## UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

# VIBRAÇÕES LOCALIZADAS DE PARES H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> EM KCI, KBr, KI, RbCI e NaCI

## RENÊ ROBERT

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do título de Doutor em Ciências (FÍSICA).

## DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS.

## ÍNDICE

à.

Agradecimento	<b>DS</b>		-i-
Resumo			<b>-ii</b> -
Abstract	• • • • • • • •		-iii-
CAPÍTULO 1	- INTR	ODUCÃO	
	1.1	Centro U	1
		1.1.1 Propriedades Eletrônicas	1
		1.1.2 Propriedades Vibracionais	4
	1.2	Centro U perturbado por impurezas	11
	1.3	Pares de hidrogênio	14
CAPÍTULO 2	- TÉCN	ICAS EXPERIMENTAIS	
	2.1	Crescimento de cristais	18
	2.2	Coloração aditiva	18
	2.3	Hidrogenação	19
	2.4	Obtenção dos pares H <sub>a</sub> H <sub>a</sub> , D <sub>a</sub> D <sub>a</sub> e H <sub>a</sub> D <sub>a</sub> .	19
	2.5	Espectroscopia de absorção	21
	2.6	Medida de temperatura	22
CAPÍTULO 3	- Mode	LO TEÓRICO	
	3.1	Hipóteses	24
	3.2	Equações de movimento	24
	3.3	Considerações de simetria	27
	3.4	Coordenadas normais	31
	3.5	Regras de seleção	37
	3.6	Modelo para a interação entre os pares.	39
	3.7	Dispersão para os pares de defeitos	42
CAPÍTULO 4	- RESU	JLTADOS EXPERIMENTAIS	
	4.1	Pares H H , D D e H D am KCl	49
	4.2	Pares H <sup>-</sup> H <sup>-</sup> em RbCl, KI e NaCl	54
	4,3	Pares H.H., D.D. e H.D. em KBr	57

	4.4	Outras configurações para os pares	62
CAPÍTULO 5 -	DISC	USSÕES E CONCLUSÕES	
	5.1	Posição das linhas	64
	5.2	Outras linhas	72
	5.3	Força de oscilador	75
	5.4	Deslocamento e largura das linhas	7 B
	5.5	Conclusões gerais	85
APÊNDICE - Des pla	criçã dos	o quântica de osciladores harmônicos aco -	87
SUGE <b>STÕE</b> S P <b>ARA</b> TR	ABALH	OS FUTUROS	89
DIZERES DAS FIGUR	AS	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	90
BIBLIOGRAFIA	• • • • •		93
FIGURAS			98

-i-

## $\underline{A} \underline{G} \underline{R} \underline{A} \underline{D} \underline{E} \underline{C} \underline{I} \underline{M} \underline{E} \underline{N} \underline{T} \underline{O} \underline{S}$

Ao professor Dr.Milton Ferreira de Souza pela orientação e estímulo que nos forneceu durante a confecção deste trabalho.

Aos professores Drs.Silvestre Ragusa, Roberto Leal Lobo e Silva F9 e Guilherme Fontes Leal Ferreira pelas proveitosas discussões com guem mantivemos.

Ao Sr. Domingos Aiello pelo auxílio prestado nas experiências.

Ao Sr. Carlos Roberto Meirelles Fauvel pelo crescimento, coloração e hidrogenação dos cristais.

ł

Ao Sr. Paulo R.Sobreira Beatrice pela confecção dos desenhos.

Aos técnicos da oficina e do laboratório de baixa temperatura pelo atendimento que nos proporcionaram.

À todos aqueles que contribuiram direta ou indiretamente ao bom andamento deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do CNPq, FAPESP, BNDE e CAPES.

### RESUMO

Os modos vibracionais localizados dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> em KCl, KBr, KI, RbCl e NaCl foram estudados para diversas configurações.

As frequências dos modos infravermelho ativos determinados experimentalmente, mostram boa concordância com o modelo de dois osciladores harmônicos acoplados.

A largura de linha para os diferentes modos nos cristais examinados é discutida. A dependência com a temperatura da largura de linha para os modos transversais  $T_1 e T_2$  no sistema KCl+H H, indica que o alargamento das mesmas é devida ao "mecanismo de decomposição", no qual dois fonons são criados. Estes fonôns são devidos ao decaimento do modo localizado em fase num fonon acústico da rede e num fonon localizado fora de fase.

Propriedades gerais, como a lei de Ivey e diversas ou tras particularidades dos halogenetos alcalinos estudados são apresentadas.

-ii-

-iii-

## ABSTRACT

The localized vibrational modes of H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> and H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> pairs in KCl, KBr, KI, RbCl and NaCl were studied for different pair configurations.

The measured frequencies of the infrared active modes were found to be in good agreement with a model of two coupled harmonic oscillators.

The line width for different modes in the salts studied is discussed. The temperature dependence for the transversal modes  $T_1$  and  $T_2$  of the line width for the H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> pairs in KCl indicates that the broadening of these lines is due to the "de composition mechanism", that generates two phonons. The generated phonons due to the decay of the localized in phase mode are: -one acustic phonon of the lattice, -one localized phonon that corresponds to the out of phase vibration of the H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> pair. ŧ

The general properties, as the Ivey law and several particulars of the properties in the alkali-halides studied are presented.

CAPÍTULO - 1

### INTRODUÇÃO

1.1 - CENTRO U

Existem pelo menos três configurações do ion H em halogenetos alcalinos que podem ser identificados pelas suas ban das de absorção ótica no ultra-violeta; |1|:

- a) A banda U que é devida ao fon impureza em posição substitucional (H<sub>a</sub>); |2|;
- b) A banda  $U_1$  que é devida ao ion impureza em posição intersticial  $(\overline{H_i});$
- c) A banda U<sub>2</sub> que é devida ao átomo de hidrogênio em posição in tersticial  $(H_i^0)$ .

Além da absorção no ultra-violeta devida a este defeito pontual, existem absorções no infra-vermelho para frequências acima do pico de "Reststrahlem". Estas absorções são atribuídas a modos localizados.

Estes centros apresentam uma série de propriedades eletrônicas e vibracionais das quais as mais importantes descreveremos.

1.1.1 - Propriedades Eletrônicas

A absorção no ultra-violeta devida ao fon  $H_s^-$  consiste de uma banda cuja forma é aproximadamente gaussiana. A medida que a temperatura aumenta a banda alarga-se e o máximo sofre um deslocamento para a região de baixa energia conforme mostra a tabe la I, PICK |3|. Pode-se constatar que para os vários halogenetos alcalinos vale a relação empírica de Ivey,  $\lambda_m(\hat{A}) = 615 a^{1,10}$  onde a é a distância entre dois átomos vizinhos expresso em Angstron e  $\lambda_m$  o comprimento de onda para o máximo de absorção também expresso em

O Angstron, 4.

Quando bombardeamos cristais contendo centros  $H_s^-$  a tem peraturas suficientemente elevadas (T>100 <sup>O</sup>K) com luz U ou raios X o mesmo desaparece para dar lugar a centros F, |2|, |4|, |5|.

A reação para este processo fotoquímico pode ser escrita na forma:

$$H_{s}^{-} + hv \xrightarrow{T>100} K F + \frac{1}{2} H_{2}$$
 (intersticial)

Esta conversão não é acompanhada de fotocorrente e a <u>e</u> ficiência para formação de centros F aumenta com a temperatura |2|.

O mesmo efeito se obtém bombardeando o cristal dopado com raios  $\gamma$  ou aquecendo o mesmo a alta temperatura (~ 600 <sup>O</sup>C) duran te alguns segundos.

Outra reação fotoquímica interessante se obtém quando bombardeamos o cristal dopado com a luz U ou raios X. A temperatura menores que T= 100  $^{O}$ K, surge uma nova banda bastante larga na região de baixa frequência do centro U, chamado centro U<sub>1</sub> (H<sub>1</sub>).

A reação para este processo fotoquímico pode ser escrita como:

$$H_s^- + hv_u \xrightarrow{T<100 \circ_K} H_i^- + -$$
 (vacância)

Se agora bombardearmos cristais contendo centros  $H_{i}^{-}$  com luz  $U_{1}$  obtemos um novo centro chamado  $U_{2}$  ( $H_{i}^{O}$ ) cuja reação é dada por (Delbeck |6|):

$$H_{i}^{-} + hv_{u_{1}} \xrightarrow{T < 100 \circ_{K}} F + H_{i}^{\circ}$$

Os centros  $H_{i}^{-} \in H_{i}^{O}$  também podem ser obtidos a partir de cristais dopados com OH<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, SeH<sup>-</sup> |3|.

TABELA I - Energia dos máximos de absorção e meia largura expressa em eV para os centros  $H_{s}^{-}, H_{i}^{-}, H_{i}^{0}, |3|$ .

		CENTRO H									н <mark>о</mark>
SISTEMA	a (A)	T = 6 <sup>O</sup> H	<	T = 20	o <sup>K</sup>	T = 90	oK	T = 298	oK	T ~ 80	) <sup>к</sup>
		(hv) máx.	Н	(hv) <sub>máx</sub> .	Н	(hv) máx.	н	<sup>(hv)</sup> máx.	Н	(hv) máx.	(៉ុ៉ុv) máx
NaCl	2,820							6,47	0,55	5,5-5,6	5,64
NaBr	2,989							5,91	0,60		
KCl	3,147	5,86	0,25	5,86	0,25	5,85	0,28	5,75	0,49	4,0-4,6	5,27
KBr	3,298	5,51	0,255	5,51	0,255	5,50	0,30	5,40	0,49	3,8-4,6	4,55
KI	3,533							5,09	0,55		
RbCl	3,291	5,50	0,215	5,50	0,215	5,48	0,28	5,38	0,48		
RbBr	3,445					r.		5,13	0,50		

Dos centros acima mencionados apenas os centros  $H_i^o$ e F apresentam paramagnetismo eletrônico |14|. Por bombardeio com raios X a T = 4 <sup>O</sup>K obtêm-se outros centros associados à impureza hidrogênio observados por BESSENT |7|, |8| e HAYES |9|, chamados centros U<sub>3</sub> e U<sub>4</sub>.

As transições eletrônicas dos centros  $H_s^-$ ,  $H_1^-$ ,  $H_1^0$  for ram investigadas teoricamente por diversos autores dos quais citare mos apenas os de GOURARY |10|, SPECTOR |11| e WOOD |12|, |13|.

1.1.2 - Propriedades vibracionais

As wibrações localizadas de íons  $H_s^-$  em halogenetos alcalinos foram observadas experimentalmente há cerca de quinze anos por PICK |15| e SCHAEFER |16|, medindo-se o espectro de absor ção infra-vermelho destes cristais dopados com hidrogênio.

A presença de um defeito pontual do tipo  $H_s^-$  em um cristal perfeito destrói a simetria de translação da rede e ao mesmo tempo modifica os modos normais de vibração. Existem duas possibilidades para essas modificações:

- a) Os novos modos podem ocorrer dentro das bandas do cristal perfei to (band modes) e qualquer perturbação no sistema pode ser trans mitida através do mesmo.
- b) Os novos modos podem ocorrer para frequências maiores que a máxima do cristal perfeito (localized modes) ou entre as bandas permitidas (gap modes). As perturbações produzidas por estes dois tipos de modos não podem se propagar na rede e são em consequência altamente localizados do ponto de vista espacial [18].

Em consequência do exposto acima o movimento do fon  $H_s^-$  (ou  $D_s^-$ ) pode ser considerado em boa aproximação como restrito a um poço de potencial com simetria  $O_b$ .

Na figura l mostramos a banda de absorção do fon  $H_s^$ em KBr. À temperatura ambiente esta banda é bastante larga e apre - senta pouca estrutura. À medida em que baixamos a temperatura obser va-se uma banda central (modo localizado) e duas bandas laterais . Para temperaturas suficientemente baixas a banda lateral de menor frequência diminui até quase desaparecer.

A tabela II resume algumas propriedades das vibra ções localizadas dos fons  $H_s^-$  e  $D_s^-$  em halogenetos alcalinos bem como em sistemas do tipo CsCl e CaF<sub>2</sub>. Desta tabela concluimos de imediato:

I) que a relação  $\overline{v}$   $(H_{s})/\overline{v}(D_{s}) \simeq \sqrt{2}$  é seguida aproximadamente.

- II) que as bandas laterais são quase que igualmente espaçadas da banda principal; a banda antistokes sendo mais próxima do modo localizado.
- III) para cada família do íon alcalino ou do íon halogêneo vale a lei de Ivey:  $\overline{v}_{L} d^{X} = \text{const.}$  Segundo SCHAEFER |16|, temos:

família Na x = 2,22família K x = 2,28família Rb x = 2,53.

A conclusão I nos mostra que as vibrações localiza das comportam-se aproximadamente como osciladores harmônicos simples cuja energia potencial pode ser escrita como:

$$V (xyz) = \frac{m \omega_{L}^{2}}{2} (x^{2} + y^{2} + z^{2})$$

onde m é a massa do fon impureza e  $\omega_L$  a frequência do modo localiza do, triplamente degenerado.

Uma exceção encontra-se no caso do NaI onde a rela ção  $\overline{v}$  ( $H_s$ ) /  $\overline{v}$ ( $D_s$ ) = 1,34, foi observada por BAURLE | 24 |. Este des-

-5-

TABELA II

(1)	(2)	(3)		(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
SISTEMA	√ (H <sub>s</sub> )	⊽ (I	) s	$\frac{\overline{v} (H_{s})}{\overline{v} (D_{s})}$	⊽ + <sup>-</sup> ⊽ <sub>L</sub>	⊽ <sub>L</sub> - ⊽_	đ	Δν (H <sub>s</sub>	)∆v (D_)	BID
LiF	1025 (77 <sup>0</sup> K)						4,108	~ 4		27
11	1027 (20 <sup>0</sup> к)							~ 4		27
NaF	858,9(77 <sup>0</sup> K)	614,7	(77 <sup>0</sup> X)	1,390			4,620	0,5	1,5	27
11	859,5(20 <sup>0</sup> K)	615,0	(20 <sup>0</sup> K)	1,398				0,4	1,3	27
11	858,1(100 <sup>0</sup> K)									19
NaC1	565 (90 <sup>0</sup> K)	408	(90 <sup>0</sup> K)	1,385			5,640	5,6	4,0	28
H	565,1 (100 <sup>°</sup> K)	407,7	(100 <sup>°</sup> X)	1,387						19
11	562,5(57 <sup>0</sup> K)									16
n	562,5(7 <sup>0</sup> K)				81					31
NaBr	498 (90 <sup>0</sup> K)	361	(90 <sup>0</sup> K)	1,380			5,973	17.0	10	28
n	496,5(57 <sup>0</sup> K)			•						16
18	495,8(7 <sup>0</sup> К)				56					<sup>`</sup> 31
NaI	426,8(10 <sup>0</sup> K)	317,8	(10 <sup>0</sup> K)	1,343	47		6;462	1,5	1,5	24
11	430,6(100 <sup>0</sup> K)									19
KF	735,5(100 <sup>°</sup> K)						5,348			19
KCl	500 (57 <sup>0</sup> κ)		-				6,293		ļ	16
n	502 (90 <sup>0</sup> K)	360	(90 <sup>0</sup> K)	1,394	63	58		2,3	2,3	28
**	502 (90 <sup>0</sup> K)	359	(90 <sup>0</sup> K)	1,398						29
n	500,5(100 <sup>°</sup> K)	358,6	(100 <sup>°</sup> K)	1,396						23
" ХЪ-	$501,6(7^{-}K)$				64		C (00			31
KBT "	445,2(57  K)						6,600	6 0		10 10
11	$450.5(100^{\circ}x)$	319.4	(100 <sup>0</sup> K)	1 410	× .			0,0		20
n	447 (90°K)	319	(90 <sup>°</sup> K)	1,401	46.8	40.8		~ 7.7	~ 5,9	29
KI	379,1(57 <sup>°</sup> K)		,,				7,064			16
Ħ	382 (90 <sup>0</sup> к)							14,5		28
n	383,9(100 <sup>0</sup> K)	278,6	(100 <sup>0</sup> K)	1,378						19
								l		

v

TABELA	II	(Continuação)
THOMAN	**	(concrinação)

KI	379,8	(7 <sup>0</sup> K)				31		1 1	l		31
RbF	703,1	(100 <sup>0</sup> K)						5,690			19
RbCl	474,6	(57 <sup>0</sup> K)						6,581			16
W :	476	(90 <sup>0</sup> K)	339	(100 <sup>0</sup> K)	1,404	44	41		4,8	3,0	28
RbBr	425	(90 <sup>0</sup> K)				36	31	6,854	8,0		28
	425	(100 <sup>0</sup> K)									16
RbI	361,7	(57 <sup>0</sup> K)						7,340			16
CsCl	423,9	(100 <sup>0</sup> K)						4,11			19
CsBr	366,6	(100 <sup>0</sup> K)						4,29			19
۳.	363	(80 <sup>0</sup> K)									30
CaF <sub>2</sub>	965,6	(20 <sup>0</sup> K)	694,3	(20 <sup>0</sup> K)	1,391			5,45	0,7	2,2	26
SrF <sub>2</sub>	893,2	(20 <sup>0</sup> K)	640,4	(20 <sup>0</sup> K)	1,395			5,78	1,7	2,5	26
BaF2	806,7	(20 <sup>0</sup> X)						6,18	8,8		26

## TABELA II

Coluna	1	-	refere-se ao sistema.
Coluna	2	-	frequência do máximo de absorção para o ion $H_{s}$ em cm <sup>-1</sup> .
Coluna	3	-	frequência do máximo de absorção para o lon $D_s^{-1}$ em cm <sup>-1</sup> .
Coluna	4	-	relação $\overline{v}$ (H <sub>s</sub> ) / $\overline{v}$ (D <sub>s</sub> ).
Coluna	5	-	diferença entre a primeira banda lateral de alta frequên-
			cia e a banda principal em cm <sup>-1</sup> .
Coluna	6	-	idem a 5 para a banda lateral de baixa frequência em cm <sup>-1</sup> .
Coluna	7	-	constante da rede a 20 °C.
Coluna	8	-	meia largura para o ion H <sup>2</sup> em cm <sup>-1</sup> da banda principal.
Coluna	9	-	meia largura para o ion $D_{g}^{2}$ em cm <sup>-1</sup> da banda principal.
Coluna	10	-	bibliografia

•

vio é em parte interpretado como sendo devido a anarmonicidade e ao fato de que a banda principal não é estritamente localizada.

