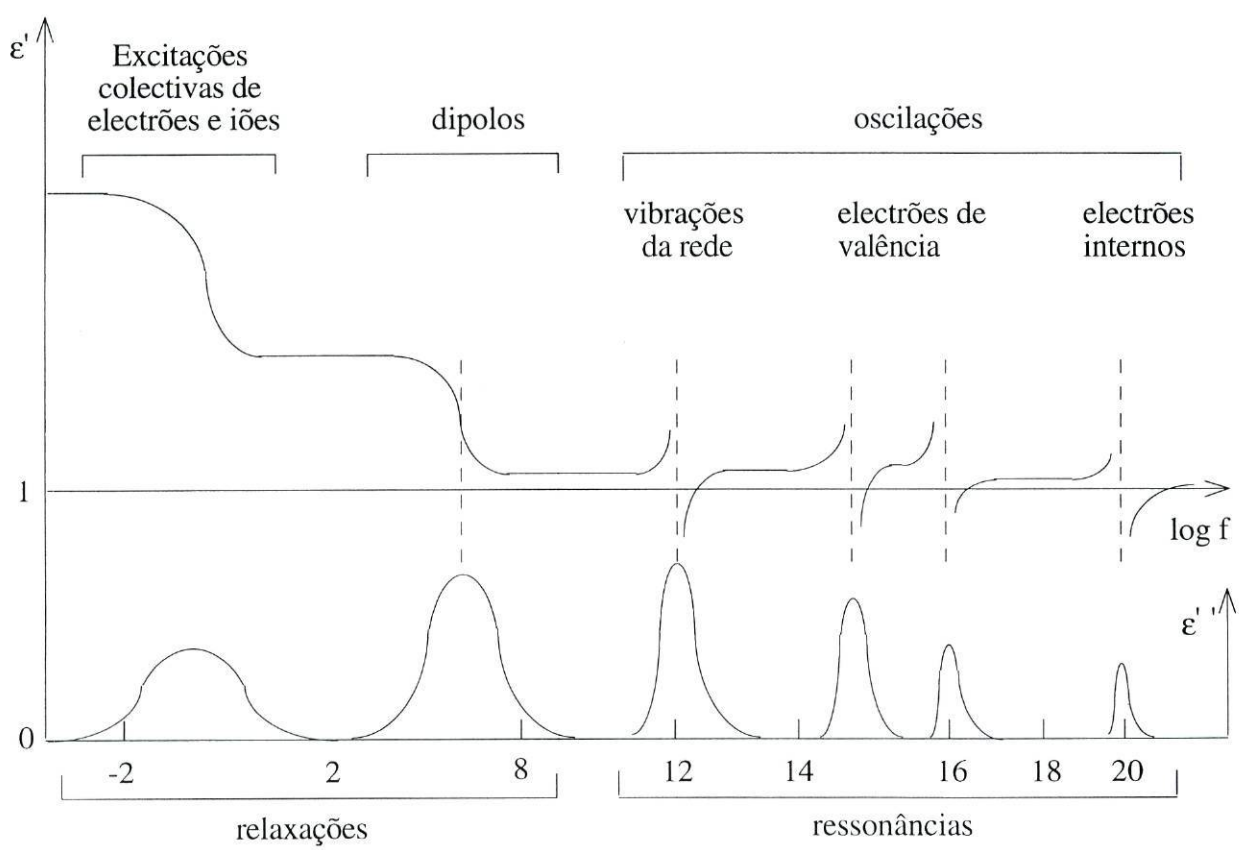


Figura 2.1. Diversas contribuições para a constante dieléctrica de um sistema nas diversas gamas de frequência.

2.1.2. Processo de relaxação dipolar.

O processo de relaxação dipolar é o mecanismo pelo qual um sistema de dipolos, perturbado por um campo eléctrico, retoma o estado de equilíbrio termodinâmico.

Existem dois tipos de excitações moleculares importantes para o processo de relaxação dipolar: movimentos não colectivos, que envolvem rotações e oscilações moleculares e movimentos intermoleculares e excitações colectivas que são governadas pelas interacções dipolares existentes.

O estudo da relaxação dipolar pode ser efectuado com base quer na dependência da constante dieléctrica complexa com a frequência, quer na evolução temporal da polarização ou da corrente de descarga após a supressão do campo eléctrico, aplicado durante um intervalo de tempo muito superior ao tempo de descarga. O estudo experimental da evolução temporal da polarização tem a vantagem de evitar a necessidade do acesso a frequências, por vezes, muito elevadas, o que obriga à concepção de técnicas de medida adequadas a cada gama de frequências. No entanto, em diversos materiais, o estudo da dispersão dieléctrica a baixas frequências tem-se revelado interessante para a compreensão de alguns processos dinâmicos.

Consideremos um sistema linear, homogéneo e isotrópico, a uma dada temperatura e pressão. A evolução temporal da polarização do sistema até um dado instante t, sujeito a um campo eléctrico aplicado da forma:

$$\begin{aligned} &\vec{E}(t') = 0,\ t' < 0 \\ &\vec{E}(t')\ ,\ t' \geq 0, \end{aligned} \qquad (2.5)$$

é caracterizada por uma função de resposta $\varphi(t)$. Tendo em atenção ao princípio da sobreposição, a polarização no instante t pode ser dada pela expressão:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi(\infty) \vec{E}(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{t} \vec{E}(\tau)\, \varphi(t-\tau)\, d\tau, \qquad (2.6)$$

onde ε_0 é a permitividade eléctrica do vazio e $\chi(\infty)$ o valor da susceptibilidade eléctrica quando a frequência tende para o infinito; isto é, na prática corresponde às frequências suficientemente elevadas onde apenas contribuem para a susceptibilidade eléctrica as vibrações da rede e as oscilações das camadas electrónicas dos átomos do sistema.

Fazendo a mudança de variável definida por $t - \tau = t'$ no integral da expressão (2.6), obtemos a seguinte expressão:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi(\infty) \vec{E}(t) + \varepsilon_0 \int_{0}^{+\infty} \vec{E}(t-t')\, \varphi(t')\, dt'. \qquad (2.7)$$

Se o campo eléctrico aplicado for sinusoidal, com frequência angular ω:

$$\vec{E}(t) = \vec{E_o}\, e^{i\omega t}, \tag{2.8}$$

a expressão (2.7) toma a forma:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_o \left\{ \chi(\infty) + \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t'}\, \varphi(t')\, dt' \right\} \vec{E}(t). \tag{2.9}$$

Atendendo à definição, a susceptibilidade eléctrica é dada pela expressão:

$$\chi^*(\omega) = \chi(\infty) + \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t'}\, \varphi(t')\, dt'. \tag{2.10}$$

Deste modo, a constante dieléctrica complexa tem a forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 + \chi(\infty) + \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t'}\, \varphi(t')\, dt', \tag{2.11}$$

ou seja:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t'}\, \varphi(t')\, dt', \tag{2.12}$$

onde:

$$\varepsilon(\infty) = 1 + \chi(\infty) \tag{2.13}$$

é o valor da constante dieléctrica quando $\omega \rightarrow \infty$.

2.1.3. Relações de Kramers-Krönig.

As relações de Kramers-Krönig permitem calcular a parte real da resposta linear de um sistema conhecendo-se a respectiva parte imaginária em função da frequência e reciprocamente.

Estas relações são consequência do facto das partes real e imaginária dependerem da mesma função de resposta φ(t) - princípio da causalidade.

No caso em que estamos interessados, as relações de Kramers-Krönig tomam a forma [2.1]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{2}{\pi}\mathscr{P}\int_0^{+\infty} \varepsilon''(\omega') \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' , \qquad (2.14)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi}\mathscr{P}\int_0^{+\infty} \varepsilon'(\omega') \frac{\omega}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' , \qquad (2.15)$$

em que $\mathscr{P}$ representa a parte principal de Cauchy do integral.

As relações de Kramers-Krönig são também úteis na análise dos espectros de reflectividade no infravermelho, como se verá oportunamente no capítulo 3. Contudo, a aplicabilidade das relações de Kramers-Krönig é limitada por diversas condições experimentais. Em particular, é necessário garantir que a função de resposta seja analítica, assim como conhecer a sua parte real ou a sua parte imaginária em função da frequência em todo o domínio espectral [2.2].

2.1.4. Modelos de relaxação dipolar.

Seguidamente serão apresentados os modelos fenomenológicos mais utilizados para a análise dos fenómenos de relaxação em dieléctricos.

2.1.4.1. Modelo de Debye e a Lei de Arrhenius.

No modelo de Debye considera-se que os dipolos são independentes e que relaxam com o mesmo tempo de relaxação τ_o, seguindo uma evolução exponencial no tempo. Neste caso, a função de resposta do sistema é dada por [2.3]:

$$\varphi(t) = (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{1}{\tau_o} e^{-t/\tau_o} , \qquad (2.16)$$

onde ε(0) representa o valor da constante dieléctrica à frequência nula. A evolução temporal da polarização do sistema submetido a um campo eléctrico é dada pela expressão:

$$P(t) = P_s \left[1 - e^{-t/\tau_o} \right] , t \geq 0, \qquad (2.17)$$

em que P_s é o valor da polarização de saturação. Inserindo (2.16) em (2.12) obtemos a seguinte expressão para a constante dieléctrica complexa:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau_o} \quad . \tag{2.18}$$

As partes real e imaginária da constante dieléctrica complexa obtidas a partir de (2.18) são:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\omega\tau_o)^2} \quad , \tag{2.19}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))\,\omega\tau_o}{1 + (\omega\tau_o)^2} \quad . \tag{2.20}$$

As equações (2.19) e (2.20) descrevem o espectro de dispersão da constante dieléctrica complexa. O comportamento de $\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ e de $\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ em função de $\log(\omega\tau_o)$ está ilustrado na figura 2.2.

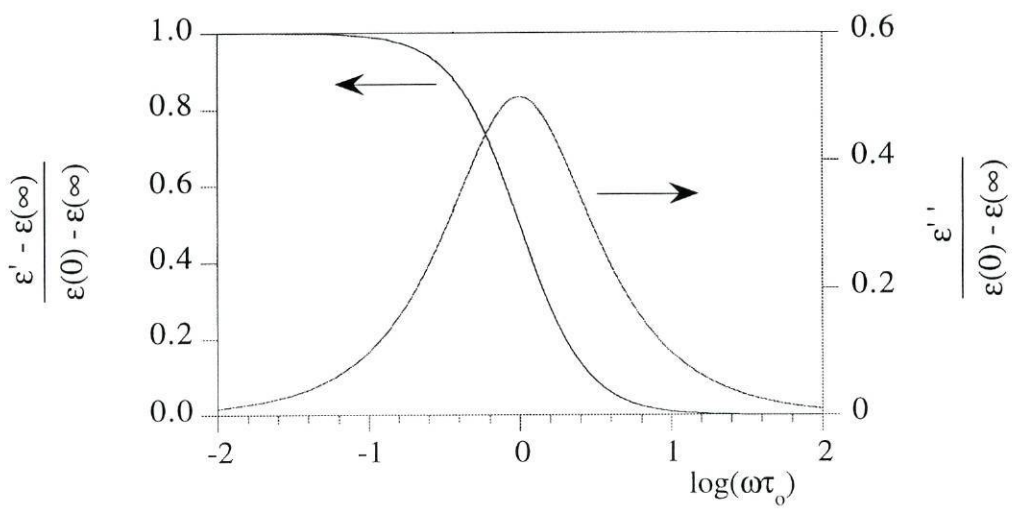


Figura 2.2. $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ segundo o modelo de Debye.

Podemos observar que a forma de $\varepsilon''(\omega)$ corresponde a um pico simétrico em torno do seu valor máximo, que ocorre à frequência ω_R dada por:

$$\omega_R = \frac{1}{\tau_R} \quad . \tag{2.21}$$

A constante dieléctrica complexa é função não só da frequência do campo eléctrico a.c. aplicado, mas também de outros parâmetros tais como a temperatura, a pressão, a composição e a estrutura do material. A dependência na temperatura encontra-se implicitamente em $\varepsilon(0)$, $\varepsilon(\infty)$ e no tempo de relaxação τ_R. A função $\tau_R(T)$ num dado intervalo de temperaturas pode ser determinada a partir da medida de $\varepsilon''(\omega)$, para diferentes temperaturas fixas. Conhecida $\varepsilon''(\omega)$ é possível determinar ω_R e, através da expressão (2.21), $\tau_R(T)$.

No caso mais simples, considera-se que cada dipolo está submetido a um duplo poço de potencial. As reorientações dos dipolos correspondem a transições, termicamente activadas, entre os mínimos do potencial. Se cada dipolo relaxar independentemente dos restantes entre os dois mínimos do duplo poço de potencial com um tempo de relaxação τ_R e considerando que a barreira de potencial tem a mesma altura, E_b, para todos os dipolos, então o tempo de relaxação característico do sistema, τ_R, a uma dada temperatura T, é dado pela lei de Arrhenius [2.4]:

$$\tau_R(T) = \frac{2\pi}{\omega_0} e^{E_b/k_B T}, \qquad (2.22)$$

em que ω_0 é um parâmetro que depende do sistema em estudo e k_B é a constante de Boltzmann. A lei de Arrhenius é característica de sistemas em que as reorientações dipolares são termicamente activadas.

2.1.4.2. Modelo não exponencial.

Devido à existência de inomogeneidades estruturais e à natureza cooperativa dos movimentos moleculares, o processo de relaxação não segue, em grande parte dos materiais, uma lei exponencial no tempo.

Em numerosos sistemas, verifica-se que a função $\varphi(t)$ é dada pela expressão [2.5, 2.6]:

$$\varphi(t) = (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))e^{(-t/\tau)^{\beta}}, \qquad (2.23)$$

em que β é um parâmetro que depende do sistema considerado.

2.1.5. Distribuição dos tempos de relaxação.

Na maior parte dos sistemas dipolares, os dipolos não são independentes, de modo que cada dipolo relaxará com um tempo de relaxação, em geral, diferente do dipolo vizinho. Em materiais, onde o número de dipolos é elevado, é possível definir uma função de distribuição de tempos de relaxação. Considerando uma função de distribuição $G(\tau)$, a função dieléctrica pode ser escrita com seguinte forma [2.4]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \int_0^{+\infty} \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau. \qquad (2.24)$$

Para descrever o comportamento experimental de $\varepsilon^*(\omega)$ foram propostas várias expressões para $G(\tau)$. A maioria das expressões corresponde a modelos empíricos, cuja relação com os processos físicos não é imediata.

2.1.5.1. Modelo de Debye-Wagner.

No modelo de Debye-Wagner, considera-se que $G(\tau)$ é definida por uma função gaussiana centrada em τ_o [2.7, 2.8]:

$$G(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta} e^{-(\tau - \tau_o)^2/(2\Delta)^2}, \qquad (2.25)$$

em que Δ e τ_o são constantes. A determinação das expressões das partes real e imaginária da constante dieléctrica complexa envolve o cálculo do integral (2.24) através de métodos numéricos.

2.1.5.2. Modelo de Fröhlich.

No modelo de Fröhlich admite-se que as barreiras de potencial têm diferentes alturas, cujos valores estão igualmente distribuídos no intervalo de energia entre E_b^o e $E_b^o + E$, com $0 \leq E \leq E^o$ [2.4]. Como vimos na lei de Arrhenius (expressão (2.22)), o tempo de relaxação de um dipolo é função da altura da barreira do seu potencial. Deste modo, os tempo de relaxação individuais deverão encontrar-se entre:

$$\tau_o \leq \tau \leq \tau_1, \qquad (2.26)$$

onde:

$$\tau_o = \frac{2\pi}{\omega_o} e^{E_b^o / k_B T}, \qquad (2.27)$$

$$\tau_1 = \frac{2\pi}{\omega_1} e^{(E_b^o + E^o) / k_B T} = \tau_o e^{E^o / k_B T}. \qquad (2.28)$$

De acordo com Fröhlich, a função de distribuição dos tempos de relaxação só é diferente de zero no intervalo $\tau_o \leq \tau \leq \tau_1$, tendo a seguinte forma:

$$G(\tau) = \frac{1}{\tau} \log\left(\frac{\tau_o}{\tau_1}\right), \text{ para } \tau_o \leq \tau \leq \tau_1,$$
$$G(\tau) = 0, \text{ para } \tau < \tau_o \text{ ou } \tau > \tau_1. \qquad (2.29)$$

Inserindo (2.29) em (2.24) e integrando obtemos a constante dieléctrica complexa, cujas partes real e imaginária são dadas por:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \left[1 - \frac{k_B T}{2E^o} \log \frac{1 + \omega^2\tau_o^2 e^{2E^o / k_B T}}{1 + \omega^2\tau_o^2} \right], \qquad (2.30)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{k_B T}{E^o} \left[\text{arctg}(\omega\tau_o e^{E^o / k_B T}) - \text{arctg}(\omega\tau_o) \right]. \qquad (2.31)$$

A frequência para a qual ocorre o máximo de $\varepsilon''(\omega)$ é dada pela seguinte expressão:

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{\tau_o \tau_1}}. \qquad (2.32)$$

2.1.5.3. Modelo de Cole-Cole.

R. H. Cole e K. S. Cole [2.9] propuseram a seguinte expressão para a função de distribuição dos tempos de relaxação:

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\pi\gamma)}{\cosh\left[(1-\gamma) \log \frac{\tau}{\tau_o} \right] - \cos(\pi\gamma)}, \qquad (2.33)$$

sendo γ a largura da distribuição. O parâmetro γ varia entre zero (sistema monodispersivo) e a unidade.

De acordo com o modelo de Cole e Cole, a constante dieléctrica complexa toma a seguinte forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (i\omega\tau_o)^{1-\gamma}}, \quad 0 \leq \gamma \leq 1. \qquad (2.34)$$

Fazendo a mudança de variável:

$$\beta = \log(\omega\tau_o) \qquad (2.35)$$

e tendo em atenção que $i = e^{i\pi/2}$, podemos calcular as partes real e imaginária da constante dieléctrica complexa:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{\cosh[\beta(1-\gamma)]-\sinh[\beta(1-\gamma)]+\sin(\frac{\pi\gamma}{2})}{2\cosh[\beta(1-\gamma)] + 2\sin(\frac{\pi\gamma}{2})}, \qquad (2.36)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{\cos(\frac{\pi\gamma}{2})}{2\cosh[\beta(1-\gamma)] + 2\sin(\frac{\pi\gamma}{2})}. \qquad (2.37)$$

O valor máximo de $\varepsilon''(\omega)$ é dado por:

$$\varepsilon''_M = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2} \operatorname{tg}\left((1-\gamma)\frac{\pi}{4}\right). \qquad (2.38)$$

A figura 2.3 mostra a dependência de $\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ e de $\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ em função de $\log(\omega\tau_o)$ para diferentes valores de γ.

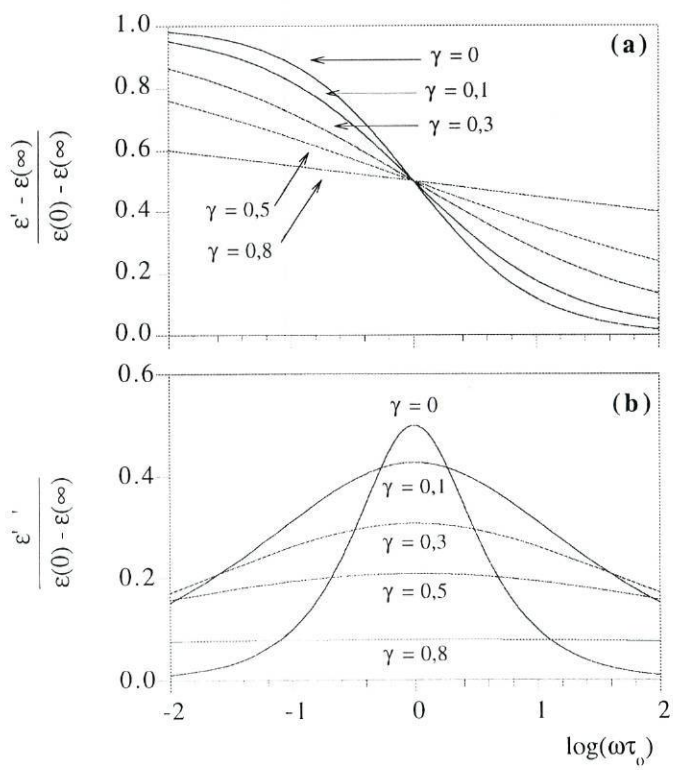


Figura 2.3. $\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ (a) e $\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ (b) em função de $\log(\omega\tau_o)$, segundo o modelo de Cole-Cole para vários valores de γ.

Observamos na figura 2.3 que a curva $\varepsilon''(\omega)$ é simétrica em relação à linha definida pela equação $\log(\omega\tau_o) = 0$. Com o aumento de γ, o valor máximo de $\varepsilon''(\omega)$ diminui, a largura da curva $\varepsilon''(\omega)$ aumenta e o "degrau" de $\varepsilon'(\omega)$ é atenuado.

2.1.5.4. Modelo de Davidson-Cole.

Em determinados sistemas dipolares, observa-se que a curva experimental $\varepsilon''(\omega)$ apresenta uma assimetria na região das altas frequências. Em face disto, D. W. Davidson e R. H. Cole [2.10] propuseram a seguinte expressão para a função de distribuição dos tempos de relaxação:

$$G(\tau) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\tau}{\tau_o - \tau}\right)^{\beta} \sin(\pi\beta)\,,\ \tau < \tau_o$$

$$G(\tau) = 0\,,\ \tau > \tau_o, \qquad (2.39)$$

onde β representa o parâmetro da distribuição assimétrica dos tempos de relaxação. Segundo este modelo, a constante dieléctrica toma a seguinte forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(1 + i\omega\tau_o)^{\beta}}\,,\ 0 \le \beta \le 1. \qquad (2.40)$$

As partes real e imaginária da constante dieléctrica complexa são dadas pela expressões:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + (\,\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\,)\cdot\cos^{\beta}(\varphi)\cdot\cos(\beta\varphi), \qquad (2.41)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\,\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\,)\cdot\cos^{\beta}(\varphi)\cdot\sin(\beta\varphi), \qquad (2.42)$$

em que $\varphi = \mathrm{arctg}(\omega\tau_o)$.

A figura 2.4 representa $\dfrac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ e $\dfrac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ em função de $\log(\omega\tau_o)$. Como podemos ver, a curva de $\varepsilon''(\omega)$ apresenta uma forte assimetria em relação à linha definida por $\log(\omega\tau_o) = 0$ e o valor máximo de ε'' diminui à medida que β diminui.

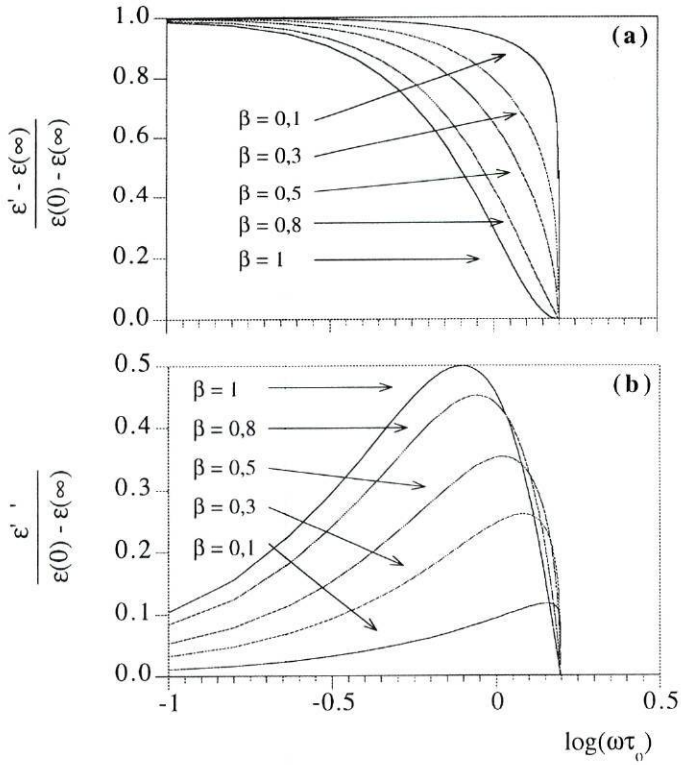


Figura 2.4. $\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ (a) e $\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ (b) em função de $\log(\omega\tau_0)$, de acordo com o modelo de Davidson-Cole para vários valores de β.

2.1.5.5. Modelo de Havriliak-Negami.

As medidas realizadas em alguns materiais mostram assimetrias nas curvas de $\varepsilon''(\omega)$ nas regiões das baixas e das altas frequências. S. Havriliak e S. Negami mostraram que o comportamento da constante dieléctrica nesses sistemas pode ser descrito com base numa distribuição de tempos de relaxação com a seguinte forma [2.11]:

$$G(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\frac{\tau}{\tau_0})^{\beta(1-\gamma)} \sin(\beta\theta)}{\left[(\frac{\tau}{\tau_0})^{2(1-\gamma)} + 2 (\frac{\tau}{\tau_0})^{1-\gamma} \cos(\pi(1-\gamma)) + 1 \right]^{\beta/2}}, \qquad (2.43)$$

em que:

$$\theta = \text{arctg} \frac{\sin(\pi(1-\gamma))}{\frac{\tau}{\tau_0} + \cos(\pi(1-\gamma))}. \qquad (2.44)$$

Com base na função $G(\tau)$ dada em (2.43), a constante dieléctrica complexa é dada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\gamma}]^{\beta}}, \; 0 \leq \gamma,\beta \leq 1, \qquad (2.45)$$

cujas partes real e imaginária da constante dieléctrica complexa são dadas pelas seguintes expressões:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))\cos(\beta\varphi)}{[\,1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\gamma}\sin(\frac{\gamma\pi}{2}) + (\omega\tau_0)^{2(1-\gamma)}\,]^{\beta/2}}, \qquad (2.46)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))\,\mathrm{sen}(\beta\varphi)}{[\,1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\gamma}\sin(\frac{\gamma\pi}{2}) + (\omega\tau_0)^{2(1-\gamma)}\,]^{\beta/2}},$$

em que:

$$\varphi = \mathrm{arctg}\,\frac{(\omega\tau_0)^{1-\gamma}\cos(\frac{\gamma\pi}{2})}{1 + (\omega\tau_0)^{1-\gamma}\sin(\frac{\gamma\pi}{2})}. \qquad (2.47)$$

A figura 2.5 mostra os gráficos de $\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ e de $\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ em função de $\log(\omega\tau_0)$, para $\gamma = \beta = 0{,}8$.

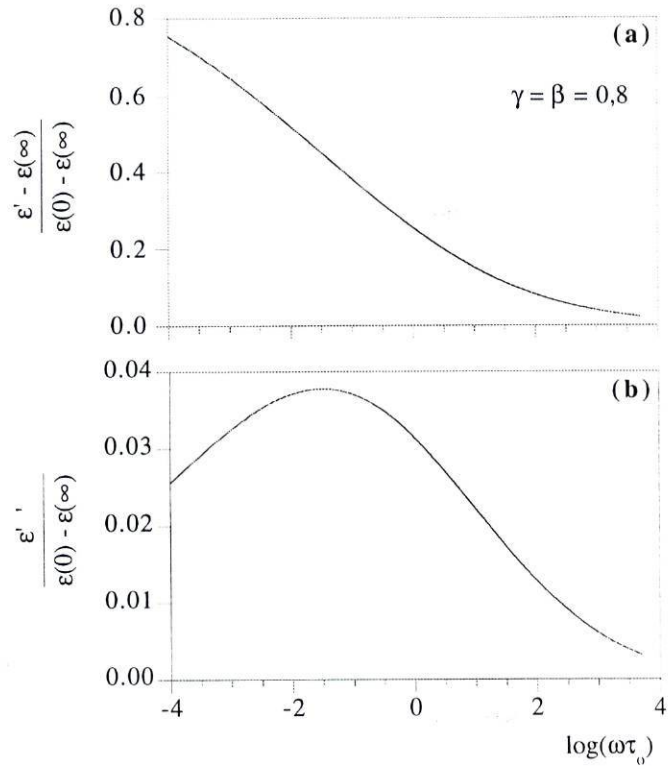


Figura 2.5. $\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ (a) e $\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}$ (b) em função de $\log(\omega\tau_0)$, de acordo com o modelo de Havriliak-Negami, tomando $\gamma = \beta = 0{,}8$.

Outros modelos foram propostos para a função de distribuição dos tempos de relaxação, como por exemplo, os modelos de Fuoss-Kirkwook [2.12], de Pareto [2.13] e de Kliem-Arlt [2.14]. Porém, são de aplicabilidade mais restrita (por exemplo, no estudo da relaxação em polímeros e em materiais não cristalinos), pelo que não iremos apresentá-los neste trabalho.

2.2. Aspectos gerais da difracção elástica de raios X.

2.2.1. Difracção elástica de raios X por um cristal: condição de Laüe.

A difracção de raios X tem origem na interacção entre a radiação electromagnética, com frequências entre $3x10^{16}$ Hz e $3x10^{19}$ Hz e os electrões existentes num meio material.

A densidade electrónica, $\rho(\vec{r})$, num cristal tem periodicidade tridimensional, que pode ser expressa através da seguinte relação:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}), \tag{2.48}$$

sendo $\vec{R}$ um vector da rede de Bravais e $\vec{r}$ o vector de posição de qualquer ponto do cristal. Atendendo à periodicidade espacial, a densidade electrónica pode ser desenvolvida em série de Fourier:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \rho(\vec{K})\, e^{i\vec{K}.\vec{r}}, \tag{2.49}$$

representando genericamente por $\vec{K}$ os vectores da rede recíproca.

Consideremos o processo de difracção de uma onda plana monocromática, de vector de onda $\vec{k_o}$ e frequência angular ω_o, incidente num cristal, como se ilustra na figura 2.6, onde F representa uma fonte de raios X, C um centro difractor na amostra e D o detector. O centro difractor, de volume elementar dV, contém a carga $\rho(\vec{r})$ dV. A distância entre a fonte F e a amostra é suficientemente grande de modo a considerar que a onda incidente na amostra é plana.

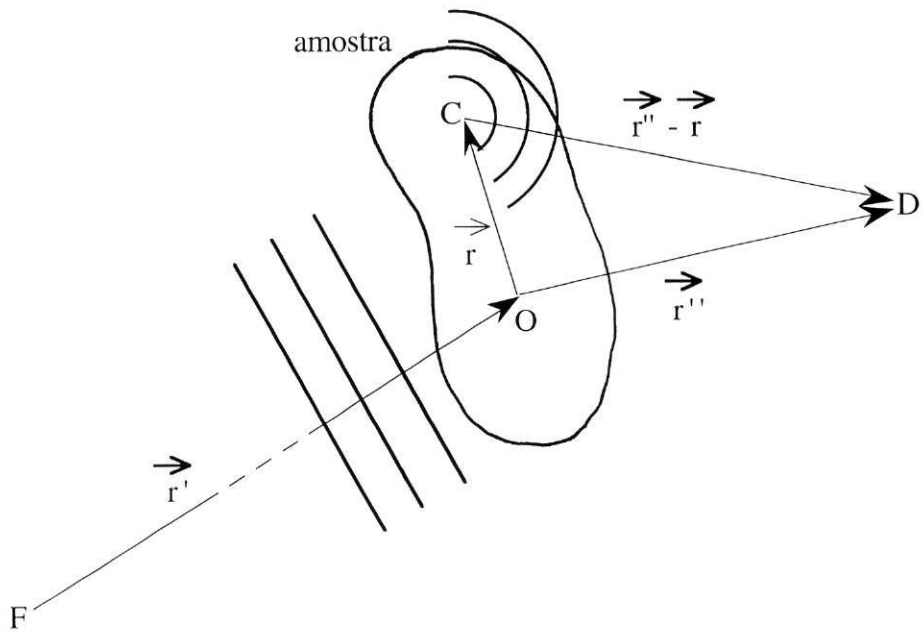


Figura 2.6. Representação esquemática de uma experiência de difracção de raios X. A fonte de raios X, F, encontra-se suficientemente afastada do cristal de modo que a radiação incidente possa ser considerada como uma onda plana.

A elongação do campo eléctrico da onda incidente em C, E_{inc}, num dado instante t, pode ser escrita com a forma:

$$E_{inc}(\vec{r},t) = E_o\, e^{\,i(\vec{k_o}\cdot(\vec{r}\,'+\vec{r})-\omega_o t)}, \qquad (2.50)$$

onde $\vec{r}$ é o vector de posição do centro difractor em relação a um referencial centrado em O e $\vec{r}\,'$ o vector de posição de O em relação à fonte de raios X.

A difração da onda incidente em C origina uma onda esférica, cuja elongação é proporcional à densidade electrónica, $\rho(\vec{r})$, e à elongação do campo incidente, $E_{inc}(\vec{r},t)$. No que se segue, desprezaremos a difracção desta onda esférica pela amostra - teoria cinemática da difracção de raios X [2].

A elongação do campo eléctrico da onda difractada, E_{dif}, que chega ao detector D pode ser escrita com seguinte forma:

$$E_{dif}(\vec{r},t) = E_{inc}(\vec{r},t)\cdot\rho(\vec{r})\,\frac{e^{\,i\vec{k}\cdot(\vec{r}\,''-\vec{r})}}{|\vec{r}\,''-\vec{r}\,|}, \qquad (2.51)$$

em que $\vec{k}$ é o vector de onda da onda difractada na direcção $\vec{r}\,''-\vec{r}$. Se o detector estiver suficientemente afastado da amostra ($|\vec{r}\,''| >> |\vec{r}\,|$), então a elongação do campo eléctrico da onda difractada pelo centro C toma a forma aproximada:

$$E_{dif}(\vec{r},t) \approx E_{inc}(\vec{r},t)\cdot\rho(\vec{r})\,\frac{e^{\,i\vec{k}\cdot(\vec{r}\,''-\vec{r})}}{|\vec{r}\,''|}. \qquad (2.52)$$

Nesta aproximação, os vectores $\vec{k}$ têm, praticamente, a mesma direcção para todas as ondas difractadas pelos diversos centros difractores da amostra.

Substituindo $E(\vec{r},t)$ em (2.52) pela sua expressão (2.50), obtemos:

$$E_{dif}(\vec{r},t) = \frac{E_o}{|\vec{r}\,''|}\, e^{\,i(\vec{k_o}\cdot\vec{r}\,'+\vec{k}\cdot\vec{r}\,''-\omega_o t)}\,\rho(\vec{r})\, e^{\,i(\vec{k_o}-\vec{k})\cdot\vec{r}}. \qquad (2.53)$$

---

[2] Esta aproximação é válida desde que o comprimento de coerência do feixe de raios X seja várias ordens de grandeza inferior à distância média em que um feixe, várias vezes difractado, origine uma extinção. O comprimento de coerência define-se como a distância máxima entre dois centros difractores tal que a radiação seja difractada coerentemente entre eles. Em geral, esta condição é satisfeita em medidas efectuadas a altos ângulos ($2\theta > 15°$). No estudo de cristais de elevada perfeição, é possivel observar efeitos "não-cinemáticos" no espectro de difracção de raios X.

A elongação total da onda difractada pelo cristal, E_{total}, que chega ao detector é proporcional ao integral da expressão (2.53), estendido a todo o volume da amostra:

$$E_{total} \propto e^{-i\omega_0 t} \int_V \rho(\vec{r})\, e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}\, d\vec{r}. \qquad (2.54)$$

em que $\vec{q} = \vec{K} - \vec{k_0}$ representa o vector de difracção. Se a variação temporal de $\rho(\vec{r})$ for desprezável, a onda difractada pela amostra terá a mesma frequência que a onda incidente, denominando-se este processo difracção elástica. Se, pelo contrário, a onda difractada tiver frequência ω diferente de ω_0, o processo de difracção é inelástico. Uma vez que no estudo estrutural apresentado neste trabalho se utilizaram apenas técnicas de difracção elástica, só iremos estudar este tipo de difracção.

Nos estudos estruturais, a grandeza física que se mede é a intensidade da radiação difractada em diversas orientações no espaço. A intensidade difractada é proporcional ao quadrado do módulo da elongação do campo eléctrico da onda difundida:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \int_V \rho(\vec{r})\, e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}\, d\vec{r} \right|^2. \qquad (2.55)$$

Podemos concluir da equação (2.55) que a intensidade difractada por um cristal é proporcional ao quadrado do módulo da transformada de Fourier da densidade electrónica da amostra. Substituindo $\rho(\vec{r})$ em (2.55) pela expansão em série de Fourier, dada em (2.49) obtemos:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum_{\vec{K}} \rho(\vec{K}) \int_V e^{i(\vec{K}-\vec{q})\cdot\vec{r}}\, d\vec{r} \right|^2 . \qquad (2.56)$$

Dado que o cristal é obtido por aplicação do grupo de translações a uma célula unitária, a única contribuição significativa para o integral (2.56) ocorre quando $\vec{q} = \vec{K}$. Atendendo a que as dimensões lineares das amostras são sempre muito maiores do que o comprimento de onda da radiação utilizada nas experiências de difracção, este integral representa uma função delta de Dirac [2.15], pelo que a expressão (2.56) pode ser reescrita com a seguinte forma:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum_{\vec{K}} \rho(\vec{K})\, \delta(\vec{K}-\vec{q})\, V \right|^2 , \qquad (2.57)$$

sendo $\delta(\vec{K}-\vec{q})$ a função delta de Dirac. Da expressão (2.57), concluímos que só se observará um feixe difractado na direcção $\vec{k}$ se $\vec{q}$ for um vector da rede recíproca, ou seja:

$$\vec{k} - \vec{k_o} = \vec{K}. \qquad (2.58)$$

A equação (2.58) traduz a condição de Laüe e constitui o resultado central da teoria da difracção elástica por uma rede periódica.

2.2.2. Construção de Ewald.

A condição de Laüe está na base de uma construção geométrica, devida a Ewald, que se revela de grande utilidade para a compreensão de alguns métodos experimentais de difracção e para a interpretação dos resultados.

A construção geométrica é obtida do seguinte modo: toma-se, arbitrariamente, um ponto da rede recíproca como origem e representa-se o vector de onda incidente, $\vec{k_o}$, cuja extremidade coincida com a origem escolhida (ver figura 2.7). Com centro na origem do vector $\vec{k_o}$, traçamos uma esfera de raio $|\vec{k_o}|$. Como estamos a considerar apenas o processo de difracção elástica, $|\vec{k_o}| = |\vec{k}|$, todos os pares de pontos da superfície esférica definem vectores $\vec{k} - \vec{k_o}$. Se a esfera contiver, para além do ponto origem, outro ponto da rede recíproca, então o vector definido por esses pontos é um vector da rede recíproca que satisfaz à condição de Laüe:

$$\vec{k} - \vec{k_o} = \vec{K}. \qquad (2.59)$$

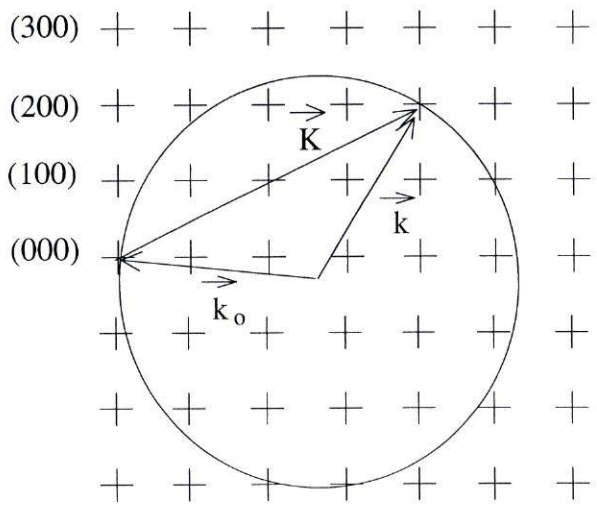


Figura 2.7. Esfera de Ewald.

Deste modo, as direcções dos vectores $\vec{k}$ definem as direcções de propagação das ondas difractadas.

O fenómeno de difracção não se observa para qualquer vector de onda $\vec{k_o}$, pois a superfície da esfera de Ewald poderá apenas conter um ponto da rede recíproca. Para se observar um feixe difractado, será, então, necessário variar o comprimento de onda da radiação

incidente ou a orientação relativa do feixe de raios X em relação à amostra, de modo que a superfície da esfera de Ewald contenha pelo menos dois pontos da rede recíproca.

2.2.3. Lei de Bragg.

W. L. Bragg descreveu a difracção de um feixe incidente de raios X por um cristal como um processo de interferência de feixes difractados nos planos cristalográficos. De acordo com este modelo, observa-se um feixe difractado quando as ondas reflectidas, pelos planos cristalográficos sucessivos, estão em fase, interferindo construtivamente. Esta condição é conhecida pela lei de Bragg e pode ser escrita com a seguinte forma [2.16]:

$$2d_{hk\ell}\sin\theta = n\,\lambda, \qquad (2.60)$$

sendo $2d_{hk\ell}\sin\theta$ a diferença do percurso óptico seguido pelos feixes reflectidos, que incidem segundo um ângulo θ em planos cristalográficos sucessivos ($hk\ell$), $d_{hk\ell}$ a distância entre dois planos cristalográficos ($hk\ell$) consecutivos e n um inteiro que representa a ordem da difracção.

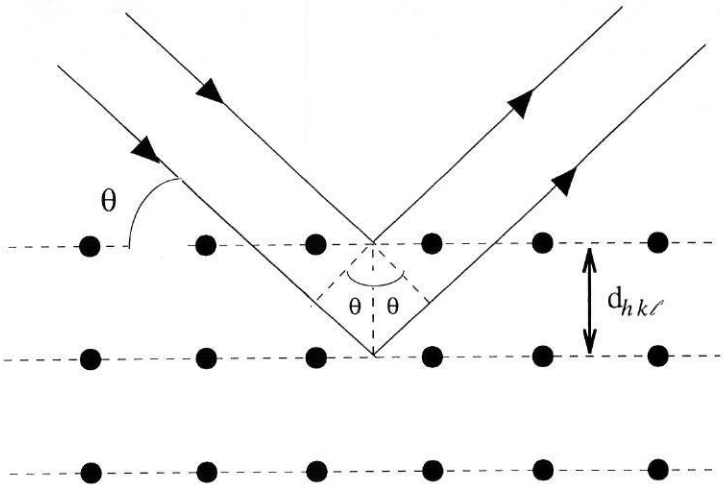


Figura 2.3. Reflexão de um feixe de raios X por uma família de planos cristalográficos.

Embora os pressupostos da teoria de Laüe e do modelo de Bragg sejam diferentes, a lei de Bragg pode ser deduzida da condição de Laüe.

2.2.4. Intensidade difractada e factor de estrutura cristalina.

A intensidade dos feixes difractados por um cristal nas diversas direcções do espaço permite determinar a distribuição electrónica, $\rho(\vec{r})$, na célula unitária. Conhecida a composição química do cristal, é possível determinar as posições atómicas na célula unitária e, por conseguinte, conhecer a estrutura do cristal.

O poder de difracção de uma célula unitária é determinado pelo factor de estrutura, definido pela expressão [2.16]:

$$F(hk\ell) = \sum_{j=1}^{N} f_j \, e^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}, \qquad (2.61)$$

em que o somatório se estende a todos os átomos da célula unitária, cujas posições têm coordenadas (x_j, y_j, z_j), em relação a uma origem escolhida na célula unitária. f_j é o factor de difracção atómico, que é igual à transformada de Fourier da densidade electrónica do átomo j [2.16]:

$$f_j = \int_V \rho_j(\vec{r}) \, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \, d\vec{r}. \qquad (2.62)$$

O integral (2.62) estende-se a todo o espaço onde existem cargas eléctricas. Deste modo, a determinação da densidade electrónica na célula unitária requer o conhecimento dos factores de estrutura $F(hk\ell)$.

A teoria cinemática da difracção de raios X mostra que a intensidade integrada de um pico de difracção é proporcional ao quadrado do módulo do factor de estrutura [2.16]:

$$I(hk\ell) \propto |F(hk\ell)|^2. \qquad (2.63)$$

Conclui-se, assim, da equação (2.63) que a medida da intensidade integrada de um pico de difracção só dá informação sobre o módulo do factor de estrutura. A determinação da sua fase faz-se por comparação do espectro experimental, com um número elevado de picos de difracção, com o espectro calculado a partir das equações (2.61) a (2.63). Este procedimento permite a determinação da estrutura da célula unitária por refinamento dos parâmetros atómicos (posição e factores térmicos) ou a determinação da distribuição da densidade electrónica por refinamento dos factores de difracção atómicos, se a estrutura da célula unitária for conhecida *a priori*.

2.2.5. Ausências sistemáticas

Como acabamos de ver, a análise detalhada dos espectros de difracção de raios X de um cristal fornece a informação suficiente para determinar a estrutura do sistema e, deste modo, conhecer o seu grupo espacial[3] . Um dos meios de identificar o grupo espacial consiste no estudo das ausências sistemáticas associadas aos elementos de simetria. Uma ausência sistemática corresponde a uma reflexão que é sistematicamente proibida devido à disposição dos átomos na célula unitária. Tais ausências sistemáticas ocorrem sempre que o cristal possua um

[3] Em alguns casos, os espectros de difracção não permitem identificar o grupo espacial do cristal, mas limitam o número de possíveis soluções para a simetria do sistema.

elemento de simetria que envolva uma translação de uma fracção dos vectores da rede primitiva, por exemplo, um eixo helicoidal ou um plano de deslizamento [2.17].

Como já foi referido, a intensidade integrada de um feixe difractado por um cristal é proporcional ao quadrado do módulo do factor de estrutura. A ausência de determinados picos de difracção deve-se, então, ao anulamento do correspondente factor de estrutura. O valor do factor de estrutura depende não só das posições atómicas, mas também da direcção de observação do feixe difractado, definida pelo vector de onda $\vec{k}$.

O grupo espacial do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ na fase paraeléctrica é P1 2_1/n 1 [2.18]. Nas transições de fase estruturais que este sistema sofre a baixas temperaturas ocorrem quebras de simetria, correspondentes à perda de pelo menos um dos elementos de simetria do grupo P1 2_1/n 1 e, consequentemente, ao aparecimento de novos picos no espectro de difracção. Seguidamente, vamos fazer o estudo das condições em que se verificam as ausências sistemáticas no $BA_{1-x}DBA_x$, calculando o factor de estrutura associado ao eixo helicoidal 2_1 e ao plano de deslizamento diagonal *n* e estudando em que condições é nulo.

Consideremos, em primeiro lugar, um eixo helicoidal 2_1 paralelo ao eixo monoclínico *b* da célula primitiva. Devido à existência deste elemento de simetria, os átomos cujas posições são (x_j, y_j, z_j) e $(\bar{x}_j, y_j + \frac{1}{2}, \bar{z}_j)$ formam pares equivalentes. Neste caso, o factor de estrutura correspondente a estes átomos pode ser escrito na seguinte forma:

$$F(hk\ell) = \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} f_n \left\{ e^{2\pi i(hx_n+ky_n+\ell z_n)} + e^{2\pi i(-hx_n+k(y_n+\frac{1}{2})-\ell z_n)} \right\} =$$

$$= \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} f_n \left\{ e^{2\pi iky_n}\, e^{2\pi i(hx_n+\ell z_n)} + e^{2\pi iky_n}\, e^{-2\pi i(hx_n+\ell z_n)}\, e^{\pi ik} \right\}, \qquad (2.64)$$

em que N é igual ao número de átomos não equivalentes na célula unitária.

Para um dado conjunto de índices $(h\ k\ \ell)$, o factor de estrutura será, em geral, não nulo, excepto para o caso particular $(0\ k\ 0)$, em que *k* é ímpar. Deste modo, a existência de um eixo helicoidal 2_1, paralelo ao eixo monoclínico *b*, implica a ausência de picos de difracção nos planos $(0\ k\ 0)$, com $k = 2n+1$.

Consideremos agora a existência de um plano de deslizamento diagonal *n*, perpendicular ao eixo *b* da célula unitária. Dado que os átomos com coordenadas (x_j, y_j, z_j) e $(x_j + \frac{1}{2}, \bar{y}_j, z_j + \frac{1}{2})$ são equivalentes, o factor de estrutura pode escreve-se do seguinte modo:

$$F(hk\ell) = \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} f_n\, e^{2\pi i(hx_n+\ell z_n)} \left\{ e^{\pi i(h+\ell)}\, e^{-2\pi iky_n} + e^{2\pi iky_n} \right\}. \qquad (2.65)$$

O factor de estrutura anula-se sempre que $h + \ell$ seja ímpar e $k = 0$, ou seja, as reflexões em planos $(h\ 0\ \ell)$, com $h + \ell = 2n+1$, são proibidas.

2.3. Dinâmica da rede e espectroscopia vibracional.

Da interacção entre a radiação electromagnética com os modos de vibração de um sistema material podem resultar fenómenos de absorção, reflexão e difusão.

Em materiais dieléctricos transparentes e não magnéticos, a absorção e a reflexão devido aos fonões polares ocorre na região espectral do infravermelho (10^8 - 10^{12} Hz), tendo origem na interacção entre a radiação electromagnética e os momentos dipolares eléctricos, de primeira ou de segunda ordem, ou devido a termos anarmónicos da energia potencial do sistema material. Em cristais iónicos, a forte absorção e reflexão no infravermelho deve-se aos fonões ópticos do centro da zona de Brillouin ($\vec{K} \approx 0$). Em materiais homopolares, nos quais os momentos dipolares de primeira ordem são nulos, a absorção e a reflexão no infravermelho tem origem nos fonões que envolvem momentos dipolares de order superior à primeira.

A difusão de radiação por sistemas materiais deve-se à variação da polarizabilidade eléctrica devido às vibrações da rede. A radiação difundida inelasticamente difere da radiação incidente quer na frequência, quer no vector de onda, sendo estas diferenças iguais à frequência e vector de onda do fonão excitado, respectivamente. Quando o processo envolve a interacção com um fonão acústico, diz-se que ocorre uma difusão Brillouin; quando está envolvido um fonão óptico, diz-se que ocorre uma difusão Raman. Os processos de difusão de ordem superior à primeira envolvem a interacção com dois ou mais fonões ou a combinação de fonões ópticos e acústicos.

A estrutura do sistema material é um factor importante no processo de interacção radiação-matéria, podendo o fenómeno não ser observado em determinadas condições. As regras de selecção da interacção fotão-fonão podem ser obtidas, de acordo com a estrutura cristalina do sistema, através da teoria de grupos.

As regras de selecção para a difusão Raman e para a absorção/reflexão no infravermelho são diferentes; algumas transições vibracionais apenas podem ser observadas em espectroscopia de difusão Raman, outras apenas em espectroscopia no infravermelho e, em alguns casos, poderão ser observadas com ambas as técnicas. Mesmo quando uma transição vibracional é visível em difusão Raman e em absorção/reflexão no infravermelho, as propriedades estruturais do sistema influenciam a intensidade das bandas, de modo que a transição vibracional pode ser melhor observada numa das técnicas do que na outra. Desta forma, o estudo da dinâmica da rede de um sistema requer, pelo menos, a análise dos espectros de difusão Raman e de absorção/reflexão no infravermelho. Por isso, estas técnicas são complementares, em vez de alternativas, para o estudo da dinâmica da rede de um sistema.

A espectroscopia vibracional é muito sensível à organização atómica do sistema, às forças de ligação e interacções intra ou intermoleculares, bem como à composição química. Em geral, também é sensível aos parâmetros externos, como a temperatura e a pressão. Deste modo, as espectroscopias de absorção/reflexão no infravermelho e de difusão Raman são adequadas para o estudo dos modos normais de vibração em sistemas onde ocorrem alterações estruturais. Reveste-se de particular interesse o estudo vibracional em materiais que apresentam

transições de fase estruturais, em que os mecanismos do tipo deslocamento se manifestam pela existência de um modo mole óptico ou acústico acoplado com um modo óptico, ou em que os mecanismos do tipo ordem-desordem se revelam através da variação da intensidade e da largura das bandas ou da existência de um modo relaxacional.

2.3.1. Teoria clássica da reflectividade no infravermelho.

A discussão clássica da absorção e da reflexão no infravermelho e da difusão, embora com algumas limitações, permite obter as constantes ópticas, explicar as propriedades de polarização, desenvolver modelos para a análise quantitativa dos espectros experimentais e determinar as características dos modos ópticos (frequência, intensidade e amortecimento). Esta análise também permite obter a constante dieléctrica na região do infravermelho e a carga efectiva do sistema.

2.3.1.1. Teoria clássica da absorção e da reflexão no infravermelho por um cristal diatómico.

Na presença de um campo electromagnético, os modos ópticos podem interagir com o campo eléctrico da radiação, desde que este processo garanta a conservação da quantidade de movimento e da energia do sistema campo electromagnético/meio material.

Num cristal diatómico homogéneo, não condutor e com simetria cúbica, o campo electromagnético é descrito pelas equações de Maxwell escritas na seguinte forma:

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\,, \tag{2.66}$$

$$\text{rot } \vec{B} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\,, \tag{2.67}$$

$$\text{div } \vec{B} = 0\,, \tag{2.68}$$

$$\text{div } \vec{D} = 0\,, \tag{2.69}$$

sendo $\vec{E}$ o vector campo eléctrico, $\vec{B}$ o vector indução magnética e $\vec{D}$ o vector deslocamento eléctrico:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \vec{E}, \tag{2.70}$$

sendo $\vec{P}$ a polarização do material. A este sistema de equações devemos acrescentar as que descrevem o campo de fonões e a polarização do material:

$$\frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + \Omega_{TO}^2 \vec{u} = \frac{e_T}{M}\vec{E}\,, \tag{2.71}$$

$$\vec{P} = Ne_T \vec{u} + \varepsilon_o (\chi - 1)\vec{E} , \qquad (2.72)$$

sendo Ω_{TO} a frequência do modo óptico transversal, $\vec{u}$ o deslocamento relativo dos dois iões, $e_T = \frac{1}{3} e_S (e(\infty) + 2)$ a carga efectiva dos iões (sendo e_S a carga efectiva de Szigeti [2.19], que será definida nesta secção mais adiante), M a massa reduzida dos iões e N o número de iões com carga efectiva e_T por célula unitária. A equação (2.71) descreve os modos de vibração na aproximação harmónica e sem amortecimento.

No que se segue, consideraremos soluções do tipo onda plana monocromática, com vector de onda $\vec{k}$ e com frequência ω, para $\vec{E}$, $\vec{B}$ e $\vec{P}$:

$$\vec{E} = \vec{E_o} e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)} , \qquad (2.73)$$

$$\vec{B} = \vec{B_o} e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)} , \qquad (2.74)$$

$$\vec{P} = \vec{P_o} e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)} . \qquad (2.75)$$

De acordo com este tipo de soluções, o sistema de equações (2.66) a (2.69) pode ser reescrito como se segue:

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \vec{B}, \qquad (2.76)$$

$$\vec{k} \times \vec{B} = -\frac{\omega}{c^2} \vec{E} , \qquad (2.77)$$

$$\varepsilon \vec{k} \cdot \vec{E} = 0 , \qquad (2.78)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{B} = 0 . \qquad (2.79)$$

Assim, uma solução da equação (2.71) tem a forma:

$$\vec{u} = \frac{\frac{e_T}{M}}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2} \vec{E} . \qquad (2.80)$$

Inserindo (2.80) em (2.72) obtemos a expressão:

$$\vec{P} = \left[\frac{\frac{Ne_T^2}{M}}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2} + \varepsilon_o (\chi - 1) \right] \vec{E} . \qquad (2.81)$$

Da equação (2.81) podemos obter uma expressão para o valor da constante dieléctrica em função da frequência:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\frac{Ne_T^2}{M}}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad . \tag{2.82}$$

O valor da constante dieléctrica à frequência nula é:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + \frac{\frac{Ne_T^2}{M}}{\Omega_{TO}^2} \quad , \tag{2.83}$$

donde se pode exprimir o termo $\frac{Ne_T^2}{M}$ à custa de $\varepsilon(0)$, $\varepsilon(\infty)$ e Ω_{TO} do seguinte modo:

$$\frac{Ne_T^2}{M} = (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \, \Omega_{TO}^2 \, . \tag{2.84}$$

Substituindo (2.84) em (2.82), obtemos a relação de dispersão da constante dieléctrica na região do infravermelho:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \, \Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad . \tag{2.85}$$

Atendendo à equação (2.78) podemos determinar alguns tipos de soluções que se obtêm para este problema. Para $\vec{E} \neq 0$ e $\vec{k} \neq 0$, temos a considerar duas situações:

1ª) $\varepsilon(\omega) = 0$ e $\vec{k} \cdot \vec{E} \neq 0$. Neste caso, as soluções correspondem a uma onda electromagnética cujo campo eléctrico é paralelo à direcção de propagação. Mas, de acordo com as equações (2.80) e (2.81), temos:

$$\vec{u} \parallel \vec{E} \parallel \vec{P}. \tag{2.86}$$

Esta solução corresponde à propagação de uma onda longitudinal cuja frequência, Ω_{LO}, é solução da equação:

$$\varepsilon(\Omega_{LO}) = 0, \tag{2.87}$$

ou seja:

$$\Omega_{LO}^2 = \Omega_{TO}^2 \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} . \qquad (2.88)$$

A expressão (2.88) é conhecida por relação de Lyddane-Sachs-Teller.

2ª) $\varepsilon(\omega) \neq 0$ e $\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$. Estas soluções correspondem à propagação de ondas electromagnéticas transversais.

Num sistema em que há $\mathcal{N}$ modos normais de vibração independentes, a sua constante dieléctrica do sistema é dada por:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\Delta\varepsilon_j \, \Omega_{j_{TO}}^2}{\Omega_{j_{TO}}^2 - \omega^2} , \qquad (2.89)$$

em que o somatório se estende a todos os modos ópticos que contribuem para a constante dieléctrica e onde se definiu a força do j-ésimo oscilador por $\Delta\varepsilon_j$:

$$\Delta\varepsilon_j = (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))_j . \qquad (2.90)$$

2.3.1.2. Relação de Lyddane-Sachs-Teller generalizada.

A relação de Lyddane-Sachs-Teller (2.88) foi obtida para o caso de só existir um modo de vibração no sistema. Na realidade, os sistemas materiais são mais complexos, existindo vários modos de vibração, sendo possível determinar uma relação de Lyddane-Sachs-Teller generalizada para $\mathcal{N}$ modos ópticos num sistema.

Para simplificar os cálculos, consideremos o caso em que o sistema material tem apenas dois modos ópticos. A constante dieléctrica deste sistema toma a forma:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\Delta\varepsilon_1 \, \Omega_{1_{TO}}^2}{\Omega_{1_{TO}}^2 - \omega^2} + \frac{\Delta\varepsilon_2 \, \Omega_{2_{TO}}^2}{\Omega_{2_{TO}}^2 - \omega^2} . \qquad (2.91)$$

A expressão (2.91) é equivalente a:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon(\infty)(\Omega_{1_{TO}}^2 - \omega^2)(\Omega_{2_{TO}}^2 - \omega^2) + \Delta\varepsilon_1 \Omega_{1_{TO}}^2 (\Omega_{2_{TO}}^2 - \omega^2) + \Delta\varepsilon_2 \Omega_{2_{TO}}^2 (\Omega_{1_{TO}}^2 - \omega^2)}{(\Omega_{1_{TO}}^2 - \omega^2)(\Omega_{2_{TO}}^2 - \omega^2)} . \qquad (2.92)$$

O numerador desta expressão é um polinómio de segundo grau em ω^2, que pode ser factorizado na seguinte forma:

$$a\,(b - \omega^2)(c - \omega^2) = a\,\omega^4 - (ab + ac)\omega^2 + abc. \tag{2.93}$$

Na expressão (2.93), o factor a é o coeficiente do monómio em ω^4 e corresponde a $\varepsilon(\infty)$. Para calcular os valores de b e c da factorização (2.93) resolvemos um sistema de duas equações que se obtêm igualando o coeficiente de ω^2 e o termo independente do numerador de (2.92) aos correspondentes termos de (2.93). Efectuando estes cálculos podemos concluir que a constante dieléctrica pode ser escrita com a seguinte forma:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty)\frac{(\Omega_{1_{LO}}^2 - \omega^2)(\Omega_{2_{LO}}^2 - \omega^2)}{(\Omega_{1_{TO}}^2 - \omega^2)(\Omega_{2_{TO}}^2 - \omega^2)}. \tag{2.94}$$

No caso de existirem $\mathcal{N}$ modos ópticos, a expressão (2.94) pode ser generalizada do seguinte modo:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty)\frac{\prod_{j=1}^{\mathcal{N}}(\Omega_{j_{LO}}^2 - \omega^2)}{\prod_{j=1}^{\mathcal{N}}(\Omega_{j_{TO}}^2 - \omega^2)}. \tag{2.95}$$

No caso de $\omega = 0$ a relação anterior toma a seguinte forma:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \prod_{j=1}^{\mathcal{N}}\frac{\Omega_{j_{LO}}^2}{\Omega_{j_{TO}}^2}, \tag{2.96}$$

traduzindo a relação de Lyddane-Sachs-Teller generalizada para $\mathcal{N}$ modos ópticos.

2.3.1.3. Introdução do amortecimento na equação do movimento.

Na aproximação harmónica, todos os modos de vibração são independentes. No entanto, os modos de vibração num material interactuam entre si, perdendo energia devido à existência de interacções dissipativas no sistema. Numa primeira aproximação, as perdas de energia e a anarmonicidade do potencial podem ser tomados em conta fenomenologicamente nas equações do movimento dos osciladores, introduzindo um termo de amortecimento, proporcional à velocidade e caracterizado por um coeficiente de amortecimento Γ, independente da frequência do modo. Assim, a equação do movimento de um oscilador escreve-se como se segue:

$$\frac{d^2\vec{u}}{dt^2} + \Gamma \frac{d\vec{u}}{dt} + \Omega_{TO}^2 \vec{u} = \frac{e_T}{M} \vec{E} \ . \qquad (2.97)$$

Na expressão (2.97) os restantes símbolos mantêm o significado atribuído anteriormente. Neste caso, a constante dieléctrica para um sistema material com $\mathcal{N}$ modos ópticos pode-se escrever na forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\Delta\varepsilon_j \, \Omega_{j_{TO}}^2}{\Omega_{j_{TO}}^2 - \omega^2 + i\Gamma_j\omega} \ . \qquad (2.98)$$

A introdução do amortecimento na equação do movimento tem como consequência tornar a constante dieléctrica uma grandeza complexa. As partes real e imaginária da constante dieléctrica são dadas pelas expressões:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\Delta\varepsilon_j \, \Omega_{j_{TO}}^2 \, (\Omega_{j_{TO}}^2 - \omega^2)}{(\Omega_{j_{TO}}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_j^2\omega^2} \ , \qquad (2.99)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\Delta\varepsilon_j \, \Omega_{j_{TO}}^2 \, \Gamma_j\omega}{(\Omega_{j_{TO}}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_j^2\omega^2} \ . \qquad (2.100)$$

Como se observa nas equações (2.99) e (2.100), cada modo é caracterizado por três parâmetros: $\Delta\varepsilon_j$, Γ_j e Ω_{TO}.

2.3.1.4. Estrutura dos modos ópticos transversais e longitudinais.

A expressão de $\varepsilon''(\omega)$ dá informação sobre a estrutura dos modos ópticos transversais. No caso em que o coeficiente de amortecimento é nulo, a espectro dos modos transversais ópticos consiste numa sucessão de picos de Dirac, às frequências Ω_{jTO}. Quando o coeficiente de amortecimento não é nulo, as bandas de $\varepsilon''(\omega)$ têm largura a meia altura igual a Γ_{TO} e amplitude igual a $\frac{1}{\Gamma_{TO}}$. Devido ao amortecimento, o máximo não ocorre a Ω_{jTO}. Se $\Omega_{j_{TO}} > \frac{1}{2}\Gamma_{jTO}$, as posições dos máximos de $\varepsilon''(\omega)$ correspondem à parte real dos polos complexos de $\varepsilon^*(\omega)$ (equação (2.98)):

$$\omega_j^* = \pm \sqrt{\Omega_{j_{TO}}^2 - \frac{1}{4}\Gamma_{jTO}^2} + \frac{1}{2} i \, \Gamma_{jTO} \ . \qquad (2.101)$$

Se $\Omega_{j_{TO}} < \frac{\Gamma_{jTO}}{\sqrt{2}}$, o modo diz-se sobreamortecido e, neste caso, o polo de $\varepsilon^*(\omega)$ é um imaginário puro:

$$\omega_j^* = i\left(\frac{1}{2}\Gamma_{jTO} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\Gamma_{jTO}^2 - \Omega_{j_{TO}}^2}\right). \qquad (2.102)$$

A estrutura dos modos ópticos longitudinais é obtida através da parte imaginária do inverso da constante dieléctrica, $\eta^*(\omega)$, e a frequência dos modos longitudinais são os polos de:

$$\eta^*(\omega) = \mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon^*(\omega)}\right) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}. \qquad (2.103)$$

2.3.1.5. Modelo factorizado da constante dieléctrica.

Em 1961, T. Kurosawa propôs uma forma factorizada para a expressão da constante dieléctrica, fazendo intervir explicitamente as vibrações longitudinais e o amortecimento dos modos ópticos transversais e longitudinais [2.20].

De acordo com este modelo, a constante dieléctrica complexa é descrita pela expressão:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) \prod_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\Gamma_{jLO}\omega}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\Gamma_{jTO}\omega}. \qquad (2.104)$$

Neste modelo, os modos transversais e longitudinais surgem como polos e zeros de $\varepsilon^*(\omega)$, respectivamente. De acordo com este modelo, cada banda de absorção ou de reflexão é definida por quatro parâmetros: a frequência e o amortecimento dos fonões transversal e longitudinal que lhe dá origem.

As vantagens em relação ao modelo soma residem na possibilidade de calcular o valor da carga efectiva associada a cada ião de um cristal e no facto do amortecimento ser descrito por dois parâmetros distintos, o que permite um melhor acordo com os resultados experimentais. No entanto, tal como no modelo soma, o amortecimento é independente da frequência.

Neste modelo, as forças dos osciladores dos modos transversais e longitudinais não são parâmetros ajustáveis, mas calculam-se a partir das frequências dos fonões transversais e longitudinais, através das expressões [2.20]:

$$\Delta\varepsilon_j^{TO} = \frac{\varepsilon(\infty)}{\Omega_{jTO}^2} \frac{\prod_{k=1}^{\mathcal{N}} (\Omega_{k_{LO}}^2 - \Omega_{j_{TO}}^2)}{\prod_{k\neq j}^{\mathcal{N}} (\Omega_{k_{TO}}^2 - \Omega_{j_{TO}}^2)}, \qquad (2.105)$$

$$\Delta\varepsilon_j^{LO} = \frac{1}{\varepsilon(\infty)\,\Omega_{jLO}^2} \frac{\prod_{k=1}^{\mathcal{N}} (\Omega_{k_{TO}}^2 - \Omega_{j_{LO}}^2)}{\prod_{k\neq j}^{N\mathcal{N}} (\Omega_{k_{LO}}^2 - \Omega_{j_{LO}}^2)}. \qquad (2.106)$$

2.3.1.6. Modo relaxacional.

O modo relaxacional de Debye caracteriza-se por $\Omega_{TO} = \Omega_{LO} = 0$. A contribuição do modo relaxacional para a constante dieléctrica complexa é dada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\omega - i\Gamma_{jLO}}{\omega - i\Gamma_{jTO}} . \qquad (2.107)$$

A expressão (2.107) descreve a resposta dieléctrica na região do infravermelho longínquo em muitos dos ferroeléctricos do tipo ordem-desordem.

2.3.1.7. Funções ópticas.

Em determinados materiais, o estudo dos fonões ópticos por absorção no infravermelho é bastante dificultado devido ao seu elevado coeficiente de absorção. A mesma informação pode ser obtida a partir de medidas da reflectividade no infravermelho. O coeficiente de reflectividade, $R(\omega)$, está directamente relacionado com o índice óptico complexo, $N^*(\omega)$, pelas relações de Fresnel. Para uma incidência normal temos:

$$R(\omega) = \left| \frac{N^*(\omega) - 1}{N^*(\omega) + 1} \right|^2 \qquad (2.108)$$

sendo:

$$N^*(\omega) = n(\omega) - i\kappa(\omega) = \sqrt{\varepsilon^*(\omega)} . \qquad (2.109)$$

Em (2.109) $n(\omega)$ representa o índice de refracção e $\kappa(\omega)$ o índice de extinção, que podem ser expressos à custa de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ como a seguir indicamos:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}}{2} + \frac{\varepsilon'}{2}} \qquad (2.110)$$

e:

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}}{2} - \frac{\varepsilon'}{2}} . \qquad (2.111)$$

O coeficiente de absorção, $A(\omega)$, que caracteriza o poder de penetração da radiação no material, é dado pela expressão:

$$A(\omega) = \frac{2\omega}{c}\kappa(\omega), \qquad (2.112)$$

em que c é a velocidade da luz no vazio.

A figura 2.9 mostra o espectro de reflectividade de um sistema com dois modos normais de vibração, bem como a dependência no número de onda das partes real e imaginária da constante dieléctrica, determinada a partir do modelo (2.104) e das funções ópticas calculadas a partir de $\varepsilon'(\omega)$ e de $\varepsilon''(\omega)$.

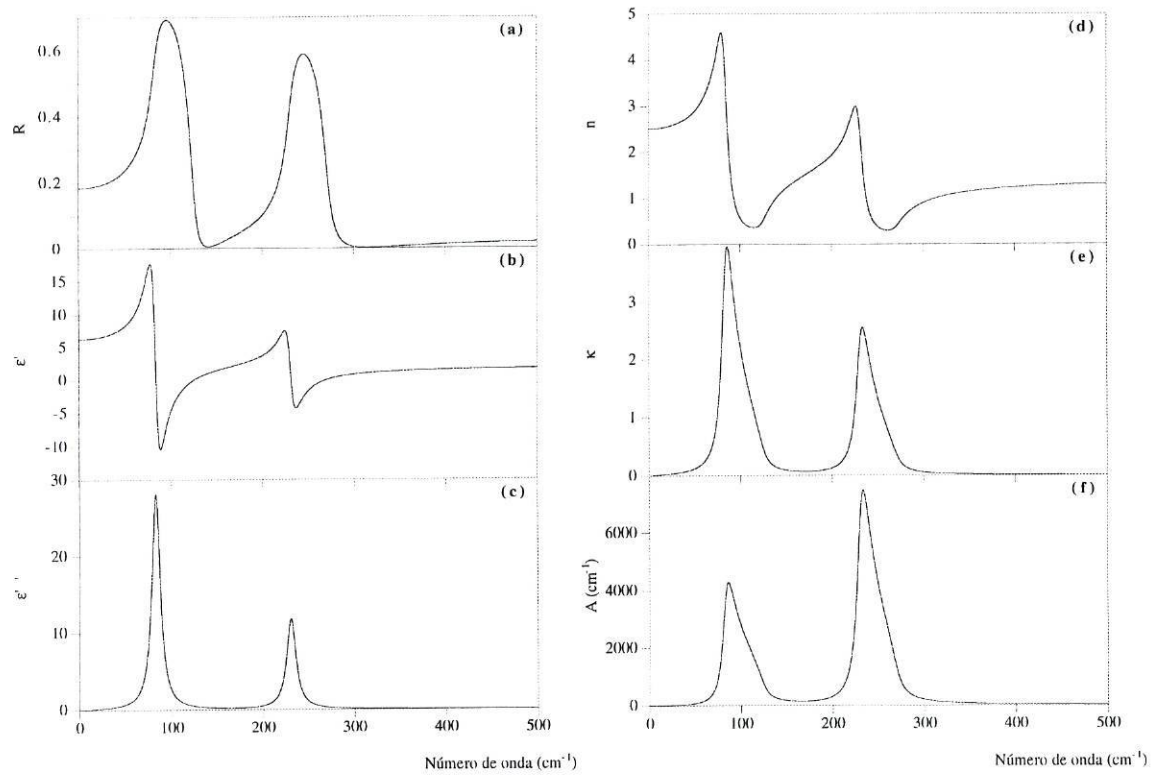


Figura 2.9. Espectro de reflectividade no infravermelho, das partes real e imaginária de $\varepsilon^*(\bar{\nu})$ e das constantes ópticas para um sistema com dois modos normais de vibração, utilizando o modelo factorizado para a constante dieléctrica complexa.

2.3.1.8. Cargas efectivas.

Como foi anteriormente referido, uma das vantagens da utilização do modelo factorizado da constante dieléctrica para a análise dos espectros de reflectividade no infravermelho, reside na possibilidade de determinar a carga efectiva associada aos iões de um cristal. De facto, a diferença dos quadrados das frequências dos modos polares TO e LO está associada à intensidade do campo de Coulomb e é proporcional ao quadrado da carga efectiva.

Num sistema cristalino diatómico com simetria cúbica, a expressão da constante dieléctrica contém explicitamente a carga efectiva de Szigeti definida pela expressão [2.19]:

$$e_S^2 = \frac{(\Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2)\,\varepsilon_o\,\varepsilon(\infty)\,MV}{\left(\frac{\varepsilon(\infty)+2}{3}\right)^2}, \qquad (2.113)$$

onde V é o volume da célula unitária e M é a massa reduzida dos iões. Considerando a definição de Scott para a carga efectiva [2.21]:

$$Ze = e_S \frac{\varepsilon(\infty)+2}{3\sqrt{\varepsilon(\infty)}}, \qquad (2.114)$$

a expressão (2.113) toma a seguinte forma:

$$\Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2 = \frac{(Ze)^2}{\varepsilon_o VM}. \qquad (2.115)$$

Para além destas definições de carga efectiva, há a considerar as definições das cargas efectivas transversal e longitudinal de Lyddane-Sachs-Teller que estão relacionadas com a noção de carga efectiva de Scott através das expressões [2.22]:

$$e_t = Ze\sqrt{\varepsilon(\infty)} \qquad (2.116)$$

e:

$$e_l = \frac{Ze}{\sqrt{\varepsilon(\infty)}}. \qquad (2.117)$$

Note-se que as cargas efectivas de Lyddane-Sachs-Teller contêm contribuições locais e não locais através de $\varepsilon(\infty)$.

Na prática, a definição com maior interesse físico é a de Scott. A definição de carga efectiva de Szigeti necessita do conhecimento do campo eléctrico local e a definição de Lyddane-Sachs-Teller não caracteriza por completo as ligações químicas no material. A carga efectiva de Scott é utilizada nos estudos de dinâmica da rede no âmbito do modelo do ião rígido e está correlacionada com a polarizabilidade e com as alterações estruturais em ferroeléctricos do tipo deslocamento. F. Gervais [2.22 a 2.24] estabeleceu uma correlação entre esta noção de carga efectiva e o conceito de ionicidade. De acordo com F. Gervais, a carga efectiva de Scott, Ze, está relacionada com o carácter iónico das ligações químicas na ausência de polarização no sistema: a razão $\frac{Ze}{Z_o}$, em que Z_o é a carga nominal do ião, varia entre zero (ligação covalente) e a unidade (ligação iónica).

Em cristais com vários modos de vibração e diversos tipos de átomos, a expressão que relaciona a carga efectiva de Scott e a diferença dos quadrados das frequências dos modos transversal e longitudinal ópticos é dada por [2.22]:

$$\frac{1}{\varepsilon_o V} \sum_k \frac{(Ze)_{k\alpha}^2}{m_k} = \sum_{j=1}^{N} (\Omega_{jLO}^2 - \Omega_{jTO}^2), \qquad (2.118)$$

onde a soma em k é efectuada sobre todos os átomos não equivalentes da célula unitária, α designa a polarização do campo eléctrico incidente na amostra e a soma em j estende-se a todos os fonões do sistema.

A neutralidade do sistema impõe que:

$$\sum_k (Ze)_{k\alpha} = 0. \qquad (2.119)$$

Embora a definição de carga efectiva em (2.118) só seja válida num cristal diatómico cúbico, F. Gervais utilizou-a para determinar, numa primeira aproximação, a ordem de grandeza e o comportamento em temperatura da carga efectiva em cristais de óxidos binários e ternários com simetria não cúbica [2.22]. Os valores da carga efectiva reduzida ($\frac{Ze}{Z_o}$) obtida por F. Gervais não diferem mais do que 10% em relação aos valores da ionicidade determinada por J. C. Phillips nos mesmos sistemas, através de outras técnicas [2.22].

Desde que o sistema tenha mais do que dois tipos de átomos não equivalentes na célula unitária, o sistema de equações formado por (2.118) e (2.119) é indeterminado. Para a sua resolução ser possível, é necessário recorrer a hipóteses suplementares, como sejam, os estados de oxidação de determinados átomos no cristal.

A variação em temperatura das cargas efectivas tem por origem a modificação do comprimento das ligações químicas, alterando, deste modo, o caracter iónico das ligações químicas entre os diversos átomos. No caso de uma transição de fase ferroeléctrica do tipo deslocamento, observa-se uma diminuição do valor da carga efectiva, significando isto que algumas ligações químicas aumentaram o seu caracter covalente. Deste modo, o conhecimento da evolução da carga efectiva com a temperatura é um elemento importante no estudo de transições de fase polares [2.24, 2.25].

2.3.2. Teoria clássica da difusão.

Um campo electromagnético, ao propagar-se num meio material, induz variações na polarizabilidade eléctrica, que se manifestam na difusão de radiação.

Quando uma onda plana e monocromática, cujo campo eléctrico é dado pela expressão:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E_o}(\vec{r})\, e^{-i\omega_o t}, \qquad (2.120)$$

incide sobre um meio material cujo tensor de polarizabilidade eléctrica é α_{ij}, o momento dipolar induzido, $\vec{\mu}$, tem componentes que são dadas por [4] :

$$\mu_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j \text{ , com } i, j = x, y, z, \qquad (2.121)$$

A polarizabilidade é uma grandeza tensorial de segunda ordem, que numa determinada base, pode ser representada pela matriz:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}. \qquad (2.122)$$

No caso da difusão não-ressonante, os elementos α_{ij} são reais e simétricos, caso contrário, são complexos [5]. No que se segue, iremos apenas considerar o processo de difusão não-ressonante.

Sendo as componentes do tensor de polarizabilidade funções das coordenadas normais de vibração, podemos expandir cada componente em série de Taylor em ordem às coordenadas normais:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^o + \sum_m \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m}\right)_o Q_m + \frac{1}{2} \sum_{m;n} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_m \partial Q_n}\right)_o Q_m Q_n + ... \qquad (2.123)$$

sendo α_{ij}^o o valor da componente do tensor de polarizabilidade na configuração de equilíbrio, Q_m a m-ésima coordenada normal com frequência Ω_m e os somatórios estendem-se a todas as coordenadas normais de vibração do sistema. Na discussão que se segue, iremos desprezar os termos da expansão de ordem superior à primeira.

Considerando vibrações harmónicas do sistema, a m-ésima coordenada normal pode escrever-se com a seguinte forma:

$$Q_m = Q_{mo} \left(e^{i(\Omega_m t + \phi_m)} + e^{-i(\Omega_m t + \phi_m)} \right), \qquad (2.124)$$

em que Ω_m é a frequência do m-ésimo modo normal de vibração e ϕ_m é um factor de fase. Inserindo (2.124) em (2.123) obtemos:

---

[4] Em rigor, deveriamos entrar em consideração com o campo local. No entanto, para simplificar os cálculos iremos utilizar o campo aplicado na expressão (2.121).

[5] A difusão ressonante ocorre quando a frequência da radiação excitante fôr próxima de uma frequência de excitação electrónica do sistema.

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{o} + \sum_{m} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m}\right)_o Q_{mo} \left(e^{i(\Omega_m t + \phi_m)} + e^{-i(\Omega_m t + \phi_m)} \right) . \qquad (2.125)$$

Deste modo, as componentes do momento dipolar eléctrico induzido podem escrever-se como se segue:

$$\begin{aligned} \mu_i = \quad & \alpha_{ij}^{o} E_o e^{-i\omega_o t} + \\ & + \sum_{m} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m}\right)_o Q_{mo} E_o e^{i[(\Omega_m - \omega_o)t + \phi_m)} + \\ & + \sum_{m} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m}\right)_o Q_{mo} E_o e^{i[(\Omega_m + \omega_o)t + \phi_m)} \\ & + \text{complexo conjugado das segunda e terceira parcelas.} \qquad (2.126) \end{aligned}$$

A primeira parcela corresponde a um momento dipolar induzido que oscila com a mesma frequência do campo da radiação incidente e sem desfazamento relativo, contribuindo para a difusão de Rayleigh. A segunda e terceira parcelas correspondem a um momento dipolar induzido que oscila às frequências $\Omega_m \pm \omega_o$, respectivamente, estando associadas à difusão Brillouin, se os modos normais forem acústicos, ou à difusão Raman, se os modos normais forem ópticos. O processo de difusão de radiação à frequência $\Omega_m - \omega_o$ é conhecida por difusão Stokes, enquanto que a radiação à frequência $\Omega_m + \omega_o$ por difusão anti-Stokes. As riscas Brillouin ou Raman encontram-se distanciadas da risca de Rayleigh (risca central) de quantidades iguais às correspondentes frequências dos modos normais de vibração do sistema. É por este facto que a medida directa deste desvio relativamente à risca central dá informação sobre a energia vibracional do modo normal em estudo. Observemos, finalmente, que a radiação difundida pelos processos Raman ou Brillouin apresenta uma diferença de fase ϕ_m, que é característica das propriedades dinâmicas do sistema material.

A teoria clássica da difusão de radiação por fonões prevê correctamente a existência de difusão Rayleigh e dos espectros Stokes e anti-Stokes de difusão Raman e de difusão Brillouin. Porém, conduz a um resultado incorrecto no que diz respeito à razão entre as intensidades das riscas Stokes e anti-Stokes. De acordo com a teoria desenvolvida anteriormente, a razão $\frac{I_{Stokes}}{I_{anti\text{-}Stokes}}$ é dada por:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti\text{-}Stokes}} = \frac{(\omega_o - \Omega_m)^4}{(\omega_o + \Omega_m)^4} < 1. \qquad (2.127)$$

Experimentalmente, verifica-se que a intensidade das riscas Stokes são mais intensas do que as riscas anti-Stokes. Esta inconsistência é superada tratando o processo de difusão com base num teoria semi-clássica e utilizando os resultados da física estatística.

2.3.2.1. Intensidade e propriedades direccionais das bandas Raman.

A teoria clássica é suficiente para explicar as propriedades direccionais da intensidade das bandas Raman.

Como vimos, o momento dipolar eléctrico induzido é dado pela expressão:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \qquad (2.128)$$

O valor das componentes do momento dipolar eléctrico induzido dependem da polarização do campo eléctrico da radiação incidente e dos valores das componentes do tensor de polarizabilidade. Deste modo, as propriedades direccionais da intensidade da radiação difundida dependem da polarização da radiação incidente e dos valores do tensor de polarizabilidade. O valor das componentes do tensor de polarizabilidade podem ser determinados a partir da medida da intensidade das bandas de difusão Raman polarizada. Através do conhecimento da estrutura e aplicando os resultados da teoria de grupos, é possível prever quando uma componente do tensor de polarizabilidade é nula ou não. Tabelas apropriadas contêm esta informação, sendo indicados os valores nulos das componentes do tensor de polarizabilidade para os diversos grupos de simetria. A consulta dessas tabelas permite escolher a orientação e a polarização da radiação incidente e da radiação difundida para se observar um espectro de difusão.

2.3.2.2. Descrição fenomenológica do espectro Raman.

Fenomenologicamente, o espectro Raman, com origem na difusão por fonões independentes, pode ser descrito pela soma de funções do seguinte tipo [2.26]:

$$S_i(\vec{k},\omega) \propto \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \, \mathrm{Im}\left[\chi_i(\vec{k},\omega)\right], \qquad (2.129)$$

onde $\beta^{-1} = k_B T$, sendo k_B é a constante de Boltzmann e $\hbar$ a constante de Planck reduzida.

Na aproximação quase-harmónica, a susceptibilidade eléctrica é dada por:

$$\chi_i(\vec{k},\omega) = \frac{C}{\Omega_k^2 - \omega^2 - i\Gamma_k\omega}, \qquad (2.130)$$

em que C é uma constante, Ω_k a frequência do fonão óptico difusor e Γ_k o seu amortecimento.

Inserindo (2.130) em (2.129) obtemos:

$$S_i(\vec{k},\omega) \propto \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \frac{\Gamma_k \omega}{(\Omega_k^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_k^2 \omega^2} . \qquad (2.131)$$

Quando $\Gamma_k << \Omega_k$, as bandas do espectro Raman são descritas por funções lorentzianas, centradas em Ω_k e largura a meia altura igual a Γ_k.

No caso de existir um modo relaxacional activo em difusão Raman, deveremos adicionar à expressão (2.131) um termo proporcional a uma função de Debye:

$$S_i(\vec{k},\omega) \propto \frac{\omega\tau_R}{1 + (\omega\tau_R)^2} , \qquad (2.132)$$

em que τ_R é o tempo de relaxação do modo relaxacional.

A intensidade de uma banda é dada pelo integral:

$$I = \int S_i(\vec{k},\omega)\, d\omega . \qquad (2.133)$$

2.3.3. Teoria semi-clássica da difusão Raman e da reflectividade no infravermelho.

O tratamento clássico da absorção/reflexão no infravermelho e da difusão Raman embora seja útil na descrição fenomenológica dos processos de interacção radiação-matéria e dos espectros experimentais, não permite determinar as regras de selecção nem a intensidade relativa das bandas de difusão.

Para a determinação das regras de selecção é necessário ter em conta o carácter quântico do sistema material. Uma aproximação semi-clássica, em que o sistema material está quantificado e o campo electromagnético é descrito pelas equações de Maxwell, é suficiente para a determinação das regras de selecção. Esta aproximação justifica-se pelo facto de que a intensidade da radiação incidente utilizada em medidas experimentais ser suficientemente elevada para se desprezar o carácter quântico do campo de radiação.

No estudo que se segue, iremos tomar a aproximação de Born-Oppenheimer para descrever a função de onda que caracteriza o sistema material. No caso de cristais, estas funções descrevem os estados vibracionais e electrónicos das moléculas. Deste modo, a função de onda Ψ que descreve o sistema atómico, pode escrever-se como um produto de funções de onda electrónica, Ψ_{el}, e vibracional Ψ_{vib}:

$$\Psi = \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} . \qquad (2.134)$$

Subjacente a esta aproximação, consideraremos que a frequência da radiação incidente é muito menor do que a frequência associada às transições electrónicas na molécula. Consequentemente, os estados inicial e final do sistema material diferem apenas nas energias que envolvem os estados vibracionais.

Numa aproximação de primeira ordem na teoria das perturbações dependentes do tempo, a densidade de probabilidade de transição por unidade de tempo entre dois estados vibracionais do sistema é dada pela regra de Ouro de Fermi [2.27]:

$$\mathscr{P} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \beta ; \Psi_{vib}^{f} | H_{int} | \Psi_{vib}^{i} \rangle|^2 \rho (\beta; \mathscr{E}_f = \mathscr{E}_i \pm \hbar\omega) \qquad (2.135)$$

em que Ψ_{vib}^{i} e Ψ_{vib}^{f} são as funções de onda vibracionais dos estados inicial e final, respectivamente, H_{int} é o termo do hamiltoneano perturbado correspondente à interacção da radiação com o sistema material, $\rho (\beta; \mathscr{E}_f = \mathscr{E}_i \pm \hbar\omega)$ é a densidade de estados descritos pela função de onda Ψ_{vib}^{i} com energia $\mathscr{E}_f = \mathscr{E}_i \pm h\omega$ e β é um parâmetro adicional que caracteriza o estado final do sistema, por exemplo, a polarização da radiação difundida, e que toma valores num dado intervalo de largura $\delta\beta$.

Na aproximação dipolar eléctrica, o hamiltoneano H_{int} pode ser escrito com a forma:

$$H_{int} = - \vec{\mu} | \vec{E} , \qquad (2.136)$$

em que $\vec{\mu}$ é o momento dipolar e $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r})\, e^{-i\omega t}$ é o campo eléctrico da radiação incidente. Atendendo a que na prática o comprimento de onda da radiação incidente é da ordem de 10^3 Å e que as dimensões lineares de um célula unitária são da ordem de 10 Å, podemos deprezar a variação da elongação do campo eléctrico na região ocupada por uma célula unitária. Deste modo tomamos $\vec{E}(\vec{r})$ como constante. Inserindo (2.136) em (2.135), obtemos:

$$\mathscr{P} \propto |\langle \beta ; \Psi_{vib}^{f} | \vec{\mu} | \Psi_{vib}^{i} \rangle|^2 , \qquad (2.137)$$

As componentes do momento dipolar eléctrico podem ser desenvolvidas em série de potências das componentes do campo eléctrico. Desprezando os termos de ordem superior à primeira ordem, temos que:

$$\mu_i = \mu_i^{o} + \alpha_{ij} E_j, \quad i,j = x, y, z. \qquad (2.138)$$

Deste modo, $\mathscr{P}$ pode escrever-se com a forma:

$$\mathscr{P} \propto |\langle \beta ; \Psi_{vib}^{f} | \mu_i^{o} | \Psi_{vib}^{i} \rangle + \langle \beta ; \Psi_{vib}^{f} | \alpha_{ij} | \Psi_{vib}^{i} \rangle|^2. \qquad (2.139)$$

A densidade de probabilidade por unidade de tempo de ocorrer uma transição vibracional por absorção no infravermelho é proporcional a:

$$| <\beta ; \Psi_{vib}^{f} | \mu_i^o | \Psi_{vib}^{i} > |^2 , \qquad (2.140)$$

enquanto por difusão Raman é proporcional a:

$$| <\beta ; \Psi_{vib}^{f} | \alpha_{ij} | \Psi_{vib}^{i} > |^2 . \qquad (2.141)$$

Para estabelecer as regras de selecção em absorção no infravermelho e em difusão Raman é necessário determinar em que condições os elementos de matriz (2.140) e (2.141) são diferentes de zero. Para isso, é conveniente estudar as propriedades de simetria dos operadores μ_i^o e α_{ij}.

2.3.4. Invariância dos operadores μ_i^o e α_{ij} e regras de selecção.

A invariância dos elementos de matriz (2.140) e (2.141) pode ser estudada utilizando os resultados da teoria das representações de grupos [2.28 a 2.33].

Seja Γ^{μ} a representação gerada pela função Ψ_{vib}^{μ}, Γ^{ν} a representação gerada pela função Ψ_{vib}^{ν} e Γ^{γ} a representação gerada por uma das componentes dos operadores $\vec{\mu}$ ou $\hat{\alpha}$. Seja Γ^{ε} a representação gerada por cada um dos elementos de matriz (2.140) e (2.139) dada pelo produto directo:

$$\Gamma^{\varepsilon} = \Gamma^{\mu} \otimes \Gamma^{\gamma} \otimes \Gamma^{\nu}. \qquad (2.142)$$

Podem ocorrer as seguintes situações:

1°) Γ^{ε} é uma representação irredutível do grupo factor da célula unitária do sistema. Neste caso, o elemento de matriz é não nulo apenas se Γ^{ε} coincidir com a representação irredutível totalmente simétrica, Γ^{o}, do grupo factor do cristal.

2°) Γ^{ε} é uma representação redutível. Neste caso, o elemento de matriz é diferente de zero apenas se a decomposição de Γ^{ε} nas representações irredutíveis do grupo factor da célula unitária, contiver a representação irredutível totalmente simétrica, Γ^{o}.

Para conhecer a estrutura de Γ^{ε} é necessário conhecer as estruturas de Γ^{μ}, Γ^{γ} e Γ^{ν}.

2.3.4.1. Simetria do operador momento dipolar eléctrico.

O operador momento dipolar eléctrico, escrito num sistema de eixos cartesianos, fixo na célula unitária, tem por componentes:

$$\mu_x = \sum_\alpha e_\alpha x_\alpha,$$
$$\mu_y = \sum_\alpha e_\alpha y_\alpha,$$
$$\mu_z = \sum_\alpha e_\alpha z_\alpha, \qquad (2.143)$$

em que e_α é a carga eléctrica efectiva do ião α e $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ são as coordenadas cartesianas do átomo α em relação a uma origem escolhida na célula unitária.

A acção de um operador de simetria $\mathscr{R}$ do grupo factor da célula unitária sobre as componentes do momento dipolar eléctrico resume-se à acção de $\mathscr{R}$ sobre as coordenadas cartesianas atómicas. Deste modo, as componentes do momento dipolar transformam-se como as coordenadas x, y e z.

Dado que as translações t_x, t_y e t_z também se transformam como as coordenadas cartesianas, concluímos que as componentes do operador momento dipolar eléctrico geram as mesmas representações que os vectores polares t_x, t_y e t_z.

2.3.4.2. Simetria do operador polarizabilidade.

Para determinar as propriedades de simetria do operador polarizabilidade, vamos estudar a acção de uma operação de simetria $\mathscr{R}$ sobre um operador tensorial $\hat{T}$, transformando-o no operador $\hat{T}'$:

$$T_{ij}' = \mathscr{D}(\mathscr{R}) T_{ij} \mathscr{D}(\mathscr{R})^{-1}, \qquad (2.144)$$

em que $\mathscr{D}(\mathscr{R})$ é uma matriz que representa o operador $\mathscr{R}$ numa determinada base. As componentes de $\hat{T}'$ são dadas por:

$$T_{ij}' = \sum_{k;l} \mathscr{D}(\mathscr{R})_{ik} \mathscr{D}(\mathscr{R})_{jl} T_{kl} = \sum_{k;l} \mathscr{J}(\mathscr{R})_{ij,kl} T_{kl}, \qquad (2.145)$$

onde $\mathscr{J}(\mathscr{R})_{ij,kl}$ são as componentes de um operador $\mathscr{J}(\mathscr{R})$ que é igual ao produto directo do operador $\mathscr{D}(\mathscr{R})$ por ele próprio.

Dado que as matrizes do operador $\mathscr{D}(\mathscr{R})$ formam uma representação do grupo gerado pelas translações t_x, t_y e t_z, concluímos que a representação gerada pelas componentes de T_{ij} é o produto directo da representação gerada por t_i e da representação gerada por t_j:

$$\Gamma^{ij} = \Gamma^i \otimes \Gamma^j. \qquad (2.146)$$

Assim, as representações geradas pelas componentes do operador polarizabilidade são obtidas pelo produto directo das representações geradas pelos vectores polares t_x, t_y e t_z.

2.3.4.3. Regras de selecção.

Como vimos anteriormente, a representação gerada pelo elemento de matriz:

$$<\Psi_{vib}^{f} | \mu_i^o | \Psi_{vib}^{i}>, \tag{2.147}$$

é obtida pelo produto directo das representações geradas por Ψ_{vib}^{f}, Ψ_{vib}^{i} e μ_i^o :

$$\Gamma = \Gamma^f \otimes \Gamma^{\mu} \otimes \Gamma^i. \tag{2.148}$$

A transição vibracional por absorção no infravermelho será visível se o produto directo:

$$\Gamma^f \otimes \Gamma^i \tag{2.149}$$

for igual a Γ^{μ} ou contiver Γ^{μ} na sua estrutura. Dado que o estado vibracional fundamental gera a representação irredutível totalmente simétrica do grupo factor, as transições que envolvam o estado fundamental serão activas em infravermelho se os estados vibracionais finais gerarem a mesma representação de uma das componentes de $\vec{\mu}$.

A representação gerada pelo elemento de matriz:

$$<\Psi_{vib}^{f} | \alpha_{ij} | \Psi_{vib}^{i}> \tag{2.150}$$

é dada por:

$$\Gamma = \Gamma^f \otimes \Gamma^{\alpha} \otimes \Gamma^i. \tag{2.151}$$

A transição vibracional será activa em difusão Raman desde que Γ contenha na sua estrutura a representação totalmente simétrica do grupo factor. Deste modo, o produto directo:

$$\Gamma^f \otimes \Gamma^i \tag{2.152}$$

deverá ser igual a Γ^{α} ou contê-lo na sua estrutura.

As transições vibracionais envolvendo o estado fundamental serão activas em difusão Raman apenas se os estados finais gerarem a mesma representação de uma das componentes de Γ^{α}.

2.3.5. Determinação da simetria e da actividade óptica dos modos normais de vibração.

Num cristal molecular distinguem-se dois tipos de modos normais de vibração: os modos externos, que têm origem nos movimentos relativos de translação e de rotação entre as

unidades moleculares, consideradas como unidades rígidas, e os modos internos que resultam das variações dos comprimentos e ângulos de ligação dessas unidades. De um modo geral, os modos externos estão localizados na gama espectral entre 0 cm^{-1} e 300 cm^{-1}, enquanto que os modos internos entre 300 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}.

A determinação da simetria e da actividade óptica dos modos vibracionais de um cristal baseia-se no cálculo das representações geradas pelas funções que descrevem os estados vibracionais.

O cálculo das representações e da simetria dos modos normais pode ser feito utilizando diversos métodos, que constituem aplicações da teoria dos grupos.

Alguns desses métodos consistem em analisar a simetria dos fonões com $\vec{k} \approx 0$ (fonões do centro de zona de Brillouin). Geralmente, o espectro dos fonões com $\vec{k} \approx 0$ apresenta intensidade apreciável e é muito utilizado na maioria dos estudos vibracionais de cristais.

Essencialmente, podemos destacar dois métodos: o método do grupo factor e o método da correlação [2.30, 2.33, 2.34].

2.3.5.1. Método do grupo factor.

O método do grupo factor considera a célula unitária como se fosse uma única entidade molecular e analisa o efeito da aplicação das operações de simetria do grupo factor à célula unitária, determinando o número $\mathcal{M}_j$ de átomos que são invariantes sob a operação de simetria da j-ésima classe do grupo factor [2.30]. O caracter das representações redutíveis geradas pelos movimentos atómicos é dada por:

$$\chi_j^{total} = \mathcal{M}_j \chi_j^T =$$

$$= \mathcal{M}_j (2 \cos\phi_j \pm 1) , \qquad (2.153)$$

em que ϕ_j é o ângulo da operação de simetria associada a uma rotação própria ou imprópria, $\phi_j = 0$ para uma reflexão pura e $\phi_j = \pi$ para uma inversão pura, usando-se o sinal + para as rotações próprias e reflexões puras e o sinal - para as rotações impróprias e as inversões puras.

Seja $\mathcal{S}$ o número de átomos e/ou grupos poliatómicos (moléculas ou iões moleculares) existentes na célula unitária e m_j o número de átomos e/ou grupos poliatómicos invariantes sob a acção de uma operação de simetria $\mathcal{R}$ da j-ésima classe do grupo factor.