Alguns modelos teóricos foram propostos para o cálculo da frequência do modo localizado. Os primeiros trabalhos consideram o defeito como puramente isotópico na aproximação harmônica com o modelo "íon rígido", "dipolo-deformável" ou modelo molecular |32|, |33| e |34|. Estes modelos fornecem frequências que são da ordem de 40% a 60% maiores que as experimentalmente observadas, o que indica que as constantes de acoplamento entre o íon H<sub>s</sub> e seus vizinhos é menor que aquela do íon halogêneo com os mesmos vizinhos. Outros trabalhos consideram o íon H<sub>s</sub> como defeito não isotópico no modelo de "Shell-Model" - PAGE |35|. Até certo ponto este modelo consegue explicar a diminuição da constante de força bem como a carga efetiva menor que a carga eletrônica, BILZ |36|. (Para NaCl, KCl, KBr  $e_{ef} \approx$  $\approx 0,8 e$ ).

Para os cristais especificados na tabela II existe uma série de propriedades que só podem ser explicadas atribuindo-as a <u>e</u> feitos anarmônicos, dentre os quais citaremos:

### a) Transições de ordem superior

A energia potencial de um fon  ${\rm H}_{\rm g}^-$  em um poço de poten - cial com simetria  ${\rm O}_{\rm h}$  pode ser escrita de acordo com ELLIOT |26| como

V (xyz) = A (
$$x^2+y^2+z^2$$
) + C<sub>1</sub> ( $x^4+y^4+z^4$ ) + C<sub>2</sub> ( $y^2z^2+z^2x^2+x^2y^2$ )

Como consequência somente as transições 0 + 1 = 0 + 3são permitidas. Até a presente data não foi possível observar-se ex perimentalmente a transição 0 + 3 em halogenetos alcalinos. Diversas experiências foram feitas por FRITZ |28| com os sistemas KBr e KI as quais indicam que a intensidade do terceiro harmônico deve ser pelo menos 10 <sup>4</sup> vezes menor que a intensidade do primeiro harmônico. O mesmo não ocorre com os sistemas  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  e  $BaF_2$  onde for ram observados os primeiros, segundos e terceiros harmônicos por ELLIOT |26|.

#### b) Largura da linha principal e deslocamento da mesma

Termos anarmônicos na energia potencial permitem a interação entre os modos do cristal e os modos localizados. Em geral, a energia potencial |26| contêm termos que são combinações dos deslocamentos do fon  $H_s^-$  e deslocamentos dos fons da rede. É sabido que tais processos, apresentam forte dependência com a temperatura.

À medida em que baixamos a temperatura a meia largura da linha diminui segundo  $T^2$ , pelo menos para certo intervalo de tem peratura |28| e |29|. Uma discussão detalhada deste processo encontra-se no artigo de BILZ, STRAUCH e FRITZ |36|.

Para o deslocamento da banda principal verifica-se que o mesmo varia linearmente com a temperatura, pelo menos para temperaturas suficientemente altas (> 80  $^{O}$ K). Para o sistema KCl + H<sub>s</sub> o deslocamento se dá em direção a baixas frequências ao passo que no caso do NaBr este se dá em direção a altas frequências segundo FRITZ |28|. Estes deslocamentos são explicados como em parte devido a anarmonicidade e em parte à variação do parâmetro da rede, o qual afeta os parâmetros de energia potencial.

#### c) Bandas laterais de fonons

Estas bandas laterais apresentam as seguintes propriedades:

i) As bandas laterais são quase que simetricamente dispostas com relação à banda principal.

- ii) A banda lateral de baixa frequência desaparece quase que por completo à medida que baixamos a temperatura |28|.
- iii) Os deslocamentos das bandas laterais com relação à banda principal não são afetados quando substituimos o hidrogênio pelo deutério |28|.

Pode-se interpretar as propriedades acima em termos do modelo de "absorção de dois fonons". Um modo localizado excitado (momento de dipolo de la.ordem) pela absorção de um fóton e este decai no estado final, no qual um novo modo localizado e um modo da rede são criados ( $\overline{v}_{+} = v_{L} + v_{f}$ ) ou um novo modo localizado é criado e um modo da rede é destruído ( $\overline{v}_{-} = \overline{v}_{L} - \overline{v}_{f}$ ).

Dentre os trabalhos teóricos cujo objetivo é explicar as bandas laterais de fonons citamos os de BILZ |36|, NGUYEN |37|, PAGE |38| e MACPHERSON |31|.

Em geral existem dois mecanismos responsáveis pelas bandas laterais dos modos localizados, que são discutidos em detalhes no artigo de MARADUDIN 39.

Finalmente não poderíamos deixar de citar a existên cia de um grande número de artigos de revisão sobre vibrações loc<u>a</u> lizadas das quais citaremos apenas os de MARADUDIN |19|, |40|, |41|, GENZEL |42|, |43|. Na maior parte destes artigos as vibrações localizadas são tratadas teoricamente com auxílio da Função de Green.

Atualmente estão surgindo novos procedimentos de cálculo, dentre os quais citamos o método das "forças extras" de BALA 44, que permite a obtenção das frequências localizadas com solução exata das equações de movimento.

Outro método aproximado para obtenção das frequências localizadas é o introduzido por LANNOO e LENGLART |45|, |46| e |47| chamado "método dos momentos". O que caracteriza este método é sua extrema simplicidade quando comparado com o da "Função de Green" ou "método das forças".

-10-

#### 1.2 - CENTRO U PERTURBADO POR IMPUREZAS

É fato conhecido que íons halogêneos ou de metais alcalinos quando colocados como impurezas nos cristais hospedeiros perturbam o modo de vibração localizada do centro H<sub>s</sub> SCHAEFER |16|. Estudos do espectro de absorção no infra-vermelho dos cristais de KCl:Rb<sup>+</sup>, KCl:Br<sup>-</sup>, KCl:Na<sup>+</sup>, RbCl:K<sup>+</sup>, KBr:Rb<sup>+</sup>, RbBr:K<sup>+</sup>, |48| KCl:F<sup>-</sup>, KCl:Cs<sup>-</sup>, KCl:F<sup>-</sup> |49|, indicam a existência de pelo menos três linhas vizinhas ao centro H<sub>s</sub><sup>-</sup> batizadas como  $\nu_{\alpha}, \nu_{\beta}, \nu_{\gamma}$ ...

A tabela III resume a posição das principais linhas ob servadas.

Para impurezas positivas, por exemplo, o KCl:Rb<sup>+</sup>, o n<u>o</u> vo espectro apresenta as seguintes características:

- a) A linha  $\overline{y}_0$  é interpretada como sendo a vibração do íon  $H_s^-$  longe de qualquer impureza. Tanto a posição como a meia largura desta linha dependem da concentração de Rb<sup>+</sup>.
- b) Cinco novas bandas denominadas  $\overline{\nu}_{\alpha}, \overline{\nu}_{\beta}, \overline{\nu}_{\gamma}, \overline{\nu}_{\delta}, e \overline{\nu}_{\varepsilon}$  são observadas nas vizinhanças de  $\nu_{\alpha}$ .
- c) Todas as linhas acima mencionadas têm sua posição e meia largura dependentes da concentração do Rb<sup>+</sup>.
- d) As intensidades das bandas  $\overline{\nu}_{\alpha}, \overline{\nu}_{\beta} \in \overline{\nu}_{\gamma}$  relativas a  $\overline{\nu}_{0}$  variam proporcionalmente com a concentração do ion  $Rb^{+}$ , ao passo que para as bandas  $\overline{\nu}_{\delta} \in \overline{\nu}_{\epsilon}$  esta variação é proporcional ao quadrado da concentração.
- e) A posição da banda v<sub>o</sub> depende do parâmetro da rede aproximada mente segundo a relação

$$-\frac{\Delta \overline{v}}{\overline{v}_{0}} = 3,3 \frac{\Delta a}{a}$$

onde  $\Delta \overline{\nu}$  é o deslocamento da linha  $\overline{\nu}_{0}$ ;  $\Delta a$  a variação do parâmetro <u>a</u> da rede. Comportamento semelhante observa-se para linhas  $\overline{\nu}_{\alpha}, \overline{\nu}_{\beta} \in \overline{\nu}_{\gamma}$ .

-12-

- f) Em altas temperaturas (T)100 °K) a largura das linhas  $\overline{v}_0$ ,  $\overline{v}_\alpha$  e  $\overline{v}_\beta$  são proporcionais a T<sup>2</sup>.
- g) As bandas  $\overline{\nu}_{\alpha}$  e  $\overline{\nu}_{\beta}$  têm intensidades na proporção de 2,16 : 1.
- h) Substituindo-se o fon H<sup>-</sup><sub>S</sub> por D<sup>-</sup><sub>S</sub> as linhas se deslocam de tal maneira que:

$$\overline{v}$$
 (H<sub>z</sub>) /  $\overline{v}$  (D<sub>z</sub>)  $\approx$  1,39

No sistema acima descrito (KCl:Rb<sup>+</sup>) interpretam-se as bandas  $\overline{\nu}_{\alpha} \in \overline{\nu}_{\beta}$  como sendo devidas à vibração localizada do ion  $H_s^$ perturbado pelo ion Rb<sup>+</sup> na primeira esfera de coordenação. A presença da impureza reduz a simetria local para C<sub>4v</sub>. Como consequência l<u>e</u> vanta a degenerescência do centro  $H_s^-$ ; portanto deve-se observar duas linhas com intensidades na proporção de 2:1.

As bandas  $\overline{v}_{\delta}$  e  $\overline{v}_{\epsilon}$ são interpretadas como devidas a dois fons de Rb<sup>+</sup> adjacentes na primeira esfera de coordenação. A simetria se reduz a C<sub>2v</sub> com consequente desdobramento da vibração triplamente degenerada em três linhas de igual intensidade, uma delas provavel mente se encontra muito próxima a  $\overline{v}_{o}$ . Esta observação também explica o fato da intensidade das bandas variar com o quadrado da concentração.

A banda  $v_{\gamma}$  é interpretada como sendo devida à presença do ion  $Rb^+$  na terceira esfera de coordenação.

Um comportamento semelhante observa-se para outras im purezas. A posição das novas linhas foram calculadas BARTH |48|levando-se em conta a variação das forças de "Overlap" e a polarização do fon H<sub>s</sub> (Shell-Model) obtendo-se resultados razoavelmente bons no caso das linhas  $\overline{\nu}_{\alpha} \in \overline{\nu}_{\beta}$ .

TABELA III - Linhas de absorção em cristais de halogenetos alcalinos dopados com impurezas positivas e negativas.

CRISTAL	IMPUREZA	С %	т°к	νo	νa	ν <sub>β</sub>	ν <sub>γ</sub>	REF.
				$(cm^{-1})$	$(cm^{-1})$	$(cm^{-1})$	$(cm^{-1})$	
	Rb <sup>+</sup>	1,3	65	500	483	550	511	49
ксі	Cs <sup>+</sup>	0,8	78	500	455,5	617,5	526	49
	Na <sup>+</sup>	0,6	65	503	534	432	489	49
	I+	0,66	65	. 500,5	569	483	513	49
	Br <sup>+</sup>	2,6	78	500	525	495	?	49
	F	0,38	65	502,5	516	~493	?	<b>4</b> 9 ·
KBr	Rb <sup>+</sup>	1-10	20	444	482	490	435	48
RbC1	к+	0,05-1	20	476	493	432	468	48
RbBr	к+	0,05-1	20	426	443	388	~418	48
NaCl	к+	2,1	78	559	534	432	489	49
			<u> </u>					

Impurezas divalentes  $(Yb^{+2}, Eu^{2+})$  também perturbam as vibrações localizadas do fon  $H_s^-$  em  $CaF_2$  |50|. Em halogenetos alcalinos (KCl) as impurezas divalentes  $(Sr^{++}, Ca^{++})$  produzem um deslo camento razoavelmente grande para as vibrações localizadas  $(\sqrt[-]{\nu} \sim 1000 \text{ cm}^{-1})$ . Este comportamento se consegue após tratamento térmico conveniente.

Semelhante efeito foi observado por HIRAI [51] no espectro ultra-violeta com os sistemas KCl:Sr<sup>2+</sup>, KCl:Ca<sup>2+</sup> e KCl:Ba<sup>2+</sup>.

-13-

1.3 - PARES DE HIDROGÊNIO

No estudo de qualquer defeito em uma rede cristalina, surge naturalmente, após certo estágio de conhecimento do mesmo, algumas indagações:

Existe a possibilidade de se formar pares do defeito ?

Em caso afirmativo, como detectar esses pares ?

Como interagem esses defeitos ?

Quais são suas propriedades ?

Em halogenetos alcalinos existem alguns exemplos de pares de impureza dentre os quais citaremos os seguintes:

- a) Pares de ions de Ag<sup>+</sup> em NaCl detectados com espalhamento Raman por MÖLLER [52];
- b) Pares de fons de Na<sup>+</sup> em KCl detectados com espectroscopia no infra-vermelho-longínquo por TEMPLETON |53| ;
- c) Pares de centro F, chamado centro F<sub>2</sub> ou M, detectados com es pectroscopia de absorção na região do infra-vermelho-próximo , DELBECK |54|;
- d) Pares de fons  $H_s^-$  em KCl detectados com espectroscopia de absor ção no infra-vermelho-intemediário SOUZA [55], [56] e [57].

Nos dois primeiros casos os pares são obtidos por chance estatística dopando-se o cristal hospedeiro com alta concentração de defeitos  $(7,7 \times 10^{20} \text{ Ag}^+/\text{cm}^3 \text{ e } 1,26 \times 10^{20} \text{ Na}^+/\text{cm}^3)$ . Ao contrário, nos dois últimos casos os pares são obtidos de maneira controlada a partir do defeito primário com baixa concentração  $(10^{16} - 10^{18} \text{ defeitos/cm}^3)$ .

O modelo atualmente aceito para o centro M<sup>e</sup> consiste de dois centros F vizinhos próximos nas direções [110]. Este centro se obtém bombardeando-se o cristal contendo centros F, com luz polarizada na direção [110]. |57|, |58|. Os centros assim obtidos são dicróicos estáveis e portanto facilmente reconhecíveis através de seu espectro de absorção ótica.

É sabido que podemos obter centros F e moléculas de  $H_2$  intersticial, bombardeando-se cristais contendo centros  $H_s(D_s)$  com raios X ou luz ultra-violeta (200 mµ - 250 mµ).

Se agora formarmos centros M, verificamos que o mesmo não é estável à temperatura ambiente |51| e que o centro H<sub>s</sub> no ultra-violeta é regenerado novamente, o que nos indica que o centro M se combina com a molécula de H<sub>2</sub> intersticial a qual é bastante m<u>ó</u> vel a temperatura ambiente.

Se procedermos de maneira análoga com centros M dicró<u>i</u> cos (orientados na direção [110]) e analisarmos o espectro de vibr<u>a</u> ções localizadas após o "bleaching" do centro M, verificamos o aparecimento de três novas linhas (cristais dopados com  $H_{s}$  ou  $D_{s}$ ) viz<u>i</u> nhas a vibrações localizadas do fon  $H_{s}$ .

As principais características destas linhas são as seguintes:

1) Apresentam o mesmo dicroísmo do centro M ;

- Estas linhas são interpretadas como sendo dois íons H<sub>g</sub> (ou D<sub>s</sub>)
   vizinhos próximos na direção [110];
- 3) As linhas são:
  - a) Modo L, que corresponde ao fon  $H_{s}$  vibrando na direção [110];
  - b) Modo T<sub>1</sub>, que corresponde aos ions H<sub>2</sub> vibrando na direção [110];
  - c) Modo  $T_2$ , que corresponde aos fons  $H_s$  vibrando na direção [001].
- 4) No caso de pares  $H_{s}^{-}H_{s}^{-}$  ou  $D_{s}^{-}D_{s}^{-}$  cuja simetria é  $D_{2h}^{-}$  as linhas observadas correspondem aos modos localizados em fase;

5) No caso de pares  $H_s^- D_s^-$  uuja simetria é C<sub>2v</sub> todos os modos lo-

calizados em fase e fora de fase são observados;

6) No caso  $H_{s}^{-}H_{s}^{-}$  a largura das linhas depende da temperatura e a baixa temperatura (T ~ 15 <sup>O</sup>K)

$$\Delta \overline{v}_{L} < 1,0 \text{ cm}^{-1}$$
  $\Delta \overline{v}_{T_{1}} \sim 20 \text{ cm}^{-1}$   $\Delta v_{T_{2}} < 1,0 \text{ cm}^{-1}$ 

7) Quando substituimos o hidrogênio pelo deutério valem as seguintes relações:

$$\frac{\overline{v}_{L}(H)}{\overline{v}_{L}(D)} = 1,398 \qquad \frac{\overline{v}_{T1}(H)}{\overline{v}_{T1}(D)} = 1,424 \qquad \frac{\overline{v}_{T2}(H)}{\overline{v}_{T2}(D)} = 1,393$$

- 8) A posição das linhas pode ser calculada com boa aproximação (%1%) se admitirmos os íons H<sub>g</sub> H<sub>s</sub> como osciladores harmônicos acoplados, onde o acoplamento é devido principalmente a interação "dipolo-dipolo", cuja carga iônica efetiva é da ordem de 0,8 e.
- 9) A tabela IV nos mostra a posição das linhas bem como os valores calculados com o modelo de osciladores acoplados [57].
- TABELA IV Pares  $H_{s}^{-}H_{s}^{-}$ , (T 15<sup>°</sup>K),  $D_{s}^{-}D_{s}^{-}$  (12<sup>°</sup>K) e  $H_{s}^{-}D_{s}^{-}$  (10<sup>°</sup>K) observados e calculados para o sistema KC1 [57].

TABEL	A IV
-------	------

PARES DI	E CENTROS	MODO	L	MODO	Tl	MODO T <sub>2</sub>		
		exp. (cm <sup>-1</sup> )	calc. (cm <sup>-1</sup> )	exp. (cm <sup>-1</sup> )	calc.	exp.	calc. (cm-1)	
н- н-	em fase	463,5	463,5	535	535	512,5	512,5	
"s "s	f. de fase	-	537,5	-	466,6	-	491,3	
	em fase	331,5	331,1	375,5	382,2	368	366,1	
s s	f. de fase	-	384,1	-	333,4	-	351,0	
	em fase	351,0	350,9	511,5	506,7	-	502,4	
	f. de f <b>a</b> se	508,5	507,4	-	352,0	-	357,8	

-17-

#### CAPÍTULO - 2

#### TECNICAS EXPERIMENTAIS

A seguir descreveremos de maneira suscinta as princi pais técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho.

2.1 - CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

Parte dos cristais utilizados em nossas medidas (KCl , KBr, KI, RbCl e NaCl) foram crescidos em nosso laboratório pelo método de Kyroupoulos. O forno utilizado para tal é similar ao descri to por ROSENBERGER [59].