O caracter das representações redutíveis da j-ésima classe do grupo factor geradas pelos graus de liberdade de translação dessas unidades é dada por:

$$\chi_j^{trans} = m_j (2 \cos\phi_j \pm 1) . \qquad (2.154)$$

Três desses modos são acústicos, de modo que o caracter dos modos ópticos externos translacionais é:

$$\chi^{trans}_{j}(\text{ópticos}) = (m_j - 1)\,(2\cos\phi_j \pm 1)\,. \qquad (2.155)$$

Se existirem p unidades monoatómicas na célula unitária, o número de grupos poliatómicos será igual a $s - p$. Os caracteres das representações redutíveis correspondentes aos $3(s - p)$ modos externos rotacionais são:

$$\chi^{rot}_{j} = p_j\,(\pm 2\cos\phi_j + 1)\,, \qquad (2.156)$$

em que p_j é o número de grupos poliatómicos invariantes sob a operação de simetria $\mathcal{R}$ da j-ésima classe do grupo factor.

Os caracteres associados às representações redutíveis geradas pelas vibrações internas obtêm-se subtraindo aos caracteres das representações redutíveis os correspondentes às vibrações externas:

$$\begin{aligned}\chi^{vib}_{j} &= \chi^{total}_{j} - \chi^{trans}_{j} - \chi^{rot}_{j} = \\ &= (M_j - m_j)\,(2\cos\phi_j \pm 1) - p_j\,(\pm 2\cos\phi_j + 1).\end{aligned} \qquad (2.157)$$

A simetria dos diferentes modos normais de vibração pode ser determinada pelas representações irredutíveis do grupo factor com o conhecimento da sua tabela de caracteres. A representação redutível, Γ^{red}, gerada pelos movimentos na célula unitária pode ser escrita à custa de uma soma das representações irredutíveis do grupo factor:

$$\Gamma^{red}(\mathcal{R}) = \sum_j n_j\,\Gamma^{irred}_{j}(\mathcal{R})\,, \qquad (2.158)$$

onde n_j é o numero de vezes que a representação irredutível Γ^{irred}_{j} surge em $\Gamma^{red}(\mathcal{R})$ [2.30]:

$$n_j = \frac{1}{G}\sum_k g_k\;\chi^{irred}_{k}(\mathcal{R})^*\;\chi^{red}_{k}(\mathcal{R}), \qquad (2.159)$$

em que G é a dimensão do grupo factor, $\chi^{irred}_{k}(\mathcal{R})$ é o caracter da representação irredutível $\Gamma^{irred}_{k}(\mathcal{R})$ correspondente à k-ésima classe do grupo factor, de dimensão g_k, e $\chi^{red}_{k}(\mathcal{R})$ é o caracter da representação redutível $\Gamma^{red}(\mathcal{R})$ gerada pelos movimentos atómicos. A expressão (2.159) é conhecida por "fórmula mágica".

Conhecido o grupo espacial $\mathcal{G}$ do cristal é, desde logo, conhecido o grupo factor $\mathcal{GT}$, que é isomorfo do grupo pontual cristalográfico $\mathcal{G}_0$, na aproximação $\vec{k} \approx 0$. Com a tabela de caracteres de $\mathcal{G}_0$ é possível determinar, através do cálculo dos caracteres com as equações (2.153) a (2.157) e com a ajuda da fórmula mágica (2.159), a distribuição dos modos normais de vibração pelas representações irredutíveis do grupo factor. As regras de selecção para os

modos, que têm a simetria de uma das representações irredutíveis do grupo factor, estão apresentadas nas tabelas de caracteres dos grupos pontuais [2.29, 2.30]. Assim, conhecido o número de modos n_j pertencentes a cada representação irredutível do grupo factor, a partir das tabelas de caracteres adequadas conhece-se imediatamente o número de modos opticamente activos.

2.3.5.2. Método da correlação.

Consideremos um grupo poliatómico (molécula ou ião molecular) cuja simetria, no estado livre, é descrita pelo grupo pontual molecular $\mathcal{G}_M$. Suponhamos que este grupo poliatómico é introduzido num cristal, vindo a ocupar um local na célula unitária, cuja simetria é descrita pelo grupo factor $\mathcal{GF}$. A posição ocupada pelo grupo poliatómico na célula unitária não apresenta uma simetria superior à do grupo factor. A simetria do local ocupado pelo grupo poliatómico é um subgrupo do grupo factor e é designado por grupo local, $\mathcal{G}_L$. O grupo local é, em geral, um subgrupo do grupo molecular [2.30].

O grupo poliatómico, quando isolado, tem q modos normais de vibração, sendo três modos translacionais, três modos rotacionais e q - 6 modos internos. Quando este é introduzido na célula unitária, numa posição de simetria $\mathcal{G}_L$ é possível efectuar a correlação, através do grupo local, entre as representações irredutíveis dos graus de liberdade do grupo poliatómico livre e as representações irredutíveis do grupo factor [2.33]. Deste modo, os graus de liberdade do grupo poliatómico livre podem "seguir-se" desde o grupo molecular até ao grupo factor, através do grupo local, e assim conhecer a sua contribuição para as vibrações do cristal.

A correlação entre as representações irredutíveis das diversos grupos pontuais pode ser analisada em tabelas apropriadas, conhecidas por tabelas de correlação[2.33, 2.34]. O conhecimento dos grupos molecular, local e factor e a correlação entre eles é suficiente para construir os correspondentes diagramas de correlação. Neste processo é indispensável ter em atenção a invariância do número de graus de liberdade do grupo poliatómico à medida que se efectua a correlação entre os grupos de simetria.

Dado que o grupo local é em geral um subgrupo do grupo molecular, a introdução do grupo poliatómico no cristal implica muitas vezes a redução da sua simetria.

2.3.6. Alteração das regras de selecção para difusão Raman.

Quando os modos vibracionais são simultaneamente activos em difusão Raman e em infravermelho, o momento dipolar associado a esses modos introduz uma diferença entre as frequências dos fonões ópticos transversais e longitudinais, de acordo com a relação de Lyddane-Sachs-Teller (2.96). No espectro Raman, este fenómeno tem as seguintes consequências [2.33]:

1°) aparecimento de bandas adicionais, devido ao levantamento da degenerescência dos modos transversais e longitudinais;

2°) as bandas não surgem à mesma frequência nas diversas orientações onde são visíveis. A alteração da frequência resulta da anisotropia do acoplamento devida a forças de curto e longo alcance no cristal;

3°) a intensidade das bandas varia com a orientação de maneira diferente do que é previsto pela teoria dos grupos. Este facto tem também a sua origem na anisotropia das interacções entre os modos.

2.4. Processos dinâmicos em dieléctricos e modos de relaxação.

Para o estudo dos processos dinâmicos em dieléctricos no âmbito da teoria de Landau, devemos adicionar à densidade de energia livre um termo de densidade de energia cinética. Para um sistema, não sujeito a um campo eléctrico aplicado, cujo parâmetro de ordem é unidimensional, η, a densidade de energia livre pode ser escrita com a seguinte forma:

$$\mathcal{G}(\eta) = \frac{1}{2}\rho\,\dot{\eta}^2 - (\,\mathcal{G}_0 + \frac{1}{2}a\,\eta^2 + \frac{1}{4}b\,\eta^4 + \frac{1}{6}c\,\eta^6), \qquad (2.160)$$

onde $\mathcal{G}_0$ é o potencial termodinâmico na fase onde $\eta = 0$, ρ é a densidade de massa e a,b e c são parâmetros, sendo o parâmetro a dependente da temperatura.

Uma generalização da equação de Landau-Khalatnikov:

$$\dot{\eta} = \gamma\,[\,\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \eta} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \dot{\eta}}\,], \qquad (2.161)$$

permite escrever:

$$\dot{\eta} = \gamma\,[\,-a\,\eta - b\,\eta^3 - c\,\eta^5 + \rho\ddot{\eta}\,]. \qquad (2.162)$$

Suponhamos agora que η sofre uma variação $\delta\eta$. A equação (2.162) pode ser escrita na forma:

$$\frac{d}{dt}(\,\eta + \delta\eta\,) = \gamma\,[\,-a\,(\,\eta + \delta\eta\,) - b\,(\,\eta + \delta\eta\,)^3 - c\,(\,\eta + \delta\eta\,)^5 + \rho(\ddot{\eta} + \delta\ddot{\eta})\,].$$

Desprezando termos superiores à primeira ordem em $\delta\eta$ e tendo em atenção à expressão (2.162) obtemos:

$$\delta\dot{\eta} = -\,\gamma\,[\,\rho\,\delta\ddot{\eta} + (\,a + 3\,b\,\eta^2 + 5c\,\eta^4)\delta\eta\,]. \qquad (2.163)$$

Tomando:

$$\chi^{-1} = a + 3\,b\,\eta^2 + 5c\,\eta^4\,, \tag{2.164}$$

a expressão (2.163) pode ser escrita com a forma:

$$\rho\,\delta\ddot{\eta} + \frac{1}{\gamma}\,\delta\dot{\eta} + \chi^{-1}\,\delta\eta = 0. \tag{2.165}$$

A equação característica da equação diferencial de segunda ordem (2.165) é:

$$\rho\,\omega^2 + \frac{1}{\gamma}\,\omega + \chi^{-1} = 0, \tag{2.166}$$

cujas soluções são:

$$\omega_{\pm} = -\frac{1}{2\rho\gamma} \pm \frac{1}{2\rho}\sqrt{\frac{1}{\gamma^2} - \frac{4\rho}{\chi}}\quad. \tag{2.167}$$

Junto da transição de fase, em que χ é muito elevado, verifica-se a seguinte desigualdade:

$$\frac{4\rho}{\chi} << \frac{1}{\gamma^2}\,, \tag{2.168}$$

donde:

$$\omega_{\pm} = -\frac{1}{2\rho\gamma} \pm \frac{1}{2\rho\gamma}\sqrt{1 - \frac{4\rho\gamma^2}{\chi}}$$

$$\approx -\frac{1}{2\rho\gamma} \pm \frac{1}{2\rho\gamma}\left(1 - 2\frac{\rho\gamma^2}{\chi}\right). \tag{2.169}$$

As duas soluções aproximadas (2.169) tomam a forma:

$$\omega_- \approx -\frac{1}{\rho\gamma} \tag{2.170}$$

e:

$$\omega_+ \approx -\frac{\gamma}{\chi}\,. \tag{2.171}$$

A segunda solução, ω_+, depende da temperatura através de χ, enquanto que a primeira solução, ω_-, é constante. Deste modo, as soluções da equação diferencial (2.165) têm a forma:

$$\delta\eta\,(t) = C_1\, e^{-\gamma/\chi\, t} + C_2\, e^{-t/\rho\gamma}\,. \tag{2.172}$$

Vemos que os inversos de $\omega_\pm$ têm a dimensão de um tempo. Quando:

$$\chi = A\,(T - T_c)^{-1}, \tag{2.173}$$

o tempo de relaxação $\tau = \dfrac{1}{\omega_+}$ é dado pela expressão:

$$\tau = \frac{A'}{T - T_c}\,. \tag{2.174}$$

Referências:

[2.1] C. Kittel, *Physique de l'etat solide*. 5eme Ed. Dunod Université. Paris (1983).

[2.2.] L. Ward, *The optical constants of bulk materials and films*. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1988).

[2.3.] P. Debye, *Z. Phys.* **13**, 97 (1912).

[2.4] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics*. Oxford University Press. London (1958).

[2.5] J. C. Philips, *Non-Cryst. Solids* **98**, 172 (1994).

[2.6] K. L. Ngai, *Non-Cryst. Solids* **80**, 172 (1994).

[2.7] P Bordewijk and M. J. C. Van Gemert, *Adv. Mol. Relaxation Process* **4**, 139 (1972).

[2.8] K. W. Wagner, *Ann. Phys.*, Lpz, **40**, ,817 (1913).

[2.9] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).

[2.10] D. W. Davidson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19**, 1471 (1951).

[2.11] S. Havriliak and S. Negami, *Polymer* **8**, 161 (1967).

[2.12] R. M. Fuoss and J. G. Kirkwood, *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 385 (1941).

[2.13] N. L. Johnson and S. Kotz, *Continuous universal distributions*, vol. 1, Houghton Mifflin. Boston (1970).

[2.14] H. Kliem and G. Arlt, *phys. stat. sol. (b)* **155**, 309 (1989).

[2.15] George Arfken, *Mathematical methods for physicits*. Academic Press, Inc., New York (1970).

[2.16] L. H. Schwartz and J. B. Cohen, *Diffraction from materials*, Academic Press, Inc., New York (1977).

[2.17] M. M. Woolfson, *An introduction to X-ray crystallography*.

[2.18] A. Klöpperpieper, H. J. Rother, J. Albers and K. H. Ehses, *Ferroelectrics Letters* **44**, 115 (1982).

[2.19] B. Szigeti, *Solid State Comm.*, **18**, 5 (1976).

[2.20] T. Kurosawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 1298 (1961).

[2.21] J. F. Scott, *Phys. Rev. B*, **4**, 1360, (1971).

[2.22] F. Gervais, *Solid State Comm.*, **18**, 191 (1976).

[2.23] F. Gervais, *Infrared and millimeter waves*, vol. 8, Ed. K. J. Button. Academic Press, New York (1983).

[2.24] F. Gervais, *Phys. Rev. B* **23**, N12, 6580 (1981).

[2.25] P. Simon, *Thèse de Doctorat*. Université d'Orléans (1986).

[2.26] P. A. Fleury and K. Lyons, *Topics in current physics - Structural phase transitions I*, Ed. K. A. Müller and H. Thomas. Springer-Verjag Berlin, Heidelburg (1981).

[2.27] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Lalöe, *Mécanique quantique*, vol. 2. Collection Enseignement des Sciences. Hermann, Paris (1977).

[2.28] T. Kahan, *Théorie des groupes en physique classique et quantique*, vol. 3. Dunod, Paris (1972).

[2.29] A. D. Boardman, D. E. O'Connor and P. A. Young, *Symmetry and its applications in Science*. MacGraw Hill Book Company, United Kindon (1973).

[2.30] G. Turrel, *Infrared and Raman spectra of crystals*. Academic Press, Inc., London (1972).

[2.31] G. F. Koster, *Space groups and their applications*. Academic Press, Inc., London (1957).

[2.32] S. Califano, *Vibrational States*. Jonh Wiley&Sons, New York (1976).

[2.33] D. L. Rousseau, R. P. Bauman and S. P. S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).

[2.34] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt and F. F. Ventley, *Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: The correlation method.* Jonh Wiley&Sons, New York (1972).

Capítulo 3

Técnicas experimentais

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas para o estudo das propriedades físicas do $BA_{1-x}DBA_x$ apresentado neste trabalho. As técnicas experimentais utilizadas são divididas em técnicas microscópicas: difracção de raios X, espectroscopias de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho e técnicas de caracterização de propriedades macroscópicas: medida da constante dieléctrica complexa e medida da corrente piroeléctrica.

3.1. Técnicas experimentais de difracção de raios X.

3.1.1. O Método de Debye-Scherrer.

O método de Debye-Scherrer consiste em obter um espectro de difracção de raios X, fazendo incidir um feixe monocromático sobre uma amostra policristalina. A determinação das reflexões de Bragg pode fazer-se a partir da análise geométrica do processo de difracção. Considere-se a esfera de Ewald construída a partir do vector de onda $\vec{k_o}$ do feixe incidente e todas as orientações possíveis da rede recíproca em relação à origem O do vector $\vec{k_o}$ (ver a figura 3.1). Cada vector da rede recíproca $\vec{K}$ gerará uma superfície esférica, centrada em O, e que interceptará a esfera de Ewald se $|\vec{K}|$ for inferior a $2|\vec{k_o}|$. A intercepção das duas superfícies esféricas gera uma circunferência. O vector que liga um ponto da circunferência à extremidade do vector $\vec{k_o}$ é a um vector de onda $\vec{k}$ do feixe difractado. Os feixes difractados, resultantes das reflexões em planos cristalográficos (*hkℓ*) das cristalites, aleatoriamente orientadas, constituem as geratrizes de uma superfície cónica, cujo eixo é paralelo à direcção do feixe incidente.

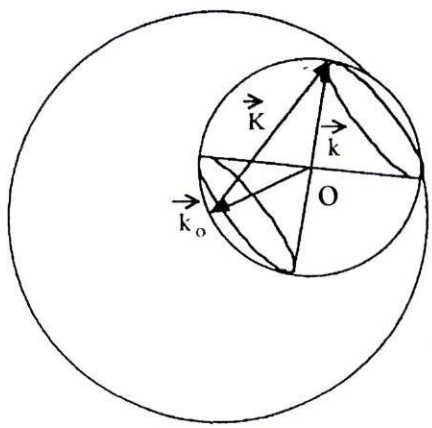


Figura 3.1. Construção de Ewald para o método de Debye-Scherrer.

O método de Debye-Scherrer é frequentemente utilizado para a determinação dos parâmetros da célula unitária a partir de amostras policristalinas. Actualmente, com o desenvolvimento de programas de informática para refinamento de estruturas com base no método de Rietveld e o aparecimento de sistemas de detecção com elevada resolução e precisão na medida da posição e intensidade dos picos de difracção, o método de Debye-Scherrer tornou-se uma técnica alternativa com crescente interesse [3.1 a 3.3]. Em particular, este método é ideal para o estudo de materiais que só existem na forma de policristais. Deve referir-se, no entanto, que este método apresenta limitações quando as distâncias interplanares são pequenas, originando reflexões de Bragg com ângulos 2θ muito próximos, reduzindo assim a resolução espectral.

3.1.1.1. Descrição da técnica experimental.

A determinação experimental dos espectros de difracção de raios X em pós foi feita com um difractómetro em geometria de Debye-Scherrer da ENRAF NONIUS [1]. A figura 3.2 apresenta um esquema do difractómetro.

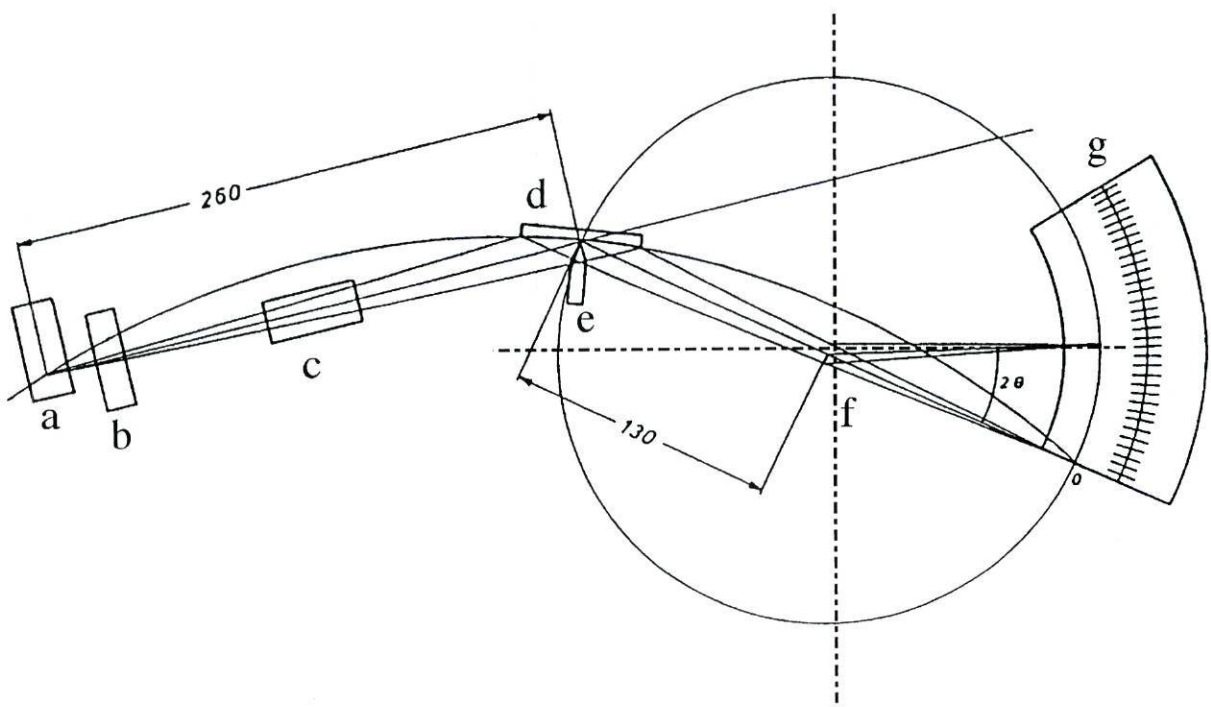


Figura 3.2. Esquema do difractómetro em geometria de Debye-Scherrer ENRAF NONIUS. O plano da figura corresponde ao plano equatorial do goniómetro. A tracejado indicam-se as duas direcções de translação do porta-amostras do goniómetro. Legenda: a - fonte de raios X, b - "shutter", c - fenda de Soller, d - monocromador, e- fenda, f - capilar contendo a amostra colocado perperdicularmente ao plano equatorial, g - detector PSD. As distâncias vêm expressas em milímetros.

[1] Centro de Estudos de Materiais por Difracção de Raios X. Departamento de Física. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

O equipamento experimental é constituído por três partes: um gerador de raios X ENRAF NONIUS FR590, um difractómetro e um sistema de detecção INEL. São acessórios do equipamento um sistema de baixas temperaturas e um sistema informático para transferência e tratamento dos espectros.

A fonte de raios X utilizada neste trabalho consiste numa ampola com ânodo de cobre, excitada com uma tensão eléctrica de 42 kV e uma corrente de 30 mA. Um cristal curvo de quartzo (d) permite seleccionar o comprimento de onda da risca $K\alpha_1$ (λ = 1,540598 Å). Um conjunto de fendas à entrada e à saída do monocromador permite escolher a forma e as dimensões do feixe incidente.

Sobre o círculo -θ do difractómetro é colocado o porta amostras que pode rodar, com velocidade angular constante, em torno do seu eixo vertical (perpendicular ao plano da figura 3.2), evitando-se os efeitos inerentes a uma possível ordem preferencial das cristalites. O goniómetro que serve de suporte à amostra permite movimentos de translação desta em duas direcções ortogonais e contidas no plano equatorial do goniómetro (linhas a tracejado na figura 3.2). O alinhamento do capilar que contém a amostra faz-se por meio desses movimentos e com a ajuda do retículo de uma luneta, fixa ao goniómetro, e centrado em relação ao centro do difractómetro. O goniómetro possui ainda parafusos para movimentos de rotação do porta-amostras em torno das direcções anteriormente referidas, que só interessa para a orientação de cristais.

O difractómetro está equipado com um detector curvo INEL-CPS120 [2], que regista simultaneamente os feixes difractados pela amostra numa região angular de 120° em 2θ. O detector possui um cátodo dividido em 4096 tiras de cobre impressas num circuito, cada uma formando um canal de detecção com largura aproximada de 0,03°. Os canais estão ligados a uma linha de atraso. O ânodo do detector é constituído por uma lâmina de aço inoxidável, precisamente posicionada no círculo goniométrico. A localização dos fotões é obtida pelo método da linha de atraso. O sinal do cátodo é utilizado para medir a taxa de contagem sobre o conjunto do detector. Os sinais são depois enviados às duas extremidades da linha de atraso, permitindo calcular com precisão a posição de incidência dos fotões. A resolução espacial é melhor do que 0,02° em θ. Um sistema electrónico associado ao detector permite efectuar o tratamento do sinal recolhido e o controlo das condições de aquisição.

As vantagens do tipo de detector utilizado residem na possibilidade de observar em tempo real as alterações estruturais com a variação da temperatura através da evolução dos espectros de difracção e, desde logo, fazer estudos de processos dinâmicos, bem como recolher os espectros de difracção em intervalos de tempo relativamente mais curtos (alguns minutos), evitando a eventual deterioração dos materiais quando expostos aos raios X.

[2] Curve Position Sensitive detector.

3.1.1.2. Preparação das amostras.

As amostras em estudo foram obtidas de cristais de boa qualidade e reduzidas a pó por trituração num almofariz de ágata. Seguidamente, fez-se passar o pó através de peneiras de 0,068 mm de malha, obtendo-se a uniformização das dimensões médias das partículas. O pó foi depois introduzido num capilar de vidro Lindemann, com 0,5 mm de diâmetro e selado a quente. Devido ao facto das amostras serem higroscópicas, todo este procedimento foi efectuado em atmosfera seca para evitar a sua deterioração. O capilar preparado foi colocado no porta-amostras do difractómetro.

3.1.1.3. Análise dos espectros.

O difractómetro vem acompanhado de um programa, Difractinel, especialmente concebido para a transferência dos dados experimentais para o computador, através de uma interface IEEE-488GPIB, que permite realizar uma primeira análise do espectro e/ou a criação de um ficheiro de calibração do difractómetro.

Uma vez transferido o espectro de difracção, o programa efectua a correcção do espectro de acordo com a calibração em vigor, procedendo em seguida a uma selecção dos picos de difracção, com base em condições especificadas pelo utilizador, tais como a amplitude mínima e a largura a meia altura para que seja considerado como um pico de difracção. Esta selecção poderá ser alterada manualmente pelo utilizador.

Uma vez efectuada a selecção dos máximos de difracção, o programa procede à análise dos mesmos. Esta consiste no ajuste dos perfis dos máximos de difracção com funções gaussianas e lorentzianas através do método dos mínimos quadrados e no ajuste do sinal de base com uma função polinomial. O resultado da análise é a determinação da posição central e a intensidade integrada de cada pico de difracção. Os resultados são transcritos num ficheiro que pode ser utilizado para posteriores análises com outros programas.

A indexação dos picos de difracção de um espectro e a determinação dos parâmetros cristalográficos foram realizados com o programa DICVOL [3.4. a 3.8]. Este programa pressupõe o conhecimento prévio do sistema cristalográfico das amostras e utiliza as posições centrais dos picos, que lhes podem ser fornecidos na forma de distâncias interplanares d_{hkl}, $Q = \frac{1}{d_{hkl}^2}$ ou em ângulos (θ ou 2θ) que o feixe incidente faz com os diversos feixes difractados.

O método de pesquisa baseia-se na dicotomia sucessiva. O utilizador fornece ao programa, através de um ficheiro, o sistema cristalino a que pertence a estrutura da amostra, o número e as posições dos picos de difracção, os valores de partida dos parâmetros cristalográficos a, b e c, α, β e γ e os valores máximo e mínimo do volume, bem como a precisão com que foram determinadas as posições dos picos de difracção e o erro máximo desejável para a solução. O programa considera intervalos de comprimento finito (p para os eixos cristalográficos e w para os ângulos cristalográficos) em que se fazem variar os parâmetros cristalográficos desde um limite inferior, dado pelos valores a_O, b_O, c_O, α_O, β_O e γ_O

até um limite máximo a_m, b_m, c_m, α_m, β_m e γ_m. Deste modo, cada intervalo é subdividido em intervalos do seguinte modo:

$$[a_O + np,\ a_O + (n+1)p],\ [b_O + mp,\ b_O + (m+1)p],\ [c_O + tp,\ c_O + (t+1)p], \qquad (3.1)$$

$$[\alpha_O + rw,\alpha_O + (r+1)w],\ [\beta_O + sw,\beta_O + (s+1)w],\ [\gamma_O + zw,\gamma_O + (z+1)w], \qquad (3.2)$$

onde n, m, t, r, s e z são inteiros que variam de zero até que valores máximos a_m, b_m, c_m, α_m, β_m e γ_m sejam atingidos. Estes intervalos são então combinados seis a seis. Cada uma dessas combinações constitui um domínio à qual se faz corresponder a quantidade:

$$Q(hkl) = \frac{1}{d^2_{hkl}} \qquad (3.3)$$

cujos valores extremos $Q_-(hkl)$ e $Q_+(hkl)$ são determinados de acordo com o sistema cristalográfico definido[3.6 a 3.8]. Os resultados são depois comparados com os valores experimentais. Assim, cada domínio considerado só se toma para solução se para todos os picos de difracção dados se verificarem as desigualdades:

$$Q_-(hkl) - \Delta Q_i \leq Q_i \leq Q_+(hkl) - \Delta Q_i\ , \qquad (3.4)$$

sendo ΔQ_i a precisão na determinação de Q_i. Se estas desigualdades forem verificadas, então o domínio considerado é reduzido progressivamente, seguindo o processo de dicotomia até se atingir a solução com erro inferior ao dado.

A fiabilidade com que são indexados os picos de difracção é dada por dois tipos de figuras de mérito, designadas por F_N e M_N [3.6 a 3.8]. A figura de mérito recomendada é F_N, definida por:

$$F_N = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \cdot \frac{N_{obs}}{N_{poss}}\ , \qquad (3.5)$$

em que $|\Delta 2\theta|$ é o desvio absoluto médio entre os valores de 2θ medidos ($2\theta_{obs}$) e os valores calculados pelo programa ($2\theta_{cal}$), N_{obs} é o número de picos de difracção tomados em consideração para a análise e N_{poss} é o número possível de picos de difracção que podem aparecer até aos N_{obs}-ésimo pico considerado. A figura de mérito M_N é definida por:

$$M_N = \frac{Q_N}{2|\Delta Q|} \cdot \frac{N_{obs}}{N_{poss}}\ , \qquad (3.6)$$

em que Q_N é o valor de $Q = \frac{1}{d^2}$ do N-ésimo pico de difracção observado e $|\Delta Q|$ é o desvio absoluto médio entre os valores de Q observado (Q_{obs}) e calculado (Q_{cal}) para os N_{obs} picos de difracção considerados no programa.

Os valores de F_N estão relacionados com a precisão com que um determinado número de picos de difracção foi indexado. Atendendo a que a unidade de F_N é a do inverso de um ângulo, a sua interpretação é fácil. Por exemplo, se F_N for igual a 100, isto significa que o desvio absoluto médio entre $2\theta_{obs}$ e $2\theta_{cal}$ é menor do que 0,01°. Devido à definição de M_N, em que os desvios absolutos médios são definidos em Q em vez de ângulos, esta figura de mérito não fornece a precisão com que um espectro foi medido.

Na prática são utilizados os 20 primeiros picos de difracção para a indexação e para a determinação dos parâmetros cristalográficos. O número 20 é arbitrário e apenas serve para termo de comparação das figuras de mérito obtidas para diferentes espectros. Este número apenas deve ser superior ao número de parâmetros cristalográficos a refinar pelo programa. O aumento do número de picos de difracção para além dos 20 primeiros não tem por consequência o aumento significativo de M_N. Com a aumento de Q há um decréscimo na resolução dos picos de difracção dado que a separação entre eles é cada vez menor, aumentando o erro na determinação da posição do máximo. Portanto, é mais fiável indexar o conjunto dos 20 primeiros máximos de difracção, que na maioria dos casos, se encontram suficientemente separados. Uma indexação de um conjunto de máximos de difracção é considerada aceitável se $M_{20} \geq 10$ [3.6 a 3.8].

É também muito importante que na amostra não haja coexistência de fases e que a precisão dos resultados experimentais seja muito boa (o erro na determinação da posição do máximo deverá ser inferior a 0,02° em 2θ).

O tempo de cálculo utilizando o DICVOL é, em geral, inferior ao tempo gasto por outros programas para a indexação, por exemplo, P1, P2, LOUV ou LOUM [3.6 a 3.8]. O DICVOL tem sido utilizado com sucesso na indexação e na determinação dos parâmetros da malha de numerosos cristais, mesmo com simetria monoclínica e triclínica, a partir dos espectros de difracção de raios X obtidos em amostras em pó [3.2].

3.1.2. O Método de Bragg-Brentano.

No método de Bragg-Brentano, a fonte de raios X está fixa, sendo possível rodar a amostra e/ou o detector. O circulo que passa pela fonte, a superfície da amostra e o detector denomina-se círculo de focagem. Na geometria de Bragg-Brentano, a rotação da amostra e do detector é feita de tal modo que a fonte, a superfície da amostra e o detector se encontram sempre sobre o círculo de focagem. O círculo de focagem tem a seguinte propriedade: os raios incidentes na amostra, cuja superfície é tangente ao círculo de focagem convergem no mesmo ponto desse círculo, sendo focados na entrada do detector. O círculo sobre o qual o detector se desloca é chamado círculo de medida.

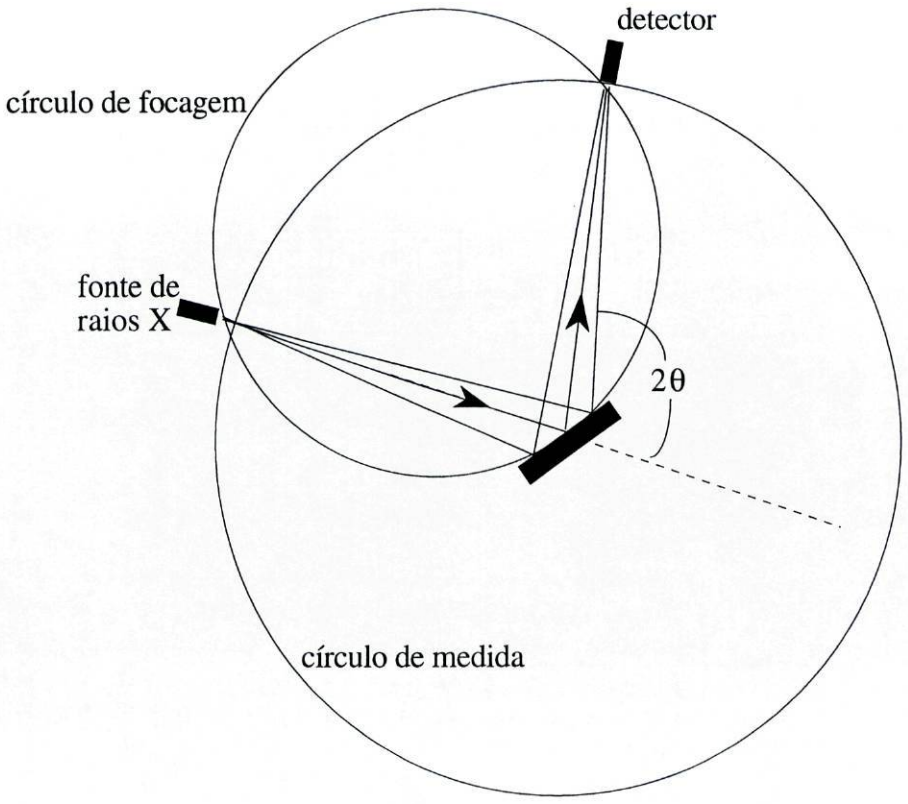


Figura 3.3. Geometria de Bragg-Brentano.

3.1.2.1. Descrição da técnica experimental.

O Laboratoire de Chimie-Physique du Solide [3] está equipado com dois goniómetros de alta resolução, concebidos por uma equipa de técnicos e investigadores desse laboratório e construído pela Microcontrol. Este goniómetros, em geometria de Bragg-Brentano, protótipos mundiais, têm sido utilizados para estudos de estrutura quer à temperatura ambiente, quer em função da temperatura, em amostras monocristalinas ou em pó. A elevada resolução e precisão do equipamento são as suas grandes vantagens face aos equipamentos tradicionais conhecidos [3.9].

O gerador de raios X associado a estes difractómetros consiste num ânodo de cobre rotativo Rigaku de 18 kW, excitado por uma tensão eléctrica de 50 kV e uma corrente de 300 mA. O feixe produzido é colimado e as suas dimensões são definidas por fendas de abertura horizontal e vertical à entrada e saída do colimador. Neste trabalho utilizamos as fendas com as dimensões 2 x 2 mm^2. A divergência do feixe é de 0,5° por metro.

O goniómetro, esquematizado na figura 3.4, é constituído por três pratos sobrepostos, (1), (2) e (4).

[3] Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, CNRS, École Centrale de Arts et Manufactures, Chatenay-Malabry, France.

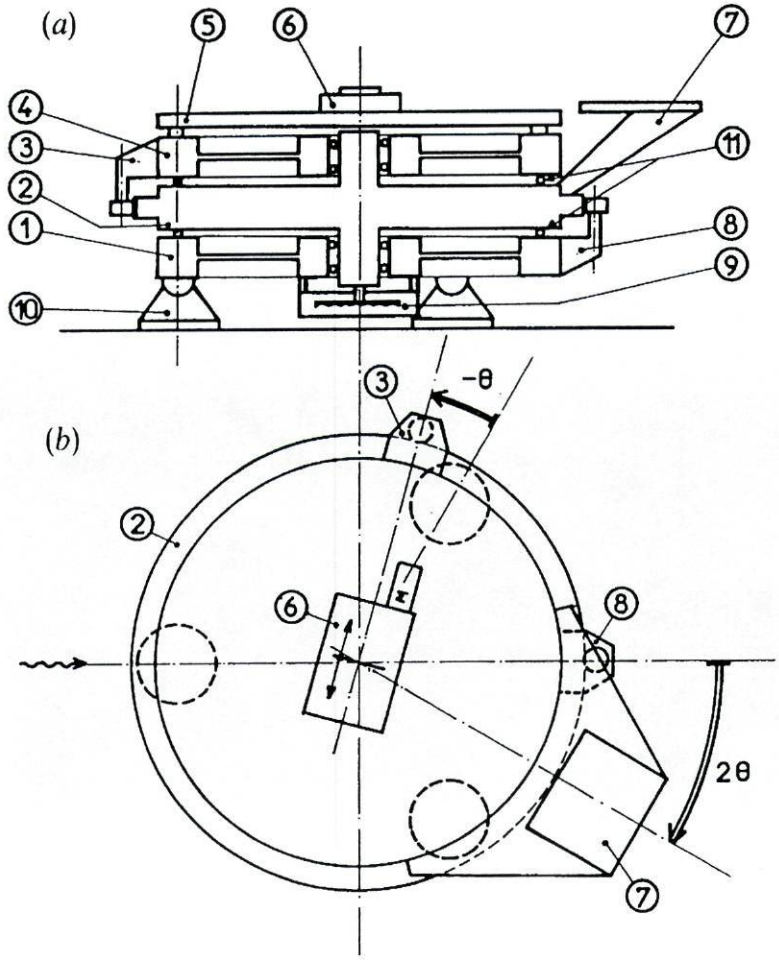


Figura 3.4. Esquema do goniómetro de dois círculos: (a) corte axial; (b) vista de cima [3.9].

O prato (1) constitui a base do goniómetro e assenta sobre três pés articulados (10), ajustáveis em altura, permitindo a horizontalidade do goniómetro. O prato intermédio (2) suporta a platina de detecção (7) e o seu eixo define o eixo do goniómetro. No exterior deste prato encontra-se uma engrenagem mecânica de 648 dentes ($\varnothing$ = 528 mm) que lhe confere o movimento de rotação de 2θ em torno do seu eixo. O prato superior (4) e o porta-amostras (6) são solidários e têm movimento de rotação de θ em torno do eixo do goniómetro.

Os deslocamento angulares dos pratos (4) e (2) em relação à base fixa (1) são independentes. Estes pratos movem-se sobre um carril de rolamentos ($\varnothing$ = 440 mm), o que permite que toda a carga sobre o goniómetro seja transmitida à base, libertando o eixo do goniómetro cuja função é apenas de assegurar o alinhamento entre os pratos (4) e (2). Estes pratos são comandados por motores passo-a-passo (3) e (8) que permitem deslocamentos angulares elementares de 10^{-3}°. O bloco de comando electrónico possui um modo de funcionamento em que os pratos (4) e (2) estão acoplados, estando os motores (3) e (8) comandados pela mesma fonte de frequência. Os pratos (4) e (2) têm sentidos de rotação opostos, permitindo uma variação relativa de $-\theta$ entre eles (ver a figura 3.4(b)). A medida directa do ângulo de rotação do prato (4) é feita por um detector rotativo incremental (9),

colocado na base fixa (1) e acoplado ao prato (4) por uma articulação homocinética. Deste modo é possível medir o ângulo de rotação 2θ com uma precisão de 10^{-3}°. A grande distância focal confere a este goniómetro uma resolução da ordem de $2x10^{-2}$ ° em θ. A mesa motorizada (6), fixa sobre o prato (5), tem movimentos de translação ortogonais (X e Y) por passos de 1 μm, possibilitando a centragem da amostra. A mesma mesa possui movimento de rotação em torno dos eixos X e Y, por passos de 10^{-2} °, permitindo a verticalização da superfície da amostra. A reprodutibilidade das medidas de θ é melhor do que 10-3°.

O detector associado aos goniómetros é um contador proporcional que é antecedido por um sistema de fendas e um monocromador. Este conjunto pode deslocar-se sobre um carril fixo na a platina de detecção (7). Deste modo, a distância focal pode variar desde 250 mm a 600 mm. A fenda de análise, bem como a fenda limitadora de divergência equatorial do feixe, são ajustáveis em largura e em altura. Neste trabalho, escolhemos a largura da fenda de análise igual a 0,3 mm. Um sistema de fendas de Soller (com divergência axial de 1°), construídas por lâminas antidifusivas, de comprimento 110 mm, montadas num tubo em vazio com 400 mm de comprimento, completam a definição da geometria do feixe difractado. O monocromador é constituído por um cristal curvo de grafite, de modo a seleccionar o comprimento de onda Kβ (λ=1.39223 Å) e eliminar o sinal de fundo.

Dependendo das condições de colimação, a largura instrumental encontra-se entre $33x10^{-3}$° e $6x10^{-3}$° para $\theta \approx 30$°.

A concepção mecânica dos goniómetros permite a adaptação de acessórios para estudos em função da temperatura. Para o estudo abaixo da temperatura ambiente, foi utilizado um criostato modelo BTB da Oxford Cryogenics, em que a amostra é arrefecida por convecção gasosa, permitindo trabalhar até à temperatura do azoto líquido. A estabilidade térmica é melhor do que 0,1 K e a precisão da medida da temperatura é de 0,2 K.

3.1.2.2. Preparação das amostras.

As amostras utilizadas foram cortadas de cristais de boa qualidade e as suas faces polidas. De acordo com o parâmetro cristalográfico e a ausência sistemática em estudo, as faces das amostras foram cortadas paralelamente aos planos cristalográficos (1 0 0), (0 1 0) e (0 0 1). A tabela 3.1 apresenta os planos a partir dos quais foram obtidas as reflexões de Bragg.

As amostras foram coladas por uma das faces com laca de prata no porta-amostras do criostato. Mediu-se a intensidade difractada pelas amostras em função do ângulo 2θ em arrefecimento, na gama de temperaturas entre 300K e 80 K. Utilizamos ritmos de variação de temperatura de cerca de 1 $K \cdot min^{-1}$, tendo-se esperado entre 10 a 15 min para obter a homogeneização e a estabilização da temperatura na amostra. Após a estabilização da temperatura da amostra, procedemos a uma realinhamento do goniómetro de modo a evitar erros com origem nas dilatações térmicas das peças do criostato.

Composto	Reflexões de Bragg	ordem de difracção n	parâmetro cristalográfico/ elemento de simetria
BA	(6 0 0)	6	$a \sin\beta$
	(0 10 0)	10	b
	(0 0 8)	8	$c \sin\beta$
	(0 5 0)	5	2_1
	(0 0 3)	3	n
$BA_{0,08}DBA_{0,92}$	(6 0 0)	6	$a \sin\beta$
	(0 8 0)	8	b
	(0 0 8)	8	$c \sin\beta$
	(0 3 0)	3	2_1
	(0 0 3)	3	n

Tabela 3.1. Planos a partir dos quais foram obtidas as reflexões de Bragg, parâmetro cristalográfico ou ausência sistemática estudados.

3.1.2.3. Método de análise dos espectros.

Os picos de Bragg obtidos por reflexão nos diversos planos cristalográficos foram simulados através da soma de uma função gaussiana com uma função lorentziana:

$$I_G(|\vec{q}|) = A\, e^{-\frac{(q-q_o)^2}{2\sigma}}, \qquad (3.7)$$

$$I_L(|\vec{q}|) = B\,\frac{\Gamma^2}{(q - q_o)^2 + \Gamma^2}, \qquad (3.8)$$

em que q é o módulo do vector de difracção ($q=\frac{4\pi}{\lambda}$ sen θ), q_o é a posição do máximo de $I_G(|\vec{q}|)$ e de $I_L(|\vec{q}|)$, σ é a variância da distribuição, $\zeta = \frac{1}{\Gamma}$ é associado ao comprimento de correlação e A e B são termos de intensidade. Admitimos que a componente gaussiana está associada à largura instrumental enquanto que a componente lorentziana é produzida pela amostra.

Utilizando a lei de Bragg, determinamos o valor do parâmetro cristalográfico através da expressão:

$$\text{parâmetro} = \frac{n\pi}{2q_o}, \qquad (3.9)$$

em que n é a ordem de difracção do pico de Bragg utilizado. Com o conjunto de parâmetros ajustáveis que melhor descreve os resultados experimentais, foi possível determinar a intensidade integrada do pico de difracção e o comprimento de correlação associado.

3.1.3. Recolha das intensidades dos feixes difractados por um cristal simples.

As intensidades integradas necessárias para a determinação da estrutura dos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$ foram medidas utilizando um difractómetro automático de quatro círculos, CAD4.

Este tipo de difractómetro trabalha na geometria K, que difere da geometria euleriana típica dos difractómetros de quatro círculos. Nesta geometria, existe um círculo Ψ cujo eixo faz um ângulo de 50° com os eixos Φ e Ω, permitindo rotações de 360° em torno do eixo ω (ver a figura 3.5). A posição da amostra neste difractómetro é definida pelos ângulos Ω, K e ϕ.

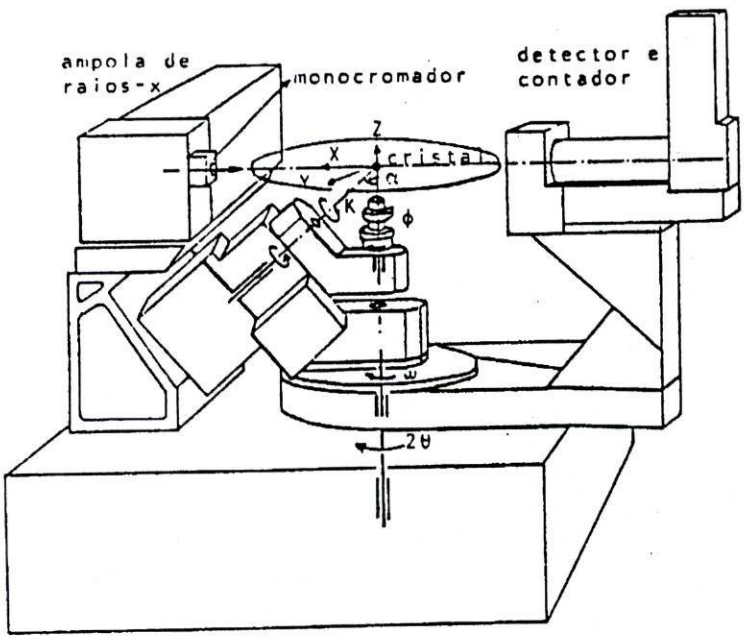


Figura 3.5 Esquema do difractómetro de quatro círculos em geometria K.

3.1.3.1. Descrição da técnica experimental.

O difractómetro de quatro círculos em geometria K, existente no Centro de Estudos de Materiais por Difracção de Raios X - Coimbra, está equipado com uma ampola de raios X, que pode ser constituída por um ânodo de Mo, excitada com uma tensão eléctrica de 42 kV e uma corrente de 30 mA [4]. Um cristal curvo de grafite permite seleccionar o comprimento de onda da risca MoK_α (λ = 1,540598 Å) e obter um perfil de reflexão menos difuso e uma melhor razão entre a intensidade de reflexão e o sinal de fundo. Com este tipo de monocromador, a fonte de raios X pode ter qualquer largura, satisfazendo sempre a condição de focagem sobre o centro do goniómetro.

O sistema de detecção associado ao difractómetro é constituído por um contador de cintilação e por uma unidade electrónica de processamento do sinal. O contador consiste num cristal de NaI, activado com Th, e por um fotomultiplicador. A unidade electrónica (PW4621) é

[4] O difractómetro pode trabalhar com outro tipo de ampolas, por exemplo, de ânodo de cobre e de prata. A escolha da ampola adequada para uma determinada experiência de difracção de raios X depende das dimensões da célula unitária do cristal em estudo.

composta por uma fonte de alta tensão eléctrica, um amplificador e um analisador monocanal de amplitude de impulsos e um controlador de razão linear.

O controlo do goniómetro é assegurado por um computador, através de um conjunto de programas elaborados pela ENRAF NONIUS, permitindo o movimento do goniómetro em torno dos eixos ω, K e ϕ, bem como o alinhamento da amostra e do difractómetro. A verificação do alinhamento da amostra deve ser feita periodicamente durante a recolha das intensidades difractadas e a principal finalidade é verificar se o feixe de raios X incidente é colinear com o centro do goniómetro e com a posição $\omega = 0$, correspondente com o centro de abertura do detector. Sempre que seja necessário fazer um alinhamento do cristal durante uma recolha dos dados, o cálculo das correcções a fazer é executado automaticamente pelo programa. O alinhamento do difractómetro faz-se quando a ampola é mudada, foi feita a substituição de alguma das peças ou há deslocamento de alguma peça móvel devido a folgas mecânicas ou há perda súbita da intensidade do feixe incidente.

Antes de proceder à recolha das intensidade difractadas, são determinados os parâmetros da célula unitária e a matriz de orientação do cristal. A matriz de orientação é constituída pelas componentes dos vectores de base da rede recíproca no sistema de coordenadas cartesianas, correspondentes aos valores nulos dos ângulos do goniómetro. A partir do conhecimento da matriz de orientação e dos índices de Miller, o programa calcula os valores dos ângulos de rotação ω, K e ϕ de modo que o vector de difracção da referida reflexão seja posicionado no plano horizontal e nas condições de difracção. Foram medidas periodicamente três reflexões, previamente definidas, com o objectivo de verificar a estabilidade do feixe incidente. A orientação da amostra foi verificada sistematicamente após a medida da intensidade de 60 reflexões; para isso, mediu-se um conjunto de três reflexões definidas *a priori*. Sempre que a direcção do vector de difracção diferia mais do que 10% do calculado a partir da matriz de orientação, centrou-se um conjunto de 25 reflexões previamente escolhidas para se reorientar a amostra. Mediu-se um conjunto de reflexões em varrimento ω e 2θ, compreendendo reflexões equivalentes. Os varrimentos foram efectuados em todos os pontos da rede recíproca da rede monoclínica numa esfera de Ewald de raio 173 mm, de modo a estudar as ausências sistemáticas. As características da aquisição foram idênticas em todas as experiências e estão apresentadas na tabela 3.2.

Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0,7017
Monocromador	grafite (002)
Ângulo de "take-off" (°)	6.1
Velocidade máxima de varrimento ($°\cdot min^{-1}$)	4.12
Distância do cristal ao detector (mm)	173

Tabela 3.2. Características da aquisição durante a recolha das intensidades difractadas.

3.1.3.2. Preparação das amostras.

As amostras utilizadas nestas medidas consistem em fragmentos de cristais, com dimensões lineares da ordem de 0,1 mm. Estes fragmentos são introduzidos num capilar de vidro, com diâmetro de 0,3 mm, e fixados com um pouco de cola celulósica. A qualidade das amostras é analisada através das respectivas fotografias de Laüe. Só são utilizadas amostras monocristalinas sem maclas internas e de boa qualidade cristalográfica.

3.1.3.3. Refinamento da estrutura do $BA_{1-x}DBA_x$.

As intensidades medidas numa experiência de difracção de raios X num monocristal simples devem ser corrigidas e tratadas antes de se obter um conjunto de factores de estrutura a serem utilizados no refinamento da estrutura e na determinação da distribuição de carga na célula unitária de um cristal. O primeiro tratamento dos dados consiste nas correcções de polarização e de Lorentz e na correcção de absorção.

O programa utilizado para a análise e refinamento da estrutura dos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$ foi o SHELXL-97 [3.10] e foram consideradas todas as reflexões independentes com $I_{hk\ell} > 2\sigma_{hk\ell}$. A análise da estrutura foi feita através de métodos directos, a partir dos quais se obtiveram as posições dos átomos à excepção dos hidrogénios. Para os átomos de hidrogénio pertencentes aos grupos CH_3 e CH_2 foram postuladas distâncias típicas calculadas. Para se obterem as posições dos restantes átomos de hidrogénio procedeu-se do seguinte modo. Fez-se uma síntese de diferenças entre os factores de estrutura calculados para a célula unitária sem os referidos átomos H e os observados. Nesta síntese aparecem "buracos" (picos negativos) que indicam a posição dos átomos de H em falta. Finalmente procedeu-se a um refinamento dos parâmetros de posição e os factores térmicos anisotrópicos, U_{ij}. Para os átomos H fixamos os parâmetros térmicos isotrópicos. Fixamos também em 0,5 a multiplicidade dos átomos de hidrogénio desordenados H13 e H15.

Os factores de concordância internos (R_{int})[5] obtidos no refinamento da estrutura dos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$ são apresentados na tabela 3.3 e são considerados aceitáveis[6]. Os factores R do refinamento final da estrutura do BA, $BA_{0,70}DBA_{0,30}$ e $BA_{0,42}DBA_{0,58}$ são considerados bastante bons. O factor R obtido do refinamento final da estrutura do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, embora superior aos restantes, está dentro dos limites aceitáveis. A tabela 3.3 indica também os valores de outros parâmetros relevantes nos refinamentos efectuados nestes sistemas.

---

[5] O factor de concordância interno reflecte o grau de concordância entyre as intensidades de reflexões equivalentes por simetria, já corrigidas para o efeito de absorção.

[6] O valor de R_{int} é considerado aceitável para publicação em diversas revistas de cristalografia (Zeit. für Kryst. - New Crystal Structures e Acta Crystallografica) desde que seja inferior a 7%

	BA	$BA_{0,70}DBA_{0,30}$	$BA_{0,42}DBA_{0,58}$	$BA_{0,08}DBA_{0,92}$
Reflexões medidas	3308	3677	3858	3152
Reflexões com $I>2\sigma$	1751	1833	1857	1733
Reflexões únicas ($I>2\sigma$)	1365	1298	1316	1226
Número de variáveis	126	125	125	125
Valor máximo de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$	0,60	0,61	0,61	0,60
Desv. Máx./Desv. Padrão Calc.	0,01	0,01	0,01	0,01
$R_{int}(\%)$	5,5	3,1	4,8	5,2
Coeficiente de absorção (mm^{-1})	3,411	3,427	3,396	3,411
R(%)	4,7	2,6	3,3	7,9
$\omega R(\%)$	2,8	5,3	8,4	6,7

Tabela 3.3. Parâmetros relevantes no refinamento das estruturas de alguns sistemas $BA_{1-x}DBA_x$.

3.2. Espectroscopia de reflectividade no infravermelho por interferometria de varrimento.

Os espectros de reflectividade no infravermelho apresentados neste trabalho foram obtidos no espectrómetro Bruker IFS 307, utilizando o método de espectroscopia interferométrica de varrimento, também conhecida por espectroscopia por transformada de Fourier.

3.2.1. Princípio do método

Em 1949, P. B. Fellgett [3.11, 3.12] desenvolveu o método de espectroscopia interferométrica. O dispositivo fundamental do espectrómetro é um interferómetro de Michelson. Na figura 3.6 encontra-se esquematizado o interferómetro utilizado no espectrómetro Bruker IFS 307. Este interferómetro tem a particularidade de ter dois espelhos móveis, EM, solidários, duplicando a diferença de caminho óptico entre os dois braços do interferómetro e aumentando, assim, a resolução do espectrómetro.

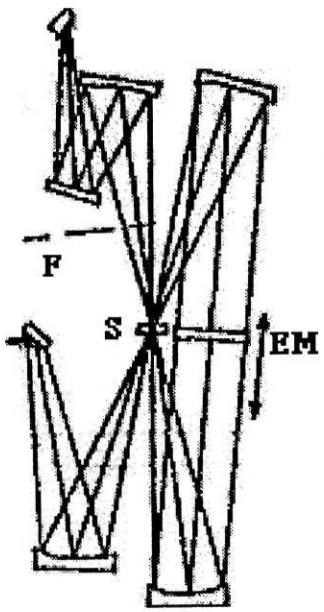


Figura 3.6. Interferómetro utilizado no espectrómetro Bruker IFS 307.

O sinal emitido por uma fonte de radiação infravermelha incide sobre uma separatriz S e é dividido em dois feixes, que se propagam em cada um dos braços do interferómetro. Cada feixe é, então, reflectido num dos espelhos móveis EM. Estes espelhos têm movimento de vai-vem em que o valor da velocidade em cada varrimento é constante. O movimento dos espelhos EM cria uma diferença de caminho óptico, δ, entre os braços do interferómetro. Deste modo, quando os feixes incidem de novo na separatriz interferem de acordo com a diferença de fase existente entre eles. A intensidade do feixe recombinado é função da diferença de caminho óptico entre os braços do interferómetro, $I = I(\delta)$. A função $I(\delta)$ é designada por interferograma e é a transformada de Fourier do espectro do feixe incidente. A radiação que resulta da interferência destes dois feixes incide sobre a superfície de uma amostra ou de um espelho de referência. O sinal que aí se obtém, $S(\delta)$, é detectado e registado num computador. Para se obter o espectro do sinal recolhido em função do comprimento de onda, $I(\lambda)$, calcula-se a transformada de Fourier inversa de $S(\delta)$. O espectro de reflectividade da amostra determina-se pela razão entre o espectro obtido por reflexão na superfície da amostra e o espectro obtido por reflexão no espelho de referência. Dada a elevada capacidade de cálculo dos computadores, este procedimento é muito rápido (alguns segundos).

Em relação à espectroscopia por dispersão, este método tem a vantagem de que a informação numa determinada gama espectral se encontrar integralmente no interferograma, já que toda a energia reflectida pela amostra é detectada em simultâneo. Este facto permite melhorar a razão sinal/ruído e diminuir o tempo de aquisição do interferograma, pelo que se pode registar vários interferogramas e tomar a sua média, melhorando ainda mais a razão sinal/ruído e reduzir os efeitos da instabilidade das fontes de radiação. Por fim, a resolução espectral é independente da largura do feixe, dependendo apenas da máxima diferença de caminho óptico entre os braços do interferómetro, que é constante em todo o espectro.

3.2.2. O espectrómetro Bruker IFS 307.

O espectrómetro Bruker IFS 307, especialmente concebido para o Centre de Recherche sur la Physique des hautes Temperatures - Orleans, é constituído por dois espectrómetros: o espectrómetro Bruker - IFS 113c, cobrindo a gama espectral 10 - 15000 cm^{-1}, e o espectrómetro IFS 88, funcionando entre 2500 cm^{-1} e 40000 cm^{-1}. Estes espectrómetros partilham as mesmas câmaras do interferómetro, reflexão/transmissão e os detectores. Com esta vasta gama espectral é possível estudar fenómenos de reflectividade, transmissão e emissão no infravermelho e absorção no visível e ultravioleta. Dado que o objectivo deste trabalho é o estudo dos modos polares por reflectividade no infravermelho (10 a 4000 cm^{-1}), utilizamos o espectrómetro IFS 113c. Seguidamente faremos a descrição do funcionamento deste espectrómetro e dos elementos ópticos mais importantes.

A figura 3.7 apresenta um esquema do espectrómetro Bruker IFS 113c.

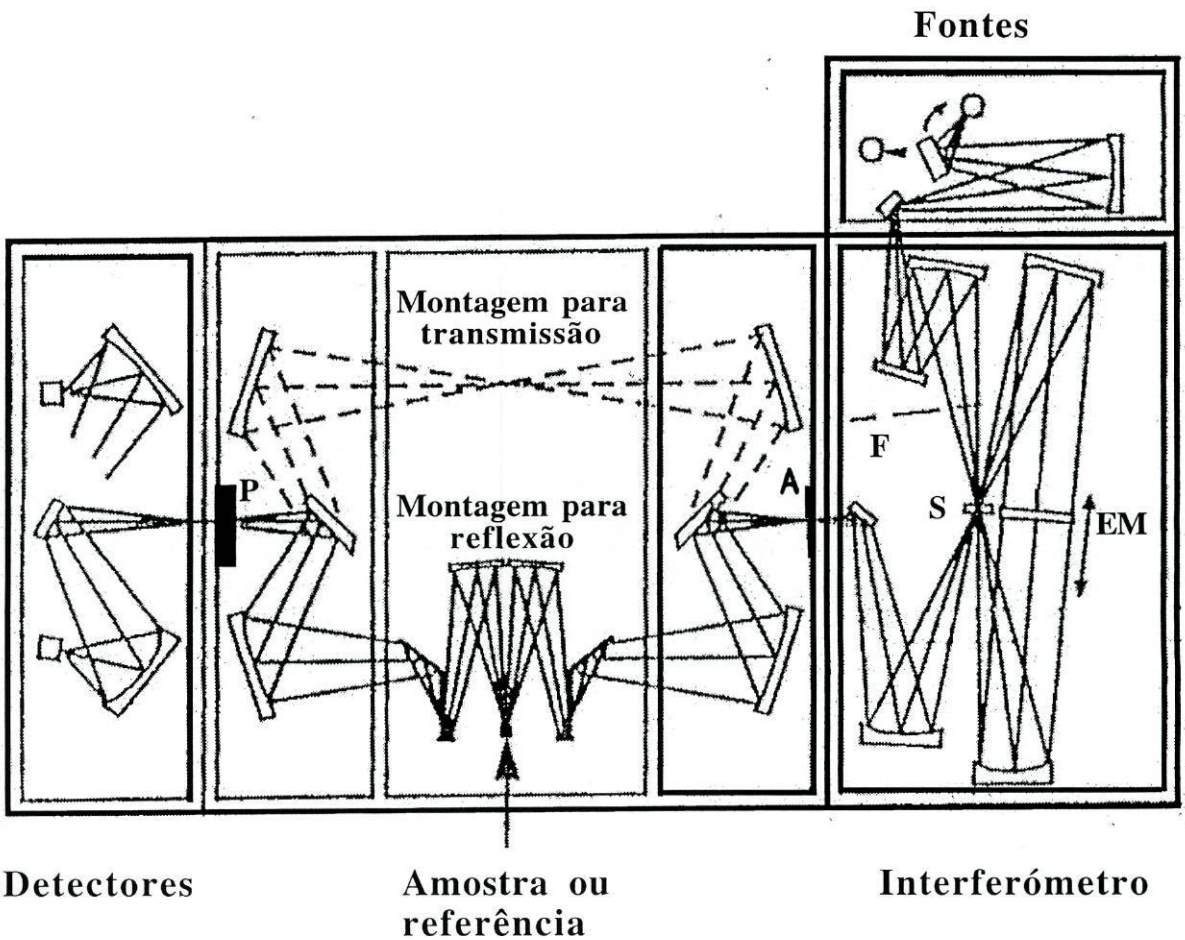


Figura 3.7. Esquema do espectrómetro Bruker IFS 113c.

Este espectrómetro é constituído por quatro compartimentos, contendo as fontes multiespectrais, o interferómetro, o porta-amostra e os detectores. Estes compartimentos encontram-se em vazio primário de modo a evitar a absorção da radiação infravermelha pelo vapor de água e pelo dióxido de carbono existentes no ar.

Mediante uma combinação adequada de fontes de radiação, filtros ópticos, separatrizes de diversos materiais e espessuras, e detectores é possível estudar uma vasta gama espectral na região do infravermelho. A tabela 3.4 apresenta as combinações adequadas para este estudo.

Fonte	Separatriz	Detector	Gama espectral (cm^{-1})
arco de Hg	Mylar 50 mm	Bolómetro (ganho = 1000)	10 - 50
arco de Hg	Mylar 12 mm	Bolómetro (ganho = 1000)	20 - 200
Globar	Mylar 6 mm	Bolómetro (ganho = 200)	100 - 400
Globar	Ge - KBr	DTGS - KBr	370 - 5000

Tabela 3.4. Combinação de fontes, separatrizes e detectores na gama espectral entre 10 cm^{-1} e 5000 cm^{-1}.

Para cobrir a gama espectral 10 cm^{-1} - 5000 cm^{-1} foram utilizadas duas fontes multiespectrais: uma lâmpada de vapor de mercúrio e uma lâmpada globar. A lâmpada de vapor de mercúrio emite radiação desde o infravermelho médio (≈1000 cm^{-1}) ao infravermelho longínquo, cuja emissividade é fracamente dependente da frequência na gama espectral entre 200 cm^{-1} e 10 cm^{-1}. A radiação ultravioleta emitida pela fonte é eliminada através de um filtro F de modo a evitar a deterioração das separatrizes.

A lâmpada globar emite desde o infravermelho longínquo até cerca de 13000 cm^{-1}. A sua emissividade varia lentamente com a frequência, tendo um valor médio aproximado de 0,8 entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1}. A lâmpada é constituída por um bastonete de SiC, aquecido até cerca de 1500K pela passagem de uma corrente de 3 a 5 A, obtida por aplicação de uma diferença de potencial de 50V.

O interferómetro utilizado funciona com dois tipos de separatrizes, de acordo com a gama espectral em estudo. Três lâminas "mylar" (filme polimérico) de espessuras 50 μm, 12 μm e 6 μm permitem trabalhar nas gamas 10 - 50 cm^{-1}, 20 - 120 cm^{-1} e 40 - 500 cm^{-1}, respectivamente. Para as medidas entre 400 cm^{-1} e 5000 cm^{-1} foi utilizado um filme de germânio depositado sobre uma lâmina de KBr. No compartimento do interferómetro existem ainda um segundo interferómetro (que não está representado na figura 3.7) que serve para inicializar o sistema e um laser que permite a calibração em frequência do interferómetro.

O compartimento do porta-amostras está equipado com uma platina para medidas por reflexão ou por transmissão. Um diafragma A à entrada deste compartimento (ver a figura 3.7) permite ajustar o diâmetro do feixe de modo a torná-lo inferior às dimensões da face da amostra onde se dá a reflexão. Segue-se um espelho móvel que permite dirigir o feixe sobre um espelho de referência ou sobre a amostra. O espelho de referência consiste numa superfície reflectora de prata, adequada à gama espectral utilizada no estudo apresentado neste trabalho.

As medidas a baixas temperaturas foram realizadas utilizando um criostato modelo TBT de fluxo de hélio, da Oxford Cryogenics, permitindo trabalhar entre 10K e 300K. A amostra é

colada no porta-amostras do criostato com laca de prata para facilitar as trocas de calor entre a amostra e o porta-amostras. A pequena espessura da amostra permite uma rápida homogeneização da sua temperatura, minimizando, assim, os gradientes térmicos no seu interior. Os espectros de reflectividade foram obtidos a diversas temperaturas intermédias, em aquecimento, após estabilização térmica durante 10 minutos, aproximadamente. A temperatura da amostra foi determinada com um termómetro de platina, com uma precisão de 0,5 K. De acordo com a gama espectral em estudo, podem ser utilizados no criostato dois tipos de janelas: para a gama entre 300 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} utilizamos uma janela de KRS-5, para a gama entre 10 cm^{-1} e 600 cm^{-1} utilizamos uma janela de polietileno. Para evitar a interferência dos materiais das janelas do criostato no sinal proveniente da amostra, nomeadamente, no nível de reflectividade, medimos a reflectividade da amostra à temperatura ambiente na ausência de janelas no criostato. Este espectro serviu de base para a correcção do nível de intensidade dos espectros registados a baixas temperaturas. Neste procedimento, consideramos que o efeito das janelas do criostato é independente da temperatura da amostra, já que estas se encontram à temperatura ambiente durante as experiências.

O estado de polarização do feixe reflectido pela amostra é analisado por um polarizador P (figura 3.7) e em seguida é detectado. De acordo com a gama espectral em estudo, utilizamos um polarizador de KRS-5 para o estudo entre 300 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e um outro de polietileno para o intervalo entre 10 cm^{-1} e 600 cm^{-1}. O feixe analisado é, depois, detectado.

O programa OPUS, especialmente concebido para o efeito, permite o controlo automático de todas as operações do espectrómetro, desde a sua calibração, à mudança de filtros, polarizadores, espelhos, separatrizes, fontes e detectores, definição da velocidade de varrimento dos espelhos do interferómetro e dos parâmetros de aquisição (tempo de aquisição, número de interferogramas adquiridos), até à manipulação dos espectros, como seja o cálculo da transformada de Fourier inversa do espectro, a correcção do nível de intensidade reflectida, a comparação de espectros, a adição e a subtracção de espectros, a ampliação e o corte de regiões espectrais. O mesmo programa apresenta a possibilidade de conversão de ficheiros para outros formatos, em particular ASCII.

3.2.3. Análise dos espectros de reflectividade.

Como vimos no Capítulo 2, a estrutura dos fonões ópticos transversais e longitudinais é dada pela parte imaginária de $\varepsilon^*(\omega)$ e de $1/\varepsilon^*(\omega)$, respectivamente. De modo que o estudo dos fonões polares de um sistema requer o conhecimento de $\varepsilon^*(\omega)$. Para determinarmos $\varepsilon^*(\omega)$ na região do infravermelho devemos fazer a simulação dos espectros de reflectividade $R(\omega)$ de acordo com modelos adequados. Destes, iremos referir apenas dois que são os mais utilizados.

3.2.3.1. Análise de Kramers-Krönig.

O coeficiente de reflexão, r^*, é uma função complexa da frequência que se define como o quociente entre a amplitude do campo eléctrico reflectido, E_{ref}, e a amplitude do campo eléctrico incidente, E_{inc} [3.13]:

$$r^*(\omega) = \frac{E_{ref}}{E_{inc}} = \sqrt{R(\omega)} \cdot e^{-i\theta(\omega)}, \tag{3.10}$$

em que $R(\omega)$ é a reflectividade e $\theta(\omega)$ é o factor de fase introduzido na reflexão.

O índice de refracção $n(\omega)$ e o índice de extinção $\kappa(\omega)$ de um cristal estão relacionados com o coeficiente de reflexão $r^*(\omega)$, para uma incidência normal, através da expressão:

$$r^*(\omega) = \frac{n(\omega) - 1 + i\kappa(\omega)}{n(\omega) + 1 + i\kappa(\omega)}. \tag{3.11}$$

As grandezas $n(\omega)$ e $\kappa(\omega)$ estão também relacionadas com a constante dieléctrica complexa pela expressão:

$$\sqrt{\varepsilon^*(\omega)} = n(\omega) + i\kappa(\omega) = N^*(\omega), \tag{3.12}$$

em que $N^*(\omega)$ é o índice de refracção complexo.

A grandeza que é medida numa experiência de reflectividade é $R(\omega)$. A fase $\theta(\omega)$ não é fácil de determinar experimentalmente, mas é possível calculá-la a partir do espectro de $R(\omega)$, obtido em toda a gama de frequências. A partir do conhecimento de $R(\omega)$ e de $\theta(\omega)$ calcula-se $n(\omega)$ e $\kappa(\omega)$ e, finalmente, as partes real e imaginária da constante dieléctrica:

$$\varepsilon'(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2, \tag{3.13}$$

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega). \tag{3.14}$$

Em seguida, mostraremos como determinar $\theta(\omega)$ a partir do espectro de $R(\omega)$.

Tomemos agora o logaritmo natural da expressão (3.10):

$$\log r^*(\omega) = \log \sqrt{R(\omega)} - i\theta(\omega) =$$

$$= R'(\omega) - i\theta(\omega). \tag{3.15}$$

Utilizando as relações de Kramers-Krönig podemos calcular a fase $\theta(\omega)$ a partir do espectro da reflectividade $R(\omega)$, como se segue [3.13]:

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \mathscr{P} \int_0^\infty \frac{\log(R'(s))}{s^2 - \omega^2} \, ds$$

$$= \frac{\omega}{\pi} \mathscr{P} \int_0^{\infty} \frac{\log(R(s))}{s^2 - \omega^2} \, ds. \qquad (3.16)$$

Integrando por partes (3.16), temos sucessivamente:

$$\theta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \mathscr{P} \int_0^{\infty} \log(R(s)) \frac{d}{ds} \log\left|\frac{s - \omega}{s + \omega}\right| ds =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \left\{ \left[\log(R(s)) \log\left|\frac{s - \omega}{s + \omega}\right| \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{d}{ds} \log(R(s)) \cdot \log\left|\frac{s - \omega}{s + \omega}\right| ds \right\}. \qquad (3.17)$$

A primeira parcela de (3.17) é nula, pelo que:

$$\theta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{d}{ds} \log(R(s)) \cdot \log\left|\frac{s + \omega}{s - \omega}\right| ds. \qquad (3.18)$$

Teoricamente, as relações de Kramers-Krönig permitem determinar a constante dieléctrica complexa a partir do espectro do coeficiente de reflectividade R(ω). Porém, estas relações exigem o conhecimento do espectro de reflectividade em todo o domínio espectral. Se, em geral, não há dificuldades nas medidas de R(ω) na região do infravermelho médio e até próximo, a transparência das amostras no infravermelho longínquo dificulta as medidas. Uma extrapolação dos espectros para as baixas frequências introduz, geralmente, erros apreciáveis que são difíceis de avaliar. Por outro lado, nas regiões em que R(ω) varia rapidamente, a sua medida não é muito precisa; uma pequena incerteza na medida de R(ω) nessas regiões introduz erros relativamente elevados no cálculo da fase. Finalmente, nos casos em que os amortecimentos dos modos são fortes ou em que os modos estão muito próximos em frequência, os parâmetros que os descrevem são obtidos grosseiramente, podendo apenas serem considerados como valores iniciais para um posterior refinamento.

3.2.3.2. Simulação dos espectros.

Um meio de contornar os problemas que surgem da utilização das relações de Kramers-Krönig consiste em ajustar ao espectro experimental um modelo da constante dieléctrica.

O modelo mais simples é o modelo soma (equação (2.89) do Capítulo 2)) e tem conduzido a resultados satisfatórios em casos em que as bandas são estreitas e bem separadas em frequência. Nos casos em que se observam fortes assimetrias nos amortecimentos e bandas relativamente largas e próximas, o modelo soma não é o mais adequado. Para estes casos, o modelo factorizado da constante dieléctrica (equação (2.104) do Capítulo 2) conduz a melhores

resultados. Para descrever fenomenologicamente o comportamento de um modo relaxacional, utiliza-se no produto (2.104) um factor que é uma função do tipo (2.107).

A superioridade do modelo produto em relação ao modelo soma reside na possibilidade de poder admitir que os modos transversal e longitudinal têm diferentes coeficientes de amortecimentos, e, deste modo, conseguir uma melhor descrição dos espectros experimentais. Este modelo foi aplicado com sucesso no estudo de modos moles em perovskitas ferroeléctricas, nos compostos da família do KDP e em alguns compostos de betaína (BCCD, BP e BPI) [3.8]

3.3. *Espectroscopia de difusão Raman polarizada.*

Os espectros de difusão Raman foram obtidos com o espectrómetro T64000 Jobin-Yvon, existente no IFIMUP (IMAT) no Porto, equipado com redes reflectoras holográficas.

3.3.1. *Princípio do método.*

O espectro Raman obtém-se pela análise espectral da intensidade e do estado da polarização da radiação difundida.

Um feixe de radiação monocromática e polarizada incide sobre uma amostra que a difunde. O feixe que emerge da amostra contém além de outras radiações (com origem em fenómenos de fluorescência, de luminescência, etc.), radiações com a frequência incidente e com as frequências Stokes e anti-Stokes devido à difusão inelástica. O feixe difundido é focado na fenda de entrada de um espectrómetro. No espectrómetro, o feixe é disperso por um sistema de redes de difracção holográficas e reflectoras, móveis. O sinal disperso é, depois, focado sobre a fenda de entrada de um sistema de detecção, que pode ser um fotomultiplicador ou uma câmara CCD [7].

3.3.2. *Descrição do equipamento.*

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros Raman neste trabalho é constituído por uma fonte laser, um espectrómetro T64000 da empresa Jobin-Yvon, um sistema de detecção, um sistema de aquisição de dados e controlo do equipamento e um sistema de baixas temperaturas. A figura 3.8 mostra o esquema da montangem utilizada.

[7] Charge Coupled Device

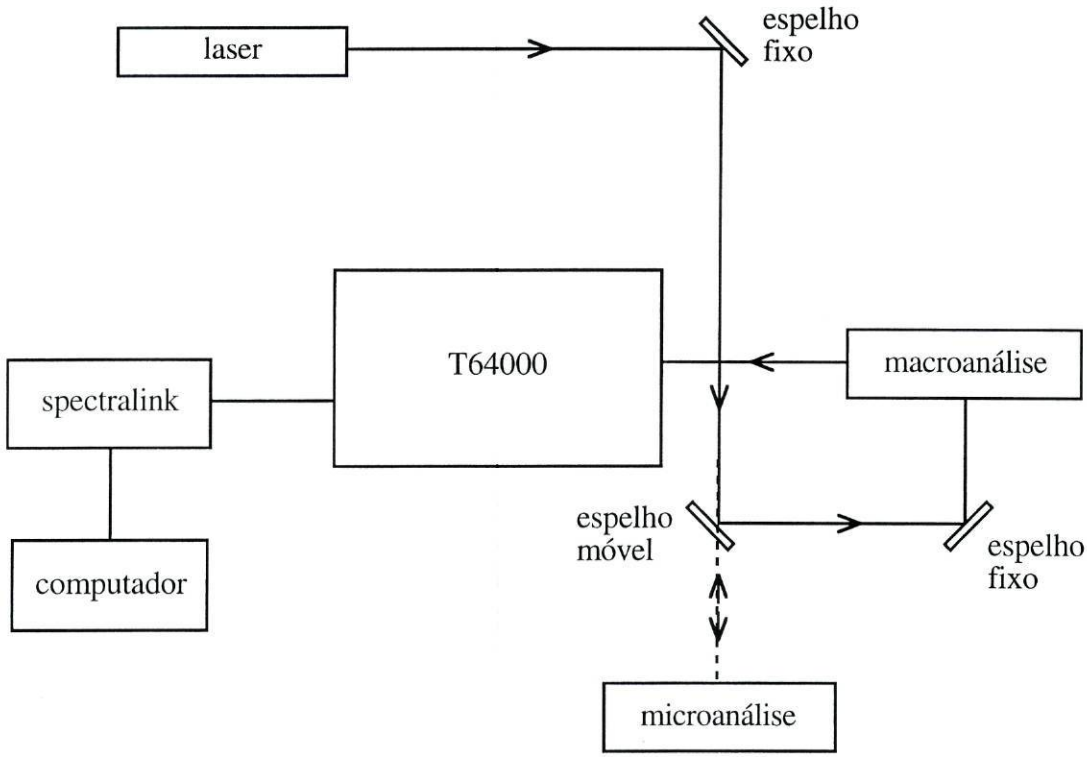


Figura 3.8. Esquema da montagem para estudos de difusão Raman.

A iluminação da amostra é feita com um feixe de luz polarizada rectilineamente, produzido por um laser de argon Coherent Inova 90, emitindo a risca verde (λ = 514,53 nm), em modo contínuo. A emissão da risca verde apresenta um ganho em potência e uma razão sinal/ruído algumas ordens de grandeza superiores aos valores de outras riscas, com um estado de polarização e intensidade estáveis no tempo. A largura espectral da risca é, aproximadamente, 10 GHz. Para obter uma melhor pureza espectral do feixe, evitando os harmónicos da cavidade laser, introduzimos um filtro de interferência a montante da amostra, especialmente concebido para seleccionar o comprimento de onda 514,53 nm.

O sistema T64000 é um espectrómetro de difusão Raman, com a possibilidade de ser adaptado a outras técnicas de espectroscopia, como sejam a florescência, a luminescência, a espectroscopia de absorção/transmissão e a difusão Brillouin. As figuras 3.9(a) e 3.9.(b) mostram dois esquemas do espectrómetro T64000, ilustrando as diversas opções de medida.

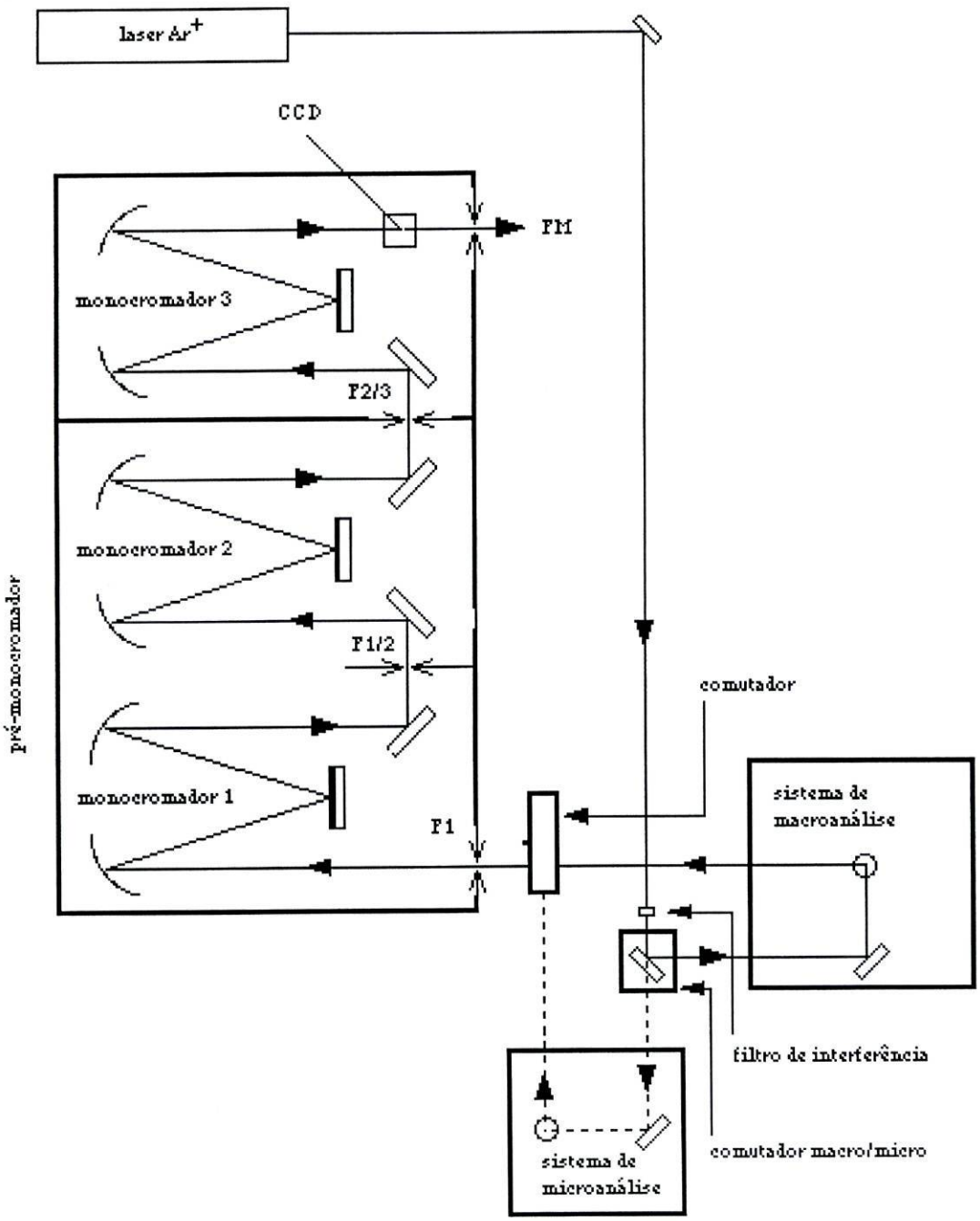


Figura 3.9(a). Esquema da montagem para estudos de difusão Raman a 90° e pré-monocromador em modo subtractivo. Na figura FM corresponde ao fotomultiplicador.

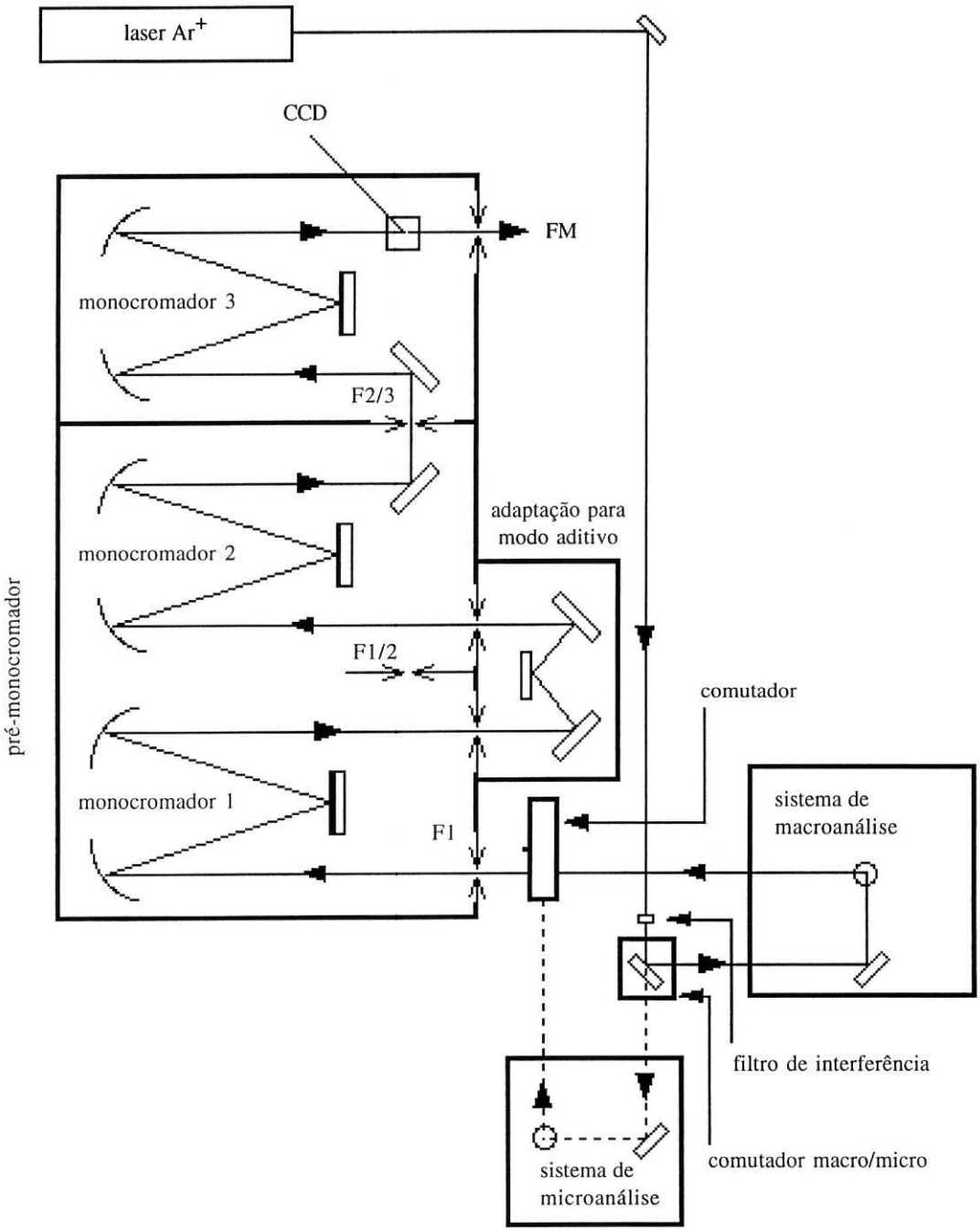


Figura 3.9(b). Esquema da montagem para estudos de difusão Raman a 90° e pré-monocromador em modo aditivo. Na figura FM corresponde ao fotomultiplicador.

O sistema T64000 permite duas opções de amostragem: a microanálise, usada para a análise detalhada de superfícies ou para o estudo da difusão em cristais líquidos e filmes finos, e a macroanálise, adequada para o estudo de cristais ou amostras com dimensões lineares de alguns milímetros. O sistema de microanálise é constituído por um microscópio munido de um visor, que permite a observação e a escolha das zonas da superfície que se pretendem analisar. O feixe incidente é focado por uma objectiva na superfície da amostra. A luz difundida é recolhida pela mesma objectiva e propaga-se paralelamente ao eixo óptico do microscópio. Este sistema de análise apenas permite o estudo por retrodifusão. O sistema de macroanálise é constituído por uma câmara para colocação das amostras que permite efectuar o estudo da

difusão Raman a 90° graus e por retrodifusão. Em qualquer dos sistemas de amostragem, é possível alterar a direcção do plano de polarização do feixe através de uma lâmina de $\frac{\lambda}{2}$, adequada para ser utilizada no comprimento de onda 514,53 nm e efectuar com um analisador a análise da polarização da luz difundida. Deste modo, para uma dada posição da amostra no sistema de macroanálise, é possível estudar as propriedades orientacionais da radiação difundida em quatro geometrias diferentes: polarizações incidente e difundida. Esta possibilidade é importante na medida de espectros em função da temperatura, não havendo a necessidade de alterar a orientação da amostra, permitindo assim optimizar o tempo de experimentação. No sistema de microanálise, apenas se pode efectuar o estudo em duas orientações.

Pelo facto das amostras de $BA_{1-x}DBA_x$ serem transparentes na região visível, efectuamos a difusão Raman em geometria de transmissão, com a vantagem de aumentar o volume difusor e minimizar os efeitos de superfície. A luz difundida pela amostra é recolhida por um sistema de lentes e focada na fenda de entrada do espectrómetro F1 (figura 3.9).

O espectrómetro é constituído por uma unidade óptica de dispersão e uma unidade de detecção. O sistema dispersor é constituído por um pré-monocromador e por um espectrógrafo. Cada um deles possui redes de difracção holográficas e reflectoras, com 1800 linhas por milímetro e com uma eficiência de 75% para o comprimento de onda 514,53 nm, comandadas por motores passo-a-passo. As linhas são verticais, pelo que a eficiência das redes de difracção é máxima quando o feixe a analisar tiver polarização vertical. Quando isto não se verifica, utiliza-se uma lâmina de $\frac{\lambda}{2}$ para rodar o plano de polarização para a vertical. O pré-monocromador é constituído por dois monocromadores sucessivos, que comunicam entre si por uma fenda intermediária F1/2 (figura 3.9). O pré-monocromador pode ser utilizado em duas opções: em modo subtractivo, funcionando como filtro de banda, havendo apenas dispersão no espectrógrafo. A vantagem da utilização deste modo de funcionamento é a possibilidade de se poder medir a intensidade difundida até 2 cm^{-1} da risca Rayleigh com segurança para o sistema detector; em modo aditivo, funcionando como um elemento dispersor, obtendo-se, deste modo, maior poder separador do que no modo subtractivo, mas perdendo-se intensidade de sinal. A passagem da radiação visível do pré-monocromador para o espectrógrafo faz-se através da fenda intermediária F2/3 (figura 3.9). O espectrógrafo é constituído por um terceiro monocromador.

A calibração do espectrómetro foi feita utilizando a risca 521 cm^{-1} do silício e foi repetida no decurso das medidas para manter a calibração. A maior causa de descalibração do aparelho é a acumulação dos efeitos das folgas mecânicas dos motores passo-a-passo.

O sinal proveniente do espectrógrafo é focado numa das unidades de detecção, previamente escolhida. A detecção da radiação difundida pode ser feita por um fotomultiplicador ou uma câmara CCD. O fotomultiplicador é constituído por um fotocátodo de AsGa, um ânodo de cobre e um conjunto de lentes que permitem focar o feixe nos elementos fotossensíveis. Para evitar perdas de sinal nas ligações eléctricas, existe um amplificador de corrente no circuito

interno do fotomultiplicador cujo ganho é de 100. Este sistema apresenta uma elevada resposta e estabilidade, praticamente constantes na região do visível. A câmara CCD consiste numa matriz de fotocátodos arrefecidos à temperatura de 140 K, apresentando o detector as dimensões de 578x353 pixels, cada um com 22x22 μm , obtendo-se uma precisão de 16 bit na gama espectral entre 400 e 1000 cm^{-1}. Devido à sua especificidade, o fotomultiplicador é utilizado para detecções em curtas regiões espectrais, onde se deseja grande resolução (≈1,5 cm^{-1}). Deste modo, o fotomultiplicador é utilizado com o pré-monocromador em modo aditivo e tempos de aquisição relativamente longos (≈ 5 s). A câmara CCD utiliza-se para o registo em largas zonas espectrais, onde o detalhe não é muito importante.

O espectrómetro é comandado por uma unidade electrónica, denominada "spectralink". Esta unidade, modular, é constituída por placas electrónicas específicas para a alimentação eléctrica, e comunicação com o computador, comando dos motores das redes de difracção, das fendas e de alguns espelhos, aquisição e memorização dos parâmetros característicos do sistema. O sistema T64000 vem acompanhado de um programa integrado, o PRISM, destinado à aquisição, calibração, controlo do espectrómetro e tratamento dos espectros.

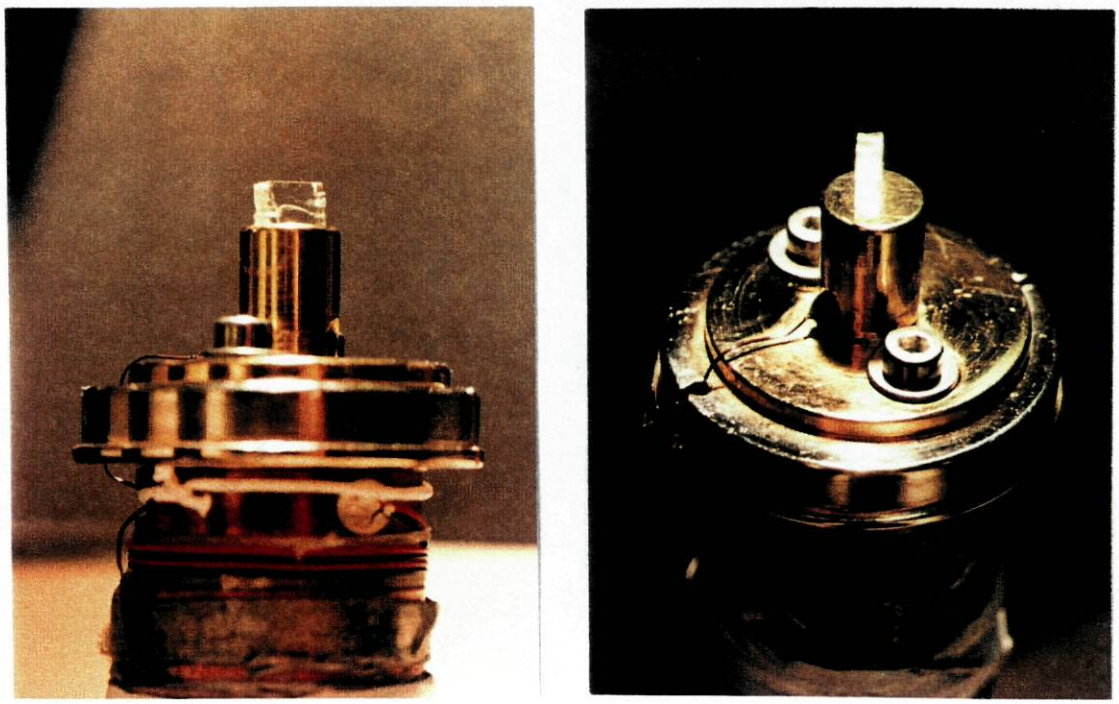
3.3.3. Sistema de baixas temperaturas.

Para efectuar as medidas abaixo da temperatura ambiente, utilizamos um criostato de hélio em ciclo fechado da APD Cryogenics (compressor APD-K e expansor DE-202), permitindo efectuar as medidas entre 10 K e 300 K. O criostato está munido de janelas de quartzo, de excelente qualidade óptica, transparentes na zona espectral onde ocorre a difusão Raman (figura 3.10).



Figura 3.10. Parte superior da manga externa do criostato utilizado nas medidas de difusão Raman. A figura mostra uma das janelas de quartzo utilizadas.

O porta-amostras foi desenhado e construído nas oficinas do Departamento de Física do Porto, permitindo um bom contacto térmico da amostra com a fonte fria do criostato e facilidade de controlo e estabilização da temperatura. As figuras 3.11(a) e 3.11(b) mostram o porta-amostras. Este é constituído por uma única peça em cobre maciço, cuja superfície foi dourada. A massa de cobre não só permite uma boa condução térmica como também oferece inércia às variações de temperatura, conseguindo-se melhorar a estabilidade térmica da amostra. A temperatura do porta-amostras é controlada por um controlador digital SI-9650. A sonda de medida da temperatura do porta-amostras é um díodo de silício que se encontra inserido na sua base e em bom contacto térmico com esta. A precisão da medida da temperatura é de 0,1 K.



(a) (b)

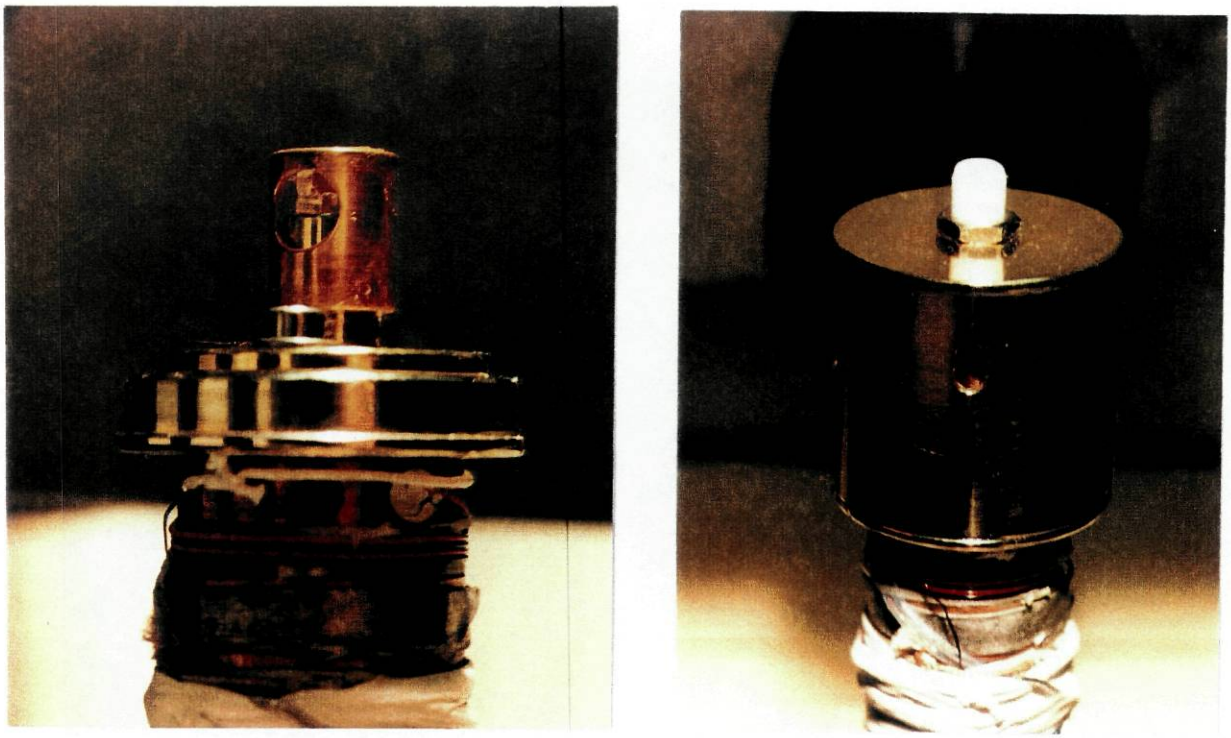
Figura 3.11. Pormenor do porta-amostras do criostato com uma amostra de BA. Na figura (b) é também visível o díodo de silício utilizado para a medida da temperatura, colocado na base do porta-amostras.