O sal do tipo P.A. era colocado em um cadinho de alumina pura e a seguir no forno onde era aquecido até cerca de  $500^{\circ}C$  com alto vácuo (~  $10^{-5}$  Torr), a fim de eliminar impurezas voláteis. Inj<u>e</u> távamos argônio até a pressão de 100 Torr, fundíamos o sal e com auxílio de um germem refrigerado com água crescíamos o cristal. Todo processo demorava cerca de 48 horas.

Alguns cristais (RbCl e KBr) foram obtidos no laboratório de crescimento de cristais da Universidade de Utah.

#### 2.2 - COLORAÇÃO ADITIVA

As amostras obtidas no item anterior eram clivadas em blocos de aproximadamente 3 x 2 x 2 cm<sup>3</sup> para sofrer o processo de co loração aditiva, fundamentalmente similar ao utilizado por VAN DOORN |60|.

Para tal fim construimos um sistema semelhante ao des crito por GONGORA (61). Em um tubo de aço inoxidável convenientemente construído para coloração, colocávamos normalmente potásio metálico P.A. cuja superfície era removida e lavada com exeno; a seguir o cristal era envolto em receptáculo de níquel e colocado no tubo de aço inoxidável. Fazíamos vácuo no sistema (aproximadamente  $10^{-2}$  Torr) a fim de eliminar o ar injetávamos N<sub>2</sub> até a pressão de 1 a 2 kgf/cm<sup>3</sup>.

A temperatura de coloração variava entre 550 a 650<sup>°</sup>C e o período entre 6 a 7 horas. Após este período o sistema era re<u>s</u> friado rapidamente até a temperatura ambiente.

Com este processo sempre obtinhamos concentrações superiores a  $10^{18}$  centros F/cm<sup>3</sup>, exceto no caso do NaCl (~  $10^{16}$ F/cm<sup>3</sup>).

2.3 - HIDROGENAÇÃO

Depois de efetuada a coloração das amostras, as mesmas eram colocadas em tubo de aço inoxidável convenientemente construí do para tal |61|, no qual era vedado e feito vácuo (~  $10^{-2}$  Torr). O sistema era lavado duas a três vezes com H<sub>2</sub> a fim de eliminar o ar residual no tubo. Aumentávamos a temperatura até 450°C em atmosfera de H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> + D<sub>2</sub>) e mantínhamos uma pressão de 22 kgf/cm<sup>2</sup> durante 12 a 24 horas. Após este período o sistema era resfriado lentamente até a temperatura ambiente.

Com este tratamento o número de centros U variava entre  $10^{17} - 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>.

Processo diferente foi utilizado para o NaCl onde proce demos a coloração e hidrogenação simultâneas, isto é, aquecíamos o cristal em uma atmosfera de Na +  $H_2$  à temperatura de 600<sup>°</sup>C e pressão de 22 kgf/cm<sup>2</sup> durante algumas horas. Desta maneira obtivemos altas concentrações de centros U próximo à superfície do cristal.

2.4 - OBTENÇÃO DE PARES  $H_{s}H_{s}$ ,  $D_{s}D_{s}$ ,  $H_{s}D_{s}$ 

Após coloridos e hidrogenados (deuterados), os cristais eram clivados em placas de aproximadamente 16 x 10 x 2 mm<sup>3</sup> e medía mos seu espectro de vibrações localizadas com um espectrofotômetro

-19-

infra-vermelho Perkins-Elmer, modelo 180.

A seguir as amostras eram cobertas com folha de alumí nio e bombardeadas à temperatura ambiente com raios X (90 KV, 19 mA) durante duas a cinco horas cada face, com o qual convertíamos a maior parte dos tentros U em centros F. Colocávamos os cristais em um criostato cuja temperatura podia ser controlada e procedíamos à trans formação dos centros F em M a temperaturas próximas a 0 °C. Este último passo era conseguido bombardeando-se os cristais com luz de comprimento de onda conveniente, com auxílio de um monocromador Baush & Lomb de alta intensidade acoplado com uma lâmpada de argônio (mercúrio) de alta pressão. O tempo de bombardeio era de meia a duas horas até se obter o máximo possível de centros M [54], com um mínimo de cen tros R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> e N.

Após concentração conveniente de centros  $M(\log(I_0/I) = 3 a 4)$ , procedíamos à orientação dos mesmos com luz polarizada, na direção [110] com auxílio de um polarizador de Polaroid tipo HN22 , durante 25 a 50 horas a temperatura de 100 a 120 <sup>O</sup>K. A seguir baixá - vamos a temperatura até 77 <sup>O</sup>K e procedíamos a medida do dicroismo com um espectrofotômetro Cary modelo 17 e polarizadores da Polaroid mode-lo HR2.

Usamos também outro processo para obter centros M orientados; este consistia em bombardear o cristal com "luz F" polarizada na direção [110] |62|, a temperatura próxima a 0 °C. Os resultados obtidos para o dicroísmo do centro M são razoavelmente bons.

Após orientação do centro M levávamos o cristal até a temperatura ambiente e mantínhamos o mesmo no escuro durante 24 a 48 horas, o qual era suficiente para haver reação total entre o centro M e as moléculas de hidrogênio intersticial.

A tabela V e as figuras 2, 3, 4 e 5 resumem alguns resul tados característicos obtidos com nossas amostras.

No sistema NaCl + H<sub>s</sub> procedemos de maneira análoga às amostras anteriores, porém, não houve reação do centro M com as moléculas de hidrogênio, pelo menos para o intervalo de tempo de cinco me ses.

SISTEMA	FORMAÇ	ão de ce	NTROS M	ORIENTAÇÃO DE CENTROS M				
	λ (mµ)	<b>Т (<sup>0</sup>К)</b>	t(min)	λ (mµ)	T( <sup>O</sup> K)	t(h)	(OD)   / (OD)	
KCl	495	268	30	495	103	325	3	
KBr	525	264	150	525	113	40	2	
KI	585	273	40	585	103	48	2,5	
RbCl	525	264	120	585	120	40	2,5	

#### TABELA V

- $\lambda$  refere-se ao comprimento de onda de luz utilizada para formação ou orientação dos centros M,
- T refere-se a temperatura de formação ou orientação,

t - refere-se ao intervalo de tempo para formação ou orientação,

- (OD) | |
- (OD) \_ rizada na direção [110] e a densidade ótica para luz polarizada na direção [110].

#### 2.5 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

Depois dos preparativos prévios descritos nos itens anteriores, as amostras eram colocadas em um criostato JANIS, tipo 6DT equipado com janelas de CSI. A seguir levávamos o sistema à baixa temperatura (hélio líquido, nitrogênio líquido bombeado ou nitrogênio líquido) para procedermos as medidas de absorção ótica:

O espectrofotômetro utilizado para a determinação dos espectros de absorção, foi Perkin-Elmer, modelo 180, com duplo-feixe operando no intervalo de 4000 a 180 cm<sup>-1</sup>. A reprodutibilidade em

-21-

número de onda era da ordem de 0,1 cm e em transmitância da ordem de 0,4%.

Nossos espectros foram obtidos com largura de banda espectral que variava entre 0,8 a 3,0 cm<sup>-1</sup> |64| e a maior parte das medidas eram feitas em termos de densidade ótica (absorbance).

Normalmente ajustávamos o aparelho (0-100%T) em regiões bastante afastadas dos picos de absorção e procedíamos as medidas. Com isto determinávamos a transmitância externa do sistema (janelas + + amostras) 63.

Os espectros dicróicos foram obtidos com polarizadores de grade de ouro (wire grid polarizers) depositados sob substrato de AgBr (4000-285 cm<sup>-1</sup>) ou polyethylene (500-10 cm<sup>-1</sup>).

2.6 - MEDIDA DA TEMPERATURA

A temperatura das amostras foi determinada por dois processos:

- a) Termopar de cobre-constantan da Leeds-Northrup, no intervalo de 300-55 <sup>O</sup>K ;
- b) Termistor da Allen-Bradley (230 $\Omega$ ), no intervalo de 77-4,2<sup>o</sup>K.

Ambos os detectores eram colocados próximos a amostra, enleada em folha de Índio a fim de promover melhor contacto térmico com o "dedo frio" do criostato.

As tabelas para termopar utilizadas eram a da Leeds & Northrup e a especificada em WHITE |65|. Na região de baixa temperatura (T < 77  $^{\circ}$ K) o erro cometido na determinação da temperatura foi estimado em (±3%).

Para calibração do termistor usamos três pontos:

 $T_1 = 293 ^{O}K R_1 = 230 \Omega$ 

 $T_2 = 77 {}^{O}K \qquad R_2 = 323 \Omega$  $T_3 = 4,1 {}^{O}K \qquad R_3 = 8100 \Omega$ 

e a interpolação era feita com a fórmula de Zimmerman-Hoare, figura 6:

$$\left[\frac{\log R}{T}\right]^{1/2} = a \log R + b + c (\log R)^2$$

onde:

a = 0,778866
b = 1,567680
c = 0,032740

Na região de baixa temperatura (5< T< 10  $^{\circ}$ K) o erro cometido na determinação da mesma foi estimado em (±3  $^{\circ}$ K).

-23-

## CAPÍTULO - 3

#### MODELO TEÓRICO

#### 3.1 - HIPÓTESE

È fato conhecido que o movimento do íon  $H_s^-$  em cristais de halogenetos alcalinos ou do tipo CaF<sub>2</sub>, pode ser escrito em pri meira aproximação considerando-se o restante da rede estática |26|. Esta aproximação deve-se principalmente ao fato da massa do íon  $H_s^$ ser muito menor que aquelas que compõem o cristal hospedeiro. Supõem se também que o íon  $H_s^-$  move-se em um poço de potencial cuja expressão matemática pode ser expandida em série de potências dos deslocamentos do mesmo. Os termos deste desenvolvimento dependem da sime tria pontual do defeito na rede cristalina.

Hipóteses semelhantes faremos para o caso de pares  $H_s^-$ ,  $D_s^-$ ,  $H_s^-$ ,  $D_s^-$ ,  $H_s^-$ , isto é

- a) Os fons impurezas substituem dois fons negativos, vizinhos pró ximos cuja direção é [110];
- b) Consideraremos o restante da rede estática;
- c) A energia potencial dos pares pode ser expandida em série de potências dos deslocamentos dos ions impureza;
- d) No desenvolvimento em série de potências da energia potencial desprezaremos os termos de ordem superior ao segundo.

#### 3.3 - EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Considere-se dois fons de massas  $m_1 e m_2$ , vizinhos próximos em uma rede estática e cuja direção dos mesmos  $e [110] - f_1$ gura 7. Seja  $\phi(\mathbf{\hat{R}}_1, \mathbf{\hat{R}}_2)$  a energia potencial dos fons, onde  $\mathbf{\hat{R}}_1$ 

e  $\vec{R}_2$  representam as posições instantâneas dos mesmos. Sendo  $\vec{R}_{10}$ ,  $\vec{R}_{20}$  e  $\vec{U}(1) = \vec{R}_1 - \vec{R}_{10}$ ,  $U(2) = \vec{R}_2 - \vec{R}_{20}$  as posições de equilíbrio e os deslocamentos dos ions respectivamente, o desenvolvimento em série de potências da energia potencial pode ser escrito como 666 :

$$\phi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \phi_0 + \sum_{\alpha=1}^{3} \sum_{k=1}^{2} \phi_{\alpha}(k) U_{\alpha}(k) + \sum_{\alpha=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} \phi_{\alpha}(k) U_{\alpha}(k) + \sum_{\alpha=1}^{3} \phi_{\alpha}(k) + \sum_{\alpha=1$$

+  $\frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} \sum_{k,k'=1}^{2} \phi_{\alpha\beta}(k,k') U_{\alpha}(k) U_{\beta}(k')$ 

onde:

 $\alpha,\beta$  se referem às componentes cartesianas k,k' se referem aos ions 1 e 2

$$\phi_{\alpha} = \phi(\vec{R}_{10}, \vec{R}_{20})$$

$$\phi_{\alpha}(k) = \left(\frac{\partial \phi}{\partial U(k)}\right) = 0 \quad (\text{condição de equilíbrio})$$

$$\phi_{\alpha\beta}(k,k') = \frac{\partial^2 \phi}{\partial U_{\alpha}(k) \partial U_{\beta}(k')} = \phi_{\alpha\beta}(k'k) \quad (constan-b)$$

te de força efetiva).

Portanto o lagrangeano do sistema será:

$$L = \frac{1}{2} \begin{array}{c} 3 & 2 \\ \Sigma & \Sigma \\ 2 & \alpha = 1 \end{array} \begin{array}{c} m(k) & \bigcup_{\alpha}^{0} 2 \\ \alpha & \alpha \end{array} (k) - \frac{1}{2} \left( \sum_{\alpha = 1}^{n} m(k) \right) \left$$

$$-\frac{1}{2} \frac{3}{\alpha,\beta=1} \frac{2}{k,k'=1} \Phi_{\alpha\beta}(k,k') U_{\alpha}(k) U_{\beta}(k') \qquad (1)$$

no qual desprezamos o termo  $\Phi_0$ .

A expressão (1) pode ser colocada sob a forma matricial com a qual obtemos:

$$L = \frac{1}{2} \quad \underbrace{\overset{\widetilde{O}}{U}}_{2} \stackrel{M}{\underline{U}} \stackrel{\widetilde{O}}{\underline{U}} - \frac{1}{2} \quad \underbrace{\overset{\widetilde{U}}{\underline{U}}}_{2} \stackrel{\Phi}{\underline{U}} \stackrel{\underline{U}}{\underline{U}}$$
(2)

£.

ć

onde M é a matriz diagonal massa,  $\Phi$  é a matriz força e U o vator deslocamento. Da expressão (2) obtém-se facilmente a equação de mo vimento

$$\underline{M} \ \underline{U} + \underline{\Phi} \ \underline{U} = 0 \tag{2a}$$

Nesta altura é conveniente mudarmos a notação para outra mais conveniente, isto é, a matriz  $\Phi$  será representada por:

$$\mathbf{\phi} = \begin{pmatrix} \Phi_{11} & \Phi_{12} & \Phi_{13} & \Phi_{14} & \Phi_{15} & \Phi_{16} \\ \Phi_{21} & \Phi_{22} & \Phi_{23} & \Phi_{24} & \Phi_{25} & \Phi_{26} \\ \Phi_{31} & \Phi_{32} & \Phi_{33} & \Phi_{34} & \Phi_{35} & \Phi_{36} \\ \Phi_{41} & \Phi_{42} & \Phi_{43} & \Phi_{44} & \Phi_{45} & \Phi_{46} \\ \Phi_{51} & \Phi_{52} & \Phi_{53} & \Phi_{54} & \Phi_{55} & \Phi_{56} \\ \Phi_{61} & \Phi_{62} & \Phi_{63} & \Phi_{64} & \Phi_{65} & \Phi_{66} \end{pmatrix}$$

e as demais por:

 $\underline{U} = \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ U_4 \\ U_5 \\ U_6 \end{bmatrix} \qquad \underline{M} = \begin{bmatrix} m_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_2 \end{bmatrix}$ 

onde os índices 1, 2 e 3 se **referem** a partícula 1 e 4,5 e 6 se referem a partícula 2.

#### 3,3- CONSIDERAÇÕES DE SIMETRIA

-27-

Por consideração de simetria é possível simplificar a matriz  $\phi$ . É fácil de se constatar que os fons l e 2 em halogenetos alcalinos têm simetria pontual  $D_{2h}$  se  $m_1 = m_2$  e simetria pontual  $C_{2v}$ se  $m_1 \neq m_2$ . Abaixo representamos as tabelas de caracteres dos dois gru pos de simetria pontual acima mencionados.

Considere-se os vetores  $\underline{X} \in \underline{Y}$  de um espaço vetorial line ar e  $\underline{T}$  um operador tal que

 $\underline{\mathbf{Y}} = \underline{\mathbf{T}} \cdot \underline{\mathbf{X}}$ 

Seja S uma matriz ortogonal ( $\underline{S}^{-1} \underline{S} = 1$ ), especificando uma representação do grupo de simetria pontual em questão ( $D_{2h}$  ou  $C_{2v}$ ), tal que:

Y' = S Y e X' = S X

Como T deve ser invariante para as operações de simetria

do grupo |66|, |67|, então:

$$\underline{Y} = \underline{S}^{-1} \underline{T}' \underline{S} \underline{X} \quad \text{ou } \underline{T} = \underline{S}^{-1} \underline{T}' \underline{S}$$
(3)

ł

1 ·

1

Em nosso caso as matrizes  $\underline{S}$  (6 x 6) são representações redutíveis dos grupos  $D_{2h}$  ou  $C_{2v}$ . Estas matrizes são facilmente obtidas da seguinte maneira:

Considere-se a figura 8, nesta  $(x_1, x_2, x_3) \in (x_4, x_5, x_6)$  representam ternos cartesianos de eixos sobre os fons 1  $\overset{\circ}{\bullet}$  2 respectiv<u>a</u> mente. Aplicando-se por exemplo a operação de simetria  $C_2^z$  ao sistema é fácil se constatar que:

Por procedimento análogo obtém-se as demais matrizes  $\underline{S}$  em n<u>ú</u> mero igual ao número de elementos do grupo (D<sub>2h</sub> ou C<sub>2v</sub>).

Com auxílio de (3) pode-se mostrar que as matrizes  $\Phi$  tomam o seguinte aspecto:

$$\underline{\Phi}(\mathbf{m_1}=\mathbf{m_2}) = \begin{vmatrix} \Phi_{11} & 0 & 0 & \Phi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & \Phi_{22} & 0 & 0 & \Phi_{25} & 0 \\ 0 & 0 & \Phi_{33} & 0 & \mathbf{6} & \Phi_{36} \\ \Phi_{14} & 0 & 0 & \Phi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Phi_{25} & 0 & 0 & \Phi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \Phi_{36} & 0 & 0 & \Phi_{33} \end{vmatrix}$$
(4)

$$\underline{\Phi}(\mathbf{m}_{1}\neq\mathbf{m}_{2}) = \begin{pmatrix} \Phi_{11} & 0 & 0 & \Phi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & \Phi_{22} & 0 & 0 & \Phi_{25} & 0 \\ 0 & 0 & \Phi_{33} & 0 & 0 & \Phi_{36} \\ \Phi_{14} & 0 & 0 & \Phi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & \Phi_{25} & 0 & 0 & \Phi_{55} & 0 \\ 0 & 0 & \Phi_{36} & 0 & 0 & \Phi_{66} \end{pmatrix}$$

TABELA- VI Tabelas de Caracteres dos Grupos 
$$D_{2h} \in C_{2v}$$
 e representação  $\Gamma_6$ 

<sup>D</sup> 2h	E	C <sup>z</sup> 2	с <mark>у</mark> 2	c <sup>x</sup> <sub>2</sub>	i	σ <sup>xy</sup>	σ <sup>xz</sup>	σ <sup>yz</sup>		
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1		xx,yy,zz
Au	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	}	
Big	1	1	-1	-1	l	1	-1	-1	Rz	ху
Blu	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	Tz	
B <sub>2</sub> g	1	-1	1	-1	1	-1	l	-1	R	xz
B <sub>2u</sub>	1	-1	1	-1	-1	£	-1	l	Ty	
B <sub>3g</sub>	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R <sub>x</sub>	уz
<sup>B</sup> 3u	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	тх	
Гб	6	-2	0	0	0	0	2	2		

-29-

(5)

C <sub>2v</sub>	E	$c_2^z$	σ <sup>xz</sup>	σ <sup>yz</sup>		
Al	1	1	1	l,	Tz	xx,yy,zz
A2	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	уz
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	T <sub>x</sub> ,R <sub>y</sub>	XZ
<sup>B</sup> 2	1	-1	-1	1	Ty,Rx	yz
Г <sub>6</sub>	6	-2	2	2		

É possível saber-se como a representação redutível  $\Gamma_6$  está composta em termos das representações irredutíveis do grupo  $D_{2h}$  ( $C_{2v}$ ) [69].