A amostra é colada com cola celulósica (Araldite) ou com uma gordura adequada às baixas temperaturas (apieson), garantindo um bom contacto térmico.

As dimensões das amostras utilizadas nos estudos de difusão Raman (3x4x5 mm^3, aproximadamente) e a fraca condutibidade térmica levanta problemas na homogeneização da temperatura no volume da amostra. Para melhorar o contacto térmico e aumentar a superfície de troca de calor entre a amostra e o porta-amostras contruiu-se uma máscara térmica de cobre dourado, com janelas de modo a envolver a amostra sem obstruir a passagem da luz como se mostra na figura 3.12.(a). Este dispositivo permite melhorar a estabilidade térmica e garante uma rápida homogeneização da temperatura da amostra, factores importantes nas medidas de

espectros com grandes tempos de aquisição ou na vizinhança da temperatura de transição de fase.

Outro problema que se levantou foi a troca de calor por irradiação entre o porta-amostras e a parte superior da manga externa do criostato, dando origem a gradientes térmicos e perdas que tornam difícil alcançar as baixas temperaturas. Para minimizar as trocas de calor por radiação, construímos um écran térmico, em cobre dourado, com janelas como se mostra na figura 3.12(b). Este écran envolve o porta-amostras e constitui uma isotérmica em torno da amostra.



(a) (b)

Figura 3.12. Pormenor do porta-amostras com a máscara térmica para homogeneização da temperatura da amostra (a) e com o écran térmico exterior a funcionar como isotérmica e para evitar perdas por radiação (b).

O porta-amostras descrito permite obter uma estabilização da temperatura melhor do que 0,5 K na gama entre 12 K e 300 K.

3.3.4. Análise dos espectros.

A análise dos espectros de difusão Raman foi feita ajustando uma função $I(\omega,T)$ aos espectros obtidos a diferentes temperaturas. A função $I(\omega,T)$ é a soma de N osciladores amortecidos com um modo relaxacional do tipo de Debye, de acordo com a expressão geral:

$$I(\omega,T) = [1 + n(\omega,T)].\left[A_R \frac{\omega\tau_R}{1 + (\omega\tau_R)^2} + \sum_{j=1}^{N} A_{oj} \frac{\omega\Omega_{oj}^2\Gamma_{oj}}{(\Omega_{oj}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma_{oj})^2}\right] \quad (3.20)$$

em que $n(\omega,T)$ é o factor de Bose-Einstein, A_R e τ_R são a amplitude e o tempo de relaxação do modo de Debye e A_{oj}, Ω_{oj} e Γ_{oj} são a amplitude, a frequência e o amortecimento do j-ésimo oscilador. O modo relaxacional de Debye foi introduzido na análise dos espectros na região das baixas frequências, obtidos nas geometrias de medida zz, yy e zx. Nas restantes orientações de medida não foi necessário incluir este modo para ter um bom ajuste da expressão (3.14) aos resultados experimentais.

Na análise dos espectros a baixas frequências ($\omega < 250$ cm^{-1}) ajustamos à distribuição da intensidade em função da frequência da linha Rayleigh uma função gaussiana. O sinal de fundo foi ajustado com uma função constante em toda a gama espectral estudada.

3.3.5. Preparação das amostras.

As amostras de $BA_{1-x}DBA_x$ foram cortadas de cristais, previamente orientados e de boa qualidade óptica. O real teor de deutério nas amostras foi determinado a partir do conhecimento da temperatura de transição de fase, através da medida de $\varepsilon'(T)$ de uma amostra, retirada da mesma região do cristal, e usando o diagrama de fases (T_c,x) publicada por Rother *et al* [3.14].

As amostras, com forma paralelepipédica, foram obtidas a partir de cristais de boa qualidade óptica através de corte com um fio humedecido em água bidestilada e com faces normais aos eixos cristalográficos. A amostra foi primeiramente polida sobre uma seda humedecida com água bidestilada e posteriormente, para um polimento mais fino, com pasta de diamante de grãos com dimensões de 1 μm. Durante o polimento procuramos manter o paralelismo das faces opostas com uma precisão de cerca de 5°. As superfícies polidas foram analisadas com uma lupa para avaliar a sua qualidade óptica. No caso das amostras deuteradas, poliram-se as faces com uma mistura H_2O/D_2O, contendo a mesma percentagem de deutério que o cristal. Este facto é muito importante para os estudos por reflectividade, já que a qualidade e composição da superfície são factores importantes na boa qualidade dos espectros.

3.4. Técnica de medida da constante dieléctrica complexa.

3.4.1. Princípio do método.

A constante dieléctrica complexa pode-se obter por medida directa da capacidade e das perdas dieléctricas de um condensador plano, em que o dieléctrico é a amostra em estudo.

O método experimental consiste na análise da impedância de um circuito eléctrico que contem o condensador formado pela amostra.

Se o meio dieléctrico fosse perfeito, o desfasamento entre a corrente eléctrica do circuito e a tensão eléctrica alternada seria de 90°. No entanto, como as amostras em estudo não são

isoladoras perfeitas, a constante dieléctrica é uma grandeza complexa, de modo que a relação entre a corrente eléctrica e a tensão eléctrica alternada pode ser escrita com a seguinte forma:

$$I = i\omega\varepsilon^{*}(\omega)\, C_o\, V = \omega\varepsilon''(\omega) C_o\, V + i\omega\varepsilon'(\omega) C_o\, V, \qquad (3.21)$$

onde C_o é a capacidade do condensador em que a meio dieléctrico é substituído pelo vazio. A primeira parcela de (3.21) representa a parte resistiva do circuito, cuja resistência equivalente é $R_p = \dfrac{1}{\omega C_o \varepsilon''(\omega)}$, ligada em paralelo com um condensador ideal, de reactância $\dfrac{1}{\omega C_o \varepsilon'(\omega)}$. O circuito equivalente ao condensador em estudo está representado na figura 3.13.

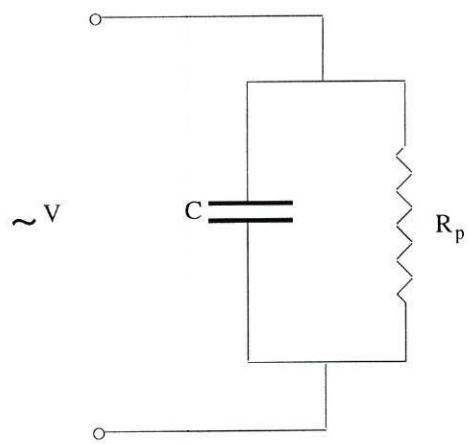


Figura 3.13. Circuito equivalente a um condensador ideal cujo dieléctrico é a amostra.

A intensidade de corrente que percorre o circuito pode ser escrita na forma:

$$I = \left(\frac{1}{R_p} + i\omega C\right) V. \qquad (3.22)$$

Comparando (3.22) com (3.21) podemos escrever:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C}{C_o}, \qquad (3.23)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega R_p C_o}. \qquad (3.24)$$

A tangente do ângulo que mede o desfazamento entre a corrente e a diferença de potencial é dada por:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}. \qquad (3.25)$$

3.4.2. Técnica experimental.

A figura 3.14 representa o esquema da montagem experimental utilizada para a medida da constante dieléctrica complexa.

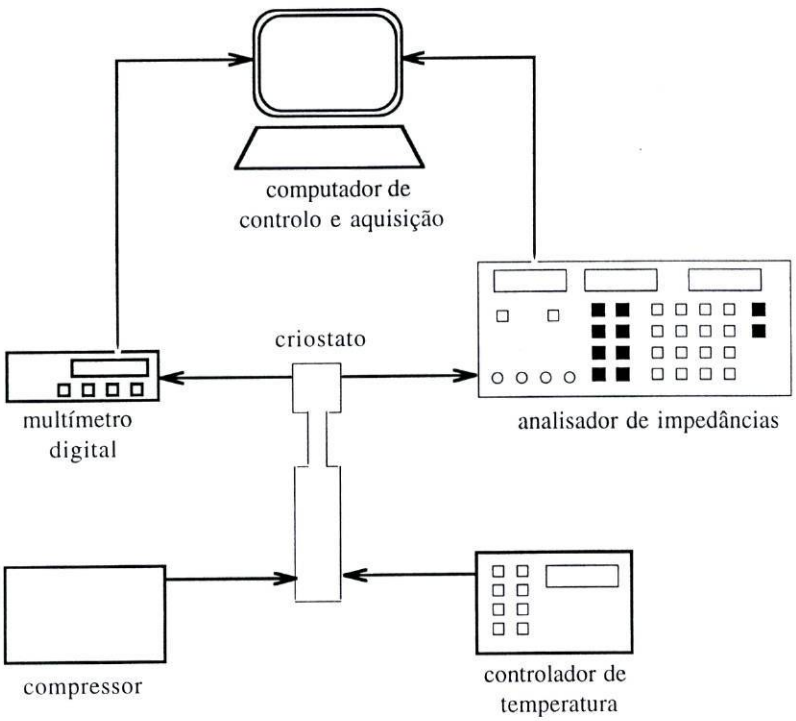


Figura 3.14. Esquema da montagem do equipamento para a medida da constante dieléctrica complexa.

O equipamento utilizado na montagem experimental inclui um analisador de impedâncias em comunicação com um computador de aquisição de dados e controlo das condições de aquisição, um controlador de temperatura (com precisão de 0,1 K), um termopar de Au/Fe ligado a um voltímetro digital em comunicação com o computador e um criostato de hélio em ciclo fechado.

O analisador de impedâncias utilizado é um Hewlett Packard 4192A, permitindo medir a capacidade e tgδ numa gama de frequências desde 5 Hz até 13 MHz, com uma resolução melhor do que 1 mHz até 10 kHz, 10 mHz até 100 kHz, 100 mHz até 1 MHz e 1 Hz até 13 MHz. A precisão na medida da capacidade depende da frequência a que é efectuada e está indicada na tabela 3.5 Além disto, o analisador pode aplicar uma tensão eléctrica d.c. entre -35 V e +35 V à amostra em estudo.

Frequência	Precisão na medida da capacidade (pF)		
	10 pF	100 pF	1000 pF
1 kHz	-	±0,6	±2,6
10 kHz	±0,6	±0,26	±1,3
100 kHz	±0,26	±0,13	±1,3
1 MHz	±0,13	±0,13	±1,3
10 MHz	±0,16	±2,91	-

Tabela 3.5. Precisão na medida da capacidade para diferentes gamas de frequência [3.15].

O analisador mede a admitância do circuito em termos de dois factores G e B, de acordo com a expressão:

$$Y^* = G + iB. \tag{3.26}$$

A capacidade e as perdas dieléctricas do condensador plano em estudo são dadas, a uma dada frequência ω, por:

$$C = \frac{B}{\omega}, \tag{3.27}$$

e

$$tg\delta = \frac{G}{|B|}. \tag{3.28}$$

Conhecidos C e tgδ, calcula-se as partes real e imaginária da constante dieléctrica através das expressões:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C \cdot d}{S \cdot \varepsilon_o}\ ^{8}, \tag{3.29}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon'(\omega) \cdot tg\delta. \tag{3.30}$$

Em (3.29), d representa a espessura do condensador e S a área da superfície dos eléctrodos.

O computador possui um programa que permite efectuar medidas automáticas da capacidade e das perdas dieléctricas em função da frequência do campo eléctrico a.c. aplicado e registar os valores experimentais. Este programa permite a escolha do intervalo de temperaturas em que se deve medir, os valores das tensões eléctricas d.c. e a.c. pretendidas, o número e os

8 Atendendo ao baixo valor da espessura da amostra e ao elevado valor de ε', supõe-se que as linhas de campo eléctrico estão localizadas no interior do dieléctrico.

valores das frequências desejadas, e o ritmo de aquisição de dados. O programa também permite a opção de medida manual.

Nos estudos dos fenómenos de relaxação, a capacidade e as perdas dieléctricas foram medidas a temperatura constante, optando pela medida manual após a estabilização da temperatura da amostra.

3.4.3. Análise dos resultados.

A análise dos resultados experimentais foi feito ajustando um dos modelos anteriormente descritos aos valores de $\varepsilon'(\omega)$ e de $\varepsilon''(\omega)$, obtidos a temperatura constante. Para isso, elaborou-se um programa em EXCEL que permite escolher o modelo, definir os parâmetros e ajustá-los pelo método dos mínimos quadrados. Procurou-se utilizar os modelos mais simples que se ajustavam satisfatoriamente aos dados experimentais.

O ajuste fez-se considerando os modos de relaxação independentes, utilizando uma soma de $\mathcal{N}$ processos de relaxação. O programa permite escolher o tipo de processo de relaxação que pode ser ajustado. No caso dos sistemas BA e $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, em que existem dois modos de relaxação do tipo de Cole-Cole, a constante dieléctrica complexa pode escrever-se na seguinte forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum_{j=1}^{2} \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + (i\omega\tau_{rj})^{\beta}}, \qquad (3.31)$$

em que $\Delta\varepsilon_j$ é a amplitude dieléctrica do j-ésimo modo de relaxação e $\beta = 1 - \gamma$.

O resultados do ajuste são $\Delta\varepsilon_j$, a frequência de relaxação $\omega_{rj} = \frac{1}{\tau_{rj}}$ e os parâmetros associados à largura da distribuição dos tempos de relaxação.

3.5. Técnica de medida da corrente piroeléctrica.

Para a caracterização e estudo das propriedades polares de uma fase é indispensável determinar o comportamento da polarização em função da temperatura e da intensidade do campo eléctrico aplicado.

Frequentemente, a polarização espontânea não pode ser detectada através da medida de cargas à superfície da amostra porque o campo despolarizante, que resulta desta distribuição de cargas, é compensado pelo fluxo de cargas livres no cristal e nos eléctrodos. Todavia, se a polarização for função da temperatura, aquela pode ser obtida através da medida da corrente piroeléctrica.

A técnica de medida da corrente piroeléctrica existente no Grupo de Ferroeléctricos do Porto foi desenvolvida e optimizada neste grupo, tendo-se atingido um grau de sensibilidade notável, fazendo desta técnica uma das mais utilizadas no estudo de transições de fase polares. Actualmente é possível medir correntes com uma resolução de 0,5 pA.

Esta técnica é muito sensível na detecção de alterações estruturais associadas a fases polares. Este facto é consequência do coeficiente piroeléctrico, p, ser igual à taxa de variação da polarização com a temperatura:

$$p = \left| \frac{dP}{dT} \right|, \tag{3.32}$$

sendo, deste modo, um método de medida de grande sensibilidade, já que pode detectar pequenas alterações no valor da polarização desde que as variações em temperatura sejam muito rápidas.

A figura 3.15 esquematiza o circuito utilizado para a medida da corrente piroeléctrica.

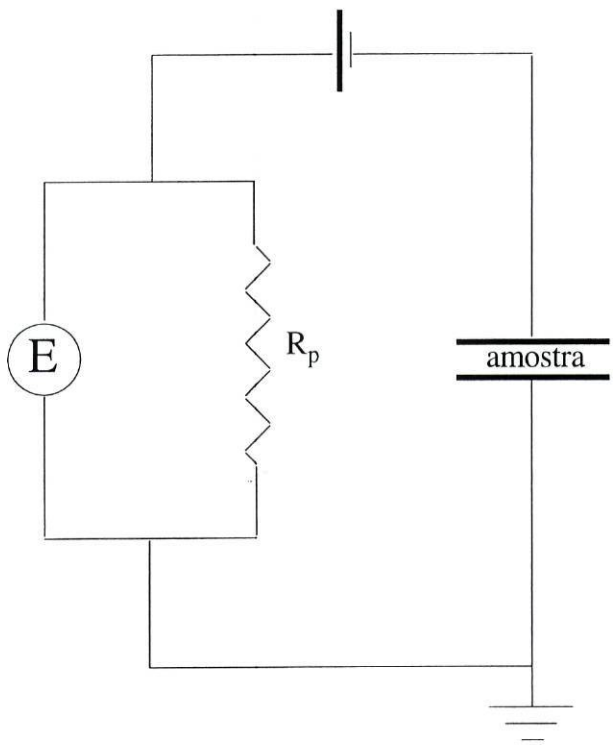


Figura. 3.15. Circuito utilizado para medir a corrente piroeléctrica.

O electrómetro E utilizado, modelo Kithley 617, é programável, permitindo a aplicação de uma tensão eléctrica contínua de valores extremos ± 104 V. A precisão na medida da corrente é da ordem de 0,5 pA. Este modelo possui uma saída IEEE que permite ligá-lo à placa de comunicação de um computador. A aquisição dos dados provenientes do analisador de impedâncias e do multímetro digital, bem como o controlo das condições de aquisição são feitas por um programa desenvolvido no Grupo de Ferroeléctricos do Porto.

O valor da corrente piroeléctrica a uma dada temperatura é dado por:

$$I = \frac{dQ}{dt} = S \frac{dP}{dt} = S\, p(T) \frac{dT}{dt}\,. \tag{3.33}$$

O factor $\frac{dT}{dt}$ é a taxa temporal de variação da temperatura na amostra e S a área dos eléctrodos da amostra. O coeficiente piroeléctrico pode determinar-se a partir da expressão anterior. A variação da polarização entre duas temperaturas T_i e T_f obtém-se por integração directa do coeficiente piroeléctrico:

$$\Delta P = \frac{1}{S} \int_{T_i}^{T_f} p(T)\, dT \quad . \tag{3.34}$$

Para optimizar as condições de medida da corrente piroeléctrica, é necessário eliminar rapidamente as cargas que se acumulam à superfície da amostra, evitando a criação de campos eléctricos parasitas na amostra. Isto consegue-se tomando uma resistência de descarga, R_p, suficientemente baixa em relação à resistência da amostra, para garantir boas condições de curto-circuito. Tendo em consideração que a resistência média das amostras estudadas é da ordem de $10^{12}\ \Omega$, escolhemos uma resistência de descarga de valor $10^8\ \Omega$.

3.6. Preparação das amostras, montagem e sistema de baixas temperaturas nas medidas dieléctricas.

As amostras para o estudo e caracterização dieléctricas dos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$ foram preparadas do mesmo modo, independentemente da técnica a utilizar.

As amostras foram cortadas de cristais de boa qualidade e têm a forma de um paralelepípedo de pequena espessura. A amostra constitui o dieléctrico de um condensador plano, cujos eléctrodos de ouro são depositados pela técnica de deposição por evaporação. Os eléctrodos são perpendiculares ou à direcção *a* ou à direcção *c* do cristal. A área dos eléctrodos foi determinada por medida directa das coordenadas dos vértices através de um microscópio graduado, cuja mesa está munida de parafusos micrométricos, com precisão de 10^{-2} mm. A espessura da amostra foi medida com um palmer, de precisão 10^{-2} mm.

As amostras são coladas numa placa de cobre dourado com uma pequenina gota de laca de prata colocada num dos seus eléctrodos, de modo a obter um bom contacto eléctrico e térmico e evitar tensões na amostra que se possam desenvolver quando a sua temperatura variar. Os terminais para ligação da amostra são constituídos por fios muito finos, colados com laca de prata, um no eléctrodo superior da amostra e o outro, na placa de cobre como está ilustrado na figura 3.16. A placa de cobre é, por sua vez, colada com um verniz apropriado a uma placa de safira, garantido um bom contacto térmico e um bom isolamento eléctrico. A safira é colocada na ponta fria de um criostato de hélio em ciclo fechado, APD-CSW 202, e fixa através de duas garras como está ilustrado na figura 3.17. Uma das pontas do termopar é fixada à safira. Este procedimento permite um bom contacto térmico entre a amostra e a ponta fria do criostato, bem como um excelente isolamento eléctrico em relação à massa do criostato.

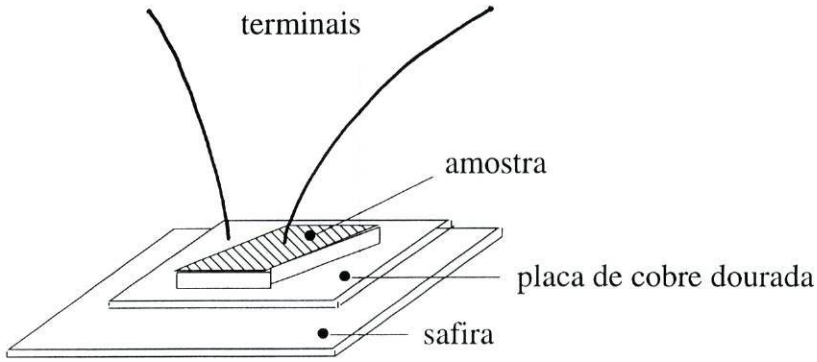


Figura. 3.16. Esquema de montagem de uma amostra para medidas dieléctricas.

Para evitar as impedâncias parasitas provenientes do circuito de ligação da amostra aos terminais do analisador, construímos um sistema de ligação que permitiu a medida praticamente sobre a amostra, evitando a utilização dos cabos coaxiais. Este sistema está esquematizado na figura 3.17 e encontra-se ligado à massa, de modo a reduzir os erros na medida da impedância da amostra. Para evitar as perdas de calor por irradiação e gradientes térmicos na amostra, utilizamos um écran térmico até à altura da amostra. A estabilização da temperatura é melhor do que 0,1 K.

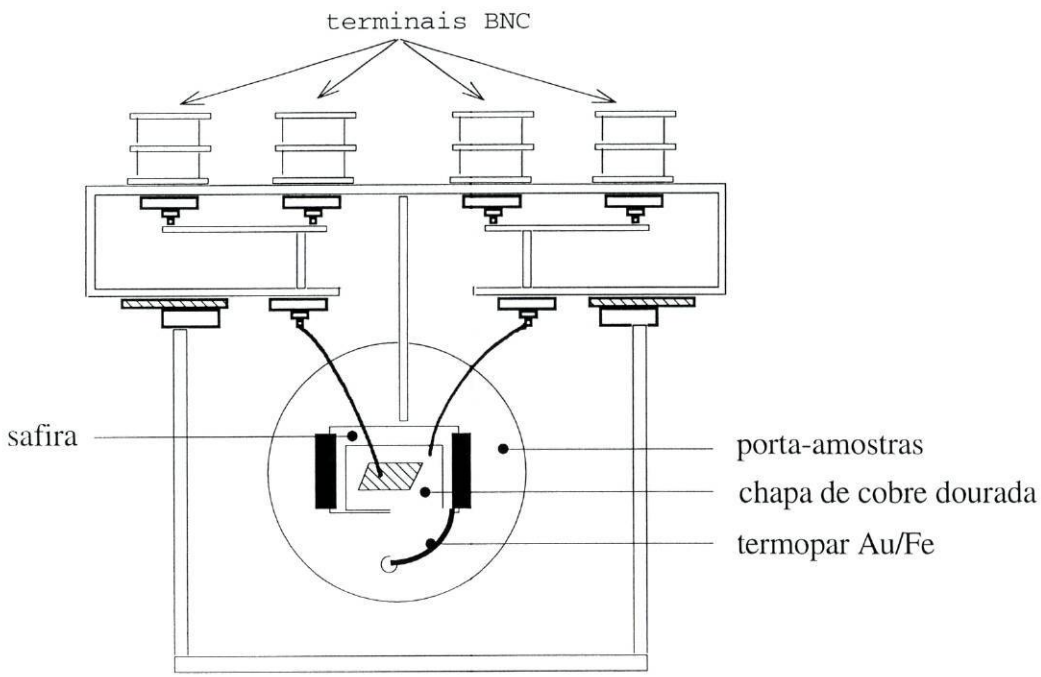


Figura 3.17. Esquema da montagem da amostra para medidas a altas frequências.

As medidas da temperatura foram feitas com um termopar Au/Fe, adequado para a medida de temperaturas na gama compreendida entre 300 K e 10 K, com uma precisão média de 0,01 K.

A medida da diferença de potencial eléctrico entre os terminais do termopar foi feita com um multímetro digital Solartron 7156 Plus, com saída IEEE, que permite uma resolução de 0,1 μV.

O criostato encontra-se em vazio secundário (pressão ≈ 10^{-4} - 10^{-5} atm) obtido por um conjunto bomba rotativa-bomba difusora.

Referências:

[3.1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).

[3.2] E. Jansen, W. Schafer and G. Will, *J. Appl. Cryst.* **27**, 492 (1994).

[3.3] D. B. Wiles and R. A. Young, *J. Appl. Cryst.* **14**, 149 (1981).

[3.4] M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaus, and R. Brec, *J. Appl. Cryst.* **26**, 563 (1993).

[3.5] K. Stahl, and R. Thomasson, *J. Appl. Cryst.* **25**, 251 (1992).

[3.6] D. Louër and M. Louër, *J. Appl. Cryst.* **5**, 271 (1972).

[3.7] D. Louër and R. Vargas, *J. Appl. Cryst.* **15**, 542 (1982).

[3.8] A. Boultif and D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **24**, 987 (1991).

[3.9] J. F. Bérar, G. Calvarin, and D. Weigel, *J. Appl. Cryst.* **13**, 201 (1980).

[3.10] M. G. Sheldrick, *SHELXL-97, a program for refining crystal structures.* University of Göttinger, Germany (1997).

[3.11] P. B. Fellgett. *J. Opt. Soc. Am.*, **42**, 872 (1952).

[3.12] P. B. Fellgett. Sci. J., **3**, 58 (1967).

[3.13] C. Kittel, *Physique de l'etat solide.* 5eme Ed. Dunod Université. Paris (1983).

[3.14) H. J. Rother, J. Albers, A. Klöpperpieper and H. E. Müser, *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, suppl. 24-2, 384 (1985).

[3.15] *4192A LF impedance analyzer, Operation and service manual.* Hewlett Packard (1987).

Capítulo 4

Resultados experimentais e sua análise

4.1. Resultados experimentais obtidos por difracção de raios X no $BA_{1-x}DBA_x$.

4.1.1. Efeito da deuteração nos parâmetros cristalográficos à temperatura ambiente.

Com o objectivo de estudar a influência da concentração de deutério nos parâmetros cristalográficos do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ obtivemos e analisamos os espectros de difracção de raios X em amostras policristalinas à temperatura ambiente, pelo método de Debye-Scherrer. A determinação dos valores dos parâmetros cristalográficos a, b, c , β e do volume da célula unitária, V, foi efectuado com os 20 primeiros picos de difracção ($8° < 2\theta < 30°$) dos espectros das amostras policristalinas, utilizando o programa DICVOL.

Na tabela 4.1 estão apresentados os valores obtidos para a, b, c , β e V para os diferentes graus de deuteração, bem como as figuras de mérito obtidas na indexação dos picos de difracção utilizados.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	V(Å^3)	Figuras de mérito	
						F_N	M_N
0,00	9,545(9)	12,88(1)	8,102(9)	91,25(9)	986(1)	11,0	21,5
0,30	9,550(2)	12,890(5)	8,107(5)	91,21(1)	998(1)	17,0	34,2
0,58	9,550(4)	12,900(6)	8,112(4)	91,22(3)	999(1)	15,5	30,9
0,77	9,557(3)	12,895(5)	8,118(2)	91,18(1)	1000(1)	18,8	37,0
0,85	9,561(3)	12,912(4)	8,122(2)	91,19(3)	1002(2)	18,6	37,0
0,90	9,562(5)	12,913(5)	8,124(4)	91,17(5)	1002(1)	18,9	37,2
0,92	9,565(2)	12,918(5)	8,126(1)	91,16(4)	994(1)	24,3	43,8

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros cristalográficos a, b, c, β e do volume da célula unitária para os diversos graus de deuteração do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ à temperatura ambiente e as respectivas figuras de mérito.

Podemos observar que as figuras de mérito aumentam com o grau de deuteração, significando que a fiabilidade da indexação dos picos de difracção observados aumenta à medida que aumenta a concentração de deutério. Não deixa de ser surpreendente este resultado, pois seria de esperar que a introdução aleatória de deutério quebrasse a simetria local do sistema, diminuindo assim a fiabilidade da indexação dos picos de difracção. Este resultado

parece apontar para que a desordem estrutural seja menor nos compostos deuterados do que no BA.

A figura 4.1 mostra o comportamento dos parâmetros cristalográficos a, b, c e β em função do grau de deuteração, x.

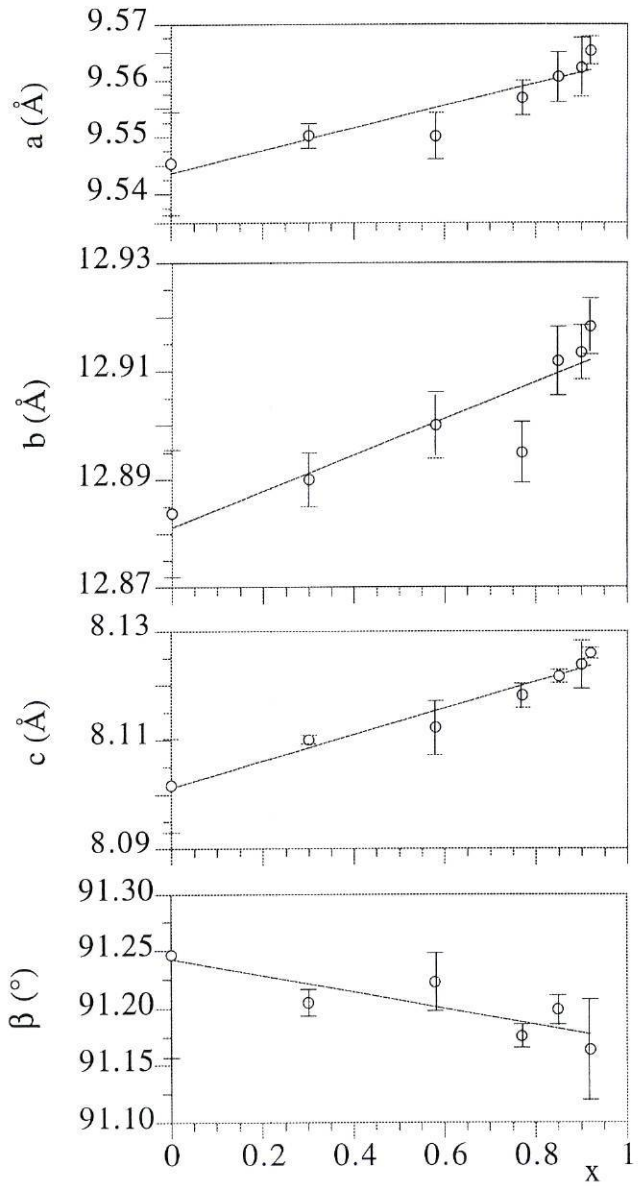


Figura 4.1. Parâmetros cristalográficos do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ em função do grau de deuteração, x.

Os parâmetros cristalográficos $a(x)$, $b(x)$ e $c(x)$ crescem linearmente com o valor de x, enquanto que o ângulo monoclínico $\beta(x)$ decresce linearmente com x. As variações dos valores dos parâmetros cristalográficos com x são bastante pequenas, situadas entre 0,2% e 0,3%.

4.1.2. Refinamento da estrutura dos compostos $BA_{1-x}DBA_x$ à temperatura ambiente.

4.1.2.1. Efeito da deuteração nos parâmetros de ligação química.

Com o objectivo de estudar as alterações estruturais induzidas pela deuteração no BA, fizemos um estudo à temperatura ambiente da estrutura dos compostos $BA_{1-x}DBA_x$, com x = 0,00, 0,30, 0,58 e 0,92, utilizando o difractómetro CAD-4 Enraf Nonius. A análise das intensidades integradas em cada ponto acessível da rede recíproca de todos os compostos estudados, mostrou a existência de um conjunto de ausências sistemáticas, compatíveis com o grupo espacial P1 $2_1/n$ 1, havendo quatro moléculas na célula unitária. As posições atómicas, factores térmicos isotrópicos, U_{ii}, e anisotrópicos, U_{ij}, são dados nas tabelas 4.2(a) a 4.2(d). A partir desses resultados, elaboramos um diagrama ORTEP[1] do BA (figura 4.2) e determinamos os comprimentos e os ângulos de ligação, bem como algumas distâncias entre átomos e alguns ângulos de torção do sistema $BA_{1-x}DBA_x$, para os valores de x referidos. Estes resultados são apresentados nas tabelas 4.3(a) a 4.3(c).

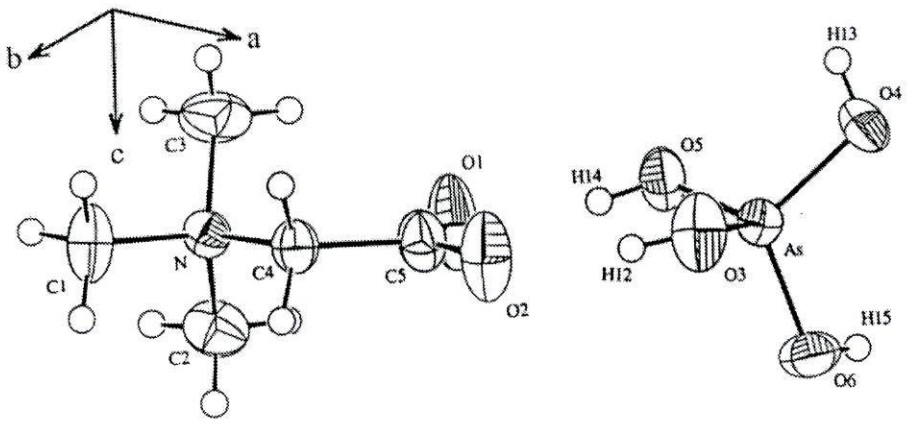


Figura 4.2. Diagrama ORTEP da molécula de arseniato de betaína no BA e a sua orientação relativa aos eixos cristalográficos.

Dado que o factor de estrutura dos átomos de hidrogénio e de deutério é pequeno, a incerteza na localização destes átomos é elevada, pelo que analisaremos preferencialmente a evolução dos parâmetros de ligação química que envolvem os átomos pesados. A análise das tabelas 4.3(a) a 4.3(c) mostra a ocorrência de pequenas alterações estruturais devidas à substituição do átomo de hidrogénio pelo átomo de deutério no BA, em especial, deformações do ião arseniato e da molécula de betaína e alterações nas distâncias O···O das pontes de hidrogénio.

Iniciaremos a análise pelo efeito isotópico no comprimento das pontes de hidrogénio.

[1] Oak Ridge Thermal Elipsoidal Program.

Átomo	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As	0,84597(3)	0,48052(2)	0,24347(3)	0,030(2)	0,037(2)	0,0304(2)	-0,0011(1)	0,0009(1)	0,0034(1)
O3	0,7088(2)	0,4046(2)	0,2854(3)	0,043(1)	0,044(1)	0,077(2)	0,017(1)	0,013(1)	-0,002(1)
O4	0,9800(2)	0,4527(2)	0,3689(3)	0,055(1)	0,068(2)	0,049(1)	-0,011(1)	-0,023(1)	0,029(1)
O5	0,8022(2)	0,6060(2)	0,2722(3)	0,032(1)	0,039(1)	0,060(1)	-0,005(1)	-0,003(1)	0,0039(9)
O6	0,8891(2)	0,4597(2)	0,0494(2)	0,042(1)	0,070(2)	0,030(1)	-0,012(1)	0,005(1)	-0,009(1)
H12	0,6359	0,4364	0,2659	0,082					
H13	0,9695	0,4816	0,4579	0,087					
H14	0,7179	0,6134	0,2547	0,065					
H15	0,9694	0,4799	0,0352	0,071					
N	0,2553(2)	0,7187(2)	0,2668(3)	0,027(1)	0,031(1)	0,032(1)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,004(1)
C1	0,0987(3)	0,7224(2)	0,2846(4)	0,033(2)	0,046(2)	0,082(3)	0,008(2)	0,012(2)	0,006(1)
C2	0,2898(3)	0,7639(2)	0,1034(4)	0,052(2)	0,050(1)	0,038(2)	0,012(2)	0,002(2)	-0,009(2)
C3	0,3207(3)	0,7814(2)	0,4026(4)	0,073(2)	0,045(2)	0,046(2)	-0,014(2)	-0,012(2)	-0,007(2)
C4	0,2959(3)	0,6069(2)	0,2793(4)	0,027(1)	0,033(1)	0,040(2)	0,001(1)	0,002(1)	-0,002(1)
C5	0,4500(3)	0,5793(2)	0,2652(4)	0,031(1)	0,040(2)	0,056(2)	-0,003(2)	-0,003(2)	0,001(1)
O1	0,5402(2)	0,6468(2)	0,2497(3)	0,027(1)	0,043(1)	0,130(2)	0,010(1)	0,004(1)	-0,003(1)
O2	0,4699(2)	0,4836(2)	0,2713(4)	0,036(1)	0,037(1)	0,119(2)	0,001(1)	0,003(1)	0,001(1)
H1	0,0546	0,6852	0,1950	0,080					
H2	0,0679	0,7933	0,2827	0,080					
H3	0,0739	0,6911	0,3874	0,080					
H4	0,3897	0,7673	0,0932	0,070					
H5	0,2511	0,8324	0,0946	0,070					
H6	0,2509	0,7210	0,0171	0,070					
H7	0,2968	0,7520	0,5072	0,082					
H8	0,2868	0,8515	0,3962	0,082					
H9	0,4206	0,7811	0,3920	0,082					
H10	0,2446	0,5694	0,1937	0,050					
H11	0,2643	0,5810	0,3845	0,050					

Tabela 4.2(a). Posições atómicas, factores térmicos isotrópicos U_{ii} e factores térmicos anisotrópicos U_{ij} resultantes do refinamento da estrutura do BA à temperatura ambiente.

Átomo	*x*	*y*	*z*	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As	0,84557(3)	0,48054(2)	0,24349(4)	0,0333(2)	0,0339(2)	0,0314(2)	-0,0012(2)	0,0009(1)	0,0030(2)
O3	0,7086(3)	0,4048(2)	0,2859(4)	0,049(2)	0,043(1)	0,077(2)	0,015(1)	0,010(1)	-0,001(1)
O4	0,9805(3)	0,4530(2)	0,3678(3)	0,061(2)	0,065(2)	0,051(1)	-0,013(1)	-0,024(1)	0,028(1)
O5	0,8017(2)	0,6060(2)	0,2718(3)	0,035(1)	0,035(1)	0,061(2)	-0,003(1)	-0,006(1)	0,0045(9)
O6	0,8886(2)	0,4594(2)	0,0500(2)	0,049(1)	0,068(2)	0,029(1)	-0,012(1)	0,004(1)	-0,007(1)
H12	0,6354	0,4360	0,2637	0,084					
H13	0,9678	0,4792	0,4583	0,089					
H14	0,7171	0,6135	0,2541	0,065					
H15	0,9713	0,4751	0,0376	0,0500					
N	0,2550(3)	0,7190(2)	0,2667(3)	0,035(1)	0,027(1)	0,031(1)	0,001(1)	0,0001(1)	-0,004(1)
C1	0,0992(3)	0,7224(3)	0,2842(5)	0,036(2)	0,041(2)	0,090(3)	0,010(2)	0,011(2)	0,005(2)
C2	0,2890(4)	0,7644(3)	0,1034(4)	0,059(2)	0,043(2)	0,038(2)	0,012(2)	0,002(2)	-0,009(2)
C3	0,3203(4)	0,7816(3)	0,4015(4)	0,078(3)	0,041(2)	0,042(2)	-0,014(2)	-0,012(2)	-0,007(2)
C4	0,2956(3)	0,6069(2)	0,2787(4)	0,036(2)	0,027(2)	0,042(2)	0,001(1)	0,001(1)	-0,003(1)
C5	0,4492(3)	0,5793(3)	0,2652(4)	0,034(2)	0,037(2)	0,056(2)	-0,001(2)	-0,004(1)	0,001(2)
O1	0,5401(2)	0,6469(2)	0,2499(4)	0,029(1)	0,040(2)	0,132(2)	0,010(2)	0,001(1)	-0,002(1)
O2	0,4698(2)	0,4838(2)	0,2714(4)	0,039(1)	0,031(1)	0,127(2)	-0,003(2)	0,001(1)	0,002(1)
H1	0,0549	0,6870	0,1929	0,083					
H2	0,0684	0,7926	0,2861	0,083					
H3	0,0741	0,6887	0,3849	0,083					
H4	0,3892	0,7677	0,0926	0,070					
H5	0,2502	0,8333	0,0950	0,070					
H6	0,2495	0,7214	0,0176	0,070					
H7	0,2964	0,7519	0,5056	0,081					
H8	0,2860	0,8518	0,3953	0,081					
H9	0,4206	0,7815	0,3907	0,081					
H10	0,2443	0,5694	0,1930	0,052					
H11	0,2635	0,5807	0,3833	0,052					

Tabela 4.2(b). Posições atómicas, factores térmicos isotrópicos U_{ii} e factores térmicos anisotrópicos U_{ij} resultantes do refinamento da estrutura do $BA_{0,70}DBA_{0,30}$ à temperatura ambiente.

Átomo	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As	0,84583(3)	0,48059(3)	0,24339(4)	0,0299(2)	0,0338(2)	0,0342(2)	-0,0011(2)	-0,0004(1)	0,00312(16)
O3	0,7084(3)	0,4047(2)	0,2852(4)	0,041(1)	0,038(2)	0,084(2)	0,016(2)	0,013(2)	-0,0005(12)
O4	0,9805(3)	0,4537(3)	0,3682(4)	0,059(2)	0,060(2)	0,054(2)	-0,012(2)	-0,026(2)	0,0281(14)
O5	0,8016(2)	0,6060(2)	0,2715(4)	0,032(1)	0,035(2)	0,070(2)	-0,002(1)	-0,005(1)	0,0048(11)
O6	0,8888(3)	0,4601(2)	0,0500(3)	0,041(1)	0,067(2)	0,038(1)	-0,012(1)	0,001(1)	-0,0075(13)
H12	0,6369	0,4398	0,2855	0,081					
H13	0,9634	0,4734	0,4617	0,087					
H14	0,7173	0,6132	0,2546	0,068					
H15	0,9642	0,4877	0,0323	0,073					
N	0,2553(3)	0,7186(2)	0,2663(3)	0,028(1)	0,027(2)	0,038(2)	0,001(1)	-0,002(1)	-0,0047(12)
C1	0,0993(4)	0,7226(4)	0,2839(6)	0,031(2)	0,047(3)	0,092(3)	0,009(2)	0,009(2)	0,0072(18)
C2	0,2897(4)	0,7640(3)	0,1045(5)	0,053(2)	0,045(3)	0,043(2)	0,009(2)	0,001(2)	-0,0095(19)
C3	0,3203(5)	0,7816(3)	0,4022(5)	0,076(3)	0,040(3)	0,049(2)	-0,014(2)	-0,011(2)	-0,003(2)
C4	0,2957(3)	0,6068(3)	0,2788(5)	0,029(2)	0,030(2)	0,050(2)	0,001(2)	0,001(2)	-0,0045(15)
C5	0,4506(4)	0,5791(3)	0,2640(5)	0,028(2)	0,040(3)	0,059(2)	-0,006(2)	-0,004(2)	0,0027(16)
O1	0,5400(3)	0,6470(2)	0,2487(5)	0,029(1)	0,042(2)	0,130(3)	0,007(2)	0,001(1)	-0,0031(13)
O2	0,4697(3)	0,4838(2)	0,2718(5)	0,040(2)	0,036(2)	0,120(3)	-0,001(1)	0,001(2)	0,0018(13)
H1	0,0549	0,6870	0,1931	0,085					
H2	0,0691	0,7935	0,2846	0,085					
H3	0,0742	0,6900	0,3854	0,085					
H4	0,3895	0,7675	0,0946	0,071					
H5	0,2509	0,8324	0,0962	0,071					
H6	0,2511	0,7215	0,0178	0,071					
H7	0,2938	0,7538	0,5067	0,083					
H8	0,2886	0,8519	0,3931	0,083					
H9	0,4204	0,7796	0,3940	0,083					
H10	0,2440	0,5694	0,1936	0,054					
H11	0,2644	0,5811	0,3841	0,054					

Tabela 4.2(c). Posições atómicas, factores térmicos isotrópicos U_{ii} e factores térmicos anisotrópicos U_{ij} resultantes do refinamento da estrutura do $BA_{0,42}DBA_{0,58}$ à temperatura ambiente.

Átomo	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As	0,84559(4)	0,48060(3)	0,24354(4)	0,0307(2)	0,0306(2)	0,0280(2)	-0,0011(2)	0,0009(1)	0,00292(19)
O3	0,7085(3)	0,4042(2)	0,2859(4)	0,046(2)	0,038(2)	0,074(2)	0,016(2)	0,013(2)	-0,0012(13)
O4	0,9802(3)	0,4531(3)	0,3692(4)	0,058(2)	0,063(2)	0,047(2)	-0,010(2)	-0,022(2)	0,0284(16)
O5	0,8021(3)	0,6056(2)	0,2719(3)	0,031(2)	0,035(2)	0,055(2)	-0,001(1)	-0,004(1)	0,0021(12)
O6	0,8881(3)	0,4602(2)	0,0500(3)	0,047(2)	0,060(2)	0,029(2)	-0,010(1)	0,005(1)	-0,0085(15)
H12	0,6363	0,4387	0,079	0,079					
H13	0,9631	0,4729	0,084	0,084					
H14	0,7175	0,6128	0,060	0,060					
H15	0,9667	0,4834	0,068	0,068					
N	0,2550(3)	0,7190(2)	0,2672(3)	0,030(2)	0,023(2)	0,027(2)	0,002(1)	0,001(1)	-0,0038(13)
C1	0,0998(4)	0,7227(3)	0,2837(6)	0,036(2)	0,039(3)	0,080(3)	0,011(2)	0,012(2)	0,006(2)
C2	0,2894(4)	0,7643(3)	0,1039(5)	0,055(3)	0,044(3)	0,032(2)	0,008(2)	0,003(2)	-0,007(2)
C3	0,3206(5)	0,7818(3)	0,4009(5)	0,072(3)	0,036(3)	0,047(3)	-0,015(2)	-0,014(2)	-0,007(2)
C4	0,2963(4)	0,6075(3)	0,2790(5)	0,033(2)	0,023(2)	0,038(2)	-0,002(2)	0,001(1)	-0,0051(16)
C5	0,4497(4)	0,5794(3)	0,2653(5)	0,030(2)	0,033(3)	0,055(3)	-0,003(2)	-0,002(2)	0,0022(19)
O1	0,5399(3)	0,6469(2)	0,2497(5)	0,028(2)	0,039(2)	0,128(3)	0,010(2)	0,004(2)	-0,0031(14)
O2	0,4691(3)	0,4833(2)	0,2717(5)	0,039(2)	0,028(2)	0,123(3)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,0026(15)
H1	0,0563	0,6822	0,1974	0,078					
H2	0,0683	0,7933	0,2752	0,078					
H3	0,0748	0,6950	0,3890	0,078					
H4	0,3892	0,7671	0,0932	0,066					
H5	0,2513	0,8331	0,0957	0,066					
H6	0,2497	0,7218	0,0176	0,066					
H7	0,2941	0,7546	0,5060	0,078					
H8	0,2897	0,8525	0,3912	0,078					
H9	0,4207	0,7791	0,3923	0,078					
H10	0,2450	0,5701	0,1932	0,047					
H11	0,2645	0,5813	0,3840	0,047					

Tabela 4.2(d). Posições atómicas, factores térmicos isotrópicos U_{ii} e factores térmicos anisotrópicos U_{ij} resultantes do refinamento da estrutura do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ à temperatura ambiente.

x	0,00	0,30	0,58	0,92
As-O6	1,656(2)	1,656(2)	1,652(3)	1,648(3)
As-O4	1,657(2)	1,656(2)	1,657(2)	1,662(3)
As-O3	1,675(3)	1,668(2)	1,679(3)	1,680(3)
As-O5	1,687(2)	1,680(2)	1,691(3)	1,681(3)
O3-O2	2,499(3)	2,495(4)	2,499(5)	2,503(4)
O4-O4	2,472(3)	2,476(3)	2,472(4)	2,463(4)
O5-O1	2,559(3)	2,554(3)	2,559(5)	2,563(5)
O6-O6	2,505(2)	2,512(2)	2,513(3)	2,520(3)
C5-O1	1,232(3)	1,233(4)	1,232(5)	1,233(5)
C5-O2	1,248(4)	1,242(4)	1,247(5)	1,252(5)
C4-C5	1,520(4)	1,509(4)	1,530(5)	1,515(5)
N-C4	1,495(3)	1,492(4)	1,487(5)	1,494(3)
N-C1	1,506(3)	1,493(4)	1,501(5)	1,492(5)
N-C2	1,489(3)	1,491(3)	1,482(4)	1,488(4)
N-C3	1,491(3)	1,484(4)	1,495(4)	1,480(5)
As-N	6,401(3)	6,412(3)	6,429(6)	6,424(5)
As-C1	7,756(6)	7,757(2)	7,795(3)	7,781(2)
As-C5	3,982(2)	3,982(6)	3.989(5)	3,992(4)
As-O1	3.606(5)	3,607(5)	3,628(6)	3,621(5)
As-O2	3,582(4)	3,582(4)	3,602(5)	3,602(4)

Tabela 4.3(a). Comprimentos de ligação e distâncias (em Å) entre átomos no sistema $BA_{1-x}DBA_x$.

x	0,00	0,30	0,58	0,92
O6-As-O4	107,1(1)	109,9(1)	107,0(2)	107,2(2)
O6-As-O3	108,0(1)	108,1(2)	108,0(2)	108,1(2)
O4-As-O3	107,3(1)	107,4(1)	107,8(2)	107,2(2)
O6-As-O5	107,7(1)	107,7(1)	107,5(2)	107,5(2)
O4-As-O5	108,3(1)	108,2(1)	108,1(1)	108,1(1)
O3-As-O5	109,5(1)	109,5(1)	109,5(1)	109,7(1)
As-O3-H12	109,5	109,5	109,5	109,5
As-O4-H13	109,5	109,5	109,5	109,5
As-O5-H14	109,5	109,5	109,5	109,5
As-O6-H15	109,5	109,5	109,5	109,5
O1-C5-O2	126,5(3)	126,0(3)	127,4(3)	126,8(4)
O1-C5-C4	121,5(2)	121,6(3)	121,0(3)	121,1(4)
O2-C5-C4	112,0(2)	112,4(3)	111,6(3)	112,1(3)
C5-C4-N	118,1(2)	118,1(2)	118,0(3)	118,7(3)
C3-N-C2	110,0(2)	110,5(2)	109,9(3)	109,8(3)
C3-N-C1	108,6(3)	108,3(3)	108,0(3)	108,9(3)
C2-N-C1	108,2(2)	107,9(3)	108,1(3)	107,8(3)
C3-N-C4	111,6(2)	111,7(2)	111,9(3)	111,8(3)
C2-N-C4	112,1(2)	112,0(2)	112,3(3)	111,8(3)
C1-N-C4	106,4(2)	106,2(2)	106,4(3)	106,6(3)

Tabela 4.3(b). Ângulos de ligação (em graus) no sistema $BA_{1-x}DBA_x$. Os ângulos As-O-H foram fixados no valor típico.

x	0,00	0,30	0,58	0,92
C3-N-C4-C5	-62.3(3)	-62,0(4)	-62,6(4)	-61,5(5)
C2-N-C4-C5	61,8(3)	62,5(4)	61,6(4)	62,1(4)
N-C4-C5-O1	2,2(4)	2,2(5)	2,8(6)	2,2(6)
N-C4-C5-O2	-177,9(2)	-177,8(3)	-178,1(3)	-177,8(3)

Tabela 4.3(c). Ângulos de torção[2] (em graus) no sistema $BA_{1-x}DBA_x$.

[2] O ângulo de torção de quatro átomos, ligados em cadeia A-B-C-D, é o ângulo formado pelas normais dos planos definidos pelos três primeiros átomos e pelos três últimos.

Do ponto de vista geométrico, na maioria dos cristais com pontes de hidrogénio, a substituição do átomo de hidrogénio pelo deutério tem como consequência o aumento da distância $d_{O\cdots O}$ - efeito de Ubbelhode [4.1]. Neste caso, o efeito da deuteração diz-se positivo e as variações do comprimento $d_{O\cdots O}$ pode variar entre 0,0015 Å (por exemplo, no gelo) a 0,06 Å (por exemplo, nos cristais de $HCrO_2$ e em alguns compostos da família do KDP) [4.2, 4.3]. O efeito isotópico diz-se negativo quando há diminuição do comprimento $d_{O\cdots O}$, como é o caso dos cristais de KHF_2 ($\Delta d_{O\cdots O}$ = - 0,0024 Å) [4.4]. No entanto, são conhecidos exemplos em que o efeito isotópico é nulo, sendo geralmente observado quando a distância $d_{O\cdots O}$ é inferior a 2,44 Å [4.2, 4.3].

A figura 4.3 mostra o comportamento do comprimento das pontes de hidrogénio ($d_{O\cdots O}$) em função do grau de deuteração, x.

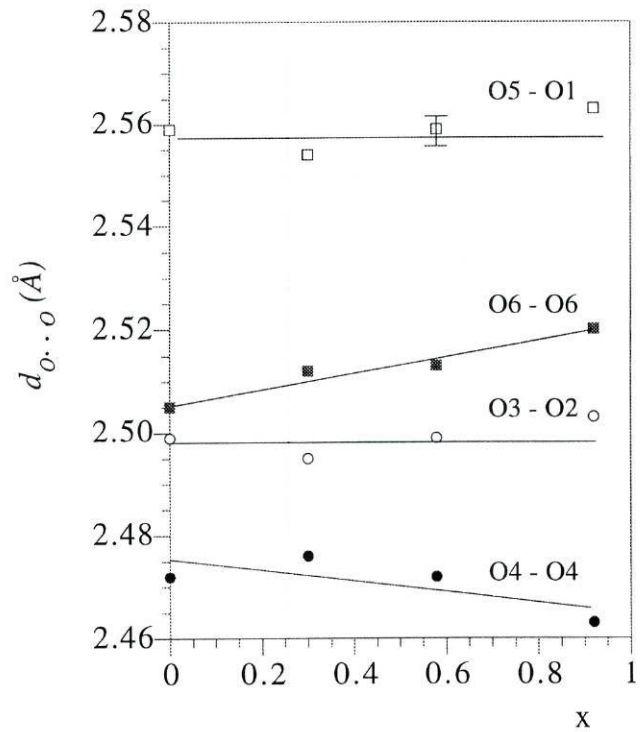


Figura 4.3. Comprimento das pontes de hidrogénio em função do grau de deuteração. É indicada a barra de erro típica dos resultados experimentais.

Nos sistema $BA_{1-x}DBA_x$ as pontes de hidrogénio são assimétricas, sendo a mais comprida O5-H14···O1 e a mais curta O4-H13···O4. Esta assimetria acentua-se com o aumento do grau de deuteração no sistema. Os valores do comprimento $d_{O\cdots O}$ variam entre 2.46 Å e 2,57 Å. De acordo com a classificação de A. Novak com base na distância O···O [4.2], todas as pontes de hidrogénio são fortes no sistema $BA_{1-x}DBA_x$.

As variações do comprimento das pontes O5-H14···O1 e O3-H12···O2, com a deuteração, encontram-se dentro do erro experimental, pelo que consideramos que o seu comprimento é praticamente constante no sistema $BA_{1-x}DBA_x$. No entanto, o efeito isotópico é

positivo na ponte O6-H15···O6, enquanto que na ponte O4-H13···O4 o efeito é negativo. A tabela 4.4 mostra a variação da distância $d_{O\cdots O}$ ($\Delta d_{O\cdots O}$) das pontes O6-H15···O6 e O4-H13···O4 no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

Ponte de hidrogénio	$\Delta d_{O\cdots O}$ (Å)
O6-H15···O6	0,015
O4-H13···O4	-0,009

Tabela 4.4. Variação do comprimento das pontes de hidrogénio O6-H15···O6 e O4-H13···O4 quando x varia entre 0 e 0,92.

Os valores expostos na tabela 4.4 encontram-se dentro dos limites típicos, observados experimentalmente em muitos compostos. Com base no efeito isotópico, parece-nos plausível considerar em conjunto as pontes de hidrogénio O5-H14···O1 e O3-H12···O2 e considerar individualmente cada uma das pontes O6-H15···O6 e O4-H13···O4. De acordo com estes resultados, no sistema $BA_{1-x}DBA_x$ existem três sistemas de pontes de hidrogénio e não dois sistemas de pontes de hidrogénio, como foi suposto por Freitag *et al* [4.5]. Mais adiante estabeleceremos a relação entre as propriedades dieléctricas e as alterações produzidas pela deuteração nas pontes de hidrogénio.

A dependência dos comprimentos de ligação As-O e dos ângulos de ligação O-As-O do ião arseniato em função do grau de deuteração é apresentada na figura 4.4. Da análise dos gráficos podemos concluir que em todos os compostos estudados, o ião arseniato se encontra deformado em relação à forma tetraédrica do ião livre. Esta deformação traduz-se em diferenças de cerca de 2% nos comprimentos e nos ângulos de ligação relativamente ao BA, dando origem a um momento dipolar eléctrico no ião arseniato no sistema $BA_{1-x}DBA_x$. Para determinar as características do momento dipolar do ião arseniato no $BA_{1-x}DBA_x$, calculámos as suas componentes e o seu módulo para as quatro composições analisadas. Para o cálculo do momento dipolar, considerámos o grupo inorgânico neutro H_3AsO_4 tendo em consideração as posições atómicas dadas nas tabelas 4.3(a) a 4.3(d). Numa primeira aproximação e dado que as ligações covalentes As-O e O-H são polares, consideramos que os átomos As, O e H se encontram ionizados e que se comportam como cargas pontuais, de valores $+5e$, $-2e$ e $+e$, respectivamente, sendo e o valor da carga elementar ($e = 1{,}6\times10^{-19}$C)[3] . Os resultados obtidos estão indicados na figura 4.5.

[3] Esta aproximação é válida atendendo à diferença da electronegatividade entre os átomos As e O (cerca de 60%). Deste modo, as ligações As-O apresentam um forte caracter polar.

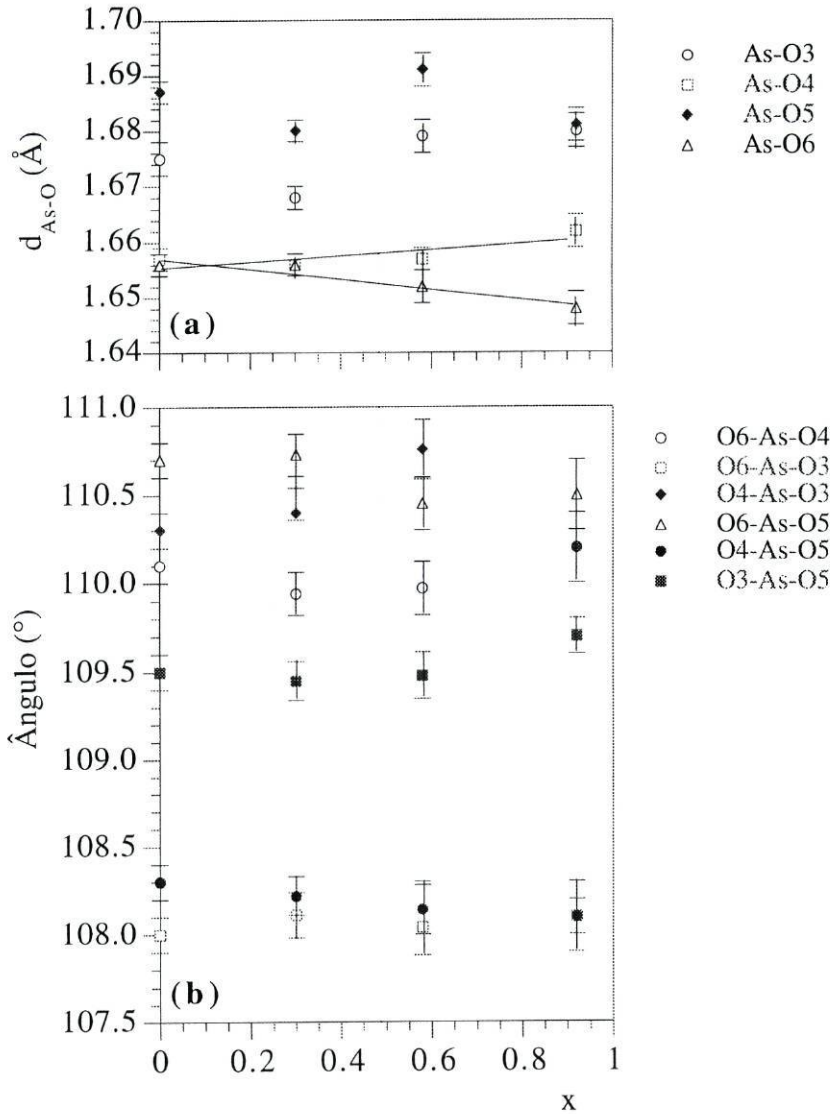


Figura 4.4. Comprimento e ângulos de ligação do ião arseniato em função do grau de deuteração.

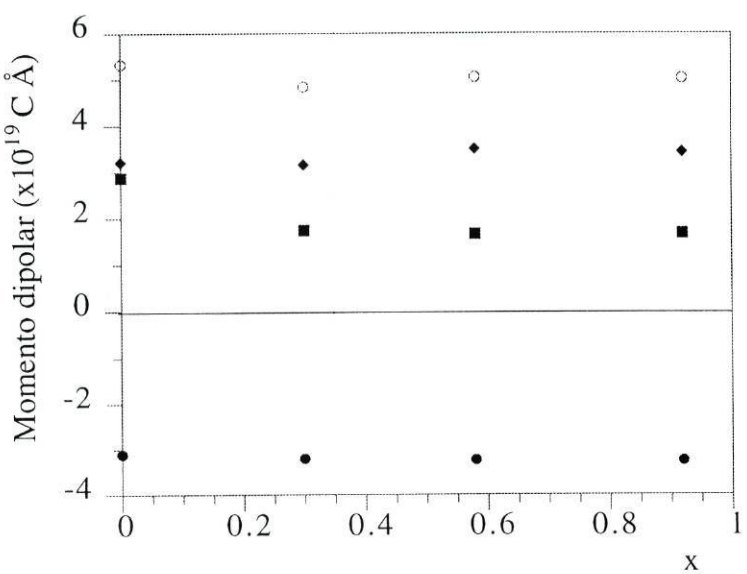


Figura 4.5. Momento dipolar do ião arseniato e suas projecções nas direcções *a*, *b* e *c* em função do grau de deuteração: ● - p_a, ■ - p_b, ◆ - p_c, o - $|\vec{p}|$.

Podemos observar que o grupo H_3AsO_4 tem um momento dipolar eléctrico cujas componentes p_a e p_c são praticamente simétricas e independentes de x, enquanto que a componente p_b diminui cerca de $\frac{1}{3}$ com a introdução de deutério no BA. O valor do momento dipolar de H_3AsO_4 é da ordem de $5x10^{-19}$ C·Å. Para termos uma ideia da possível contribuição do momento dipolar do ião arseniato para a polarização nestes compostos, calculámos o quociente entre o módulo do momento dipolar eléctrico, p, e $\frac{1}{4}$ do volume da célula unitária. Atendendo aos resultados da figura 4.5 e aos dados da tabela 4.1, o valor da polarização com origem num só ião arseniato no BA é 21 $\mu C \cdot cm^{-2}$, correspondendo a um valor bastante significativo. Deste modo, uma alteração na orientação relativa dos iões arseniato numa célula unitária poderá traduzir-se por uma contribuição apreciável para a polarização espontânea no sistema $BA_{1-x}DBA_x$.

Os comprimentos das ligações As-O6 e As-O4 mostram uma evolução praticamente linear com o grau de deuteração (ver a figura 4.4), aumentando a ligação As-O4 e diminuindo a ligação As-O6 o que está de acordo com as variações nos comprimentos das pontes de hidrogénio O4-H13···O4 e O6-H15···O6. Dentro dos erros experimentais, podemos considerar que o comprimento das ligações As-O3 e As-O5 e os ângulos de ligação O-As-O são praticamente independentes da deuteração.

Os valores dos comprimentos e dos ângulos de ligação apresentados nas tabelas 4.3(a) e 4.3(b) mostram deformações do grupo carboxílico e do grupo amina da molécula de betaína. No grupo amina, a deformação consiste, essencialmente, na assimetria dos valores dos ângulos de ligação C-N-C.

Reveste-se de particular interesse a análise dos comprimentos de ligação carbono-oxigénio do grupo carboxílico, já que esta ligação química tem influência directa sobre os sistemas de pontes de hidrogénio. O comprimento de ligação carbono-oxigénio em ácidos carboxílicos e aminoácidos depende da ordem de ligação. O valor típico de uma ligação simples C-O é de 1,36 Å, para uma ligação dupla C=O é de 1,23 Å, enquanto que para uma ligação híbrida é de 1,27 Å [4.6]. Os valores médios dos comprimentos de ligação C5-O1 e C5-O2 na molécula de betaína são 1,23 Å e 1,25 Å, respectivamente. Estes valores são praticamente independentes do grau de deuteração. A diferença entre os comprimentos de ligação carbono-oxigénio ($\Delta \approx 0{,}02$ Å) mostra que estas não são perfeitamente equivalentes no $BA_{1-x}DBA_x$, sendo provável que exista uma fraca deslocalização dos electrões das orbitais moleculares ligantes π no grupo carboxílico.

4.1.2.2. Mapas de densidades electrónicas.

Os factores de concordância obtidos no refinamento da estrutura do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ são aceitáveis, de modo que os resultados podem ser utilizados na obtenção de mapas de diferenças de densidades electrónicas, omitindo do cálculo os factores de estrutura dos átomos de hidrogénio que estabelecem a ligação entre a molécula de betaína e o ião arseniato e aqueles que ligam os iões entre si para formarem as cadeias paralelas à direcção [0 0 1]. Fica,

no entanto, a ressalva de que os mapas constituem um estudo preliminar da distribuição electrónica nesses dois compostos, já que as intensidades que lhe deram origem são afectadas por factores térmicos que não são perfeitamente corrigidos, não tendo, por isso, os dados a resolução desejável. Dado que há evidências de efeitos precursores associados à transição de fase a T_{c2} no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, o estudo da densidade electrónica apresentado a seguir deverá ser completado com a obtenção de mapas de diferenças, obtidos a diversas temperaturas, abaixo e acima da temperatura de transição de fase.

A figura 4.6 mostra os mapas de diferenças de densidade electrónica, resultantes do refinamento da estrutura do BA, sem considerar os átomos H12, H13, H14 e H15. Cada contorno significa um défice (linha contínua) ou excesso (linha a tracejado curto) de carga electrónica de 0,5 $C \cdot Å^{-3}$. Os contornos a tracejado comprido correspondem a curvas de isoprobabilidade nula. O erro envolvido é de cerca de 0,01 $C \cdot Å^{-3}$. Os planos representados em cada mapa são definidos pelas coordenadas dos átomos O3-As-O5 (4.6(a)), O6-O6-As (4.6(b) e O4-O4-As (4.6(c)). A observação dos mapas de diferenças apresentados na figura 4.6 permite obter informação interessante sobre as pontes de hidrogénio à temperatura ambiente.

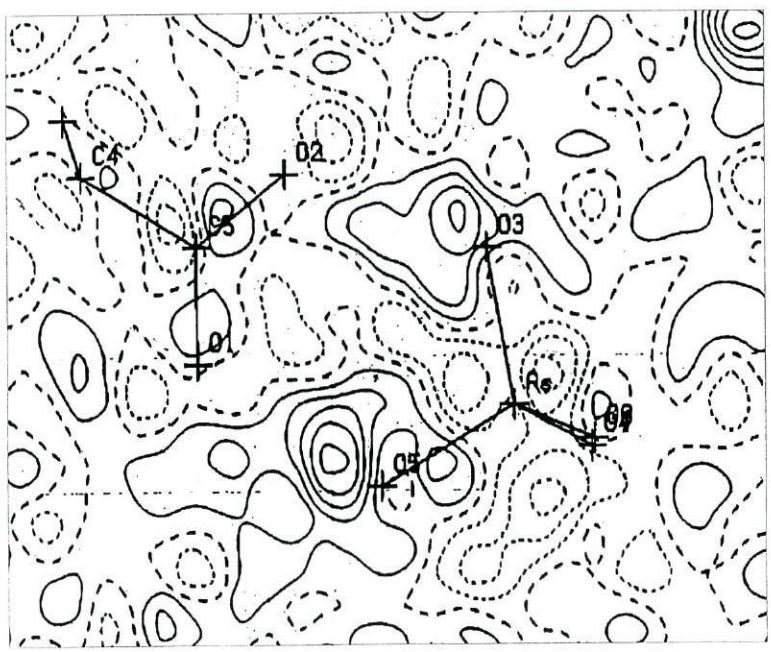


Figura 4.6(a). Mapa de diferenças de densidade electrónica no plano definido pelos átomos O3-As-O5 do BA. A linha contínua significa um défice de carga electrónica, a linha a tracejado curto um excesso de carga electrónica e a linha a tracejado comprido corresponde a carga nula. Esta convenção foi adoptada nas figuras 4.6(b), 4.6(c) e 4.7.

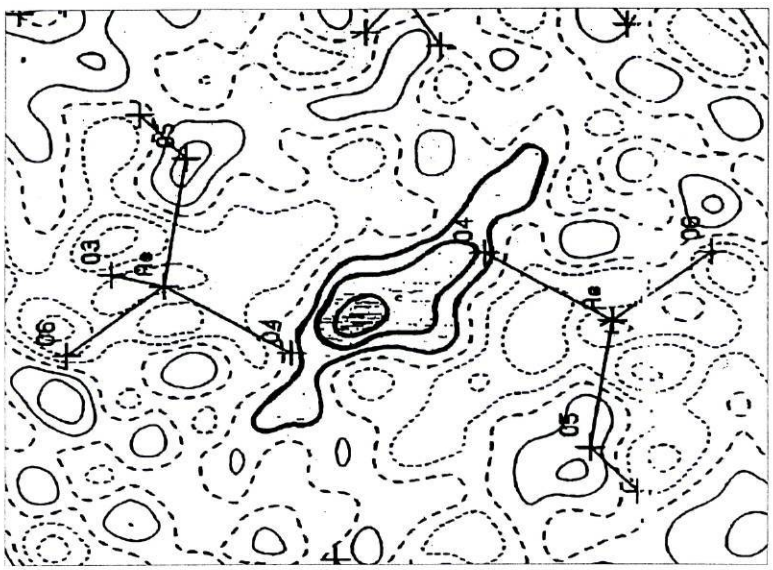


Figura 4.6(b). Mapa de diferenças de densidade electrónica no plano definido pelos átomos O4-O4-As do BA (ver o significado dos contornos na legenda da figura 4.6(a)).

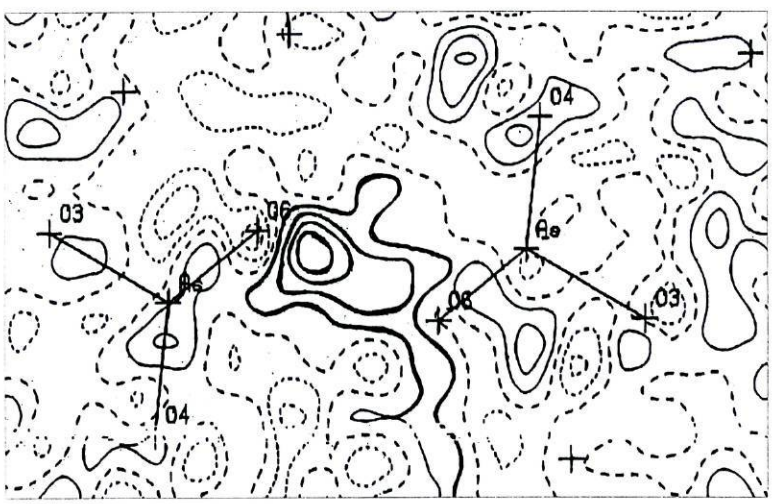


Figura 4.6(c). Mapa de diferenças de densidade electrónica no plano definido pelos átomos O6-O6-As do BA (ver o significado dos contornos na legenda da figura 4.6(a)).

Na figura 4.6(a), o excesso de densidade de carga positiva mais próximo dos átomos O3 e O5 mostra que os protões H12 e H14 se encontram mais próximos de O3 e O5, respectivamente. Este resultado permite-nos concluir que as pontes O3-H12···O2 e O5-H14···O1 já se encontram ordenadas à temperatura ambiente. Um resultado semelhante foi encontrado no BPI à temperatura ambiente, em que os mapas de diferenças mostram também a ordenação do protão H12 na ponte O2-H12···O3 [4.7]. A análise detalhada do mapa de diferenças da figura 4.6(a) permite-nos concluir ainda que o número de curvas de isoprobabilidade na ponte O3-H12···O2 é menor do que na ponte O5-H14···O1. Este facto é interpretado como um resultado de uma ligeira deslocalização do protão H12 na ponte O3-H12···O2, permitindo uma ligação mais forte entre os átomos O3 e O2 e, deste modo,

compreender porque é que a ponte O3-H12···O2 é 0,06 Å mais curta do que O5-H14···O1. A análise do mapa da figura 4.6(b) mostra uma pequena assimetria na distribuição electrónica na ponte O4-H13···O4, traduzida pela existência de mais uma curva de isoprobabilidade. A existência de mais ou menos um contorno não é muito significativa e atendendo à simetria das restantes curvas de isoprobabilidade em relação ao centro da ponte O4-H13···O4, podemos admitir que o protão H13 se encontra estatisticamente desordenado. Na ligação O6-H15···O6 (figura 4.6(c)) observamos uma clara assimetria na distribuição de carga electrónica. Contudo, ao compararmos esta figura com a figura 4.6(a), vemos que há evidências para uma ligeira deslocalização do protão H15.

Verificamos, pela análise dos mapas de diferenças de densidade electrónica, que as pontes O4-H13···O4 estão estatisticamente desordenadas. Este sistema de pontes pode, devido a esta particularidade, desempenhar um papel decisivo na transição de fase a T_{c2} no sistema $BA_{1-x}DBA_x$. Este estudo não nos permite tirar conclusões quanto ao papel desempenhado pelas pontes O3-H12···O2 e O5-H14···O1 na transição de fase a 119 K, já que se encontram ordenadas na fase paraeléctrica. No entanto, esta ordenação não produz uma polarização espontânea segundo a direcção *a*, pelo que os momento dipolares resultantes da ordenação dos protões H12 e H14 devem compensar-se mutuamente na célula unitária.

A figura 4.7 mostra os mapas de diferenças resultantes do refinamento da estrutura do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ sem considerar os átomos H12, H13, H14 e H15.

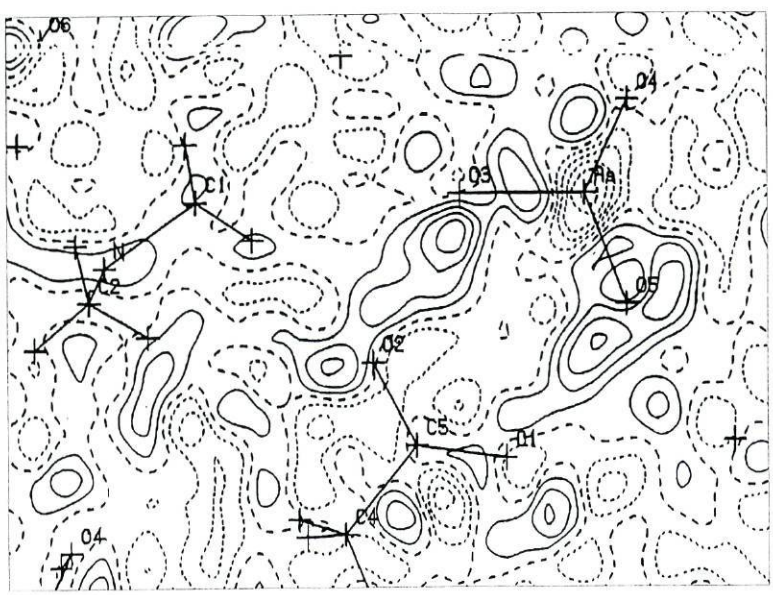


Figura 4.7(a). Mapa de diferenças de densidade electrónica no plano definido pelos átomos O3-As-O5 do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (ver o significado dos contornos na legenda da figura 4.6(a)).

O mapa da figura 4.7(a) mostra a existência de um excesso de carga positiva junto dos átomos O3 e O5, tal como foi observado no BA, evidenciando uma tendência para a ordenação dos deuterões nas pontes que ligam a molécula de betaína ao ião inorgânico, à temperatura ambiente. Contudo, podemos observar que, em relação ao BA, há uma maior deslocalização

dos protões/deuterões H12 e H14 no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Este aspecto é importante pois pode alterar os fenómenos de acoplamento entre o ião arseniato e a molécula de betaína.

Nas ligações O4-H13···O4 e O6-H15···O6 (figuras 4.7(b) e 4.7(c)), as curvas de isoprobabilidade são simétricas em relação ao centro dessas ligações, significando que os deuterões H15 e H13 se encontram estatisticamente desordenados. Resultados semelhantes aos expostos para $BA_{0,08}DBA0_{,92}$ foram obtidos por S. Kek *et al* através da difracção de radiação de sincrotrão no $BA_{0,13}DBA_{0,87}$ [4.8].

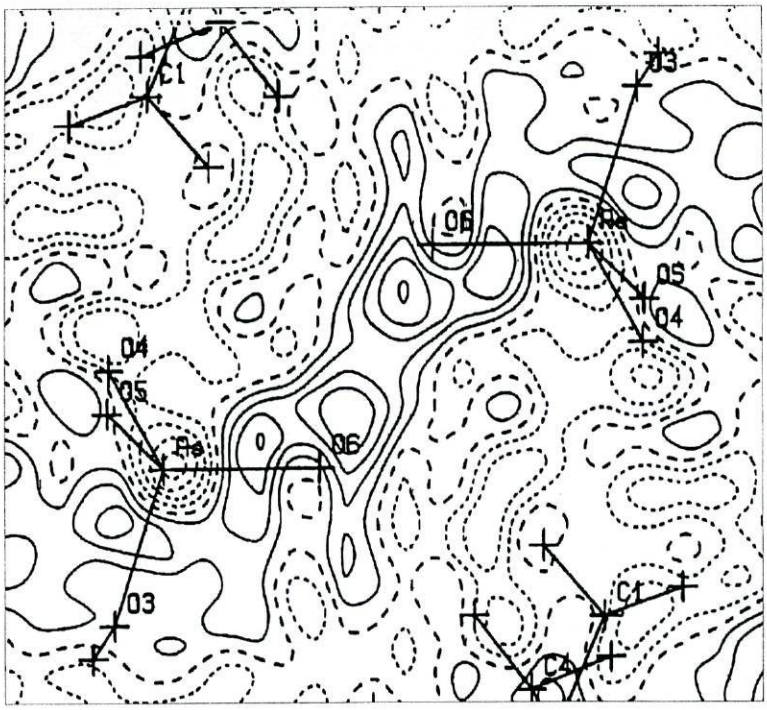


Figura 4.7(b). Mapa de diferenças de densidade electrónica no plano definido pelos átomos O6-O6-As do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (ver o significado dos contornos na legenda da figura 4.6(a)).

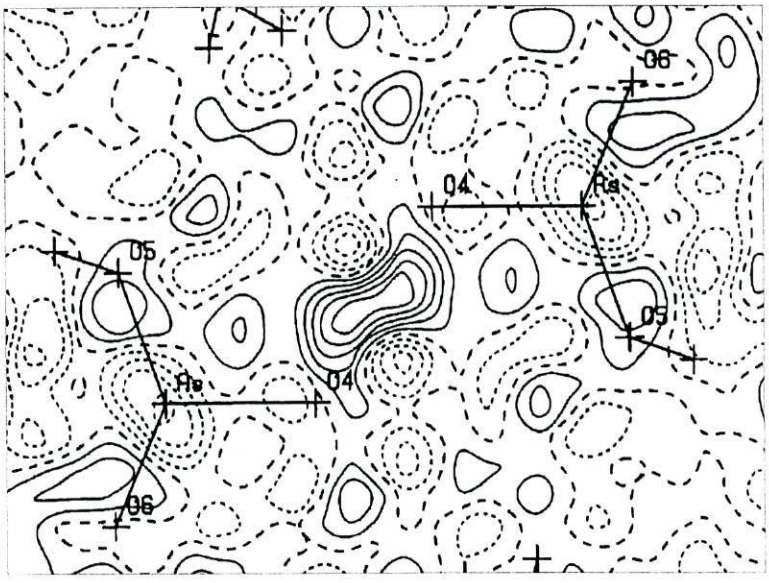


Figura 4.7(c). Mapa de diferenças de densidade electrónica no plano definido pelos átomos O4-O4-As do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (ver o significado dos contornos na legenda da figura 4.6(a)).

Estes resultados evidenciam que o efeito isotópico nas pontes de hidrogénio estão na base da diferença da sequência de fases em função da temperatura entre o BA e o $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, em particular parecem apontar para que a ponte O6-H15···O6 desempenhe diferentes papeis na dinâmica destes dois compostos.

4.1.3. Variação dos parâmetros cristalográficos em função da temperatura.

Seguidamente, iremos apresentar os resultados obtidos no estudo da variação dos parâmetros cristalográficos $a\sin\beta$, b e $c\sin\beta$ no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, na gama de temperaturas 80 K < T < 300 K.

4.1.3.1. Arseniato de betaína.

Nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10 são apresentados os valores numéricos dos parâmetros cristalográficos $a\sin\beta$, b e $c\sin\beta$ e da intensidade integrada dos picos de Bragg em função da temperatura. Os planos cristalográficos usados nas medidas estão indicados na tabela 3.1 (Capítulo 3).

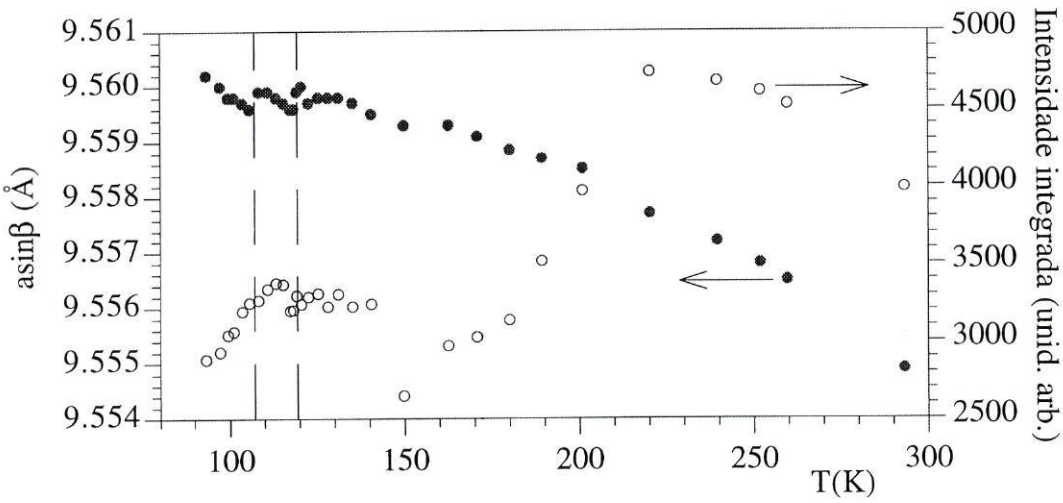


Figura 4.8. Dependência na temperatura do parâmetro cristalográfico $a\sin\beta$ e da intensidade integrada do pico de Bragg, obtido por reflexão nos planos (6 0 0).

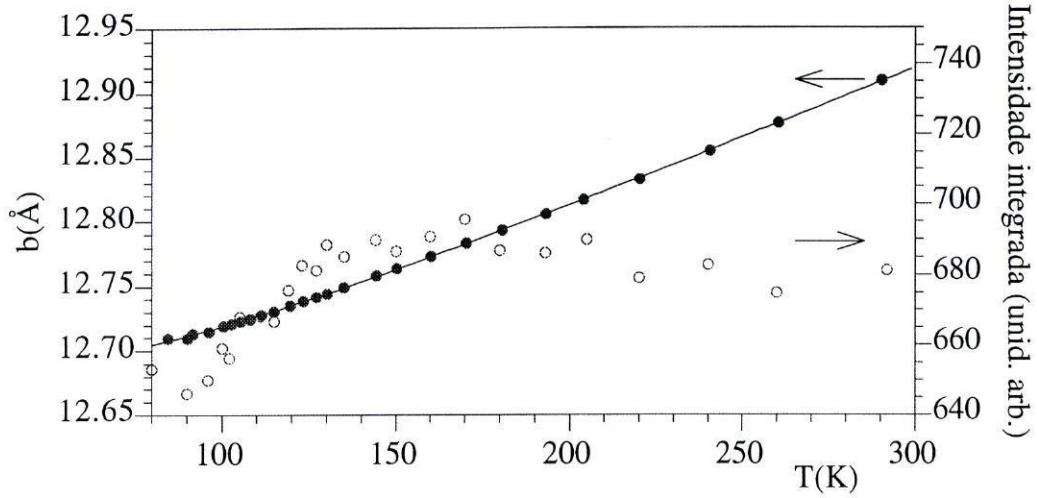


Figura 4.9. Dependência na temperatura do parâmetro cristalográfico *b* e da intensidade integrada do pico de Bragg, obtido por reflexão nos planos (0 10 0). A linha contínua representa o melhor ajuste da equação paramétrica (4.1) aos dados experimentais.

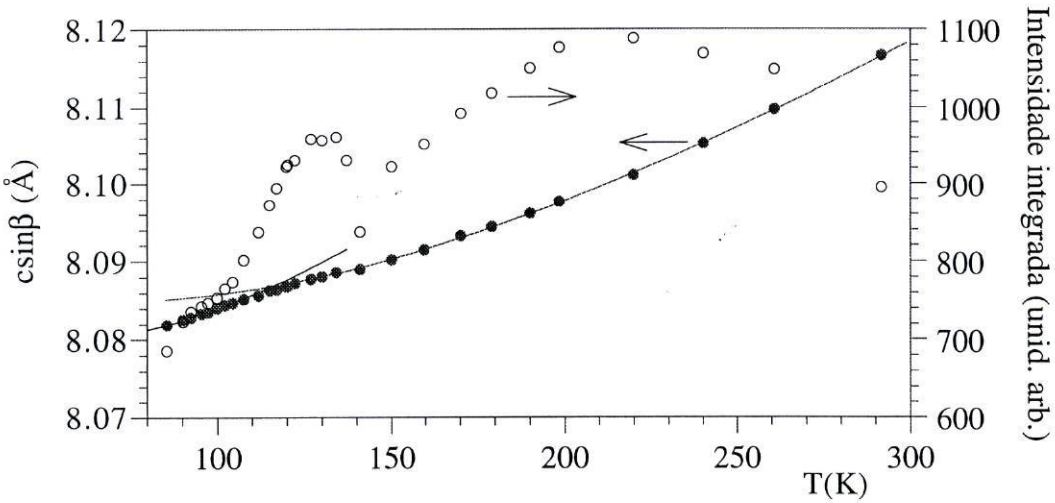


Figura 4.10. Dependência na temperatura do parâmetro cristalográfico $c\sin\beta$ e da intensidade integrada do pico de Bragg, obtido por reflexão nos planos (0 0 8). As linhas contínuas representam o melhor ajuste da equação paramétrica (4.1) aos dados experimentais, em duas gamas distintas de temperaturas.

Estes resultados mostram claramente o carácter anisotrópico do BA. Com efeito, enquanto que os parâmetros cristalográficos b(T) e $c\sin\beta$(T) decrescem quando a temperatura diminui na amostra, o parâmetro $a\sin\beta$(T) aumenta. A tabela 4.5 apresenta o módulo do coeficiente médio de expansão térmica nas direcções definidas por b e $c\sin\beta$, em gamas distintas de temperatura. Como se observa nessa tabela, o módulo do coeficiente médio de expansão térmica na direcção b é cerca de 3,5 vezes maior do que o na direcção $c\sin\beta$.

Intervalo de temperatura (K)	125<T<300	80<T<115	126<T<300	80<T<107
Parâmetro	b	b	$c\sin\beta$	$c\sin\beta$
$<\alpha>$ x $10^{-5}K^{-1}$	8	5.9	2.2	1.9

Tabela 4.5 Módulo do coeficiente médio de expansão térmica nas direcções b e $c\sin\beta$, em diversas gamas de temperaturas, para o BA.

Os parâmetros cristalográficos $a\sin\beta(T)$ e $c\sin\beta(T)$ mostram algumas anomalias entre 100 K e 200 K.

Os resultados obtidos para $b(T)$ e $c\sin\beta(T)$ foram analisados através do ajuste de uma equação de Debye aos dados experimentais [4.7]:

$$\ell(T) - \ell(0) = L_a\, U(\frac{\theta_D}{T}), \qquad (4.1)$$

onde U é a energia térmica média, definida:

$$U(\frac{\theta_D}{T}) = 9\,RT\,(\frac{T}{\theta_D})^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx\ . \qquad (4.2)$$

Na expressões (4.1) e (4.2) $\ell(T)$ é o valor do parâmetro à temperatura T, $\ell(0)$ é o valor do parâmetro à temperatura T = 0 K, L_a é uma constante de proporcionalidade, θ_D é a temperatura de Debye e R é a constante dos gases perfeitos. De acordo com o modelo de Debye, o coeficiente de expansão térmica é proporcional ao calor específico C_v da rede cristalina. Consequentemente, a variação térmica do parâmetro da rede, $|\ell(T) - \ell(0)|$, é directamente proporcional à energia térmica média. Uma dedução detalhada da expressão (4.2) é dada em [4.9]. O ajuste das expressões (4.1) e (4.2) aos dados experimentais na fase ferroelástica justifica-se porque a gama de temperaturas estudada se situa muito abaixo de T_{c1} = 411 K; isto é: quando se verifica a saturação do parâmetro de ordem da transição ferroelástica. Com efeito, Hayase *et al* publicaram um estudo de difracção de raios X no BA onde é apresentada a dependência do ângulo monoclínico β na temperatura [4.10], tendo verificado que β sofre uma variação abrupta, de cerca de 1,2° a T_{c1}, seguida de uma variação regular, mas lenta, entre 400 K e 300 K. Entre 119 K e 300 K, as variações de β são pequeníssimas, podendo-se desprezar os efeitos da transição para-ferroeléctrica no comportamento de $a\sin\beta(T)$, $b(T)$ e $c\sin\beta(T)$ nesta gama de temperaturas. Podemos ainda acrescentar que a boa qualidade dos ajustes apresentados nas figuras 4.9 e 4.10 e a semelhança entre os resultados experimentais obtidos no BA e os obtidos no BP e no BPI [4.11], não sendo estes dois últimos materiais ferroelásticos, justifica a análise numérica feita. As linhas contínuas nas figuras 4.9 e 4.10

representam o resultado do melhor ajuste da equação (4.1) aos dados experimentais referentes aos parâmetros cristalográficos b(T) e $c\sin\beta$(T).

Enquanto que o comportamento de b(T) é descrito, em toda a gama de temperaturas estudada, por uma única função de Debye, o comportamento de $c\sin\beta$(T) mostra uma descontinuidade na sua derivada a 119 K, podendo ser descrito por uma função de Debye em cada um dos intervalos de temperatura: 80 K < T < 107 K e 126 K < T < 300 K. As temperaturas de Debye, θ_D, determinadas através do melhor ajuste aos dados experimentais, são apresentadas na tabela 4.6.

Parâmetro	Intervalo de temperatura (K)	θ_D(K)
b	80 < T < 300	287
$c\sin\beta$	126<T<300	707
	80<T<107	472

Tabela 4.6 Temperatura de Debye, θ_D, calculada a partir do melhor ajuste da equação (4.1) aos valores experimentais de b e $c\sin\beta$ para o BA

É interessante notar que na direcção definida por $c\sin\beta$, $\theta_D \approx 707$ K na gama de temperaturas entre 300 K e 126 K, enquanto que $\theta_D \approx 472$ K entre 107 K e 80 K.

A anomalia observada na evolução de $c\sin\beta$(T) a 119 K é a consequência da transição de fase que ocorre a essa temperatura. A figura 4.11 mostra o comportamento anómalo da expansão térmica, $\Delta c\sin\beta$(T), calculada a partir da diferença entre o valor experimental de $c\sin\beta$(T) e o correspondente valor extrapolado do ajuste efectuado acima de 126 K. O ajuste de uma função linear da forma $\gamma(T - T_c)$ aos valores de $\Delta c\sin\beta$(T), para T < 112 K, permitiu obter o valor $T_c = 118 \pm 0{,}5$ K. A deformação anómala pode ser uma consequência de um termo de acoplamento, que é linear na deformação e quadrático na polarização, na expansão da energia livre de Landau.

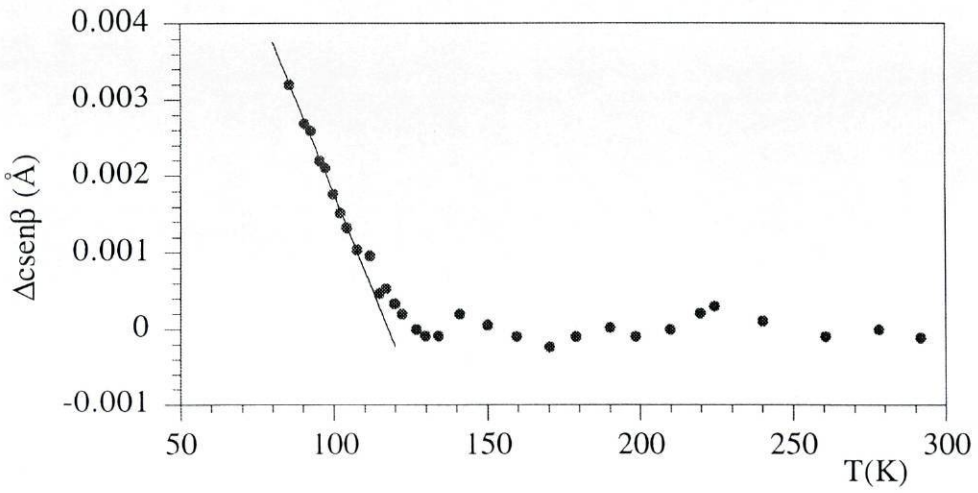


Figura 4.11. Comportamento anómalo da expansão térmica $\Delta c\sin\beta$(T).

Os dados experimentais referentes ao parâmetro cristalográfico $a\sin\beta$ (T) apresentados na figura 4.8 mostram que este não segue o comportamento previsto pela lei de dilatação térmica de Debye. Entre 200 K e 150 K, a 119 K e a 107 K, aproximadamente, são detectadas anomalias no comportamento de $a\sin\beta$(T). As anomalias que observamos a 119 K em $a\sin\beta$(T) e $c\sin\beta$(T) estão associadas, inequivocamente, à transição de fase que ocorre a essa temperatura e ao rápido crescimento da polarização espontânea medida segundo a direcção c [4.12]. A anomalia que detectamos a 107 K em $a\sin\beta$(T) pode estar relacionada com uma outra transição de fase estrutural no BA. De facto, os estudos do coeficiente piroeléctrico medido na direcção c, da constante dieléctrica, ε_c', e das perdas dieléctricas, $(\mathrm{tg}\delta)_c$, revelaram a existência de um comportamento mais complexo no intervalo de temperaturas limitado por 107 K e por 119 K [4.12]. O aparecimento de novas bandas a 107 K nos espectros de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho (como iremos ver mais adiante) marcam uma quebra de simetria a essa temperatura [4.13, 4.14, 4.15].

As anomalias localizadas entre 140 K e 210 K, mais explícitas no comportamento da intensidade dos picos de Bragg (figuras 4.8 e 4.10), podem estar associadas a alterações estruturais devido à existência de efeitos precursores da transição de fase a T_{c2}.

4.1.3.2. Arseniato de betaína deuterado: $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

As figuras 4.12, 4.13 e 4.14 mostram a evolução dos parâmetros cristalográficos $a\sin\beta$, b e $c\sin\beta$ no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, em função da temperatura, entre 80 K e 300 K.

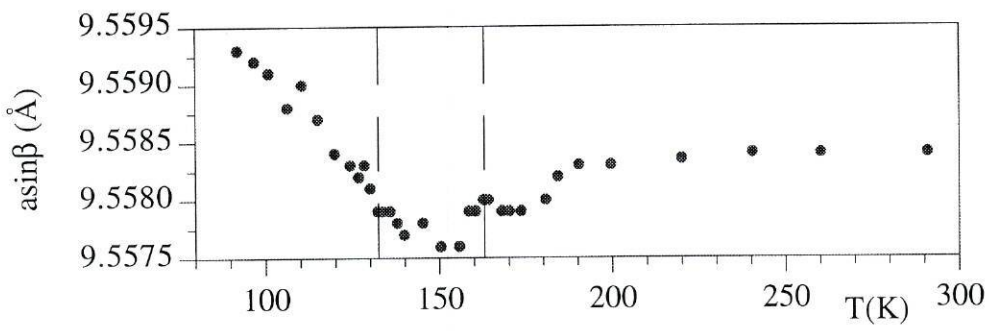


Figura 4.12. Dependência na temperatura do parâmetro cristalográfico $a\sin\beta$, calculado a partir da posição central do pico de Bragg, obtido por reflexão nos planos (6 0 0).