Para ions com simetria pontual  $D_{2h}$  (m<sub>1</sub> = m<sub>2</sub>) obtém-se:

 $\Gamma_6 = A_q + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$ 

e para os ions com simetria pontual  $C_{2v}$  (m<sub>1</sub>  $\neq$  m<sub>2</sub>) obtém-se:

$$\Gamma_6 = 2A_1 + 2B_1 + 2B_2$$

Abaixo representamos graficamente a configuração de cada modo normal bem como a representação a que pertence:
PARES H	Hs	ou D <sub>s</sub> D <sub>s</sub>		PARES H D S				
SIMETRIA		MODO	AUTO- FREQUÊNCIA	SIMET	SIMETRIA		0	AUTO- FREQUÊNCIA
<sup>B</sup> lu ð	)	IR	°3	Al	¢ ð	IR,	R	°3
A <sub>g</sub> ¢	)	R	<sup>0</sup> 6	Al	\$ 9	IR,	R	<sup>Ω</sup> 6
B <sub>2u</sub> 0	)→ )→	IR	<sup>Ω</sup> 2	<sup>B</sup> 2	Ø+ 0+	IR,	R	<sup>Ω</sup> 2
B <sup>3g</sup> +0	)→ )	R	°5	<sup>B</sup> 2 +	0 <b>→</b> 0	IR,	R	Ω <sub>5</sub>
B <sub>3u</sub> ©	)	IR	Ωl	Bl	0	IR,	R	Ωl
B <sub>2</sub> g C	)	R	Ω <sub>4</sub>	<sup>B</sup> 1	© ®	IR,R	•	Ω <sub>4</sub>

onde:

 $\boldsymbol{\Omega}_{\textbf{i}}$  são as auto-frequências dos osciladores ;

IR significa modo infra-vermelho ativo e R significa modo Raman ativo.

Aos modos com simetria  $B_{1u}$  e Ag (A<sub>1</sub>) chamaremos longi tudinal e usaremos o símbolo L.

Aos modos com simetria  $B_{2u} = B_{3g} (B_2)$  chamaremos transversal l e usaremos o símbolo  $T_1$ .

Aos modos com simetria  $B_{3u} \in B_{2g} (B_1)$  chamaremos trans versal 2 e usaremos o símbolo  $T_2$ .

3.4 - COORDENADAS NORMAIS

Das diversas maneiras de se obter as coordenadas nor mais procederemos como abaixo especificado.

Vamos escrever a expressão (2) em coordenadas reduzi das, isto é, façamos a seguinte transformação de coordenadas:

$$\underline{U} = \underline{M}^{-1/2} \underline{q}$$
 (5a)

onde q representa as coordenadas reduzidas e  $\underline{M}^{-1/2}$  é a matriz



Nestas condições a expressão (2) toma a forma:

$$L = \frac{1}{2} \quad \tilde{\underline{q}} \quad \underline{1} \quad \underline{\dot{q}} \quad - \quad \frac{1}{2} \quad \tilde{\underline{q}} \quad \underline{B} \quad \underline{q} \tag{6}$$

ou

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{6} q_{i}^{2} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{6} B_{ij} q_{j} q_{j}$$
(7)

onde

$$\underline{B} = \underline{M}^{-1/2} \underline{\Phi} \underline{M}^{-1/2}$$
(8)

Tendo em vista (4) e (5) os elementos da matriz <u>B</u> para os pares  $H_{s}^{-}H_{s}^{-}$ ,  $D_{s}^{-}D_{s}^{-}e$   $H_{s}^{-}D_{s}^{-}$  podem ser escritos como no quadro -33-

que se segue:

PAPES			
B <sub>ij</sub>	H <sup>-</sup> H <sup>-</sup> SS		H D S
<sup>B</sup> 11	<sup>¢</sup> 11/m <sub>1</sub>	<sup>¢</sup> 11/m <sub>2</sub>	<sup>¢</sup> 11./m <sub>1</sub>
<sup>B</sup> 22	<sup>¢</sup> 22/m <sub>1</sub>	<sup>¢</sup> 22/m <sub>2</sub>	<sup>¢</sup> 22/m <sub>1</sub>
<sup>B</sup> 33	<sup>¢</sup> 33/m <sub>1</sub>	<sup>¢</sup> 33/m <sub>2</sub>	<sup>¢</sup> 33/m <sub>1</sub>
<sup>B</sup> 44	<sup>¢</sup> 11/m <sub>1</sub>	<sup>\$</sup> 11/m <sub>2</sub>	<sup>¢</sup> 44/m <sub>1</sub>
<sup>B</sup> 55	<sup>¢</sup> 22/m <sub>1</sub>	<sup>¢</sup> 22/m <sub>2</sub>	<sup>\$ 55/m</sup> 2
<sup>B</sup> 66	<sup>¢</sup> 33/m <sub>1</sub>	<sup>¢</sup> 33/m <sub>2</sub>	<sup>¢</sup> 66/m <sub>2</sub>
<sup>B</sup> 14	<sup>¢</sup> 14/m <sub>1</sub>	<sup>¢</sup> 14/m <sub>2</sub>	¢14//m1m2
<sup>B</sup> 25	<sup>¢</sup> 25/m <sub>1</sub>	<sup>¢</sup> 25/m <sub>2</sub>	$^{\phi}25/\sqrt{m_{1}m_{2}}$
<sup>B</sup> 36	<sup>¢</sup> 36/m <sub>1</sub>	<sup>¢</sup> 36/m <sub>2</sub>	$^{\phi}_{36\sqrt{m_1m_2}}$

As equações de movimentos (2a) tomam a forma

$$\dot{\mathbf{q}}_{\mathbf{i}} + \sum_{j} \mathbf{B}_{\mathbf{i}j} \, \mathbf{q}_{\mathbf{j}} = 0 \tag{9}$$

q1				<sup>B</sup> 11	0	0	<sup>B</sup> 14	0	0	i	ql
q <sub>2</sub>				0	<sup>B</sup> 22	0	0	<sup>B</sup> 25	0		<sup>q</sup> 2
q <sub>3</sub>		=	-	0	0	<sup>B</sup> 33	0	0	<sup>B</sup> 36		a <sup>3</sup>
94 95				<sup>B</sup> 14	0	0	<sup>B</sup> 44	0	0		94
9 <sub>6</sub>				0	<sup>B</sup> 25	0	0	B <sub>55</sub>	0		9 <sub>5</sub>
}	ļ			0	0	<sup>B</sup> 36	0	0	<sup>B</sup> 66		9 <sub>6</sub>

a qual pode ser escrita mais vonvenientemente para nosso objetivo (determinar as coordenadas normais) da seguinte maneira:

$$\begin{vmatrix} \dot{q}_{1} \\ \dot{q}_{4} \\ \dot{q}_{2} \\ \dot{q}_{5} \\ \dot{q}_{3} \\ \dot{q}_{6} \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} B_{11} & B_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ B_{14} & B_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{22} & B_{25} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{25} & B_{55} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{33} & B_{36} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{36} & B_{66} & 0 \\ \end{vmatrix}$$
(10)

Diagonalizando cada matriz bloco de (10) diagonalizare\* mos o sistema [68] e com isto obteremos as coordenadas normais. Cada matriz bloco pode ser escrita por exemplo na for ma:

$$\begin{vmatrix} \dot{q}_1 \\ \dot{q}_4 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} B_{11} & B_{14} \\ B_{14} & B_{44} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} q_1 \\ q_4 \end{vmatrix} \quad \text{ou } \frac{q}{1} = - \frac{B}{1} \frac{q}{1}$$

Façamos então a seguinte transformação de coordenadas:

$$\underline{\mathbf{q}} = \underline{\mathbf{U}} \underline{\mathbf{Q}} \tag{10a}$$

onde  $\underline{Q}$  representa as coordenadas normais e a matriz  $\underline{U}$  é tal que:

$$\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{1}}$$
(11)

$$\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{B}} \underline{\underline{U}} = \begin{bmatrix} a_{11} & 0 \\ 0 & a_{44} \end{bmatrix}$$
(12)

Uma matriz que satisfaz (11) é dada por |68|:

$$\frac{U}{2} = \begin{cases} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{cases}$$

е

Aplicando a condição (12) obtém-se:

$$tg 2\theta = \frac{2B_{14}}{B_{11} - B_{44}}$$

$$a_{11} = \frac{B_{11} + B_{44}}{2} + \sqrt{\left(\frac{B_{11} - B_{44}}{2}\right)^2 + B_{14}^2}$$

$$a_{44} = \frac{B_{11} + B_{44}}{2} - \sqrt{\left(\frac{B_{11} - B_{44}}{2}\right)^2 + B_{14}^2}$$

Portanto, as equações de movimento se reduzem a

$$\begin{vmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_2 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} a_{11} & 0 \\ 0 & a_{44} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} Q_1 \\ Q_4 \end{vmatrix}$$

-35-

cujas auto-frequências são:

$$\Omega_{1}^{2} = \frac{B_{11}^{+B} 44}{2} + \sqrt{\left(\frac{B_{11}^{-B} 44}{2}\right)^{2} + B_{14}^{2}}$$
(13)  
$$\Omega_{4}^{2} = \frac{B_{11}^{+B} 44}{2} - \sqrt{\left(\frac{B_{11}^{-B} 44}{2}\right)^{2} + B_{14}^{2}}$$

Do formalismo acima descrito é fácil verificar que:

- 1) Se  $B_{14}>0$  e  $B_{11}>B_{44}$  a auto-frequência  $\Omega_1$  corresponde ao modo de vibração em fase e a auto-frequência  $\Omega_4$  corresponde ao modo de vibração fora de fase.
- 2) Se  $B_{14}<0$  e  $B_{11}\gg B_{44}$  a auto-frequência  $\Omega_1$  corresponde ao modo de vibração fora de fase e a auto-frequência  $\Omega_4$  corresponde ao modo de vibração em fase.

Procedimento análogo nos permite obter as demais auto frequências dos pares e o lagrangeano pode agora ser escrito na forma:

$$L = \frac{1}{2} \frac{6}{i=1} \sum_{i=1}^{6} Q_{i}^{2} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{6} \Omega_{i}^{2} Q_{i}^{2}$$

onde  $\Omega_i$  são as auto-frequências do sistema e cujas expressões analíticas podem ser escritas por analogia com (13), como:

$$\Omega_{2}^{2} = \frac{B_{22}^{+B_{55}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{B_{22}^{-B_{55}}}{2}\right)^{2} + B_{25}^{2}}$$

$$\Omega_{5}^{2} = \frac{B_{22}^{+B_{55}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{B_{22}^{-B_{55}}}{2}\right)^{2} + B_{25}^{2}} \qquad (13a)$$

$$\alpha_{3}^{2} = \frac{B_{33}^{+B}66}{2} + \sqrt{\left(\frac{B_{33}^{-B}66}{2}\right)^{2} + B_{36}^{2}}$$

$$\alpha_{4}^{2} = \frac{B_{33}^{+B}66}{2} - \sqrt{\left(\frac{B_{33}^{-B}36}{2}\right)^{2} + B_{36}^{2}} \quad (13a)$$

3.5 - REGRAS DE SELEÇÃO

Em espectroscopia de absorção o campo elétrico  $\vec{\epsilon}$  da radiação incidente acopla-se com o momento de dipolo elétrico  $\vec{p}$ dos pares. De acordo com a teoria de interação da radiação com a matéria, a probabilidade de transição de um estado  $|n\rangle$  para um es tado  $|m\rangle$  é proporcional a grandeza  $|\langle m|P_1,n\rangle|^2$ , onde  $\langle m|P_1,n\rangle$  são os elementos de matriz do operador momento de dipolo, para a tran sição  $|n\rangle$ + m>.

Neste parágrafo nos limitaremos às regras de seleção para pares de defeito no qual  $m_1 = m_2$ , isto é, para pares  $H_s H_s^-$  ou  $D_s^- D_s^-$ . No caso de defeitos do tipo  $H_s^- D_s^-$  o procedimento é análogo. Nestas condições o momento de dipolo dos pares  $m_s^- m_s^$ será:

$$\vec{p} = -e_1(U_1+U_4)i - e_2(U_2+U_3)j - e_3(U_3+U_6)\hat{k}$$

onde  $e_1$ ,  $e_2$  e  $e_3$  são as cargas efetivas dos fons 1 e 2, nas dire - ções ox, oy e oz respectivamente.

Vamos expressar o momento de dipolo elétrico p em coordenadas normais. Tendo em vista (5a, e (10a), obtém-se:

$$\dot{\vec{p}} = -\frac{2}{m} (e_1 \Omega_1 \hat{i} + e_2 \Omega_2 \hat{j} + e_3 \Omega_3 \hat{k})$$
 (14)

$$\delta(n_{3}^{i},n_{3})\delta(n_{4}^{i},n_{4})\delta(n_{5}^{i},n_{5})\delta(n_{6}^{i},n_{6})$$

$$= \frac{e_{3}}{\sqrt{m\beta_{3}}}\delta(n_{1}^{i},n_{1})\delta(n_{2}^{i},n_{2})\left[\sqrt{n_{3}}\delta(n_{3}^{i},n_{3}^{i}-1) + \sqrt{n_{3}+1}\delta(n_{3}^{i},n_{3}+1)\right]$$

$$\delta(n_{4}^{i},n_{4})\delta(n_{5}^{i},n_{5})\delta(n_{6}^{i},n_{6}) \qquad (15)$$

$$\delta(n! - \lambda \delta(n! - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n! - \lambda \delta(n! - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n! - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n! - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n! - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n) - \lambda \delta(n! - \lambda \delta(n) - \lambda \delta$$

$$\langle n' | P_{y} | n \rangle = \frac{\dot{e}_{2}}{\sqrt{m_{\beta_{2}}}} \delta(n_{1}', n_{1}) \left[ \sqrt{n_{2}} \delta(n_{2}', n_{2}-1) + \sqrt{n_{2}+1} \delta(n_{2}', n_{2}'+1) \right]$$

$$\delta(n_4^+, n_4^-) \delta(n_5^+, n_5^-) \delta(n_6^+, n_6^-)$$

obtém-se:  

$$\langle n' | P_{X} | n \rangle = \frac{e_{1}}{\sqrt{m\beta_{1}}} \left[ \sqrt{n_{1}} \delta(n_{1}', n_{1}-1) + \sqrt{n_{1}+1} \delta(n_{1}', n_{1}+1) \right] \delta(n_{2}', n_{2}) \delta(n_{3}', n_{3})$$

$$=  = \delta(n_{i}^{\dagger},n_{i})$$

е

$$|n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle |n_4\rangle |n_5\rangle |n_6$$

Lembrando que (Apêndice),

$$< n' |P_{x}| n > = -e_{1} \sqrt{\frac{2}{m}} < n_{1}', n_{2}', n_{3}', n_{4}', n_{5}', n_{6}' |Q_{1}| n_{1}, n_{2}', n_{3}', n_{4}', n_{5}', n_{6}' >$$

$$< n' |P_{y}| n > = -e_{2} \sqrt{\frac{2}{m}} < n_{1}', n_{2}', n_{3}', n_{4}', n_{5}', n_{6}' |Q_{2}| n_{1}, n_{2}', n_{3}', n_{4}', n_{5}', n_{6}' >$$

$$< n' |P_{z}| n > = -e_{3} \sqrt{\frac{2}{m}} < n_{1}', n_{2}', n_{3}', n_{4}', n_{5}', n_{6}' |Q_{3}| n_{1}', n_{2}', n_{3}', n_{4}', n_{5}', n_{6}' >$$

Portanto os elementos de matriz do momento de dipolo de transição serão:

onde 
$$\beta_i = \frac{\Omega_i}{h}$$

Abaixo esquematizamos os primeiros níveis de energias para osciladores harmônicos não acoplados e acoplados bem como as transições de absorção ótica permitidas.



onde de acordo com (13) e (13a):  $\Omega_1^2 = B_{11} + B_{14}$ ;  $\Omega_2^2 = B_{22} + B_{25}$ ;  $\Omega_3^2 = B_{33} - B_{36}$  são chamados de modos  $T_2$ ,  $T_1$  e L respectivamente conforme especificado no item 3.3.

3.6 - MODELO PARA A INTERAÇÃO ENTRE OS IONS 
$$H_{s}H_{s}$$
,  
 $D_{s}D_{s}eH_{s}D_{s}$ 

Nosso objetivo será sugerir algum modelo para as for ças de interação dos pares de defeitos e com isto determinar os coe ficientes  $\phi_{ij}$  das expressões (4) e (5).

Quando dois fons de massa  $m_1 e m_2$  estão suficientemente afastados a energia potencial de interação entre os mesmos pode ser desprezada de tal forma que o lagrangeano pode ser escrito como:

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2} \mathbf{m}_{1} \quad \overset{\bullet}{\mathbf{U}}_{1}^{2} + \frac{1}{2} \mathbf{m}_{2} \quad \overset{\bullet}{\mathbf{U}}_{2}^{2} - \frac{1}{2} \mathbf{m}_{1} \quad \boldsymbol{\omega}_{1}^{2} \quad \overset{\bullet}{\mathbf{U}}_{1}^{2} - \frac{1}{2} \mathbf{m}_{2} \boldsymbol{\omega}_{2}^{2} \quad \overset{\bullet}{\mathbf{U}}_{2}^{2}$$
(16)

onde  $\omega_1 = \omega_2$  são as frequências próprias dos ions 1 e 2.