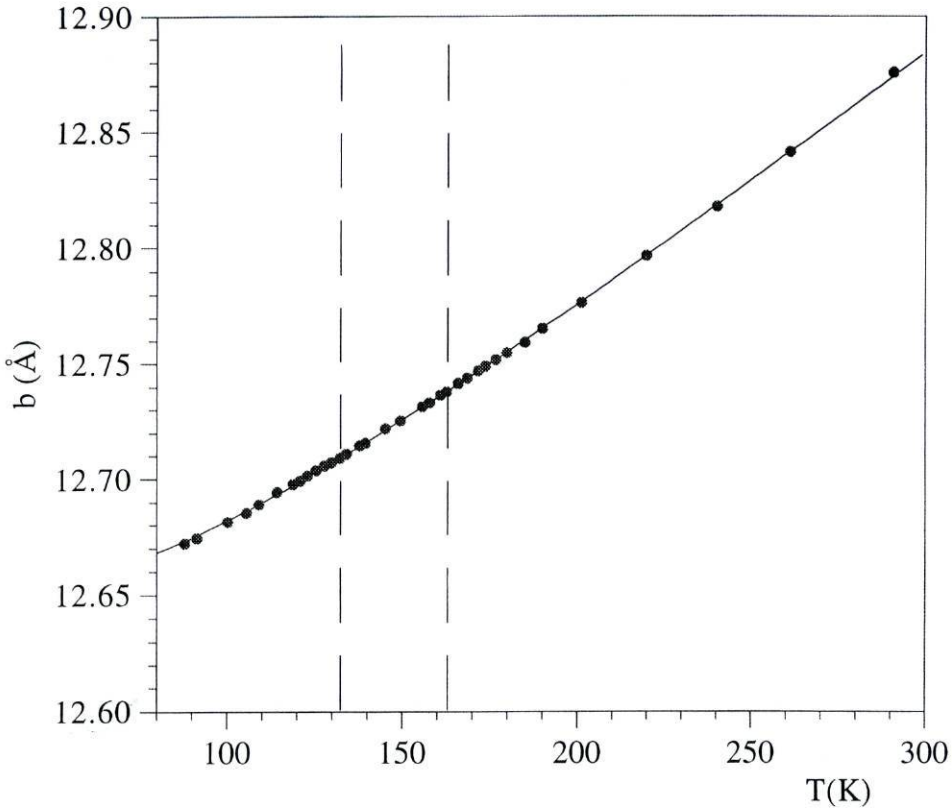


Figura 4.13. Dependência na temperatura do parâmetro cristalográfico *b*, calculado a partir da posição central do pico de Bragg, obtido por reflexão nos planos (0 8 0). A linha contínua representa o melhor ajuste da equação paramétrica (4.1) aos dados experimentais.

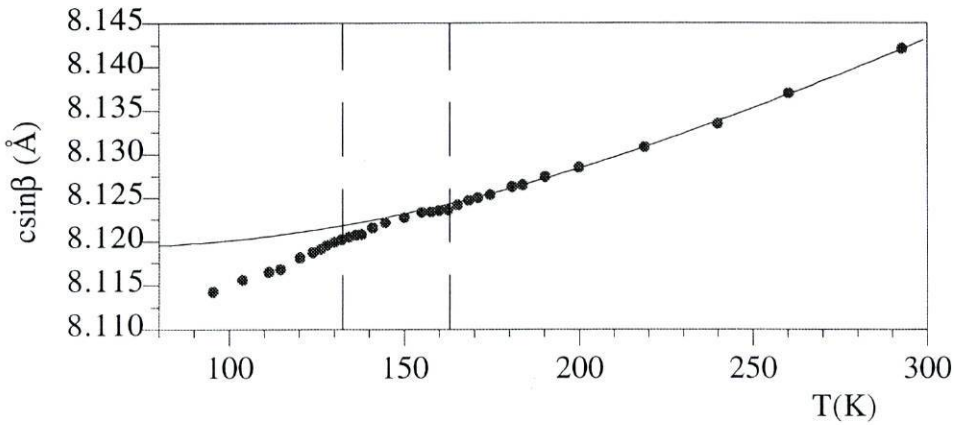


Figura 4.14. Dependência na temperatura do parâmetro cristalográfico $c\sin\beta$, calculado a partir da posição central do pico de Bragg, obtido por reflexão nos planos (0 0 8).A linha contínua representa o melhor ajuste da equação paramétrica (4.1) aos dados experimentais.

Analogamente ao que observamos no BA, este conjunto de resultados evidencia o carácter anisotrópico do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Com efeito, os parâmetros b(T) e $c\sin\beta$(T) decrescem quando a temperatura da amostra diminui, enquanto que o parâmetro $a\sin\beta$(T) decresce entre 300 K e 150 K, crescendo entre 150 K e 80 K. Como podemos concluir da análise da tabela

4.7, o módulo do coeficiente médio de expansão térmica na direcção definida por $c\sin\beta$ é cerca de 4 vezes inferior ao observado na direcção b. No entanto, nas mesmas gamas de temperatura, os valores obtidos para o módulo do coeficiente médio de expansão térmica no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ são da mesma ordem de grandeza dos calculados para o BA.

Intervalo de temperatura (K)	165<T<300	130<T<159	80<T<125	168<T<300	80<T<130
Parâmetro	b	b	b	$c\sin\beta$	$c\sin\beta$
$\langle\alpha\rangle.10^{-5}K^{-1}$	8.3	7.5	6.2	1.7	1.6

Tabela 4.7. Módulo do coeficiente médio de expansão térmica nas direcções b e $c\sin\beta$, em diversas gamas de temperaturas, para o $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

O parâmetro cristalográfico b(T) apresenta um comportamento regular, mas os parâmetros $a\sin\beta$(T) e $c\sin\beta$(T) apresentam algumas anomalias. As linhas contínuas nas figuras 4.13 e 4.14 são o resultado do melhor ajuste da expressão (4.1) aos resultados experimentais obtidos para b(T) e para $c\sin\beta$(T). Tal como no BA, enquanto que a evolução em temperatura de b é descrita por uma única função de Debye, observamos que $c\sin\beta$(T) apresenta um desvio em relação à lei de Debye abaixo de 163 K, marcando este desvio a transição para a fase antiferroeléctrica. A 132 K, $c\sin\beta$(T) apresenta uma outra anomalia, associada à transição para a fase ferroeléctrica. Na figura 4.15 está representado o comportamento anómalo da expansão térmica $\Delta c\sin\beta$ em função da temperatura, calculado a partir da diferença dos valores de $c\sin\beta$(T) e dos valores extrapolados do ajuste da função de Debye a $c\sin\beta$(T) na fase paraeléctrica.

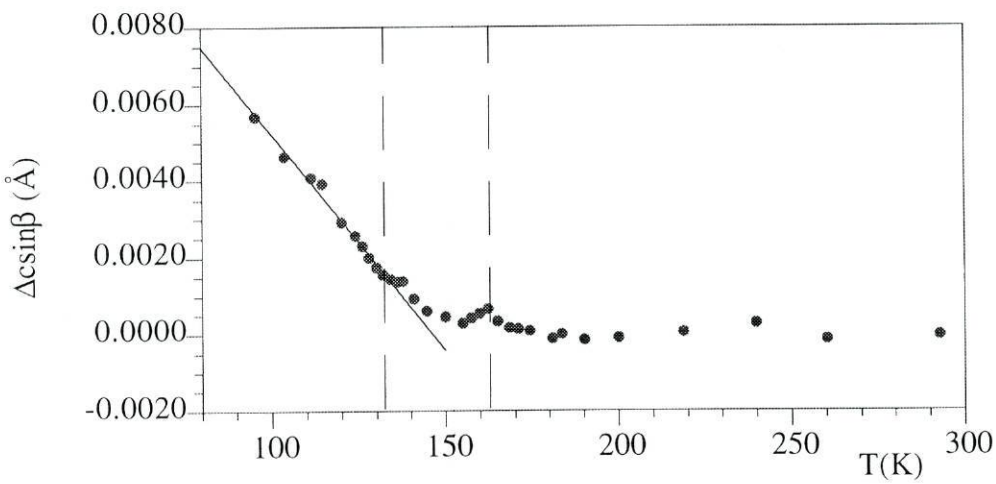


Figura 4.15. Comportamento anómalo da expansão térmica $\Delta c\sin\beta$(T) no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

Observamos que no intervalo 80 K < T < 130 K, $\Delta c\sin\beta$(T) apresenta um comportamento linear em (T - T_c). Um ajuste de uma função linear da forma γ(T - T_c) aos valores de $\Delta c\sin\beta$(T), permite obter o resultado T_c = 138 ± 0,5 K, pelo que $\Delta c\sin\beta$(T) abaixo de 132 K é consequência do termo de acoplamento entre a deformação e a polarização.

As temperaturas de Debye, calculadas a partir do melhor ajuste da equação (4.1) aos resultados experimentais de b(T) e $c\sin\beta$(T) estão indicadas na tabela 4.8 e da sua análise podemos concluir que a ordem de grandeza de θ_D na fase paraeléctrica do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ é a mesma que a dos valores obtidos nas mesmas direcções, na fase paraeléctrica do BA.

Parâmetro	Intervalo de temperatura (K)	θ_D (K)
b	80 < T < 300	307
$c\sin\beta$	165 < T < 300	733

Tabela 4.8 Temperatura de Debye, θ_D, calculada a partir do melhor ajuste da equação (4.1) aos valores experimentais de b e $c\sin\beta$ para o $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

No intervalo de temperaturas 80 K - 300 K, as variações dos valores de $a\sin\beta$ com a temperatura são muito menores do que as variações obtidas no BA. Observamos uma anomalia entre 180 K - 190 K e outra a 163 K, bem como anomalia da derivada a 143 K. Enquanto que a primeira anomalia pode estar associada a pequenas alterações estruturais devida, possivelmente, a efeitos precursores, a segunda marca a transição para a fase antiferroeléctrica e a última está associada à transição antiferro-ferroeléctrica.

4.1.4. Simetria das fases de baixa temperatura.

Até à presente data, tem-se admitido que o plano de deslizamento n e o eixo helicoidal 2_1 são preservados em toda a gama de temperaturas de estabilidade da fase paraeléctrica do sistema $BA_{1-x}DBA_x$, desaparecendo o eixo helicoidal 2_1 na transição de fase que ocorre a 119 K no BA. Com o objectivo de verificar esta suposição e de determinar a simetria das fases de baixa temperatura, estudámos no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ as regras de extinção para um sistema com simetria $P12_1/n1$, através da análise da intensidade dos picos de Bragg correspondentes a planos (0 k 0), com k ímpar, e (0 0 ℓ), com ℓ ímpar (secção 2.4 do Capítulo 2).

4.1.4.1. Arseniato de betaína.

Na figura 4.16(a) podemos observar a evolução em temperatura da intensidade integrada, I_{2_1}(T), dos picos de Bragg obtidos por difracção de raios X em planos (0 5 0).

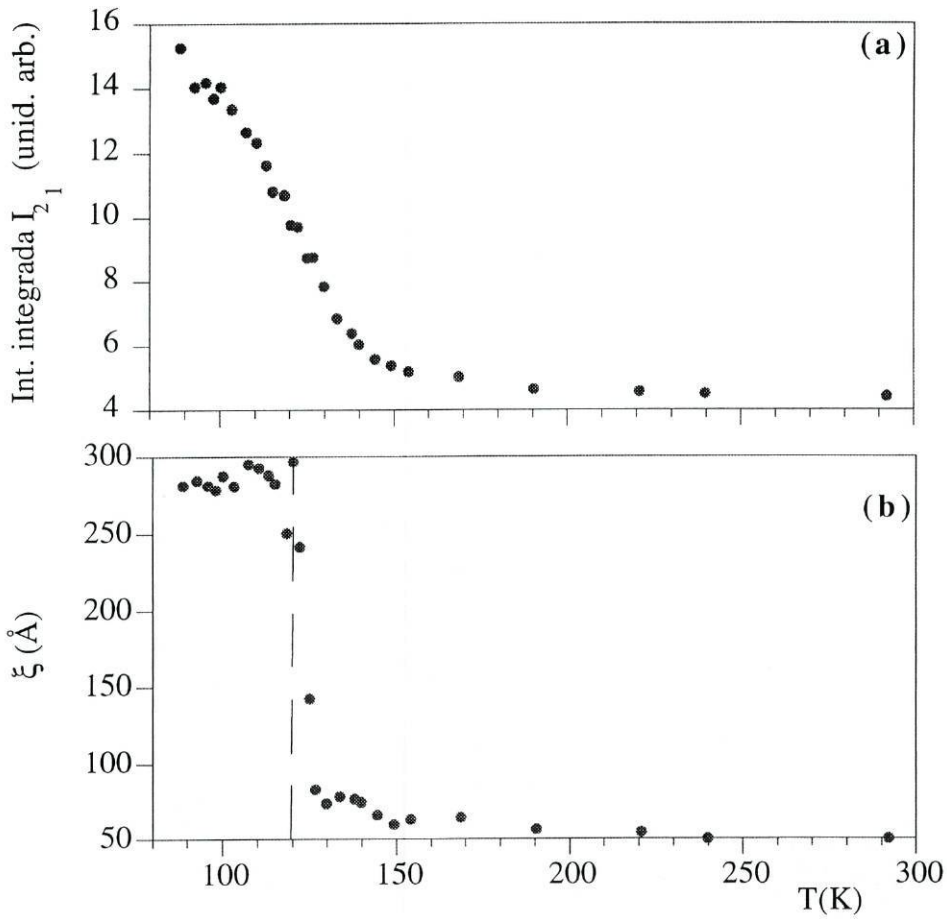


Figura 4.16. Dependência na temperatura da intensidade integrada do pico de Bragg obtido por difracção nos planos (0 5 0) do BA (a) e do comprimento de correlação associado (b).

O valor de $I_{2_1}(T)$ cresce muito lentamente desde 300 K até 180 K e a partir desta temperatura a taxa de variação de I_{2_1} aumenta até 119 K, aproximadamente. Abaixo de 119 K, a taxa de variação de I_{2_1} diminui, de modo que I_{2_1} tende para um valor de saturação abaixo de 100 K, sendo cerca de 4 vezes maior do que o valor à temperatura ambiente. A taxa de variação de $I_{2_1}(T)$ tem o seu valor máximo junto de 119 K.

A evolução em temperatura do comprimento de correlação ξ tem um crescimento rápido a 119 K, assinalando o aparecimento de uma ordem, não envolvendo, em média, mais do que 30 células unitárias (figura 4.16(b)). O aumento de ξ ocorre à temperatura em que a taxa de variação de $I_{2_1}(T)$ é máxima. O comportamento de $I_{2_1}(T)$ e de $\xi(T)$ revela também a existência de efeitos precursores, 60 K acima de T_{c2}. Este resultado está de acordo com o facto de que a polarização espontânea medida segundo *c* ser diferente de zero já acima de T_{c2} [4.12, 4.16].

A figura 4.17(a) mostra a evolução da intensidade dos picos de Bragg em função da temperatura, $I_n(T)$, obtidos por difracção nos planos (0 0 3). A correspondente dependência na temperatura da intensidade integrada das componentes lorentziana e gaussiana dos picos de Bragg está apresentada na figura 4.17(b).

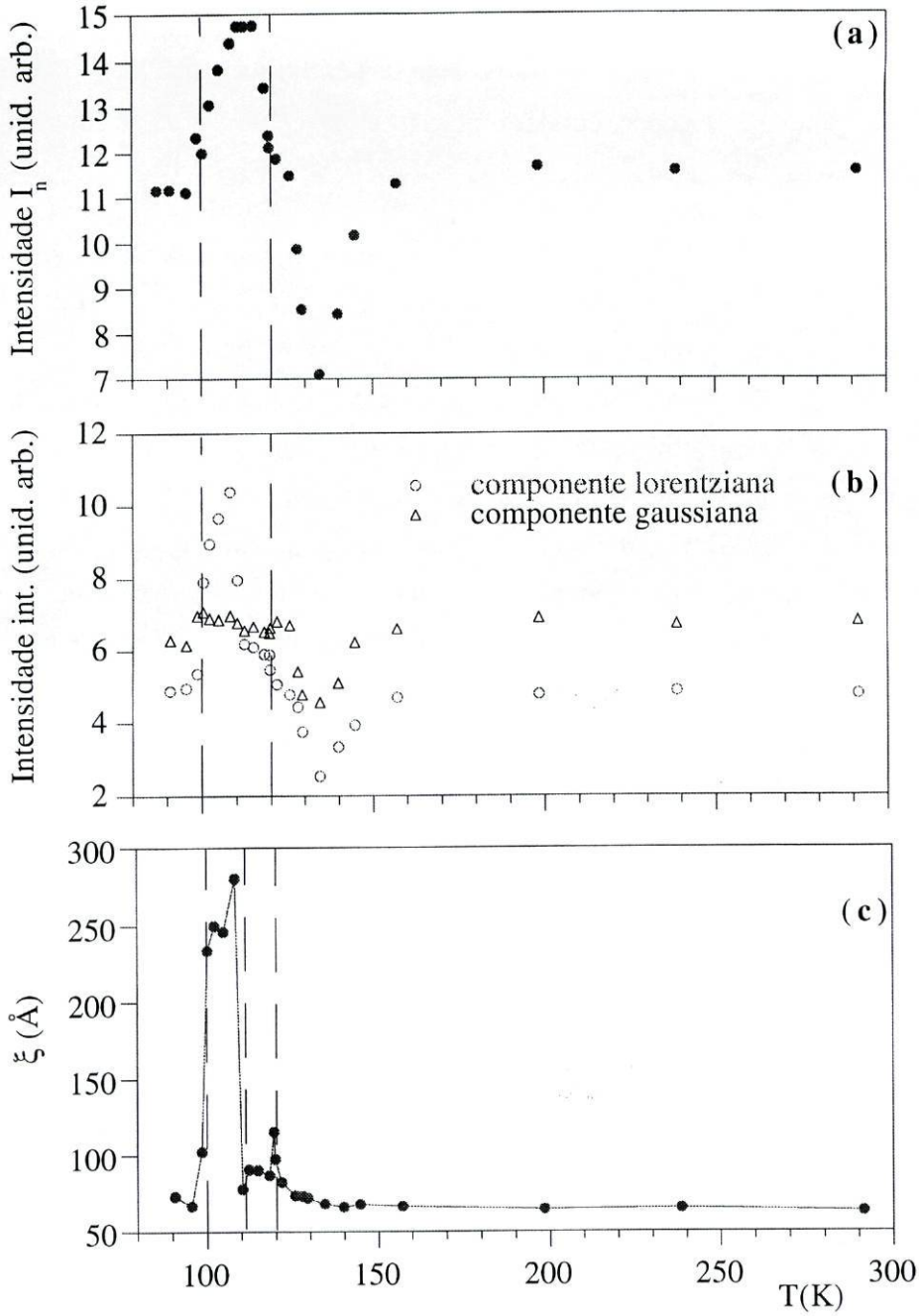


Figura 4.17. Dependência na temperatura: (a) da intensidade integrada no pico de Bragg obtido por difracção nos planos (0 0 3), (b) da intensidade das componentes gaussiana e lorentziana do pico de Bragg e (c) do comprimento de correlação associado à componente lorentziana.

$I_n(T)$ é praticamente constante acima de 150 K, decrescendo até tomar o valor mínimo a 135 K. Entre 135 K e 114 K, $I_n(T)$ cresce à medida que a temperatura decresce. Entre 114 K e 107 K, $I_n(T)$ é praticamente constante, decresce novamente a partir de 107 K e, abaixo de 100 K, $I_n(T)$ retoma valores próximos dos que apresenta à temperatura ambiente. As variações de $I_n(T)$ são da ordem de 40 %. A figura 4.17(c) mostra o comprimento de correlação, ξ, em função da temperatura. Observamos que desde 300 K até 130 K $\xi(T)$ é praticamente constante, começando a aumentar a partir de 130 K. A 119 K, $\xi(T)$ apresenta uma pequena anomalia muito estreita. Entre 107 K e 100 K, $\xi(T)$ cresce abruptamente, tomando valores próximos de 250 Å.

Abaixo de 100 K, ξ(T) retoma os valores obtidos à temperatura ambiente. O abrupto crescimento de ξ(T) entre 100 K e 107 K denota o início de um estado ordenado, não envolvendo mais do que cerca de 20 células unitárias. Deste estudo pode-se concluir que abaixo de 100 K a simetria do BA é P1n1.

4.1.4.2. Arseniato de betaína deuterado: $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

A figura 4.18(a) mostra a intensidade dos picos de Bragg, I_n(T), obtidos por difracção nos planos (0 0 3), em função da temperatura. I_n(T) apresenta duas anomalias. A anomalia a 160 K marca a transição para a fase antiferroeléctrica, enquanto que a anomalia a 132 K corresponde à transição antiferro-ferroeléctrica. I_n(T) cresce monotonamente até 80 K, a partir da qual toma um valor que é cerca de 8 vezes o seu valor à temperatura ambiente. O aumento da intensidade dos picos de Bragg pode estar relacionado com uma quebra local de simetria, traduzindo-se pela perda gradual do plano de deslizamento *n*. As pequenas variações de intensidade, logo abaixo das temperaturas T_{c2} e T_{c3}, podem estar associadas a flutuações na região crítica. Na figura 4.18(b) podemos observar que o comprimento de correlação, ξ(T), é praticamente constante em toda a gama de temperaturas estudada, tomando o valor aproximado de 215 Å. Este facto parece indicar que o comportamento crítico nesse composto não tem influência na direcção *b*.

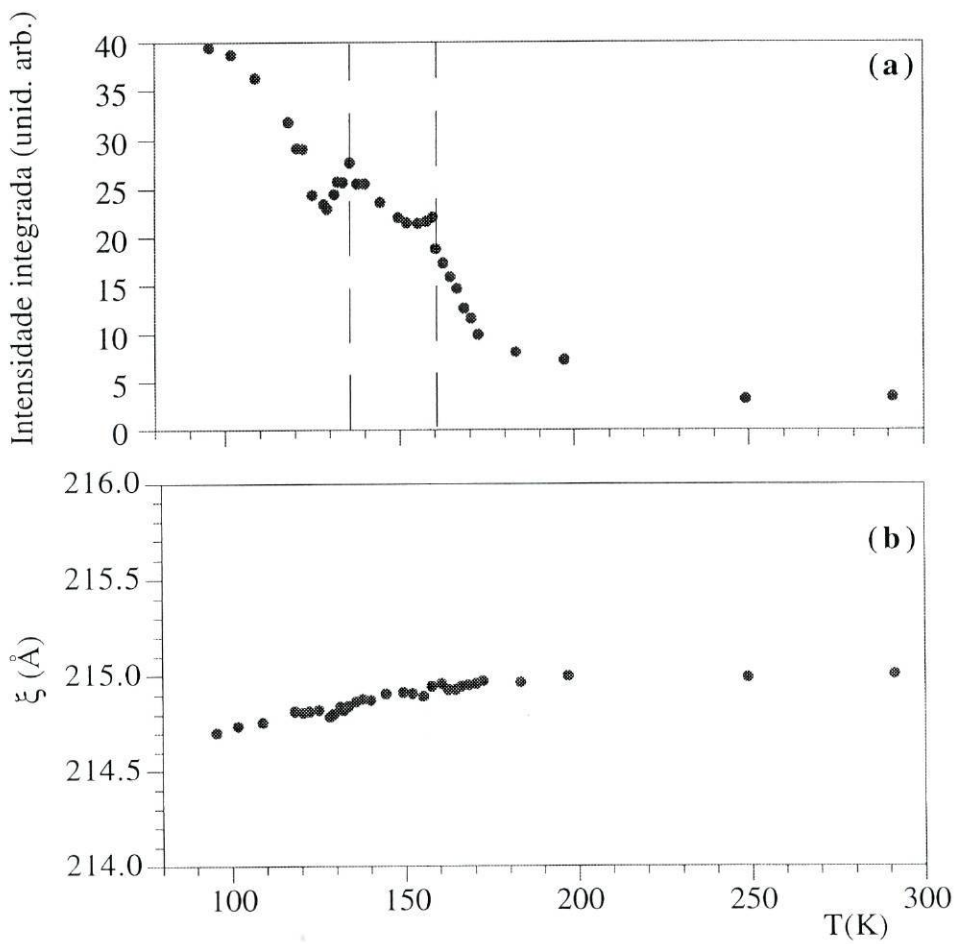


Figura 4.18. Dependência na temperatura da intensidade integrada do pico de Bragg obtido por difracção nos planos (0 0 3).

Para estudar o comportamento do eixo helicoidal 2_1 em função da temperatura nas fases de baixa temperatura no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, analisamos os picos de Bragg obtidos por difracção nos planos (0 3 0). Esta análise permitiu-nos concluir que os picos de Bragg são o resultado da soma de três picos de difracção, como se observa na figura 4.19. Assim, ajustamos aos dados da intensidade difractada, I(2θ), a soma de duas funções lorentzianas e uma função gaussiana. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.20.

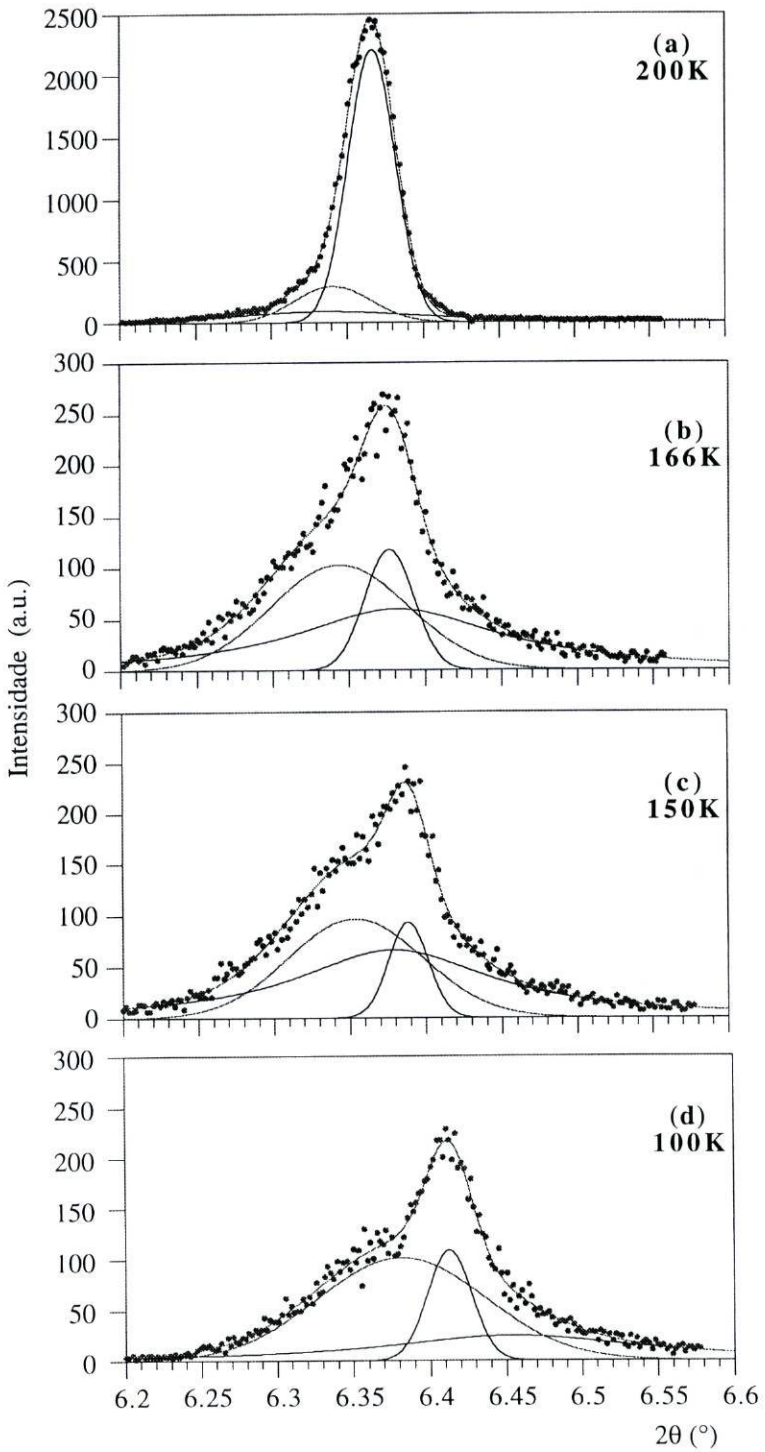


Figura 4.19. Exemplos dos melhores ajustes ao perfil dos picos de difracção obtidos a partir da reflexão nos planos cristalográficos (0 3 0) do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, a várias temperaturas.

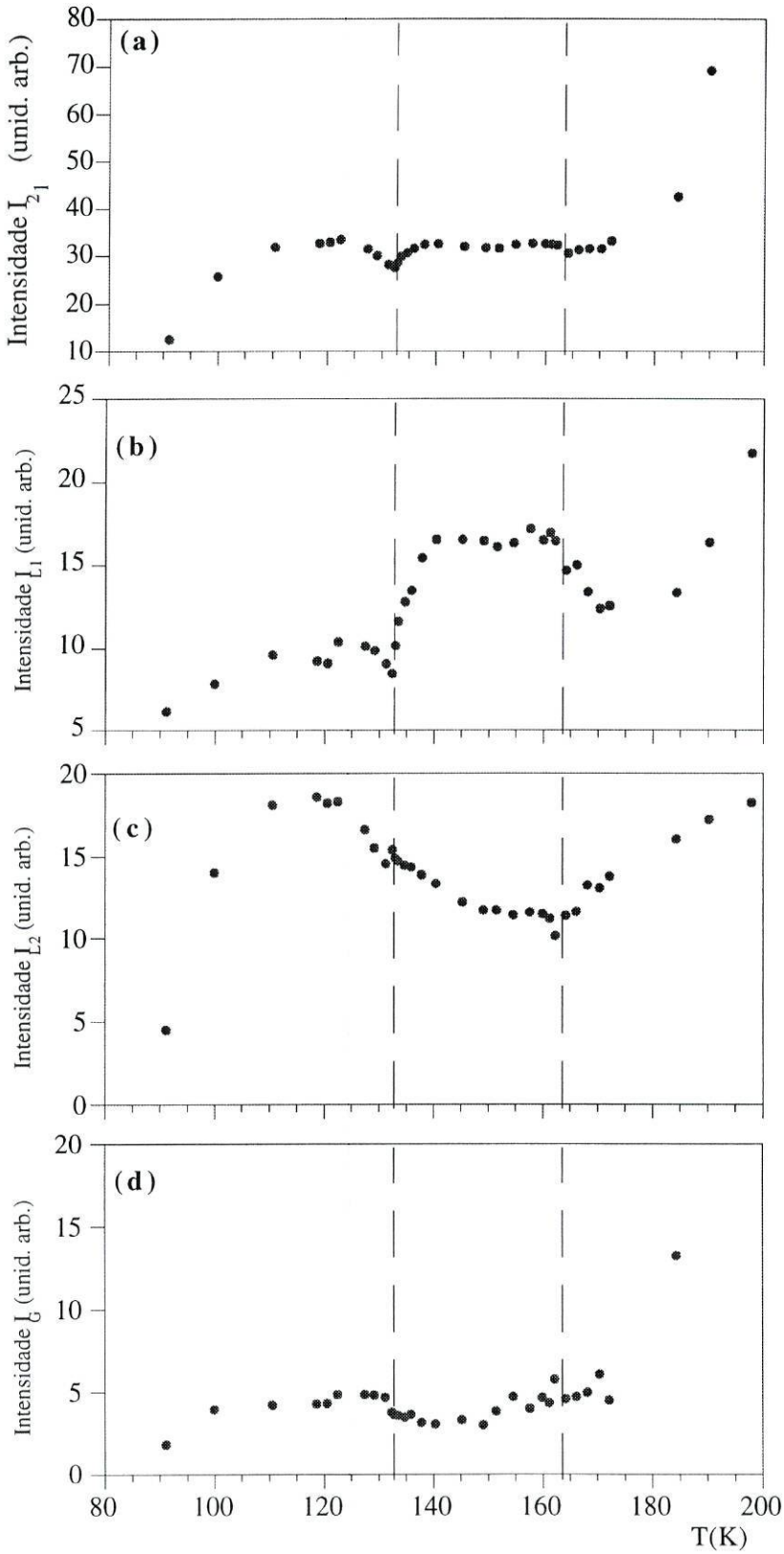


Figura 4.20. Dependência na temperatura (a) da intensidade integrada dos picos de Bragg nos planos cristalográficos (0 3 0) do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, (b) e (c) da intensidade integrada das componentes lorentzianas L1 e L2, (d) da componente gaussiana.

O rápido decréscimo da intensidade das componentes lorentzianas, I_{L1} e I_{L2} (figura 4.20) pode significar o aparecimento de alguma desordem relacionada com a existência de interacções competitivas do tipo antiferroeléctrico e ferroeléctrico. As intensidades das componentes gaussianas e lorentziana são sensíveis às transições de fase que ocorrem neste sistema, porém, o seu o comportamento é complexo, sendo difícil tirar conclusões sobre a existência ou não do eixo helicoidal nas fases de baixa temperatura.

Na figura 4.21, podemos observar que comprimento de correlação, $\xi(T)$, é praticamente constante na fase paraeléctrica, tomando valores da ordem de 160 Å. A 140 K, $\xi(T)$ decresce rapidamente, atingindo o valor mínimo a 128 K e abaixo desta temperatura cresce até saturar para valores da ordem de 130 Å. De um modo geral, os comprimentos de correlação obtidos para o BA são superiores aos obtidos para o $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, o que significa que neste último sistema, as interacções existentes fazem intervir um menor número de células unitárias do que no BA. Este resultado pode estar associado a uma distribuição não homogénea do deutério no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

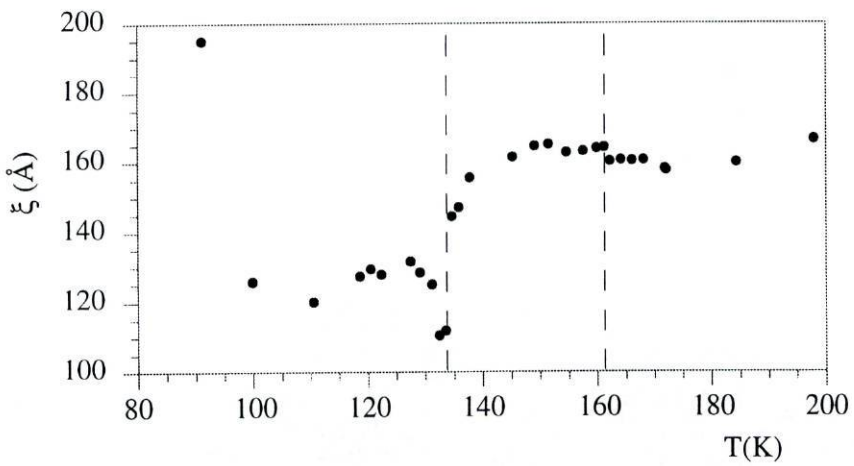


Figura 4.21. Comprimento de correlação ξ dos picos de Bragg em função da temperatura, obtidos por reflexão nos planos cristalográficos (0 3 0).

4.1.5. Interpretação e discussão dos resultados.

4.1.5.1. O arseniato de betaína.

O conjunto de ausências sistemáticas observado nas experiências de difracção de raios X em monocristal, à temperatura ambiente, é compatível com o grupo espacial P1 $2_1/n$ 1. Atendendo a que o factor de estrutura dos átomos de hidrogénio é pequeno, o grupo espacial do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ corresponde à simetria dos átomos pesados. Estes átomos ocupam posições gerais de simetria *1*. Contudo, os mapas de diferenças de densidade electrónica obtidos no BA à temperatura ambiente, parecem indicar que o protrão H15 não está estatisticamente desordenado, apontando para a existência de uma quebra local de simetria no BA que não é evidenciada no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Esta interpretação pode explicar o facto das figuras de mérito obtidas na indexação dos picos de difracção ser menor no BA do que nos

compostos fortemente deuterados (ver tabela 4.1). Esta quebra local de simetria deve-se única e exclusivamente a uma tendência de localização do protão H15 junto de um dos átomos O6, pelo que a estrutura média do BA, que é detectada nas experiências de raios X, corresponde à estrutura dos átomos pesados. Para efeitos de cálculos com base nos métodos da teoria dos grupos, admitiremos, então, que a simetria da estrutura do $BA_{1-x}DBA_x$ à temperatura ambiente é P1 $2_1/n$ 1 e que os protões H13 e H15 ocupam posições especiais, de simetria $\bar{1}$, de modo a garantir todos os elementos de simetria do grupo factor da célula unitária, enquanto que os restantes átomos ocupam posições gerais de simetria *1*.

A análise do comportamento dos parâmetros cristalográficos no BA em função da temperatura mostrou claramente a existência de duas transições de fase estruturais que ocorrem num curto intervalo de temperaturas: uma a 119 K e outra a 107 K, marcadas pelas anomalias no comportamento térmico do parâmetro $a\sin\beta$(T). Atendendo que a contribuição dos fonões para a energia térmica na aproximação de Debye é dada pela equação 4.1, vemos que as variações dos parâmetros cristalográficos são proporcionais à variação da energia térmica média. Deste modo, a derivada do parâmetro cristalográfico em ordem à temperatura é proporcional à derivada de C_v em ordem à temperatura. Assim, as anomalias do calor específico correspondem às anomalias nos parâmetros cristalográficos. Embora a observação de duas anomalias do coeficiente piroeléctrico segundo *c*, p_c(T), e a larga anomalia na constante dieléctrica, ε_c'(T), apontassem para um comportamento crítico complexo entre 110 K e 119 K, é a primeira vez que se observa uma clara evidência experimental para a existência de duas transições de fase neste intervalo de temperaturas. O comportamento anómalo observado em $a\sin\beta$(T) e na intensidade integrada I_a(T) e I_c(T) entre 140 K e 210 K são manifestações de efeitos precursores das transições de fase a baixas temperaturas.

O grupo espacial da fase ferroeléctrica que tem por limite superior a temperatura 107 K no BA é P1n1. O estudo da dependência com a temperatura da intensidade integrada I_2(T) do pico de Bragg utilizado para testar a regra de extinção associada ao eixo helicoidal mostra uma variação significativa a 119 K mas não nos permite determinar com exactidão a temperatura a que se dá a perda do eixo helicoidal. A simetria P1n1 é compatível com o aparecimento de uma polarização espontânea no plano *ac*. A intensidade dos picos de Bragg obtidos por difracção nos planos (0 0 3), I_n(T), apresenta variações não muito significativas no intervalo de temperaturas entre 100 K e 150 K, podendo corresponder a flutuações persistentes nesta extensa região de temperaturas.

O comprimento de correlação ξ(T) calculado a partir da largura da componente lorentziana dos picos de Bragg, associados às reflexões nos planos (0 5 0) (figura 4.16) não diverge a 119 K, mas apresenta uma descontinuidade de 250 Å a essa temperatura. Este comportamento mostra claramente que não são só interacções de longo alcance que estão directamente envolvidas na transição de fase a 119 K. Abaixo dessa temperatura, os valores relativamente baixos do comprimento de correlação podem ser interpretados como o estabelecimento de uma ordem que ocorre em regiões do espaço com dimensões de 20 a 30 células unitárias com características polares. A hipótese da existência de agregados polares é

apoiada pela forte dispersão da constante dieléctrica abaixo de 119 K, pelas elevadas perdas dieléctricas, medidas segundo *c*, na região crítica do BA [4.12] e pelo comportamento da polarização em função do campo eléctrico d.c. aplicado abaixo de 119 K. De facto, a 80 K, polarização espontânea do BA, na direcção *c*, é pequena (cerca de 0,16 $\mu C \cdot cm^{-2}$) e o seu valor aumenta para valores entre 2 a 3 $\mu C \cdot cm^{-2}$ à medida que a intensidade do campo eléctrico contínuo aumenta até 900 $V.cm^{-1}$ [4.12]. Este comportamento da polarização pode ter origem na reorientação de agregados polares induzida pelo campo eléctrico.

O comprimento de correlação, calculado a partir da largura da componente lorentziana dos picos de Bragg obtidos por reflexão nos planos (0 0 3) (figura 4.17) dá indicações quanto à extensão de fenómenos de coerência no plano *ab*. Como vimos, o parâmetro *b* tem um comportamento regular em temperatura, significando que esta direcção não é sensível ao comportamento crítico do material. Deste modo, a anomalia que observamos no comprimento de correlação $\xi(T)$ entre 100 K e 107 K pode ser interpretado como uma consequência de um fenómeno cooperativo, associado a interacções na direcção *a*, envolvendo cerca de 20 células unitárias. Uma análise semelhante das reflexões nos planos (0 5 0) (figura 4.16) mostra uma variação abrupta de $\xi(T)$ na vizinhança de 119 K. Dado que estas reflexões dão informação acerca do plano *ac* e os resultados anteriormente descritos mostram que $\xi(T)$ só tem valores apreciáveis entre 107 K e 100 K, será plausível admitir que as anomalias em $\xi(T)$ a 119 K estão associadas à ordenação cooperativa das pontes de hidrogénio O4-H13···O4 a 119 K.

4.1.5.2. O arseniato de betaína deuterado.

Os resultados obtidos no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ mostram que a deuteração do BA induz mudanças drásticas no comportamento dos parâmetros cristalográficos, reflectindo a importância que as pontes de hidrogénio têm na dinâmica destes sistemas. Porém, o comportamento complexo da intensidade dos picos de Bragg em função da temperatura, dificulta a interpretação dos resultados.

Tal como sucede no BA, o comportamento dos parâmetros cristalográficos $a\sin\beta$ e $c\sin\beta$ junto das temperaturas de transição de fase é assinalado por pequenas anomalias, contrastando com as acentuadas anomalias observadas nas propriedades dieléctricas do $BA_{1-x}DBA_x$ em função da temperatura.

4.2 Determinação da simetria e da actividade óptica dos modos normais de vibração no sistema $BA_{1-x}DBA_x$.

Em seguida determinaremos a simetria dos modos de vibração do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ na fase paraeléctrica e do composto BA na fase ferroeléctrica. Este estudo servirá de base para a análise e interpretação dos espectros de reflectividade no infravermelho e de difusão Raman obtidos no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

4.2.1. Simetria e actividade óptica dos modos normais de vibração do $BA_{1-x}DBA_x$ na fase paraeléctrica.

Na fase paraeléctrica, a célula unitária dos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$ tem quatro moléculas, correspondendo a 108 átomos. De acordo com a análise dos dados estruturais obtidos por difracção de raios X à temperatura ambiente, os protões H13 e H15 ocupam posições especiais de simetria $\bar{1}$ e os restantes átomos ocupam posições gerais na célula unitária, de simetria *1*. O grupo factor do $BA_{1-x}DBA_x$ é isomorfo do grupo pontual cristalográfico *2/m* , constituído pelos elementos de simetria *1*, *2*, $\bar{1}$ e *m*. [4.17].

Seguidamente, iremos aplicar alguns resultados da teoria de grupos para a determinação da simetria e da actividade óptica dos modos normais do $BA_{1-x}DBA_x$ na fase paraeléctrica.

4.2.1.1. Representações do grupo factor induzidas pelas representações das vibrações do ião arseniato.

O ião arseniato livre tem simetria tetraédrica, descrita pelo grupo molecular $\bar{4}3m$ [4.18]. Tem nove modos normais de vibração: o modo de extensão totalmente simétrico não degenerado, ν_1; o modo de torção duplamente degenerado, ν_2; o modo de extensão não-simétrico triplamente degenerado, ν_3, e o modo de flexão não-simétrico triplamente degenerado, ν_4. A tabela 4.9 mostra as representações irredutíveis do grupo molecular correspondentes aos seus modos normais de vibração de um ião tetraédrico [4.18]:

Modo interno	Representação irredutível	Actividade óptica
ν_1	A_1	Raman
ν_2	E	Raman
ν_3	F_2	Infravermelho, Raman
ν_4	F_2	Infravermelho, Raman

Tabela 4.9 Simetria e actividade óptica dos modos internos do ião arseniato livre.

A figura 4.22 mostra uma representação dos modos normais do ião livre [4.18].

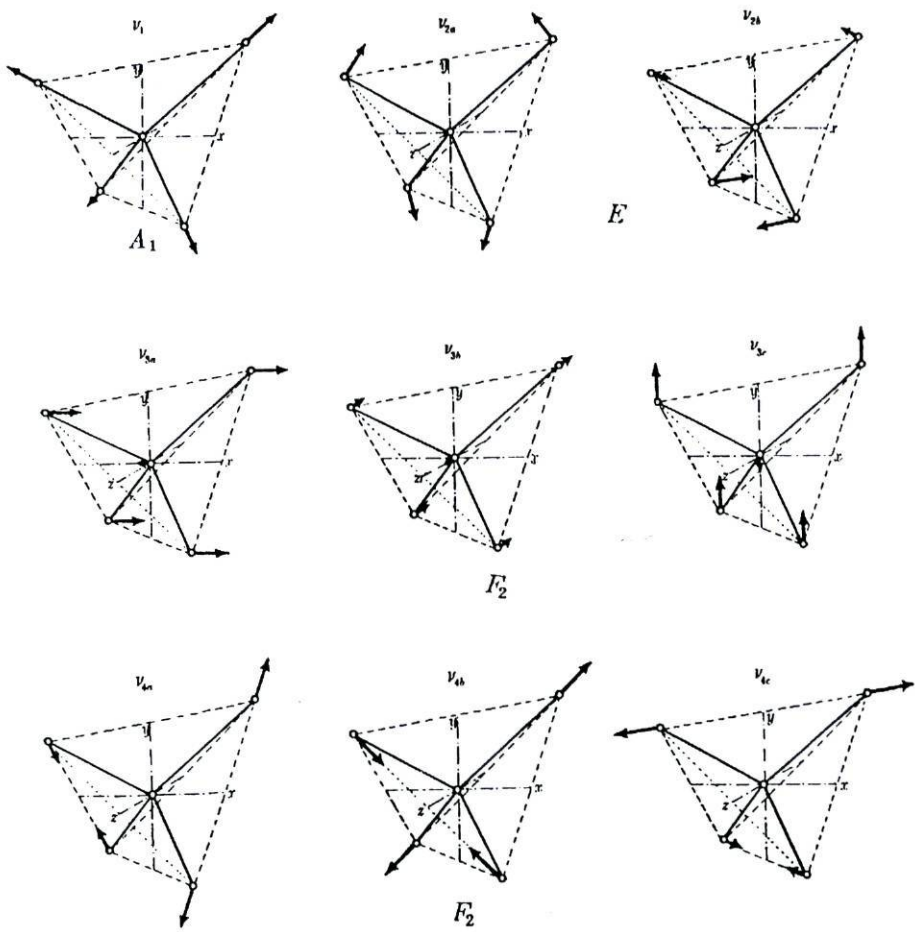


Figura 4.22. Modos de vibração de um ião tetraédrico livre XY_4. Os eixos binários são definidos pelas linhas a traço-ponto [4.18].

Para além dos modos de vibração do ião arseniato, temos ainda a considerar os graus de liberdade de translação (Tx, Ty ,T_z) e de rotação (R_x, Ry ,R_z), que dão origem a alguns dos modos externos do cristal. Consultando uma tabela de caracteres do grupo pontual $\bar{4}3m$ podemos concluir que as representações irredutíveis associadas aos movimentos de translação e de rotação do ião arseniato livre são F_2 e F_1, respectivamente [4.17].

O grupo local da posição ocupada pelo ião arseniato é *1*. O diagrama 4.1 apresenta a correlação entre o grupo molecular $\bar{4}3m$ e o grupo factor da célula unitária (isomorfo ao grupo pontual *2/m*) através do grupo local *1* e mostra a distribuição dos graus de liberdade dos quatro iões arseniato pelas representações irredutíveis do grupo factor da célula unitária.

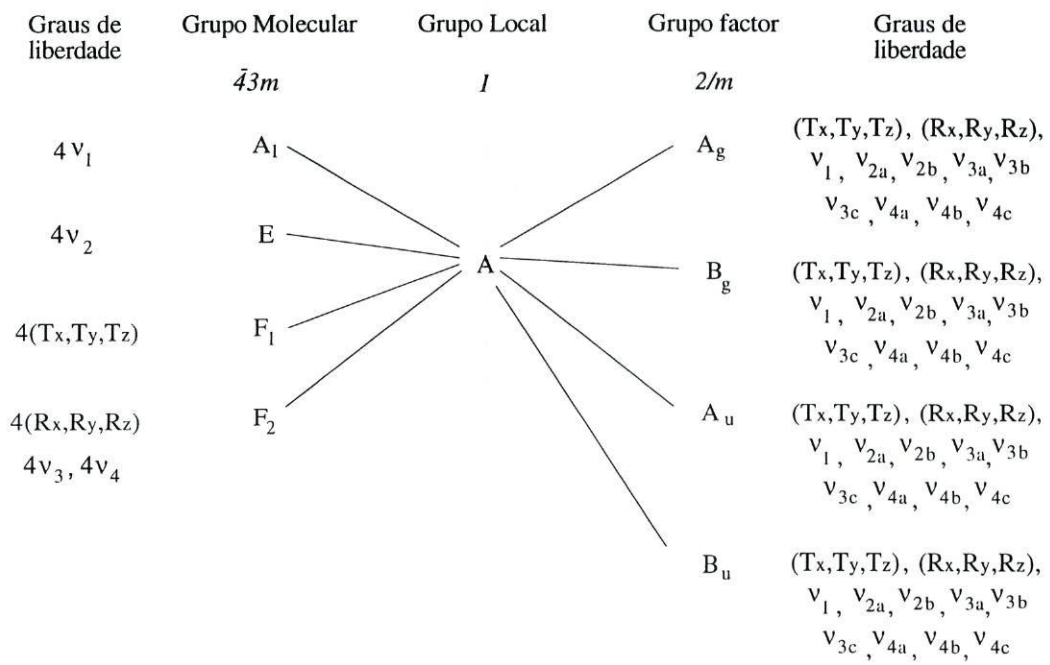


Diagrama 4.1. Tabela de correlação entre o grupo molecular do ião arseniato livre e o grupo factor da célula unitária do $BA_{1-x}DBA_x$ e distribuição dos modos normais do ião arseniato pelas representações irredutíveis do grupo factor.

A representação redutível gerada pelos graus de liberdade de translação e rotação do ião arseniato no cristal é dada pela expressão:

$$\Gamma_{ext}(AsO_4^{3-}) = (3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u)_{trans} + (3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u)_{rot}\,, \qquad (4.3)$$

e a representação redutível gerada pelos modos internos de vibração do ião arseniato é:

$$\Gamma_{int}(AsO_4^{3-}) = 9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u\,. \qquad (4.4)$$

4.2.1.2. Representações do grupo factor induzidas pelas representações das vibrações da molécula de betaína.

A molécula de betaína, $(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$, livre tem um plano de reflexão e a sua simetria é descrita pelo grupo molecular *m*. O plano de reflexão da molécula de betaína livre contém a cadeia central, como está ilustrado na figura 4.23.

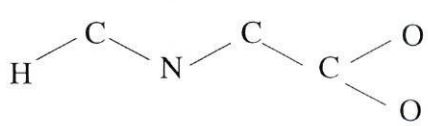


Figura 4.23. Átomos da cadeia da molécula de betaína livre. O plano de simetria coincide com o plano definido pela página.

Apenas os átomos que se encontram no plano de reflexão são invariantes sob a operação de reflexão nesse plano.

Com base nestas considerações e utilizando o método do grupo factor, é possível determinar os caracteres da representação redutível para cada classe de simetria do grupo molecular *m*. Utilizando a "fórmula mágica" (2.159) calculamos o número de vezes que cada representação irredutível do grupo molecular *m* aparece na representação redutível das vibrações da molécula de betaína. A tabela 4.10 apresenta o resultados destes cálculos.

m	1	m	n^{tot}
A'	1	1	32
A''	1	-1	25
$\mathcal{M}_j$	19	7	
χ_j^{total}	57	7	

Tabela 4.10. Resultado dos cálculos aplicando o método do grupo factor para a determinação da simetria dos modos normais de vibração da molécula de betaína livre.

A representação dos modos de translação e de rotação da betaína é:

$$\Gamma(\text{betaína}) = (2A' + A'')_{trans} + (A' + 2A'')_{rot} . \qquad (4.5)$$

e a representação dos modos internos é:

$$\Gamma(\text{betaína}) = 29A' + 22A'' . \qquad (4.6)$$

Em seguida, vamos correlacionar os graus de liberdade da molécula de betaína livre com os modos externos e internos que esta molécula gera no cristal. O grupo local da molécula de betaína na célula unitária é *1*. O diagrama 4.2 mostra a correlação entre o grupo molecular *m* e o grupo factor da célula unitária.

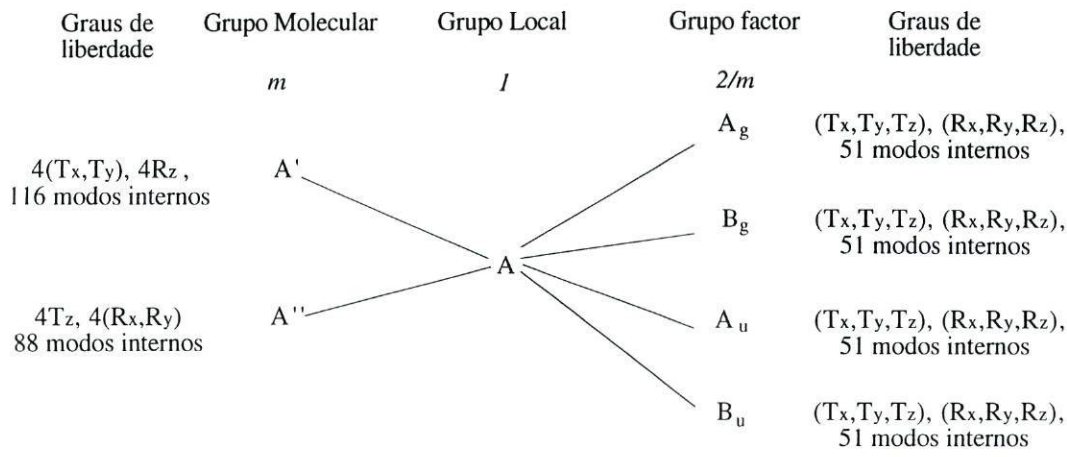


Diagrama 4.2. Tabela de correlação entre o grupo molecular da molécula de betaína livre e o grupo factor da célula unitária do $BA_{1-x}DBA_x$ e distribuição dos modos normais da molécula pelas representações irredutíveis do grupo factor.

A representação redutível gerada pelos graus de liberdade de translação e de rotação da molécula no cristal é:

$$\Gamma_{ext}\,(\text{betaína}) = (3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u)_{trans} + (3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u)_{rot}\,, \qquad (4.7)$$

e a representação redutível gerada pelas vibrações internas é:

$$\Gamma_{int}\,(\text{betaína}) = 51A_g + 51B_g + 51A_u + 51B_u\,. \qquad (4.8)$$

4.2.1.3. Representações do grupo factor induzidas pelas representações dos graus de liberdade de translação dos protões nas pontes de hidrogénio.

O diagrama 4.3 mostra a correlação entre o grupo pontual *1* dos protões/deuterões H12 e H14 e o grupo factor da célula unitária, através do grupo local *1*.

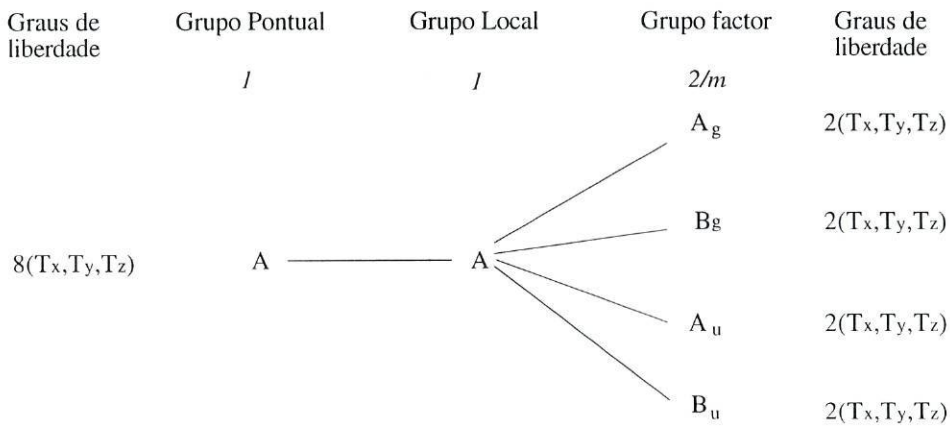


Diagrama 4.3. Correlação entre o grupo pontual dos protões/deuterões H12 e H14 e o grupo factor da célula unitária do $BA_{1-x}DBA_x$.

O diagrama 4.4 mostra a correlação entre o grupo pontual *1* dos protões/deuterões H13 e H15 e o grupo factor da célula unitária, através do grupo local $\bar{1}$.

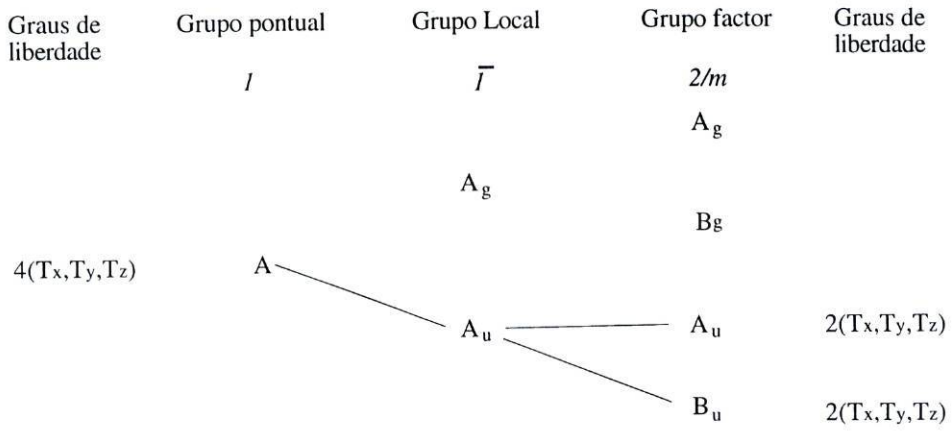


Diagrama 4.4. Correlação entre o grupo pontual dos protões/deuterões H13 e H15 e o grupo factor da célula unitária do $BA_{1-x}DBA_x$.

A representação irredutível dos graus translacionais dos protões é:

$$\Gamma(\text{protão}) = 6A_g + 6B_g + 12A_u + 12B_u. \qquad (4.9)$$

4.2.1.4. Representação redutível associada aos modos de vibração do $BA_{1-x}DBA_x$ na fase paraeléctrica.

A representação gerada pelos modos externos e internos do $BA_{1-x}DBA_x$ na fase paraeléctrica é dada pela expressão:

$$\Gamma(\text{total}) = 78A_g + 78B_g + 84A_u + 84B_u. \qquad (4.10)$$

De acordo com os cálculos efectuados, consideramos que o ião arseniato e a molécula de betaína constituem duas unidades moleculares distintas, pelo que a representação gerada pelos modos externos no $BA_{1-x}DBA_x$ é dada pela soma de (4.3) com (4.7):

$$\Gamma(\text{externos}) = 12A_g + 12B_g + 12A_u + 12B_u. \qquad (4.11)$$

A representação dos modos acústicos é dada por:

$$\Gamma(\text{acústicos}) = A_u + 2B_u. \qquad (4.12)$$

Subtraindo (4.12) a (4.10), obtemos a seguinte expressão para a representação dos modos ópticos do $BA_{1-x}DBA_x$:

$$\Gamma(\text{ópticos}) = 78A_g + 78B_g + 83A_u + 82B_u \qquad (4.13)$$

e a representação dos modos externos ópticos é:

$$\Gamma_{ext}(\text{ópticos}) = 12A_g + 12B_g + 11A_u + 10B_u. \qquad (4.14)$$

Como as representações irredutíveis são todas unidimensionais, nenhum modo é degenerado. São activos em Raman os modos de simetria A_g e B_g, enquanto que os modos de simetria A_u e B_u são activos em infravermelho.

O estudo da actividade Raman e infravermelha dos modos vibracionais do BA foi efectuado tomando o eixo helicoidal como o eixo Oy, o eixo cristalográfico *c* como o eixo Oz e o eixo cristalográfico *a* como o eixo Ox. O tensor Raman neste sistema de eixos toma a forma:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \text{ na simetria } A_g,$$

$$\begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \text{ na simetria } B_g. \qquad (4.15)$$

Os espectros cuja polarização dos campo incidente e difundido é xx, yy, zz e xz têm simetria A_g, enquanto que os espectros xy e yz têm simetria B_g.

Os espectros de reflectividade no infravermelho com polarização do campo de radiação paralela aos eixos Ox e Oz têm simetria B_u, e os espectros com polarização paralela a Oy têm simetria A_u.

4.2.2. Simetria e actividade óptica dos modos normais de vibração do BA na fase ferroeléctrica.

Na transição para a fase ferroeléctrica no BA, a célula unitária mantém as quatro moléculas [4] . A perda do eixo helicoidal 2_1 faz com que o grupo factor da célula unitária seja isomorfo ao grupo pontual cristalográfico *m*. Dado que o grupo factor da estrutura da fase ferroeléctrica é um subgrupo do grupo factor da fase paraeléctrica, isomorfo de *2/m*, é possível efectuar directamente a correlação entre os dois. O diagrama 4.5 mostra o resultado da correlação entre os grupos *2/m* e *m*.

[4] Embora não tivessemos estudado a estrutura da célula unitária do BA na fase ferroeléctrica, os resultados que obtivemos do estudo dos parâmetros cristalográficos em função da temperatura permitem concluir que não há duplicação da célula unitária. Por isso, o número de moléculas por célula unitária permanece igual a quatro entre 80 K e 300 K.

A representação redutível dos modos normais de vibração do BA na fase ferroeléctrica é dada por:

$$\Gamma(BA) = 162A' + 162A''. \tag{4.16}$$

A representação dos modos acústicos é:

$$\Gamma(\text{acústicos}) = 2A' + A''. \tag{4.17}$$

Deste modo, a representação dos modos ópticos do BA é:

$$\Gamma(\text{ópticos}) = 160A' + 161A''. \tag{4.18}$$

Na fase ferroeléctrica, a representação dos modos ópticos externos do BA é dada por:

$$\Gamma(\text{ópticos externos}) = 22A' + 23A''. \tag{4.19}$$

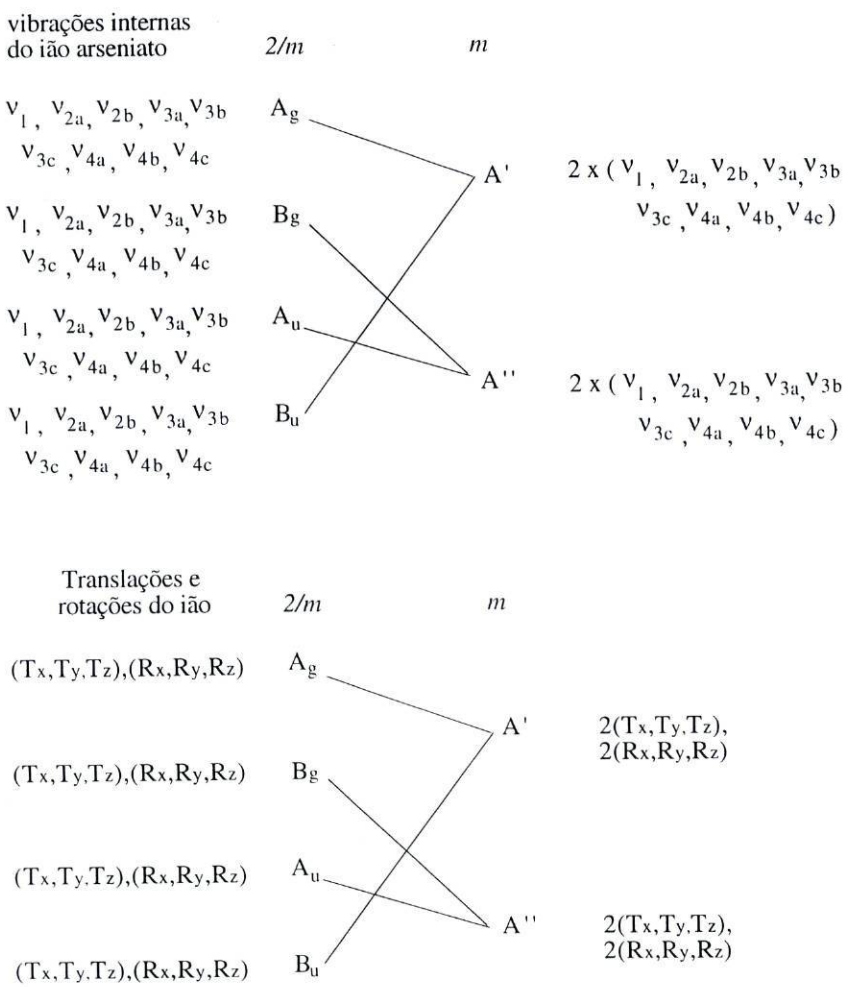


Diagrama 4.5 Correlação entre os grupos factores das fases paraeléctrica e ferroeléctrica do BA e distribuição dos modos vibracionais pelas representações irredutíveis do grupo factor *m* da fase ferroeléctrica.

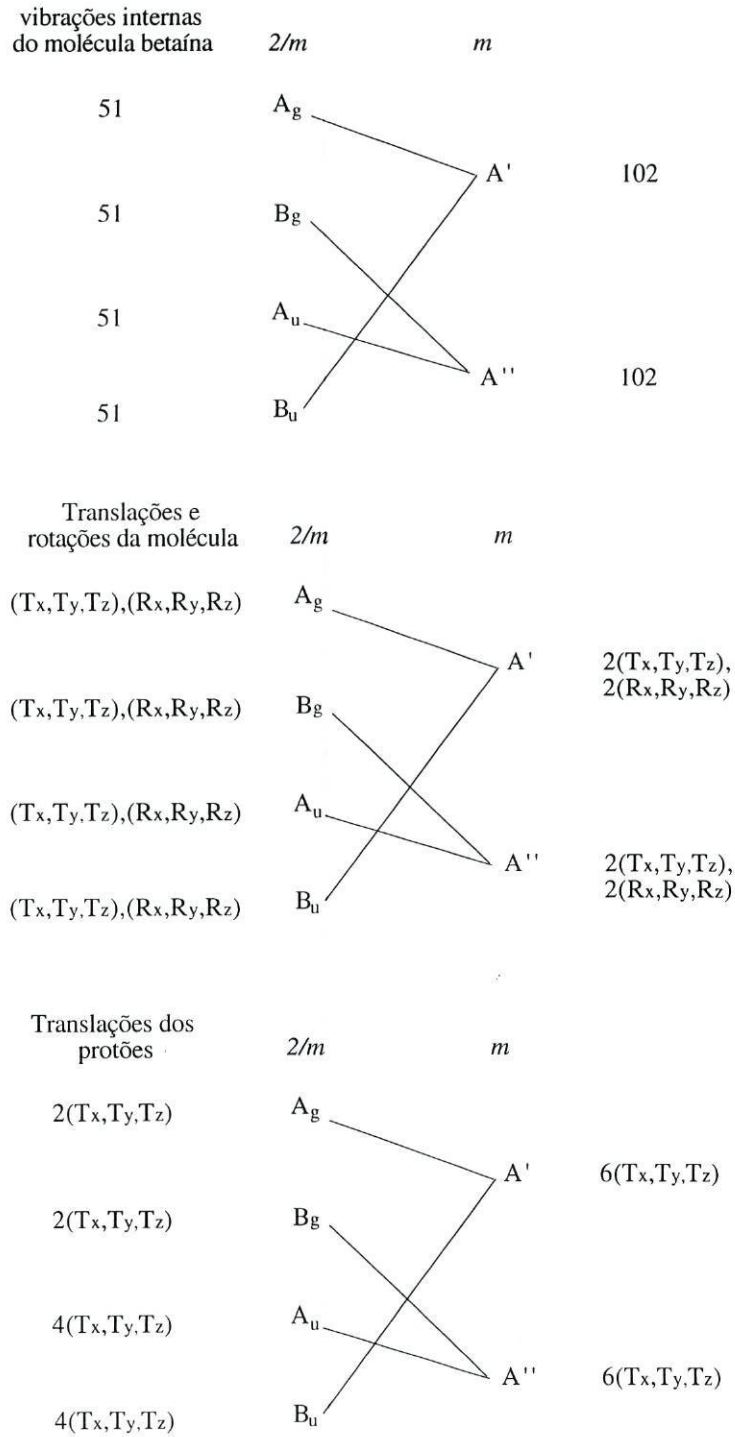


Diagrama 3.5. Continuação

Mantendo o mesmo sistema de eixos de referência, o tensor Raman na fase ferroeléctrica do BA toma a forma:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}$$ na simetria A',

$$\begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \text{ na simetria A''.} \qquad (4.19)$$

A perda do centro de inversão na transição de fase tem por consequência a alteração da actividade óptica dos modos vibracionais. Assim, na fase ferroeléctrica, todos os modos são activos em Raman e em infravermelho. Experimentalmente, este facto traduz-se pelo aparecimento de novas bandas nos espectros.

4.3. Resultados experimentais obtidos por espectroscopia vibracional no $BA_{1-x}DBA_x$.

No sistema $BA_{1-x}DBA_x$ a susceptibilidade relevante associada à instabilidade da rede é a susceptibilidade eléctrica complexa. Assim, esperamos que as espectroscopias de reflectividade no infravermelho e de difusão Raman sejam um meio útil para o estudo da dinâmica molecular neste sistema. As potencialidades destes métodos de espectroscopia foram anteriormente postas em evidência no estudo de outros compostos de betaína, $BP_{1-x}BPI_x$ e BCCD, bem como noutros compostos da família do KDP.

Em amostras devidamente orientadas, foram obtidos espectros de reflectividade no infravermelho e de difusão Raman a várias temperaturas. Dos espectros de reflectividade no infravermelho, só aqueles com polarização paralela aos eixos cristalográficos *a* e *c* se revelaram interessantes para o estudo do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Na realidade, o eixo *c* corresponde à direcção paralela às cadeias formadas pelos iões arseniato e às ligações O4-H13···O4, sendo aquela onde são mais significativas as anomalias dieléctricas, enquanto que a direcção *a* é aquela onde se orientam as moléculas de betaína e as outras três pontes de hidrogénio.

A figura 4.23 mostra os espectros da reflectividade no infravermelho ($R(\omega)$) do arseniato de betaína à temperatura ambiente, com polarizações paralelas aos eixos cristalográficos *a* e *c*. A figura 4.24 mostra a parte imaginária da constante dieléctrica ($\varepsilon''(\omega)$) do arseniato de betaína à temperatura ambiente, calculada a partir dos resultados experimentais apresentados na figura 4.23, utilizando o modelo factorizado para a constante dieléctrica, equação (2.104).

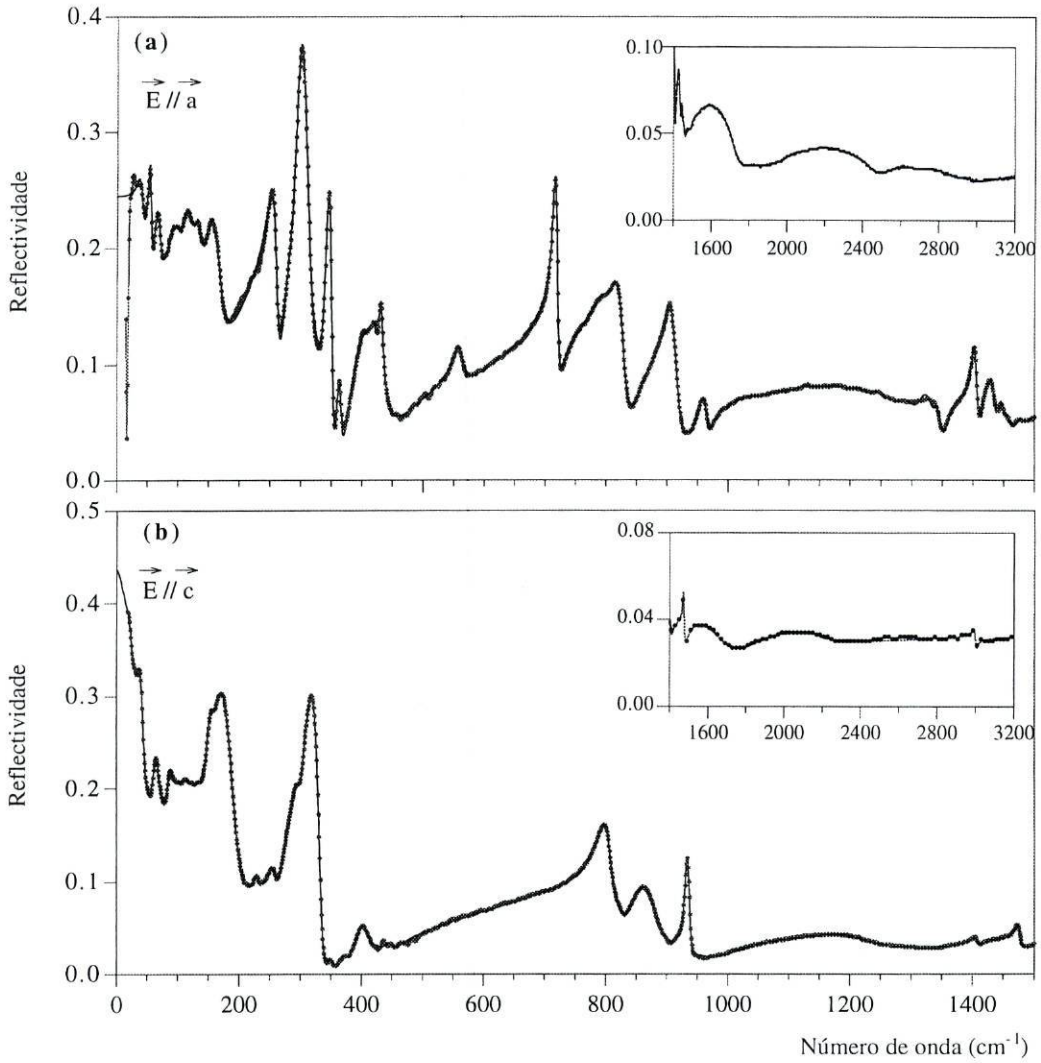


Figura 4.23. Espectros de reflectividade no infravermelho do BA obtidos à temperatura ambiente, com polarizações paralelas aos eixos cristalográficos *a* (a) e *c* (b). As linhas contínuas representam o melhor ajuste do modelo factorizado da constante dieléctrica complexa (equação (2.104)) aos dados experimentais.

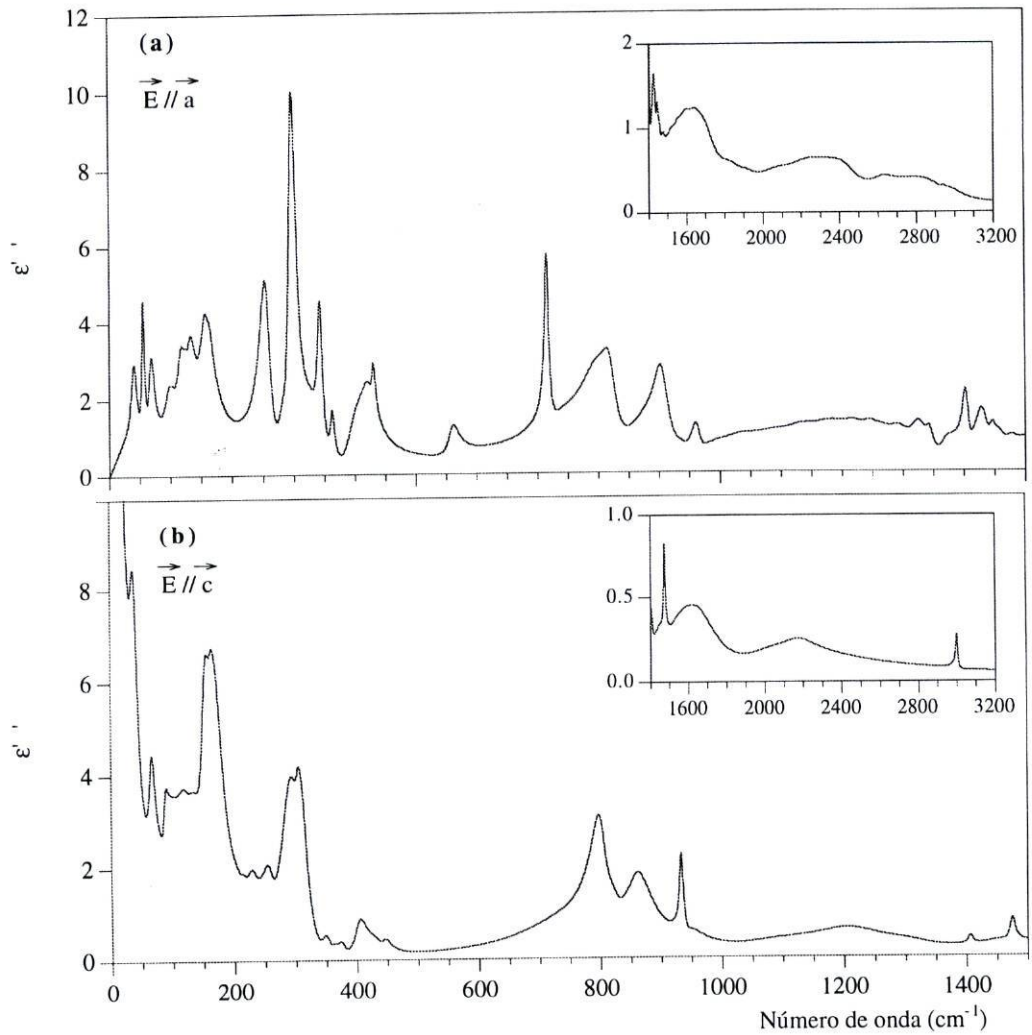


Figura 4.24. Espectros da parte imaginária da constante dieléctrica do BA na região do infravermelho, obtidos à temperatura ambiente, para as polarizações paralelas aos eixos cristalográficos *a* (a) e *c* (b).

Na figura 4.25 apresentamos os espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ à temperatura ambiente, polarizados paralelamente aos eixos cristalográficos *a* e *c*. A figura 4.26 mostra os espectros da parte imaginária da constante dieléctrica do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ à temperatura ambiente, calculada a partir dos resultados experimentais apresentados na figura 4.25, com base no modelo factorizado para a constante dieléctrica, dado pela equação (2.101).

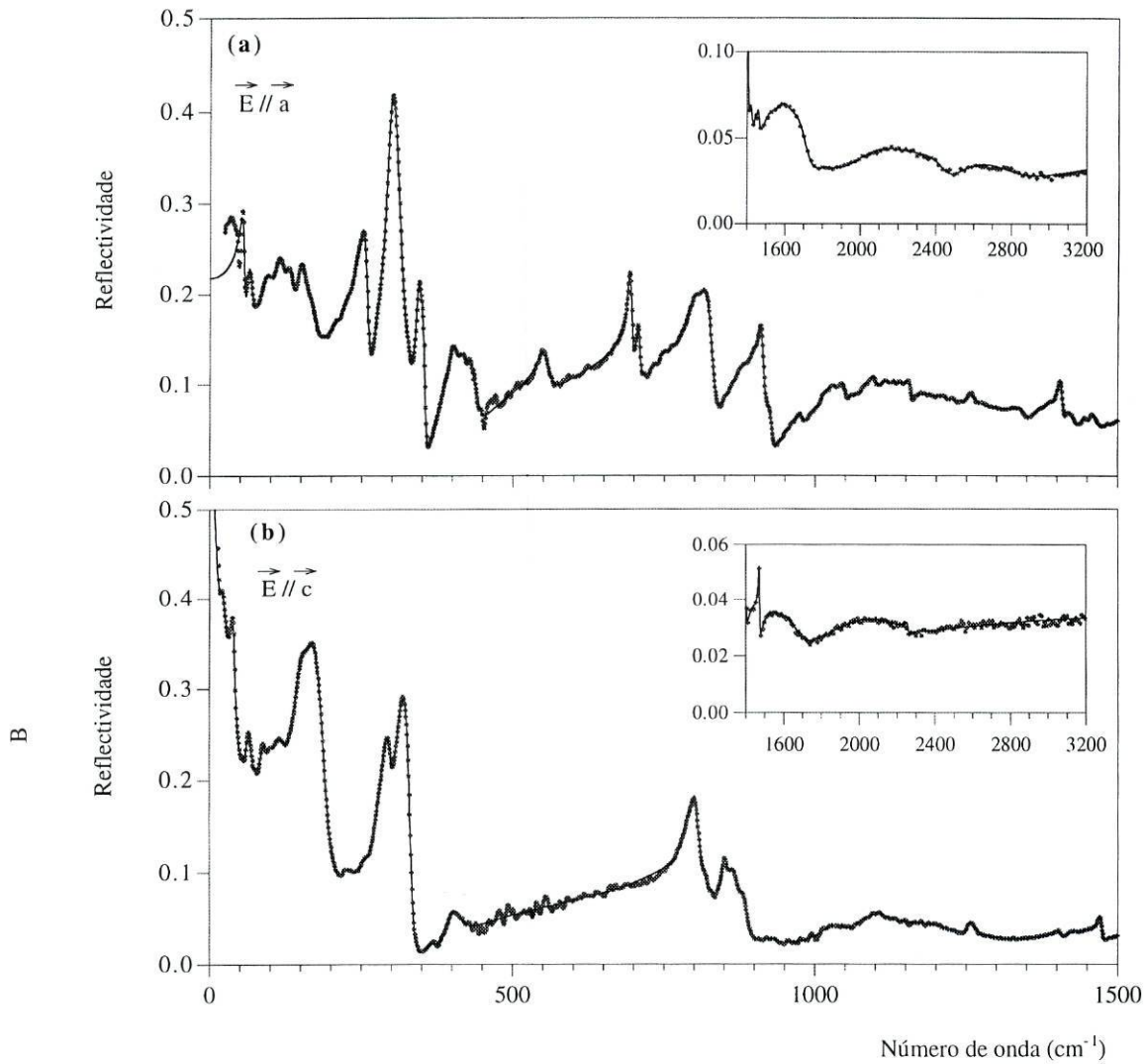


Figura 4.25. Espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ obtidos à temperatura ambiente, para as polarizações do campo eléctrico paralelas aos eixos cristalográficos *a* (a) e *c* (b). As linhas contínuas representam o melhor ajuste do modelo factorizado da constante dieléctrica complexa (equação (2.104)) aos dados experimentais.

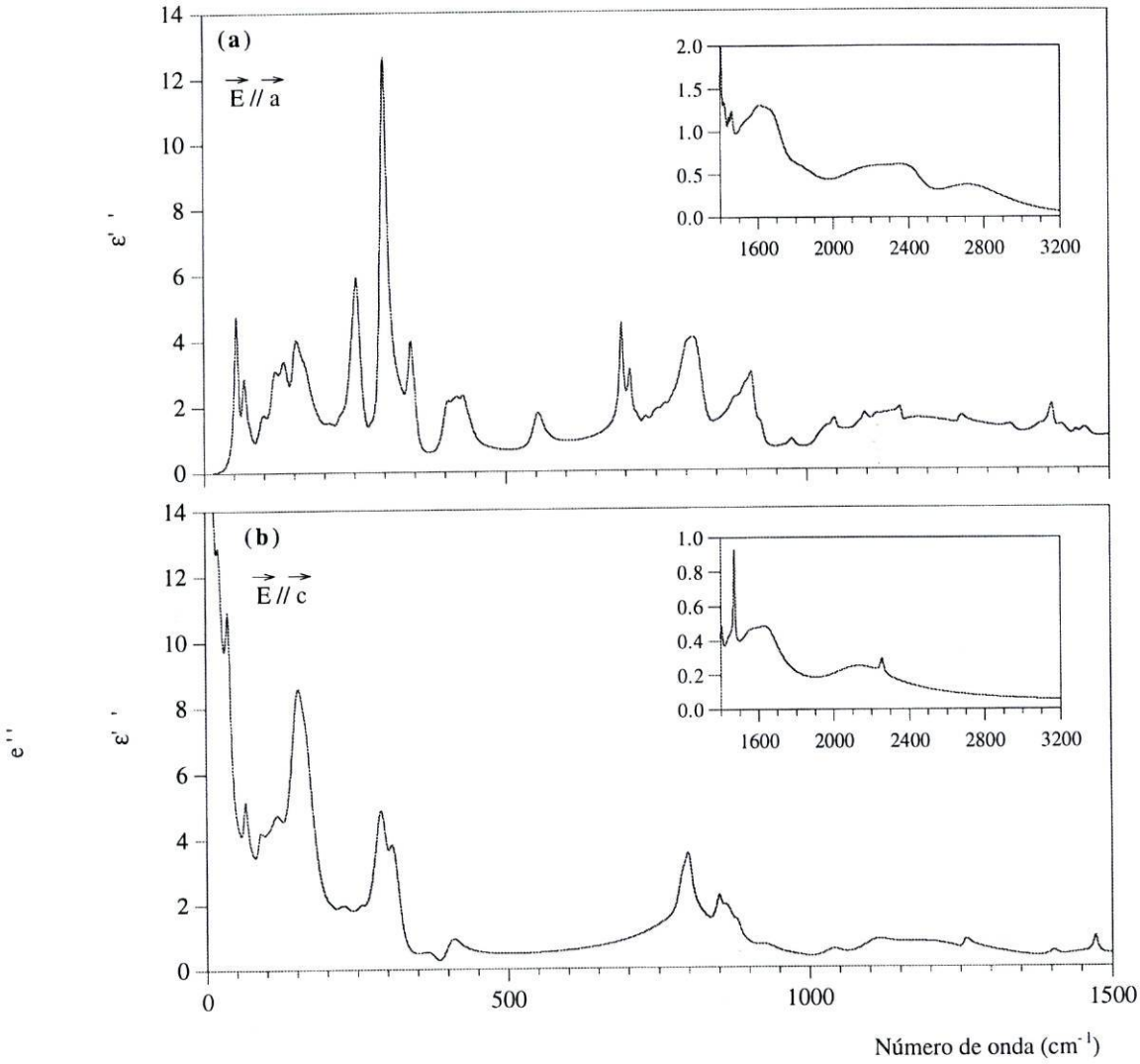


Figura 4.26. Espectros da parte imaginária da constante dieléctrica complexa do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ obtidos à temperatura ambiente, para as polarizações do campo eléctrico paralelas aos eixos cristalográficos *a* (a) e *c* (b).

As figuras 4.27 e 4.28 mostram os espectros de difusão Raman correspondentes à seis componentes diferentes do tensor de polarizabilidade do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, respectivamente, à temperatura ambiente, no intervalo espectral entre 5 cm^{-1} a 3200 cm^{-1}.

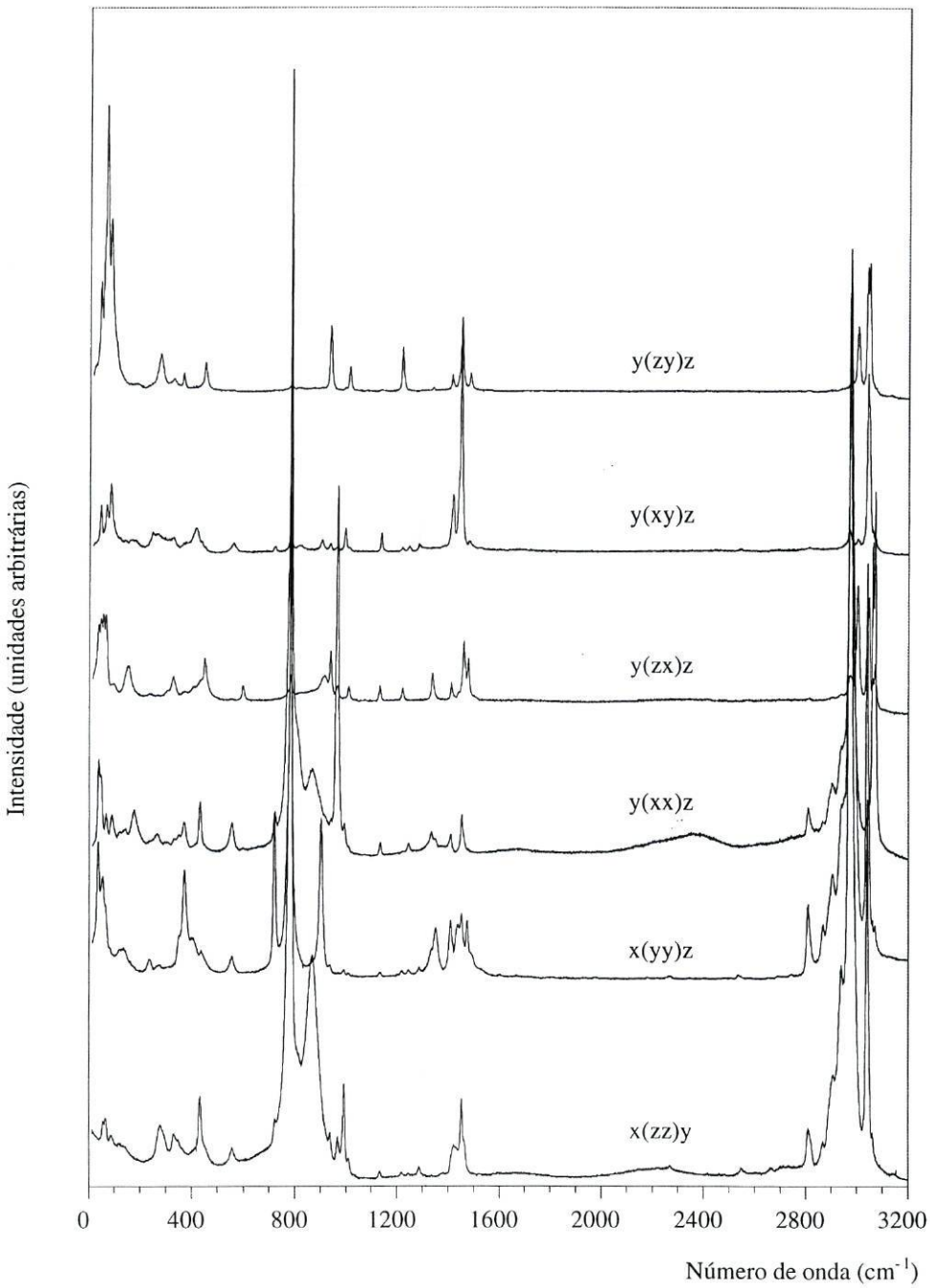


Figura 4.27. Espectros Raman do BA obtidos à temperatura ambiente, para as seis componentes distintas do tensor de polarizabilidade.

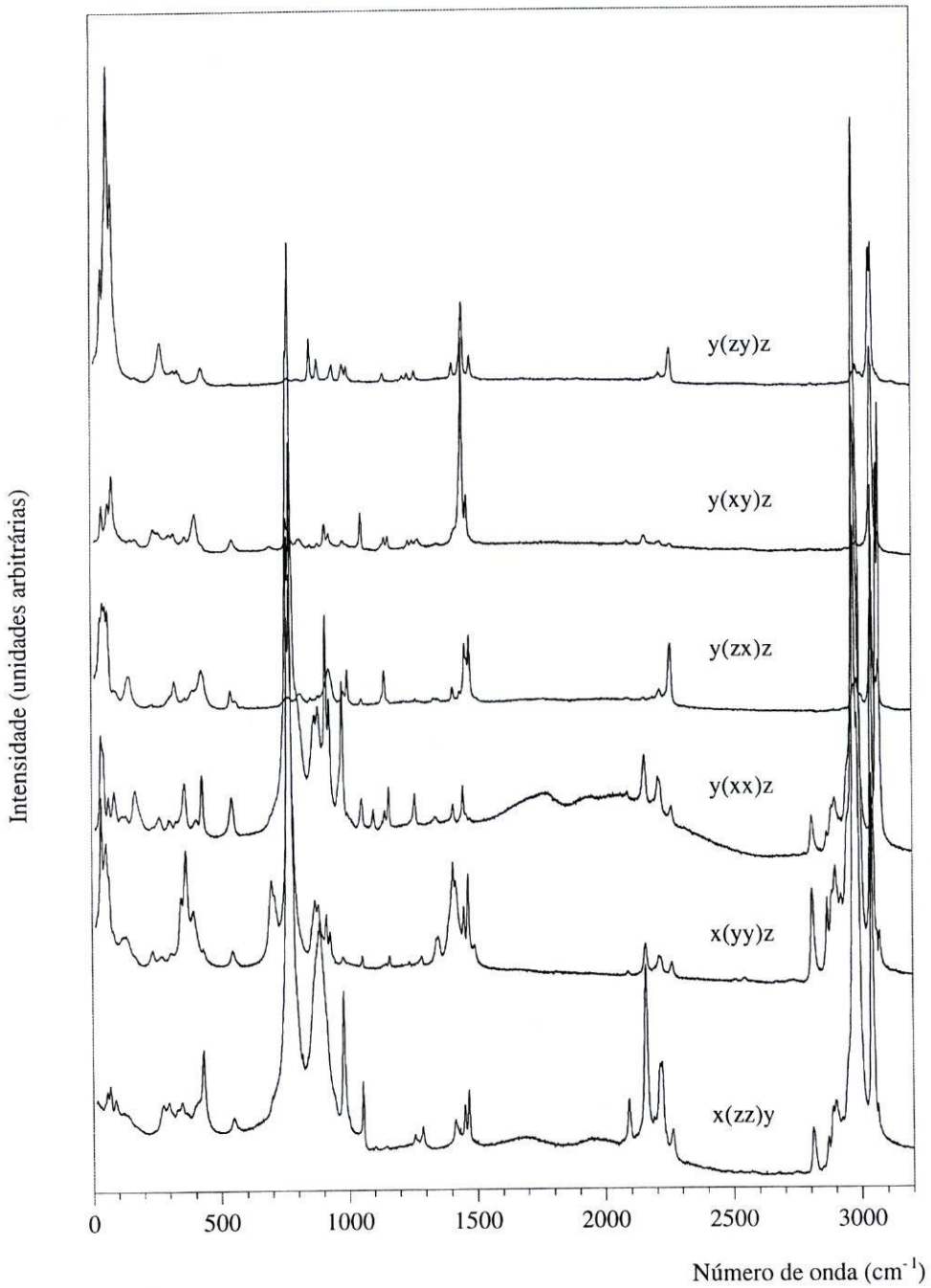


Figura 4.28. Espectros Raman do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ obtidos à temperatura ambiente, para as seis componentes distintas do tensor de polarizabilidade.

4.3.1. Identificação de modos.

Seguidamente, vamos apresentar uma tentativa de identificação das bandas observadas nos espectros de reflectividade no infravermelho e em difusão Raman no arseniato de betaína e nos compostos deuterados.

Nesta atribuição baseamo-nos, em parte, no conhecimento das frequências dos modos normais do ião arseniato livre e de alguns grupos orgânicos característicos, assim como em dados espectroscópicos sobre as pontes de hidrogénio. Também tivemos em consideração a influência que a deuteração, a anisotropia do material e as deformações das unidades moleculares têm sobre a frequência e o perfil das bandas. No caso da espectroscopia de

reflectividade no infravermelho, demos ainda relevância à intensidade e à força dos osciladores. Atendendo às deformações que as unidades moleculares apresentam nestes sistemas devido à anisotropia das interacções intermoleculares, é necessário termos em atenção o facto de haver diferenças significativas entre os valores da intensidade e da força do oscilador no $BA_{1-x}DBA_x$ e os valores típicos encontrados em sistemas mais simples, como sejam o KDP, KDA e RDP, por exemplo, onde não se verificam tão fortes assimetrias.

A atribuição que apresentaremos, obteve-se pela comparação dos espectros de difusão Raman nos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$ (com x= 0 , 0,58 , 0,92) e do espectro de difusão Raman de uma amostra policristalina de betaína, à temperatura ambiente. Seguidamente, fizemos a comparação dos espectros da parte imaginária da constante dieléctrica complexa $\varepsilon''(\omega)$ e dos espectros de difusão Raman dos mesmos sistemas, a diferentes temperaturas. Neste procedimento, exploramos a complementaridade de informação obtida por espectroscopia no infravermelho e por espectroscopia de difusão Raman. Como já tivemos oportunidade de referir, as alterações de simetria nas transições de fase a baixas temperaturas implica que todos os modos de vibração se tornem simultaneamente activos em espectroscopia no infravermelho e em espectroscopia de difusão Raman.

A substituição controlada do átomo H pelo átomo D tem como consequência a alteração dos espectros de reflectividade no infravermelho e de difusão Raman, constituindo um meio particularmente interessante para o conhecimento das características das pontes de hidrogénio. Na realidade, a deuteração de numerosos materiais altera a frequência e o perfil das bandas associadas aos modos normais que envolvem directamente estes átomos, devido, essencialmente, a dois efeitos: efeito de massa, que tem por consequência a diminuição da frequência normal de vibração no sistema deuterado; efeito geométrico, referido já anteriormente, e que resulta na alteração do comprimento da ponte de hidrogénio.

A distribuição aleatória do deutério no $BA_{1-x}DBA_x$ pode dar origem ao aparecimento de novos modos ou alterar as interacções e os fenómenos de ressonância neste sistema. Este comportamento torna, por vezes, difícil a atribuição de modos.

Devido à posição da molécula de betaína nas cadeias do $BA_{1-x}DBA_x$, as frequências das vibrações internas da cadeia C_3N-C4-C5 são pouco alteradas quer pelo campo cristalino, quer pela deuteração do sistema. Pelo contrário, a deuteração introduz alterações nas bandas correspondentes aos modos dos grupos $-CH_n$ (n=1,2,3) e C-O-H. A identificação das bandas associadas aos modos internos da molécula de betaína, foi baseada em dados relativos às frequências características dos grupos orgânicos funcionais [4.19, 4.20, 4.21].

As tabelas 4.10 a 4.12 resumem a atribuição de alguns dos modos observados nos espectros de difusão Raman do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ em determinadas geometrias de polarização. Estas bandas são particularmente sensíveis às transições de fase naqueles compostos e as justificações para as atribuições apresentadas naquelas tabelas são dadas nas subsecções 4.3.1.1 a 4.3.1.4.

Número de onda (cm^{-1}) (290 K)			Atribuição
Raman	Infravermelho (Ω_{TO})		de
y(xx)z, x(zz)y, y,(xz)z	$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{c}$	modos
84 – 92	80 - 130	95	δO···O
140 – 160	150 - 168	168	γO···O
–	-	188	νO···O
900, 990	-	-	γO-H···O
1217	1190 - 1300	1190 - 1300	δO-H···O
1550 - 3000	1550 - 2800	1550 - 2800	Bandas ABC

Tabela 4.10. Número de onda (em cm^{-1}) das bandas associadas aos modos de vibração das pontes de hidrogénio no BA, à temperatura ambiente.