Å medida em que os ions se aproximam, a energia poten cial de interação torna-se apreciável. Chamando-se de  $V(\vec{U}_1, \vec{U}_2)$  esta energia, a expressão (16) deve ser substituida por:

$$L = \frac{1}{2} m_1 \vec{v}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \vec{v}_2^2 - \frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 \vec{v}_1^2 - \frac{1}{2} m_2 \omega_2^2 \vec{v}_2^2 - V(\vec{v}_1, \vec{v}_2)$$
(17)

Segundo SOUZA E LUTY |57| a principal contribuição à energia potencial  $V(\vec{v}_1, \vec{v}_2)$  é a interação dipolo-dipolo devida ao mov<u>i</u> mento dos fons, cuja expressão analítica é dada por: |70|

$$\mathbf{v}_{\mathrm{dd}} = \mathbf{P}_1 \cdot \underline{\phi(\mathbf{R})} \cdot \mathbf{P}_2 \tag{18}$$

onde  $\underline{P_1} = \underline{P_2}$  são os momentos de dipolo dos fons l e 2,  $\underline{\phi}(\mathbf{R}) =$ 

=  $(1 - 3 \frac{\hat{R}\hat{R}}{R})/R^3$  e R a distância entre os dipolos.

Sendo  $\alpha, \beta \in \gamma$  os cossenos diretores de  $\hat{R}$  então o prod<u>u</u> to diádico entre os versores  $\hat{R}$  será:

$$\frac{\hat{R} \quad \hat{R}}{R} = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\beta & \alpha\gamma \\ \beta\alpha & \beta^2 & \beta\gamma \\ \gamma\alpha & \gamma\beta & \gamma^2 \end{vmatrix}$$

e e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub> e e<sub>3</sub> as cargas efetivas dos ions 1 e 2, a expressão (18) pode ser escrita na forma:

$$v_{dd} = \frac{e_1^2 U_1 U_3 + e_2^2 U_2 U_5 - 2 e_3^2 U_3 U_6}{R^3}$$
(19)

Outro termo deve ser adicionado à energia potencial  $V(U_1,U_2)$ . Este termo adicional vem do fato de que para um ion  $H_s$  em KCl, por exemplo, a interação de repulsão se faz na segunda esfera de coordenação com 12 ions C i enquanto que para pares  $H_s$   $H_s$  vizi - nhos próximos esta se faz com 11 ions C i e um  $H_s$ .

Representaremos a variação da interação de repulsão pela expressão (66):

$$V_{r} = \frac{1}{2} \left( \frac{U(2)}{2} - \frac{U(1)}{2} \right) \stackrel{A}{=} \left( \frac{U(2)}{2} - \frac{U(1)}{2} \right)$$
(20)

onde:

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} \end{bmatrix}$$

Usando coordenadas reduzidas definidas no parágrafo 3.4 e tendo em vista que:

$$V (U_1, U_2) = V_{dd} + V_r$$

obtém-se para o lagrangeano (17) uma expressão similar a (7). Os c<u>o</u> eficientes B<sub>ij</sub> de (7) podem ser escritos neste modelo como:

 $B_{11} = \omega_1^2 + \frac{A_{11}}{m_1} \qquad B_{44} = \omega_2^2 + \frac{A_{11}}{m_2}$ 

$$B_{22} = \omega_1^2 + \frac{A_{22}}{m_1} \qquad B_{55} = \omega_2^2 + \frac{A_{22}}{m_2}$$



Note-se que  $B_{36} < 0$  e consequentemente  $\phi_{36} < 0$ 

#### 3.7 - DISPERSÃO PARA OS PARES DE DEFEITO

Neste parágrafo obteremos uma fórmula similar a de Smakula para os pares  $H_s^- H_s^-$  ou  $D_s^- D_s^-$  em halogenetos alcalinos. O processo de cálculo será similar ao utilizado por SEITZ |73| para o centro F.

Consideremos um meio não magnético, com densidade de carga nula e índice de refração n<sub>o</sub> constante e real. Dispersos neste meio estarão os pares de defeito  $(m_1=m_2)$  com uma densidade N. Supondo que a densidade de defeitos seja pequena  $(10^{17}-10^{18} \text{ cm}^{-3})$  e a ab sorção ótica dos pares ocorra em regiões afastadas da absorção pró pria do cristal, as fórmulas por nós obtidas serão válidas em prime<u>i</u> ra aproximação.

As equações de movimento para os pares em presença do campo eletromagnético podem ser escritas na forma:

$$m U_{1} = - \frac{\phi_{11}}{m} U_{1} - \frac{\phi_{14}}{m} U_{4} - e_{1}E_{1}^{*} - \gamma_{1} U_{1}$$

$$m \overset{*}{U}_{2} = -\frac{\phi_{22}}{m} U_{2} - \frac{\phi_{25}}{m} U_{5} - e_{2}E_{2}^{*} - \gamma_{2} \overset{*}{U}_{2}$$

$$m \overset{*}{U}_{3} = -\frac{\phi_{33}}{m} U_{3} - \frac{\phi_{36}}{m} U_{6} - e_{3}E_{3}^{*} - \gamma_{3} \overset{*}{U}_{3}$$

$$m \overset{*}{U}_{4} = -\frac{\phi_{11}}{m} U_{4} - \frac{\phi_{14}}{m} U_{4} - e_{1}E_{1}^{*} - \gamma_{1} \overset{*}{U}_{4}$$

$$m \overset{*}{U}_{5} = -\frac{\phi_{22}}{m} U_{5} - \frac{\phi_{25}}{m} U_{2} - e_{2}E_{2}^{*} - \gamma_{2} \overset{*}{U}_{5}$$

$$m \overset{*}{U}_{6} = -\frac{\phi_{33}}{m} U_{6} - \frac{\phi_{36}}{m} U_{3} - e_{3}E_{3}^{*} - \gamma_{3} \overset{*}{U}_{6}$$
(22)

onde  $E_1^*$ ,  $E_2^*$  e  $E_3^*$  são as componentes cartesianas (figura 7) do campo microscópico;  $\gamma_1, \gamma_2$  e  $\gamma_3$  são as constantes de amortecimento |66|. Na aproximação de dipolo  $E_1^* = E_{oi}^* e^{i\omega t}$ , o sistema de equações diferenciais (22) transformar-se-ã em:

$$(\omega^{2} - \frac{\phi_{11}}{m} - i\omega\Gamma_{1}) U_{1} - \frac{\phi_{14}}{m} U_{4} = \frac{e_{1}E_{1}}{m}$$
$$(\omega^{2} - \frac{\phi_{22}}{m} - i\omega\Gamma_{2}) U_{2} - \frac{\phi_{25}}{m} U_{5} = \frac{e_{2}E_{2}}{m}$$
$$(\omega^{2} - \frac{\phi_{33}}{m} - i\omega\Gamma_{3}) U_{3} - \frac{\phi_{36}}{m} U_{6} = \frac{e_{3}E_{3}}{m}$$
$$(\omega^{2} - \frac{\phi_{11}}{m} - i\omega\Gamma_{1}) U_{4} - \frac{\phi_{14}}{m} U_{1} = \frac{e_{1}E_{1}}{m}$$

-43-

$$(\omega^{2} - \frac{\phi_{22}}{m} - i\omega\Gamma_{2}) U_{5} - \frac{\phi_{25}}{m} U_{2} = \frac{e_{2}E_{2}^{*}}{m}$$
$$(\omega^{2} - \frac{\phi_{33}}{m} - i\omega\Gamma_{3}) U_{6} - \frac{\phi_{36}}{m} U_{3} = \frac{e_{3}E_{3}^{*}}{m}$$
(23)

onde:  $\frac{\gamma_{i}}{m} = \Gamma_{i}$  (i=1,2,3)

As soluções do sistema de equações lineares (23) serão:

-44-

$$\mathbf{V}_{1} = \mathbf{U}_{4} = \frac{\mathbf{e}_{1}\mathbf{E}_{1}}{\mathbf{m}} \times \frac{1}{\boldsymbol{\omega}^{2} - \boldsymbol{\Omega}_{1}^{2} - \mathbf{i}\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\Gamma}_{1}}$$

+

$$\mathbf{U}_2 = \mathbf{U}_5 = \frac{\mathbf{e}_2 \mathbf{E}_2^*}{\mathbf{m}} \times \frac{1}{\omega^2 - \Omega_2^2 - \mathbf{i}\omega\Gamma_2}$$

$$\mathbf{U}_{3} = \mathbf{U}_{6} = \frac{\mathbf{e}_{3}\mathbf{E}_{3}}{m} \times \frac{1}{\omega^{2} - \Omega_{3}^{2} - \mathbf{i}\omega\Gamma_{3}}$$
 (24)

onde  $\Omega_1, \Omega_2$  e  $\Omega_3$  são as frequências próprias de vibração dos pares. O momento de dipolo induzido será:

$$\vec{p} = -e_1 (v_1 + v_4) \hat{i} - e_2 (v_2 + v_5) \hat{j} - e_3 (v_3 + v_6) \hat{k}$$

Chamando-se de

7

$$\alpha_{i} = \frac{e_{i}^{2}}{m} \cdot \frac{1}{\Omega_{1}^{2} - \omega^{2} + i\omega\Gamma}$$

e tendo em vista (24) então:

$$\vec{p} = 2\alpha_1 E_1^* \hat{i} + 2\alpha_2 E_2^* \hat{j} + 2\alpha_3 E_3^* \hat{k}$$

-45-

Consequentemente a contribuição ao vetor polarização devida aos de feitos será |80|:

$$\Delta \vec{P} = N \ (f_{1}\alpha_{1} \ E_{1}\hat{i} \ + \ f_{2}\alpha_{2} \ E_{2}\hat{j} \ + \ f_{3}\alpha_{3} \ E_{3}\hat{k})$$

onde f<sub>i</sub> são as "forças de oscilador" para os pares de defeito, e  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  são as componentes cartesianas do campo local.

Para o cristal hospedeiro não perturbado a polarização pode ser escrita na forma:

$$\dot{P}_{O} = N_{O} \alpha_{O} \dot{E}$$

onde: N<sub>o</sub> é a densidade de fons da rede,  $\alpha_o$  a polarizabilidade do cris tal hospedeiro suposta constante e real, e É o campo local, Portanto, a polarização do sistema cristal mais defeitos será:

$$\vec{P} = \vec{P} + \Delta \vec{P}$$

Em notação matricial tenemos:

ou

1

$$\underline{\mathbf{P}} = (\mathbf{N}_0 \ \mathbf{\alpha}_0 + \mathbf{N} \ \underline{\mathbf{f}} \mathbf{\alpha}) \ \mathbf{\vec{E}}$$

Suponhamos que o campo local  $\underline{E}$  seja dado pela expres - são de Lorentz

ı

 $\underline{\mathbf{E}} = \underline{\mathbf{E}} + \frac{4\Pi}{3} \underline{\mathbf{P}} .$ 

Então

$$P = (N \underline{\alpha_0} + N \underline{f\alpha}) (\underline{\xi} + \frac{4\pi}{3} \underline{P})$$

ou

$$P_{i} = \frac{N_{0}\alpha_{0} + N_{i}f_{i}\alpha_{i}}{1 - \frac{4\pi}{3}(N_{0}\alpha_{0} + N_{0}f_{i}\alpha_{i}} E_{i} \qquad i=1,2,3$$

onde

$$X_{i} = \frac{N_{o}\alpha_{o} + N_{i} f_{i}\alpha_{i}}{1 - \frac{4\Pi}{3} (N_{o}\alpha_{o} + N f_{i}\alpha_{i})}$$

é a suscetibilidade elétrica do sistema cristal + pares. Tendo em vista que  $\varepsilon_i = 1 + 4\pi \chi_i$  obtém-se |74|:

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha_0 + \frac{4\pi}{3} N f_1 \alpha_1$$

Como:

$$\frac{n_{o}^{2}-1}{n_{o}^{2}+2} = \frac{4\pi}{3} N_{o} \alpha_{o} \quad (\text{expressão de Lorentz-Lorenz})$$

para o cristal sem defeitos, obtém-se:

$$\frac{n_{i}^{2} - 1}{n_{i}^{2} + 2} = \frac{n_{o}^{2} + 1}{n_{o}^{2} + 2} + \frac{4\Pi}{3} N f_{i} \alpha_{i}$$

onde fizemos

$$n_i^2 = \varepsilon_i$$
.

Tendo em vista que os pares perturbam muito pouco o cristal hospedeiro, suponhamos que:

$$n_i = n_o + \Delta n_i - i k_i \qquad \Delta n_i, k_i << n_o$$

onde  $\Delta n_i$  é a variação do índice de refração do meio e  $k_i$  o coefician te de extinção.

Com algumas transformações algébricas, pode-se mostrar que:

$$\Delta n_{i} = \frac{2 \Pi N f_{i} e_{i}^{2}}{9 m} \frac{(n_{o}^{2} + 2)^{2}}{n_{o}} \frac{\Omega_{i}^{2} - \omega^{2}}{(\Omega_{i}^{2} - \omega^{2})^{2} + \omega^{2} \Gamma_{i}^{2}}$$

$$k_{i} = \frac{2\Pi N f_{i}e_{i}^{2}}{9 m} \frac{(n_{o}^{2} + 2)^{2}}{n_{o}} \frac{\omega \Gamma_{i}}{(\Omega_{i}^{2} - \omega^{2})^{2} + \omega \Gamma_{i}^{2}}$$

O coeficiente de absorção

$$\alpha_{i}(\omega) = \frac{2\omega k_{i}}{c}$$

pode ser escrito como:

$$\alpha_{i}(\omega) = \frac{4\pi N f_{i}e_{i}^{2}}{9 m c} \cdot \frac{(n_{o}^{2} + 2)^{2}}{n_{o}} \frac{\omega^{2} \Gamma_{i}}{(\Omega_{i}^{2} - \omega^{2})^{2} + \omega^{2} \Gamma_{i}^{2}}$$
(25)

cujo máximo ocorre para  $\omega = \Omega_{i}$ . Seja

$$\frac{\Gamma_{i}}{\Omega_{i}} << 1$$
 (aproximação de linha estreita)

então:

$$(\Omega_{1}^{2} - \omega^{2}) = (\Omega_{1} - \omega) (\Omega_{1} + \omega) \cong 2 \Omega_{1} (\Omega_{1} - \omega)$$

Portanto:

$$\alpha_{i}(\omega) = \frac{2\Pi N f_{i}e_{i}^{2}}{9 m c} \cdot \frac{(n_{0}^{2}+2)^{2}}{n_{0}} \times \frac{(\Gamma_{i/2})}{(\Omega_{i}-\omega)^{2}+(\Gamma_{i/2})^{2}}$$
(26)

Para 
$$\omega = \Omega_1$$
 obtém-se de (25) ou (26) a expressão:

$$N_{i}f_{i} = \frac{9 m c}{4\pi e_{i}^{2}} \frac{n_{o}}{(n_{o}^{2} + 2)^{2}} \bar{\Gamma}_{i} \alpha_{i} (\Omega_{i})$$
(27)

que é similar à fórmula de Smakula e nos permite, conhecidos  $f_i$ , $\Gamma_i$ e  $a_i$  ( $\Omega_i$ ), determinar o número de pares por unidade de volume.

Da expressão (26) é fácil mostrar que a absorção integrada vale:

$$A_{i} = \int_{0}^{\infty} \alpha_{i}(\omega) d\omega \quad \frac{\prod^{2} N f_{i}e_{i}^{2}}{9 m c} \quad \frac{(n_{0}^{2} + 2)^{2}}{n_{0}}$$

### -49-

## CAPÍTULO - 4

#### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Na descrição que se segue suprimiremos o índice s no símbolo  $H_s^-$  ( $D_s^-$ ) lembrando sempre que se trata de íon  $H^-$  substitucional. Neste capítulo descreveremos algumas propriedades los sistemas KC1, RbC1, KI, NaCl e KBr dopados com hidrogênio ou deutério. Embora o sistema KC1 tenha sido estudado em detalhes em |57|, resolvemos re estudá-lo por dois motivos:

- a) Aprendermos as técnicas experimentais
- b) Obtermos novas linhas de absorção ótica correspondentes a diver sas configurações possíveis dos pares de hidrogênio.

Neste capítulo usaremos o vocabulário e o formalismo in troduzidos no capítulo anterior.

4.1 - Pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> em KCl

Na figura 9 representamos um espectro de absorção ótica típico do sistema KCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. Neste destacamos as seguintes linhas de absorção:

- Centro U, cujo máximo de absorção ocorre aproximadamente em 502 cm<sup>-1</sup>, e que corresponde à vibração localizada do ion H<sup>-</sup> isola do.
- L que corresponde aos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, vizinhos próximos, vibrando nas direções <110> em fase.
- 3) T<sub>1</sub> que corresponde aos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, vizinhos próximos, vibrando na direção <110> em fase.
- T<sub>2</sub> que corresponde aos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, vizinhos próximos, vibrando na direção <001> em fase.
- 5)  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  e  $L_{\gamma}$  corresponden aos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, cujas coordenadas relati

vas são do tipo (2,0,0), (2,1,1) e (2,2,0) respectivamente, vi brando na direção que une dois fons, em fase.

6)  $T_{1\alpha}$ ,  $T_{1\beta} \in T_{1\gamma}$  correspondem aos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, cujas coordenadas relativas são do tipo (2,0,0), (2,1,1) e (2,2,0) respectivamen te, vibrando de maneira semelhante ao modo  $T_1$ .

As linhas L,  $T_1 \in T_2$  foram identificadas pelo seu dicroísmo (figura 10), o qual está relacionado com a orientação prévia dos centros M na direção [110]. As demais linhas  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$ ,  $T_{1\alpha}$ ,  $T_{1\beta} \in T_{1\gamma}$  não apresentavam dicroísmo e foram interpretadas como sen do modos longitudinais e transversais em diversas configurações. Os indices  $\alpha, \beta \in \gamma$  significam íons H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> cujas distâncias são: 2a,  $\sqrt{6}$  a  $e \sqrt{8}$  a respectivamente, sendo <u>a</u> a metade do parâmetro da rede. O mo tivo de tal interpretação reside no fato de que a principal interação é do tipo dipolo-dipolo. De acordo com o formalismo introduzido no item 3.6 verifica-se que a interação é proporcional a R<sup>-3</sup>, fato este comprovado conforme se verifica examinando a figura 25. Na tabela XXII resumimos estas linhas para os diversos cristais.

Na figura ll mostramos as linhas de absorção ótica em um cristal hidrogenado e deuterado simultaneamente, onde são mostradas as linhas correspondentes aos pares  $H^-H^-$ ,  $D^-D^-$  e  $H^-D^-$ .

Na tabela VII resumimos os resultados por nós obtidos para diversas temperaturas.

TABELA VII - Posição das linhas para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> em KCl dadas em cm<sup>-1</sup>. E.F. e F.F. significam modos em fase e fora de fase res pectivamente.