Número de onda (cm^{-1}) (290 K)			Atribuição
Raman	Infravermelho (Ω_{TO})		de
y(xx)z, x(zz)y, y,(xz)z	$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{c}$	modos
84 – 92	80 - 130	95	δO···O
140 – 160	140 - 160	165	γO···O
–	-	180	νO···O
-	-	-	γO-D···O
853	1190 - 1300	1190 - 1300	δO-D···O
1550 - 2400	1550 - 2800	1550 - 2800	Bandas ABC

Tabela 4.11. Número de onda (em cm^{-1}) das bandas associadas aos modos de vibração das pontes de hidrogénio no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, à temperatura ambiente.

Número de onda (cm^{-1}) (12 K)				Atribuição de modos
Raman		Infravermelho (Ω_{TO})		
x(zz)y	y(zy)z	$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{c}$	
785	-	-	-	ν_1
260	266	254	257	ν_{2a}
280	282	300	304	ν_{2b}
744	740	760	772	ν_{3a}
820	820	809	801	ν_{3b}
850	845	883	871	ν_{3c}
–	330	331	327	ν_{4a}
	362	327	361	ν_{4b}
	466	420	-	ν_{4c}

Tabela 4.12. Número de onda (em cm^{-1}) dos modos normais do ião arseniato no BA, a 12 K.

Número de onda (cm^{-1}) (12 K)				Atribuição de modos
Raman		Infravermelho (Ω_{TO})		
x(zz)y	y(zy)z	$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{c}$	
770	-	-	-	ν_1
265	264	254	259	ν_{2a}
280	280	285	307	ν_{2b}
761	760	745	-	ν_{3a}
801	800	800 - 850	803	ν_{3b}
874	875	870 - 920	850 - 890	ν_{3c}
–	325	330	-	ν_{4a}
	347	350	-	ν_{4b}
	426	385	-	ν_{4c}

Tabela 4.13. Número de onda (em cm^{-1}) dos modos normais do ião arseniato no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, a 12 K.

Número de onda (cm^{-1}) (290 K)		Atribuição
Raman	Infravermelho (Ω_{TO})	de modos
362	362	$\delta_s C_3N$
435	434	δCCO
450	452	$\delta_{as} C_3N$
	692	ωCCO
720	716	$\delta COO(H)$
784		$\nu_s C_3N$
932	936	ρCH_2
966		νCC
986		$\nu_{as} C_3N$
1005	1005	νCN
	1075	ρCH_3
1130		ρCH_2
1244		τCH_2
1335	1330	ωCH_2
1334	1342	$\nu_s COO$
1411	1404	$\nu_s COO(H)$
	1423	$\nu_s COO^-$
1450 - 1462	1450 - 1480	δCH_2 e δCH_3
	1649	$\nu C=O$
2050 - 2300	2230	$\nu C-D$
	2324	$\nu C-O$
2810		$\nu_s COO$ (1° harmónico)
2884		δCH_3 (1° harmónico)
2946	2970 - 3004	νCH
2975		νCH_3
3004		νCH
3042		νCH_3
3086		νCH

Tabela 4.14. Número de onda (em cm^{-1}) dos modos internos da molécula de betaína no BA e $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, visíveis em difusão Raman e em reflectividade no infravermelho, à temperatura ambiente.

4.3.1.1. Modos ópticos externos.

A figura 4.29 mostra os espectros de difusão Raman do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ à temperatura ambiente, na gama espectral entre 5 cm^{-1} e 300 cm^{-1}. Na figura 4.30 são apresentados os espectros da parte imaginária da constante dieléctrica, $\varepsilon''(\omega)$, do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ à temperatura ambiente, com polarizações paralelas aos eixos cristalográficos *a* e *c*.

Os espectros de reflectividade no infravermelho e de difusão Raman de um cristal complexo como é o $BA_{1-x}DBA_x$, com 108 átomos na célula unitária, consistem em bandas muito sobrepostas. Além disso, as reorientações térmicas das unidades moleculares dão origem a uma banda central, em geral, bastante larga que diminui a resolução das bandas na região das baixas frequências.

Através da simulação dos espectros foi possível encontrar 12 modos externos de simetria A_g, 9 modos de simetria B_g, 11 modos de simetria A_u e 10 modos de simetria B_u. O número e a simetria dos modos observados estão de acordo com os cálculos realizados anteriormente para a determinação da actividade óptica dos modos externos do $BA_{1-x}DBA_x$. Este resultados mostra que a molécula de betaína e o ião inorgânico são duas unidades moleculares distintas, existindo oito entidades moleculares diferentes na célula unitária do $BA_{1-x}DBA_x$.

Na simulação dos espectros Raman, medidos nas geometrias de difusão x(yy)z, x(zz)y, y(zx)z, e dos espectros de reflectividade no infravermelho, polarizados paralelamente ao eixo cristalográfico *c*, foi introduzido um modo relaxacional de Debye para obter um bom ajuste aos resultados experimentais. Um exemplo da simulação do espectro Raman x(zz)y à temperatura ambiente é apresentado na figura 4.31. A origem microscópica do modo relaxacional e as suas propriedades orientacionais podem ser obtidas da análise dos factores térmicos isotrópicos do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ na fase paraeléctrica. Como podemos ver nas tabelas 4.2(a) e 4.2(d), os maiores valores das amplitudes de vibração térmica dos átomos C1, O1 e O2 da molécula de betaína e dos átomos O3 e O5 do ião arseniato ocorrem na direcção *c*. Por outro lado, as amplitudes de vibração térmica dos átomos O4 e O6 do ião arseniato são maiores ao longo da direcção *b*. Como a informação sobre a estrutura, obtida pelos métodos de difracção de raios X, corresponde a uma média temporal, as grandes anisotropias observadas nas vibrações térmicas são consequência dos movimentos anarmónicos de reorientação da molécula de arseniato de betaína, que dão origem ao modo relaxacional nos espectros Raman x(yy)z, x(zz)y, y(zx)z, e nos espectros da reflectividade no infravermelho, com polarização paralela ao eixo *c*.

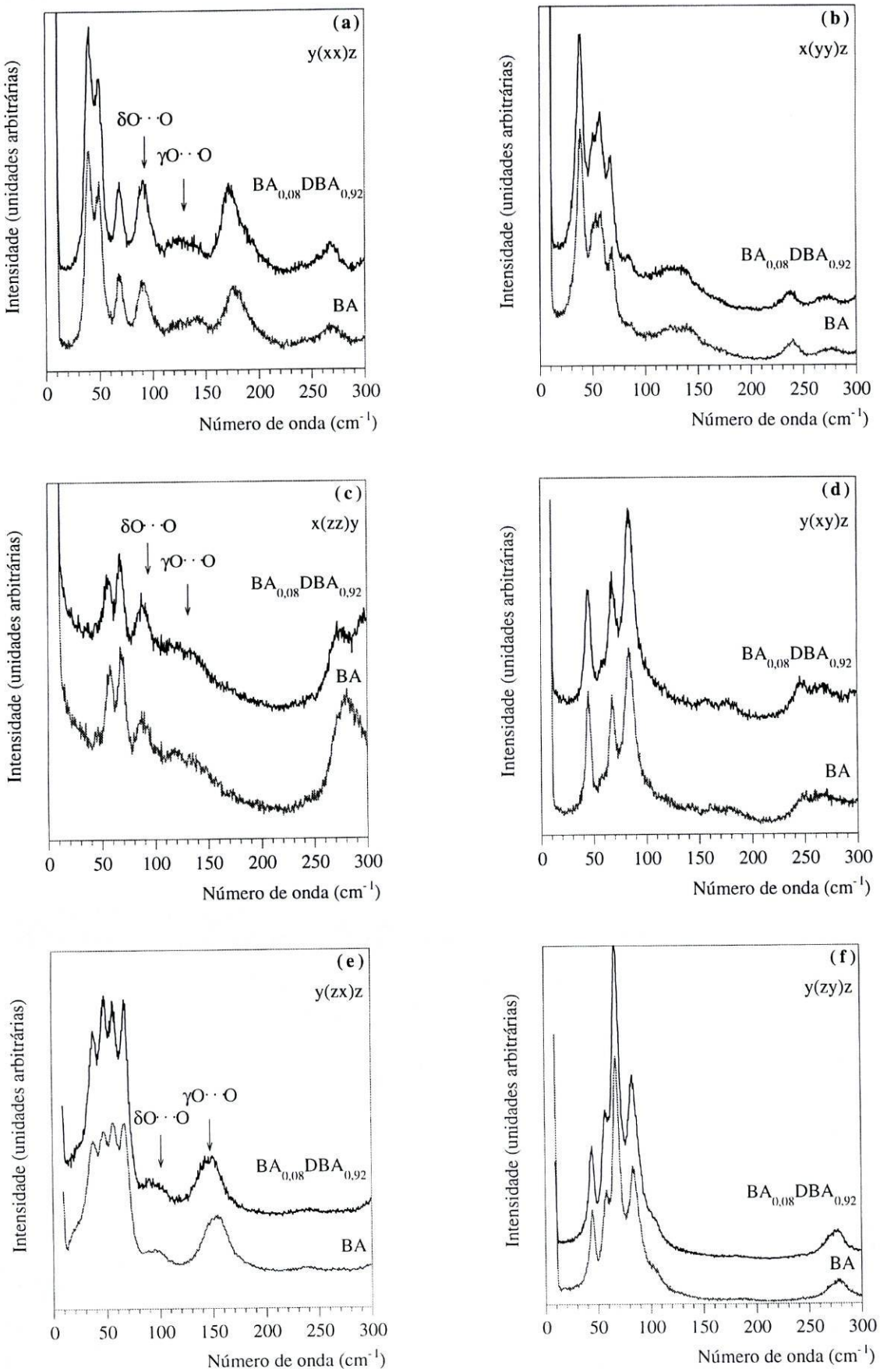


Figura 4.29. Espectros Raman na gama espectral dos modos externos do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ obtidos à temperatura ambiente, para as seis componentes distintas do tensor de polarizabilidade.

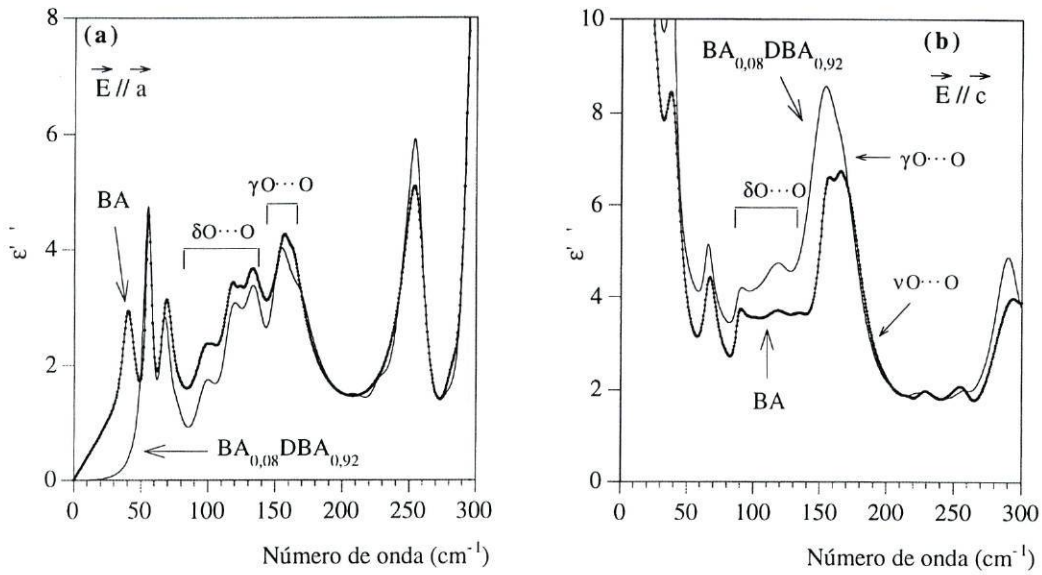


Figura 4.30. Espectros da parte imaginária da constante dieléctrica do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ obtidos à temperatura ambiente, na gama espectral dos modos externos.

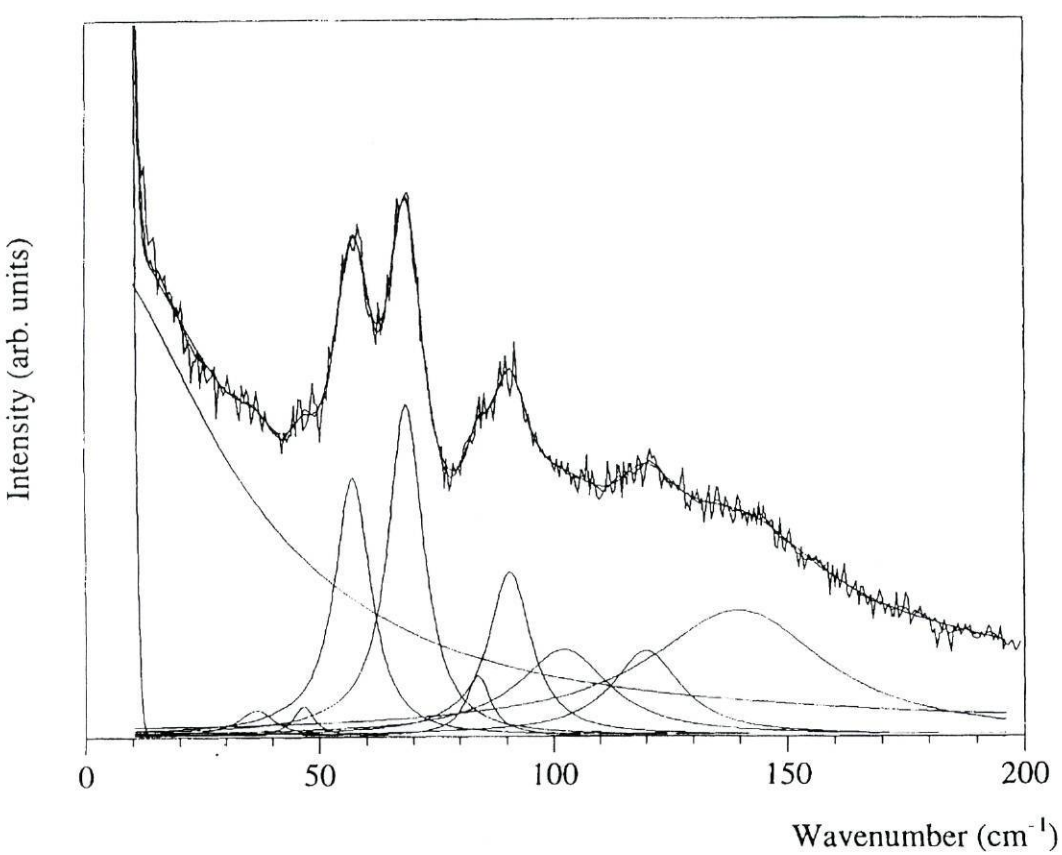


Figura 4.31. Exemplo da simulação do espectro de difusão Raman x(zz)y no BA, à temperatura ambiente, podendo observar-se a contribuição do modo relaxacional de Debye, a baixas frequências.

Na região dos modos externos, os espectros Raman do BA não são significativamente alterados pela deuteração. No entanto, como podemos observar na figura 4.30, a substituição do átomo de hidrogénio pelo deutério tem como consequência a alteração do nível de reflectividade em ambas as polarizações. Observamos também que a banda a 40 cm^{-1} no espectro de ε'' do BA polarizado segundo o eixo *a* (figura 4 .30(a)) não é visível no espectro do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, polarizado na mesma direcção. Este resultado aponta para uma alteração dos fenómenos de interacção entre os iões arseniato e entre a molécula de betaína e o ião arseniato, devido às modificações que a deuteração introduz nas pontes de hidrogénio. Na realidade, como vimos anteriormente, os protões/deuterões da ponte O6-H15···O6 estão estatisticamente desordenados no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ e os protões H12 e H14 estão mais deslocalizados no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ do que no BA. Este facto permite uma maior interacção entre os grupos inorgânicos e os grupos inorgânico e orgânico no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, dado que as ligações O6-H15···O6, O5-H14···O1 e O3-H12···O2 se tornam mais fortes neste composto.

De entre os movimentos relativos entre as unidades poliatómicas, têm particular interesse aqueles que envolvem alterações dos comprimentos e dos ângulos das pontes de hidrogénio, já que estes modos devem ser sensíveis às alterações estruturais induzidas pela ordenação dos protões/deuterões. Os movimentos relativos de translação e de rotação dos iões arseniato e das moléculas de betaína dão origem aos modos de extensão, $\nu O\cdots O$, de flexão no plano definido pelos átomos O-H···O, $\delta O\cdots O$, e de flexão fora desse plano, $\gamma O\cdots O$. Geralmente, observamos a seguinte relação de ordem entre as frequência destes modos [4.2]:

$$\nu O\cdots O > \gamma O\cdots O > \delta O\cdots O. \qquad (4.20)$$

As pontes de hidrogénio, tendo um momento dipolar permanente e sendo pouco polarizáveis, dão origem a fortes bandas de absorção/reflexão no infravermelho e bandas fracas nos espectros de difusão Raman. De acordo com Ouafik *et al* [4.22], as bandas associadas aos modos de flexão e de extensão O···O estão localizadas na gama espectral entre 80 cm^{-1} e 200 cm^{-1}. A inspecção dos espectros de $\varepsilon''(\omega)$ do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ nessa região espectral, permite-nos observar um conjunto de bandas fortes, cujas larguras são sensíveis à deuteração.

Observamos no espectro de $\varepsilon''(\omega)$ do BA, polarizado paralelamente ao eixo *c* (figura 4.30(b)) que o número de bandas entre 80 cm^{-1} e 200 cm^{-1} é menor do que nos espectros com polarização paralela ao eixo *a*. Este facto é consistente com a orientação preferencial de três pontes de hidrogénio segundo *a* e de uma preferencialmente segundo *c*. Deste modo, é muito provável que essas bandas correspondam a modos externos que envolvam as pontes de hidrogénio. Assim, atribuímos os modos $\delta O\cdots O$, $\gamma O\cdots O$ e $\nu O\cdots O$ da ponte O4-H13···O4 às bandas localizadas a 95 cm^{-1}, 168 cm^{-1} e 188 cm^{-1}, respectivamente, no espectro de $\varepsilon''(\omega)$, polarizado paralelamente ao eixo cristalográfico *c*. No espectro de $\varepsilon''(\omega)$ polarizado paralelamente ao eixo *a*, os modos $\delta O\cdots O$ das pontes O6-H15···O6, O5-H14···O1 e

O3-H12···O2 dão origem a três bandas localizadas entre 80 cm^{-1} e 130 cm^{-1}, os modos γO···O às bandas entre 150 cm^{-1} e 168 cm^{-1}. Não se observa a banda correspondente ao modo νO···O.

Nos espectros de ε''(ω) do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ as bandas associadas aos modos δO···O, γO···O e νO···O localizam-se praticamente na mesma gama de frequências que no BA.

Nos espectros de difusão Raman, as bandas associadas aos modos δO···O e γO···O surgem a 84 cm^{-1} e a 150 cm^{-1}, respectivamente. Estas bandas são mais intensas nas polarizações y(xx)z, x(zz)y e y(zx)z, o que é compatível com a orientação de três pontes de hidrogénio quase paralelas ao eixo cristalográfico *a*. Não conseguimos identificar o modo νO···O em difusão Raman.

4.3.1.2. Modos internos do ião AsO_4^{3-} .

Na subsecção 4.2.1.1 apresentamos os modos de vibração de um ião tetraédrico XY_4. Nos sistemas sólidos estudados que contêm este iões, verifica-se a seguinte relação de ordem entre as frequências dos modos normais [4.23]:

$$\nu_3 > \nu_1 > \nu_4 > \nu_2. \qquad (4.21)$$

Na tabela 4.14 estão indicadas o número de onda dos modos normais de vibração do ião arseniato livre e a respectiva actividade óptica.

ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})	referência bibliográfica
810	342	810	398	[4.18]
837	349	878	463	[4.24]

Tabela 4.14. Número de onda dos modos normais do ião arseniato livre.

Em numerosos compostos com pontes de hidrogénio, como por exemplo os compostos da família do KDP, a identidade dos iões AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , PO_3^{3-} SO_4^{2-} e NH_4^+ é preservada [4.25 a 4.29]. Tais efeitos observam-se quando as ligações covalentes nestes iões são mais fortes do que as pontes de hidrogénio. No entanto, a influência de uma vizinhança menos simétrica pode levantar, parcial ou totalmente, a degenerescência dos modos de vibração, devido às deformações introduzidas nas unidades tetraédricas.

Como vimos anteriormente, nos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$, os átomos do ião AsO_4^{3-} ocupam posições gerais de simetria *1*. Neste caso, a degenerescência dos modos é totalmente levantada e são todos activos em Raman e em infravermelho. As tabelas 4.15 e 4.16 indicam a simetria dos modos normais de vibração do BA e as respectivas actividades ópticas nas fases paraeléctrica e ferroeléctrica (ver secção 4.2).

Representação irredutível	Modos internos	Actividade óptica
A_g	$\nu_1+\nu_{2a}+\nu_{2b}+\nu_{3a}+\nu_{3b}+\nu_{3c}+\nu_{4a}+\nu_{4b}+\nu_{4c}$	Raman
B_g	$\nu_1+\nu_{2a}+\nu_{2b}+\nu_{3a}+\nu_{3b}+\nu_{3c}+\nu_{4a}+\nu_{4b}+\nu_{4c}$	Raman
A_u	$\nu_1+\nu_{2a}+\nu_{2b}+\nu_{3a}+\nu_{3b}+\nu_{3c}+\nu_{4a}+\nu_{4b}+\nu_{4c}$	Infravermelho
B_u	$\nu_1+\nu_{2a}+\nu_{2b}+\nu_{3a}+\nu_{3b}+\nu_{3c}+\nu_{4a}+\nu_{4b}+\nu_{4c}$	Infravermelho

Tabela 4.15. Distribuição dos modos normais do ião arseniato no BA pelas representações irredutíveis do grupo factor da célula unitária na fase paraeléctrica e a respectiva actividade óptica (ver secção 4.2).

Representação irredutível	Modos internos	Actividade óptica
A'	$2\nu_1+2\nu_{2a}+2\nu_{2b}+2\nu_{3a}+2\nu_{3b}+2\nu_{3c}+2\nu_{4a}+2\nu_{4b}+2\nu_{4c}$	Raman, Infravermelho
A''	$2\nu_1+2\nu_{2a}+2\nu_{2b}+2\nu_{3a}+2\nu_{3b}+2\nu_{3c}+2\nu_{4a}+2\nu_{4b}+2\nu_{4c}$	Raman, Infravermelho

Tabela 4.16. Distribuição dos modos normais do ião arseniato no BA pelas representações irredutíveis do grupo factor da célula unitária na fase ferroeléctrica e a respectiva actividade óptica (ver secção 4.2).

Seguidamente, apresentamos uma atribuição dos modos internos do ião AsO_4^{3-} nos espectros do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, começando pela atribuição dos modos de extensão.

No ião livre, o modo ν_1, totalmente simétrico, não é polar [4.30]. Porém, devido à simetria do grupo local ocupado pelo ião AsO_4^{3-} na célula unitária, este modo torna-se fracamente polar, podendo dar origem a uma banda muito fraca nos espectros de reflectividade no infravermelho. Em geral, este modo também dá origem a uma banda intensa em difusão Raman nas geometrias correspondentes à representação totalmente simétrica do grupo factor. Os modos ν_3 são fortemente polares, pelo que dão origem a bandas intensas nos espectros no infravermelho, que são caracterizadas por um forte amortecimento [4.30]. Atendendo ao valor numérico das frequências dos modos ν_1 e ν_3 no ião livre, dados na tabela 4.11, analisamos os espectros de difusão Raman do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ à temperatura ambiente, na geometria de difusão x(zz)y (simetria A_g), na gama espectral 700-900 cm^{-1}, comparando-os com o

espectro Raman de uma amostra policristalina de betaína, que também apresenta bandas naquela região espectral (figura 4.32).

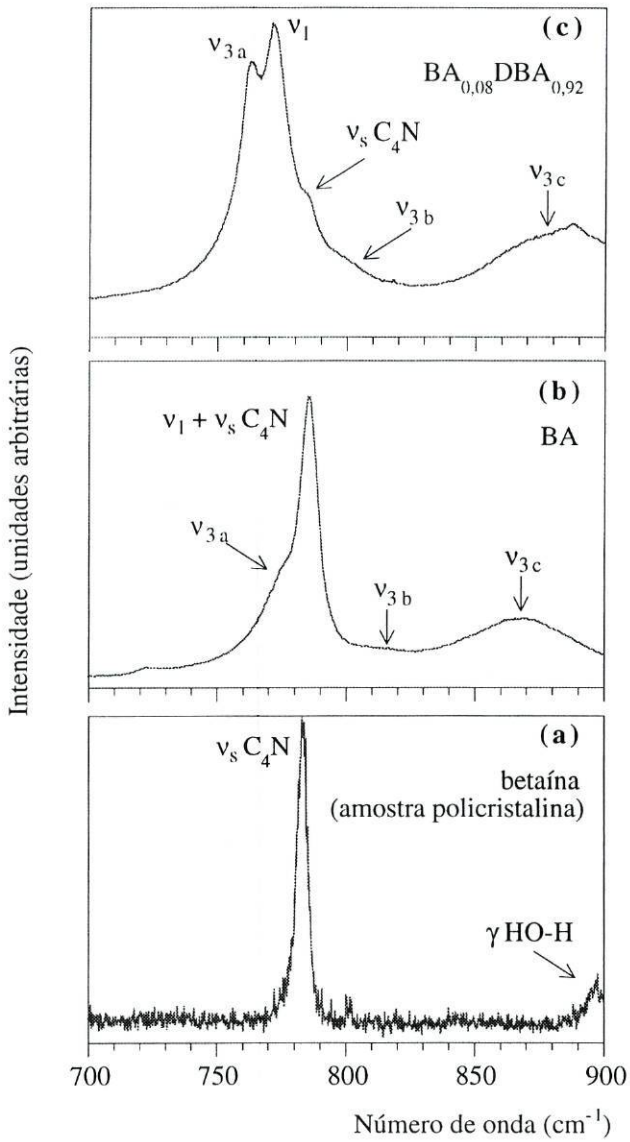


Figura 4.32. Espectros Raman de uma amostra policristalina de betaína (a), do BA (b) e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (c) na geometria de difusão x(zz)y, obtidos à temperatura ambiente na gama espectral entre 700 cm^{-1} e 900 cm^{-1}.

Observamos em todos os espectros de difusão Raman uma banda a 785 cm^{-1} que atribuímos ao modo de extensão simétrico do grupo amina da molécula de betaína, $\nu_s C_4N$. Na região espectral entre 770 cm^{-1} e 790 cm^{-1} do espectro Raman do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ observamos duas bandas, uma localizada à mesma frequência, 785 cm^{-1}, e outra a uma frequência menor, 770 cm^{-1}. Atribuímos à banda a 785 cm^{-1} o modo $\nu_s C_4N$ e à banda a 770 cm^{-1} o modo ν_1 do

ião arseniato no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, enquanto que nos espectros do BA as bandas associadas aos modos $\nu_s C_4N$ e ν_1 se encontram sobrepostas, devido a uma degenerescência acidental. Com base nesta identificação de modos concluímos que a deuteração de 92% das pontes de hidrogénio faz baixar a frequência do modo ν_1 de cerca de 1,9%, o que corresponde a uma pequeno efeito.

Na figura 4.32(b) observamos três bandas a 776 cm^{-1}, 810 cm^{-1} e 865 cm^{-1}, na região entre 700 cm^{-1} e 900 cm^{-1}, as quais são deslocadas, por deuteração, para 761 cm^{-1}, 792 cm^{-1} e 872 cm^{-1}, respectivamente (figura 4.32(c)). Tendo em atenção o largo perfil que apresentam, identificamo-las como sendo os modos ν_{3a}, ν_{3b} e ν_{3c}, respectivamente.

As figuras 4.33(a) a 4.33(f) permitem fazer a comparação entre os espectros Raman, na geometria x(zz)y, e de $\varepsilon''(\omega)$, para ambas as polarizações estudadas, do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ a 12K, na região espectral entre 700-1000 cm^{-1}. A vantagem de comparar os espectros de reflectividade no infravermelho e de difusão Raman a baixas temperaturas reside na complementaridade de informação, como foi anteriormente referido.

A comparação entre os espectros de $\varepsilon''(\omega)$, polarizados paralelamente ao eixo *a*, e os espectros Raman x(zz)y, permite-nos atribuir, respectivamente, às bandas a 762 cm^{-1}, 805 cm^{-1} e 868 cm^{-1} os modos ν_{3a}, ν_{3b} e ν_{3c}, com simetria B_u na fase paraeléctrica. A banda fraca localizada a 867 cm^{-1} na figura 4.33(b) que se torna visível abaixo de T_{c2}, é atribuída ao modo ν_{3c}, de simetria A_g na fase paraeléctrica. No espectro de $\varepsilon''(\omega)$, polarizado segundo o eixo *c*, os modos ν_{3a}, ν_{3b} e ν_{3c} dão origem às bandas localizadas a 775 cm^{-1}, 802 cm^{-1} e 875 cm^{-1}, respectivamente. No espectro Raman do BA x(zz)y (figura 4.33(a)) podemos atribuir às bandas a 768 cm^{-1}, 806 cm^{-1} e 868 cm^{-1}, que surgem abaixo de T_{c2}, aos modos ν_{3a}, ν_{3b} e ν_{3c}, de simetria B_u na fase paraeléctrica, respectivamente. Como é difícil identificar as bandas com origem nos modos ν_3 no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, devido ao perfil complexo dos espectros de $\varepsilon''(\omega)$, limitamo-nos a indicar nas figuras 4.33(e) e 4.33(f), os intervalos espectrais onde é mais provável a sua localização.

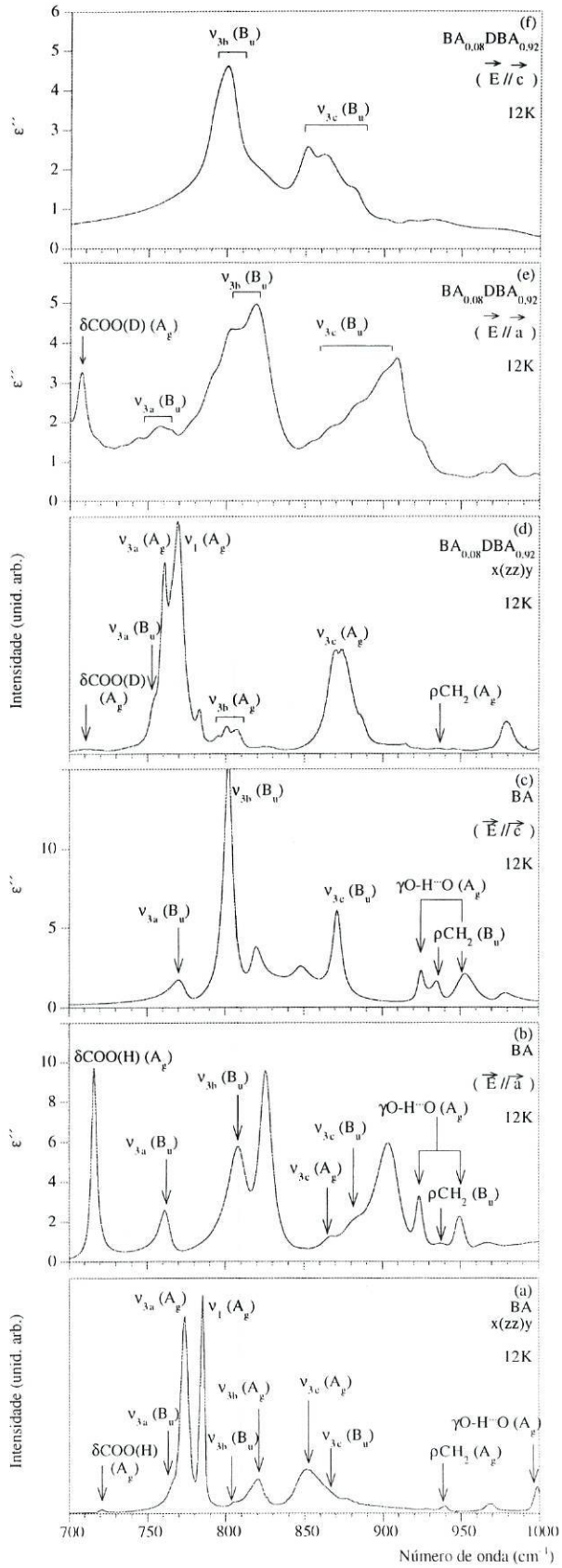


Figura 4.33. Espectros Raman x(zz)y do BA (a) e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (d) e espectros da parte imaginária da constante dieléctrica com polarizações paralelas aos eixos *a* e *c*, do BA (b,c) e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (e,f), a 12 K. A simetria dos modos na fase paraeléctrica é indicada entre parêntesis.

Seguidamente, apresentaremos a atribuição dos modos de flexão do ião arseniato. No ião livre, o modo de flexão ν_2 é fracamente polar, enquanto que o modo ν_4 é fortemente polar [4.30]. A análise dos espectros de reflectividade no infravermelho em sistemas da família do KDP com o ião PO_4^{3-} [4.26, 4.30] permitiu concluir que os modos ν_2 dão origem a bandas de reflexão cuja intensidade é inferior à dos modos ν_4. Porém, em sistemas como o BP [4.28] ou em sistemas da família do KDP com o ião AsO_4^{3-} [4.26], observamos que as bandas associadas aos modos ν_2 têm intensidades, pelo menos, comparáveis às dos modos ν_4. As figuras 4.34(a) a 4.34(c) mostram os espectros de difusão Raman de uma amostra policristalina de betaína, do BA e $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, à temperatura ambiente, na geometria de difusão z(yz)y entre 200 cm^{-1} - 500 cm^{-1}. Em todos esses espectros, observamos duas bandas, uma a 362 cm^{-1} e outra a 450 cm^{-1}, que estão associadas aos modos de flexão $\delta_s C_4N$ e $\delta_{as} C_4N$, respectivamente. No composto deuterado, cada uma destas bandas dá origem a duas: duas delas mantêm-se praticamente à mesma frequência, isto é, a 362 cm^{-1} e a 450 cm^{-1}, enquanto que as outras duas surgem a 346 cm^{-1} e a 427 cm^{-1}, respectivamente. Tal como anteriormente referimos, supomos que este efeito resulte de uma degenerescência acidental no BA, entre os modos ν_{4b} e ν_{4c} e os modos $\delta_s C_4N$ e $\delta_{as} C_4N$, respectivamente. Esta degenerescência não existe no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, e os modos ν_{4b} e ν_{4c} baixam a sua frequência de 362 cm^{-1} para 346 cm^{-1} e de 459 cm^{-1} para 427 cm^{-1}, respectivamente. O modo ν_{4a} do ião arseniato encontra-se a 326 cm^{-1} no BA e a sua frequência baixa para 323 cm^{-1} no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

Um argumento a favor da degenerescência acidental que observamos entre os modos ν_1 e $\nu_s C_4N$ e os modos de flexão ν_{4b} e ν_{4c} com os modos $\delta_s C_4N$ e $\delta_{as} C_4N$, encontra-se na forte interacção entre os modos equivalentes de unidades poliatómicas quase-tetraédricas (ião arseniato e grupo amina) através do momento dipolar da molécula de betaína e do ião arseniato.

A banda larga localizada a 273 cm^{-1} no espectro do BA é atribuída aos modos de flexão ν_{2a} e ν_{2b}. O melhor ajuste da equação (2.131) nesta zona do espectro permite determinar as frequências 269 cm^{-1} e 276 cm^{-1} para estes modos. Estas bandas estão deslocadas para 264 cm^{-1} e 271 cm^{-1} no espectro do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

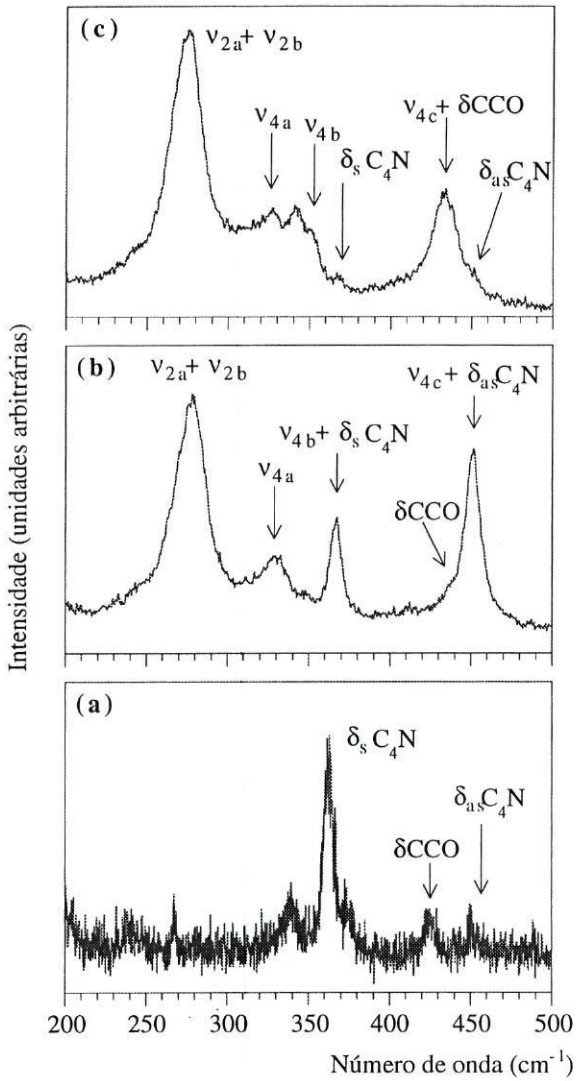


Figura 4.34. Espectros Raman de uma amostra policristalina de betaína (a), do BA (b) e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (c) na geometria de difusão y(zy)z, obtidos à temperatura ambiente na gama espectral entre 200 cm^{-1} e 500 cm^{-1}.

As figuras 4.35(a) a 4.35(f) permitem comparar os espectros da parte imaginária da constante dieléctrica $\varepsilon''(\omega)$, nas polarizações paralelas aos eixos *a* e *c*, e de difusão Raman, na geometria de difusão z(yz)y, obtidos no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, a 12K, no intervalo espectral 200-500 cm^{-1}.

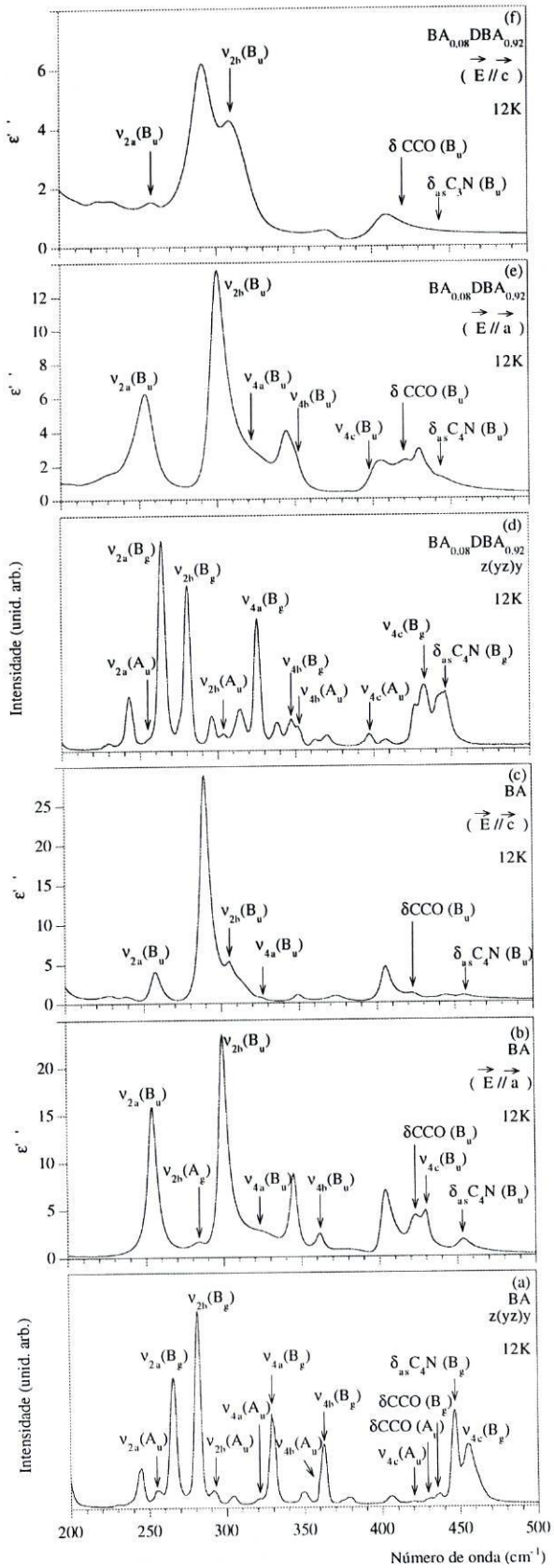


Figura 4.35. Espectros Raman z(yz)y do BA (a) e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (d) e espectros da parte imaginária da constante dieléctrica com polarizações paralelas aos eixos *a* e *c*, do BA (b,c) e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (e,f), a 12 K. A simetria dos modos na fase paraeléctrica é indicada entre parêntesis.

Os modos de flexão ν_{2a} e ν_{2b} originam as bandas localizadas a 254 cm^{-1} e a 300 cm^{-1}, no espectro de $\varepsilon''(\omega)$, com polarização paralela ao eixo *a*, e a 257 cm^{-1} e 305 cm^{-1}, no espectro polarizado paralelamente ao eixo *c*. No espectro Raman do BA, as pequenas bandas que surgem abaixo de 119 K e que a 12 K se localizam a 255 cm^{-1} e 292 cm^{-1}, correspondem aos modos ν_{2a} e ν_{2b}, com simetria A_u na fase paraeléctrica. A banda fraca localizada a 285 cm^{-1} no espectro de $\varepsilon''(\omega)$, polarizado segundo o eixo *a* e que surge abaixo de 119 K, é atribuída ao modo ν_{2b}, com simetria A_g na fase paraeléctrica. Nos espectros de $\varepsilon''(\omega)$ do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, a banda do modo ν_{2a} é visível a 254 cm^{-1} nos espectros polarizados segundo *a* e a 259 cm^{-1} nos espectros polarizados segundo *c*. Esta atribuição baseou-se na análise da frequência das bandas que surgem abaixo de T_{c3} nos espectros Raman z(yz)y do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ e que se localizam a 256 cm^{-1} e a 308 cm^{-1}, correspondendo, respectivamente, aos modos ν_{2a} e ν_{2b}, com simetria A_u na fase paraeléctrica.

Tendo em atenção as frequências dos modos ν_{4a} e ν_{4b}, de simetria A_u na fase paraeléctrica, e que surgem nos espectros Raman do BA na fase de baixa temperatura (figura 4.35(a)), atribuímos às bandas a 321 cm^{-1} e a 361 cm^{-1}, no espectro de $\varepsilon''(\omega)$, polarizado paralelamente ao eixo *a* (figura 4.35(b)), os modos ν_{4a} e ν_{4b}, com simetria B_u na fase paraeléctrica, respectivamente. No espectro de $\varepsilon''(\omega)$, polarizado segundo *c* (figura 4.35(c)), o modo ν_{4a}, de simetria B_u na fase paraeléctrica, origina a banda a 326 cm^{-1}. Nos espectros do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, as bandas correspondentes aos modos ν_{4a} e ν_{4b}, com simetria B_u na fase paraeléctrica, surgem a 322 cm^{-1} e 352 cm^{-1} no espectro $\varepsilon''(\omega)$ polarizado segundo *a* (figuras 4.35(e) e 4.35(f)).

A atribuição do modo ν_{4c} nos espectros de reflectividade no infravermelho é mais delicada, já que a banda correspondente se encontra sobreposta às bandas dos modos δCCO e $\delta_{as}C_4N$ da betaína. No entanto, podemos identificar a banda do modo ν_{4c}, com simetria B_u na fase paraeléctrica, tendo em atenção as bandas dos modos com simetria A_u na fase paraeléctrica, que se tornam activos em Raman abaixo de 119 K na gama espectral 400-500 cm^{-1} e que são os mais sensíveis à deuteração. No espectro de difusão Raman (figura 4.35(a)) do BA, os modos com simetria A_u que surgem abaixo de T_{c2} localizam-se a 420 cm^{-1} e 430 cm^{-1}. As correspondentes bandas no espectro de $\varepsilon''(\omega)$ ($\vec{E}//\vec{a}$) (figura 4.35(b)) encontram-se a 423 cm^{-1} e 430 cm^{-1}, respectivamente. Para decidir qual destas bandas tem origem no modo ν_{4c}, procuramos estudar o efeito da deuteração sobre as frequências dos diferentes modos. As bandas localizadas a 395 cm^{-1} no espectro Raman e no espectro $\varepsilon''(\omega)$ do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (figuras 4.35(d) e 4.35(f)) e a banda a 430 cm^{-1} do espectro $\varepsilon''(\omega)$ ($\vec{E}//\vec{a}$) (figura 4.35(d)) devem estar associadas a modos distintos. Esta última banda permanece praticamente à mesma frequência no BA, pelo que a atribuímos ao modo δCCO. Esta atribuição parece-nos a mais provável, dado que o modo δCCO deverá dar origem a bandas mais intensas nos espectros polarizados paralelamente ao eixo cristalográfico *a* e devido ao facto da molécula de betaína estar orientada principalmente nessa direcção. Assim, o modo ν_{4c} (simetria B_u) deverá dar origem à

banda localizada a 420 cm^{-1} nos espectros de $\varepsilon''(\omega)$ $(\vec{E}//\vec{a})$ do BA (figura 4.35(b)) e à banda a 395 cm^{-1} nos espectros $\varepsilon''(\omega)$ $(\vec{E}//\vec{a})$ do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (figura 4.35(e)).

De acordo com esta atribuição, as bandas de reflectividade dos modos ν_2 apresentam, nestes sistemas, maior intensidade do que as bandas dos modos ν_4. Como já foi referido, no BP foi observado que as bandas dos modos ν_2 têm uma intensidade comparável às das bandas dos modos ν_{4b} e ν_{4c} [4.28]. Uma medida do grau de deformação do ião arseniato pode ser obtida calculando o quociente da diferença das frequências dos modos ν_{4a} e ν_{4c}, pela frequência dos modos ν_4 no ião livre. Para o BA e o $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ temos:

$$\frac{\nu_{4c}-\nu_{4a}}{\nu_4} \approx 0{,}22. \qquad (4.22)$$

Este valor é tomado como correspondendo a uma forte deformação do ião[5]. Como vimos anteriormente, a deformação do ião arseniato origina um forte momento dipolar, modificando o caracter polar dos modos desta unidade no arseniato de betaína.

4.3.1.3. Modos internos das pontes de hidrogénio.

Os modos internos associados às pontes de hidrogénio correspondem a um modo de extensão, νO-H···O e a modos de flexão no plano δO-H···O e fora do plano γO-H···O.

A frequência dos modos de extensão são fortemente dependentes da distância O···O [4.2, 4.28]. Este facto pode ser utilizado para avaliar o comprimento e o caracter das pontes de hidrogénio [4.2, 4.28]. Se a distância O···O for maior do que 2,7 Å, a ponte é fraca, estando o átomo de hidrogénio preferencialmente ligado a um dos oxigénios da ponte. Neste caso, o modo de extensão origina uma banda estreita ($\Delta\bar{\nu} < 50$ cm^{-1}) entre 3000 cm^{-1} e 3650 cm^{-1} [4.2, 4.31]. Se a distância O···O estiver compreendida entre 2,6 Å e 2,7 Å, a ponte de hidrogénio é média, estando o átomo de hidrogénio partilhado pelos dois átomos de oxigénio, num duplo poço de potencial simétrico. Neste caso, o modo de extensão origina uma banda larga que se situa entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} [4.2, 4.31, 4.32]. Finalmente, quando a distância O···O tiver valores entre 2,6 Å e 2,45 Å, as pontes de hidrogénio são fortes ou muito fortes. No caso de pontes fortes, o modo de extensão dá origem a três bandas muito largas ($\Delta\bar{\nu} \approx 350$ cm^{-1}), denominadas bandas ABC, que se localizam entre 1500 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} [4.2, 4.33]. As bandas ABC resultam do fenómeno de ressonância de Fermi entre o modo de extensão com harmónicos dos modos de flexão [4.2]. No caso em que a ponte é muito forte, o modo de extensão origina uma banda única, geralmente muito larga, que se situa entre 600 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} [4.33]. O comportamento dos modos de flexão em função do comprimento das pontes de hidrogénio é mais complexo. Geralmente, os modos de flexão δO-H···O e γO-H···O

[5] O valor típico determinado para os iões fosfato e arseniato nos compostos da famíla do KDP é da ordem de 0,10.

dão origem a bandas que se encontram entre 1240-1350 cm^{-1} e 900-1000 cm^{-1}, respectivamente [4.33].

A dependência da frequência dos modos internos das pontes de hidrogénio no grau de deuteração não é a mesma para os diversos tipos de modos. A razão isotópica, $r = \frac{f_{OH}}{f_{OD}}$, é menor do que 1,40 para os modos de extensão. Para os modos δO-H···O, r está compreendido entre 1,40 e 1,45 e é maior do que 1,45 para os modos γO-H···O [4.2, 4.31, 4.33, 4.34].

A figura 4.36(a) mostra os espectros Raman do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ à temperatura ambiente e com a geometria de difusão y(xx)z, x(yy)z e x(zz)y, na gama espectral entre 1500 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}. A figura 4.36(b) apresenta os espectros da parte imaginária da constante dieléctrica do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ à temperatura ambiente, com polarizações paralelas aos eixos *a* e *c* na mesma gama espectral. A característica comum destes espectros nesta região espectral é a existência de três bandas muito largas correspondentes aos modos νO-H···O. A existência deste tripleto está de acordo com os valores das distância O···O neste sistema.

Uma característica interessante na figura 4.36(a) é a existência de bandas ABC nos espectros Raman x(zz)y. Dado que a intensidade das bandas Raman dependem da orientação relativa do modo de extensão da ponte de hidrogénio, as vibrações νO-H···O da ponte O4-H13···O4 deveriam apenas ser visíveis nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados paralelamente ao eixo *c* (tabela de correlação 4.4). Este resultado é compreensível se atendermos ao facto que os métodos espectroscópicos em materiais desordenados apenas detectam a simetria local das unidades vibrantes e não a simetria média da estrutura; ou seja, dado que o tempo de interacção fotão-fonão em difusão Raman é da ordem de 10^{-14} s, o que observamos é a simetria local do protão quando este ocupa um dos mínimos do duplo poço de potencial. Assim, na transição de fase nestes compostos, a frequência dos modos νO-H···O devem ser sensíveis às alterações locais da estrutura do sistema.

Nos espectros de difusão Raman do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, a banda A está sobreposta com numerosas bandas de difusão dos modos de extensão CH_n, o que impede a seu estudo detalhado. O perfil, a intensidade e a frequência das bandas ABC mostram diferentes características, em geometrias de medida distintas; em particular, não observamos as bandas ABC na geometria de difusão x(yy)z. As bandas B e C no espectro de difusão Raman x(zz)y e em ε''(ω), polarizado paralelamente ao eixo *c*, apresentam um perfil mais simples e têm menor intensidade do que nos espectros Raman y(xx)z e de ε''(ω), polarizado paralelamente ao eixo *a*. O perfil mais complexo nestes espectros resulta da sobreposição de duas ou mais bandas. Estas peculiaridades advêm da orientação específica das pontes de hidrogénio nos sistemas $BA_{1-x}DBA_x$ e do facto da intensidade das bandas de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho depender da orientação relativa entre o modo de extensão da ponte de hidrogénio e a polarização da radiação incidente e difundida ou reflectida. Deste modo, as maiores intensidades observam-se quando o campo eléctrico da radiação incidente e difundida ou reflectida forem paralelos à direcção definida pelas pontes de hidrogénio. Por conseguinte, as

bandas ABC observadas no espectro Raman x(zz)y e em ε''(ω), polarizado paralelamente ao eixo *c*, são originadas pela ponte O4-H13···O4, enquanto que as bandas ABC no espectro Raman y(xx)z e no espectro de ε''(ω), polarizados paralelamente ao eixo *a*, são originadas pelas pontes O6-H15···O6, O3-H12···O2 e O5-H14···O1.

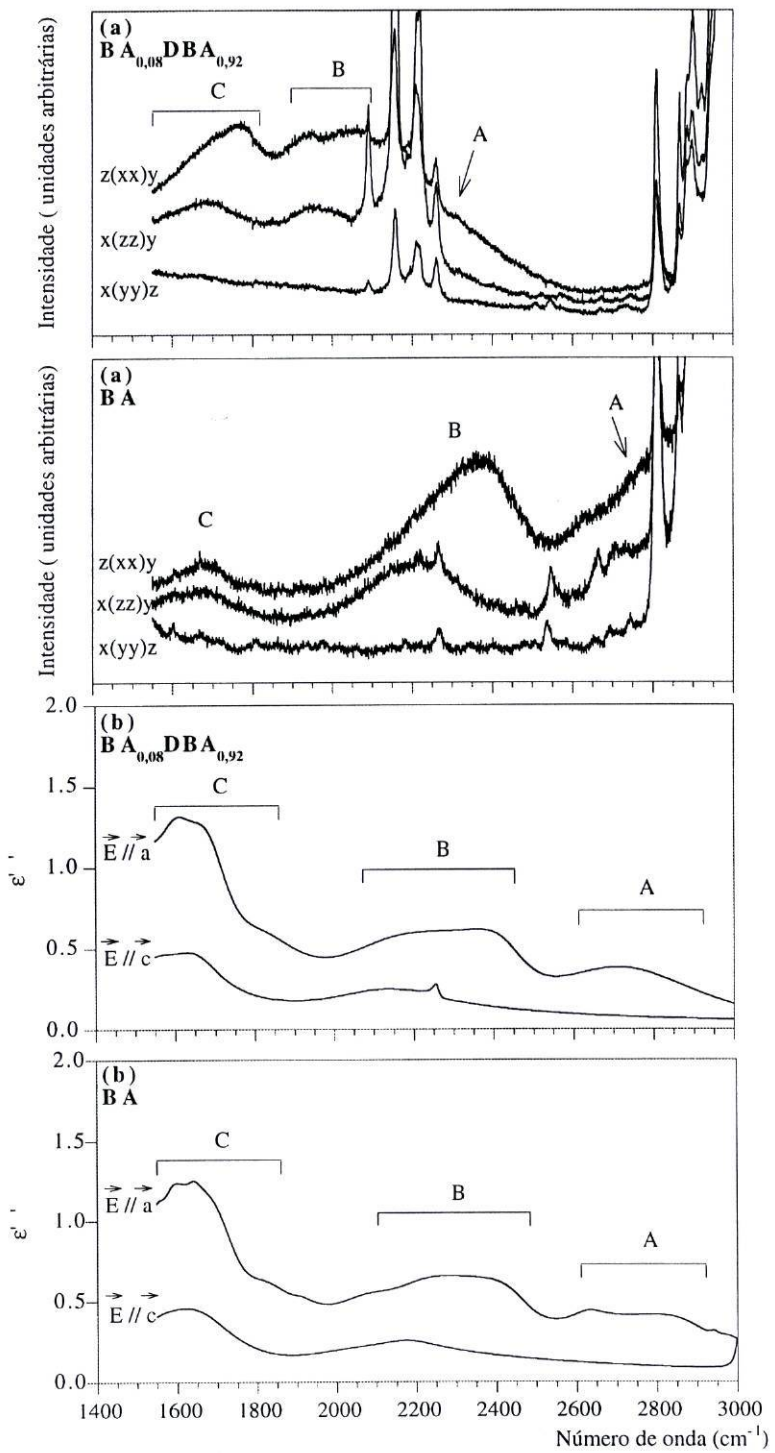


Figura 4.36. Espectros Raman, z(xx)y, x(zz)y e x(yy)z, e espectros da parte imaginária da constante dieléctrica, nas polarizações paralelas aos eixos *a* e *c*, do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, à temperatura ambiente, na gama espectral entre 1400 cm^{-1} e 3000 cm^{-1}.

Seguidamente, vamos identificar as bandas dos modos de flexão das pontes de hidrogénio. A figura 4.37 mostra os espectros Raman do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ obtidos à temperatura ambiente, nas geometrias de medida x(zz)y e z(yz)y, na região espectral onde é mais provável observar as bandas associadas aos modos de flexão das pontes de hidrogénio. No espectro de geometria z(yz)y do BA vemos uma banda intensa e estreita a 1217 cm^{-1}. No espectro de geometria z(yz)y do sistema fortemente deuterado, observamos também uma banda nessa posição, porém com menor intensidade, e duas bandas a 853 cm^{-1} e a 875 cm^{-1}, que não existem no espectro do BA. Deste modo, uma dessas bandas deverá corresponder ao modo δO-D···O.

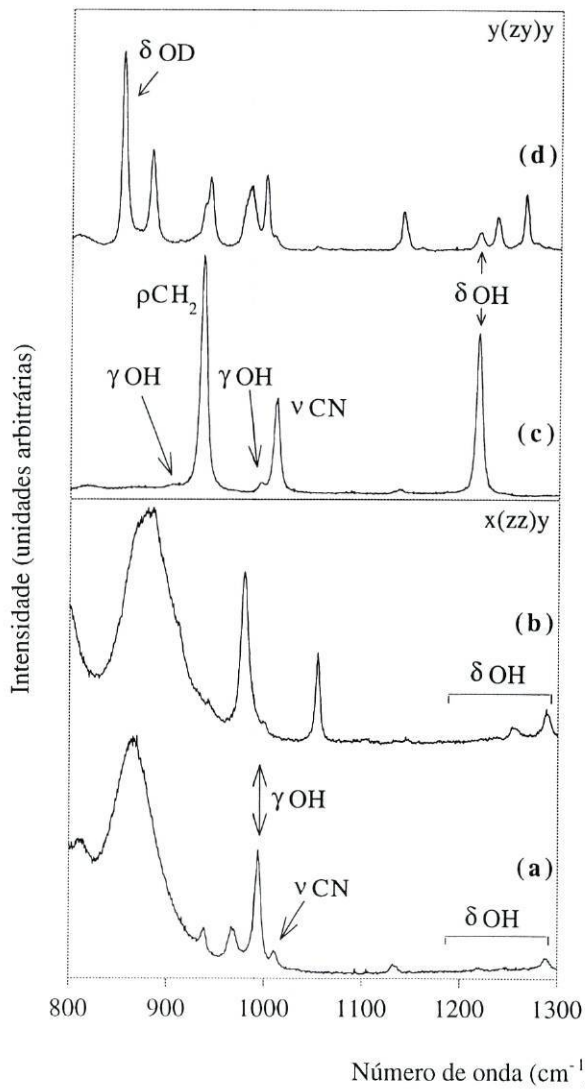


Figura 4.37. Espectros Raman x(zz)y e y(zy)z do BA (a,c) e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (b,d) à temperatura ambiente na gama espectral entre 800 cm^{-1} e 1300 cm^{-1}.

A figura 4.38 mostra que a intensidade da banda a 853 cm^{-1} aumenta com o grau de deuteração, enquanto que a intensidade da banda a 875 cm^{-1} é praticamente independente do grau de deuteração. Atendendo a este comportamento e à razão isotópica entre as frequências das bandas a 1217 cm^{-1} e 853 cm^{-1}, $r \approx 1,43$, associamos à primeira banda o modo δO-H···O e

à segunda o modo δO-D···O. A banda a 875 cm^{-1} que se observa nos espectros dos compostos deuterados deve-se, provavelmente, a uma quebra de simetria local induzida pela distribuição aleatória de deutério no sistema. No espectro Raman x(zz)y do BA, a banda associada ao modo δO-H···O encontra-se entre 1230 cm^{-1} e 1300 cm^{-1}.

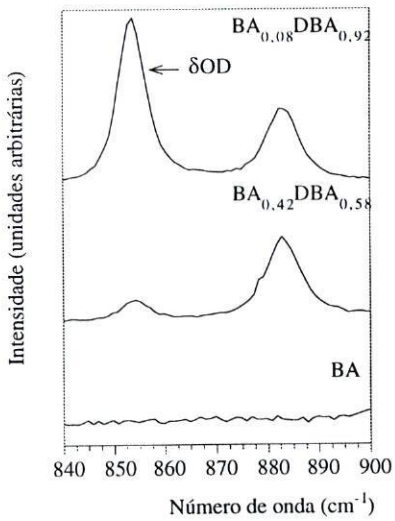


Figura 4.38. Espectros Raman y(zy)z do BA, $BA_{0,42}DBA_{0,58}$ e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, à temperatura ambiente.

Devido à localização em frequência a à diminuição da intensidade com o grau de deuteração, atribuímos os modos γO-H···O às bandas visíveis a 990 cm^{-1}, no espectro Raman do BA de geometria x(zz)y e z(yz)y, e à banda a 900 cm^{-1}, no espectro de geometria z(yz)y. Porém, as bandas associadas aos modos δO-D···O não são observadas na gama espectral entre 600-700 cm^{-1}, onde são esperadas, devido provavelmente à sua pequena intensidade.

A figura 4.39 permite comparar os espectros de difusão Raman x(zz)y e ε''(ω) ($\vec{E}//\vec{a}$ e $\vec{E}//\vec{c}$) do BA com os do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, a 12 K, na gama espectral entre 1000 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}. O maciço de bandas que observamos entre 1190-1300 cm^{-1} no espectro de ε''(ω) com polarização paralela ao eixo *c* está associado aos modos δO-H···O. Na polarização paralela ao eixo *a*, é mais difícil identificar as bandas associadas a estes modos, provavelmente devido ao acoplamento entre os δO-H···O e outros modos internos. Este acoplamento é posto em evidência nos sistemas deuterados pela elevada assimetria das bandas e pela existência de "buracos" em bandas largas. Estas são características espectrais do fenómeno de acoplamento do tipo de Fano [4.35] e que a deuteração altera. No entanto, é provável que os modos δO-H···O se encontrem na gama espectral entre 1190 cm^{-1} a 1300 cm^{-1}. Não é possível identificar a banda δO-D···O.

A identificação dos modos γO-H···O visíveis em infravermelho é difícil dado que as bandas associadas surgem na região espectral dos modos de extensão do ião arseniato.

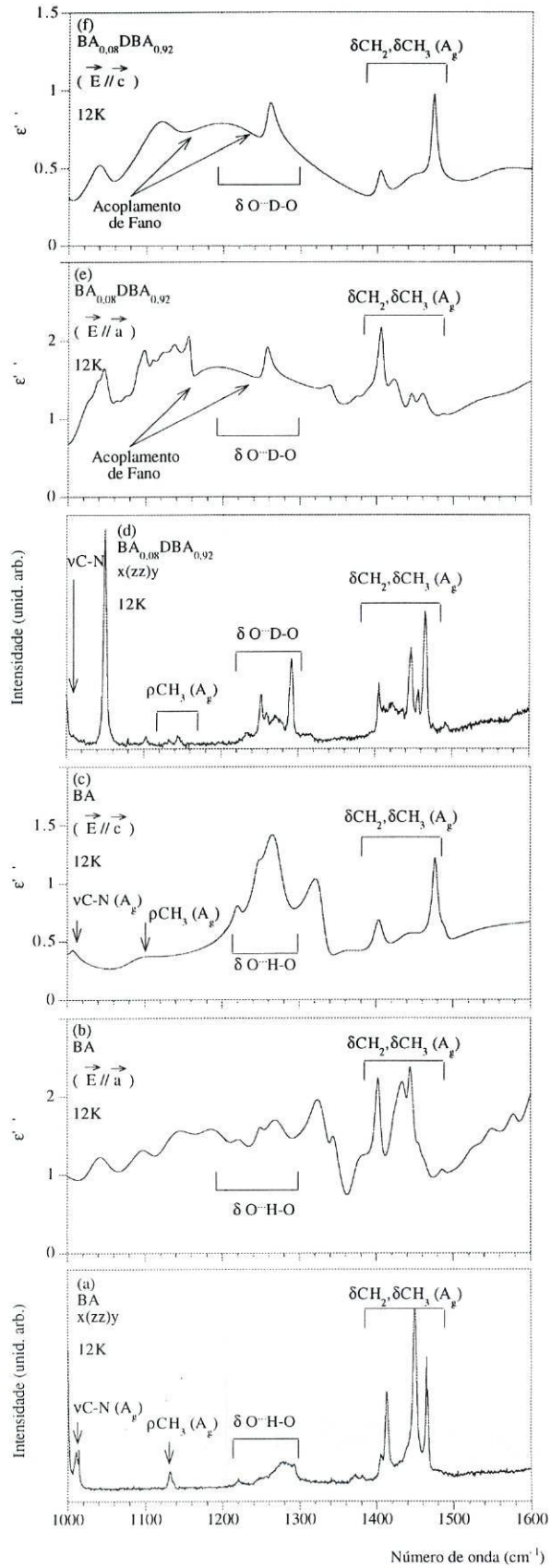


Figura 4.39. Espectros da parte imaginária da constante dieléctrica, nas polarizações paralelas aos eixos *a* e *c*, e de difusão Raman x(zz)y do BA (c, b, a) e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (f, e, d), a 12 K. Entre parêntesis indicamos a simetria dos modos na fase paraeléctrica.

4.3.1.4. Modos internos da molécula de betaína.

Ao descrever a análise que permitiu a identificação dos modos internos do ião arseniato e das pontes de hidrogénio, já fizemos referência a alguns dos modos internos da molécula de betaína. A tabela 4.13 apresenta as frequências dos modos internos da molécula de betaína no BA, visíveis em Raman e em infravermelho, à temperatura ambiente. A atribuição destes modos foi feita comparando um espectro de difusão Raman de uma amostra policristalina de betaína com os espectros Raman do BA e $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, e do espectro de reflectividade de uma amostra policristalina de betaína com os espectros de reflectividade do BA e $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, à temperatura ambiente. Como base para esta atribuição utilizamos as tabelas das frequências normais dos grupos orgânicos [4.19, 4.20].

O facto mais relevante neste estudo foi a observação de novas bandas a altas frequências devido à deuteração do BA. A figura 4.40(a,b) mostra os espectros Raman do BA, $BA_{0,42}DBA_{0,58}$ e $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, à temperatura ambiente, nas geometrias de difusão x(zz)y e z(yz)y, entre 2000 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}. Encontramos uma razão isotópica de $\sqrt{2}$, aproximadamente, entre as frequências das bandas a 3086 cm^{-1}, 3042 cm^{-1} e 2946 cm^{-1} no BA e as bandas a 2182 cm^{-1}, 2150 cm^{-1} e 2083 cm^{-1} nos sistemas deuterados, respectivamente. Atendendo a que na região espectral entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} surgem as bandas associadas aos modos de extensão νCH_n, atribuímos às três primeiras bandas no BA os modos νCH e às três últimas bandas, que aparecem nos espectros dos sistemas deuterados, os modos νCD. Este resultado é confirmado por espectroscopia de reflectividade no infravermelho. Na realidade, no espectro de ε" ($\vec{E}//\vec{a}$) do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (figura 4.40(c)) observamos uma banda a 2230 cm^{-1}, que não existe no espectro de ε" ($\vec{E}//\vec{a}$) do BA, e vemos que a banda associada ao modo νCH, localizada a 2970 cm^{-1} no espectro de ε" ($\vec{E}//\vec{a}$) do BA não se observa no espectro do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. A razão isotópica entre as frequências destas bandas é aproximadamente igual a $\sqrt{2}$. Deste modo, a banda observada a 2230 cm^{-1} nos espectros do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ corresponde ao modo νCD. Estes resultados mostram que no processo de crescimento dos cristais mistos os átomos de hidrogénio dos grupos CH_n são também parcialmente substituídos por deutério.

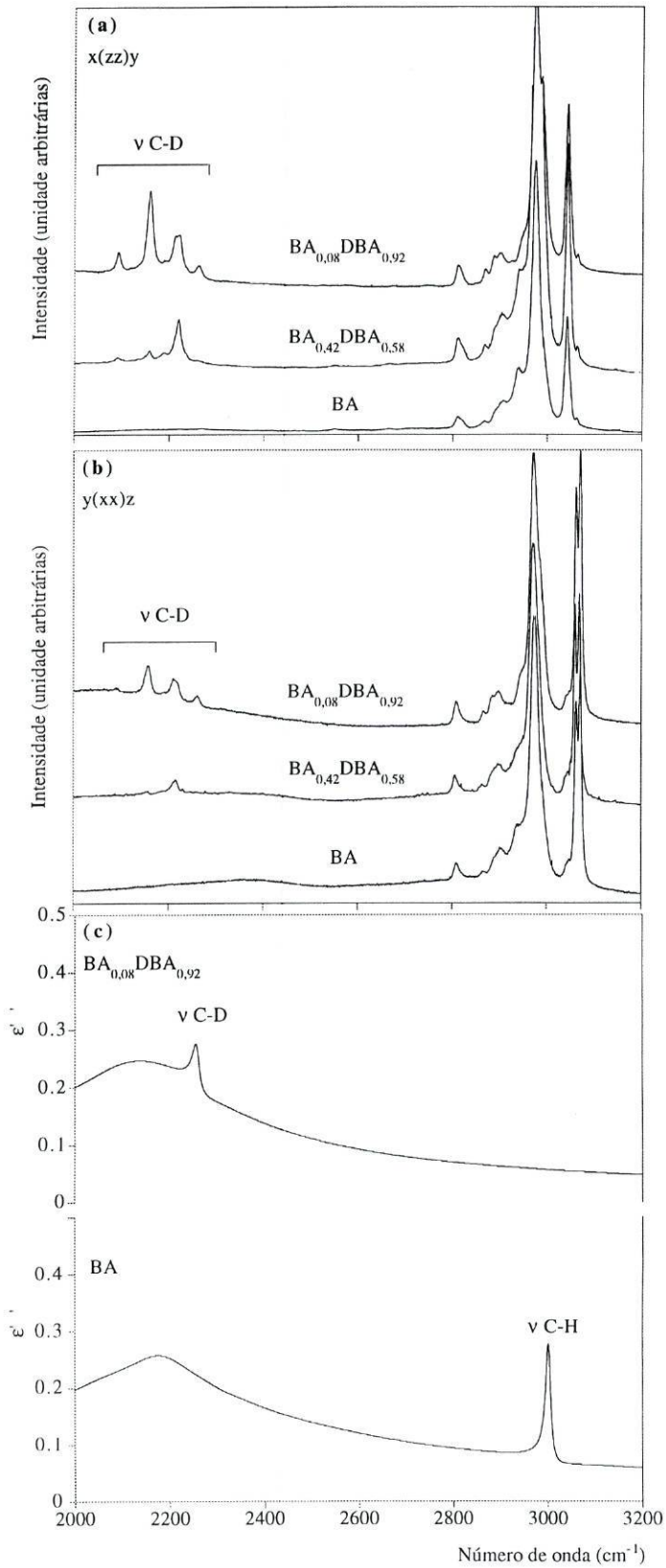


Figura 4.40. Espectros Raman, x(zz)y e y(xx)z, do BA, do $BA_{0,42}DBA_{0,58}$ e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (a,b) e espectros da parte imaginária da constante dieléctrica, com polarização paralela ao eixo *a* , do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (c) à temperatura ambiente, na gama espectral entre 2000 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}.

4.3.2. Sequência de fases no arseniato de betaína.

A transição de fase que ocorre no BA a $T_{c1} = 411$ K é descrita pela condensação de um modo de centro de zona de Brillouin, com simetria B_{2g}, da estrutura de alta temperatura Pbnm. Este modo está associado à rotação das moléculas de betaína em torno do eixo monoclínico *b* [4.36]. A transição para a fase ferroeléctrica a $T_{c2} = 119$K está associada a um modo polar, com $\vec{q} \approx 0$, de simetria B_u do grupo espacial P1 $2_1/n$ 1 (ver tabela 4.17). Dado que cada uma das componentes *x* e *z* do vector polar constitui uma base da representação irredutível B_u, as características do parâmetro de ordem da transição a T_{c2} deverão ser estudadas através da análise da evolução em temperatura dos espectros de difusão Raman com simetria A_g e dos espectros de reflectividade no infravermelho de simetria B_u, na fase paraeléctrica. No entanto, podemos obter informação relevante sobre os mecanismos associados à transição de fase pela análise dos espectros com outras simetrias.

Representações irredutíveis do grupo pontual *2/m*	Base das representações irredutíveis	
A_g	R_y	xx, yy, zz, xz
B_g	R_x, R_z	xy, yz
A_u	T_y	
B_u	T_x, T_z	

Tabela 4.17. Representações irredutíveis do grupo pontual *2/m* e as respectivas bases [4.17].

4.3.2.1. Modos ópticos externos.

A figura 4.41 mostra a evolução em temperatura dos espectros de difusão Raman y(xx)z e x(zz)y do BA e a figura 4.42 mostra os espectros de reflectividade no infravermelho e da parte imaginária da constante dieléctrica em função da temperatura, com polarização paralela aos eixos *a* e *c*, na região dos modos ópticos externos do BA.

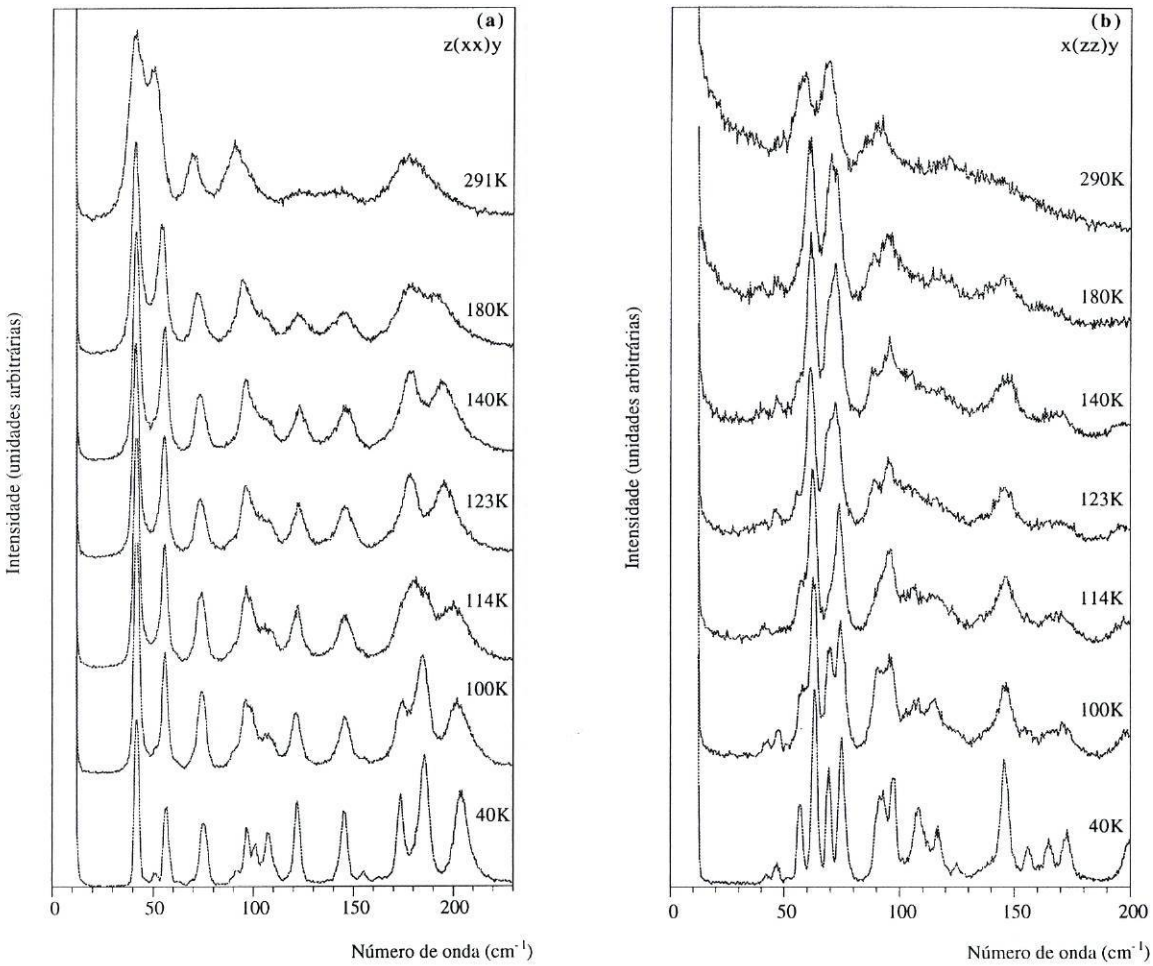


Figura 4.41 Espectros de difusão Raman na região dos modos externos do BA, nas geometrias de medida z(xx)y (a) e x(zz)y (b), em função da temperatura

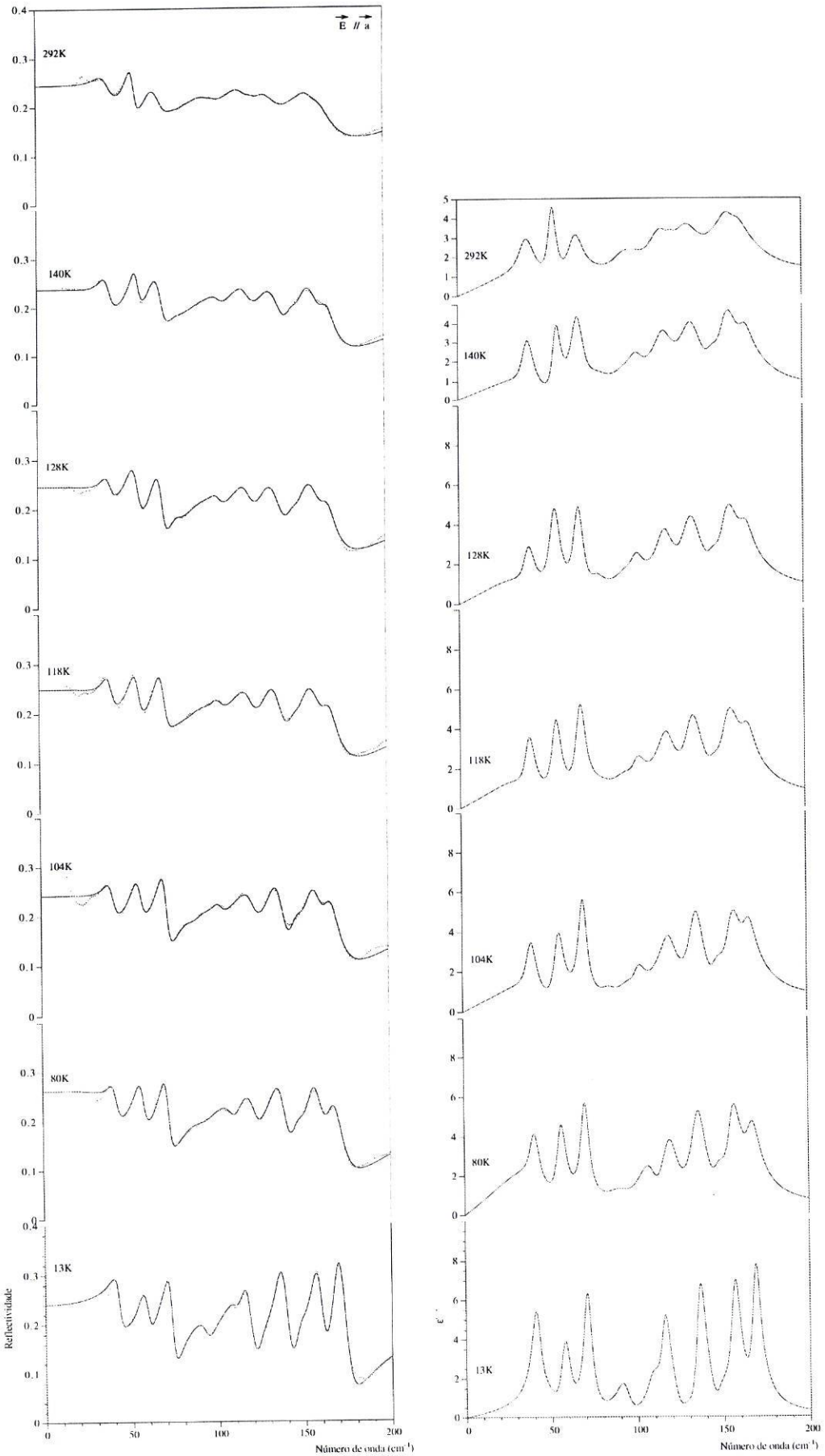


Figura 4.42(a). Espectros de reflectividade no infravermelho e de ε'' na região dos modos externos do BA, na polarização paralela ao eixo *a*, em função da temperatura

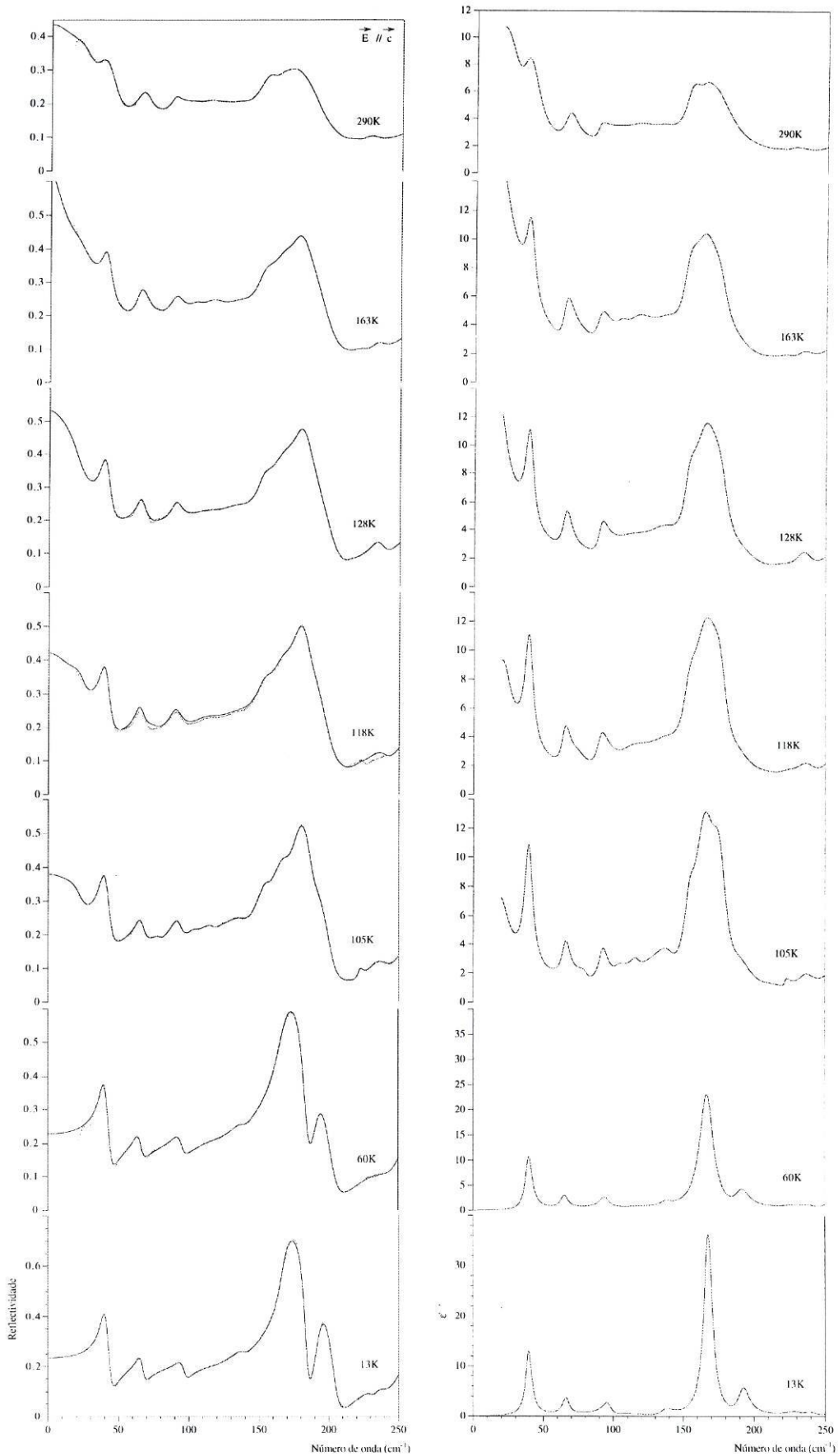


Figura 4.42(b). Espectros de reflectividade no infravermelho e de ε" na região dos modos externos do BA, na polarização paralela ao eixo *c*, em função da temperatura.

A evolução na temperatura dos espectros Raman x(zz)y (figura 4.41(b)) e de reflectividade no infravermelho $\vec{E} \,//\, \vec{c}$ (figura 4.42(b)) mostra que o modo relaxacional exibe um progressivo amolecimento e a sua amplitude decresce consideravelmente. Este último efeito contribui para que as bandas se tornem melhor definidas abaixo de 119 K.

Dado que o parâmetro de ordem da transição a T_{c2} tem simetria B_u, o modo mole relaxacional deveria apenas ser activo em infravermelho, na fase paraeléctrica. A activação do modo relaxacional nos espectros Raman de simetria A_g é, obviamente, uma consequência da quebra das regras de selecção na fase paraeléctrica, talvez devido ao facto das interacções não serem puramente harmónicas. Como podemos observar na figura 4.43(a), o relaxador exibe um amolecimento e o inverso do tempo de relaxação, τ_R^{-1}, obtido pela simulação dos espectros Raman x(zz)y, segue a lei clássica para uma transição de fase ferroeléctrica do tipo ordem desordem [4.37]:

$$\tau_R^{-1} = \gamma (T - T_c). \qquad (4.23)$$

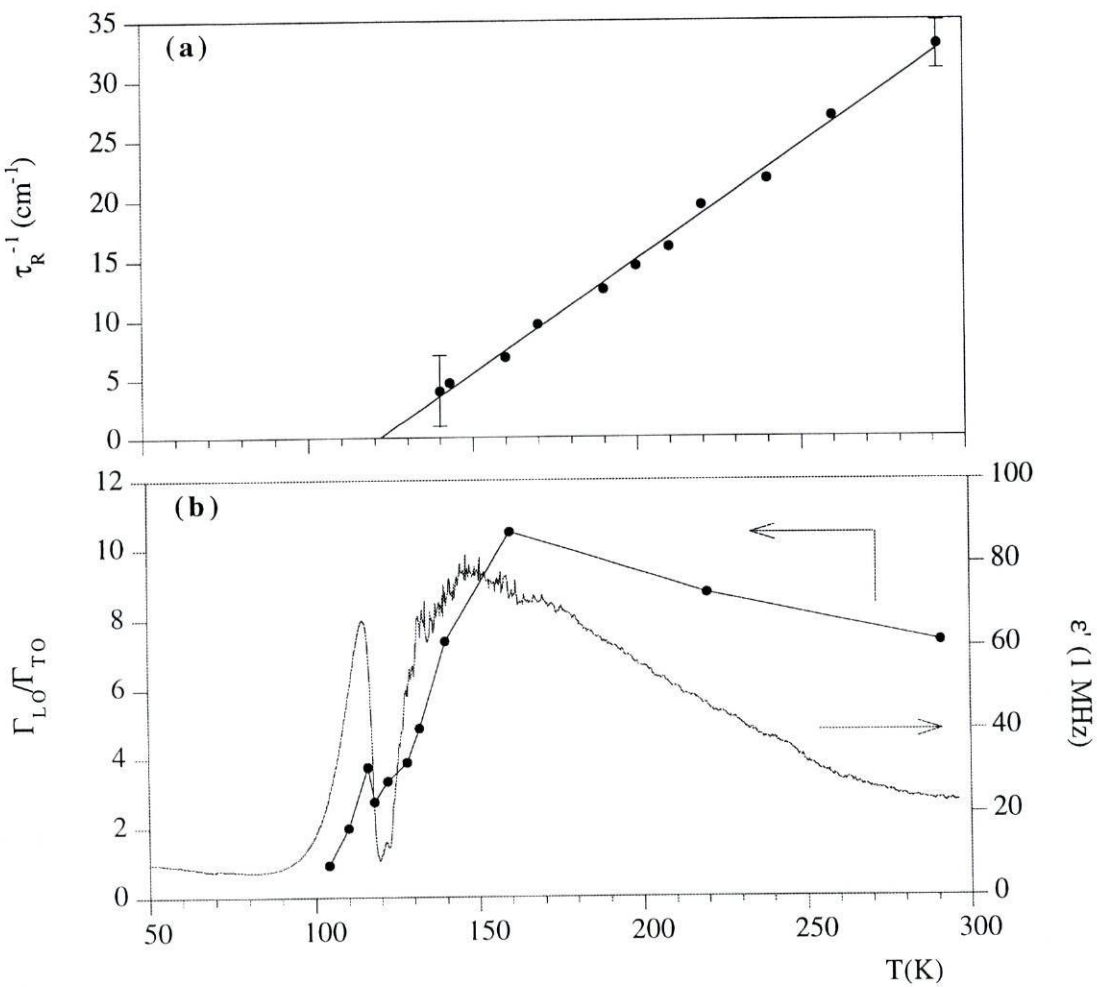


Figura 4.43. (a) Evolução em temperatura da frequência de relaxação do modo de Debye observado em difusão Raman na geometria de medida x(zz)y. (b) Evolução em temperatura da força de oscilador do modo relaxacional observado nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados segundo o eixo *c* (círculos pretos)e de ε'(T) medida a 1 MHz na mesma direcção (linha contínua).

Por ajuste da equação (4.23) aos valores de τ_R^{-1} na fase paraeléctrica, entre 300 K e 140 K, obtém-se o valor de T_c igual a 122 ± 5 K. Todavia, é ainda visível o relaxador, entre 107 K e 140 K. A sobreposição da risca Rayleigh com o modo relaxacional, de largura 3- 4 cm^{-1}, não permite determinar com precisão os parâmetros característicos do modo relaxacional nesse intervalo de temperaturas. Uma explicação para o facto do modo relaxacional ser visível abaixo de 119 K reside na possibilidade da posterior diminuição de largura da banda central ser impedida por relaxações de muito baixa frequência. Estas podem ter origem na dinâmica dos agregados polares a baixas temperaturas. No entanto, nos espectros de reflectividade no infravermelho, polarizados segundo o eixo *c*, foi possível ajustar o modo relaxacional até 105 K. A figura 4.43(b) mostra a evolução em temperatura da razão dos coeficientes de amortecimento $\frac{\Gamma_{LO}}{\Gamma_{TO}}$ dos modos longitudinal e transversal do relaxador. Esta razão descreve a força do oscilador do modo relaxacional e está relacionada com a constante dieléctrica $\varepsilon(0)$ através da expressão:

$$\frac{\Gamma_{LO}}{\Gamma_{TO}} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_{rede}}, \qquad (4.24)$$

sendo ε_{rede} a contribuição dos fonões para a constante dieléctrica. Como se observa na figura 4.43(b), a evolução em temperatura da força do oscilador do modo relaxacional e da constante dieléctrica, medida a 1 MHz, mostram algumas características semelhantes, havendo uma correspondência entre as anomalias observadas para cada um dos caso. É habitual encontrar-se um modo relaxacional com estas características em sistemas com transições de fase do tipo ordem-desordem [4.38].

A figura 4.44 apresenta a dependência na temperatura do número de onda dos modos externos observados nos espectros Raman, obtidos a diferentes temperaturas e nas geometrias de difusão z(xx)y e x(zz)y. Observamos o aparecimento de novas bandas nos espectros Raman x(zz)y nesse intervalo de temperaturas, cujas intensidades são muito pequenas. Estas novas bandas surgem como consequência da quebra das regras de selecção. O facto das regras de selecção da fase paraeléctrica não serem estritamente satisfeitas pode ter a sua origem nas pequenas deformações, que determinam a perda do eixo helicoidal, e que se tornam visíveis em torno de 150 K. Estas deformações podem dar origem a anarmonicidades que se reflectem no aparecimento de novas bandas. No entanto, podemos também associar o aparecimento de novas bandas ao estabelecimento de interacções de curto alcance, que são responsáveis pela formação de agregados ordenados acima de 119 K. A existência de agregados entre 150 K e 119 K é sugerida pelo aumento do comprimento de correlação dos picos de Bragg obtidos por reflexão nos planos (0 5 0) e (0 0 3). Este comportamento, típico de sistemas mal ordenados - *ill-ordered systems* [4.38], é consistente com o aparecimento de uma pequena polarização espontânea no BA já acima de T_{c2} [4.12] e com a existência de não linearidades nas curvas P-E,

4 K acima de T_{c2} [4.39]. Esta hipótese é bastante interessante, na medida em que o BA manifesta características de desordem, que não podem ser atribuídas a uma desordem substitucional.

Como se pode observar nas figuras 4.44(a) e (b), a transição de fase a T_{c2} é assinalada pelo aparecimento de novos modos. No entanto, há outros modos que só se tornam activos abaixo de 107 K. Este facto é consistente com a existência de uma fase intermediária entre 119 K e 107 K, estando de acordo com as anomalias detectadas no comportamento de $a\sin\beta$(T), anteriormente referidas na subsecção 4.1.3.1.

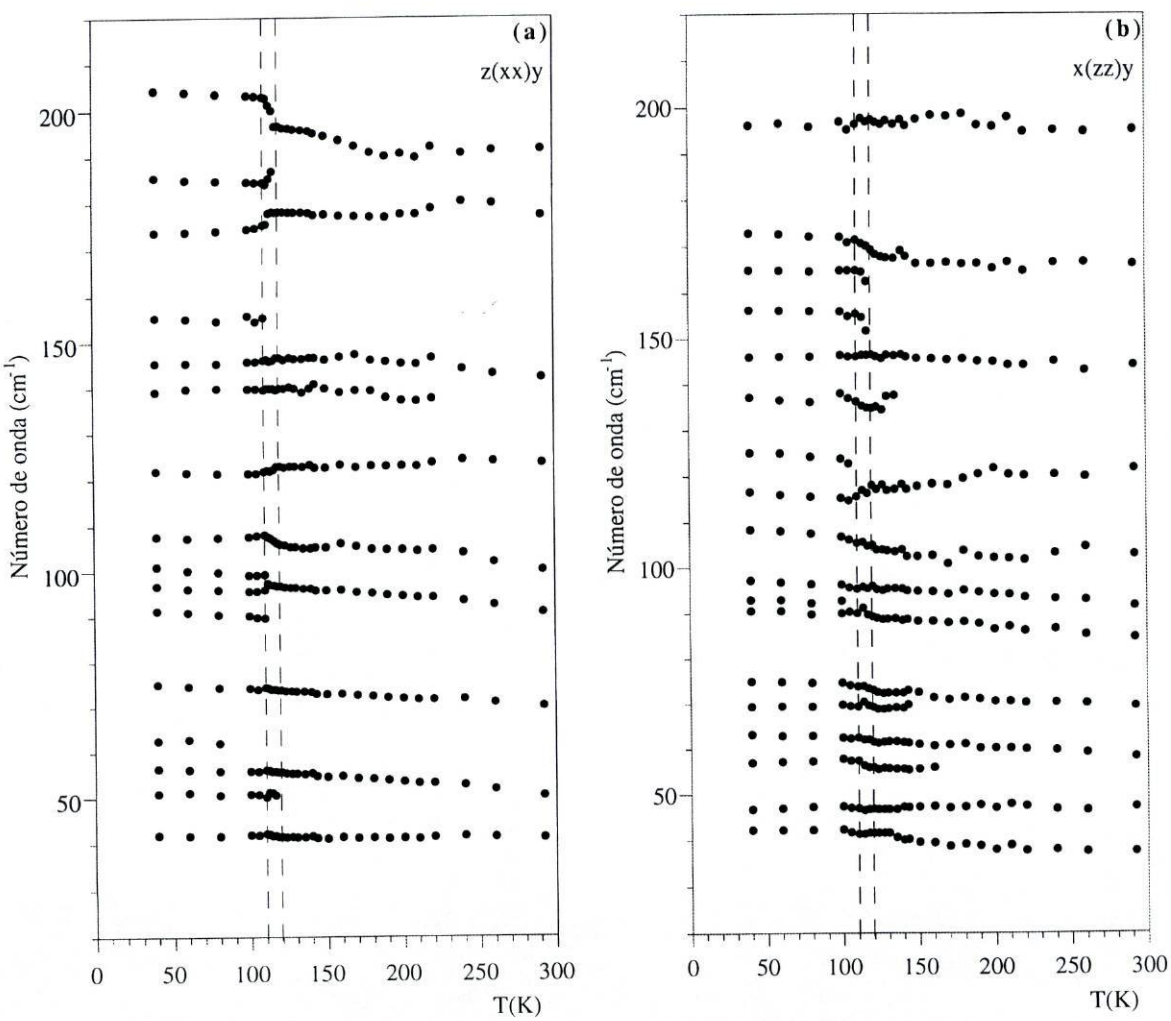


Figura 4.44. Evolução em temperatura do número de onda dos modos externos do BA observados nos espectros de difusão Raman obtidos nas geometrias z(xx)y (a) e x(zz)y (b).

A figura 4.45(a) apresenta o número de onda dos modos externos em função da temperatura, obtido a partir da análise dos espectros de reflectividade no infravermelho, com polarização paralela ao eixo *c*, a várias temperaturas.

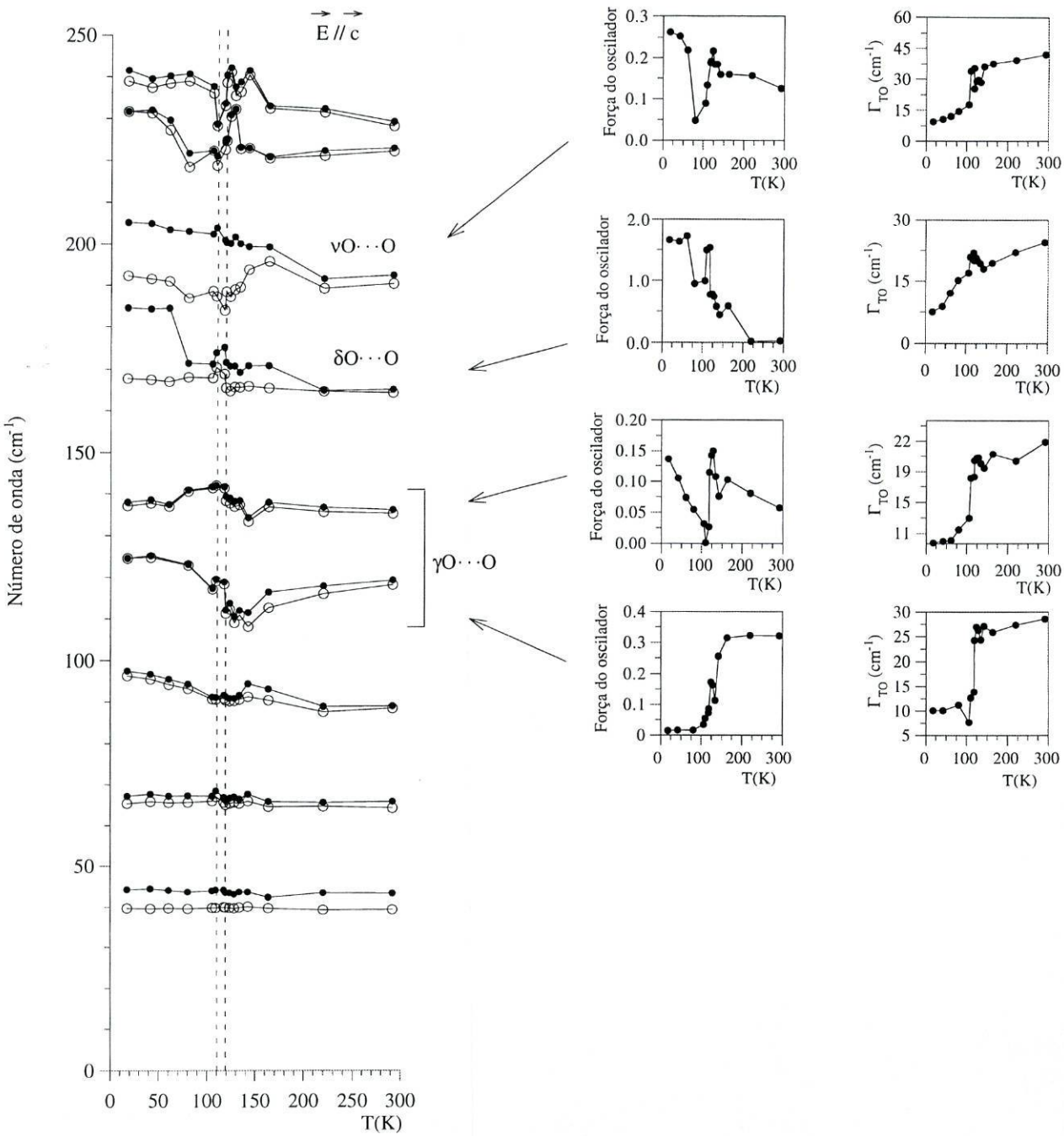


Figura 4.45(a). Evolução em temperatura do número de onda dos modos externos do BA, obtida a partir dos espectros de reflectividade no infravermelho a diversas temperaturas, medidos com polarização paralela ao eixo *c*. Apresentam-se também a força do oscilador e o amortecimento, em função da temperatura, de alguns dos modos.

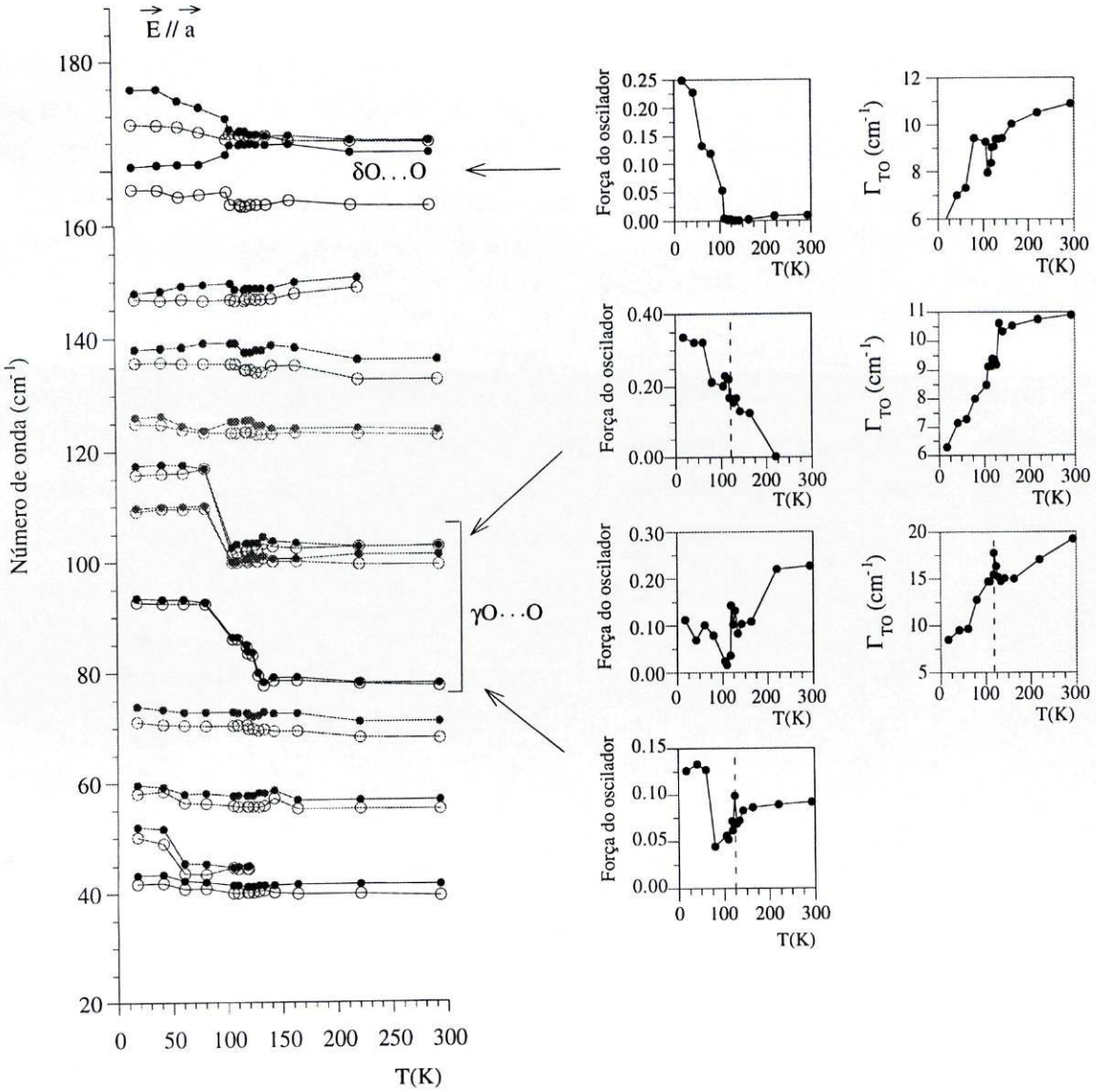


Figura 4.45(b). Evolução em temperatura do número de onda dos modos externos do BA, obtida a partir dos espectros de reflectividade no infravermelho a diversas temperaturas, medidos com polarização paralela ao eixo *a*. Apresentam-se também a força do oscilador e o amortecimento, em função da temperatura, de alguns dos modos.

A evolução do número de onda dos modos externos com a temperatura apresenta anomalias a 119 K, a 107 K e, excepcionalmente, anomalias em torno de 140 K.

Na polarização paralela ao eixo *a*, (figura 4.45(b)) podemos observar que a 119 K e a 110 K há uma variação brusca do número de onda com a temperatura dos modos γO···O enquanto que o número de onda do modo δO···O apresenta uma anomalia a 119 K, aproximadamente. Estas variações apontam claramente para a existência de alterações estruturais que ocorrem àquelas temperaturas nas pontes de hidrogénio O6-H15···O6, O3-H12···O2 e O5-H14···O1, já ordenadas à temperatura ambiente. Notemos ainda que a banda γO···O de menor frequência apresenta uma pequena anomalia em torno de 130 K.

Numa transição para uma fase ferroeléctrica, as interacções de longo alcance induzem uma separação das frequências dos modos longitudinais e transversais ópticos tanto mais elevada quanto maior for a polarização espontânea. Com excepção dos modos νO···O e δO···O,

observados na polarização paralela ao eixo *c*, observamos que a separação LO-TO dos modos externos é muito pequena (figuras 4.45(a) e 4.45(b)), em concordância com o facto da polarização espontânea do BA ser pequena ($P_c \approx 0{,}7\ \mu C \cdot cm^{-2}$ [4.12]). Na direcção paralela ao eixo *c*, observamos que a separação TO e LO dos modos νO···O e δO···O dá-se progressivamente a partir de 150 K, significando que há um aumento do carácter iónico das pontes O4-H13···O4. A força do oscilador dos modos δO···O e νO···O (figura 4.45(a)), apresentam uma clara anomalia na vizinhança de 119 K, que ocorre è mesma temperatura em que observamos o acentuado aumento da intensidade integrada e do comprimento de correlação dos picos de Bragg obtidos nos planos (0 5 0) (figura 4.16) e à anomalia estreita observada no coeficiente piroeléctrico segundo *c* em função da temperatura. Nos espectros polarizados paralelamente ao eixo *a*, a separação das frequências TO-LO é menor do que a que ocorre na direcção *c*.

4.3.2.2. Modos internos do ião arseniato.

A figura 4.46 mostra a evolução na temperatura dos espectros de difusão Raman z(yz)y e x(zz)y, na gama espectral onde se encontram as bandas dos modos internos do ião arseniato. A dependência na temperatura do número de onda dos modos do ião arseniato é apresentada na figura 4.47.

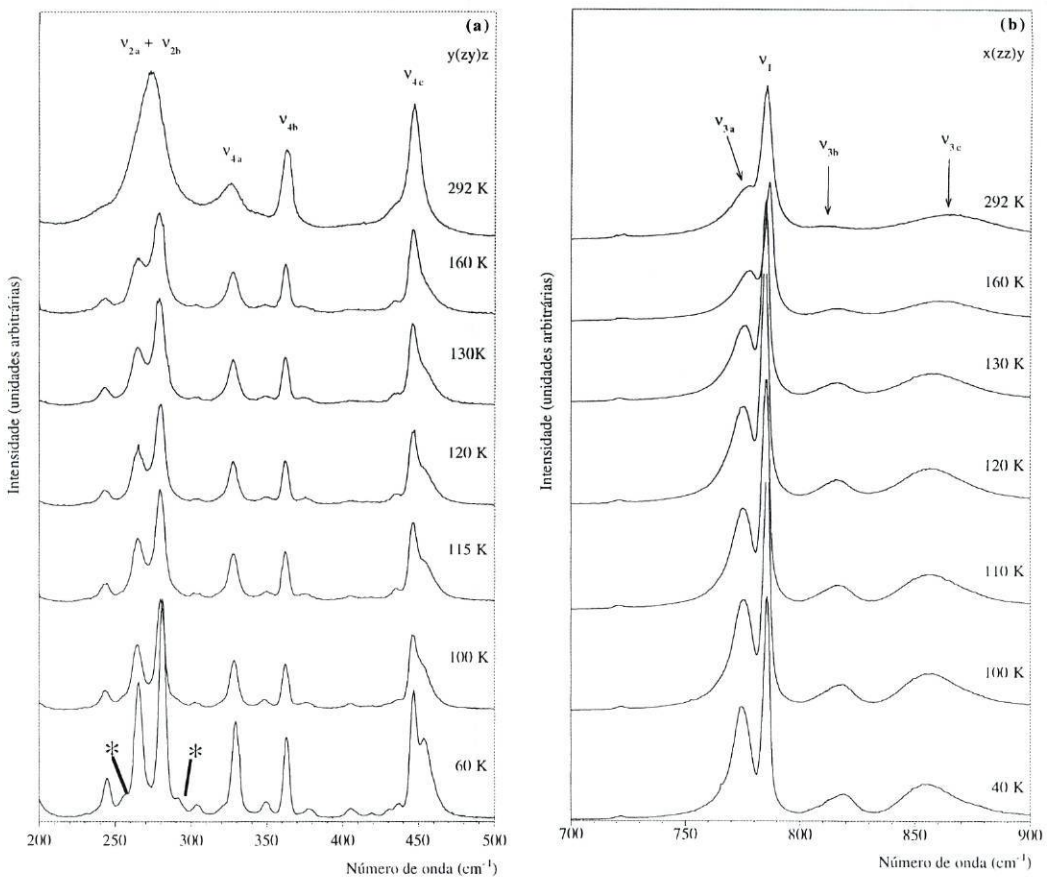


Figura 4.46. Espectros de difusão Raman do BA em função da temperatura, na região espectral dos modos internos de flexão (a) e de extensão (b) do ião arseniato.

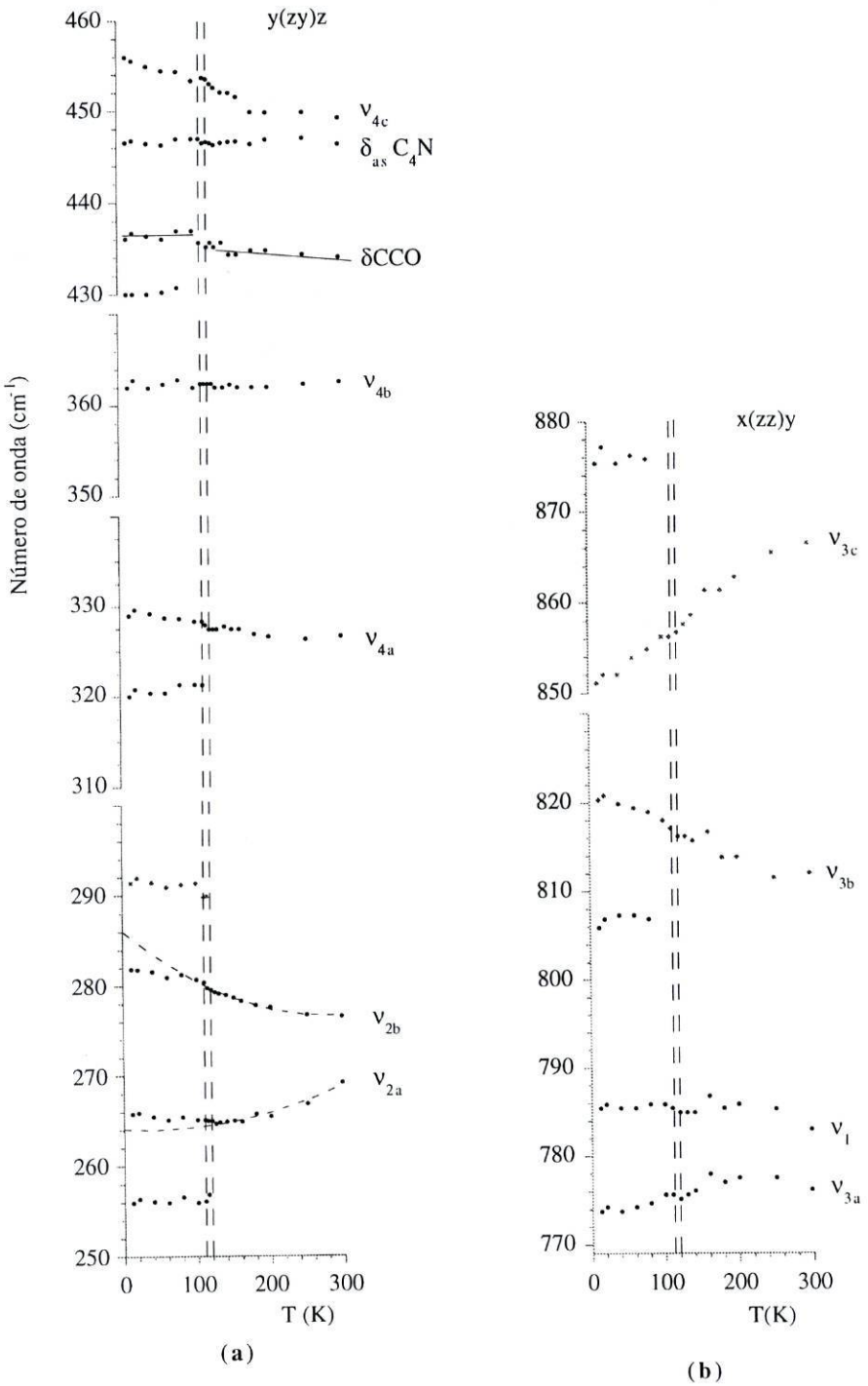


Figura 4.47. Evolução em temperatura do número de onda dos modos internos de flexão (a) e de extensão (b) do ião arseniato no BA, observados na figura 4.46(a) e 4.46(b).

Os modos de torção simétricos, ν_2, são muito sensíveis à ordenação dos protões/deuterões nas pontes de hidrogénio, como já foi observado em diversos materiais com transições de fase envolvendo a ordenação de protões, de que são bons exemplos alguns sistemas da família do KDP [4.40, 4.41]. Nestes compostos, observa-se que a frequência do modo interno ν_2 baixa, quando o protão se localiza junto do ião tetraédrico. A figura 4.47 mostra o número de onda dos modos ν_{2a} e ν_{2b} observados nos espectros Raman z(yz)y em função da temperatura. A $T_{c2} = 119$ K, vemos uma variação de declive na evolução do número de onda destes modos em função da temperatura. As linhas a tracejado para $T < T_{c2}$ são extrapolações das funções $\bar{\nu}(T)$ para $T > T_{c2}$. Observamos que o número de onda do modo ν_{2b} é inferior aos valores da curva a tracejado, o que está de acordo com o que foi observado no KDP por E. Courtens *et al* [4.40]. Contudo, o número de onda do modo ν_{2a} aumenta em relação à função $\bar{\nu}(T)$, extrapolada para $T < T_{c2}$. Um tal comportamento deve traduzir um mecanismo mais complexo do que a simples ordenação de um protão, podendo estar relacionado com uma alteração das interacções dipolares e entre os iões arseniato e a molécula de betaína. Esta última hipótese é apoiada pelo comportamento do número de onda do modo interno δCCO em função da temperatura, como podemos ver na figura 4.47. Na realidade, na geometria de medida z(yz)y, observamos as alterações estruturais que ocorrem nas direcções *b* e *c* da célula unitária. Atendendo a que a projecção das pontes de hidrogénio na direcção *b* é desprezável, podemos concluir que o efeito observado no número de onda dos modos ν_{2a} e ν_{2b} corresponde à ordenação dos protões H13 nas pontes de hidrogénio O4-H13···O4 a T_{c2}.

As novas bandas que surgem a T_{c2} nos espectros das figuras 4.45(b) e 4.47 resultam da alteração de simetria que ocorre a essa temperatura. A intensidade destas bandas deve ser proporcional ao quadrado do parâmetro de ordem [4.18]. Por isso, analisamos detalhadamente o comportamento em função da temperatura da intensidade integrada dos modos de flexão simétricos, ν_2, que se tornam activos em Raman abaixo de T_{c2}. Esta análise consiste no ajuste da expressão (2.131) na região espectral entre 200 cm^{-1} a 500 cm^{-1} para diferentes temperaturas estudadas, determinando-se depois a intensidade integrada de cada banda (figura 4.46(a)). A intensidade integrada das bandas ν_{2a} e ν_{2b} que surgem a 119 K, em função da temperatura, I(T), está apresentada na figura 4.48. A linha contínua corresponde ao ajuste da função do tipo $A(T - T_c)$ aos valores de I(T). Verificamos que a intensidade integrada destas bandas varia linearmente com a temperatura, de acordo com a teoria de Landau para uma transição de fase do tipo deslocamento, tendo-se determinado T_c igual a 124 K ± 5K. Este resultado põe em evidência aspectos que são característicos das transições de fase do tipo deslocamento. Deste modo, a ordenação dos protões nas pontes O4-H13···O4 a T_{c2} é acompanhada por uma pequena deformação do ião arseniato.

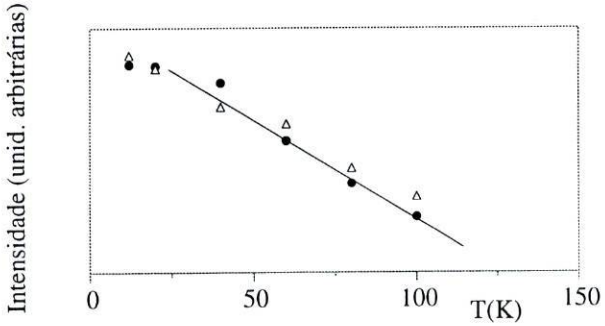


Figura 4.48. Intensidade integrada das bandas dos modos ν_{2a} e ν_{2b} que surgem a T_{c2} nos espectros de difusão Raman y(zy)z, em função da temperatura (bandas assinaladas com * na figura 4.46).

Dos três modos de flexão antissimétricos ν_4 observados nos espectros de difusão Raman y(zy)z, apenas o modo ν_{4c} apresenta uma anomalia na transição de fase a T_{c2} (figura 4.47(a)). O comportamento do número de onda dos modos de extensão antissimétricos ν_3 em função da temperatura, não apresenta nenhuma anomalia na transição de fase do BA. À medida que a temperatura baixa, a diferença entre os números de onda dos modos ν_{3b} e ν_{3c} activos em Raman diminui, em oposição ao que seria de esperar quando baixa a simetria do sistema. É provável que este comportamento esteja relacionado com a deformação assimétrica do ião arseniato e com a interacção entre o ião e a molécula de betaína, tendo por consequência a aproximação das frequências destes modos.

A figura 4.49 mostra os espectros de reflectividade no infravermelho e da parte imaginária da constante dieléctrica a diversas temperaturas, na região espectral entre 200 - 500 cm^{-1} e entre 700 - 1000 cm^{-1}, com polarizações paralelas aos eixos *a* e *c*, respectivamente. Na figura 4.50 apresentamos a dependência na temperatura do número de onda dos modos LO e TO visíveis nos espectros de reflectividade nas duas polarizações estudadas.

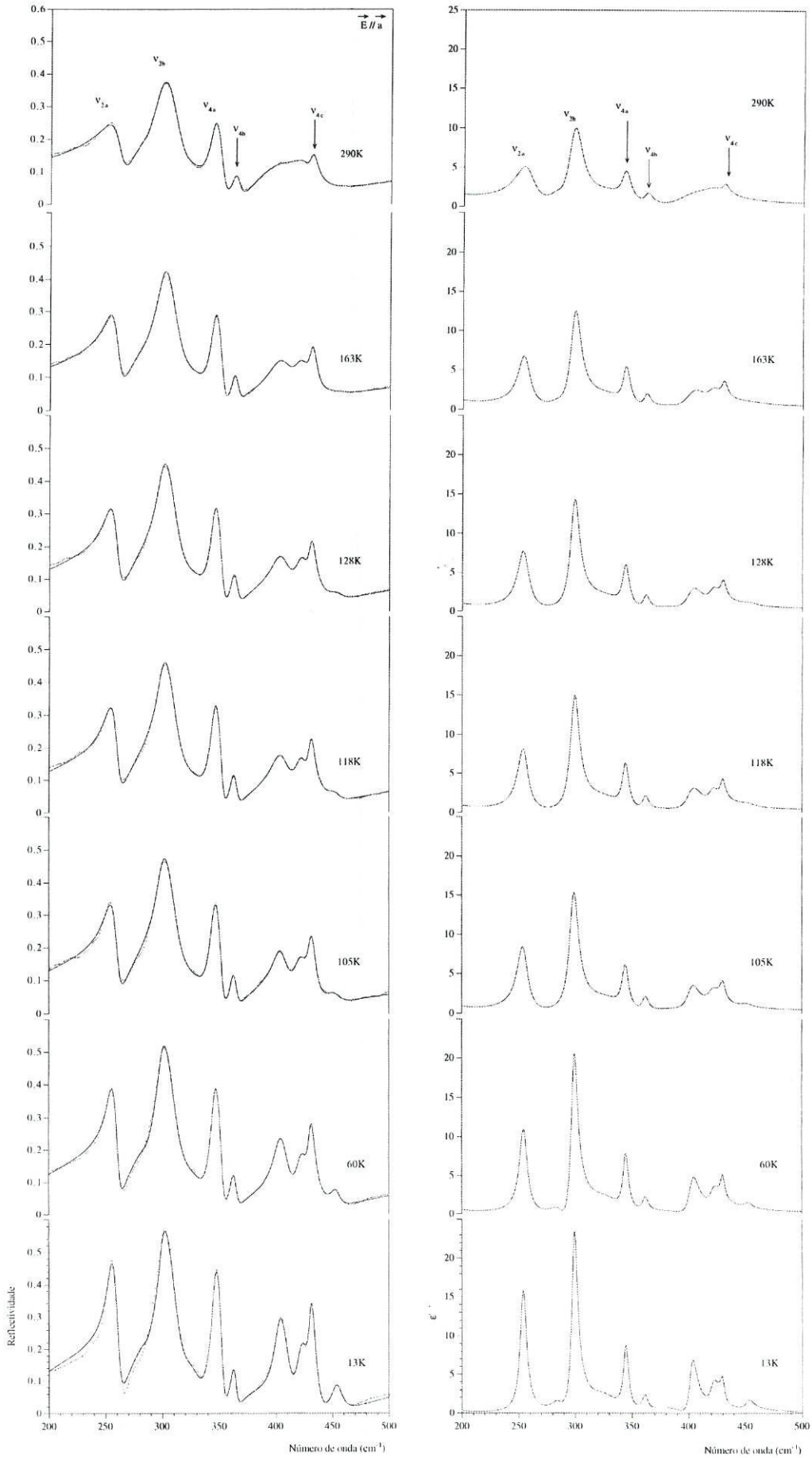


Figura 4.49(a). Espectros de reflectividade no infravermelho e de ε'' do BA, para diferentes temperaturas, polarizados paralelamente ao eixo *a*, na região espectral onde são observados os modos de flexão do ião arseniato.

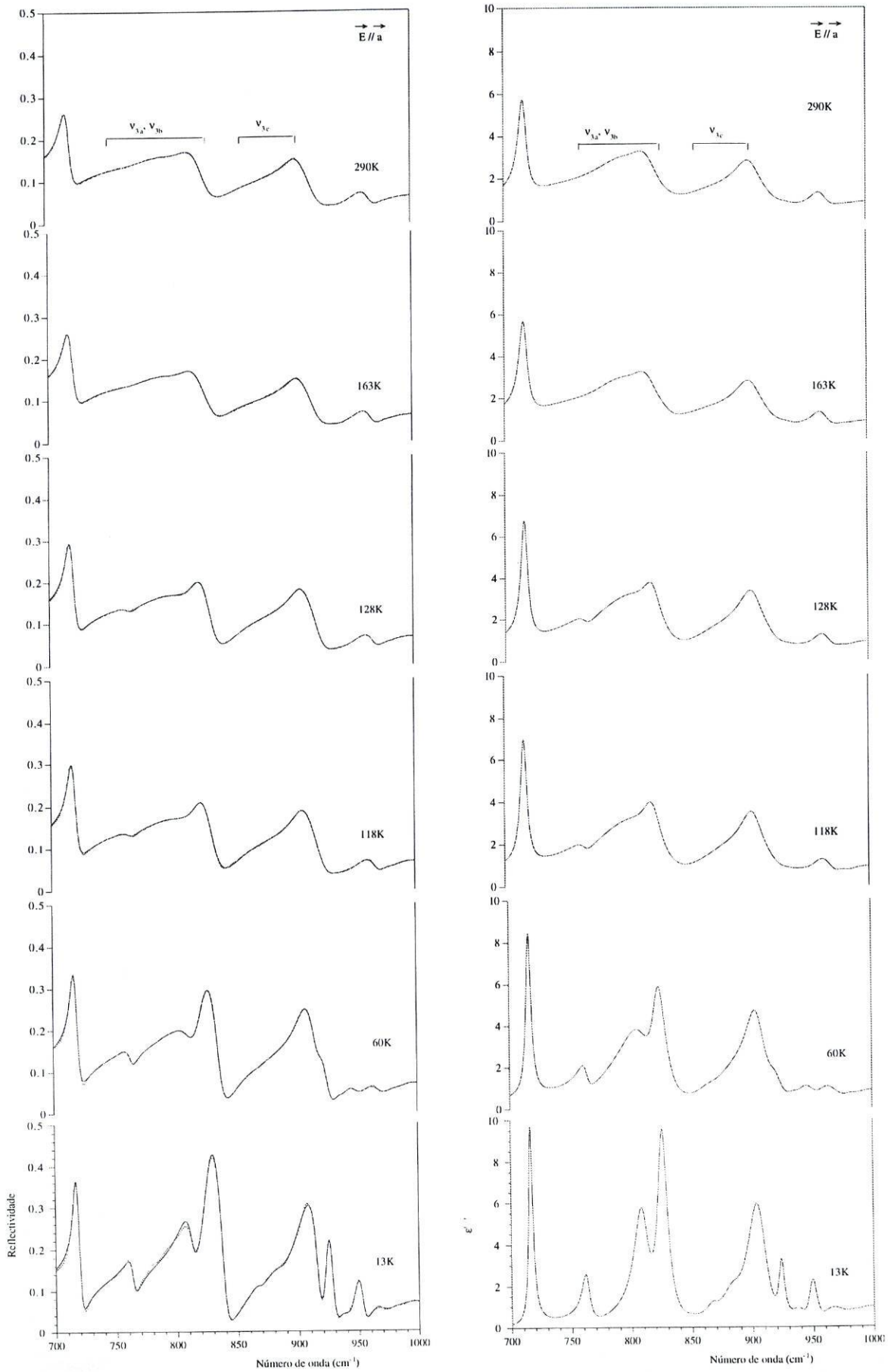


Figura 4.49(b). Espectros de reflectividade no infravermelho e de ε'' do BA, para diferentes temperaturas, polarizados paralelamente ao eixo *a*, na região espectral onde são observados os modos de extensão do ião arseniato.

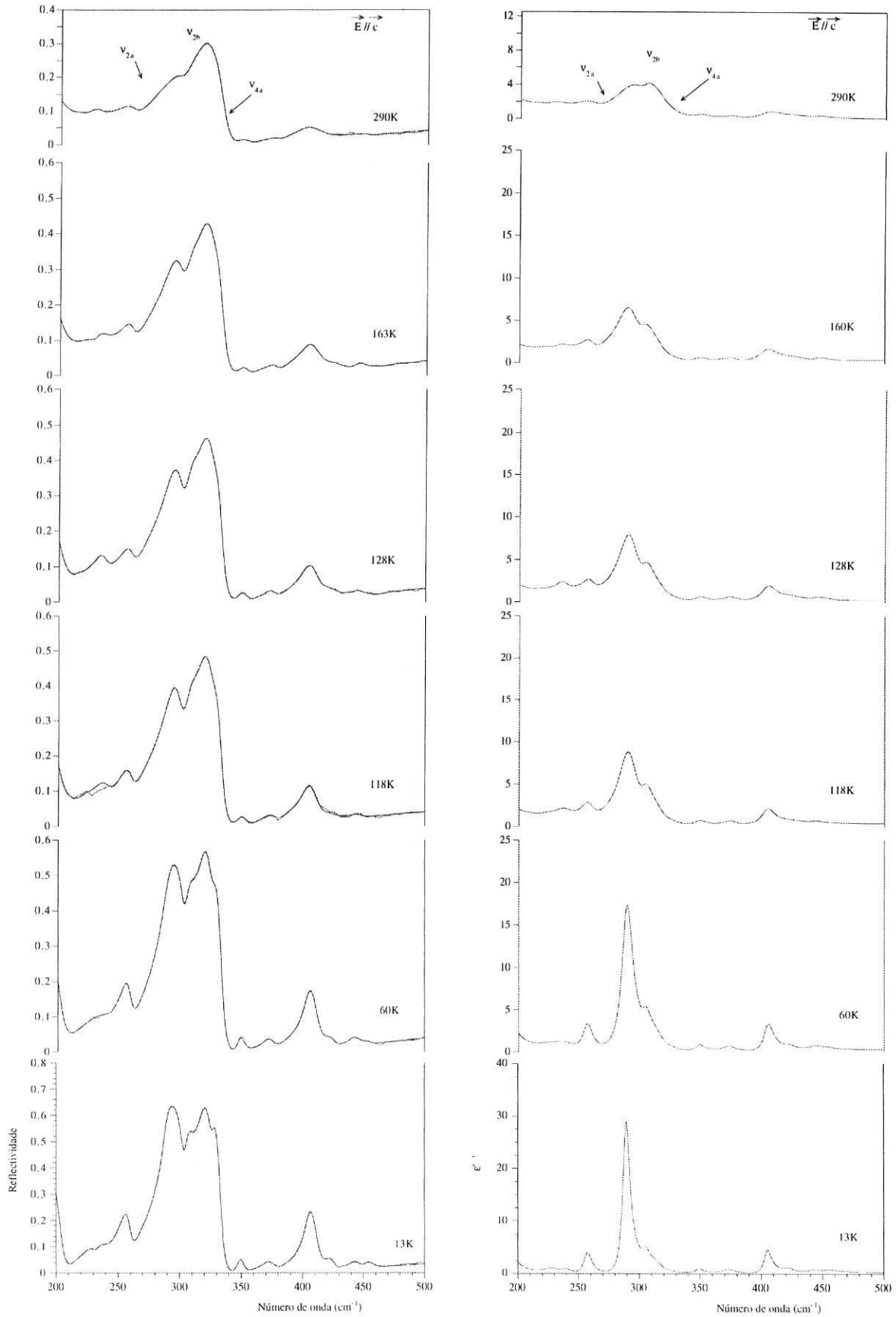


Figura 4.49(c). Espectros de reflectividade no infravermelho e de ε'' do BA, para diferentes temperaturas, polarizados paralelamente ao eixo *c*, na região espectral onde são observados os modos de flexão do ião arseniato.

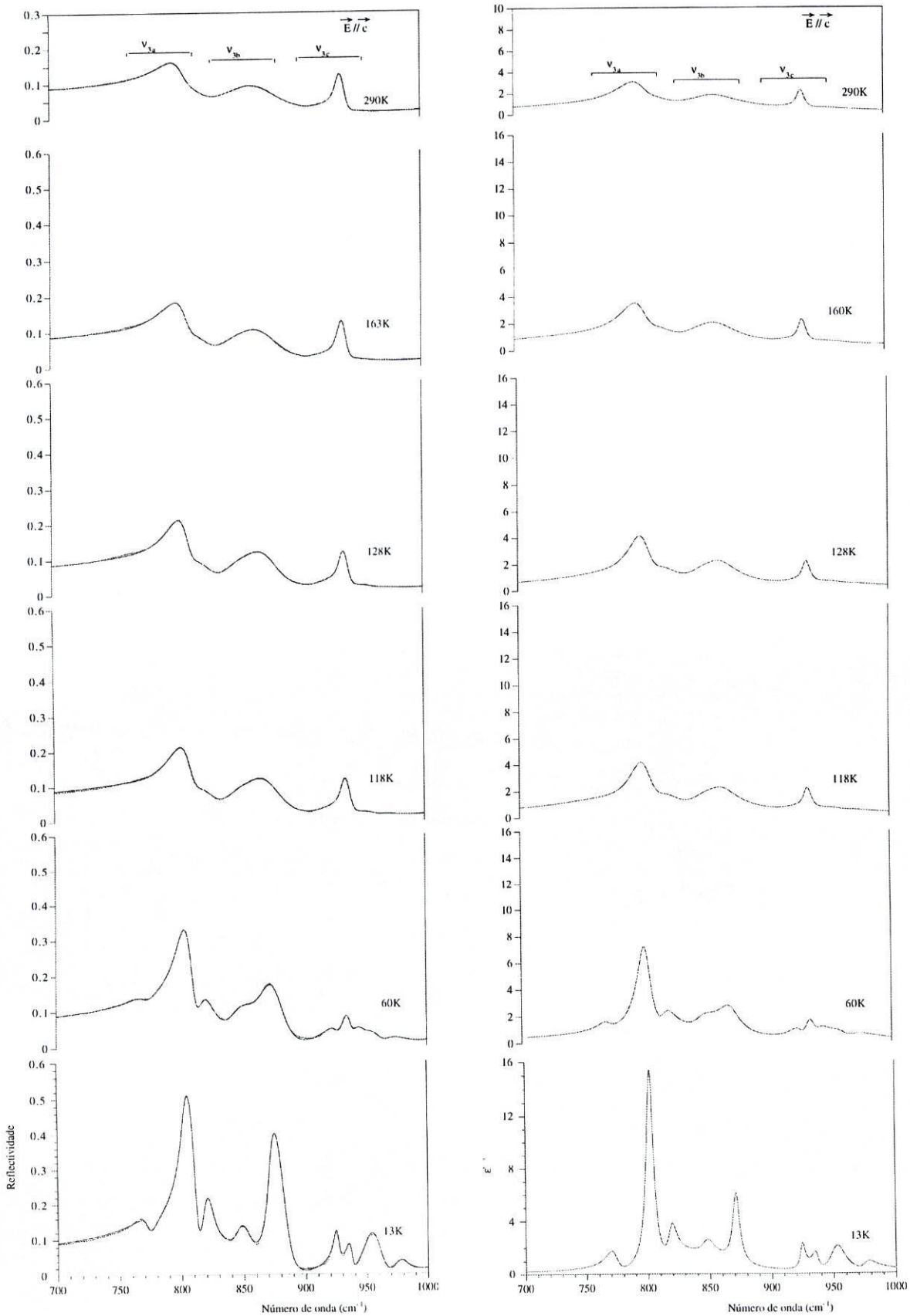


Figura 4.49(d). Espectros de reflectividade no infravermelho e de ε'' do BA, para diferentes temperaturas, polarizados paralelamente ao eixo *c*, na região espectral onde são observados os modos de extensão do ião arseniato.

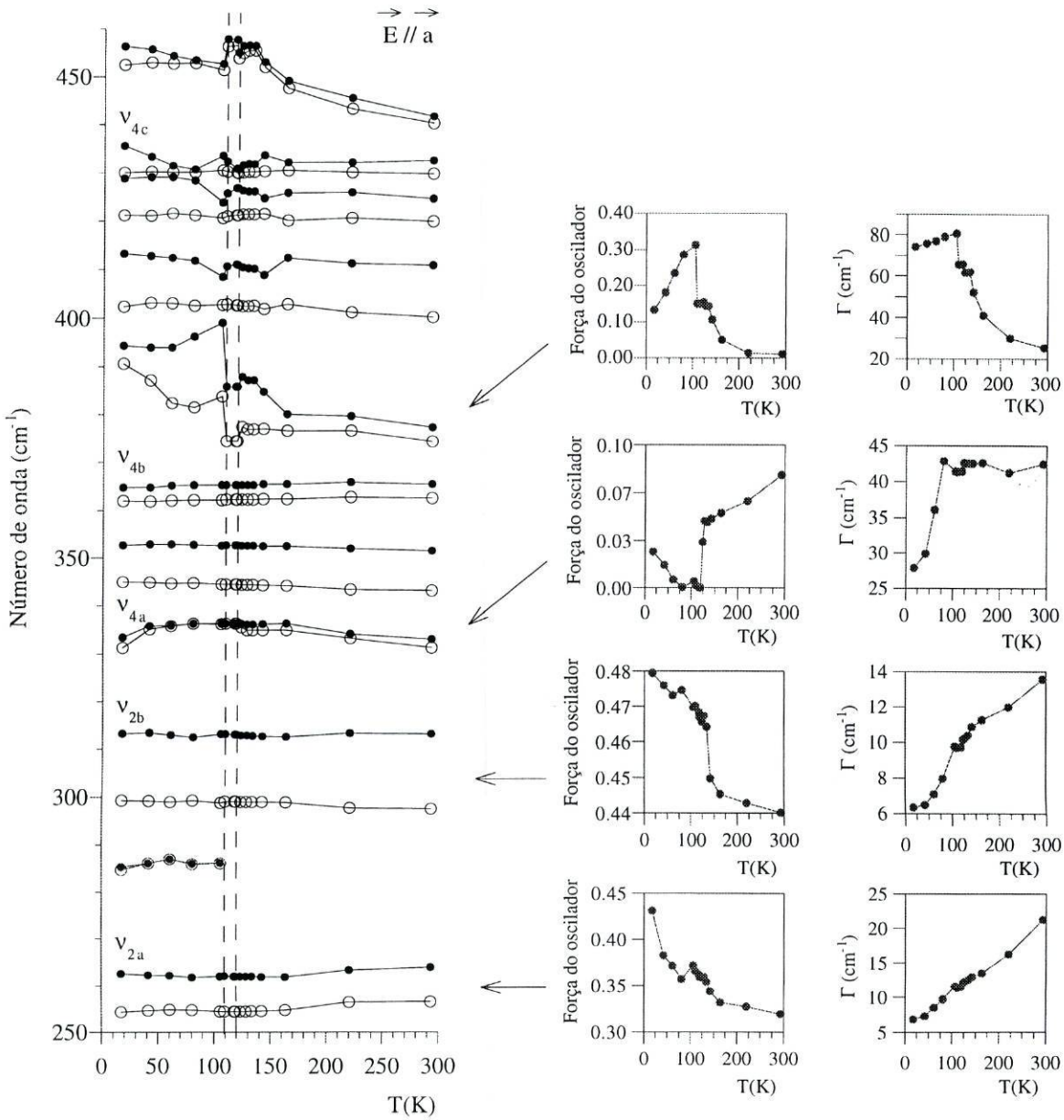


Figura 4.50(a). Evolução em temperatura do número de onda dos modos TO e LO observados nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados paralelamente ao eixo *a*, no intervalo espectral entre 250 cm^{-1} e 460 cm^{-1}. São também apresentadas as forças do oscilador e o amortecimento de alguns dos modos TO observados.

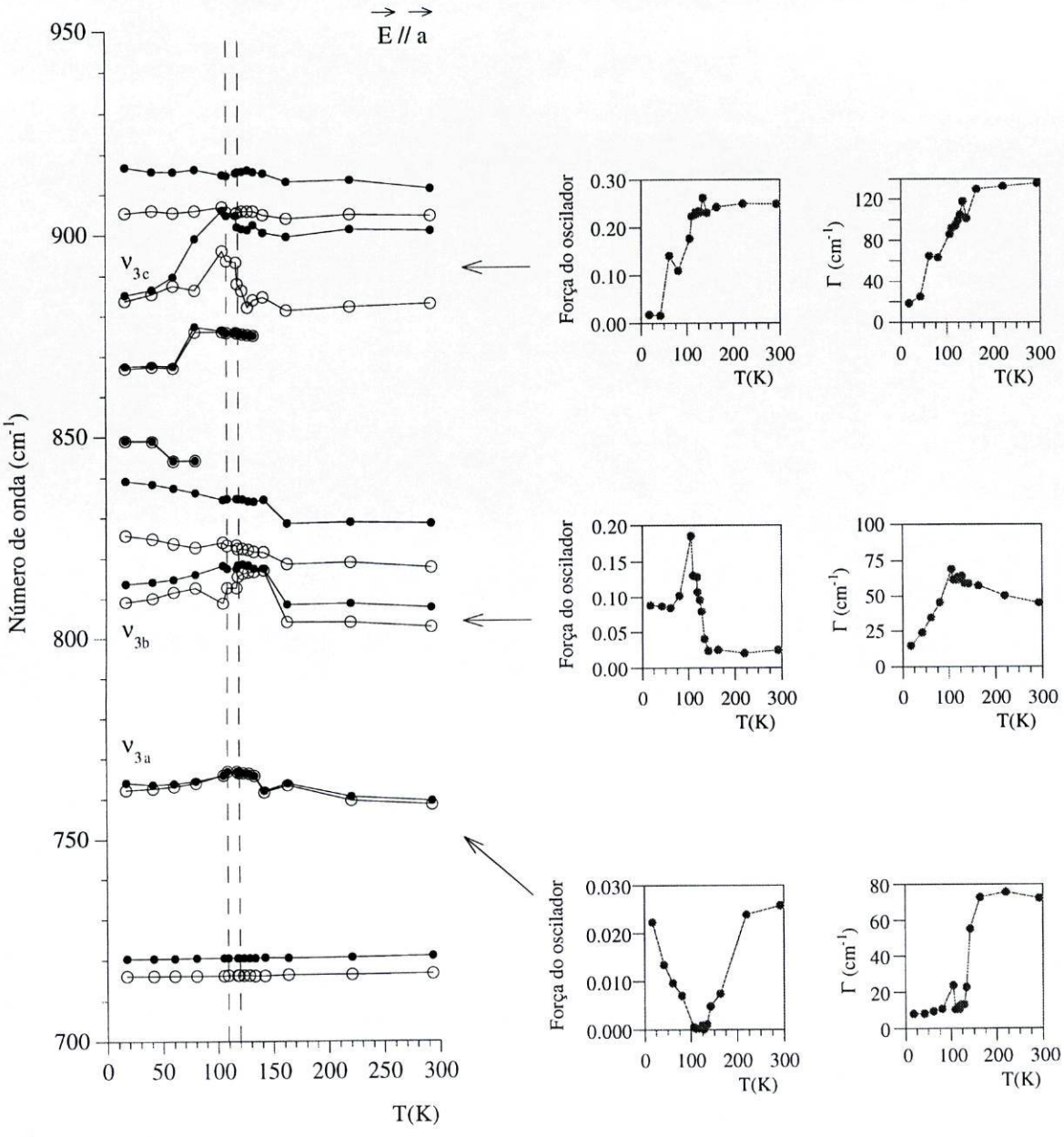


Figura 4.50(b). Evolução em temperatura do número de onda dos modos TO e LO observados nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados paralelamente ao eixo *a*, no intervalo espectral entre 700 cm^{-1} e 950 cm^{-1}. São também apresentadas as forças do oscilador e o amortecimento de alguns dos modos TO observados.

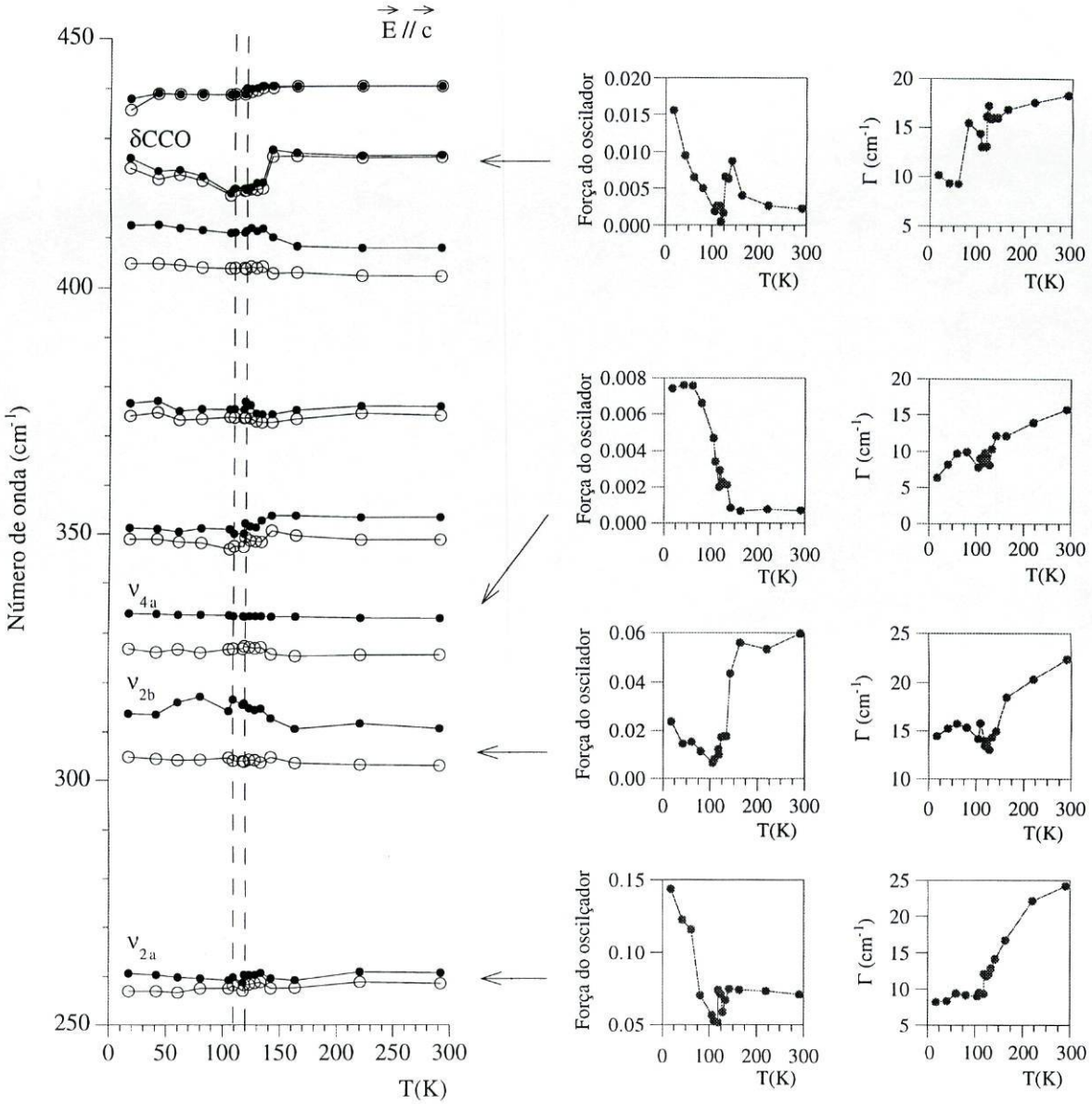


Figura 4.50(c). Evolução em temperatura do número de onda dos modos TO e LO observados nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados paralelamente ao eixo *c*, no intervalo espectral entre 250 cm^{-1} e 450 cm^{-1}. São também apresentadas as forças do oscilador e o amortecimento de alguns dos modos TO observados.

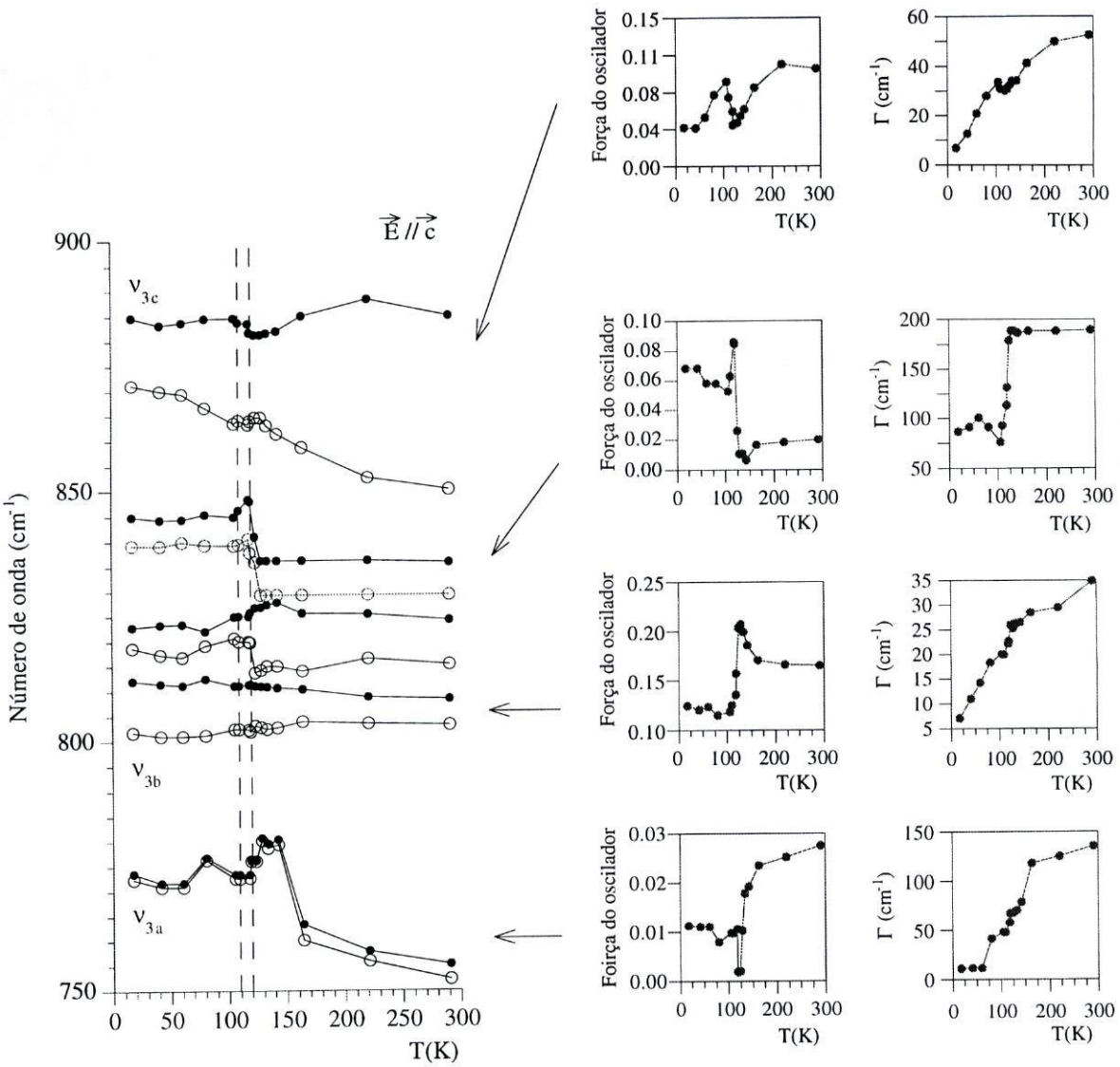


Figura 4.50(d). Evolução em temperatura do número de onda dos modos TO e LO observados nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados paralelamente ao eixo *c*, no intervalo espectral entre 750 cm^{-1} e 900 cm^{-1}. São também apresentadas as forças do oscilador e o amortecimento de alguns dos modos TO observados.

Contrariamente ao que observamos em difusão Raman, o número de onda dos modos ν_{2a} e ν_{2b} visíveis nos espectros de reflectividade no infravermelho, polarizados segundo *a* (figura 4.50(a)), não apresentam anomalias explícitas em toda a gama de temperaturas estudada. Mas observamos que nos espectros polarizados segundo *c* (figura 4.50(c)), o número de onda desses modos exibem pequenas anomalias entre 100 K e 120 K. Em ambas as polarizações, a força do oscilador e o coeficiente de amortecimento dos modos TO têm pronunciadas anomalias junto a T_{c2}. Podemos ver que a ordem de grandeza da força do oscilador de ν_{2a} e ν_{2b}, bem como a evolução na temperatura são diferentes nas direcções paralelas aos eixos *a* e *c*. Isto confirma a existência de uma forte anisotropia no BA. Com excepção do modo ν_{3a}, que apresentam uma larga anomalia no intervalo de temperaturas entre 119 K e 160 K, e do modo ν_{3c}, os modos internos do ião arseniato observados na região do infravermelho não apresentam

anomalias explícitas na direcção *c* (figura 4.50(d)). Ao longo da direcção *a* (figura 4.50(b)), podemos ver anomalias nos modos internos ν_{3a}, ν_{3b}, e ν_{3c} e no modo de flexão ν_{4c}, no intervalo de temperaturas entre 130 K e 140 K e a 100 K. A força do oscilador e os factores de amortecimento destes modos apresentam também anomalias nas referidas temperaturas.

4.3.2.3. Modos internos das pontes de hidrogénio.

A figura 4.51 mostra a evolução em temperatura da região espectral onde se localizam as bandas ABC observadas em difusão Raman, nas geometrias y(xx)z e x(zz)y.

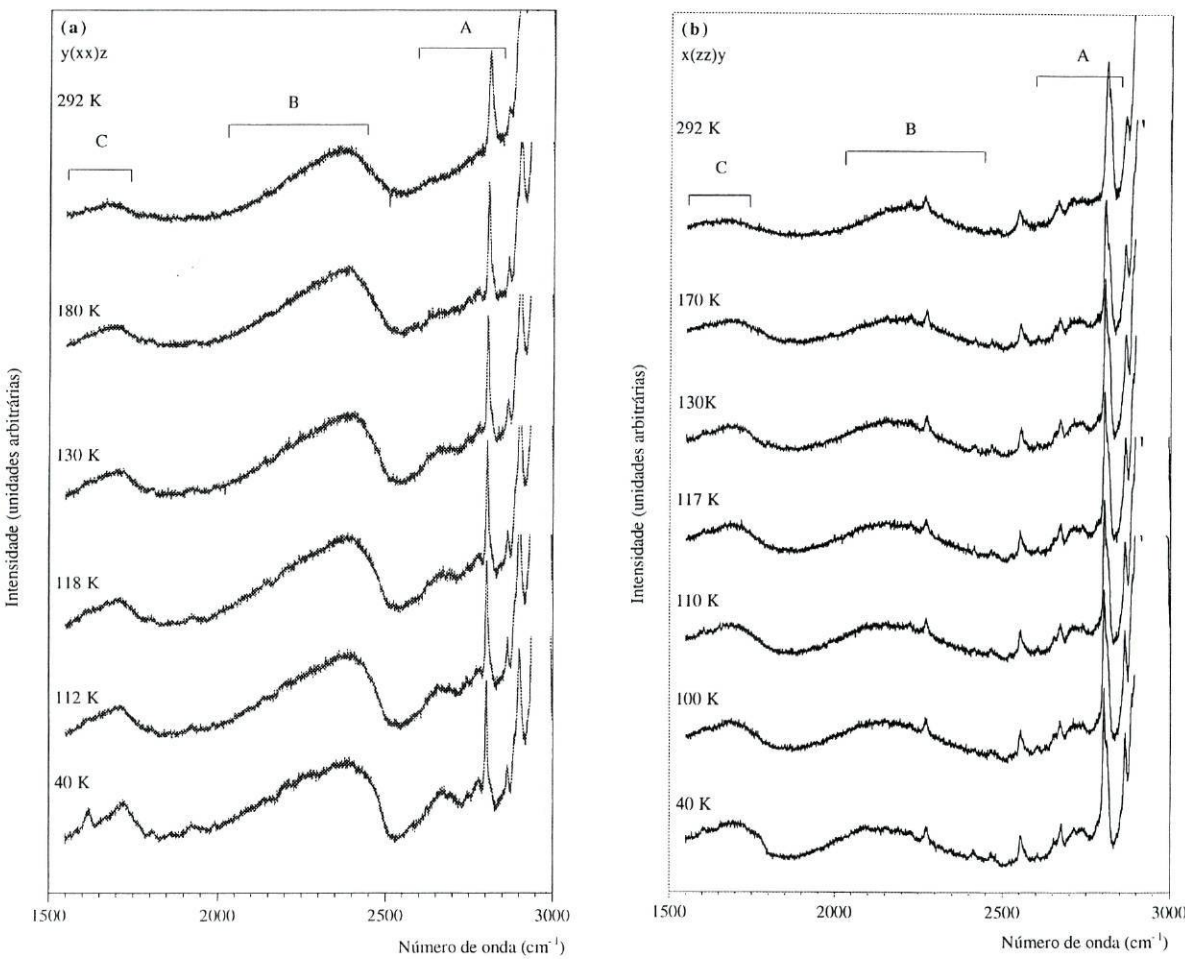


Figura 4.51. Evolução em temperatura das bandas ABC observadas em difusão Raman nas geometrias de medida z(xx)y (a) e x(zz)y (b).

À medida que a temperatura desce, as bandas B nos espectros Raman y(xx)z e x(zz)y mostram um comportamento diferente. A dependência do número de onda na temperatura das bandas B está apresentada na figura 4.52. Nos espectros y(xx)z, a banda B é assimétrica e foi simulada com uma função que é a soma de dois osciladores amortecidos. Não observamos anomalias explícitas em $\bar{\nu}(T)$ nem a 119 K nem a 107K. Contudo, verificamos que o número de onda da banda B, a 2232 cm^{-1} à temperatura ambiente, aumenta à medida que a temperatura

desce, desde 291 K até 190 K - 180 K, não se observando nenhuma variação significativa abaixo de 180 K. O número de onda da segunda banda B, a 2382 cm^{-1} à temperatura ambiente, aumenta ligeiramente à medida que a temperatura baixa. Pelo contrário, o número de onda da banda B, visível na geometria de difusão x(zz)y, diminui progressivamente à medida que a temperatura desce, apresentando um brusco decréscimo a 119 K, aproximadamente. Esta variação brusca da frequência é uma evidência directa da ordenação das pontes de hidrogénio O4-H13···O4 a essa temperatura.

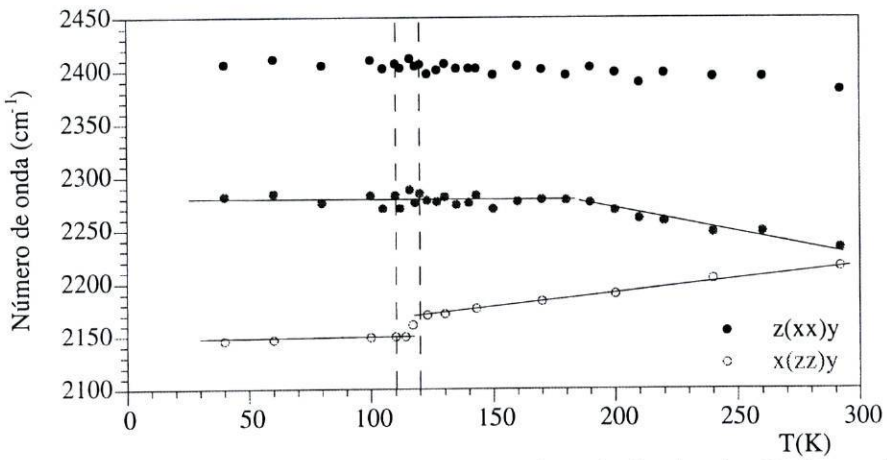


Figura 4.52. Evolução em temperatura do número de onda das bandas B observadas em difusão Raman nas geometrias de medida z(xx)y e x(zz)y.

A figura 4.53 mostra a dependência na temperatura do número de onda das bandas ABC observadas nos espectros de reflectividade no infravermelho com polarização paralela ao eixo *a* e *c*.

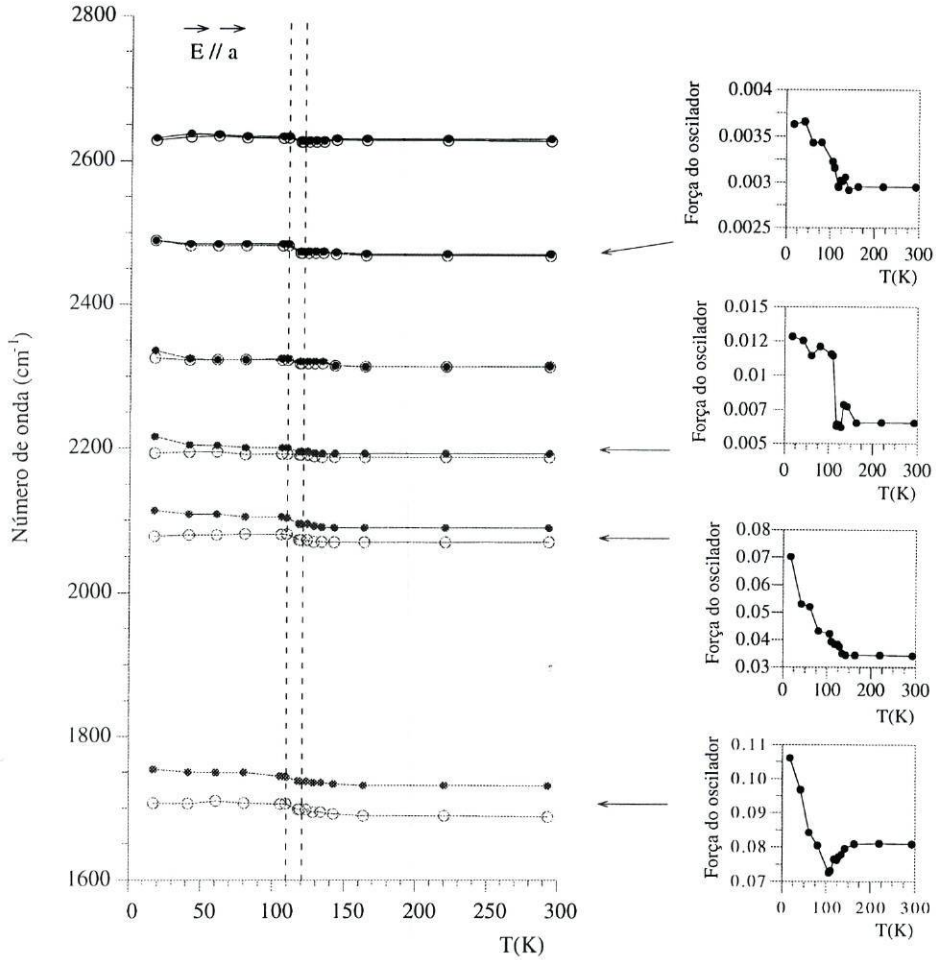


Figura 4.53(a). Evolução em temperatura do número de onda das bandas ABC observadas nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados segundo o eixo *a* e a força do oscilador de alguns dos modos indicados.

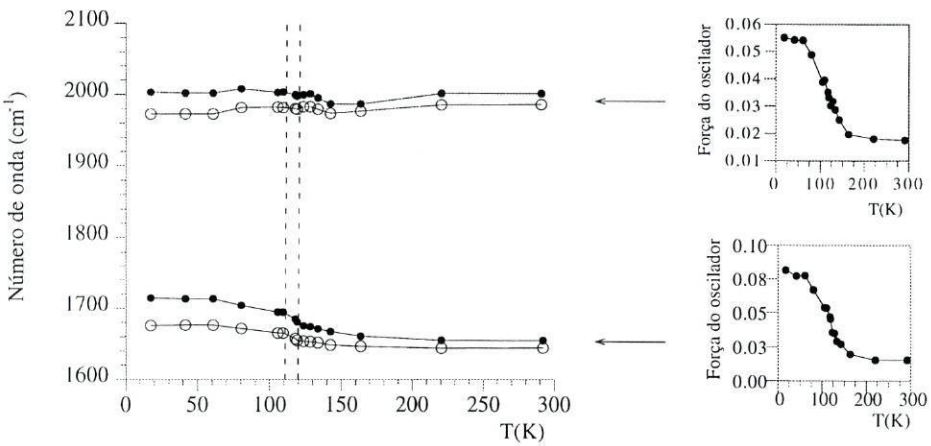


Figura 4.53(b). Evolução em temperatura do número de onda das bandas ABC observadas nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados segundo o eixo *c* e respectivas forças do oscilador.

Chamamos a atenção para o comportamento diferente de $\bar{\nu}(T)$ dos modos de extensão observados em difusão Raman e em reflectividade no infravermelho. Por um lado, enquanto que $\bar{\nu}(T)$ das bandas B observadas nos espectros Raman x(zz)y decresce a T_{c2}, $\bar{\nu}(T)$ das bandas ABC observadas nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados paralelamente a *c* aumenta. Por outro lado, $\bar{\nu}(T)$ das bandas B observadas nos espectros de difusão Raman z(xx)y não apresentam anomalias a T_{c2}, enquanto que $\bar{\nu}(T)$ das bandas ABC visíveis nos espectros de reflectividade polarizados segundo o eixo *a* apresentam anomalias a 107 K.

O conjunto de dois modos da figura 4.53(b) e da figura 4.53(a) abaixo de 2150 cm^{-1} e o conjunto de modos com número de onda maior do que 2150 cm^{-1} (figura 4.53(a)), mostram algumas características diferentes. Os modos do primeiro conjunto sofrem um progressivo aumento de frequência abaixo de 150 K, acompanhado por um aumento progressivo da força do oscilador (figura 4.53(b)). Por outro lado, os modos de maior frequência observados na polarização paralela ao eixo *a*, sofrem um pequeno salto em frequência a 107 K, acompanhado por um aumento rápido da força do oscilador (figura 4.53(a)). Note-se que na figura 4.53(a) os modos de menor frequência têm um comportamento misto. Estes resultados apontam, por um lado, para a ordenação dos protões nas pontes de hidrogénio O4-H13···O4 a 119 K e, por outro lado, para a existência de alterações estruturais segundo a direcção *a* a 107 K. O progressivo aumento da força dos osciladores é uma manifestação de efeitos precursores, o que está de acordo com a evolução da intensidade e do comprimento de correlação da componente lorentziana dos picos de Bragg obtidos por difracção de raios X nos planos (0 5 0) (figura 4.16).

4.3.2.4. Constante dieléctrica.

A constante dieléctrica, medida a 300 GHz, obtida pela soma de $\varepsilon(\infty)$ com a força de todos os osciladores dos modos TO visíveis nos espectros de reflectividade no infravermelho:

$$\varepsilon = \varepsilon(\infty) + \sum_{j=1}^{N} \Delta\varepsilon_j^{TO}, \qquad (4.25)$$

está apresentada na figura 4.54.

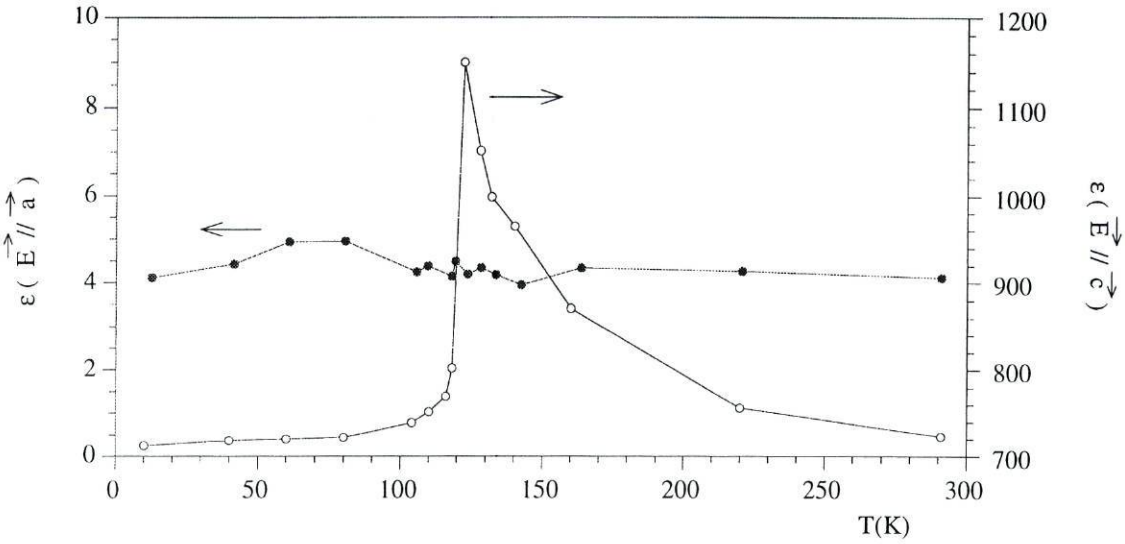


Figura 4.54. Evolução em temperatura da constante dieléctrica do BA, medida a 300 GHz nas direcções paralelas aos eixos *a* e *c*.

Na vizinhança de T_{c2}, o valor da constante dieléctrica na direcção *c* a 300 GHz é aproximadamente $1{,}2 \times 10^3$. Contudo, este valor é muito menor do que o valor da constante dieléctrica medida na mesma direcção a 100 kHz ($\varepsilon \approx 10^5$), significando que a contribuição dos fonões para a constante dieléctrica é muito pequena, relativamente ao valor da constante dieléctrica estática. A maior contribuição para a constante dieléctrica a 300 GHz provem do modo relaxacional, mas as contribuições mais importantes vêm de excitações de baixas frequências.

Não observamos nenhuma anomalia significativa no comportamento da constante dieléctrica medida na direcção *a*, junto da transição de fase a 119 K, apenas uma larga bossa entre 40 K e 100 K.

4.3.2.5. Cargas efectivas.

A dependência na temperatura da carga iónica efectiva Ze_k, medida nas direcções *a* e *c*, está apresentada na figura 4.55(a). Para comparação e discussão, apresentamos na figura 4.55(b) a polarização espontânea do BA em função da temperatura, obtida por integração da corrente piroeléctrica, medida na direcção *c* e a campo eléctrico nulo.

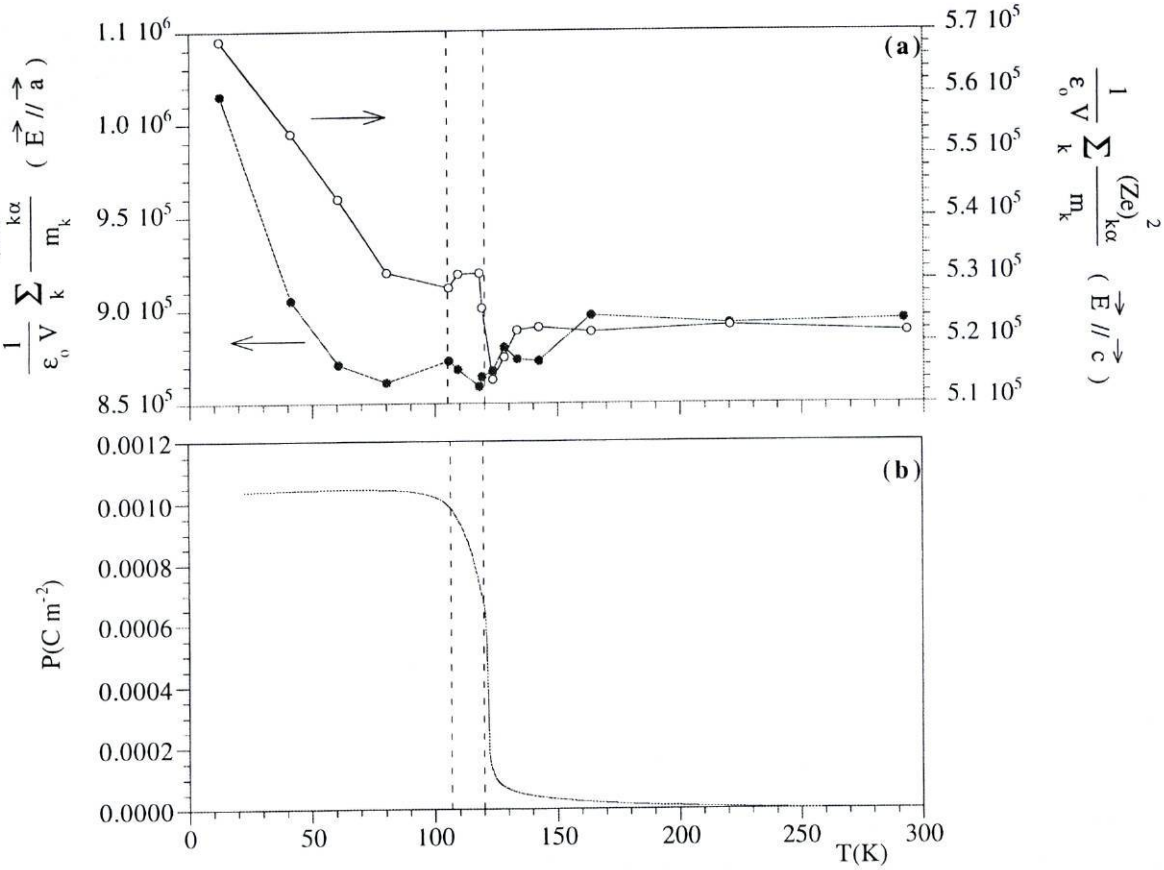


Figura 4.55. Evolução em temperatura do termo proporcional à carga efectiva no BA medido nas polarizações paralelas aos eixos *a* e *c* (a). Evolução em temperatura da polarização espontânea do BA na direcção *c*, obtida por integração da corrente piroeléctrica, medida a campo eléctrico nulo.

A figura 4.55(a) mostra que a carga efectiva, em função da temperatura, tem um comportamento complexo, o que dificulta a interpretação dos resultados obtidos.

A carga efectiva mede o caracter iónico de uma ligação química. Um aumento do valor da carga efectiva está relacionado com o aumento do caracter iónico, enquanto que o seu decréscimo corresponde a um reforço do caracter covalente. A evolução da carga efectiva pode também ter origem na modificação do comprimento das ligações químicas. No caso de uma transição de fase do tipo deslocamento, observa-se, em geral, uma diminuição do valor da carga efectiva devido ao deslocamento de um ou mais átomos, encurtando as distâncias de ligação entre eles, com o consequente aumento do caracter covalente das ligações químicas [4.30, 4.42, 4.43]. Não dispomos de informação relativa ao comportamento em função da temperatura da carga efectiva de sistemas com transições de fase do tipo ordem-desordem nem com transições para fases antiferroeléctricas.

Podemos observar na figura 4.55(a) que o valor da carga efectiva, medida na direcção *c*, é praticamente constante até 135 K, aproximadamente, diminuindo o seu valor até 123 K. Em torno de 120 K, o valor da carga cresce rapidamente, coincidindo com o rápido crescimento da polarização espontânea medida na mesma direcção. Abaixo de 110 K, o valor da carga efectiva

volta a crescer com a diminuição da temperatura, embora nesse intervalo de temperaturas, a polarização espontânea seja praticamente constante.

Na interpretação que vamos apresentar para este resultado, consideramos que na transição de fase que ocorre no BA a 119 K não há alterações estruturais significativas da unidades moleculares. Esta hipótese baseia-se no facto de que na vizinhança de T_{c2} não se observam variações bruscas da frequência dos modos internos da betaína e do ião arseniato e as anomalias dos parâmetros cristalográficos a T_{c2} serem bastante pequenas. Assim, considerando que as ligações químicas são pouco alteradas na vizinhança da transição de fase, o rápido aumento da carga efectiva em torno de 119 K, medida na direcção *c*, deverá estar associado a um aumento do caracter iónico das pontes de hidrogénio O4-H13···O4, devido à ordenação dos protões H13. A apoiar esta interpretação temos a separação LO-TO dos modos δO···O e νO···O (figura 4.45(a)) anteriormente referida, que tem por origem o aumento do momento dipolar eléctrico associado aos modos das pontes de hidrogénio, apontando para uma assimetria na distribuição de carga nas pontes de hidrogénio e, consequentemente, o aumento do caracter iónico das pontes.

O rápido aumento da carga efectiva medida na direcção *c* é antecedida por uma diminuição do seu valor, significando um aumento do caracter covalente de algumas ligações químicas entre 119 K e 140 K. Nesse intervalo de temperaturas observamos fortes variações na frequência de determinados modos internos do ião arseniato e da molécula de betaína que poderão estar na origem da diminuição da carga efectiva na direcção *c*. De igual modo, o aumento da carga efectiva abaixo de 110 K tem a sua origem em modificações dos comprimentos de ligação, que não contribuem para o aumento da polarização espontânea do BA.

O valor da carga efectiva medida na direcção *a* é cerca de metade do valor encontrado na direcção *c*. Em arrefecimento, notamos um decréscimo da carga efectiva no intervalo entre 140 K e 155 K, seguido por um estreito patamar e outro decréscimo entre 130 K e 119 K. Abaixo de 80 K, o valor da carga efectiva aumenta significativamente.

4.3.3. Sequência de fases no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

A transição de fase que ocorre no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ a T_{c1} = 411 K pode ser descrita pela condensação de um modo B_{2g} e o parâmetro de ordem da transição de fase a T_{c2} = 165 K tem a simetria A_u. A T_{c3} = 132 K, o $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ sofre uma transição de fase de primeira ordem para uma fase ferroeléctrica, cuja simetria se supõe ser P1n1 [4.36]. Deste modo, o parâmetro de ordem da transição a T_{c3} tem simetria B_u. Por esta razão, a sequência de fases no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ é melhor estudada analisando a evolução em temperatura dos espectros de baixas frequências de simetria A_g e B_u.

Tal como no BA, as principais assinaturas das transições de fase do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ nos espectros de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho correspondem ao aparecimento de novos modos e à ocorrência de anomalias na evolução na temperatura dos parâmetros

característicos dos modos, revelando um acoplamento entre o parâmetro de ordem e os fonões. Os poucos modos adicionais que são observados abaixo de T_{c2} são consequência da transição de fase envolver pequenos deslocamentos atómicos que por sua vez são responsáveis por um pequeno caracter polar.

4.3.3.1. Acoplamento entre modos.

Os elevados valores dos coeficientes de amortecimento de alguns modos na gama espectral entre 200 cm^{-1} e 3000 cm^{-1}, bem como a diferença significativa entre os valores dos coeficientes de amortecimento dos modos LO e TO, que dão origem às assimetrias no perfil das bandas observadas por reflexão no infravermelho, são indicadores do forte acoplamento entre modos.

As pontes de hidrogénio têm um papel importante nos mecanismos de acoplamento pois determinam a interacção entre os modos internos do ião arseniato com os da molécula de betaína e com os dos iões arseniato vizinhos e são responsáveis pelo acoplamento entre os modos externos. Consequentemente, a dependência na temperatura dos parâmetros característicos dos modos reflecte as alterações estruturais que ocorrem nas pontes de hidrogénio.

É particularmente interessante referir o aparecimento do acoplamento do tipo de Fano no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, mais expressivo na gama espectral entre 1000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}. Este tipo de acoplamento não foi observado no BA e a sua origem no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ resulta do aparecimento de modos, quer devido à deuteração, quer devido à desordem na distribuição do deutério nos radicais metil e nas pontes de hidrogénio.

4.3.3.2. Modos externos.

A simetria da fase paraeléctrica do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ é P1 $2_1/n$ 1, tendo a célula unitária quatro moléculas. Supondo que o ião arseniato e a molécula de betaína são unidades estruturais distintas, são esperadas na região dos modos ópticos externos 12 bandas A_g, 12 bandas B_g, 11 bandas A_u e 12 bandas B_u. Nas fases antiferroeléctrica e ferroeléctrica, todos os modos se tornam, simultaneamente, activos em infravermelho e em difusão Raman. De acordo com este comportamento, esperamos observar, na região dos modos externos, 23 bandas A e 22 bandas B na fase antiferroeléctrica, e 22 bandas A' e 23 bandas A" na fase ferroeléctrica. A simulação dos espectros, através dos modelos anteriormente descritos, permite encontrar 8 bandas A_g, 10 bandas B_g e 10 bandas B_u à temperatura ambiente.

A figura 4.56 mostra a evolução na temperatura dos espectros de difusão Raman na geometria x(zz)y do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, enquanto que a figura 4.57 apresenta os espectros de reflectividade no infravermelho e da parte imaginária da constante dieléctrica, em função da temperatura, obtidos com polarizações do campo eléctrico paralelas aos eixos cristalográficos *a* e *c*.

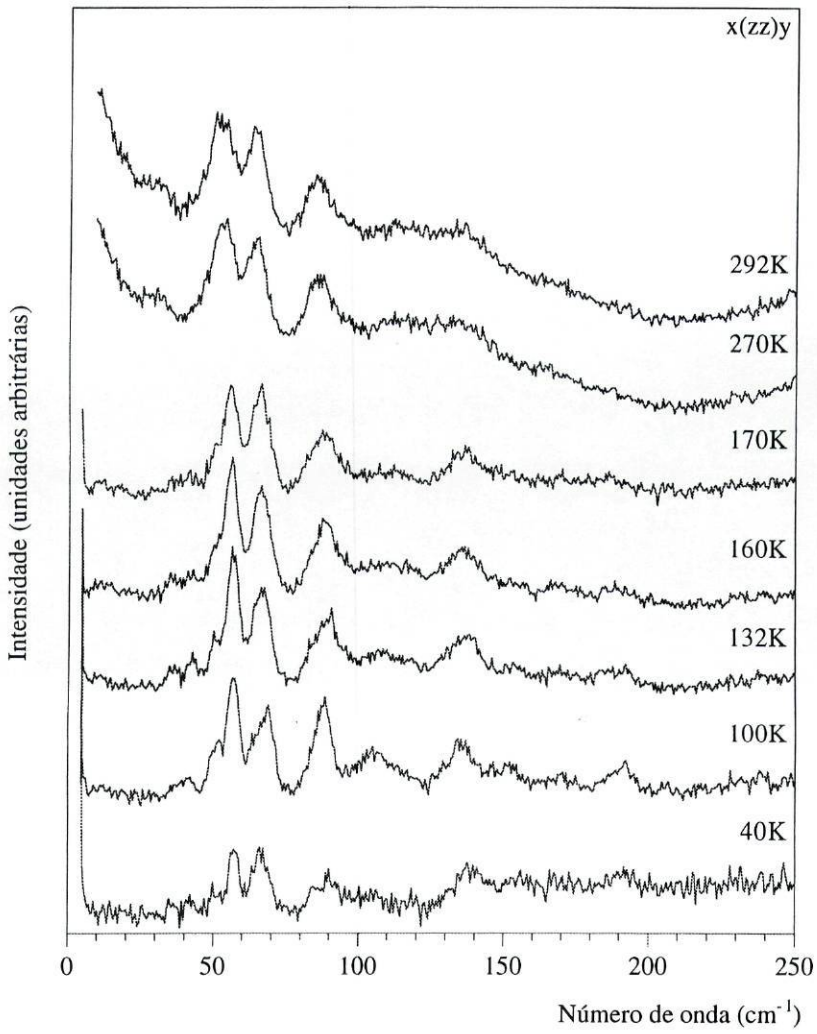


Figura 4.56. Evolução em temperatura dos espectros de difusão Raman na região dos modos externos do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ na geometria de medida x(zz)y.

Podemos observar nas figuras 4.56 e 4.57(b) que o modo relaxacional amolece progressivamente e que a sua intensidade decresce à medida que a temperatura desce até T_{c2} = 165 K. A frequência de relaxação em função da temperatura segue uma lei linear do tipo (4.22), como se observa na figura 4.58(a). O ajuste da expressão (4.22) aos resultados permite determinar o valor de T_c = 153 ± 5 K. A intensidade do modo relaxacional em função da temperatura está apresentada na figura 4.58(b). A intensidade do modo relaxacional decresce consideravelmente desde a temperatura ambiente até 170 K, aproximadamente, tornando-se muito pequena abaixo de 150 K. Estes resultados apontam claramente para um caracter ordem-desordem da transição de fase paraeléctrica-antiferroeléctrica a T_{c2} = 163 K. Abaixo de 150 K não foi possível simular os espectros experimentais com o modo relaxacional devido à sua pequena intensidade.

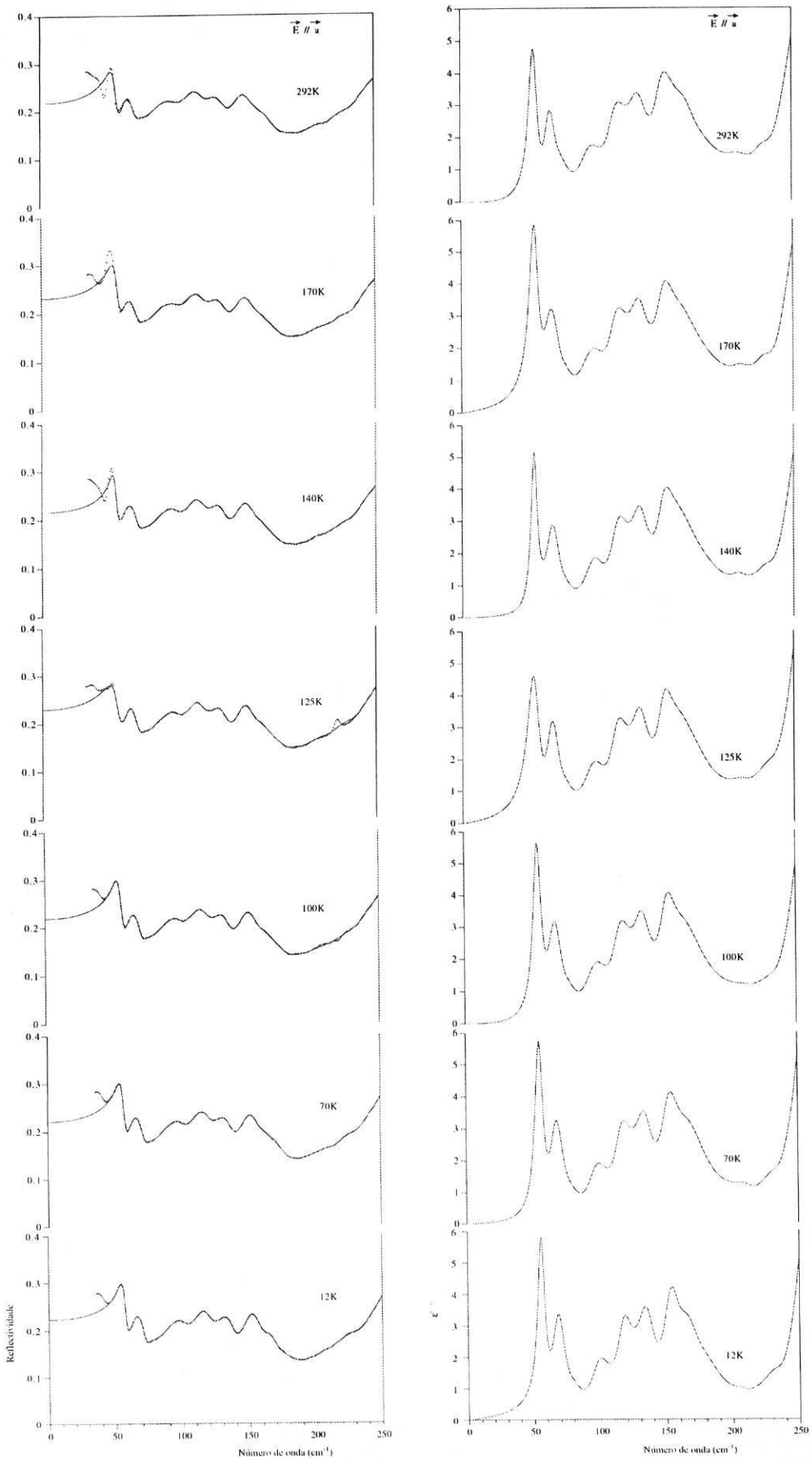


Figura 4.57(a). Espectros de reflectividade no infravermelho e de ε'' na região dos modos ópticos externos do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ a diferentes temperaturas, polarizados segundo o eixo *a*.

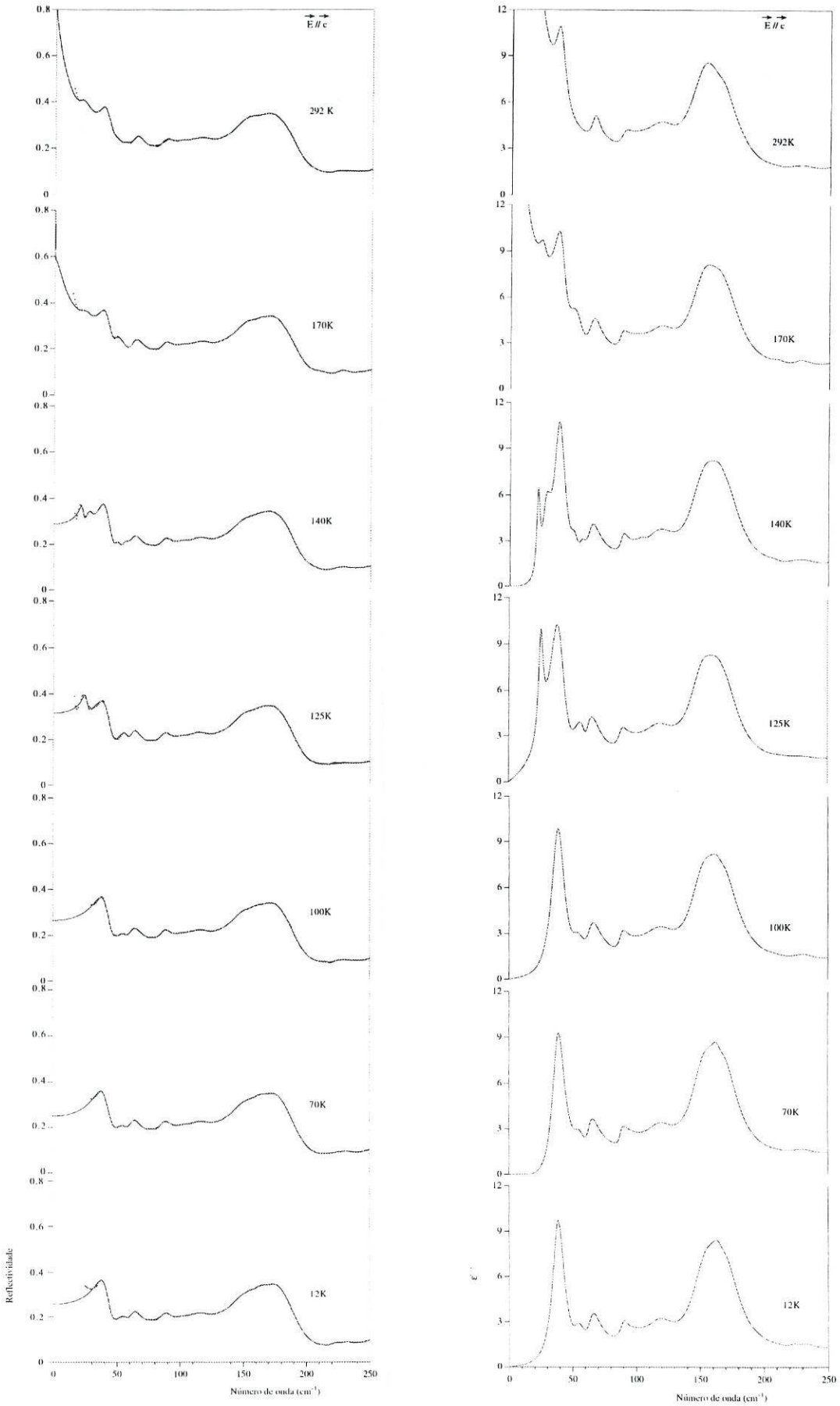


Figura 4.57(b). Espectros de reflectividade no infravermelho e de ε'' na região dos modos ópticos externos do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ a diferentes temperaturas, polarizados segundo o eixo *c*.

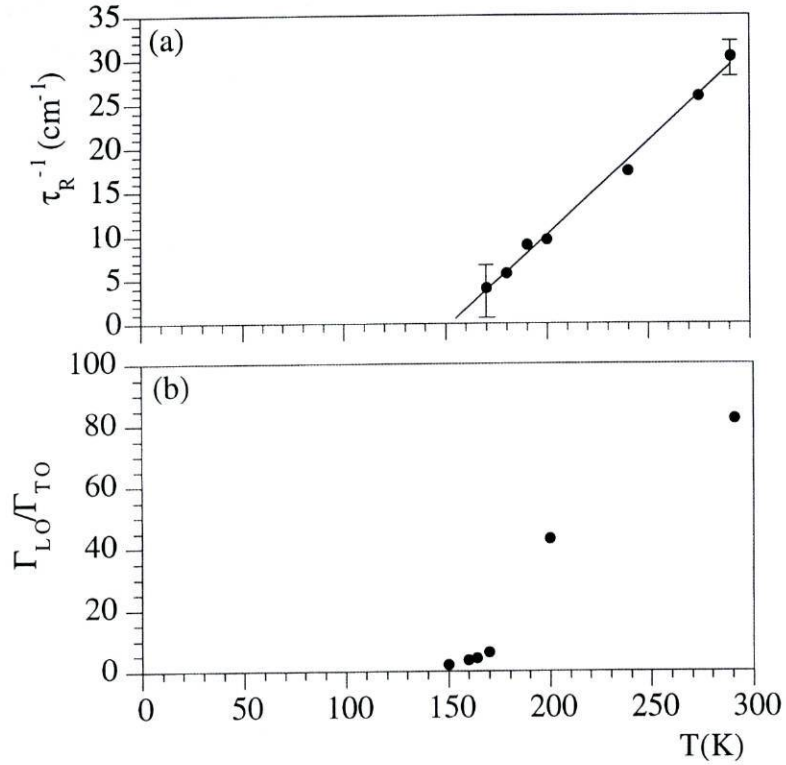


Figura 4.58. Evolução em temperatura da frequência de relaxação do modo de Debye observado nos espectros de difusão Raman do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ obtidos na geometria x(zz)y (a) e da força de oscilador do modo de Debye observado nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados segundo *c* (b).

A figura 4.59 representa a evolução do número de onda das bandas associadas aos modos externos, activos em difusão Raman na geometria x(zz)y. À medida que a temperatura desce, as bandas tornam-se melhor definidas devido, em parte, à diminuição da largura do modo relaxacional, de tal modo que a 200 K são visíveis as 12 bandas A_g previstas pela teoria de grupos na fase paraeléctrica. Este resultado é concordante com a hipótese de cálculo do número de modos ópticos externos, em que se supõe que a molécula de betaína e o ião arseniato são duas entidades moleculares distintas. As transições de fase a T_{c2} = 163 K e a T_{c3} = 132 K são marcadas pelo aparecimento de novas bandas no espectro Raman e por pequenas anomalias na dependência do número de onda na temperatura. É interessante referir o aparecimento de uma banda a 86 cm^{-1}, que só é activa nesta geometria de difusão na fase antiferroeléctrica, desaparecendo imediatamente abaixo de T_{c3}.

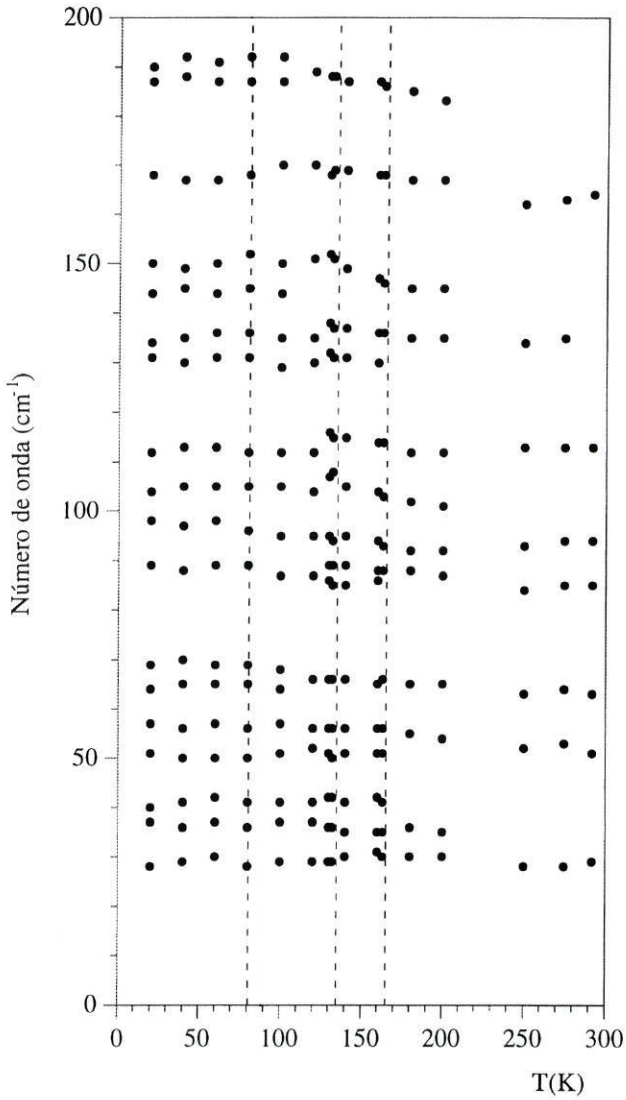


Figura 4.59. Evolução em temperatura do número de onda dos modos externos observados em difusão Raman do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ obtidos na geometria x(zz)y.