PARES		MODO L		MODO	т <sub>1</sub>	MODO 7	CENTRO I	
		E.F.	E,F.	E.F.	F.F.	E.F.	F.F.	
	5	463,6±0,1		535, <b>5</b> ±0,1		513,6±0,1		502,4±0,
u <sup>-</sup> u <sup>-</sup>	53	462,3±0,2		537,8±0,4		512, <b>5</b> ±0,1		502,7±0,
пп	77	461,5±0,2		538,0±1		512,6±0,2		502,7±0,
	87	460,8±0,2		538,0±1		512,3±0,2		502,0±0,
	7	331,3±0,1	<u></u>	375,4±0,1	<u>,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,</u>	367,4±0,2		358,4±0,
<b>D</b> D	60	332,2±0,2		375,0±0,2		368,5±0,2		358,5±0,
	8	350,5±0,3	508,5±0,3	512,1±0,4	<u></u>	502,5±0,2	358,5±0,1	
H D	60	351,0±0,2	509,2±0,3	512,0±0,4	-	_	_	_

-51-

TABELA VII

Para os pares  $H^{-}D^{-}$  não foi possível identificar a linha correspondente ao modo  $T_1$  fora de fase, apesar de diversas a mostras e concentrações de hidrogênio e deutério terem sido utilizadas. Pela substituição isotópica do hidrogênio pelo deutério, as relações entre os números de onda correspondentes ao máximo de absorção para os dois isótopos, são próximos a  $\sqrt{2}$  conforme se consta ta pelo quadro a seguir:

LINHA	relação (h/d)	
U	1,402±0,001	(6 <sup>0</sup> K)
L	1,399±0,001	18
T <sub>1</sub>	1,426±0,001	n
T <sub>2</sub>	1,398±0,001	Ħ

o que justifica as hipóteses feitas no capítulo 3.

À medida em que aumentamos a temperatura as linhas L e  $T_2$  dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> se deslocam para a região de baixa frequência , o contrário ocorrendo com a linha  $T_1$ . O inverso acontece com os pares D<sup>-</sup>D<sup>-</sup>.

As larguras de linha por nos determinadas são apenas aproximadas, especialmente a baixas temperaturas onde as mesmas são limitadas pela resolução do aparelho. Na tabela VIII resumimos os resultados obtidos.

TABELA VIII- Largura das linhas  $\Delta \overline{v}$  em cm<sup>-1</sup> dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> em KCl.

### TABELA VIII

PARES	т ( <sup>0</sup> к)	MODO L		MODO	от <sub>1</sub>	MODO T <sub>2</sub>		
		E.F.	F.F.	E.F.	F.F.	E.F.	F.F.	
н-н-	5 53 77 87	1,2 8,3 13 15		~20 ~30 ~35 ~40		1,4 2,0 2,3 2,5		
ם־ם	7 60	1,3 5,0		~ <b>4,5</b> ~ 6,0		1,8 2,5		
HD	6	1,5	1,6	2,0	-	-	-	

Conforme se constata pela tabela VIII, todas as li nhas dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> diminuem sua largura à medida em que baixamos a temperatura, algumas de maneira pronunciada como a linha L e em menor grau no caso das  $T_1 e T_2$ . No caso dos pares D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> as linhas são um pouco mais largas que as correspondentes dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> sal vo a linha  $T_1$  que é mais fina. Nos pares H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> todas as linhas observadas são finas.

Para o modo L dos pares  $H^{-}H^{-}$  (53  $^{O}K$ ) estudamos a forma da linha e constatamos que a mesma é do tipo lorentziana pelo menos para 80% de seu perfil. O mesmo pode-se dizer do modo  $T_2$ . Quanto à linha  $T_1$ , não conseguimos analisá-la pelo fato da mesma es tar muito próxima à banda lateral de fonons de alta frequência. Porém, examinando a mesma com a diferença entre as absorções para luz polarizada nas direções [110] e [110] pode-se ter uma idéia da forma da mesma, que é assimétrica. Resta somente lembrar que estas conclusões são apenas aproximadas e deixaremos as determinações mais precisas para trabalhos futuros.

Finalmente resta frisar que nem todos os centros M contribuem para a formação de pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> (D<sup>-</sup>D<sup>-</sup>) vizinhos próximos. Em todos os experimentos constatamos o surgimento das linhas L, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>, bem como as linhas L<sub>α</sub>, L<sub>β</sub>, L<sub>γ</sub>, T<sub>1α</sub>, T<sub>1β</sub> e T<sub>1γ</sub>. O centro U também aumentava sua absorção integrada. Estes fatos podem ser explicados se imaginarmos que as reações H<sub>2</sub> + M+ pares que ocorrem no cristal |57|, fornecem pares em diversas configurações cujas coordenadas relativas podem ser: (1,1,0), (2,0,0), (2,1,0), (2,2,0) etc. Nestas con dições é evidente que os pares contribuem para o alargamento da linha do centro U.

Outro fato importante que observamos é que os centros  $R_1$ ,  $R_2$  e N reagem com as moléculas de  $H_2$ , fato este citado por HIRAI 51. Isto nos faz pensar na possibilidade de obtermos novos centros, com quatro fons H<sup>-</sup> com configurações semelhantes aos centros eletrônicos correspondentes ( $N_1$ ,  $N_2$ ), os quais podem ser obtidos de maneira controlada.

4.2 - PARES H H EM RbCl, KI e NaCl

Nas figuras 12 a 16 representamos os espectros de absorção ótica dos sistemas RbCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, KI + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> e NaCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. Nos dois primeiros sistemas identificamos as linhas L, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> pelo seu dicroísmo. No sistema NaCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> não foi possível obter a reação dos centros M com as moléculas de H<sub>2</sub> intersticial. Diversas tentativas foram feitas neste sentido, tais como variando a temperatura das amostras no intervalo de 20 °C a 50 °C durante intervalos de tempo que varia vam de dias a meses. Os resultados foram sempre negativos. O reconhecimento dos modos L, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> no NaCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> foram feitos com auxílio da lei de Ivey |71| que é válida para diversos centros de cor, incl<u>u</u> sive as transições eletrônicas e vibracionais do centro U, bem como as linhas dos pares, conforme pode $\tau$ se constatar examinando a figura 26.

Em linhas gerais os espectros para os sistemas asima mencionados são semelhantes ao obtido para o KCl, salvo menalguns detalhes. Na tabela IX resumimos os resultados obtidos para ps pares  $H^-H^-$ .

Nos sistemas especificados na tabela IX também observa mos as linhas dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> em diversas configurações, ou seja: as linhas  $L_{\alpha} \in L_{\beta}$  no RbCl - figura 12 - as linhas  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma} \in T_{1\alpha}$  no KI - figura 14 - e a linha  $L_{\alpha}$  no NaCl - figura 16  $\tau$  Todas estas li nhas obedecem a relação estabelecida no item 3.6 para a interação di polo-dipolo, o que pode ser verificado examinando-se a figura 25 e a tabela XII. Maiores detalhes serão discutidos no item 4.4.

No sistema RbCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> os deslocamentos das linhas são s<u>i</u> milares ao KCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> ao passo que nos sistemas KI + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> e NaCl + + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> eles são muito menores. No sistema NaCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> as medidas a  $15^{O}_{K}$  foram realizadas com espectrofotômetro Beckman IR-12; daí o mo tivo de apresentarem pequenas diferenças em número de ondas quando c comparadas com as do aparelho Perkin-Elmer- I80.

As larguras e formas de linha para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> nos sistemas aqui estudados têm comportamento semelhante ao KCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>.

No sistema KI + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> observamos algumas características interessantes (figura 14):

- a) A absorção integrada da linha T<sub>2</sub> é muito menor que as corresponden tes nos outros sistemas por nós estudados;
- b) A linha T<sub>1</sub> é muito mais fina que as correspondentes nos outros sistemas por nós estudados.

Nos sistemas RbCl + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, KI + H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> observamos também a reação dos centros  $R_1$ ,  $R_2$  e N com as moléculas de  $H_2$  intersticiais.

-55-

ું

	DADES	0	MODO L		MODO T <sub>1</sub>		MODO T <sub>2</sub>		
SISTEMA PARES	PARES	т(-к)	E.F.	Δν	E.F.	Δν	E.F.	Δν	CENTRO U
RbC1	н-н-	7	445,5±0,1	1,4	515,6±0,1	20	482,9±0,1	1,8	475,9±0,2
		53	442,2±0,2	10	517,4±0,1	30	<b>481,2</b> ±0,2		475,5±0,2
ĸı	н-н-	6	324,0±0,2	1,6	424,8±0,1	5	390,3±0,3	1,5	379,6±0,2
		53	324,5±0,2	7,0	427,8±0,1		-	-	380,5±0,2
		7	497,4±0,4	4,0	600,0±1,0		583,2±0,4	-	565,3±0,4
NaCl	нн	15	496,0±0,5	6,0	598,6±0,5	-	580,0±0,5	-	564,0±0,8
		77	497,3±0,5	8,0	500,0±1,0		583,5±0,2	-	565,0±0,8

.

TABELA IX- Posição das linhas para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>em RbCl, κI e WaCl em cm<sup>-1</sup>. E.F. e F.F. significam modos em fase e fora de fase. (Δν em cm<sup>-1</sup> são os valores aproximados das larguras de linha.

-56-

ç

4.3 - PARES H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> EM KBr

Na figura 17 representamos um espectro de absorção  $\delta t \underline{i}$ ca típico do sistema KBr  $\overline{+}$  H $\overline{+}$ . Neste destacamos as seguintes li nhas:

- a) L, T<sub>la</sub>, T<sub>lb</sub>, T<sub>lc</sub>, T<sub>ld</sub> e T<sub>2</sub> que correspondem aos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> vizi nhos próximos ;
- b)  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $T_{1\alpha} \in T_{1\gamma}$  que correspondem aos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> em diversas configurações e cujo significado dos símbolos é o mesmo estabel<u>e</u> cido no item 4.1. Os detalhes destas linhas serão discutidos no próximo parágrafo.

Os modos L e  $T_2$  são linhas simples o mesmo não ocorrendo com o modo  $T_1$  o qual apresenta estrutura, isto é, está composto de quatro linhas que chamaremos de  $T_{1a}$ ,  $T_{1b}$ ,  $T_{1c}$  e  $T_{1d}$ . Este fato nos levou a estudar detalhadamente este sistema. A fim de explicar mos a estrutura do modo  $T_1$ , a primeira hipótese que nos ocorreu foi a da existência de impurezas estranhas próximas ao fon H<sup>-</sup> e que pode riam dar origem a novas linhas de absorção. Para comprovar a veracidade de tal hipótese procedemos da seguinte maneira:

- Usamos cristais de diversas procedências tais como: da Harshaw Chemical Co., crescidos em nosso laboratório em atmosfera de ar e argônio, crescidos no laboratório de crescimentos de cristais da Universidade de Utah ;
- Usamos cristais coloridos aditivamente e hidrogenados com potássio e hidrogênio de diversas procedências;

3) Usamos amostras do centro e das bordas dos cristais matrizes.

Os resultados obtidos com estes testes foram sempre os mesmos, ou seja, o modo  $T_1$  apresenta as quatro linhas  $T_{1a}$ ,  $T_{1b}$ ,  $T_{1c}$ 

e T<sub>ld</sub>. Estes testes são suficientes para descartar a hipótese de im purezas estranhas.

Outra hipótese que se poderia aventar, seria supor a e xistência de outros agregados de fons H<sup>-</sup>, pois neste cristal as moléculas de H<sub>2</sub> intersticial reagem com os centros R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e N. Usando cristais com diversas concentrações de centros R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e N obtivemos sempre os mesmos resultados. Tivemos também o cuidado de analisar cristais no qual formávamos somente centros M. Este teste nos permi te afirmar que as quatro linhas T<sub>1a</sub>, T<sub>1b</sub>, T<sub>1c</sub> e T<sub>1d</sub> não são devidas a agregados de fons H<sup>-</sup>.

Pela formação sucessiva de pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> (figura 18), verificamos o crescimento das diversas linhas: L, T<sub>2</sub>, L<sub>g</sub>, L<sub>γ</sub>, T<sub>1α</sub>, T<sub>1γ</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>1a</sub>, T<sub>1b</sub>, T<sub>1c</sub> e T<sub>1d</sub>, bem como o aumento do centro U e suas bandas laterais de fonons de alta frequência. Na figura 19 mostramos o espe<u>c</u> tro de absorção ótica obtido com luz polarizada nas direções [110] e [110] no qual constatamos o dicroísmo das linhas L, T<sub>1a</sub>, T<sub>1b</sub>, T<sub>1c</sub> e T<sub>1d</sub>.

Com a eliminação das hipóteses de impurezas estranhas, <u>a</u> gregados de íons H<sup>-</sup> e tendo em vista os dois últimos experimentos, é evidente que as quatro linhas do modo T<sub>1</sub> estão associadas aos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> vizinhos próximos. No próximo capítulo discutiremos este modo de vibração em detalhes.

Outro fato interessante ocorre quando substituimos o hidrogênio pelo deutério. Nas figuras 20 e 21 representamos o espectro de absorção ótica do sistema KBr +  $D^{-}D^{-}$ . Neste destacamos as linhas L,  $T_1$ ,  $T_2$  no qual se nota que o modo  $T_1$  é uma linha simples e relativa mente fina. Esta última observação nos mostra que para o modo  $T_1$  dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> ter estrutura deve haver alguma relação com a massa do íon e consequentemente com sua amplitude ou frequência própria de vibra ção.

Na figura 22 mostramos o espectro de transmissão ótica para um cristàl hidrogenado e deuterado simultaneamente. Para o recohhecimento das linhas correspondentes aos pares H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> utilizamos luz polarizada nas direções [110] e  $[1\overline{10}]$ , conforme se constata observando as figuras 23 e 24. Foi impossível localizar-se as linhas cor respondentes aos pares H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> para o modo T<sub>2</sub> de vibração.

Na tabela X resumimos os resultados obtidos para os pares H.H., D.D. e H.D. em KBr.

À temperatura de 6 <sup>O</sup>K a relação entre os números de on das correspondentes ao máximo de absorção para os pares  $H^{-}H^{-} = D^{-}D^{-}$ é próxima a  $\sqrt{2}^{-}$ , conforme se verifica pelo quadro abaixo:

LINHA	RELAÇÃO (H/D)
$U$ $L$ $T_{1a}$ $T_{1b}$ $T_{1c}$ $T_{1d}$ $T_{2}$	1,401 ± 0,001 1,402 ± 0,001 1,448 ± 0,001 1,424 ± 0,001 1,405 ± 0,001 1,389 ± 0,001 1,392 ± 0,001
1	

Da tabela X verifica-se que as linhas L e  $T_2$  dos pares  $H^-H^-$  se deslocam para a região de baixa frequência à medida em que aumentamos a temperatura. As linhas correspondentes ao modo  $T_1$  não tiveram suas posições determinadas com precisão, pois à temperatura de nitrogênio líquido não é mais possível resolvê-las.

Nos pares  $\vec{D}$  os deslocamentos são semelhantes aos pares H H porém menores. Para os pares H D não foi possível medir as linhas a nitrogênio líquido pois estas se confumidem com o centro U, tanto na região do hidrogênio como na do deutério. O modo T<sub>1</sub> dos pares D D foi medido com a máxima resolução possível para o aparelho (~ 0,7 cm<sup>-1</sup>) não se constatando estrutura alguma na mesma.

As larguras de linhas por nós determinadas para os p**ares** H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> em KBr são aproximadas e na tabela XI resumimos os resultados obtidos.

-59-

TABELA X-Posição das linhas em KBr. н , е F.F. em cm<sup>-1</sup> significam em fase para pares н-н-, ወ fora ם ס de fase Ø 

1

¢.

. ^

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	r	<b>T</b>				,					<b>r</b>				•	L L
PARES	т ( <sup>о</sup> к)		MC	ODO	L			MODO	тı			MODO	<sup>г</sup> 2		CENTRO II	
		E	.F.		F.	F.	Ε.	F.	F.	F.	E.	F.	F.	F.		-† à
	6	402	2;4±(	),2			*				457,	2±0,2			446,5±0,2	
нн	53	400	),8±0	),4							456,	1±0,6			446,3±0,1	
	6	287	7,1±0	),2			342,9±0,1				328,4±0,1				318,7±0,2	-
עע	60	286	6,6±(	),5			343,	2±0,5			328,	2±0,5			319,0±0,1	
HD	6	306	5,8±0	),2	453	8,0±0,	461,	3±0,3	323,	0±0,2					-	
	MODO T								.,							
				т (	к) -	Tla	T <sub>lb</sub> T <sub>lc</sub>				T <sub>1d</sub>					
			F	6		496,5	0,2	488,4	0,1	482,0	0,4	476,2	0,1	1		

~475,5

~486,5

53

æ,

~494

-60-

		MODO	L	MODO	Tl	MODO T <sub>2</sub>		
PARES	T (K)	E.F.	. F.F.	E.F.	F.F.	E.F.	F.F.	
н-н-	6	1,6				2,2		
	53	10		-		-		
	େ	2,0		6,0		2,0		
מט	60	8,0		-				
HD	6	1,6	1,6	2,0	1,6		-	

TABELA XI - Larguras de linhas  $\Delta \overline{\nu}$  em cm<sup>-1</sup> para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> em Kbr.

MODO T <sub>1</sub>								
Tla	Tlb	Tlc	Tld					
~2,0	~6,0	~5,0	~3,5					

à medida em que aumentamos a temperatura todas as linhas se alargam. A única largura de linha que conseguimos determinar com certa segurança foi a linha L para os pares  $H^-H^-$  e  $D^-D^-$ . Para o modo  $T_1$  dos pares  $H^-H^-$  fizemos uma tentativa de separação das linhas e daí determinamos suas larguras. Para os pares  $H^-D^-$  todas as li nhas observadas são finas a baixa temperatura.

Uma análise aproximada da forma das linhas  $L \in T_2$  para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> e D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> nos mostrou que as mesmas são aproximadamente lo - rentzianas.

A fim de obtermos informações adicionais sobre os modos  $T_1$  dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> e D<sup>-</sup>D<sup>-</sup>, aplicamos tensões mecânicas no cristal na direção [100] e examinamos o espectro de absorção com uma luz polarizada e não polarizada. Os resultados obtidos para T= 7  $^{\circ}$ K são os

especificados no quadro abaixo:

PARES	н-н-				DD
ESTADO DE POLARIZAÇÃO	Tla	Tlb	Tlc	Tld	т <sub>2</sub>
Luz não polarizada	496,8	489,0	482,6	476,6	328,8
luz polarizada na direção [010]	496,3	488,8	482,6	476,3	328,3
luz polarizada na direção [100]	497,0	489,3	482,6	476,8	329,2

Estes espectros foram obtidos com resolução de 1,8 cm<sup>-1</sup> p<u>a</u> ra os pares D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e 1,6 cm<sup>-1</sup> para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. Os valores para a li nha T<sub>1c</sub> são apenas aproximados. A tensão mecânica foi estimada em cerca de 150 kgf/cm<sup>2</sup> |72| pelo deslocamento do centro U, que era da ordem de 0,4 cm<sup>-1</sup>. Não se constatou nenhuma mudança significativa nas formas das linhas. Maiores detalhes discutiremos no próximo capítulo.