Na figura 4.60 é apresentada a evolução na temperatura do número de onda das bandas observadas em reflectividade no infravermelho, com as polarizações do campo eléctrico estudadas. São visíveis pequenas anomalias na dependência do número de onda em função da temperatura, que ocorrem na vizinhança de 160 K, 130 K e 70 K, correspondendo às transições de fase neste material. Enquanto que não se observa o aparecimento de novas bandas nos espectros polarizados paralelamente ao eixo cristalográfico *a*, nos espectros polarizados segundo o eixo *c* surge uma banda a 30 cm^{-1} no intervalo de temperaturas entre 164 K e 135 K. Já tinhamos encontrado este comportamento na evolução em temperatura dos espectros de difusão Raman. Embora não detectassemos alterações de simetria do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ na transição de fase antiferro-ferroeléctrica através da difracção de raios X, a existência de algumas bandas apenas na fase antiferroeléctrica indica inequivocamente que as simetrias das fases antiferroeléctrica e ferroeléctrica devem ser diferentes. O desaparecimento de bandas na transição para a fase ferroeléctrica aponta também para que o grupo factor da fase ferroeléctrica

não ser um subgrupo do grupo factor da fase antiferroeléctrica, o que é compatível com o facto da transição a T_{c3} ser de primeira ordem.

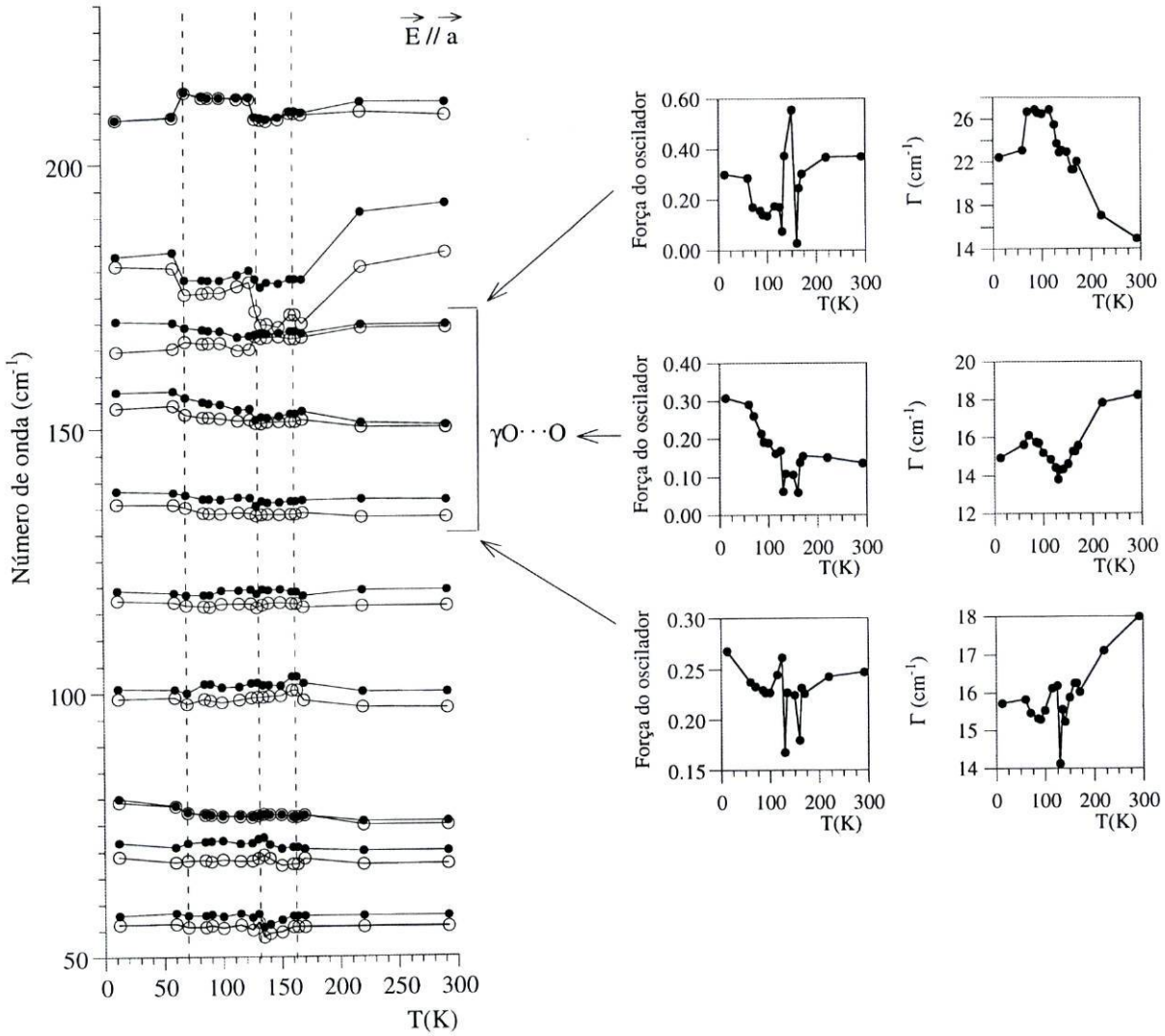


Figura 4.60(a). Número de onda em função da temperatura dos modos externos observados nos espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, polarizados paralelamente ao eixo *a*. São também apresentadas as forças do oscilador e os amortecimentos dos modos externos γO···O.

A figura 4.60(a) mostra que as bandas associadas aos modos γO···O sofrem uma ligeira separação LO-TO na vizinhaça de 130 K, apontando para o aumento do momento dipolar associado a esses modos na transição de fase antiferro-ferroeléctrica. Esta separação não é tão expressiva em comparação com o que foi observado nos modos externos que envolvem as pontes de hidrogénio no BA. A força do oscilador dos modos γO···O de menor frequência é da mesma ordem de grandeza em toda a gama de temperaturas estudada (figura 4.60(a)). Porém, a força do oscilador do modo γO···O de maior frequência é superior à dos outros dois modos nas fases paraeléctrica e antiferroeléctrica. Exceptuando estas diferenças, a evolução na temperatura

da força do oscilador destes modos é bastante semelhante entre si, apresentando diminuições bruscas nas temperaturas limites da fase antiferroeléctrica, um máximo relativo no meio dessa fase e crescendo regularmente abaixo de T_{c3}.

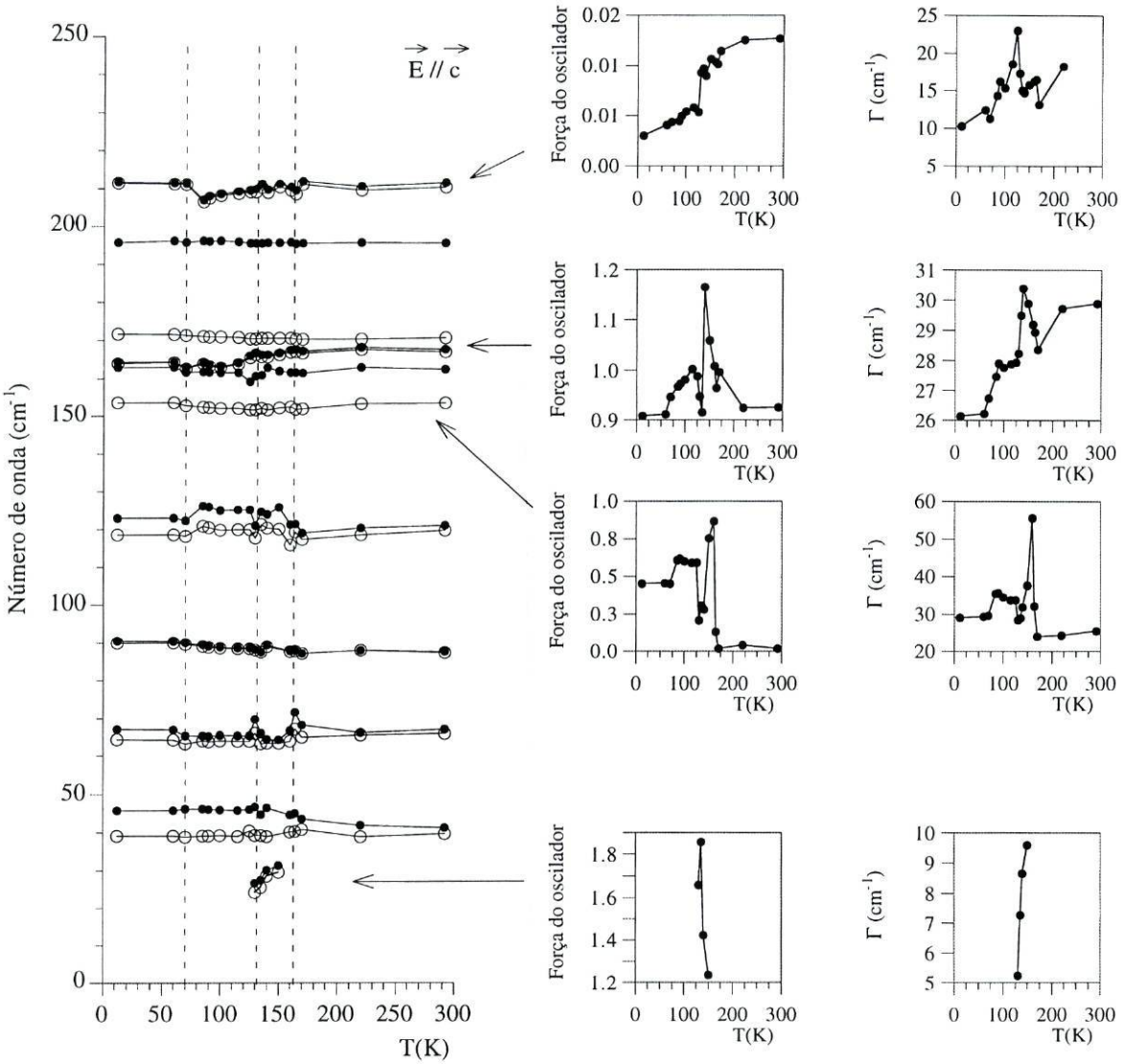


Figura 4.60(b). Número de onda em função da temperatura dos modos ópticos externos observados nos espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, polarizados paralelamente ao eixo *c*. São também apresentadas as forças do oscilador e os amortecimentos de alguns dos modos externos observados.

4.3.3.3. Modos internos do ião arseniato.

A evolução em temperatura dos espectros de difusão Raman nas gamas espectrais onde se encontram os modos internos do ião arseniato e nas geometrias de difusão z(yz)y e x(zz)y são apresentados na figura 4.61 enquanto que a figura 6.42 mostra a evolução dos espectros de reflectividade no infravermelho e da parte imaginária da constante dieléctrica, nas polarizações paralelas aos eixos *a* e *c*. A dependência na temperatura do número de onda das bandas observadas nessas gamas espectrais, por difusão Raman e por reflectividade no infravermelho,

está apresentada, respectivamente, nas figuras 4.63 e 4.64. A figura 4.64 mostra também os valores das forças do oscilador e do amortecimento em função da temperatura de alguns modos activos em infravermelho.

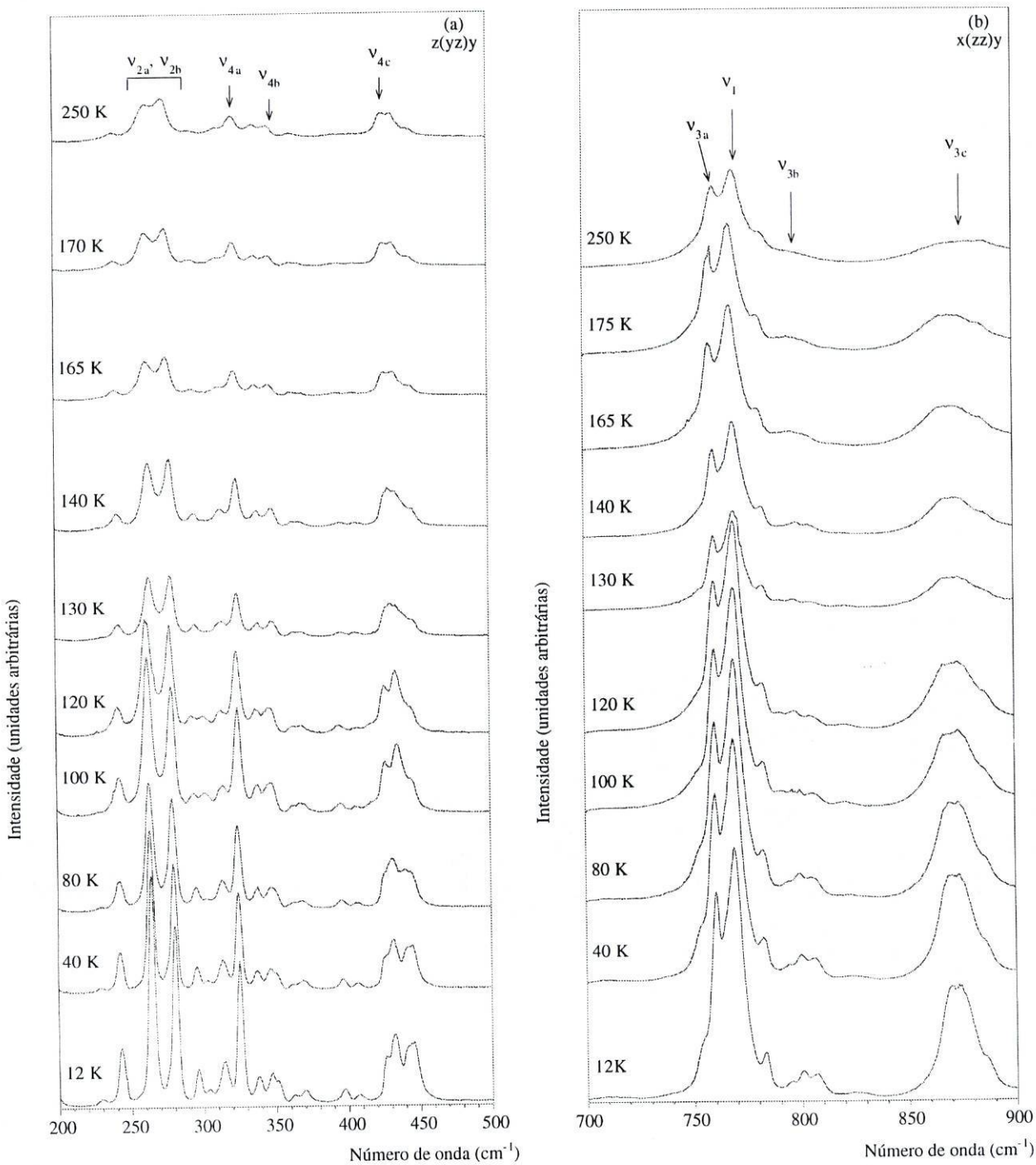


Figura 4.61. Espectros Raman nas geometrias de difusão z(yz)y (a) e x(zz)y (b), na região espectral dos modos internos do ião areseniato no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, a diversas temperaturas.

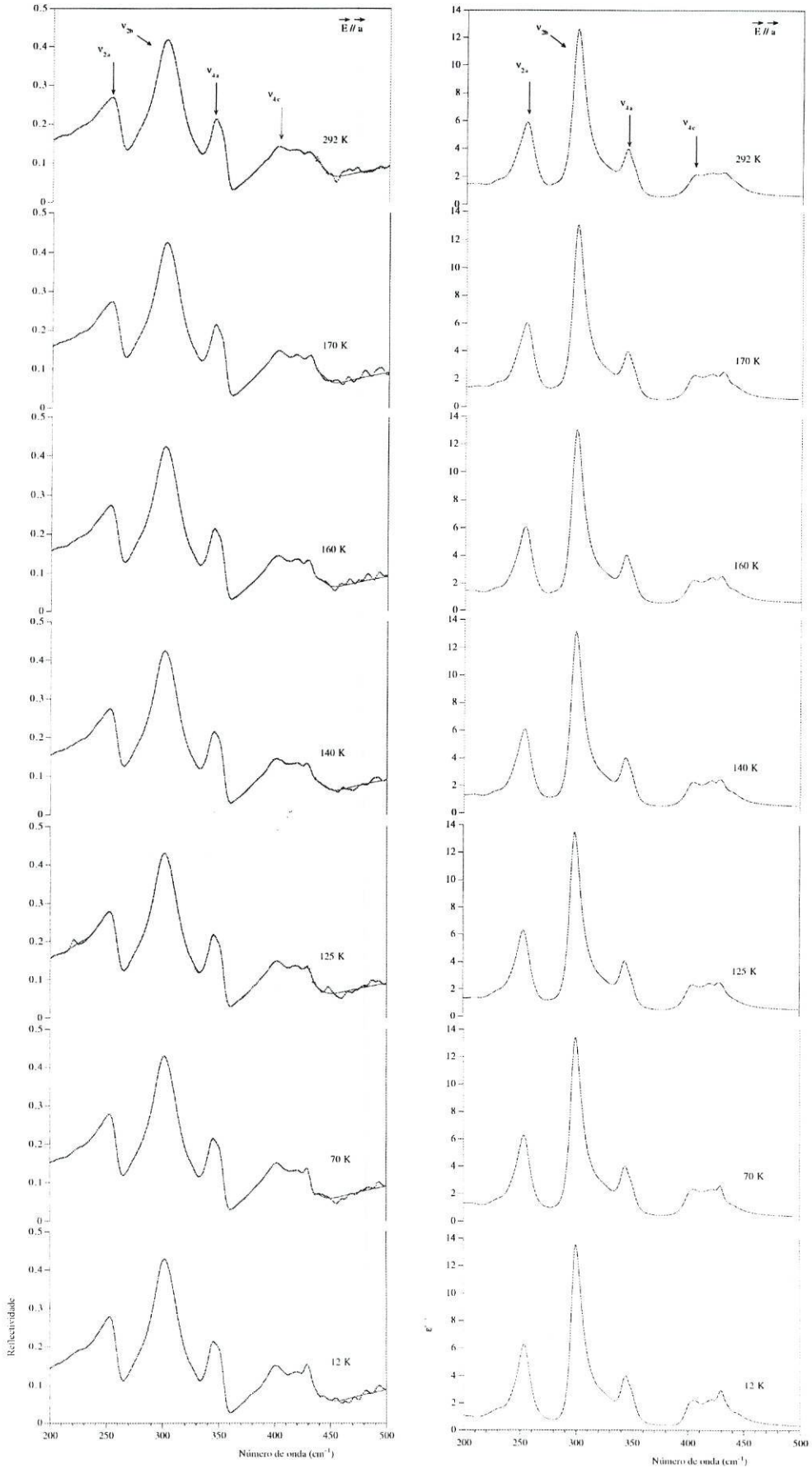


Figura 4.62(a). Espectros de reflectividade no infravermelho e da parte imaginária da constante dieléctrica do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ a diversas temperaturas, polarizados paralelamente ao eixo *a*, na região dos modos de flexão do ião arseniato.

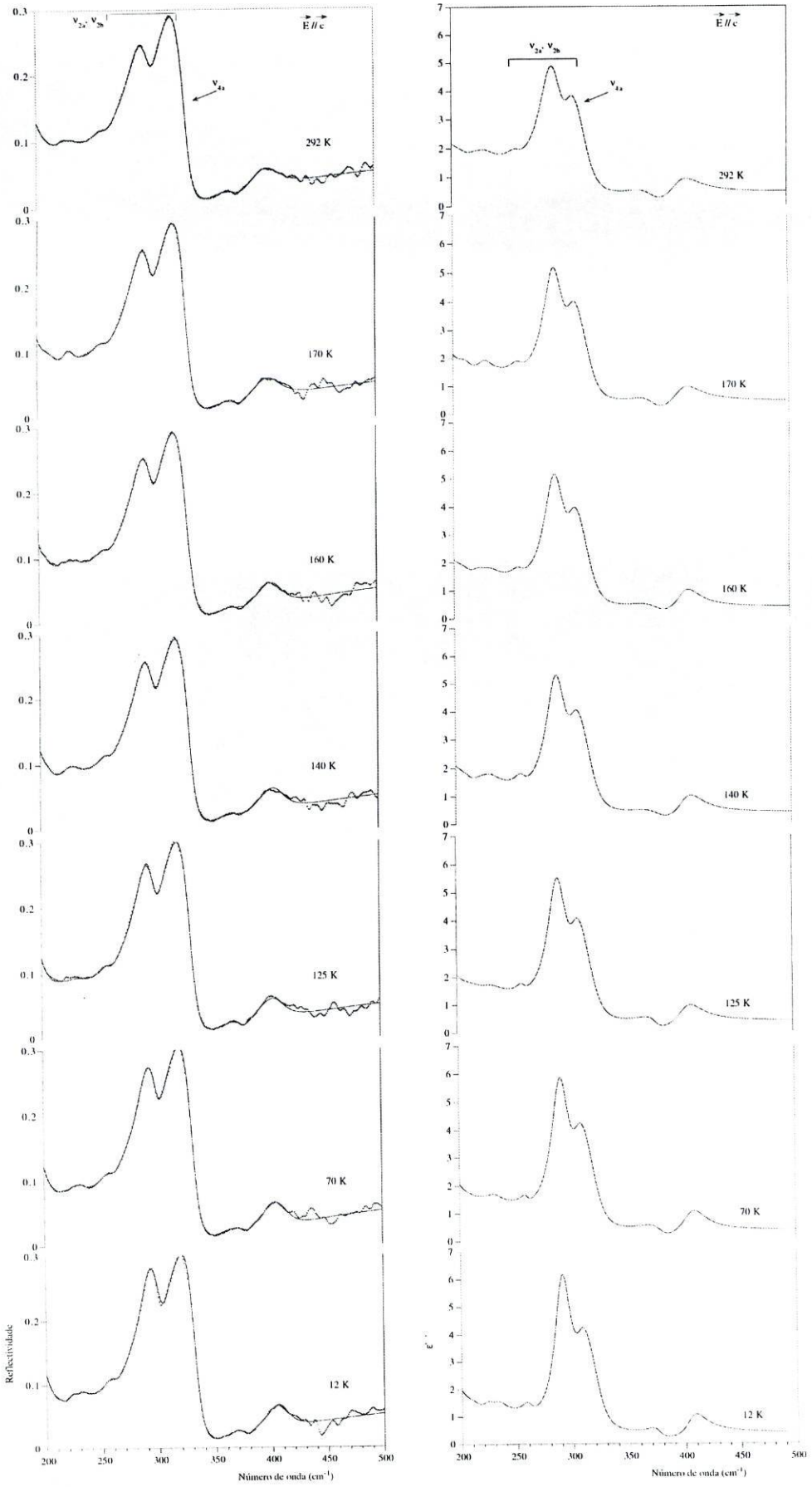


Figura 4.62(b). Espectros de reflectividade no infravermelho e da parte imaginária da constante dieléctrica do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ a diversas temperaturas, polarizados paralelamente ao eixo *c*, na região dos modos de flexão do ião arseniato.

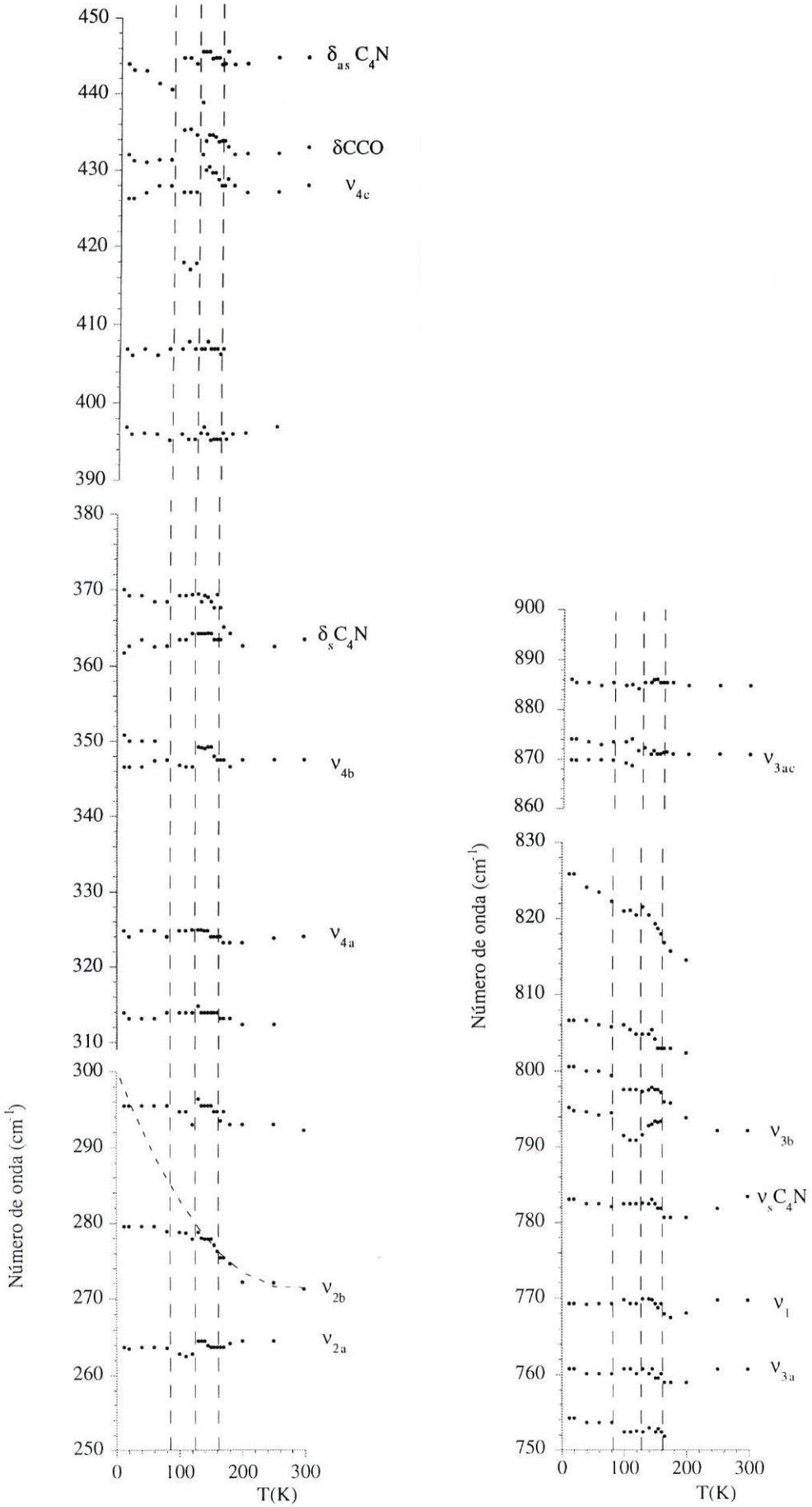


Figura 4.63. Número de onda em função da temperatura dos modos observados nos espectros Raman do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, na região espectral entre 250 - 500 cm^{-1} (geometria de difusão z(yz)y) (a) e entre 750 - 900 cm^{-1} (geometria de difusão x(zz)y) (b).

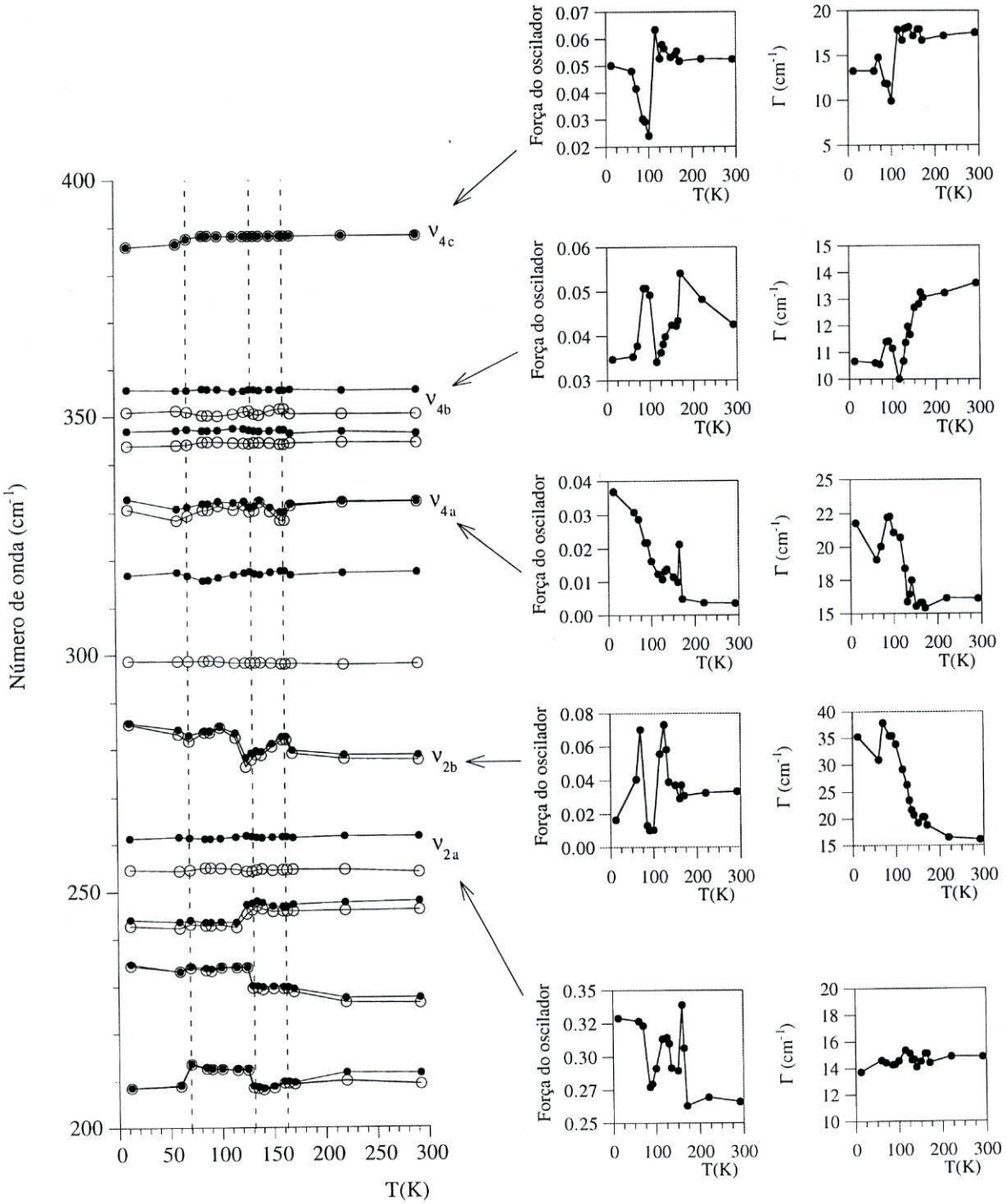


Figura 4.64(a). Número de onda em função da temperatura dos modos observados nos espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ ($\vec{E}$ // $\vec{a}$), na região espectral entre 200 - 400 cm^{-1}.

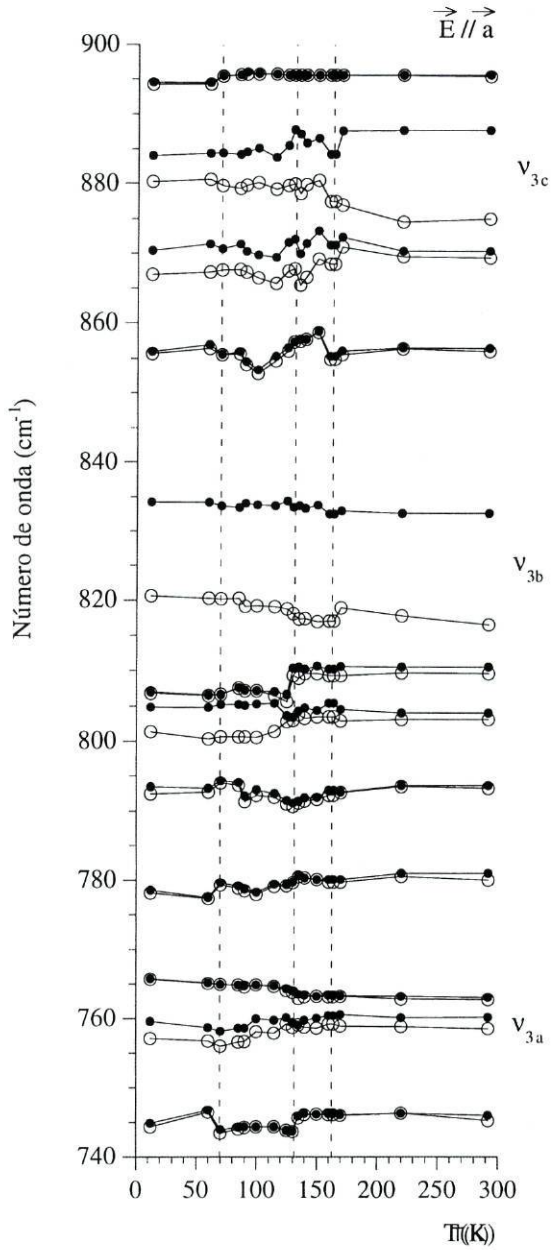


Figura 4.64(b). Número de onda em função da temperatura dos modos observados nos espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ ($\vec{E} // \vec{a}$), na região espectral entre 740 - 900 cm^{-1}.

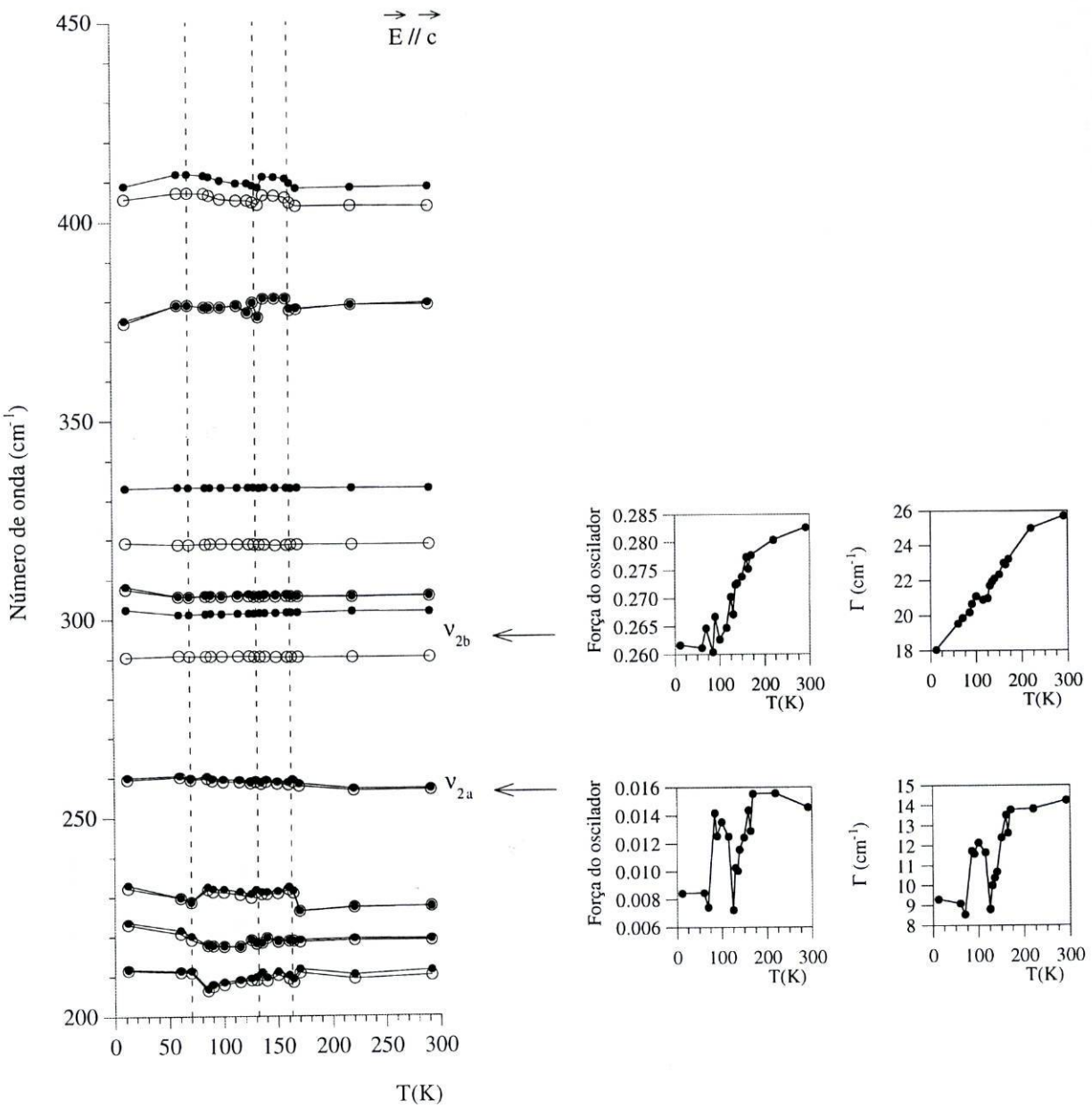


Figura 4.64(c). Número de onda em função da temperatura dos modos observados nos espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ ($\vec{E}$ // $\vec{c}$), na região espectral entre 200 - 450 cm^{-1}.

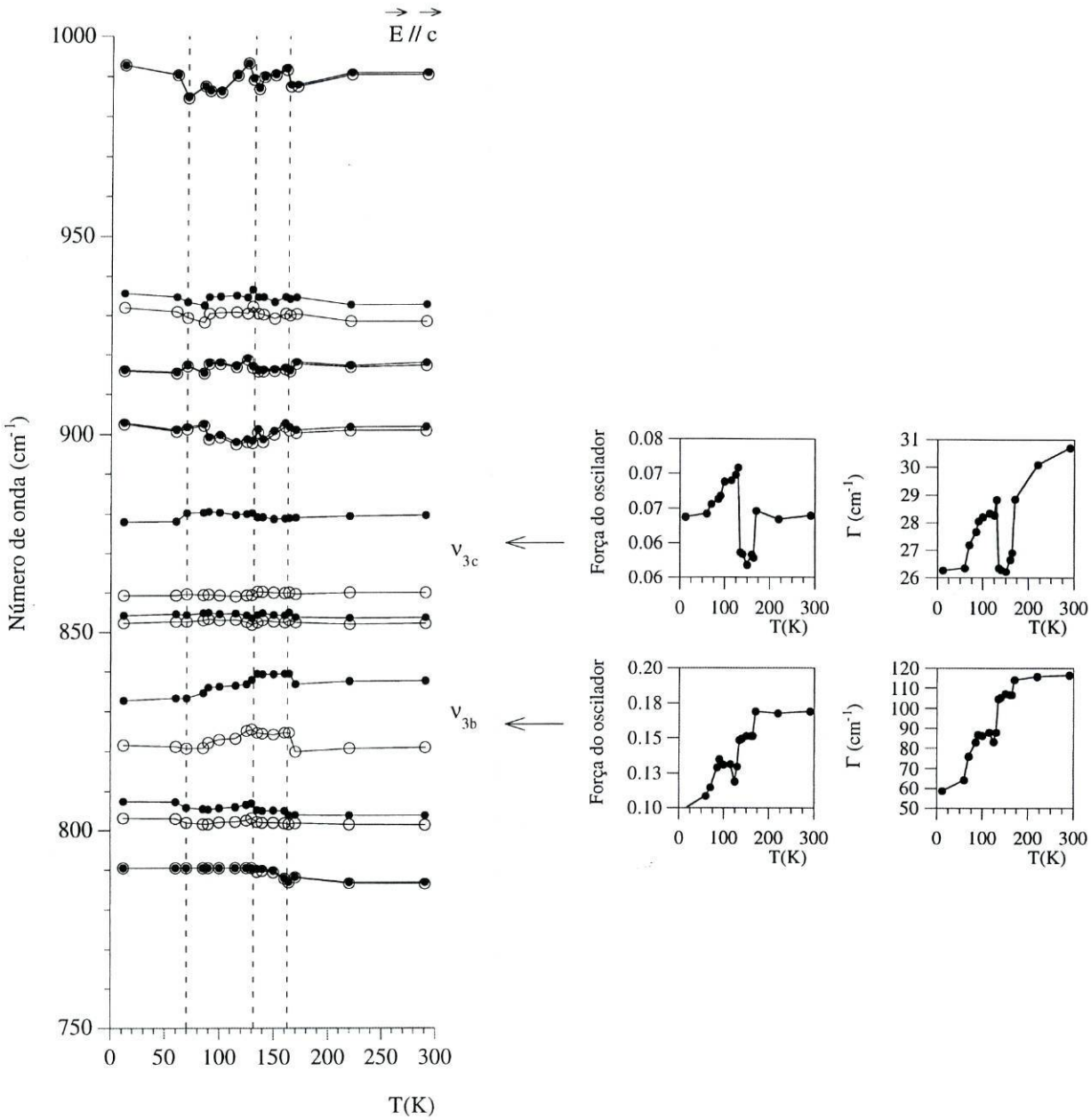


Figura 4.64(d). Número de onda em função da temperatura dos modos observados nos espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ ($\vec{E}$ // $\vec{a}$), na região espectral entre 750 - 1000 cm^{-1}.

Nas gamas de número de onda entre 200 - 500 cm^{-1} e 700 - 1000 cm^{-1} podemos observar diversos modos que são sensíveis à sequência de fases do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Em particular, é interessante observar o comportamento em função da temperatura do conjunto de três modos activos em infravermelho, com número de onda entre 200 cm^{-1} e 250 cm^{-1} (figuras 4.64(a) e 4.64(c)). O número de onda destes modos em função da temperatura apresenta anomalias em torno de 70 K. Porém, nos espectros polarizados paralelamente ao eixo *a*, $\bar{\nu}$(T)

desses modos sofre uma anomalia a T_{c3}, enquanto que na polarização segundo *c*, o número de onda dos modos de maior e menor frequência apresenta anomalias a T_{c2}.

Como foi anteriormente referido, os modos ν_2 são muito sensíveis à ordenação dos protões ou deuterões. Com efeito, observamos nos espectros Raman y(zy)z que a frequência do modo ν_{2a} apresenta uma variação brusca a T_{c3} (figura 4.63(a)), enquanto que abaixo de T_{c2} a frequência do modo ν_{2b} baixa em relação aos valores da função $\bar{\nu}(T)$, extrapolada para $T < T_{c2}$ (figura 4.63(a)). Tendo em conta a diferença de comportamento em função da temperatura do número de onda deste modos, é plausível que as pontes O6-H15···O6 e O4-H13···O4 se ordenem a diferentes temperaturas. De acordo com este resultado, estas pontes de hidrogénio desempenham diferentes papeis nos mecanismos que desencadeiam as transições de fase observadas no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. É interessante referir que a evolução em temperatura do número de onda do modo ν_{2a} é semelhante no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ e no BA, apresentando uma variação de inclinação a $T_{c2} = 163$ K e a 119 K, respectivamente

Notemos ainda na figura 4.63(a) que a diferença dos números de onda entre as linhas a tracejado e os resultados experimentais para uma dada temperatura é mais pronunciada no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ do que no BA, certamente devido à maior massa do deuterão em relação ao protão.

Os modos de flexão simétricos ν_2 observados em infravermelho (figura 4.63) apresentam um comportamento diferente em relação àquele observado em difusão Raman, bem como é diferente a evolução em temperatura dos parâmetros característicos desses modos de acordo com a direcção de polarização da radiação incidente. Este último resultado é uma consequência da forte anisotropia das interacções existentes nestes sistemas e que se reflectem no acoplamento entre os diversos modos de vibração.

A evolução em temperatura do número de onda do modo ν_{2a}, visível nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados paralelamente ao eixo cristalográfico *a* (figura 4.64(a)) não apresenta anomalias significativas em toda a gama de temperatura estudada (300 K - 10 K), enquanto que a evolução em temperatura do número de onda do modo ν_{2b} mostra a 160 K e a 128 K pronunciadas anomalias e uma outra, mais pequena, a 70 K. Apesar da força do oscilador do modo ν_{2a} ser cerca de três vezes inferior da do modo ν_{2b}, ambas apresentam anomalias nas temperaturas de transição de fase. Os coeficientes de amortecimento (Γ_{TO}) em função da temperatura também são sensíveis à sequência de fases, exibindo $\Gamma_{TO}(\nu_{2b})$ um rápido crescimento na vizinhança de T_{c3}. Nos espectros polarizados segundo o eixo *c*, os modos ν_2 assinalam as transições de fase através das anomalias na evolução em temperatura do número de onda, da força do oscilador e do amortecimento.

O número de onda dos modos de flexão antissimétricos, ν_4, observados em difusão Raman (figura 4.63(a)), exibem pequenas variações a T_{c2} e T_{c3}, muito menores do que os modos ν_4 no BA. Os modos ν_{4b} e ν_{4c} são particularmente sensíveis à transição para a fase ferroeléctrica a 132 K. A evolução do número de onda do modo ν_{4a} apresenta uma ligeira variação de declive junto de T_{c2}. É interessante observar que os modos $\delta_{as}C_4N$ e δCCO exibem

uma forte variação de $\bar{\nu}(T)$ a T_{c4}, evidenciando o acoplamento existente entre os modos internos do ião arseniato e a molécula de betaína. O modo ν_{4a}, visível nos espectros de reflectividade no infravermelho ($\vec{E} // \vec{a}$) (figura 4.64(a)), é claramente sensível à sequência de fases, enquanto que o modo ν_{4b} apresenta um comportamento anómalo nas transições de fase a T_{c2} e T_{c3}. O coeficiente de amortecimento apresenta um rápido crescimento na vizinhança de T_{c3}, assinalando o reforço no acoplamento dos modos internos do ião com outros modos.

Quanto aos modos ν_3 observados em difusão Raman (figura 4.63(b)), existe uma grande diferença na dependência do número de onda na temperatura em relação ao BA. De facto, no BA, o número de onda dos modos ν_{3b} e ν_{3c} apresenta uma grande variação com a temperatura, que não se observa no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Estes modos sofrem anomalias no número de onda a 80 K. O modo ν_{3a} activo em difusão Raman não apresenta anomalias significativas em toda a gama de temperaturas estudada.

Realcemos a existência de um modo a 418 cm^{-1} que é apenas activo em difusão Raman na fase ferroeléctrica (figura 4.63(a)). Também é interessante observar o aparecimento da banda a 350 cm^{-1} a T_{c4} (figura 4.63(a)) estando associado a uma quebra de simetria a T_{c4}.

4.3.3.4. Modos internos das pontes de hidrogénio.

O estudo do comportamento em temperatura das bandas ABC foi efectuado com detalhe através da espectroscopia de reflectividade no infravermelho. Os resultados estão indicados na figura 4.65.

A evolução em temperatura do número de onda das pontes de hidrogénio, ao longo do eixo *a* (figura 4.65(a)) têm um comportamento anómalo muito claro a T_{c3} e a T_{c4}, não apresentando nenhuma anomalia a T_{c2}. Contudo, o número de onda em função da temperatura dos modos de extensão das pontes O4-H13···O4 apresenta anomalias a T_{c2} e T_{c3} (figura 4.65(b)). No entanto, a força do oscilador de algumas dessas bandas apresenta anomalias na vizinhança de T_{c3}.

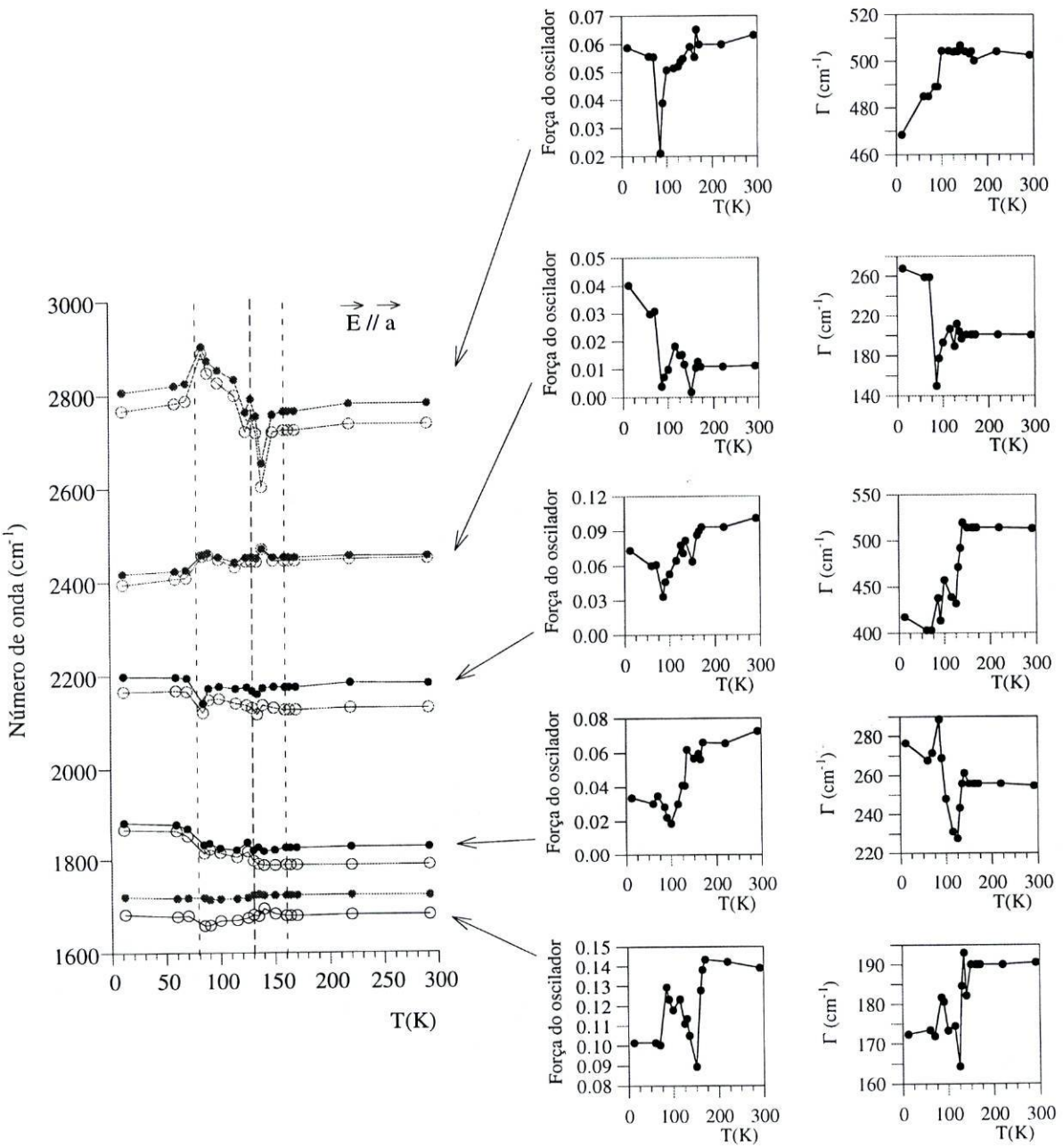


Figura 4.65(a). Evolução em temperatura do número de onda, da força do oscilador e do coeficiente de amortecimento das bandas ABC observadas nos espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, polarizados paralelamente ao eixo *a*.

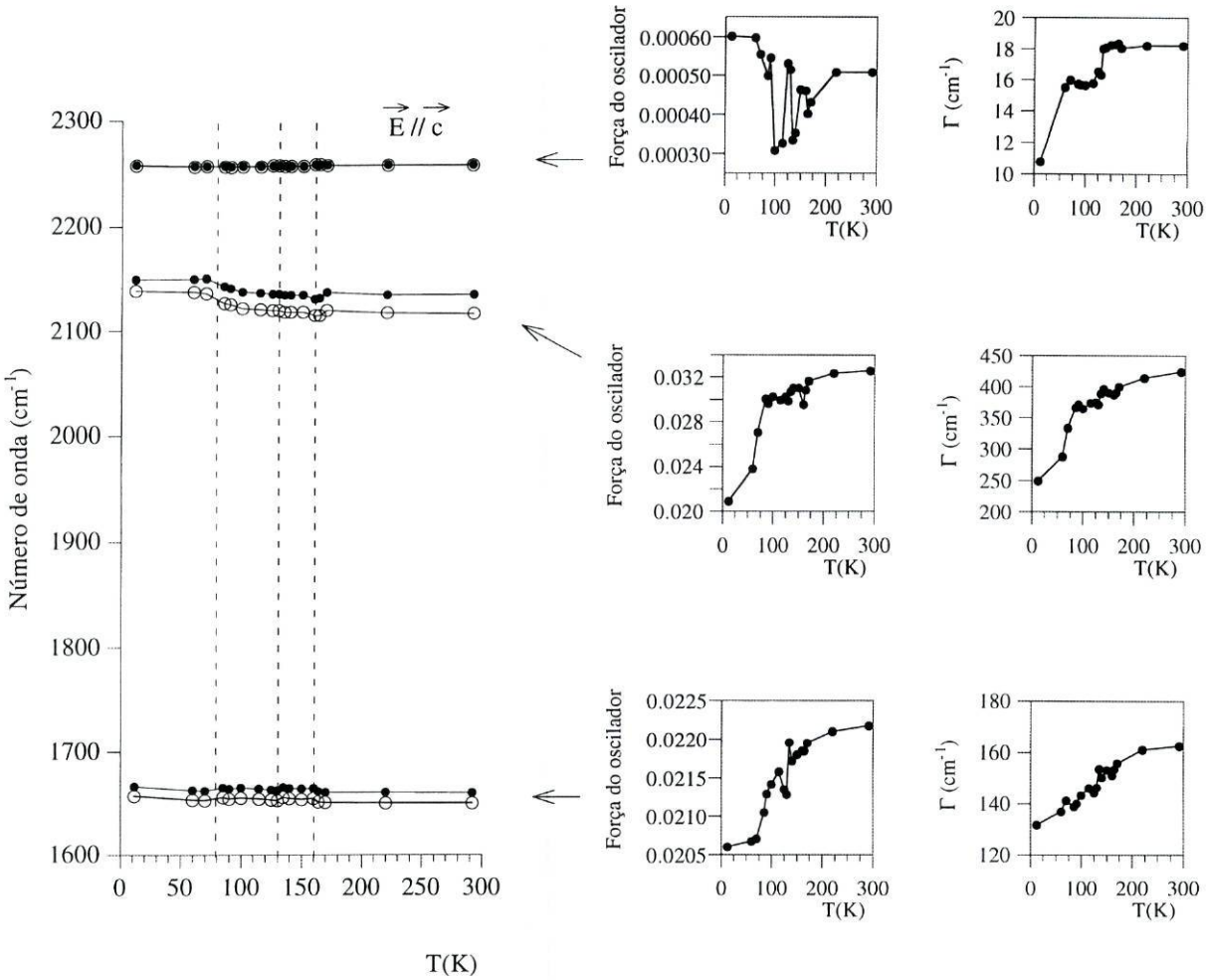


Figura 4.65(b). Evolução em temperatura do número de onda, da força do oscilador e do coeficiente de amortecimento das bandas ABC observadas nos espectros de reflectividade no infravermelho do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, polarizados paralelamente ao eixo *c*.

Este resultado aponta que os deuterões das pontes O4-H13···O4 sofrem uma ordenação a T_{c2}, sendo, por isso, associados às interacções do tipo antiferroeléctrico, enquanto que a ponte O6-H15···O6 sofre uma alteração estrutural que reflecte a transição de fase a T_{c3}, estando, por isso, associada ao caracter ferroeléctrico no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. As anomalias detectadas a T_{c4} correspondem a alterações estruturais que, provavelmente, não envolve nova ordenação de deuterões.

4.3.3.5. Constante dieléctrica.

A dependência na temperatura da constante dieléctrica, medida a 300 GHz, está apresentada na figura 4.66, para ambas as polarizações estudadas.

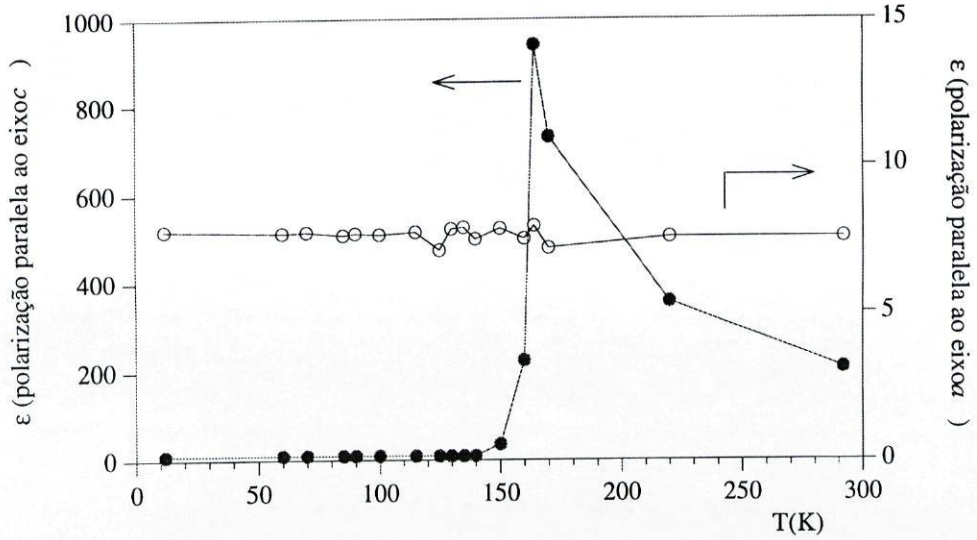


Figura 4.66. Dependência da constante dieléctrica medida a 300 GHz, obtida pela soma das forças dos osciladores dos modos transversais ópticos, observados nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados.

Podemos ver na figura 4.66 que a constante dieléctrica medida segundo o eixo *a* é praticamente constante no intervalo de temperaturas entre 300 K e 10 K, tendo um valor que é próximo de 8. Este valor é muito inferior ao da constante dieléctrica medida a 1 kHz, não explicando nem as anomalias nem os valores observados a frequências inferiores a 13 MHz, donde podemos concluir que existem outros mecanismos que contribuem significativamente para $\varepsilon(0)$, a frequências inferiores a 300 GHz.

A constante dieléctrica medida na direcção *c* apresenta uma forte anomalia a T_{c2}, tomando o valor máximo de 950. O valor máximo obtido para $\varepsilon'(T)$ a 300 GHz também é muito inferior ao medido para a frequência de 1 kHz ($\approx 10^5$), pelo que existem contribuições mais importantes a mais baixas frequências e que envolvem processos associados aos mecanismos responsáveis pela transição de fase. Na realidade, nesta direcção, a contribuição mais importante para a constante dieléctrica a 300 GHz vem do modo relaxacional. Abaixo de 150 K, a constante dieléctrica não apresenta nenhuma anomalia, tomando um valor da ordem de 20. Este resultado apoia a ideia de que é o amolecimento de um modo relaxacional que desencadeia a transição de fase a T_{c2}. O facto do modo relaxacional surgir na gama espectral dos fonões e da força do oscilador de vários modos apresentarem indícios do acoplamento com o parâmetro de ordem nas transições de fase reforça o caracter ordem-desordem dos mecanismos que são responsáveis pelas transições de fase, estando os movimentos relaxacionais dos deuterões acoplados aos fonões.

4.3.3.6. Cargas efectivas.

A figura 4.67 mostra a evolução na temperatura da carga efectiva nas duas polarizações do campo eléctrico da radiação infravermelha incidente.

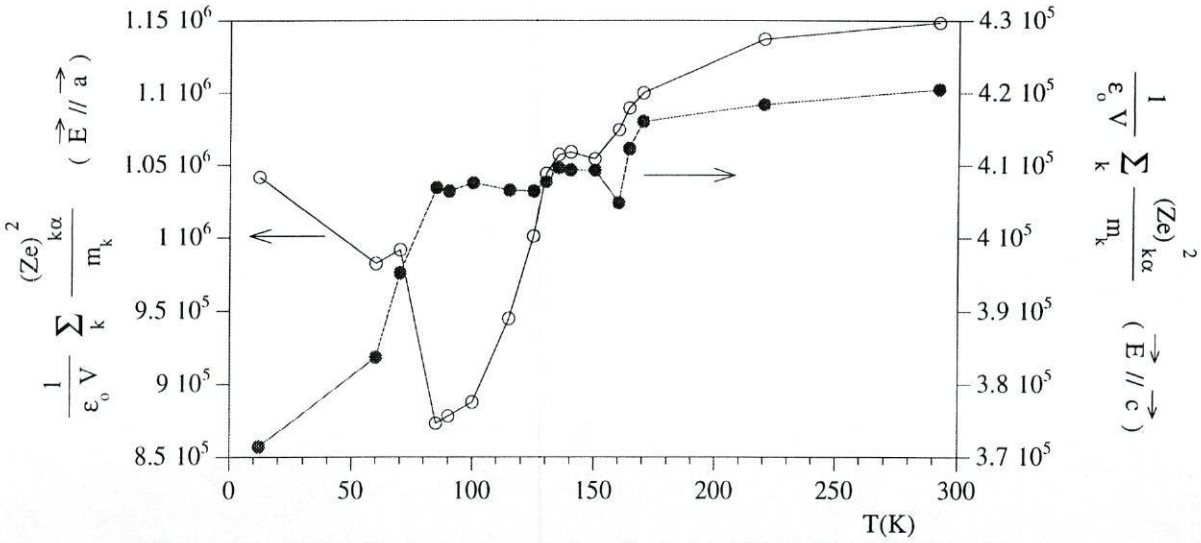


Figura 4.67. Dependência da carga iónica efectiva do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, obtida para ambas as polarizações estudadas.

O valor da carga efectiva calculada para a direcção paralela ao eixo *a* é cerca de duas vezes superior ao valor determinado para a direcção *c*. As variações da carga efectiva na direcção *a* são superiores às obtidas na direcção *c*.

Na direcção *a*, a carga efectiva apresenta também um regular decréscimo na fase paraeléctrica, mantendo-se praticamente constante na fase antiferroeléctrica, decrescendo pronunciadamente na fase ferroeléctrica e aumentando bruscamente na vizinhança de T_{c4}. Na direcção c, podemos observar que o valor da carga efectiva tem uma anomalia a T_{c2} e um decréscimo pronunciado a T_{c4}.

4.4. Fenómenos de relaxação dieléctrica.

O estudo da constante dieléctrica complexa em função de parâmetros externos, tais como temperatura, pressão e campo eléctrico, pode permitir obter informação relevante sobre as características das diversas fases dos sistemas e revelar alguns dos aspectos mais importantes dos mecanismos e interacções que lhes estão subjacentes.

É pois indispensável caracterizar com maior detalhe as propriedades dieléctricas do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ e relacioná-las com as propriedades estruturais e os diferentes aspectos da dinâmica da rede, já expostas em secções anteriores.

Nesta secção, apresentaremos o estudo das propriedades dieléctricas do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ nas direcções *a* e *c* sob três aspectos complementares. Em primeiro lugar, apresentaremos a constante dieléctrica e as perdas dieléctricas em função da temperatura e para diferentes frequências do campo eléctrico a.c. de medida. Em segundo lugar, descreveremos os resultados obtidos no estudo da relaxação dieléctrica na gama de frequências entre 100 Hz e 13 MHz, para diversos valores do campo eléctrico d.c. aplicado. Em último lugar, apresentaremos o efeito piroeléctrico no BA na direcção *a* para diferentes valores do campo eléctrico d.c. aplicado.

4.4.1. Caracterização dieléctrica do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ na direcção c.

Nas figuras 4.68 e 4.69 podemos observar o comportamento de $\varepsilon'(T)$ e de $tg\delta(T)$ do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, respectivamente, medidas na direcção paralela ao eixo *c*, sob a acção de um campo eléctrico alternado de amplitude 1 $V \cdot cm^{-1}$ e com frequência entre 100 Hz e 13 MHz.

No BA, $\varepsilon'(T)$ (figura 4.68(a)) tem uma pronunciada anomalia a 119 K, o que está de acordo com os resultados anteriormente publicados por A. Klöpperpieper *et al* [4.39] e Almeida *et al* [4.12], embora o valor máximo que obtivemos para $\varepsilon'(T)$ seja cerca de 10 vezes inferior ao obtido pelos referidos autores. Vemos na figura 4.68(a) que acima de 119 K, a dispersão dieléctrica é pouco significativa na gama de frequências entre 100 Hz e 100 kHz. Porém, abaixo de 119 K a dispersão dieléctrica é importante. As perdas dieléctricas, $tg\delta(T)$, tem duas estreitas anomalias: uma a 123 K e a outra a 119 K, coincidentes com as anomalias observadas no coeficiente piroeléctrico medido na direcção *c* [4.12]. Vemos também outra anomalia em $tg\delta(T)$ a 80 K. Ao contrário de $\varepsilon'(T)$, as perdas dieléctricas em função da temperatura mostram uma forte dependência na frequência em toda a gama de temperaturas estudada. Os valores máximos de $tg\delta(T)$ são superiores, cerca de 5 vezes, aos obtidos por Almeida *et al* [4.12]. As perdas dieléctricas em função da temperatura exibe um comportamento semelhante ao obtido em outros trabalhos anteriores [4.12], embora nesses trabalhos o valor máximo de $tg\delta(T)$ seja cerca de 5 vezes inferior ao apresentado na figura 4.68(b) e a amonalia a 123 K não tenha sido detectada.

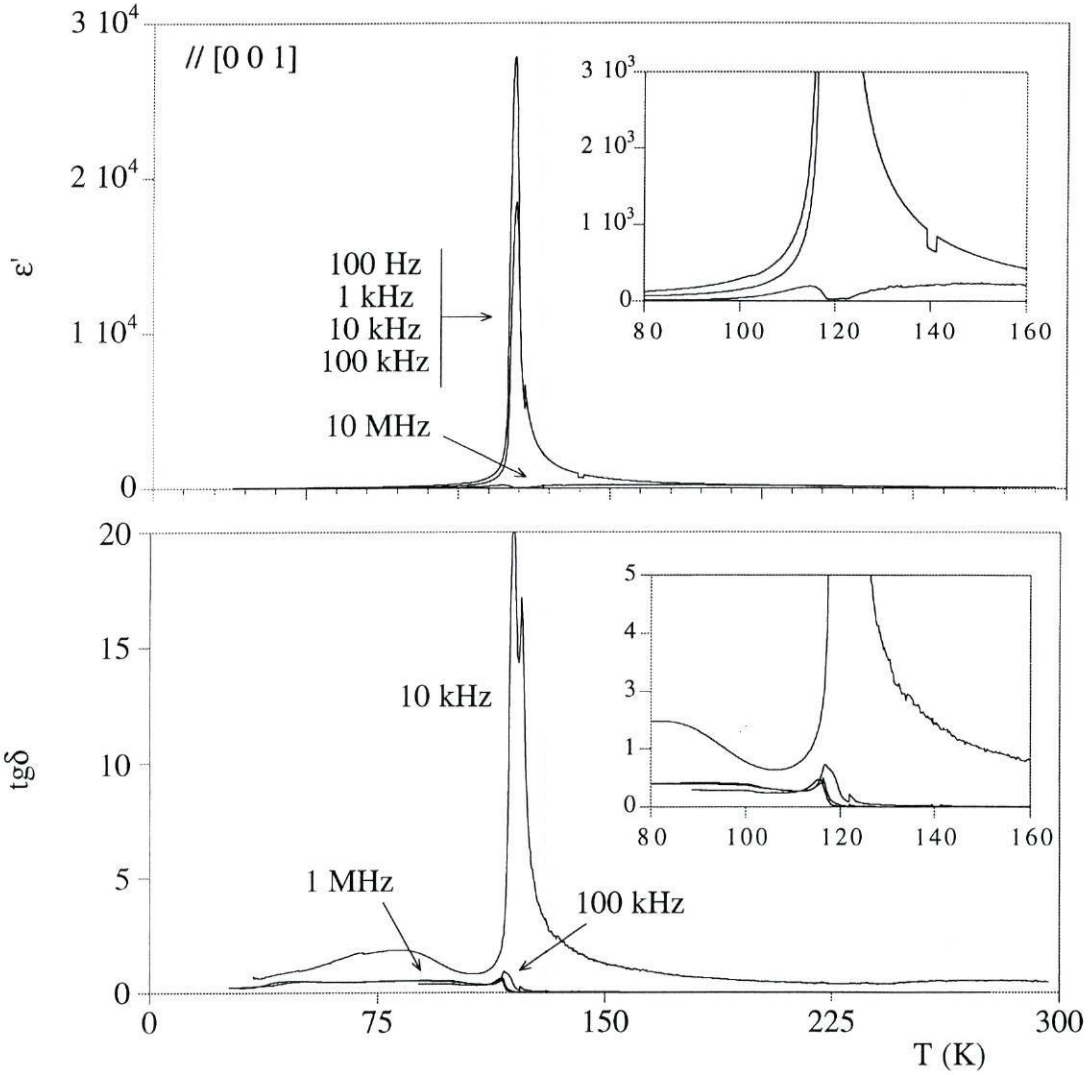


Figura 4.68. Parte real (a) e parte imaginária (b) da constante dieléctrica complexa do BA em função da temperatura, medida a várias frequências do campo eléctrico alternado, na direcção *c*.

A figura 4.69(a) mostra o comportamento de ε' em função da temperatura, medido no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ na direcção *c*, onde se podem observar a existência de diversas anomalias, localizadas a 163 K, 132 K, 117 K e 90 K. As três últimas anomalias apontam para a existência de transições de fase de primeira ordem a essas temperaturas. Enquanto que as anomalias a 163 K, 132 K e a 90 K têm correspondência com anomalias detectadas em ε'(T) medida em outros compostos fortemente deuterados (x = 0,80, 0,83, 0,85, 0,89 e 0,90), a anomalia a 117 K não foi anteriormente detectada [4.44, 4.45, 4.46]. As perdas dieléctricas em função da temperatura (figura 4.69(b)) têm também anomalias às temperaturas anteriormente referidas. É de notar que o máximo das perdas dieléctricas no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ é cerca do dobro do valor máximo da tgδ(T) medida no BA. ε'(T) e tgδ(T) apresentam dispersão entre 100 Hz e 13 MHz, sendo mais significativa acima de 90 K.

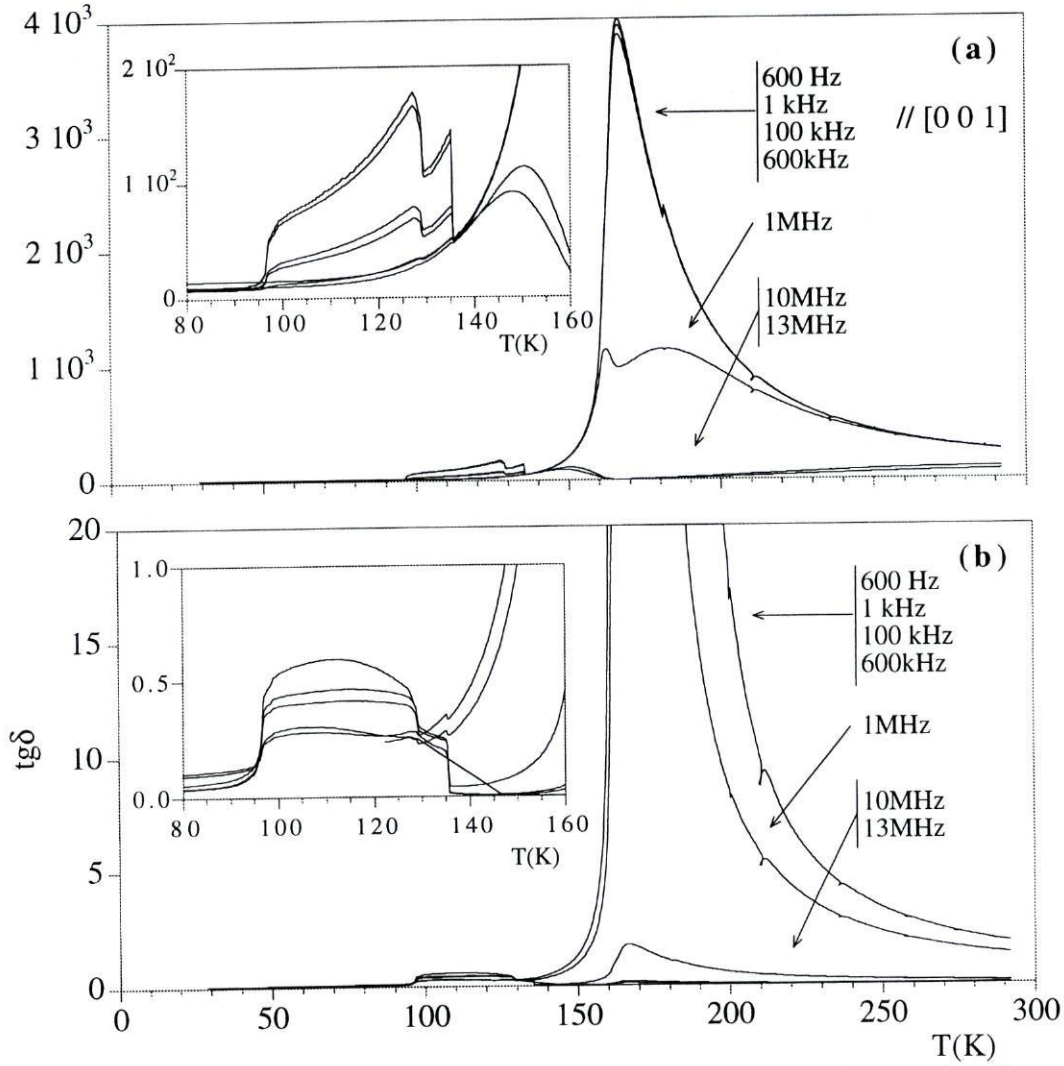


Figura 4.69. Parte real (a) e parte imaginária (b) da constante dieléctrica complexa do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ em função da temperatura, medida a várias frequências do campo eléctrico alternado, na direcção *c*.

4.4.2. Fenómenos de relaxação dieléctrica segundo a direcção c.

Na figura 4.70 mostramos, em escalas logarítmicas, as partes real e imaginária da constante dieléctrica complexa do BA em função da frequência do campo eléctrico alternado, medidas na direcção c, na ausência de campo eléctrico d.c. (figura 4.70(a)) e sob a acção de um campo eléctrico d.c. de intensidade 200 $V \cdot cm^{-1}$ (figura 4.70(b)), para diferentes temperaturas. A figura 4.71 apresenta $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, medidas na direcção c, na ausência de campo eléctrico d.c. (figura 4.71(a)) e sob a acção de um campo eléctrico d.c. de intensidade 700 $V \cdot cm^{-1}$ (figura 4.71(b)), para diversas temperaturas.

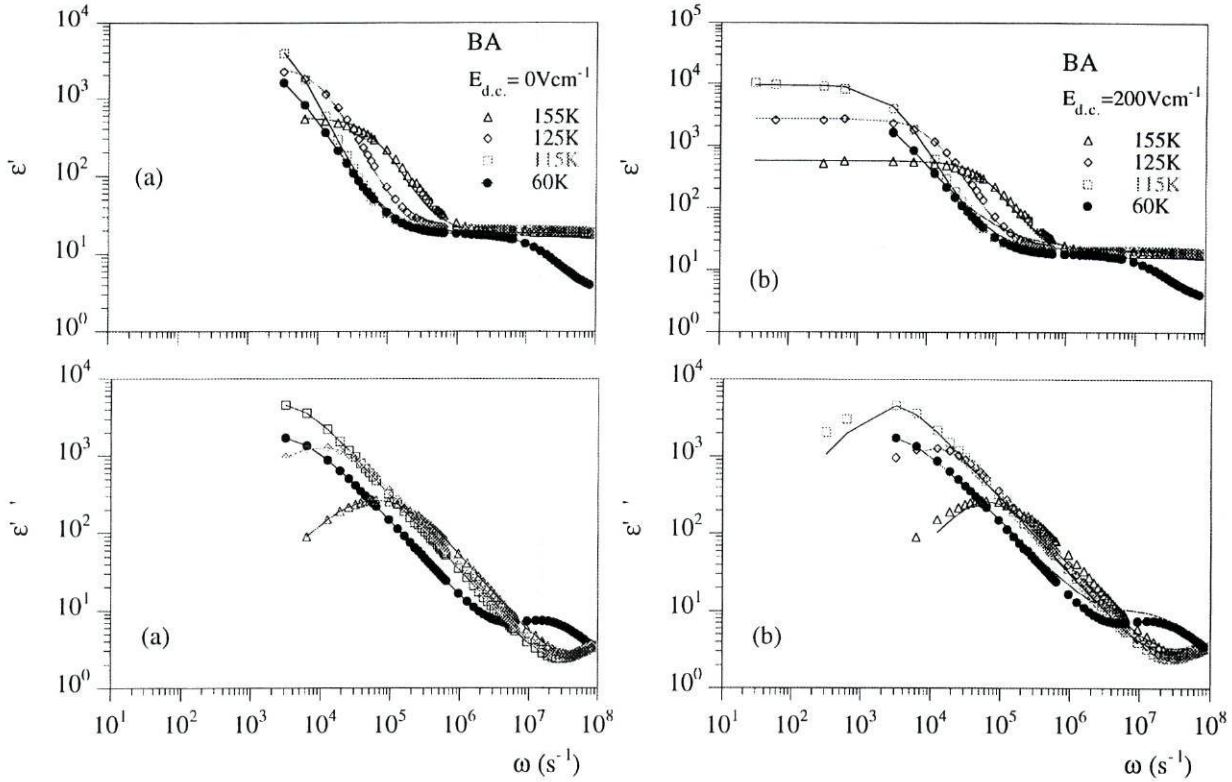


Figura 4.70. ε'(ω) e ε''(ω) do BA medida na direcção *c*, a campo eléctrico d.c. nulo (a) e sob campo eléctrico d.c. de 200 V·cm^{-1} (b), para diferentes temperaturas. As linhas contínuas representam o melhor ajuste do modelo de Cole-Cole aos resultados experimentais.

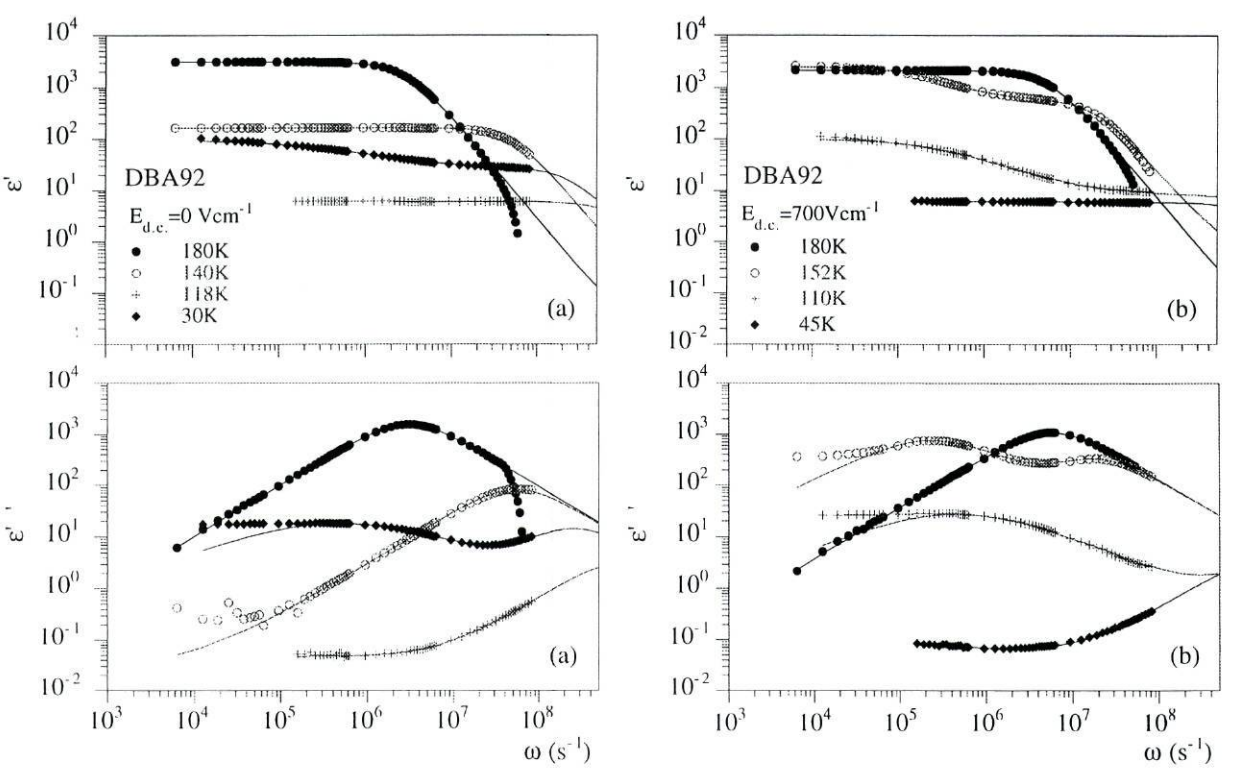


Figura 4.71. ε'(ω) e ε''(ω) do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ medida na direcção *c*, a campo eléctrico d.c. nulo (a) e sob campo eléctrico d.c. de 700 V·cm^{-1} (b) para diversas temperaturas. As linhas contínuas representam o melhor ajuste do modelo de Cole-Cole aos resultados experimentais.

As figuras 4.70 e 4.71 mostram que a constante dieléctrica do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ tem um comportamento complexo na gama de frequências entre 100 Hz e 13 MHz, que não pode ser descrito com base num só modo de relaxação em todo o intervalo de temperaturas entre 300 K e 30 K. A análise dos resultados foi feita considerando a existência de dois modos de relaxação independentes, cuja contribuição para $\varepsilon^*(\omega)$ é dada pela expressão:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (i\omega\tau_{R1})^{\beta_1}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (i\omega\tau_{R2})^{\beta_2}} . \qquad (4.25)$$

As linhas contínuas nas figuras 4.70 e 4.71 são o resultado do melhor ajuste da expressão (4.25) aos resultados experimentais. O bom ajuste efectuado permite-nos concluir que a dispersão da constante dieléctrica complexa entre 100 Hz e 13 MHz pode ser descrita como a sobreposição de dois modos de relaxação, com frequências de relaxação bastante diferentes e com amplitudes dieléctricas dependentes da temperatura e da intensidade do campo eléctrico d.c. aplicado.

O modo de relaxação de maior frequência de relaxação é observado em toda a gama de temperaturas entre 300 K e 30 K e será designado modo de alta temperatura (AT). O outro modo, de menor frequência de relaxação, é observado apenas abaixo de T_{c2} no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, sendo designado modo de baixa temperatura (BT).

Seguidamente, iremos descrever as características dos modos de relaxação detectados na direcção *c* no BA e $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

4.4.2.1. Relaxação dieléctrica no BA.

Na figura 4.72(a) está representada a amplitude dieléctrica dos modos AT e BT do BA em função da temperatura, $\Delta\varepsilon_{AT}$ e $\Delta\varepsilon_{BT}$, respectivamente, a campo eléctrico d.c. nulo. As curvas de $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ e $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ apresentam uma anomalia a 119 K e a 110 K, respectivamente. Na gama de temperaturas entre 120 K e 80 K, os valores de $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ são superiores aos de $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$, indicando que a contribuição do modo BT para a constante dieléctrica $\varepsilon'(T)$ é superior à do modo AT nesse intervalo de temperaturas.

O parâmetro de dispersão dos tempos de relaxação do processo associado ao modo AT, β_{AT}, toma valores muito próximos da unidade entre 300 K e 105 K, como podemos ver na figura 4.72(b), mostrando que nesse intervalo de temperaturas o modo de relaxação AT tem características monodispersivas. A 105 K $\beta_{AT}(T)$ decresce significativamente, tomando o valor 0,2 a 80 K. Abaixo de 80 K, $\beta_{AT}(T)$ cresce para valores entre 0,8 e 0,85. O modo BT tem características polidispersivas em toda a gama de temperaturas onde é visível. Reparemos ainda que $\beta_{AT}(T)$ toma valores diferentes da unidade na vizinhança da temperatura em que o modo BT se torna visível.

O tempo de relaxação do modo AT (τ_{AT}) e do modo BT (τ_{BT}), cuja dependência na temperatura é apresentada na figura 4.72(c), exibe anomalias a 120 K e a 110 K,

respectivamente, tal como $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ e $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$. O máximo de $\tau_{BT}(T)$ é aproximadamente 10^3 o valor máximo de $\tau_{AT}(T)$.

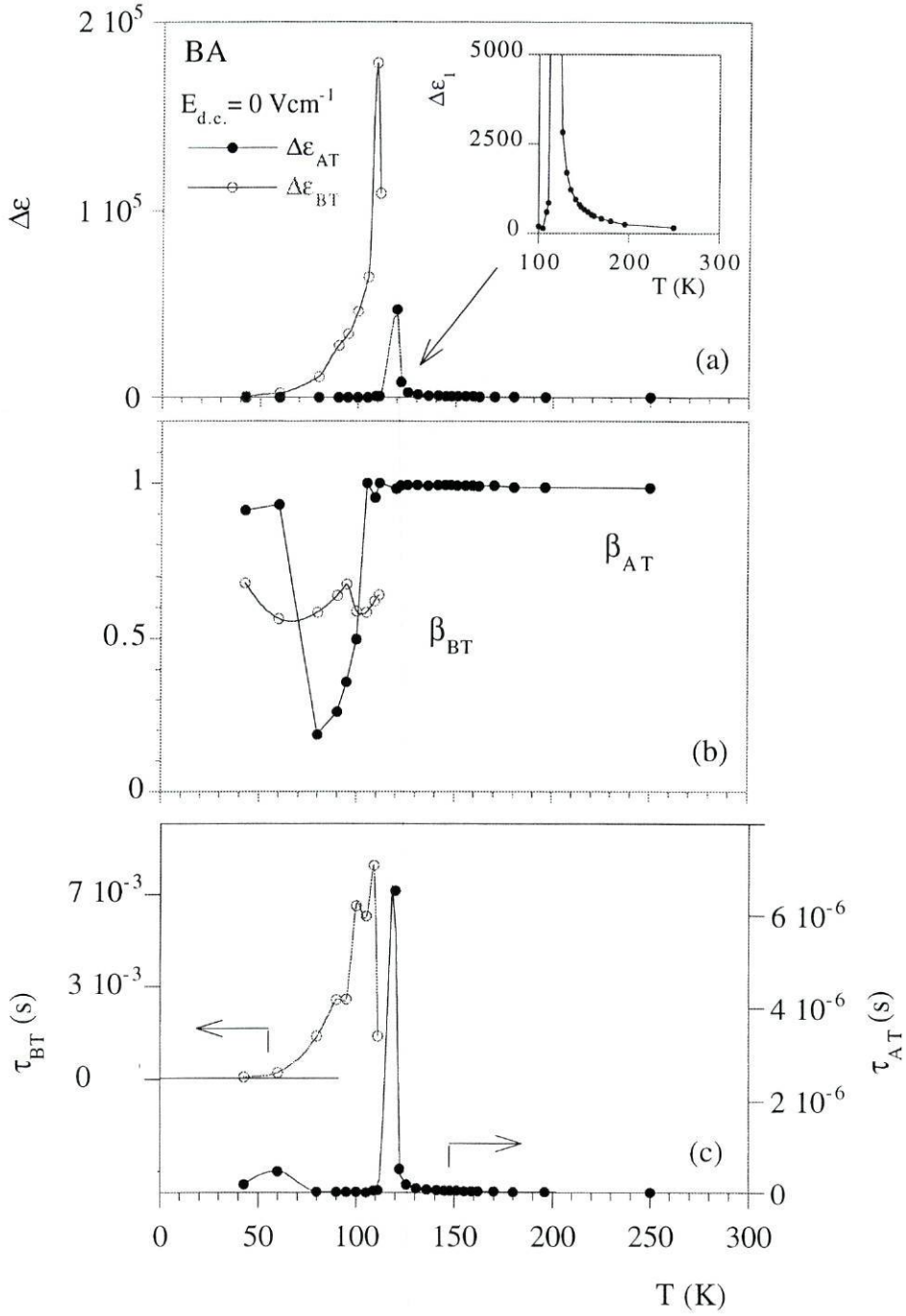


Figura 4.72. Dependência na temperatura das amplitudes dieléctricas (a), dos coeficientes de dispersão (b) e dos tempos de relaxação médios (c) dos modos AT e BT no BA, a campo eléctrico nulo.

4.4.2.2. Acção de um campo eléctrico nos fenómenos de relaxação no BA.

A aplicação de um campo eléctrico d.c. de intensidade 200 V·cm^{-1} na direcção *c* tem por consequência uma alteração significativa do comportamento de $\varepsilon'(\omega)$ e de $\varepsilon''(\omega)$. No entanto,

continuamos a observar dois modos de relaxação: um em toda a gama de temperaturas estudada (modo AT) e o outro, apenas visível abaixo de 160 K (modo BT). Dado que não há uma correspondência imediata entre os modos de relaxação do BA a campo eléctrico d.c. nulo e com campo eléctrico d.c., optamos por distinguir claramente a amplitude dieléctrica, o coeficiente de dispersão dos tempos de relaxação e o tempo de relaxação destes modos com o sinal "til".

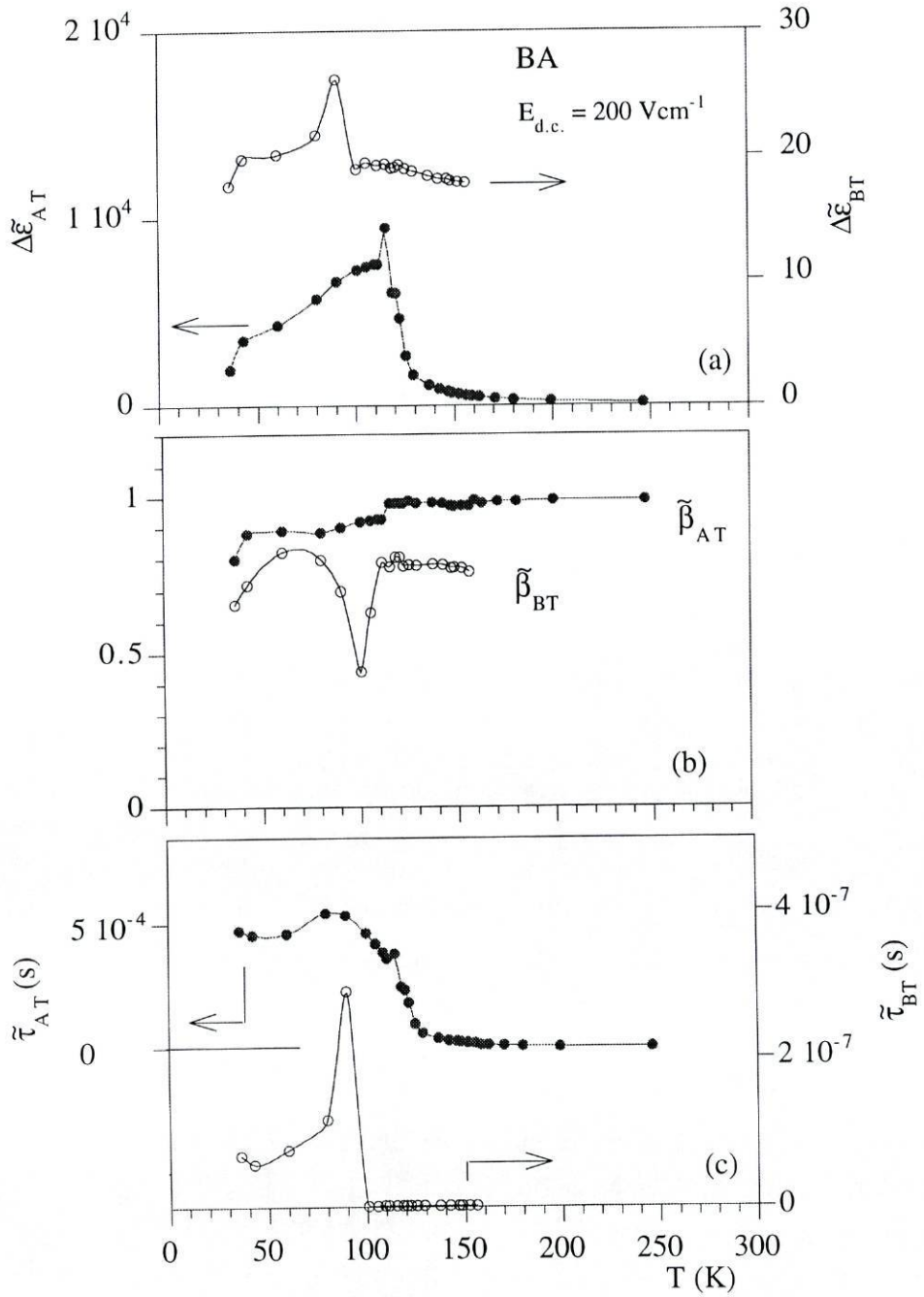


Figura 4.73. Dependência na temperatura das amplitudes dieléctricas (a), dos coeficientes de dispersão (b) e dos tempos de relaxação médios (c) dos modos AT e BT no BA, a campo eléctrico de intensidade 200 V·cm^{-1}.

Na figura 4.73(a), podemos observar que o comportamento da amplitude dieléctrica dos modos AT e BT, $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ e $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$, é bastante diferente quando comparado com o

comportamento dos modos de relaxação estudados na ausência de campo eléctrico d.c. Enquanto que os valores mais elevados de $\Delta\tilde{\varepsilon}_{AT}(T)$ são cerca de 10 vezes inferiores aos de $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$, o que não é surpreendente, os valores de $\Delta\tilde{\varepsilon}_{BT}(T)$ são muito pequenos (entre 15 e 30) quando comparados com $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$. Assim, o modo BT observado no BA sob a acção de um campo eléctrico d.c. não deverá corresponder ao modo BT do BA a campo eléctrico d.c. nulo. Este modo, visível a baixas temperaturas, possivelmente é um modo de relaxação induzido pelo campo eléctrico d.c. aplicado. As amplitudes dieléctricas dos modos AT e BT apresentam uma anomalia cujo máximo ocorre a 115 K e a 87 K, respectivamente.

Acima de 115 K, o coeficiente de dispersão do modo AT, $\beta_{AT}(T)$, é igual à unidade, decrescendo para 0,9 a 115 K (figura 4.73(b)). Entre 300 K e 110 K, $\beta_{BT}(T)$ é praticamente constante, tomando o valor 0,75, mas abaixo de 110 K, $\beta_{BT}(T)$ apresenta um comportamento mais complexo, tomando um valor mínimo igual a 0,4 a 100 K e atingindo um valor máximo igual a 0,75 a 70 K.

O tempo de relaxação do modo AT (figura 4.73(c)) tem uma anomalia pronunciada e muito larga, cujo máximo ocorre a 80 K, à semelhança de $\Delta\tilde{\varepsilon}_{AT}(T)$. $\tilde{\tau}_{BT}(T)$ também exibe uma anomalia a 90 K.

4.4.2.3. Fenómenos de relaxação no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

Nas figuras 4.74(a) e 4.74(b) apresentamos as amplitudes dieléctricas do modo AT ($\Delta\varepsilon_{AT}$) e do modo BT ($\Delta\varepsilon_{BT}$) em função da temperatura, obtidas a campo eléctrico d.c. nulo e sob a acção de um campo eléctrico d.c. de intensidade 400 $V\cdot cm^{-1}$ e 700 $V\cdot cm^{-1}$.

O modo AT, que acima de T_{c2} dá a contribuição mais importante para a constante dieléctrica, é praticamente insensível ao campo eléctrico aplicado na amostra. $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ tem uma anomalia a 168 K, correspondendo à transição para a fase antiferroeléctrica no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Na ausência de campo eléctrico d.c., o modo BT torna-se visível para temperaturas inferiores a 132 K e $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ tem uma anomalia, cujo máximo se situa a 130 K, assinalando a transição de fase antiferro-ferroeléctrica. Contrariamente a $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$, $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ altera-se significativamente sob a acção de um campo eléctrico d.c. À medida que a intensidade do campo eléctrico aumenta, aumenta também o limite superior do intervalo de temperaturas onde é visível o modo BT e a anomalia de $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ desloca-se no sentido de temperaturas crescentes. O valor máximo de $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ aumenta consideravelmente com a intensidade do campo eléctrico, de tal forma que para $E_{d.c.} = 700\ V\cdot cm^{-1}$, a contribuição do modo BT para ε'_c, abaixo de 163 K, é comparável à do modo AT.

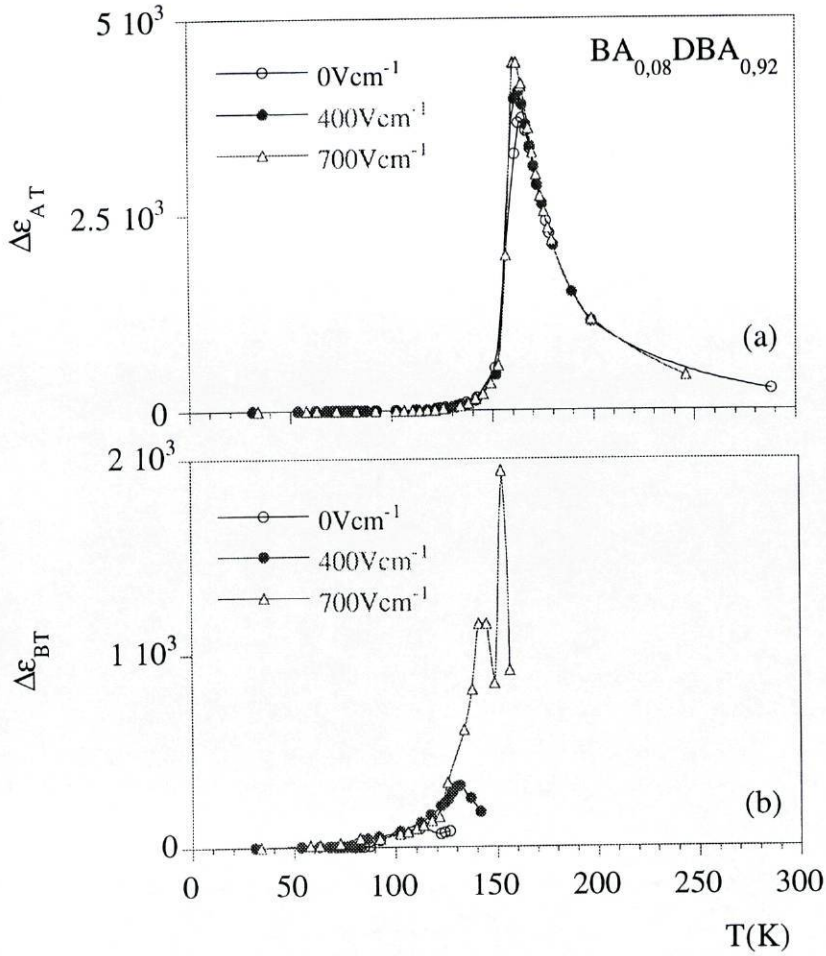


Figura 4.74. Dependência na temperatura das amplitudes dieléctricas dos modos AT (a) e BT (b) no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, para diferentes valores da intensidade do campo eléctrico aplicado.

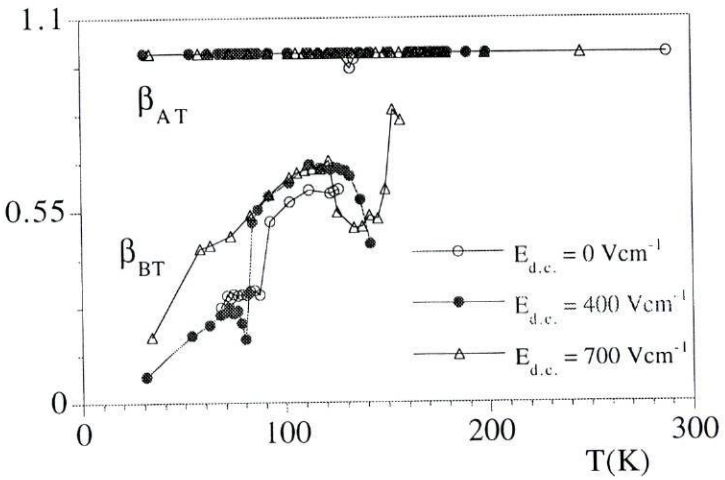


Figura 4.75. Dependência na temperatura dos coeficientes de dispersão dos tempos de relaxação dos modos AT (a) e BT (b) no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, para diferentes intensidades do campo eléctrico aplicado.

Como se pode observar na figura 4.75, o modo AT tem um caracter predominantemente monodispersivo em toda a gama de temperaturas. $\beta_{AT}(T)$ não é alterado por aplicação de um campo eléctrico d.c. Por outro lado, o modo BT tem um caracter polidispersivo, que se acentua abaixo de 100 K. $\beta_{BT}(T)$ apresenta anomalias a T_{c3} e T_{c4}.

A figura 4.76(a) mostra o tempo de relaxação do modo AT em função da temperatura. $\tau_{AT}(T)$ tem uma anomalia a 168 K, de acordo com o comportamento de $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$, e é quase insensível à aplicação de campos eléctricos contínuos. Por outro lado, $\tau_{BT}(T)$ é muito sensível ao campo eléctrico aplicado (figura 4.76(b)). Na realidade, acima de 120 K, $\tau_{BT}(T)$ cresce cerca de 30 vezes quando se aplica um campo eléctrico d.c. de intensidade 700 V·cm^{-1}. $\tau_{BT}(T)$ exibe duas anomalias: uma sensível ao campo d.c. aplicado, cujo máximo se desloca no sentido das temperaturas crescentes à medida que a intensidade do campo aumenta, e outra a 90K e que é praticamente independente do campo aplicado.

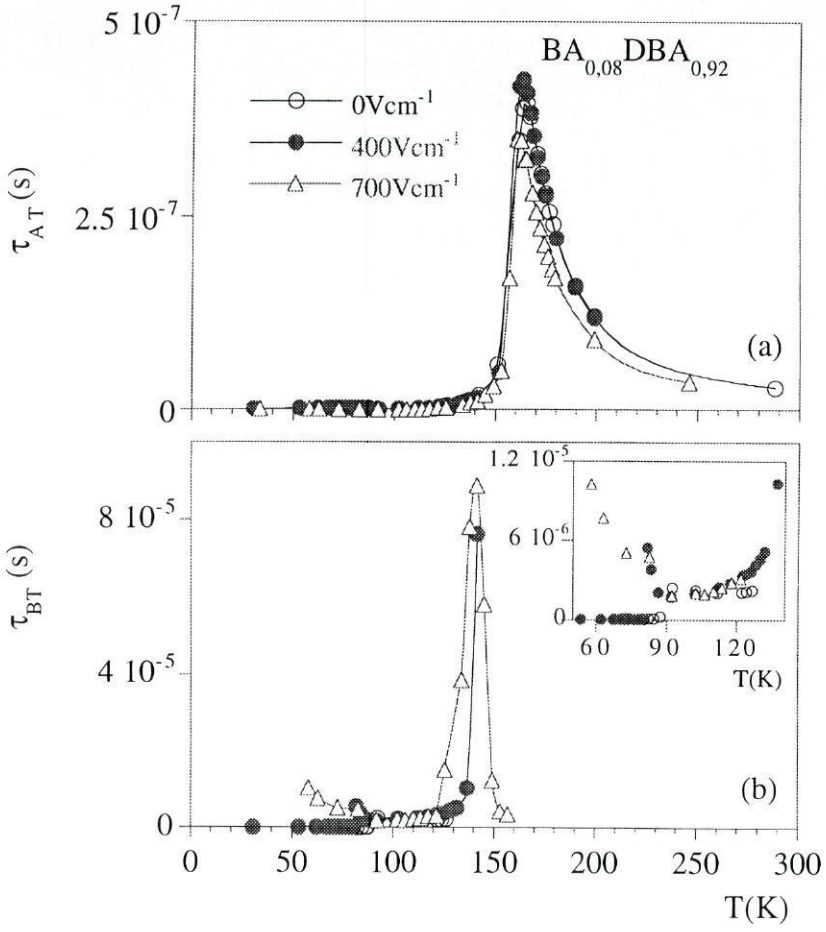


Figura 4.76. Dependência na temperatura dos tempos de relaxação médios dos modos AT (a) e BT (b) no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, para diferentes intensidades do campo eléctrico aplicado.

4.4.2.4. *Interpretação dos resultados.*

A interpretação dos resultados obtidos no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ não apresenta dificuldades de maior. Acima e abaixo de T_{c2}, o comportamento do modo AT mostra características da existência de interacções do tipo antiferroeléctrico, associadas ao processo de relaxação deste modo. Esta interpretação apoia-se no facto das características observadas para o modo AT serem praticamente insensíveis ao campo eléctrico d.c. aplicado, mesmo quando a intensidade do campo é superior ao valor do campo crítico (ver figura 1.9 do Capítulo 1). O coeficiente de dispersão $\beta_{AT}(T)$ tem valores muito próximos da unidade, o que mostra a existência de uma distribuição de barreiras de potencial identicas, subjacentes ao fenómeno de relaxação associado ao modo AT.

O estudo que efectuamos põe em evidência um segundo modo de relaxação que se torna explícito na vizinhança de T_{c3}. A sua amplitude dieléctrica e o tempo de relaxação são fortemente dependentes da intensidade do campo eléctrico d.c. aplicado. O valor de $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ e o intervalo de temperaturas em que é observado o modo BT crescem com a aplicação de campos com intensidades cada vez maiores. Este comportamento mostra que a contribuição do modo BT para a constante dieléctrica é cada vez maior à medida que aumenta a intensidade do campo aplicado. Este modo tem um caracter polidispersivo, estando associadas a uma desordem dipolar no material, que se traduz por uma distribuição não uniforme das barreiras de potencial.

O conjunto dos resultados apontam também para a existência de uma outra transição de fase no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ a 80 K. A hipótese desta transição de fase foi anteriormente levantada pela observação de anomalias na evolução em temperatura da frequência dos modos ópticos e da carga efectiva. A polarização espontânea desta fase é muito pequena, da ordem de 10^{-5} C·m^{-2} [4.46]. No $BA_{0,15}DBA_{0,85}$ também foi observada uma transição para uma fase polar a 80 K [4.46]. A temperatura de transição para esta fase polar parece não depender do grau de deuteração e poderá ser consequência de um reforço das interacções antiferroeléctricas em relação às ferroeléctricas. Na realidade, o coeficiente de dispersão $\beta_{BT}(T)$ decresce subitamente em torno de 80 K, indicando que o modo BT acentua as suas características polidispersivas.

O comportamento complexo dos modos de relaxação observados no BA sob a acção de um campo eléctrico não permite interpretar os resultados experimentais tão facilmente como o fizemos no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Na ausência de campo eléctrico aplicado, observamos dois modos de relaxação abaixo de T_{c2}. As anomalias exibidas por cada um dos modos não ocorrem à mesma temperatura. De facto, enquanto que $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ tem uma anomalia a 119 K, $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ apresenta-a a 110 K. Estas temperaturas estão em bom acordo com as temperaturas a que se observam as anomalias em $a\sin\beta(T)$ e na evolução em temperatura da frequência de alguns modos ópticos do BA. Assim, podemos concluir que as interacções associadas ao processo de relaxação do modo AT parecem ser responsáveis pela transição de fase que ocorre a 119 K, enquanto que as interacções associadas ao modo BT seriam responsáveis pela transição a 110 K. Atendendo a que o modo AT se torna polidispersivo abaixo de 105 K, ou seja, na

vizinhança da temperatura em que o modo BT começa a ser visível, podemos concluir que há uma certa desordem dipolar no BA abaixo de 110 K.

O comportamento dos modos de relaxação muda drasticamente por aplicação de um campo eléctrico d.c. de intensidade 200 $V \cdot cm^{-1}$ ao BA. Observamos dois modos de relaxação: um cuja amplitude dieléctrica é reduzida de um factor de 10, tendo o outro uma amplitude dieléctrica cujo valor máximo se situa em torno de 26. Dado que este segundo modo tem uma anomalia a 80 K e tem uma amplitude dieléctrica muito pequena, pensamos que não corresponde nem ao modo AT nem ao modo BT observados no BA a campo eléctrico nulo. É plausível que o modo de relaxação BT corresponda a um processo de relaxação induzido pelo campo eléctrico. O modo de relaxação AT observado no BA, sob a acção de um campo eléctrico de intensidade 200 $V \cdot cm^{-1}$, mostra uma amplitude dieléctrica com uma larga anomalia cujo máximo ocorre a 115 K. O comportamento em temperatura da amplitude dieléctrica deste modo não é compatível com as dos modos AT e BT observados a campo eléctrico nulo. Por isso, admitimos que os dois processos de relaxação AT e BT sob a acção do campo eléctrico aplicado se fundem, perdendo o seu carácter próprio, e dando origem a um novo processo de relaxação com características fortemente ferroeléctricas. De notar que o campo eléctrico parece acentuar o carácter monodispersivo do modo AT, já que $\beta_{AT}(T)$ se aproxima da unidade abaixo de 110 K.

4.4.2.5. Análise de Arrhenius.

Com o objectivo de efectuar uma análise quantitativa dos dados obtidos para os tempos de relaxação médios dos modo AT seguimos um método semelhante ao usado por J. Grossmann *et al* no estudo do nitrito de sódio e prata, $Ag\,Na(NO_2)_2$, que é um ferroeléctrico do tipo order-desordem [4.47]. Considerando que as reorientações dipolares do sistema são activadas termicamente, J. Grossmann considerou uma dependência térmica do tempo de relaxação médio do tipo de Arrhenius:

$$\tau(T) = \frac{T}{C}\,\Delta\varepsilon(T)\,\Omega^{-1}\,e^{\Delta U/k_B T}, \qquad (4.26)$$

em que C é a constante de Curie-Weiss, Ω é uma frequência de relaxação característica e $\Delta\varepsilon$ é a amplitude dieléctrica do modo de relaxação. Na figura 4.75 apresentamos $\ln(C/\tau_{AT})$ em função do inverso da temperatura, para os diversos valores do campo eléctrico aplicado no BA e $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. O ajuste da expressão (4.26) aos dados do gráfico permitui calcular a altura das barreiras de potencial (ΔU) e os resultados estão expostos na tabela 4.18.

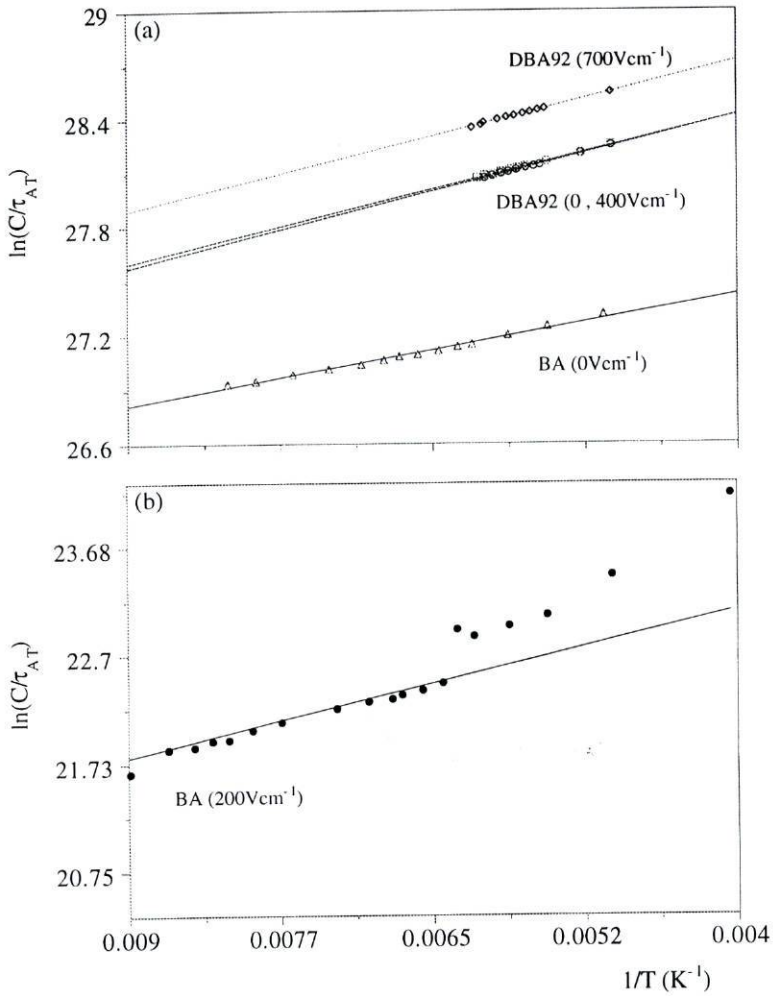


Figura 4.75. Logaritmo natural de $\frac{C}{\tau_{AT}}$ em função do inverso da temperatura.

	BA		$BA_{0,08}DBA_{0,92}$		
	0 V·cm^{-1}	200 V·cm^{-1}	0 V·cm^{-1}	400 V·cm^{-1}	700 V·cm^{-1}
ΔU (eV)	0,010	0,023	0,015	0,015	0,015
$\frac{\Delta U}{k_B}$ (K)	120	300	168	168	168

Tabela 4.18. Altura das barreiras de potencial ΔU e o quociente $\frac{\Delta U}{k_B}$ obtidos por ajuste da equação (4.26) aos resultados apresentados na figura 4.75.

Para o BA, a campo eléctrico nulo, obtivemos ΔU = 0,010 eV, a que corresponde uma temperatura característica T = $\Delta U/k_B \approx$ 119 K; para um campo eléctrico d.c. de intensidade 200 V·cm^{-1} obtivemos ΔU = 0,023 eV, a que corresponde uma temperatura característica T ≈ 300 K. Para o $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ obtivemos ΔU = 0,015 eV, independentemente do valor do campo eléctrico aplicado, sendo a temperatura característica T ≈ 168 K. Os valores obtidos no BA e $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, a campo eléctrico nulo, são próximos das respectivas temperaturas críticas de transição de fase ordem-desordem. Notemos que campo eléctrico faz aumentar a altura das barreiras de potencial ΔU no BA.

4.4.3. Caracterização dieléctrica na direcção a.

O estudo das propriedades estruturais, usando as técnicas de difracção de raios X, e da dinâmica da rede, usando a espectroscopia vibracional, revelaram uma forte anisotropia no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Atendendo a que a simetria da fase de mais baixas temperatura do BA é P1n1, as propriedades polares do BA devem ser mais expressivas no plano *ac*. Devido a estes factos, impõe-se o estudo dos fenómenos de relaxação dieléctrica na direcção *a* no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Este estudo foi efectuado pela primeira vez neste trabalho e esperamos obter novos resultados que permitam caracterizar melhor as propriedades dieléctricas destes compostos.

As figuras 4.76 e 4.77 mostram $\varepsilon'(T)$ e $tg\delta(T)$ do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, respectivamente, medidas na direcção *a*, para diversas frequências do campo eléctrico alternado. A análise dos gráficos permite-nos observar diferenças significativas entre o comportamento de $\varepsilon'(T)$ e $tg\delta(T)$ medidas nas duas direcções referidas.

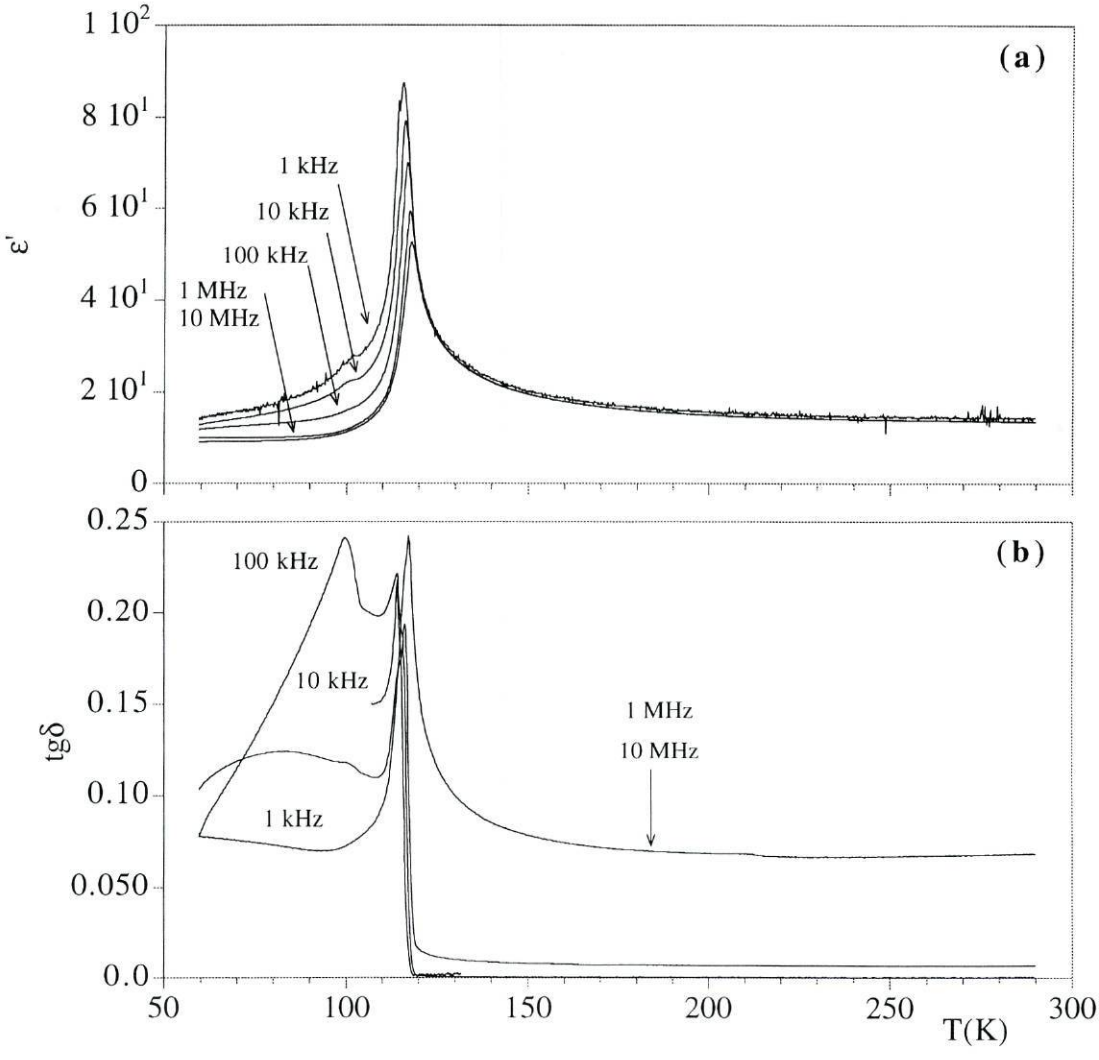


Figura 4.76. Parte real (a) e parte imaginária (b) da constante dieléctrica complexa do BA em função da temperatura, medida a várias frequências do campo eléctrico a.c. de medida.

No BA, ε'(T) tem uma anomalia, cujo máximo depende da frequência do campo a.c. de medida (figura 4.76(a)). A 1 kHz, a anomalia de ε'(T) ocorre a 115 K e o seu valor máximo é cerca de 10^2 vezes inferior ao máximo de ε'(T) medida na direcção *c*. Observamos ainda uma pequena anomalia a 105 K, que é mais explícita em ε'(T) medida a frequências inferiores a 10 kHz. A dispersão dieléctrica só é significativa abaixo de 117 K. As perdas dieléctricas em função da temperatura (figura 4.76(b)) são fortemente dependentes da frequência e exibem diversas anomalias. Uma delas ocorre a 117 K para 10 MHz, cujo máximo decresce à medida que a frequência do campo a.c. diminui, de forma que a 100 kHz, tgδ(T) não tem anomalia na vizinhança de 117 K. Abaixo de 100 K podemos observar outro comportamento anómalo para todas as frequências de medida.

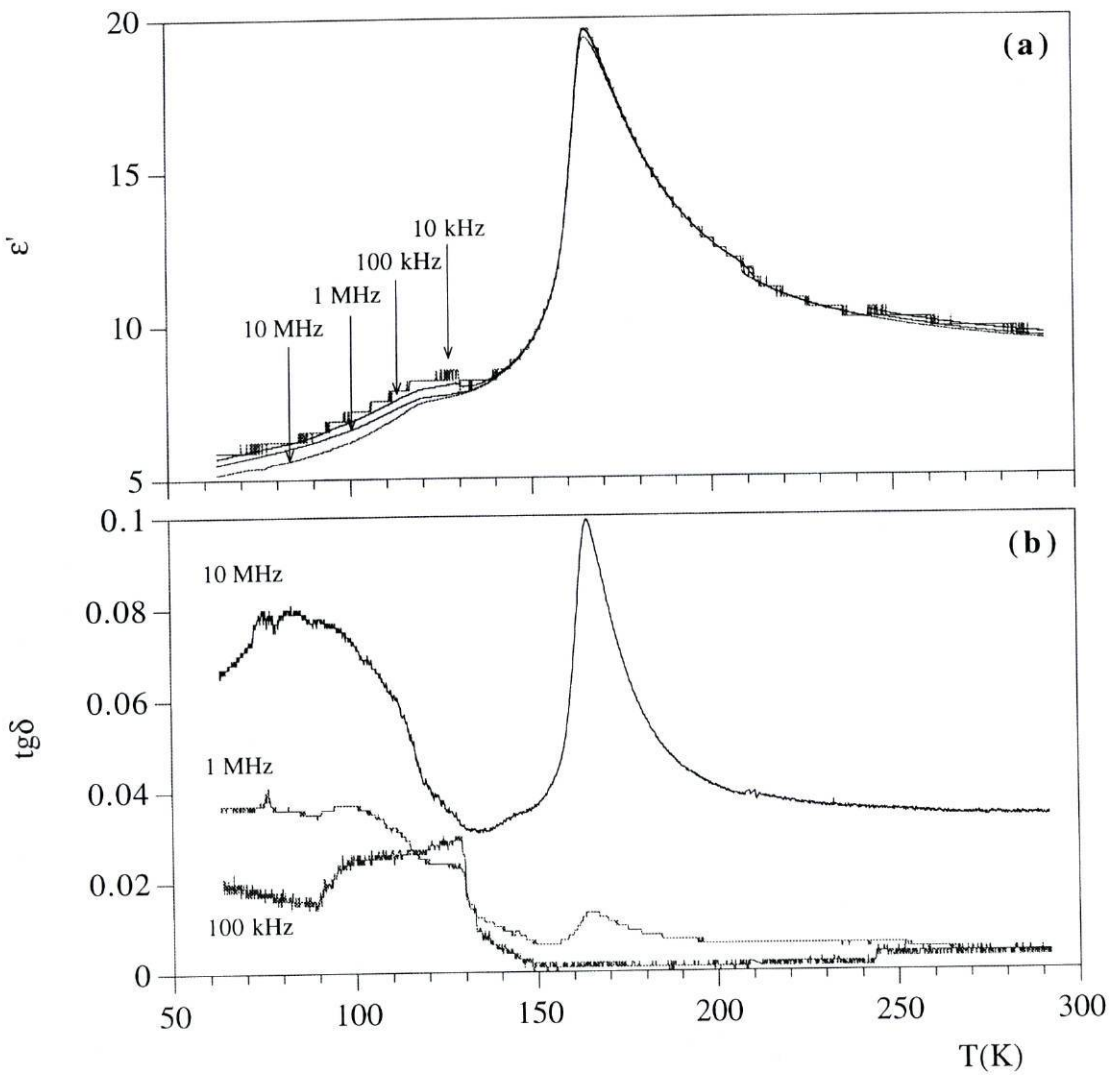


Figura 4.77. Parte real (a) e parte imaginária (b) da constante dieléctrica complexa do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ em função da temperatura, medida a várias frequências do campo eléctrico alternado.

ε'(T) medida no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ (figura 4.77(a)) tem uma anomalia a 163 K e outra anomalia, em forma de ombro, a 125 K. A dispersão dieléctrica só é significativa abaixo de 140 K. Tal como no BA, o valor máximo de ε'(T) é cerca de 10^2 vezes inferior ao valor máximo de ε'(T) medida na direcção *c*. As perdas dieléctricas também têm anomalias a 163 K e abaixo de 140 K, sendo esta última dependente da frequência.

Os pequenos valores de ε'(T) obtidos na direcção *a* revelam que estes compostos são fracamente polarizáveis nesta direcção. A precisão com que o analisador de impedâncias HP4192A mede a capacidade e as perdas dieléctricas em diferentes gamas de frequências está apresentada na tabela 3.5. Atendendo a que a ordem de grandeza da área dos eléctrodos das amostras e a sua espessura são 10^{-5} m^3 e 10^{-3} m, respectivamente, o desvio relativo na medida de ε' é da ordem de 10^{-2}, pelo que os resultados experimentais obtidos têm precisão para a análise quantitativa que a seguir será exposta.

4.4.4. Fenómenos de relaxação dieléctrica segundo a direcção a.

As figuras 4.78(a) e 7.78(b) mostram ε'(ω) e ε''(ω) do BA, medidas na direcção *a*, a campo eléctrico nulo e sob campo eléctrico aplicado de intensidade 200 $V \cdot cm^{-1}$, respectivamente, para diferentes temperaturas.

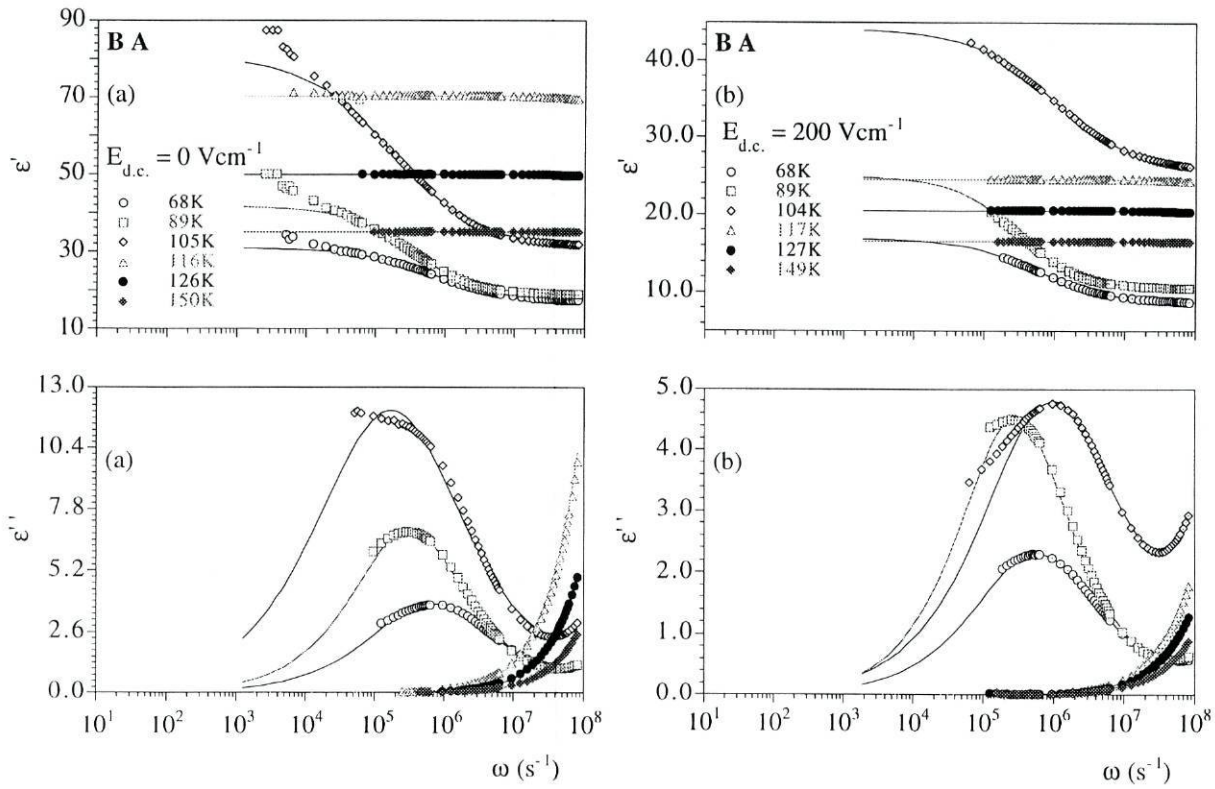


Figura 4.78. Dependência na frequência de ε' e ε'' do BA medida sob campo eléctrico d.c. de 0 $V \cdot cm^{-1}$ (a) e 200 $V \cdot cm^{-1}$ (b) para algumas temperaturas estudadas. As linhas contínuas representam o melhor ajuste do modelo de Cole-Cole aos resultados experimentais.

As figuras 7.79(a) e 7.79(b) mostram o comportamento de $\varepsilon'(\omega)$ e de $\varepsilon''(\omega)$ do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, a campo eléctrico nulo e de intensidade 590 $V \cdot cm^{-1}$, respectivamente, a várias temperaturas estudadas.

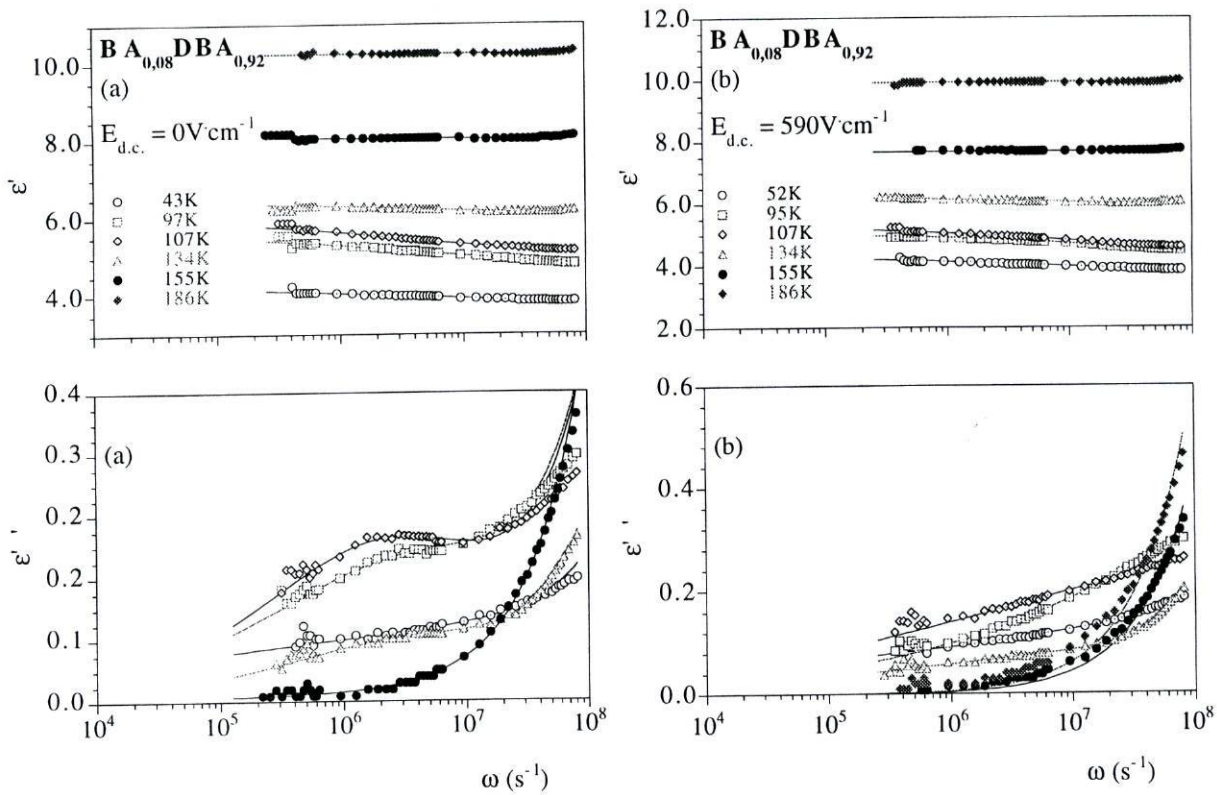


Figura 4.79. Dependência na frequência de ε' e ε'' do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ medida sob campo eléctrico d.c. de 0 $V \cdot cm^{-1}$ (a) e 590 $V \cdot cm^{-1}$ (b) para algumas temperaturas estudadas. As linhas a contínuo representam o melhor ajuste do modelo de Cole-Cole aos resultados experimentais.

As características fundamentais do comportamento de $\varepsilon'(\omega)$ e de $\varepsilon''(\omega)$ em ambos os compostos estudados podem ser descritas com base em dois modos de relaxação independentes. A análise dos resultados foi feita admitindo que a contribuição dos modos de relaxação para a constante dieléctrica complexa é dada pela expressão (4.25). As linhas contínuas nas figuras 4.78 e 4.79 são o resultado do melhor ajuste da equação (4.25) aos dados experimentais. De facto, podemos observar em determinadas gamas de temperaturas a existência de dois modos de relaxação entre 100 Hz e 13 MHz, com frequências de relaxação bastante diferentes. A contribuição destes modos de relaxação depende da temperatura e da intensidade do campo eléctrico d.c. aplicado.

Os resultados obtidos permitem concluir que existe um modo de relaxação que é visível em toda a gama de temperaturas entre 30 K e 300 K (modo AT). No entanto, um segundo modo de relaxação torna-se visível na vizinhança de T_{c2} em ambos os compostos (modo BT).

4.4.4.1. Fenómenos de relaxação no BA.

As figuras 4.80(a) e 4.80(b) mostram, respectivamente, as amplitudes dieléctricas dos modos de relaxação AT ($\Delta\varepsilon_{AT}(T)$) e BT ($\Delta\varepsilon_{BT}(T)$) do BA em função da temperatura, na ausência de campo eléctrico d.c. e sob campo eléctrico d.c. de intensidade 200 V·cm^{-1}.

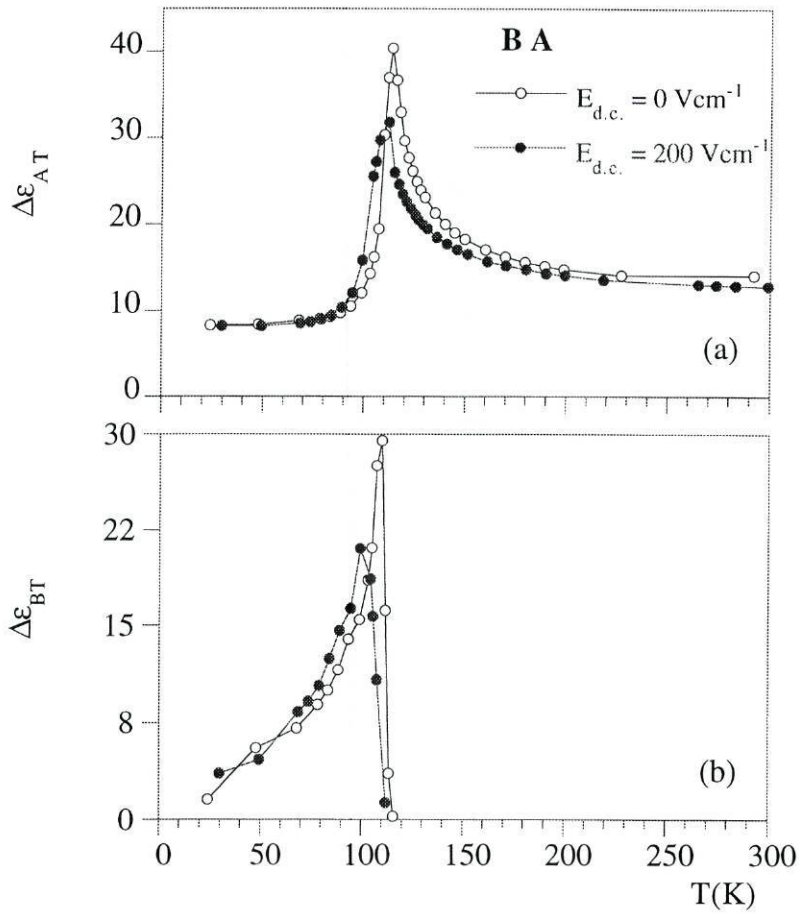


Figura 4.80. Dependência na temperatura da amplitude dieléctrcia dos modos AT e BT observados no BA a campo eléctrico nulo (a) e sob campo eléctrico de intensidade 200 V·cm^{-1} (b).

A contribuição para a constante dieléctrica na direcção *a* acima de 115 K, resulta predominantemente do modo AT. Contudo, entre 50 K e 100 K ambos os modos de relaxação AT e BT dão contribuições semelhantes.

Na ausência de campo eléctrico d.c., a amplitude dieléctrica de cada modo de relaxação apresenta uma anomalia estreita, mas que ocorre a diferentes temperaturas: $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ tem anomalia a 115 K enquanto que $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ tem uma anomalia a 110 K. Ao aplicar um campo eléctrico d.c. de intensidade 200 V·cm^{-1}, os máximos das anomalias de $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ e de $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ reduzem o seu valor de 25% e são deslocadas para 110 K e 100 K, respectivamente. Abaixo de 90 K, os valores de $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ e de $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ são praticamente independentes da intensidade do campo eléctrico d.c. aplicado.

A figura 4.81 mostra o coeficiente de dispersão dos tempos de relaxação em função da temperatura dos modos AT e BT. O modo AT tem características monodispersivas em toda a

gama de temperaturas estudada e é independente dos valores da intensidade do campo eléctrico d.c. aplicado. O modo BT tem características polidispersivas no intervalo de temperaturas onde é visível. Os valores de $\beta_{BT}(T)$ são praticamente independentes da intensidade do campo eléctrico d.c. aplicado e apresenta duas anomalias: uma a 110 K e outra, mais larga, em torno de 90 K. Contrariamente ao que observamos na direcção *c*, o valor de β_{AT} não é alterado quando se dá a transição de fase a baixas temperaturas.

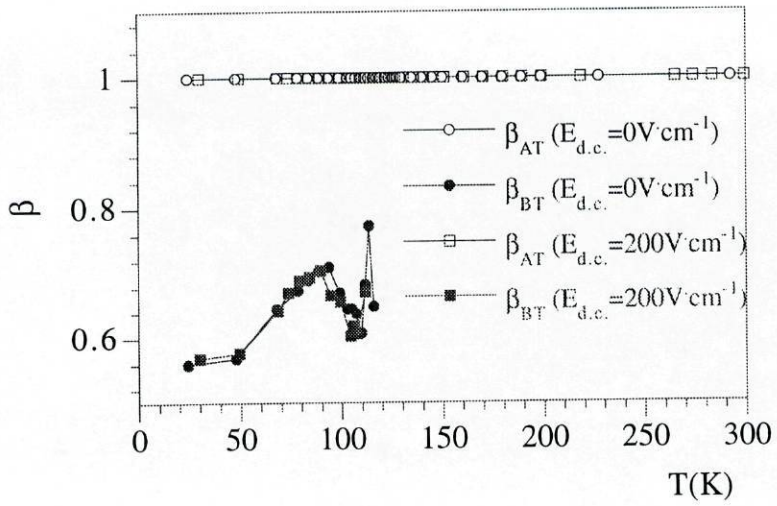


Figura 4.81. Dependência na temperatura dos coeficientes de dispersão dos tempos de relaxação dos modos AT (a) e BT (b) no BA, para diferentes intensidades do campo eléctrico aplicado.

Os tempos de relaxação $\tau_{AT}(T)$ e $\tau_{BT}(T)$ estão representados na figura 4.82.

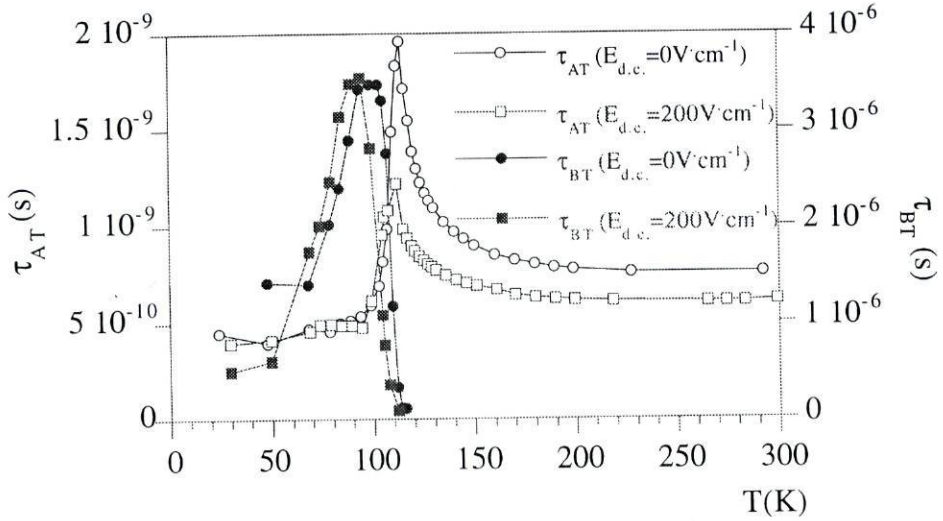


Figura 4.82. Dependência na temperatura dos tempos de relaxação médios dos modos AT (a) e BT (b) no BA, para diferentes intensidades do campo eléctrico aplicado.

Na ausência de campo eléctrico d.c., $\tau_{AT}(T)$ tem uma anomalia cujo máximo ocorre a 115 K, enquanto que $\tau_{BT}(T)$ tem uma anomalia a 98 K, não coincidindo com a anomalia de

$\Delta\varepsilon_{BT}(T)$. A acção de um campo eléctrico d.c. de intensidade 200 V·cm^{-1} tem efeitos diferentes sobre a evolução em temperatura dos tempos de relaxação. Enquanto que o máximo de $\tau_{BT}(T)$ não altera o seu valor, sendo apenas desviado para 92 K, o valor máximo de $\tau_{AT}(T)$ reduz-se para 70% do seu valor a campo nulo. Também observamos, à semelhança de $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$, que $\tau_{AT}(T)$ só é sensível ao campo eléctrico aplicado acima de 110 K, onde o modo BT não é visível.

4.4.4.2. Fenómenos de relaxação no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

Nas figuras 4.83(a) e 4.83(b) estão representadas as amplitudes dieléctricas dos modos AT e BT em função da temperatura, observados no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, na ausência de campo eléctrico d.c. e sob campo eléctrico d.c. de intensidade 400 V·cm^{-1} e 590 V·cm^{-1}.

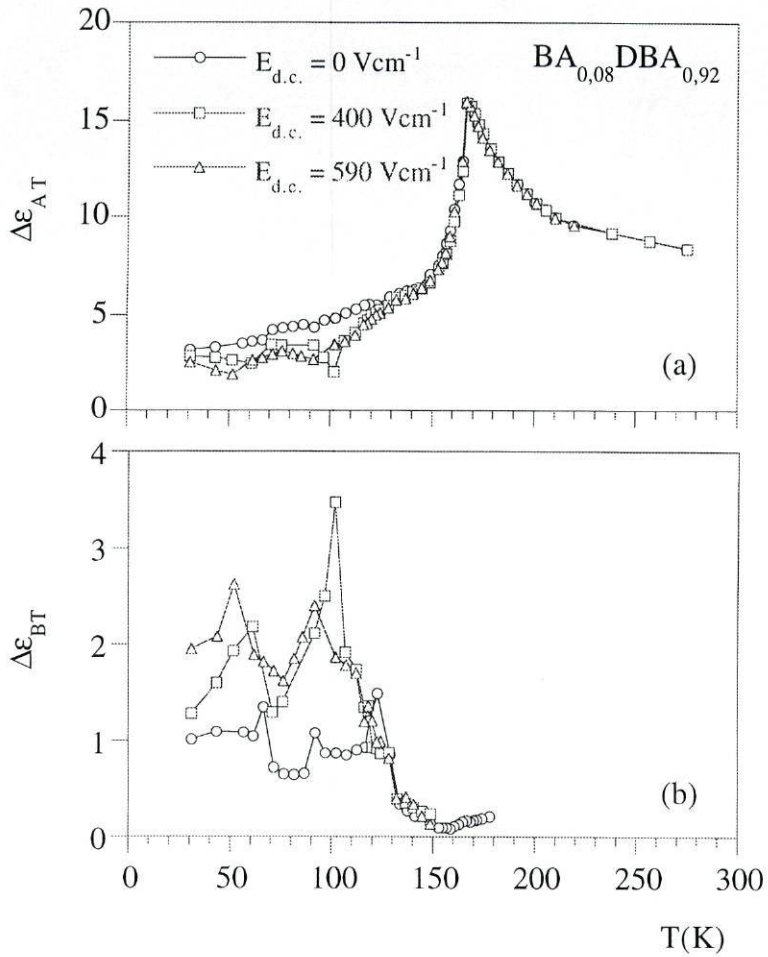


Figura 4.83. Dependência em temperatura da amplitude dieléctrica dos modos AT (a) e BT (b) observados no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ a campo eléctrico de intensidade 0 V·cm^{-1}, 400 V·cm^{-1} e 590 V·cm^{-1}.

Os valores de $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ são sempre superiores aos de $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$, pelo que em toda a gama de temperaturas estudada a maior contribuição para a constante dieléctrica provém do modo AT.

$\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ tem uma anomalia a 163 K, assinalando a transição de fase para-antiferroeléctrica. Podemos ainda observar na figura 4.83(a) que acima de 132 K $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ é independente da intensidade do campo eléctrico d.c. aplicado; ou seja, $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ é sensível ao campo aplicado na fase ferroeléctrica e na fase polar de baixas temperaturas. O modo BT torna-se explícito abaixo de 178 K e entre 132 K e 163 K, ou seja, na fase antiferroeléctrica, a sua amplitude dieléctrica é insensível ao campo eléctrico d.c. Tal como observamos no comportamento de $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$, abaixo de 132 K $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ torna-se sensível ao campo aplicado. Podemos ainda observar que o intervalo de temperaturas em que o modo BT é visível diminui com a aplicação do campo eléctrico d.c. Na realidade, o limite superior da gama de temperaturas onde o modo BT é explícito desloca-se de 180 K ($E_{d.c.} = 0$) para 150 K ($E_{d.c.} = 590$ V·cm^{-1}).

Na figura 4.84 é apresentada o coeficiente de dispersão dos tempos de relaxação dos modos AT e BT em função da temperatura, para os diversos valores do campo eléctrico d.c. aplicado.

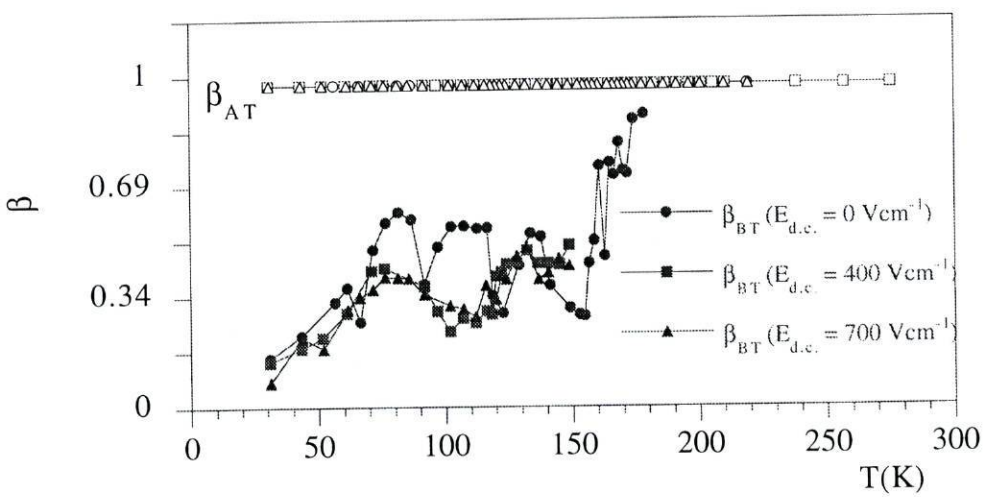


Figura 4.84. Dependência na temperatura dos coeficientes de dispersão dos tempos de relaxação dos modos AT (a) e BT (b) no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, para diferentes intensidades do campo eléctrico aplicado.

O processo de relaxação associado ao modo AT tem características monodispersivas em toda a gama de temperaturas estudada e para todos os valores do campo eléctrico d.c. Pelo contrário, o modo BT manifesta características polidispersivas que se acentuam abaixo de 140 K.

Os tempos de relaxação médios em função da temperatura e para diversos valores do campo eléctrico d.c. aplicado, estão representados nas figuras 4.85(a) e 4.85(b). $\tau_{AT}(T)$ mostra uma anomalia a 163 K e abaixo de 132 K torna-se sensível ao campo eléctrico d.c., diminuindo o seu valor com o aumento da intensidade do campo eléctrico até 400 V·cm^{-1}. $\tau_{BT}(T)$ exibe uma larga anomalia centrada em 125 K. Enquanto que acima de 130 K, $\tau_{BT}(T)$ é insensível ao campo

aplicado, abaixo de 120 K o seu valor reduz-se para 70% por aplicação de um campo eléctrico d.c. de intensidade 400 V·cm^{-1}.

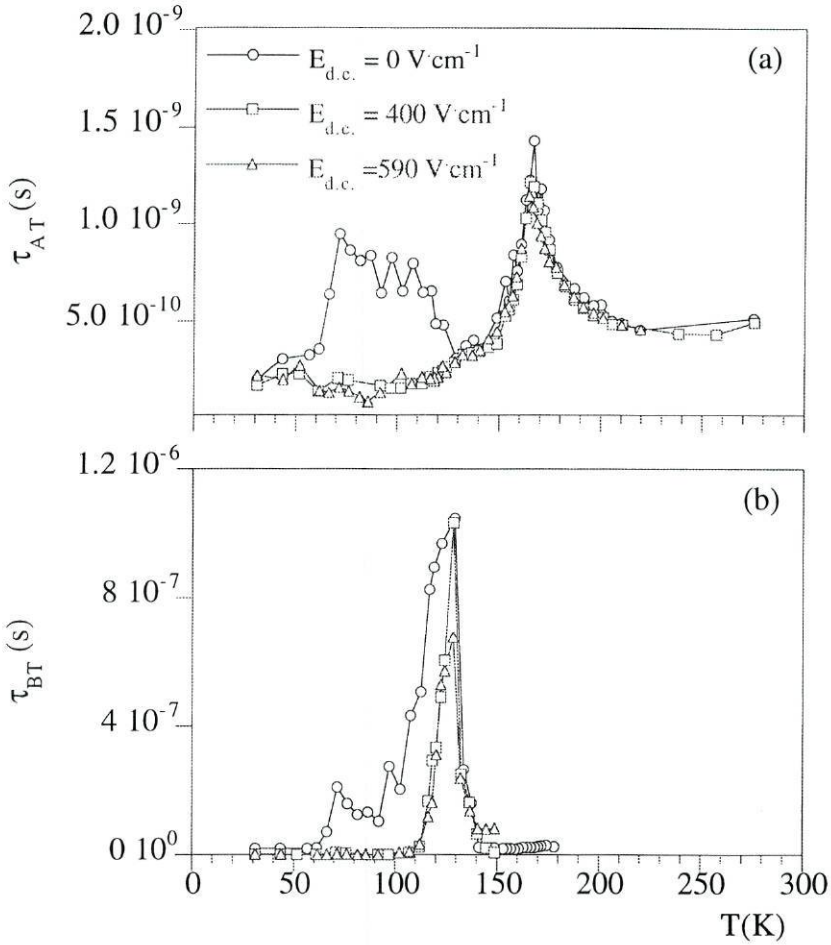


Figura 4.85. Dependência na temperatura dos tempos de relaxação médios dos modos AT (a) e BT (b) no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, para diferentes intensidades do campo eléctrico aplicado.

4.4.5. Estudo do efeito piroeléctrico no BA segundo a direcção a.

A figura 4.86(a) mostra a corrente piroeléctrica no BA em função da temperatura, medida na direcção *a*, em arrefecimento e aquecimento entre 180 K e 30 K. A amostra foi arrefecida a campo eléctrico nulo, seguidamente curto-circuitados os eléctrodos durante uma hora na mais baixa temperatura (30 K) e, depois, aquecida sem campo eléctrico aplicado. O ritmo de variação da temperatura escolhido foi 1,5 K·min^{-1}. Não observamos qualquer anomalia na corrente piroeléctrica na direcção *a* sendo praticamente constante no intervalo de temperatura entre 180 K e 30 K. Assim, a polarização espontânea, obtida directamente por integração da corrente piroeléctrica, é nula na direcção *a*.

Com o fim de determinar o efeito de campos eléctricos internos na amostra realizamos outra experiência usando um campo eléctrico d.c. de intensidade 100 V·cm^{-1}, apenas no

arrefecimento, mantendo as restantes condições de medida anteriormente descritas. Os resultados são apresentados na figura 4.86(b). Como podemos observar, não existe qualquer anomalia na corrente piroeléctrica medida em aquecimento.

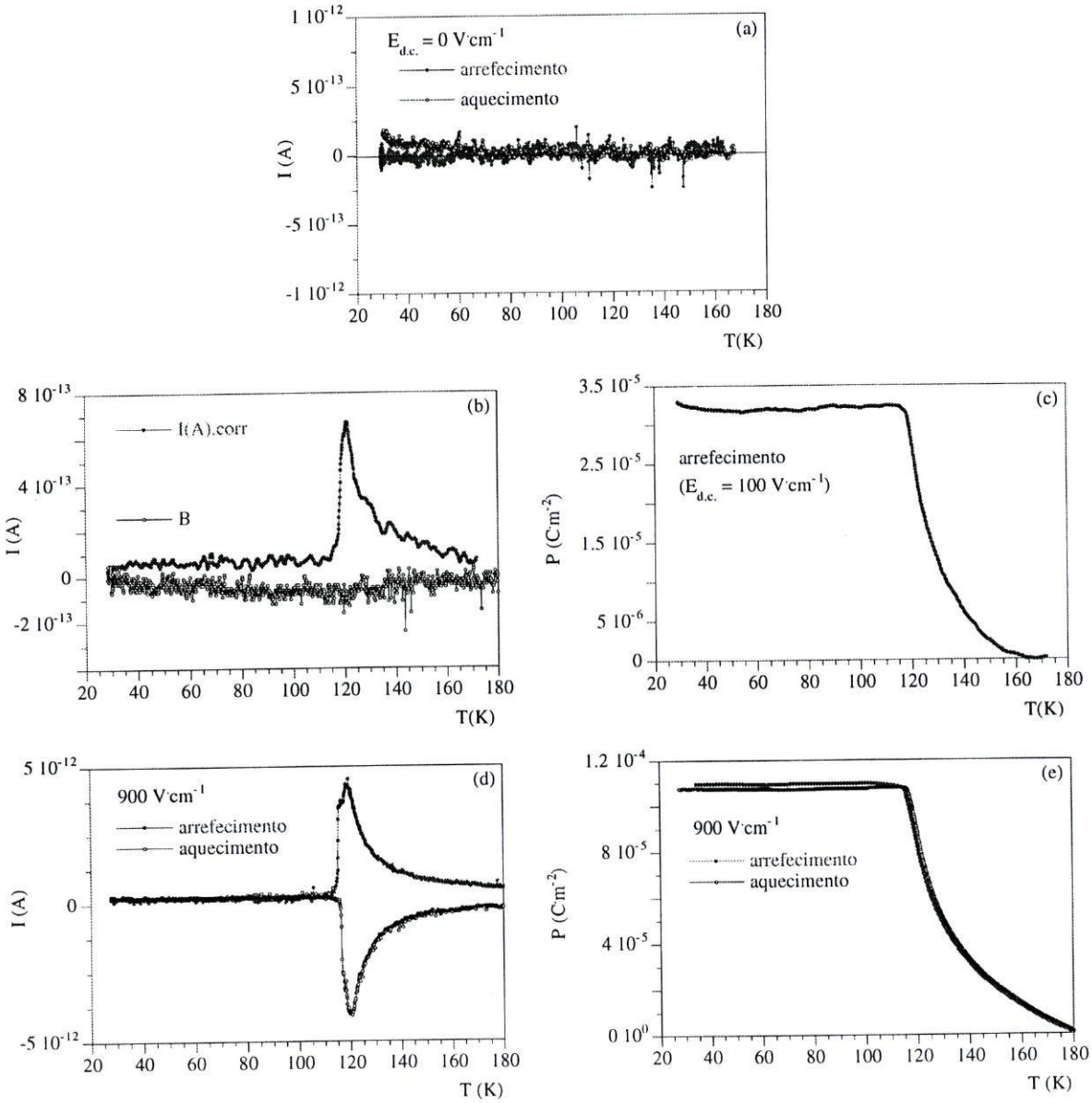


Figura 4.86. Dependência na temperatura da corrente piroeléctrica medida no BA em (a) arrefecimento e em aquecimento a um ritmo de variação de temperatura constante igual a 1,5 K·min^{-1}, sem campo eléctrico aplicado, (b) em arrefecimento sob campo eléctrico aplicado de intensidade 100 V·cm^{-1} e em aquecimento sem campo eléctrico, (d) em arrefecimento e aquecimento sob campo eléctrico aplicado de intensidade 900 V·cm^{-1}. Dependência na temperatura da polarização induzida obtida por integração do coeficiente piroeléctrico medido sob campo eléctrico de intensidade 100 V·cm^{-1} (c) e 900 V·cm^{-1} (e).

A figura 4.86(c) mostra a polarização induzida, P_{ind}, em função da temperatura obtida por integração da corrente piroeléctrica medida no arrefecimento, sob a acção de um campo

eléctrico d.c. de intensidade 100 $V \cdot cm^{-1}$. Podemos ver que $P_{ind}(T)$ está fortemente correlacionado com o comportamento crítico do BA observado abaixo de 119 K. Na fase paraeléctrica, $P_{ind}(T)$ cresce gradualmente à medida que a temperatura da amostra se aproxima de 119 K. Abaixo dessa temperatura, $P_{ind}(T)$ é praticamente constante, tomando o valor máximo, aproximadamente igual a $3,5 \times 10^{-5}$ $C \cdot m^{-2}$, sendo este um valor muito pequeno quando comparado com a polarização espontânea de saturação na direcção *c* ($P_S \approx 7 \times 10^{-3}$ $C.m^{-2}$ [4.12]).

Com o objectivo de estudar os efeitos de histerese térmica, realizamos medidas da corrente piroeléctrica na mesma amostra, aplicando um campo eléctrico d.c. de intensidade 900 $V \cdot cm^{-1}$. Os resultados obtidos podem ser observados nas figuras 4.86(d) e 4.86(e). É clara a existência de uma forte anomalia na corrente piroeléctrica, cujo valor máximo é cerca de 10 vezes superior ao valor obtido nas medidas sob campo eléctrico d.c. de intensidade 100 $V \cdot cm^{-1}$. O valor de $P_{ind}(T)$ é muito semelhante quer em arrefecimento quer em aquecimento, apresentando uma evolução em temperatura semelhante à que foi anteriormente descrita. O valor do patamar de saturação é igual a 1×10^{-4} $C \cdot m^{-2}$.

4.4.6. Interpretação dos resultados.

Os resultados do estudo experimental dos processos de relaxação obtidos no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ segundo a direcção *a*, revelam diferenças significativas em relação ao comportamento relaxacional observado na direcção *c*.

Na direcção *a* observamos nestes compostos dois modos de relaxação entre 100 Hz e 13 MHz. No BA, ambos os modos estudados apresentam amplitudes dieléctricas cujos valores se encontram entre 7,5 e 40, diminuindo o valor máximo por aplicação de um campo eléctrico d.c. Estas características levam-nos a identificar os modos AT e BT, observados na direcção *a*, com processos de relaxação associados a interacções predominantemente antiferroeléctricas. No $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ observamos também dois modos de relaxação, cujas amplitudes dieléctricas são muito diferentes. Ambos os modos são insensíveis ao campo eléctrico d.c. acima de 132 K, ou seja, nas fases antiferroeléctrica e paraeléctrica. Abaixo de 132 K, verificamos que o campo eléctrico d.c. introduz diferenças nos valores de $\Delta\varepsilon(T)$ dos dois modos. As diferenças apontadas em $\Delta\varepsilon_{AT}(T)$ e $\Delta\varepsilon_{BT}(T)$ abaixo de 132 K podem estar associadas ao estabelecimento de desordem dipolar.

Em ambos os compostos estudados, o coeficiente de dispersão dos tempos de relaxação do modo AT, β_{AT}, tem valores iguais à unidade em toda a gama de temperaturas. Pelo contrário, o modo BT tem características polidispersivas que apontam para o aparecimento de desordem dipolar abaixo de 119 K no BA e de 132 K no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

Resultados anteriores, obtidos em amostras de BA com faces não naturais, sugerem a existência de uma polarização espontânea no plano *ac*. Contudo, os resultados obtidos neste trabalho mostram que não há polarização espontânea na direcção *a*, pelo que o BA é um ferroeléctrico uniaxial, cujo eixo ferroeléctrico é paralelo à direcção *c*.

Admitindo a existência de agregados polares no BA acima de T_{c2}, o comportamento de $P_{ind}(T)$ na fase paraeléctrica pode estar associado a reorientações desses agregados. A saturação de $P_{ind}(T)$ abaixo de 119 K pode ser determinada pela ordenação dos protões H13 que ocorre a essa temperatura.

Referências:

[4.1] J. M. Roberton and A. R. Ubbelhobe, *Proc. Roy. Soc.* **A170**, 222 (1929).

[4.2] A. Novak, *Structure and bonding*, vol 18. 177, Springer-Verlag, Berling, Heidelberg (1974).

[4.3] N. D. Sokolov, M. Vener and V. A. Savel'ev, *J. Mol. Struct.* **222**, 365 (1988).

[4.4] W. C. Hamilton and J. A. Ibers, *Hydrogen bond in solids.*, W. A. Benjamin Inc., Amsterdam (1968).

[4.5] O. Freitag, H. J. Brückner and H. -G. Unruh, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **61**, 75 (1985).

[4.6] R. Morrison and R. Boyd, *Organic chemistry*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, Massachusetts (1966).

[4.7] C. Kittel, *Introduction à la Physique de l'État Solide*, 3éme Ed., Dunod. Paris 1972.

[4.8] S. Kek. M. Grotepaß-Deuter, K. Fisher and K. Eichorn, *Z. Krist.* **212**, 671 (1997).

[4.9] M. L. Santos, *Tese de doutoramento*. Universidade do Porto (1999).

[4.10] S. Hayase, T. Koshiba, H. Terauchi, M. Maeda and I. Suzuki, *Ferroelectrics* **96**, 221 (1989).

[4.11] M. L. Santos, J. M. Kiat, A. Almeida, M. R. Chaves, A. Klöpperpieper and J. Albers, *phys. stat. sol.* (b) **189**, 371 (1995).

[4.12] A. Almeida, P. Simeão Carvalho, M. R. Chaves and J. C. Azevedo, *Ferroelectrics Letters* **9**, 107 (1988).

[4.13] J. Agostinho Moreira, A. Almeida, M. R. Chaves, M. F. Mota, A. Klöpperpieper and Filipa Pinto, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6825 (1998).

[4.14] J. Agostinho Moreira, M. L. Santos, M. R. Chaves, A. Almeida, A. Klöpperpieper and F. Gervais (aceite para publicação em *Ferroelectrics*).

[4.15] Yu. I. Yuzyuk, J. Agostinho Moreira, A. Almeida, M. R. Chaves, Filipa Pinto and A. Klöpperpieper (aceite para publicação em Phys. Rev. B).

[4.16] H. E. Müser and U. Schell, *Ferroelectrics* **55**, 279 (1984).

[4.17] G. Turrel, *Infrared and Raman spectra of crystals*. Academic Press, Inc., London (1972).

[4.18] G. Herzberg, *The infrared and Raman spectra of poliatomic molecules*. D. van Nostrand Company (1945).

[4.19] *Handbook of Chemistry and Physics*. 70th ed. Boca Raton, FL: Chemical Rubben Company.

[4.20] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*. McGraw Hill. Inc., London (1977).

[4.21] M. Silverstein and G. C. Bassler, *Spectrometric identifications of organic compounds*. Wiley. New York (1963).

[4.22] Z. Ouafik, N. le Calvé, B. Pasquier, *Chem. Phys.* **194**, 145 (1995).

[4.23] A. Mueller and B. Krebs, *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 180 (1967).

[4.24] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination Compounds*, 4th ed. Jonh Wiley&Sons, New York (1962).

[4.25] Z. Ouafik, *Thèse de Doctorat*. Université Paris VI (1995).

[4.26] P. Simon, F. Gervais and E. Courtens. *Phys. Rev. B* **37**, n° 4, 1969 (1988).

[4.27] D. Sousa Meneses, *Thèse de Doctorat*. Université d'Orléans (1996).

[4.28] M. L. Santos, A. Almeida, M. R. Chaves, A. Klöpperpieper, J. Albers, J. Agostinho Moreira and F. Gervais. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8119 (1997).

[4.29] M. L. Santos, A. Almeida, J. Agostinho Moreira, M. R. Chaves, A. Klöpperpieper and F. Gervais. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6147 (1998).

[4.30] F. Gervais, *Infrared and Milimeter Waves*, vol. 8. Ed. K. J. Button. Academic Press, Inc. New York (1983).

[4.31] N. D. Sokolov, M. Vener and V. A. Savel'ev, *J. Mol. Struct.* **222**, 365 (1990).

[4.32] W. C. Hamilton and J. A. Ivers, *Hydrogen bonds in solids*. W. A. Benjamin, Inc., Amsterdam (1968).

[4.33] D. Hadzi and S. Bratos, *The hydrogen bond. Recent developments in theory and experiments*, Tomo II. North Holland, Amsterdam (1977).

[4.34] N. D. Sokolov, M. Vener and V. A. Savel'ev, *J. Mol. Struct.* **177**, 93 (1988).

[4.35] U. Fano, *Phys. Rev* **124**, 1866 (1961).

[4.36] M. Maeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2162 (1988).

[4.37] J. Petzelt, G. V. Kozlov and A. A. Volkov, *Ferroelectrics* **73**, 101 (1987).

[4.38] J. Petzelt, S. Kamba and I. Gregora, *Phase Transitions* **63**, 107 (1997).

[4.39] A. Klöpperpieper, H. J. Rother, J. Albers and K. H. Ehses, *Ferroelectrics Letters* **44**, 115 (1982).

[4.40] E. Courtens and H. Vogt, *Journal de Chimie Physique* **82**, n°2/3, 317 (1985).

[4.41] J. P. Coignac and H. Poulet, *Journal de Physique* **32**, 679 (1971).

[4.42] F. Gervais, *Phys. Rev. B* **23**, N12, 6580 (1981).

[4.43) P. Simon, *Ferroelectrics* **135**, 169 (1992).

[4.44] H. J. Rother, J. Albers, A. Klöpperpieper and H. E. Muser, *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, suppl. 2, 384 (1985).

[4.45] H. J. Brückner, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **75**, 239 (1989).

[4.46] A. Almeida, P. Simeão Carvalho, M. R. Chaves, A. Klöpperpeier and J. Albers, *phys. stat. sol.* (b) **184**, 225 (1994).

[4.47] J. Grossmann, D. Müller, J. Petersson and E. Schneider, *Z. Naturf.* a **31**, 1089 (1976).

Capítulo 5

Discussão e conclusões

O trabalho de investigação de índole experimental apresentado nesta tese incidiu no estudo da estrutura, dinâmica e transições de fase do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, realizado através das técnicas experimentais de difracção de raios X, de espectroscopia vibracional e de caracterização dieléctrica.

Investigou-se o papel dos protões das pontes de hidrogénio e dos iões arseniato nos mecanismos responsáveis pela sequência de fases apresentada por estes compostos e foi dispensada particular atenção ao estudo dos aspectos de desordem estrutural e dipolar e à existência de efeitos precursores das transições de fase que ocorrem a baixas temperaturas.

Os resultados experimentais obtidos permitem-nos compreender melhor a dinâmica crítica destes compostos, em particular, do BA, e abrem novas perspectivas para futuros trabalhos de investigação.

Neste último capítulo vamos discutir os principais resultados experimentais obtidos e apresentar as conclusões do trabalho efectuado.

5.1. Resultados gerais.

5.1.1. Anisotropia.

A estrutura do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ abaixo de T_{c1} tem simetria monoclínica, apresentado uma forte anisotropia nas propriedades térmicas, ópticas e dieléctricas.

Encontramos diferenças significativas no comportamento dos diferentes parâmetros cristalográficos em função da temperatura, sendo de realçar, em particular, o comportamento anómalo da dilatação térmica na direcção $a\sin\beta(T)$ no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. A intensidade das radiações reflectida e difundida revelam diferenças significativas no que diz respeito ao perfil e intensidade das bandas e das frequências dos modos normais de vibração, quando estudadas em direcções distintas e que se traduzem por diferenças nos espectros de reflectividade no infravermelho e de difusão Raman pertencendo às mesmas representações irredutíveis. No que diz respeito às propriedades dieléctricas, podemos observar que os modos de relaxação dipolar estudados nas direcções a e c do BA e do $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ têm diferentes comportamentos em função da temperatura e do campo eléctrico d.c. aplicado.

Esta forte anisotropia resulta da diferença de intensidade das interacções existentes em direcções distintas e está associado à estrutura em cadeias destes compostos.

5.1.2. Unidades estruturais na célula unitária.

O estudo do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ por espectroscopia vibracional e a sua comparação com os resultados da análise das vibrações por teoria dos grupos, mostrou que existem na célula unitária duas unidades estruturais distintas: o ião arseniato e a molécula de betaína. Estas unidades estruturais estão ligadas entre si por uma rede de pontes de hidrogénio: O4-H13···O4, O6-H15···O6, O5-H14···O1 e O3-H12···O2.

Os resultados dos estudos de estrutura e da dinâmica da rede não revelam deformações significativas da molécula de betaína.

O estudo estrutural por difracção de raios X em alguns compostos do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ mostra que a distância $d_{O...O}$ não é igual para as diferentes pontes de hidrogénio, sendo a mais curta a ponte O4-H13···O4. Tanto no BA como no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, as frequências a que se observam as bandas de extensão das pontes de hidrogénio (bandas ABC) são características de ligações fortes, como o confirmam os valores das distâncias $d_{O...O}$, obtidas por difracção de raios X. Na gama de frequências da banda C observamos uma estrutura do espectro mais complexa, facto que está relacionado com a existência de forte interacção dos protões/deuterões com os modos internos das outras unidades estruturais.

O conhecimento dos valores das distâncias $d_{O...O}$ em função do grau de deuteração permitem considerar três tipos de pontes de hidrogénio no sistema $BA_{1-x}DBA_x$. De facto, o efeito isotópico nas pontes O5-H14···O1 e O3-H12···O2 é nulo, enquanto que na ponte O4-H13···O4 é negativo e na ponte O6-H15···O6 é positivo. A indicação da existência de três tipos de pontes de hidrogénio é corroborada pela análise dos mapas de diferença de densidade electrónica, obtidos no BA e no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ à temperatura ambiente. As pontes O5-H14···O1 e O3-H12···O2 encontram-se ordenadas e a ponte O4-H13···O4 estatisticamente desordenada em ambos os compostos. Os mapas de densidades electrónicas parecem indicar que a ponte O6-H15···O6 está parcialmente ordenada no BA e estatisticamente desordenada no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$. Os resultados mostram que os três tipos de pontes desempenham diferentes papeis na dinâmica crítica destes compostos.

A existência de pontes de hidrogénio fortemente assimétricas origina uma deformação considerável do ião arseniato em relação à sua forma tetraédrica. A deformação do ião inorgânico é evidenciada pelas diferenças entre os comprimentos de ligação As-O e os ângulos de ligação O-As-O, bem como pela diferença, relativamente grande, entre as frequências dos modos internos de extensão e de flexão antissimétricos e pelo forte caracter polar dos modos de flexão simétricos. Um cálculo aproximado do momento dipolar médio da unidade H_3AsO_4 permitiu concluir que o momento dipolar tem uma componente segundo a direcção *b* que é significativa, cujo módulo decresce cerca de 30% com a introdução de deutério no BA. As componentes do momento dipolar eléctrico segundo os eixos cristalográficos *a* e *c* são praticamente iguais e independentes do grau de deuteração. A deformação e o significativo momento dipolar do ião arseniato põe em relevo o papel decisivo desta unidade estrutural no comportamento dieléctrico do sistema $BA_{1-x}DBA_x$ e no acoplamento com os protões/deuterões das pontes de hidrogénio e com a molécula de betaína.

5.1.3. Acoplamento de modos.

A existência de fortes acoplamentos entre os modos de vibração das unidades estruturais é evidenciada em toda a gama de frequências dos espectros de reflectividade no infravermelho. Estes acoplamentos traduzem-se por perfis assimétricos das bandas nos espectros de $\varepsilon''(\tilde{\nu})$. Um dos aspectos que interessa salientar é a alteração do acoplamento por deuteração do BA. Podemos observar que a deuteração modifica o nível de reflectividade, comportamento este que está associado ao carácter polar dos modos, realçando a alteração do acoplamento entre eles, sendo o exemplo mais interessante o aparecimento do acoplamento do tipo Fano no compostos fortemente deuterados. A alteração nas interacções responsáveis pelo acoplamento entre modos é consequência da diferença das características das diferentes pontes de hidrogénio, da alteração da frequência dos modos por efeito isotópico e do aparecimento de novos modos por quebra local de simetria devido à distribuição aleatória do deutério na estrutura.

5.2. Estrutura e sequência de fases no BA.

5.2.1. Estrutura a baixas temperaturas e transições de fase.

No estudo da evolução dos parâmetros cristalográficos em função da temperatura, verificamos que b(T) se comporta de acordo com a teoria de Debye. Contudo, $a\sin\beta$(T) e $c\sin\beta$(T) apresentam comportamentos anómalos. $c\sin\beta$(T) tem uma anomalia a 119 K. O comportamento da deformação anómala $\Delta c\sin\beta$(T) é linear em T - T_{c2}, indicando que há um acoplamento entre a deformação e a polarização espontânea. O parâmetro $a\sin\beta$(T) apresenta um comportamento anómalo, que não é descrito pela teoria de Debye, apresentando anomalias a 119 K e 107 K, respectivamente.

As anomalias em $a\sin\beta$(T) e $c\sin\beta$(T) são bastante pequenas, sendo consequência de pequenas deformações estruturais associadas a duas transições de fase: uma a T_{c2} = 119 K e outra a T_{c3} = 107 K. O aparecimento de bandas nos espectros de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho abaixo de 107 K, bem como as anomalias na evolução em temperatura da frequência, da força do oscilador e do coeficiente de amortecimento dos modos internos e externos a 107 K, corroboram a existência de uma transição de fase estrutural a essa temperatura. A ocorrência destas duas transições de fase, a temperaturas muito próximas, também é evidenciada pelas anomalias nas amplitudes dieléctricas dos modos de relaxação dipolar de alta temperatura (AT) e de baixa temperatura (BT), observados a campo eléctrico nulo. Embora a existência de duas anomalias no coeficiente piroeléctrico segundo c e a larga anomalia na constante dieléctrica ε_c'(T) sugerissem a ocorrência de um comportamento crítico complexo entre 110 K e 120 K, é o comportamento de $a\sin\beta$(T) obtido por difracção de raios X que mostra claramente a existência de duas transições de fase no BA nesta região de temperaturas.

O estudo das regras de extinção associadas ao eixo helicoidal 2_1 (figura 4.16) e ao plano de deslizamento n (figura 4.17) permitiu obter informação sobre a simetria da fase de mais baixa

temperatura e sobre os mecanismos precursores das transições de fase no BA a baixas temperaturas.

Observamos que à temperatura ambiente as intensidades I_{2_1} e I_n não são nulas. A evolução em temperatura de I_{2_1} e I_n é bastante lenta e regular entre 300 K e 150 K, aproximadamente, devido a um efeito térmico, como é observado em muitos materiais. A existência destes picos de Bragg à temperatura ambiente, cuja intensidade é pequena, deve-se a pequenas deformações estruturais e não devem considerar-se como consequência da perda dos elementos de simetria.

Abaixo de 150 K, podemos observar alterações no comportamento da intensidade integrada I_{2_1} e I_n. Estas alterações de comportamento têm origem na dinâmica crítica do BA e na ocorrência de efeitos precursores, como iremos em seguida discutir.

O aumento de $I_{2_1}(T)$ aponta para que a 150 K comece a tornar-se observável uma deformação e/ou reorientação das unidades estruturais pesadas, que determinarão a perda do eixo helicoidal, e que se acentuam progressivamente desde 150 K até 100 K. As anomalias que observamos a 150 K na frequência e na força do oscilador dos modos internos do ião arseniato em função da temperatura sugerem que estas deformações ou reorientações envolvam esta unidade estrutural. Estas deformações podem explicar a diminuição do valor da carga efectiva medida segundo a direcção *c*, entre 135 K e 120 K (figura 4.55(a)) e são responsáveis pelas alterações das interacções dipolares entre a molécula de betaína e o ião arseniato, como mostra a anomalia detectada na frequência em função da temperatura do modo δCCO a 150 K.

Esta deformação pode ser interpretada como uma manifestação de efeitos precursores das transições de fase a baixas temperaturas. Embora com caracter especulativo, podemos associar a estes efeitos precursores a formação de agregados polares abaixo de 150 K. Alguns resultados apontam, se bem que indirectamente, para a existência de agregados polares acima de 119 K. As novas bandas que aparecem em torno de 150 K na região dos modos externos dos espectros de difusão Raman, podem ser interpretadas como manifestações da quebra local de simetria devido ao aparecimento de interacções de curto alcance, como é observado em diversos materiais mal ordenados. O ligeiro aumento do valor de $\xi(T)$ entre 150 K e 120 K, tomando valores da ordem de grandeza de 80 Å, aponta para a existência de regiões correlacionadas que não envolvem mais do que 10 células unitárias. Dentro desta hipótese, a diminuição de $I_n(T)$ entre 150 K e 120 K pode ser interpretada como consequência de um aumento da difusão difusa devido às inomogeneidades no material, com origem nos agregados polares. Provavelmente que a densidade dos agregados polares entre 150 K e 119 K deve ser reduzida, visto que não se reflecte no comportamento do parâmetro β_{AT} nessa região de temperaturas. É interessante referir que na região dos modos externos dos espectros de difusão Raman z(xx)y e dos espectros de reflectividade no infravermelho não observa o aparecimento de novas bandas a 150 K.

Como $I_{2_1}(T)$ cresce regularmente entre 150 K e 100 K, temos dificuldades em determinar com exactidão a temperatura a que se dá a perda do eixo helicoidal. Podemos

verificar que $\frac{dI_{2_1}}{dT}$ tem o seu valor máximo a 119 K, onde se observa o súbito aumento de $\xi(T)$ e da polarização espontânea segundo *c*.

O rápido aumento do comprimento de correlação $\xi(T)$ a 119 K (figura 4.16) mostra claramente o aparecimento de um fenómeno cooperativo responsável pela transição de fase a essa temperatura. A ordem de grandeza de $\xi(T)$, para $T < T_{c2}$, envolve, aproximadamente, 80 células unitárias, sugerindo também a existência de interacções que não são de longo alcance.

O inverso do tempo de relaxação do modo relaxacional, observado nos espectros de difusão Raman x(zz)y, e o quociente $\frac{\Gamma_{LO}}{\Gamma_{TO}}$ dos modos longitudinal e transversal do relaxador, observado nos espectros de reflectividade no infravermelho ($\vec{E} // \vec{c}$), seguem a lei clássica para uma transição de fase ferroeléctrica do tipo ordem-desordem. A variação do número de onda, em função da temperatura, da banda B visível nos espectros Raman x(zz)y e as anomalias em $\bar{\nu}(T)$ e na força do oscilador em função da temperatura das bandas ABC, visíveis nos espectros de reflectividade no infravermelho, evidenciam a alteração da estrutura da ponte O4-H13···O4, sendo uma manifestação da ordenação do protão H13. O rápido aumento da força do oscilador dos modos δO···O, νO···O e dos modos de extensão das pontes de hidrogénio a 119 K, reflecte o aumento do momento dipolar das pontes O4-H13···O4. Assim, o rápido aumento da carga efectiva e da polarização espontânea, medidas na direcção *c* (figura 4.55), bem como o aguçado pico no coeficiente piroeléctrico em função da temperatura, na vizinhança de T_{c2}, são consequência da ordenação dos protões H13.

O aparecimento de novos modos nos espectros Raman e de reflectividade no infravermelho a 119 K está associado à ordenação dos protões H13. A evolução da intensidade em função da temperatura, das novas bandas associadas aos modos internos ν_{2a} e ν_{2b}, é compatível com a dependência na temperatura prevista pela teoria de Landau para uma transição do tipo deslocamento. Com base neste resultado, podemos concluir que a transição de fase a 119 K também tem um caracter de deslocamento, associado a pequenas deformações do ião arseniato. Esta interpretação é consistente com as pequenas anomalias observadas na evolução em temperatura dos parâmetros cristalográficos. Embora tivéssemos estudado em detalhe os espectros de difusão Raman de simetria A_g até 3 cm^{-1} da linha Rayleigh, não observamos um modo mole. De referir, contudo, que em alguns compostos, como por exemplo o DKDP, devido ao acoplamento entre o modo mole polar e um modo acústico, o modo mole só pode ser detectado por difusão Brillouin.

No gráfico da figura 4.55(b) observamos que a polarização espontânea, em função da temperatura, tem um "ombro" a T_{c2} e entre T_{c2} e 100 K a taxa de crescimento da polarização espontânea diminui. O acréscimo no valor da polarização abaixo de T_{c2} resulta da integração do segundo pico do coeficiente piroeléctrico. Atendendo à evolução de $I_{2_1}(T)$ entre T_{c2} e 100 K, que aponta para o acentuar de alterações estruturais nas unidades pesadas, podemos admitir que a origem da segunda anomalia em $p_c(T)$ e, consequentemente, o acréscimo de polarização

abaixo de T_{c2} resulta da deformação do ião arseniato e da molécula de betaína. De facto, não só a frequência de alguns modos internos do ião arseniato e da molécula de betaína, mas também a frequência dos modos externos γO···O, têm comportamento anómalo a 107 K. Por outro lado, dado o elevado momento dipolar do ião inorgânico e da molécula de betaína, uma pequena deformação ou reorientação espacial pode dar origem a uma polarização espontânea significativa.

5.2.2. Constante dieléctrica.

A contribuição dos fonões para a constante dieléctrica estática é muito pequena. A maior contribuição na região de frequências entre de 300 GHz a 12 THz provém do modo relaxacional. Dado que o modo relaxacional surge na gama espectral dos fonões e visto que a força do oscilador de certos modos sofrerem anomalias a T_{c2} e T_{c3}, concluímos que existe um acoplamento entre os parâmetros de ordem das transições de fase e os fonões.

A contribuição mais importante para a constante dieléctrica estática provem dos processos de relaxação dipolar que ocorrem na gama de frequências entre 100 Hz e 13 MHz. O estudo dos processos de relaxação na direcção *c* mostra a existência de um modo de relaxação AT em toda a gama de temperaturas entre 300 K e 30 K. Enquanto que acima de 105 K, este modo tem características monodispersivas, abaixo dessa temperatura, o modo AT torna-se fortemente polidispersivo. As características polidispersivas deste modo diminuem ao aplicar um campo eléctrico d.c. de intensidade 200 $V \cdot cm^{-1}$. Na direcção *a*, o modo AT é monodispersivo em toda a gama de temperaturas estudada, independentemente da intensidade do campo eléctrico d.c. aplicado. Em ambas as direcções, a transição de fase a T_{c3} é marcada pela anomalia da amplitude dieléctrica do modo BT, que surge imediatamente abaixo de T_{c2}, e que tem características polidispersivas. O comportamento dos modos AT e BT sob campo eléctrico d.c. aplicado não é o mesmo nas duas direcções estudadas, pelo que os modos não devem corresponder ao mesmo processo de relaxação. O caracter polidispersivo dos modos AT e BT abaixo de T_{c2} aponta para o estabelecimento de desordem dipolar na fase ferroeléctrica, associada à existência de agregados polares.

Os resultados obtidos neste trabalho não são conclusivos sobre a existência de interacções competitivas no BA. Embora especulativo, a desordem evidenciada no estudo da relaxação dipolar e a formação de agregados poderá ter origem na coexistência de interacções competitivas do tipo ferroeléctrico e antiferroeléctrico. Este assunto carece de estudo detalhado.

5.3. Estrutura e sequência de fases no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$.

O comportamento complexo da intensidade integrada dos picos de Bragg utilizados para o estudo das ausências sistemáticas no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, não permite tirar conclusões seguras sobre a simetria das fases de baixa temperatura. Contudo, o facto de algumas bandas nos espectros de difusão Raman e de reflectividade no infravermelho, serem apenas visíveis na fase antiferroeléctrica, permite-nos concluir que o grupo factor da fase ferroeléctrica não é subgrupo

do grupo factor da fase antiferroeléctrica, o que está de acordo com o facto da transição de fase antiferro-ferroeléctrica ser de primeira ordem.

O conjunto de resultados experimentais mostra a existência de três transições de fase no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ abaixo da temperatura ambiente. Os resultados obtidos não permitem determinar o significado da anomalia detectada em $\varepsilon'_c(T)$ a 117 K.

A transição de fase para-antiferroeléctrica a 163 K está associada ao amolecimento de um modo relaxacional, apontando para que aquela transição de fase seja do tipo ordem-desordem. Anomalias, em forma de saltos, na frequência em função da temperatura, de alguns modos internos do ião arseniato e da molécula de betaína a T_{c3}, mostram que a transição de fase antiferro-ferroeléctrica é acompanhada por pequenas deformações das unidades estruturais pesadas.

A evolução em temperatura do número de onda das bandas ABC visíveis nos espectros de reflectividade no infravermelho polarizados segundo *a*, exibe anomalias a T_{c3} e T_{c4}, enquanto que nos espectros polarizados segundo *c*, $\bar{\nu}(T)$ tem anomalias a T_{c2} e T_{c4}. Estes resultados parecem indicar que as pontes O4-H13···O4 se ordenam a T_{c2}, estando por isso associadas às interacções do tipo antiferroeléctrico. As anomalias detectada em $\bar{\nu}(T)$ das bandas ABC visíveis na direcção a apontam para a ordenação das pontes O6-H15···O6 a T_{c3}, podendo, por isso, ser associadas às interacções do tipo ferroeléctrico. As anomalias observadas a T_{c4} resultem de alterações estruturais, associadas ao reforço das interacções do tipo antiferroeléctrico. Esta hipótese é apoiada pelo decréscimo da polarização espontânea abaixo de T_{c4}.

O estudo da relaxação dieléctrica no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, na gama de frequências entre 100 Hz e 13 MHz, pôs em evidência dois modos de relaxação de baixa frequência abaixo de 163 K, em ambas as direcções. O modo AT, visível em toda a gama de temperaturas tem características monodispersivas, independentemente da intensidade do campo eléctrico aplicado, o que significa que neste processo não estão envolvidos dipolos desordenados. O comportamento sob a acção de um campo eléctrico d.c. permite associar este modo a processos de relaxação em que intervêm predominantemente interacções do tipo antiferroeléctrico. A baixas temperaturas surge o modo BT que é polidispersivo. Na direcção *c*, as características deste modo permitem associá-lo a interacções predominantemente do tipo ferroeléctrico e reflecte a existência de uma desordem dipolar.

A existência destes dois modos de relaxação no $BA_{0,08}DBA_{0,92}$ e as anomalias na frequência, em função da temperatura, das bandas ABC apontam para que a fase ferroeléctrica nos compostos fortemente deuterados ($x > 0,77$) não é consequência da inversão da ordem dipolar de uma das subredes da estrutura antiferroeléctrica, mas à ordenação de outros momentos dipolares. A coexistência de dois modos de relaxação abaixo de T_{c2}, com as características anteriormente descritas, põe em evidência a coexistência de interacções competitivas do tipo ferroeléctrico e antiferroeléctrico neste composto. Uma vez que o modo BT na direcção *a* está associado a interacções do tipo antiferroeléctrico, os modos BT observados segundo *a* e *c* correspondem a diferentes processos de relaxação dipolar.

5.4. Análise fenomenológica do $BA_{1-x}DBA_x$ (x = 0,85 e x =0,92).

Os resultados da aplicação da teoria de Landau a sistemas que apresentam anomalias dieléctricas na vizinhança das transições de fase, em que a polarização não é o parâmetro de ordem principal, mostram que essas anomalias são consequência da interacção da polarização eléctrica P com um parâmetro de ordem estrutural η [5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5].

Algumas das propriedades dieléctricas dos compostos fortemente deuterados (x > 0,77) foram qualitativamente descritos através de um modelo fenomenológico de Landau, desenvolvido por E. V. Balashova *et al* [5.3, 5.4], considerando um sistema com dois parâmetros de ordem unidimensionais, P e η, em que P representa a polarização na direcção do eixo polar e η é um parâmetro estrutural não polar. A energia livre de um tal sistema pode ser dada pela expressão [5.3, 5.4]:

$$\mathcal{G} = \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{2}aP^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{2}\gamma\eta^2P^2 - EP, \qquad (5.1)$$

em que E é o campo eléctrico macroscópico na direcção do eixo polar, $\alpha = \alpha_1(T - T_{c\eta})$ e $a = a_1(T - T_{cP})$. A normalização da expressão (5.1) permite escrever a energia livre adimensional na seguinte forma [5.3]:

$$\mathcal{g} = \frac{1}{2}\Delta t q^2 + \frac{1}{4}q^4 + \frac{1}{2}(1+t)Q^2 + \frac{1}{4}Q^4 + \frac{1}{2}\varphi q^2 Q^2 - eQ. \qquad (5.2)$$

O comportamento do sistema é determinado pelos valores relativos dos dois parâmetros Δ e φ. O parâmetro φ descreve a intensidade da interacção entre P e η, enquanto que o parâmetro Δ reflecte a relação de grandeza das energias livres associadas às fases polar e não polar. O diagrama de fase (φ,Δ) da figura 5.1 apresenta-se dividido em seis regiões que correspondem aos diferentes comportamentos dieléctricos previstos pelo modelo [5.3, 5.4].

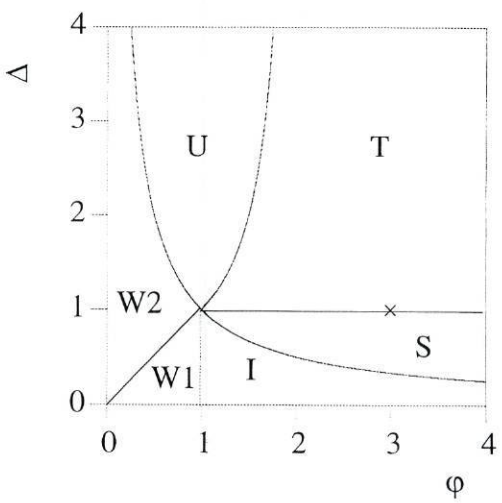


Figura 5.1. Diagrama de fase (φ,Δ) e indicação dos diversos tipos de comportamentos dieléctrico de um sistema em que seja aplicável o modelo (5.1) [5.3]. A cruz indica os valores dos parâmetros (Δ = 1 e φ = 3) para os quais o modelo (5.1) é equivalente ao modelo de Kittel.

De acordo com E. V. Balashova *et al*, o sistema $BA_{1-x}DBA_x$ deve localizar-se na região S do diagrama (φ,Δ) [5.3, 5.4]. Esta região é considerada a mais interessante, porque manifesta características intermediárias entre o comportamento antiferroeléctrico clássico (regiões U e T) e o comportamento ferroeléctrico (regiões W1, W2 e I). Os sistemas que pertencem à região S apresentam uma transição de fase antiferroeléctrica, seguida de uma transição de fase ferroeléctrica não-crítica de primeira ordem, sendo acompanhada por uma pequena anomalia na constante dieléctrica. Para a região S, verifica-se que $\varphi.\Delta > 1$ e $\Delta < 1$. A primeira condição estabelece que o parâmetro de ordem estrutural suprime totalmente a instabilidade polar; isto é, a transição de fase ferroeléctrica crítica não ocorre, porque no intervalo de temperaturas abaixo de $T_{c\eta}$, o parâmetro η é sempre diferente de zero. A segunda condição estabelece que a energia livre da fase polar varia mais rapidamente com a temperatura do que a energia livre da fase não-polar.

Os parâmetros Δ e φ podem calcular-se a partir da análise de $\varepsilon_c'(T)$ e $\frac{1}{\varepsilon_c'}(T)$ e utilizando as equações [5.4]:

$$\Delta = \frac{T_{cp} - T_c}{T_{c\eta} - T_c} , \tag{5.3}$$

$$\varphi = \frac{1 - \frac{\mathscr{b}}{a}}{\Delta} , \tag{5.4}$$

onde a e $\mathscr{b}$ são os declives de $\frac{1}{\varepsilon_c'}(T)$ nas fases paraeléctrica e antiferroeléctrica, respectivamente, T_{cp} é a temperatura em que a extrapolação da lei de Curie-Weiss na fase paraeléctrica se anula. Em (5.3) tomou-se $T_c = T_{c3}$.

Este modelo foi aplicado por E. V. Balashova *et al* nos compostos $BA_{0,15}DBA_{0,85}$ e $BA_{0,10}DBA_{0,90}$ [5.4]. Para aplicar este modelo ao $BA_{0,13}DBA_{0,87}$, estudado em [5.6], e ao $BA_{0,08}DBA_{0,92}$, analisamos $\varepsilon_c'(T)$ e $\frac{1}{\varepsilon_c'}(T)$ medidos nesses compostos. Os resultados obtidos da análise destes quatro compostos são apresentados na tabela 5.1.

	Δ	φ
$BA_{0,15}DBA_{0,85}$	0.76	15
$BA_{0,13}DBA_{0,87}$	0,78	15
$BA_{0,10}DBA_{0,90}$	0,78	15
$BA_{0,08}DBA_{0,92}$	0,80	25

Tabela 5.1. Valores dos parâmetros Δ e φ para os compostos $BA_{1-x}DBA_x$, com x = 0,85 [5.4], 0,87, 0,90 [5.4] e 0,92.

A figura 5.2. mostra a dependência de Δ e φ com o grau de deuteração para os quatro compostos analisados.

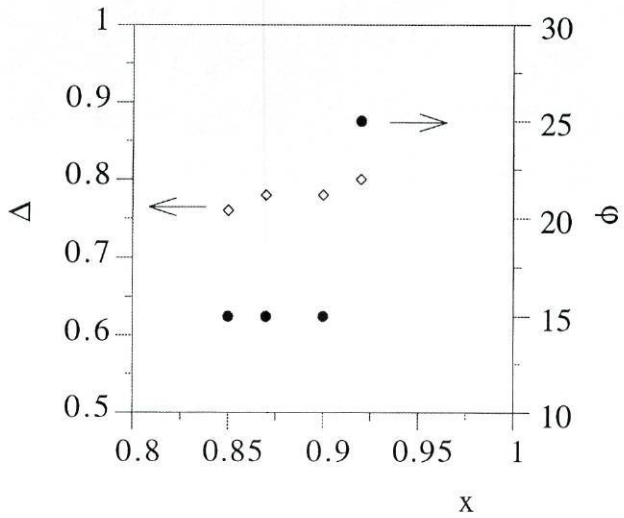


Figura 5.2. Parâmetros Δ e φ em função do grau de deuteração.

Uma vez que $\varphi.\Delta > 1$ para os quatro compostos, podemos considerar que para concentrações elevadas de deutério, a interacção entre P e η é forte, aumentando rapidamente para x > 0,90.

O modelo de Balashova *et al*, embora descreva qualitativamente alguns dos resultados experimentais obtidos nos compostos fortemente deuterados, não é aplicável ao BA. De facto, verificamos neste trabalho que o BA tem duas transições de fase polares, o que não é contemplado no modelo. Um modelo mais adequado para o sistema $BA_{1-x}DBA_x$ deverá considerar a interacção dos mecanismos associados à transição de alta temperatura com os mecanismos responsáveis pelas transições de baixa temperatura.

Referências

[5.1] C. Kittel, *Phys. Rev.* **82**, 729 (1957).

[5.2] K. Okada, *J. Phys. Soc. Japan.* **27**, 420 (1969).

[5.3] E. V. Balashova and A. K. Tagantsev, *Phys. Rev. B* **48**, 9979 (1993).

[5.4] E. V. Balashova, V. V. Lemanov, A. K. Tagantsev, A. B. Sherman and Sh. H. Shomuradov, *Phys. Rev. B* **51**, 8747 (1995).

[5.5] J. C. Tolédano and P. Tolédano, *The Landau theory of phase transitions*. Word Scientific Publishing Co. Pte. Ldt. (1987).

[5.6] J. Agostinho Moreira, *Estudo da difusão Raman e dos fenómenos de relaxação em materiais dieléctricos.* Tese de Mestrado. Universidade do Porto (1995).