4.4 - OUTRAS CONFIGURAÇÕES PARA OS PARES

Conforme citamos nos itens anteriores, observamos linhas de absorção ótica compreendidas entre o Centro U e as linhas L e  $T_1$ . Estas aumentavam sua absorção integrada à medida que formávamos os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> (ou D<sup>-</sup>D<sup>-</sup>).

De acordo com o modelo estabelecido no item 3.6, íons de mesma massa  $m_1 = m_2$ , têm frequências próprias de vibração dadas por:

$$\Omega_2^2 = \omega_1^2 + \frac{e_2^2}{mR^3} \qquad (\text{modo } T_1 \text{ em fase})$$
$$\Omega_3^2 = \omega_1^2 - \frac{2e_3^2}{mR^3} \qquad (\text{modo } L \text{ em fase})$$

Portanto, o módulo da diferença entre os quadrados das frequências do centro U e do modo  $T_1(L)$  deve ser proporcional a  $R^{-3}$ . Dentro dos erros experimentais este fato foi comprovado conforme se constata examinando a figura 25. Na tabela XII resumimos os resultados experimentais observados. É interessante notar-se que as cargas efetivas variam muito pouco com a configuração dos pares. No próximo capítulo faremos comparação dos resultados experimentais com os por nós calculados.

TABELA XII- Número de onda em cm<sup>-1</sup> para o máximo de absorção ótica dos modos L e T<sub>1</sub>. Os índices  $\alpha$ ,  $\beta \in \gamma$  significam pares de íons H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> cujas coordenadas relativas são do tipo (2,0,0) , (2,1,0) e (2,2,0) respectivamente.

$T = 7 \circ K$	La	L <sub>3</sub>	L <sub>Y</sub>	$T_{l\alpha}$	Tlβ	Tly
KC1	478,8	495,0	497,1	-	509,5	505,8
KBr	431,5	438,5	441,9	463,0	-	450,5
KI	361,5	369,6	374,9	-	-	384,0
RbCl	463,0	-	471,4	-	-	-
NaCl	539,6	-	-	-	-	-
			1			
	L					

-63-

-64-

# CAPÍTULO - 5

#### DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

# 5.1 POSIÇÃO DAS LINHAS

O tratamento teórico dos pares de defeitos em redes cristalinas foram realizados por diversos autores. A maioria resolve o problema de dois defeitos isotópicos em cadeias unidimensionais mo noatômicas |43|, |75|, |78| e diatômicas |76|, |77|, |79|, cujas posi ções relativas são Inn (nearest-neighbor), 2nn, etc. Cálculo similar foi realizado por TAKENO |79| para uma rede cúbica, monoatômica com pares de defeitos isotópicos. Estes trabalhos fornecem algumas infor mações dentre as quais citamos: frequência dos modos localizados simétricos e antissimétricos, condições para a existência dos mesmos absorção ótica, variação da energia de ponto zero da rede, etc..

Parte dos trabalhos acima citados utilizam para cálculo o método da função de Green, formalismo este de complexidade razoave<u>l</u> mente grande quando aplicado a uma estrutura cristalina do tipo NaCl com dois defeitos não isotópicos. Por este motivo usaremos **nes**te trabalho o modelo de rede estática conforme especificamos no capítulo 3.

De acordo com as expressões (13) e (13a) as frequências próprias dos pares são dadas pelas fórmulas:

$$\Omega_{1}^{2} = \frac{B_{11} + B_{jj}}{2} + \sqrt{\frac{B_{11} - B_{jj}^{2}}{2} + B_{ij}^{2}}$$

$$\Omega_{j}^{2} = \frac{B_{11} + B_{jj}}{2} - \sqrt{\frac{B_{11} - B_{jj}^{2}}{2} + B_{ij}^{2}}$$

onde ii,jj podem assumir os valores 11,44; 22,55; 33,66 e  $B_{ii}, B_{jj}$  e  $B_{ij}$  são dadas pelas expressões (21).

Experimentalmente se constata que  $\Omega_1^2 + \Omega_j^2 \approx \omega_1^2 + \omega_2^2$  o que nos indica que os coeficientes  $A_{11}$  são em geral muito pequenos. Nas estimativas que se seguem vamos supor que  $A_{11}=0$ . As constantes de força e as cargas efetivas serão calculadas com auxílio dos dados experimentais dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> salvo no caso do KBr onde usamos para o modo T<sub>2</sub> os dados dos pares D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> por razões óbvias. Nas tabelas XIII e XIV resumimos os resultados obtidos para os sistemas por nós estudados.

SISTEMA	CENTRO U	MODO L	MODO T <sub>1</sub>	MODO T <sub>2</sub>
	¢ii	<sup>¢</sup> 36	<sup>¢</sup> 25	¢14
KCl	14944±16	-2225±13	2040±14	676±13
KBr	11837±5	-2222±11	1890±22	574±12
KI	8556±8	-2323±12	2159±10	489±14
RbCl	13447±5	-1663±8	2337±8	398±8
NaCl	17230±49	-4284±27	2400±76	1220±39

TABELA XIII- Constantes de forças efetivas para pares de defeitos em dina/cm.

TABELA XIV- Carga efetiva dos íons em unidades de car ga eletrônica.

SISTEMA	MODO L	MODO T <sub>1</sub>	MODO T <sub>2</sub>
	e <sub>3</sub> /e	e <sub>2</sub> /e	e <sub>l</sub> /e
ксі	0,651±0,002	0,883±0,003	0,508±0,005
KBr	0,700±0,002	0,915±0,005	0,50 <b>3</b> ±0,005
KI	0,792±0,002	1,018±0,003	0,514±0,008
RbCl	0,603±0,001	1,010±0,002	0,417±0,004
NaCl	0,767±0,004	0,813±0,002	0,579±0,002
	]		

-65-

Os valores da carga efetiva do Íon H<sup>-</sup> concordam razoavelmente com os valores obtidos por BILZ |36| (e\*/e ~ 0,5 - 0,8). Com auxílio das expressões (13), (13a), (15), das regras de seleção e da tabela XIII ou XIV podemos estimar as frequências dos modos localizados para os diversos pares de defeitos. Na t<u>a</u> bela XV resumimos os resultados obtidos.

Da tabela XV verifica-se que para os modos  $L_{I} T_{1} e T_{2}$ as maiores discrepâncias observadas são 0,3%, 5% e l% respectivamente.

Por discrepância queremos significar

$$\frac{\nabla_{exp} - \nabla_{cal}}{\nabla_{exp}}$$

Quanto ao modo  $T_1$  dos pares  $H^H$  em KBr não se pode afirmar com certeza quais das linhas  $T_{1a}$ ,  $T_{1b}$ ,  $T_{1c} \in T_{1d}$  (tabela X) corresponde ao mesmo modo nos pares  $D^D$ .

Existe certa incerteza na localização dos modos T<sub>1</sub> pois estas linhas são sempre assimétricas em todos os sistemas por nós a nalizados. Para o KBr por exemplo, a "centro-frequência" da banda é definida pela expressão [83]:

$$\overline{\nabla}_{\text{ctr}} = \frac{\int \alpha(\overline{\nu}) \ \overline{\nu} \ d\overline{\nu}}{\int \alpha(\overline{\nu}) \ d \ \overline{\nu}}$$

onde  $\alpha(\overline{\nu})$  é o coeficiente de absorção.

Para os pares  $D^{-}D^{-}\overline{v}_{ctr} = 339,8 \text{ cm}^{-1}$  ao passo que o má ximo de  $\alpha(\overline{v})$  ocorre em 342,9 cm<sup>-1</sup>. Analogamente para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> cu ja "centro-frequência" vale  $\overline{v}_{ctr} = 485,8 \text{ cm}^{-1}$ . Os cálculos teóricos usando a "centro-frequência" nos dão discrepâncias menores (2%) que nas estimativas anteriores.

É fato comprovado que a vibração localizada do fon H em halogenetos alcalinos não pode ser considerada como um defeito puramente isotópico |32|, |35|. Uma vez que o raio iônico do fon H<sup>-</sup> não é exatamente igual ao do fon substituido, é de se esperar certa rela-
TABELA XV- Posição das linhas para os pares  $H^{-}H^{-}$ ,  $D^{-}D^{-} e H^{-}D^{-}$ em cm<sup>-1</sup> para os sistemas KCl, KBr, KI, RbCl e NaCl à 7 <sup>O</sup>K. <sup>\*</sup>Os valores experimentais para o KBr + +  $H^{-}H^{-}$  são 496,5, 488,4, 482,0 e 476,2 cm<sup>-1</sup>.

SISTEMA		MODO	L	MODO T1		MODO T <sub>2</sub>	
		exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
кс1+н-н-	EF	463,6	463,6	535,5	535,5	513,6	513,6
	FF	-	538,4	-	467,0	-	490,4
KC1+D <sup>-</sup> D <sup>-</sup>	EF	331,3	331,2	375,4	381,6	367,4	366,2
	FF	-	383,7	-	333,6	-	350,4
кс1+н-р	EF	350,5	350,7	512,1	506,9	502,5	502,9
	FF	508,5	507,8	-	351,9	358,5	357,7
кв <b>г+</b> н <sup>-</sup> н <sup>-</sup>	EF	402,4	402,4	*	480,8	457,2	457,2
	FF	-	486,6	-	409,3	-	432,2
KBr+D_D	EF	287,1	287,8	342,9	342,9	328,4	326,2
	FF	-	346,9	-	308,7	-	311,0
KBr+H D	EF	306,8	307,9	461,3	452,0	-	447,0
	FF	453,0	453,9	323,0	310,9	-	318,0
кі+н-н_	EF	324,0	324,0	424,8	424,8	390,3	390,3
	FF	-	428,0	-	328,2	-	368,6
KI+D <sup>-</sup> D <sup>-</sup>	EF	-	240,9	-	309,5	_	285,9
	FFF	-	311,8	_	243,8	-	271,1
KI+H_D_	EF	-	260,0	-	391,0	-	380,2
	FF	-	392,6	-	262,4	-	277,7
RbC1+H <sup>-</sup> H	EEF	445,5	445,5	515,6	515,6	482,9	482,9
	FF	-	504,5	-	432,6	-	468,8

-67-

## TABELA XV (Continuação)

SISTEMA		MODO	L	MODO	Tl	modo t <sub>2</sub>		
		exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	
RbC1+D_D_	EF	-	317,7	-	366,9		343,9	
	FF	-	359,1	-	308,6	-	334,0	
RbC1+H D	EF		333,9	-	428,8		476,1	
	FF	-	479,5	-	329,2	-	338,7	
NaCl+H <sup>-</sup> H <sup>-</sup>	EF	497,4	497,4	600,0	600,0	583,2	583,2	
F	FF	-	625,9	-	528,3	-	546,8	
NaCl+D_D_	EF	_	360,5	-	431,6	-	419,8	
	FF	-	449,6	<b></b>	381,9		394,7	
NaCl+H <sup>-</sup> D <sup>-</sup>	EF	-	388,1	-	569,8	-	566,5	
	FF	<i>.</i>	578,8	-	401,1	-	405,8	

4

÷

xação da rede em torno do defeito. Em função das novas constantes de força, pode-se estimar o valor da relaxação medida pelo parâmetro  $\delta =$ =  $(a-a_0)/a_0$ , onde <u>a</u> é a distância entre o fon H<sup>-</sup> e o fon lnn e  $a_0$  a mesma distância em ausência do defeito. Os valores estimados para  $\delta$ variam segundo o modelo que se adota para as forças bem como o valor do raio iônico do fon H<sup>-</sup>. Para o KCl<sup>+</sup>por exemplo,

 $\delta = +0,38$  |43|,  $\delta = -28$  |13|,  $\delta = -58$  |81|.

Levando-se em conta a relaxação da rede pode-se indu zir o fato das constantes de força (cargas efetivas) serem ligeira mente diferentes para os diversos modos de vibração.

Dos dados experimentais dos pares H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> podemos estimar os valores dos coeficientes A<sub>11</sub>. Para o KCl obtém: A<sub>11</sub> = +7 dina/cm , A<sub>22</sub> =+390 dina/cm e A<sub>33</sub> = +22 dina/cm, ao passo que para o KBr A<sub>11</sub> =0 dina/cm, A<sub>22</sub> = +640 dina/cm e A<sub>33</sub> = -63 dina/cm. De um modo geral  $\phi_{1,j}/A_{1,j} <<1$ .

Obviamente uma discussão mais rigorosa dos diversos coeficientes perde sentido, tendo em vista o modelo adotado por nós . Num modelo mais rigoroso devemos levar em conta que os íons da rede vibram, efeitos de anarmonicidade, relaxação da rede etc..

A figura 26 mostra que os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> obedecem uma lei similar à relaxação de Ivey |71|, |21|, pelo menos para o intervalo de parâmetros de rede dos cristais examinados. Para cada família K<sup>+</sup> ou Cl<sup>-</sup> obtém-se a relação  $\overline{v}_i = C_i/d^{ni}$ , onde:  $\overline{v}_i$  é o número de onda do máximo de absorção ótica para os modos L(i=3), T<sub>1</sub>(i=2) e T<sub>2</sub> (i=1); <u>d</u> é a constante da rede e C<sub>1</sub>, n<sub>1</sub> constantes. Na tabela XVI r<u>e</u> sumimos os valores de C<sub>1</sub> e n<sub>1</sub> por nós obtidos. TABELA XVI- Lei de Ivey para os pares  $H^{-}H^{-}$ , onde  $\overline{v}_{i}$  é dado em cm<sup>-1</sup> e d em Å.

моро	FAMILIA K <sup>+</sup>	FAMILIA CI
L	logv <sub>3</sub> = 5.13247-3.08571logd	logv <sub>3</sub> = 3.21060-0.68341logd
T <sub>1</sub>	logv <sub>2</sub> = 4.31688-1.9870110gd	logv <sub>2</sub> = 3.51186-0.97908logd
T <sub>2</sub>	$\log \overline{v}_1 = 4.58961 - 2.30565 \log d$	logv <sub>1</sub> = 3.66388-1.19526logd
н-	$\log \overline{v}_{H} = 4.61559 - 2.40000 \log d$	logv <sub>H</sub> = 3.57602-1.09903logd

Extrapolando a lei de Ivey para parâmetros de rede meno res que o por nós estudados, por exemplo, para o sistema KF (d = = 5.348 Å) obtém-se:  $\overline{v}_{H} = 736 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\overline{v}_{3} = 773 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\overline{v}_{2} = 740 \text{ cm}^{-1}$ e  $\overline{v}_{1} = 754 \text{ cm}^{-1}$ , isto é, os modos L,  $T_{1}$  e  $T_{2}$  têm frequências pró ximas ao centro U e maiores que este. De acordo com o modelo de inte ração dipolo-dipolo (21) pode-se escrever:

$$\overline{v}_{i}^{2} = \overline{v}_{H}^{2} \pm \frac{A_{i}}{d^{3}}$$

Para o modo L  $\overline{\nu}_3 \langle \overline{\nu}_H$  o que contraria a previsão feita acima com a lei de Ivey. Existe uma maneira de explicar este fato. Substituindo na expressão acima  $\overline{\nu}_H^2 = C^2/d^{2n}$  (Lei de Ivey

Substituindo na expressão acima  $v_{\rm H}^- = C^-/d^{--}$  (Lei de Ivey para o centro U), obtém-se:

$$\overline{\nu}_{i} = \overline{\nu}_{H} (1 \pm \frac{A_{i}}{c^{2}} d^{2n-3})^{1/2}$$
(28)

A qual para pequenos intervalos de <u>d</u> pode ser substituida por  $\overline{v}_{i}$  =  $C_{i}/d^{n}$  i.

Usando a expressão (28) podemos estimar, por exemplo, o modo L para o KF. Sendo n=2,4 e  $e_3 \simeq 0,62$  então:

 $A_3/C^2 = 6 \times 10^{-3}$  e  $\overline{v}_3 \cong 730 \text{ cm}^{-1} < \overline{v}_H$ 

- 70-

Um exame dos pares  $H^{-}H^{-}$  no sistema KF torna-se interes ante pelo fato das linhas serem muito próximas ao centro U. Outra maneira de explicar o resultado da lei de Ivey para o modo L no KF, seria supor que o coeficiente  $A_{33}$  fôsse negativo e em módulo maior que a interação dipolo-dipolo.

As linhas dos pares  $H^{-}H^{-}$   $(D^{-}D^{-})$  no sistema KBr, quando submetido a tensões mecânicas apresentam pequenos deslocamentos na direção de alta frequência conforme especificamos no parágrafo 4.3. Estes deslocamentos são da ordem de grandeza dos obtidos por FRITZ |72| para o centro U em KCl e KI. De maneira similar ao centro U , quando aplicamos tensões na direção [100] e observamos os espectros de absorção com luz polarizada nas direções [100] e [010] os máximos ocorrem em posições ligeiramente diferentes. Para o campo eletromagnético  $\vec{E}$  paralelo a <u>P</u>, os pares que mais contribuem para a absorção ótica (modo T<sub>1</sub>) são aqueles cujas direções são especificadas por <101>. Quando o campo eletromagnético E é perpendicular à <u>P</u> os pares que mais contribuem são aqueles cujas direções são especificadas por <011>.

Usando as equações da elasticidade, as variações rela tivas das distâncias entre os pares nas direções <101> e <011> são dadas respectivamente por:

$$\frac{\Delta R_{1}}{R_{0}} = - \frac{P}{2} (S_{11} - S_{12})$$

$$\frac{\Delta R_2}{R_0} = P_{12} S_{12}$$

onde: <u>P</u> é a tensão, S<sub>11</sub> e S<sub>12</sub> as constantes elásticas do sistema não perturbado e R<sub>0</sub> =  $\sqrt{2^{1}}$ a.

Fendo em vista que 
$$\overline{v}_2^2 = \overline{v}_H^2 + \frac{R_2}{R^3}$$

o deslocamento do modo  $T_1$  devido a  $\Delta R$  será:

-7'1-

$$\Delta \overline{\nu}_2 = \frac{\nu_H}{\overline{\nu}_2} \Delta \overline{\nu}_H - \frac{3}{2} \frac{A_2}{R_0^3} \cdot \frac{\Delta R}{R_0}$$

Tomando  $\Delta \overline{v}_{H} \cong 0,4$  e <u>P</u>  $\approx 150 \text{ kgf/cm}^2$  obtém-se pa-

**E** 1] P 
$$\Delta \overline{\nu}_2 \approx 0,42 \text{ cm}^{-1}$$
  
**E** 1 P  $\Delta \overline{\nu}_2 \approx 0,36 \text{ cm}^{-1}$ 

Estes valores são menores que os obtidos experimentalmente. Na realidade o problema é bem mais complexo que o aqui expos to |72|. Efeitos de anarmonicidade, deformações locais são algumas das causas das discordâncias.

### 5.2 - OUTRAS LINHAS

Outras configurações são possíveis para os pares de defeitos (H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> ou D<sup>-</sup>D<sup>-</sup>) além da lnn. As linhas que batizamos com os í<u>n</u> dices  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  correspondem a pares de íons cujas configurações são 2nn, 3nn e 4nn respectivamente. A configuração 2nn tem simetria pontual D<sub>4n</sub> e consequentemente  $\Omega_3^{\alpha} \neq \Omega_2^{\alpha} = \Omega_1^{\alpha}$ , onde 1,2 e 3 se referem aos modos T<sub>2</sub>, T<sub>1</sub> e L respectivamente. Para as configurações 3nn e 4nn as simetrias pontuais são C<sub>2n</sub> e D<sub>2h</sub> respectivamente e como consequência os modos L, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> infravermelho-ativos não são degenerados.

cia os modos L, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> infravermelho-ativos não são degenerados. Na figura 25 representamos  $\overline{\nu}_{\rm H}^2 - \overline{\nu}^2$  em função de (a/R)<sup>3</sup>, onde <u>a</u> é a distância entre os ions H<sup>-</sup> e o ion alcalino vizinho próximo, e R a distância entre os pares de ion H<sup>-</sup>, a saber:  $\sqrt{2}$  a ,  $\sqrt{4}$  a ,  $\sqrt{6}$  a e  $\sqrt{8}$  a. Os resultados obtidos são compatíveis com as expressões

$$\Omega_{3}^{2} = \omega_{1}^{2} - \frac{2e_{3}^{2}}{R^{3}}$$
$$\Omega_{2}^{2} = \omega_{1}^{2} + \frac{e_{2}^{2}}{R^{3}}$$

ra

Se tomarmos as mesmas cargas efetivas obtidas para os pares na configuração lnn podemos estimar o número de onda para o máximo de absorção das diversas configurações. Na tabela XVII resumimos os resultados obtidos para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. Nesta nota-se que as maiores discrepâncias não atingem 1% o que nos indica que as cargas efetivas praticamente não variam com a configuração dos pares.

Alguns comentários podem ser feitos com relação à natureza das cargas efetivas dos ions. No vácuo a energia de interação dipolo-dipolo é dada por (18):

$$V_{dd} = \vec{p}_1 \circ \phi(\vec{R}) \circ \vec{p}_2$$

Em um meio cristalino (Rede cúbica) esta energia de interação fica alterada pelo fato dos fons da rede serem polarizáveis. Para dipolos devidos a impurezas substitucionais suficientemente afas tados, a energia de interação dipolo-dipolo deve ser substituida por [70]:

$$V_{dd} = \left(\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon}\right)^2 \frac{1}{\varepsilon} \vec{p}_1' \cdot \phi(\vec{R}) \cdot \vec{p}_2'$$

Onde estão sendo levados em consideração o efeito de "Screening" e o campo local pelo fator  $\left(\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon}\right)^2 \frac{1}{\varepsilon}$  e em  $\vec{p}_1'$  o fato das impurezas serem substitucionais e terem polarizabilidades diferentes das dos fons da rede. O valor de  $\vec{p}_1'$  depende da posição relativa dos fons impurezas.

Se fizermos  $\vec{p}_1' = \vec{p}_1 e \epsilon = \epsilon_{\omega}$  a correção para a carga efetiva será dada por:

$$e_{i}^{\star} = e_{i} \frac{3\sqrt{\varepsilon^{2}}}{(\varepsilon + 2)}$$

Para halogenetos alcalinos  $e_i^{\pi} \approx 1,05e_i$  onde  $e_i^{\prime} \in a$  carga efetiva determinada experimentalmente.

Se levarmos em conta somente o efeito de "Screening" e o fato de  $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$  (pois as linhas ocorrem nas proximidades da frequência

SISTEMA	Lα		Ľβ		Γ	•	Tla	X	т 1	3	T <sub>l</sub> -	Y
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
KCl	487,8	488,8	495,0	495,2	497,]	497,7		514,4	509,5	508,9	505,8	505,9
KBr	431,5	431,4	438,5	438,4	441,9	441,2	463,0	461,8	-	454,9	450,5	451,9
KI	361,5	360,9	369,6	369,6	374,9	373,1	-	396,2	-	388,7	-	385,5
RbC1	463,0	465,4	-	470,2	471,4	472,2	-	490,3	-	483,8		481,0
NaCl	539,6	542,3		552,9	-	557,3		577,8	-	572,1	-	569,8

TABELA XVII- Número de onda dos máximos de absorção ótica em cm<sup>-1</sup> para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> em diversas conf<u>i</u> gurações a T~7 <sup>O</sup>K.

-74 -

æ,

.

de Reststrahlem). As discrepâncias para as frequências calculadas são maiores (~ 20%) que em ausência da correção |57|.

Infelizmente o cálculo analítico de  $\vec{p}_1^{'}$  é bastante complicado. Para uma rede cúbica monoatômica MAHN |70| mostra que em primeira aproximação  $\vec{p}_1^{'}$  é proporcional ao quadrado da polarizabilidade  $\propto$  dos fons da rede e ao quadrado do volume v<sub>o</sub> por fon.

Na figura 27 representamos um gráfico das cargas efetivas dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> em função de  $V_0^2(\alpha_{(+)} + \alpha_{(-)})^2$  onde para cálculo <u>u</u> samos as polarizabilidades de Pauling |82|. Nesta observa-se certa correlação entre as cargas efetivas e a polarizabilidade dos fons da rede.

Tendo-se em vista os resultados obtidos para as diversas configurações dos pares é de se esperar que as correções na energia de interação dipolo-dipolo variam muito pouco com a configuração dos mesmos.

5.3 - "FORÇA DO OSCILADOR"

Conforme citamos no capítulo 4 as linhas correspondentes aos modos L e  $T_2$  são aproximadamente Lorentzianas. Utilizando o formalismo descrito no item 3.7 vamos obter uma expressão similar à fórmula de Smakula, que nos permita estimar a densidade de pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> orientados caoticamente em halogenetos alcalinos. Para tal escolhemos a linha L pelo fato da mesma estar praticamente isolada, mesmo a temperaturas relativamente altas (100  $^{O}$ K).

A fim de evitar erros na forma e no coeficiente de absorção da linha L, devida à resolução inadequada do aparelho, as medidas foram realizadas a temperatura de nitrogênio líquido (77 <sup>O</sup>K).

RAMSAY |84| mostra que quando a largura espectral é metade da verdadeira largura de linha, o erro cometido na absorção é da or dem de 20% e a diferença na absorção integrada da ordem 2-3%, o que indica que o decréscimo na absorção é parcialmente compensado pelo aumento da largura de linha. Em nossas medidas a relação entre a largura espectral e a largura de linha é da ordem de 1/5. Nestas condições as

-75-

-76-

correções são pequenas, especialmente na absorção integrada.

Conforme citamos anteriormente a reação entre as moléculas de hidrogênio intersticial e os centros M é bastante "explosi va", no sentido de sempre obtermos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> em diversas configur<u>a</u> ções, lnn, 2nn, 3nn,..., U. Como as densidades dos pares nas configurações 2nn,... etc são muito menores que lnn podemos escrever em primeira aproximação:

$$M + H_2$$
 (Intersticial)  $\rightarrow H^-H^-$  (lnn)

A densidade de centros M nos cristais por nós utilizados pode ser estimada com auxílio da fórmula [58]:

$$N_{M} f_{M} = 0,87 \times 10^{17} C_{M} W_{M} \alpha_{M}$$
 (29)

onde  $C_{M} = \frac{n}{(n^{2}+2)^{2}}$ ; n é o índice de refração do cristal hospedeiro

não perturbado na região de absorção do centro M,  $W_M$  a meia largura em eV,  $\alpha_M$  o coeficiente de absorção em cm<sup>-1</sup>,  $N_M$  a densidade de cen - tros M (cm<sup>-3</sup>), e f<sub>M</sub> a "força do oscilador" aparente.

De acordo com a expressão (27) a densidade de pares  $H^{-}H^{-}$  para o modo L é dada por:

$$N_{3}f_{3} = \frac{9mc}{2e^{2}} C_{3} W_{3} \alpha_{3}$$

onde:  $C_3 = \frac{n_0}{(n_0^2+2)^2}$  e  $W_3$  a meia largura em Hz.

Expressando W<sub>2</sub> em meV pode-se escrever:

$$N_3 f_3 = 2,37 \times 10^{17} C_3 W_3 \alpha_3$$
 (30)

Tendo em vista a reação entre os centros M e as moléculas de hidrogênio intersticial, então  $N_M = N_3$ . Das expressões (29) e (30) obtemos:

$$\frac{\mathbf{f}_{3}}{\mathbf{f}_{M}} \stackrel{\simeq}{=} 2,722 \quad \frac{\mathbf{C}_{3}}{\mathbf{C}_{M}} \quad \frac{\mathbf{W}_{3}}{\mathbf{W}_{M}} \quad \frac{\alpha_{3}}{\alpha_{M}}$$
(31)

A "força de oscilador" f<sub>3</sub> bem como f<sub>M</sub> são na realidade aparentes |58| pois fornecem as concentrações de pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> e cen tros M orientados caoticamente.

Com auxílio da (31) e dos valores experimentais de  $\alpha_3$ ,  $\alpha_M$ ,  $W_3$  e  $W_M$  estimamos a relação  $f_3/f_M$  à temperaturas abaixo especificadas:

SISTEMA	f <sub>3</sub> /f <sub>M</sub>	f <sub>M</sub>  58	f <sub>3</sub>
ксі	3,5	0,36	1,26
KBr	2,3	0,24	0,55
KI	1,1	?	-
RbC1	2,9	?	-

As dispersões nos valores de  $f_3/f_M$  são da ordem de 15 a 20%. Os valores de  $f_3$  podem conter erros razoavelmente grandes d<u>e</u> vido principalmente às hipóteses feitas bem como à incerteza nos v<u>a</u> lores de  $f_M$  [58]. (por exemplo no sistema KCl 0,2< $f_M$ <0,4 e no KBr 0,1< $f_M$ <0,3)

Variando-se a temperatura em pequeno intervalo obtevese para o sistema KCl os seguintes valores de  $f_3/f_M$ :

т ( <sup>0</sup> к)	f <sub>3</sub> /f <sub>M</sub>
53	4,2
77	3,5
87	3,3

-77 -

Como a variação de  $f_M$  com a temperatura é muito pequena  $(\frac{df_M}{dT} = -5x10^{-4} \circ_K^{-1})$  a variação de  $f_3/f_M$  é devida principalmente à  $f_3$  que no caso vale  $\frac{df_3}{dT} = 10^{-2} \circ_K^{-1} \cong$  constante.

Dos resultados obtidos pode-se afirmar que em primeira aproximação a "força de oscilador"  $f_3$  é independente da temperatura (53 <sup>O</sup>K <T< 87 <sup>O</sup>K). Resultado similar se obtém analisando a absorção integrada do modo L.

Num estudo mais elaborado deveríamos levar em consideração as linhas L, L<sub> $\alpha$ </sub>, L<sub> $\beta$ </sub>,...U, que sempre ocorrem na reação dos cen - tros M com as moléculas de hidrogênio intersticiais.

### 5.4 - DESLOCAMENTO E LARGURA DAS LINHAS

O deslocamento do máximo de absorção do centro U em halogenetos alcalinos e em cristais do tipo  $CaF_2$  depende do tipo de cristal e da região de temperatura que se considera |28|, |26|. Para T>100 <sup>O</sup>K o deslocamento varia linearmente com a temperatura e para os sistemas KCl, KBr, RaCl e NaCl  $\frac{d\overline{\nu}_H}{dt} < 0$  ao passo que para o NaBr, dtKI e  $CaF_2 = \frac{d\overline{\nu}_H}{dt} > 0$ . Normalmente se atribue este deslocamento a dois

- efeitos:
- a) Influência da expansão térmica, a qual produz modificações nos parâmetros da energia potencial. Normalmente a expansão produz um decréscimo na frequência do modo localizado |24|.
- b) Termos anarmônicos de terceira e quarta ordem na energia poten cial afetam o coeficiente de absorção do modo localizado, de tal forma que o mesmo é proporcional |36|, |85|, |86|, |87|:

$$\frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_{O}(\omega)}{\left[\omega - \omega_{O} - P_{O}(\omega)\right]^{2} + \left[\Gamma_{O}(\omega)\right]^{2}}$$

onde 
$$\omega_0$$
 é a frequência do modo localizado,  $P_0(\omega)$  o deslocamento na  
frequência e  $\Gamma_0(\omega)$  o amortecimento. Tanto  $P_0(\omega)$  como  $\Gamma_0(\omega)$  dependem  
dos parâmetros de  $V_3$ ,  $V_4$  e da temperatura. Segundo ELLIOTT |26|à tem  
peraturas altas o deslocamento é proporcional a T e à baixas tempera  
turas o mesmo é proporcional a T<sup>4</sup>.

-7 9-

Para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> nos sistemas por nos examinados cons tatamos (Tabelas VII, IX e X) que no intervalo de 6-80 <sup>O</sup>K vale em <u>ge</u> ral as seguintes relações:

$$\frac{d\overline{v}_{1}}{dT} < 0 \qquad \frac{d\overline{v}_{2}}{dT} > 0 \qquad \frac{d\overline{v}_{3}}{dT} < 0$$

sendo que nos pares  $D^{-}D^{-}$  os sinais das derivadas são exatamente opos tos (salvo modo  $T_1$  no KBr) e os módulos um pouco menores.

Para o centro U no KCl os deslocamentos (T<100 <sup>O</sup>K) são da ordem:

$$\left(\frac{1}{\Delta T} \quad \frac{\Delta \overline{\nu}}{\overline{\nu}}\right)_{H} \cong -8 \times 10^{-6} \quad 0_{K} \quad \left(\frac{1}{\Delta T} \quad \frac{\Delta \overline{\nu}}{\overline{\nu}}\right)_{D} \cong 0$$

ao passo que para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> estes são de uma ordem de grandeza maior.

$$\frac{\Delta \overline{\nu}_{1}}{\Delta T \overline{\nu}_{1}} \approx -3 \times 10^{-5} \, {}^{\circ} \mathrm{K}^{-1}, \quad \frac{\Delta \overline{\nu}_{2}}{\Delta T \overline{\nu}_{2}} \approx +6 \times 10^{-5} \, {}^{\circ} \mathrm{K}^{-1}$$
$$\frac{\Delta \overline{\nu}_{3}}{\Delta T \overline{\nu}_{3}} \approx -7 \times 10^{-5} \, {}^{\circ} \mathrm{K}^{-1}.$$

A variação do parâmetro de rede devida a expansão té<u>r</u> mica não é suficiente para explicar estes deslocamentos. **Provavel** mente a explicação seja similar, àquela dada para o centro U, isto é, efeitos de expansão térmica e anarmonicidade.

Obviamente estas conclusões são apenas aproximadas e um estudo experimental mais detalhado torna-se aqui necessário.

Infelizmente o estudo dos pares (H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup>) à temperaturas superiores a T=100 <sup>O</sup>K torna-se difícil pois as linhas L, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> começam a se superpor ao centro U e suas bandas laterais de fonons.

No caso de centro U, é admitido que o alargamento das linhas está relacionado com vida média do estado excitado do modo lo calizado, relativo ao processo de decomposição em dois ou três fonons. Em geral  $\overline{v_D} \langle 2\overline{v_m} e 2\overline{v_m} \langle \overline{v_H} \langle 3\overline{v_m}$  onde  $\overline{v_m}$  é o número de onda máximo dos fonons da rede. Para o caso deutério o decaimento do modo localizado em dois fonons da rede é possível se levarmos em conta na energia potencial termos de V<sub>3</sub>. No caso do hidrogênio são necessários pelo me nos três fonons (V<sub>4</sub>). Estes processos foram calculados por diversos autores |26|, |36|, |85|, |86|, |87|, |88|, |90|, e explicam parcialmente os resultados obtidos.

À temperaturas suficientemente altas ELLIOTT |26| acredita que o processo dominante para o alargamento das linhas  $(H_{p}D^{-})$ provém do espalhamento elástico de fonons modificando o estado do modo localizado.

Para os pares as larguras de linhas dos modos L, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> apresentam certas peculiaridades. Em resumo podemos citar:

- a) Todas as larguras de linha apresentam forte dependência com a temperatura, em particular os modos L e T<sub>1</sub>;
- b) O modo  $T_1$  tem largura de linha superior aos modo L e  $T_2$ , mesmo à temperaturas baixas ( ${\sim}6^{\circ}K$ );
- c) O modo T<sub>1</sub> para os pares D<sup>D</sup> tem largura de linha inferior ao correspondente nos pares H<sup>H</sup>;
- d) Todos os modos observados para os pares  $H^{-}D^{-}$  tem largura de linha pequena (  $\Delta \overline{v} < 2,0 \text{ cm}^{-1}$ ).

Uma maneira de explicar os resultddos experimentais, se ria supor a possibilidade de após a excitação ótica de determinado mo do localizado, este decair em outro modo localizado e num fonon da rede, via acoplamento anarmônico. Tal transição ocorreria entre modos com mesma polarização ou polarizações diferentes |57|. Por exemplo  $T_1(EF) \rightarrow T_1(FF)$  ou  $T_1(EF) \rightarrow T_2(FF)$ .

Para nós parece mais razoável a primeira possibilidade. Esquematicamente teríamos o seguinte |90|:



isto é, o foton se acopla com o momento de dipolo de primeira ordem  $\vec{M}_1$  e cria um modo localizado  $T_1(E.F)$ , este via termos de  $H_3$  decairia em um modo  $T_1(FF)$  e num fonon da rede  $\omega(T_1)$ . Outro processo seria aquele em que o foton cria um modo  $T_1(FF)$  e um fonon  $\omega(T_1)$  da rede , via acoplamento com o momento de dipolo de segunda ordem.

Admitiremos que a distribuição de densidade de estados  $D(\omega)$  de fonons que se acoplam com os modos localizados é aproximadamente dada pelas bandas laterais de fonons |57|. O processo acima terá grande possibilidade de ocorrer se  $\omega(\text{fonon})$  estiver em uma região onde  $D(\omega)$  for apreciável. Para o sistema KCl+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>,  $\omega(T_1) = 68,5 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega(T_2) = 23,2 \text{ cm}^{-1}$ . Na figura 28 representamos a banda lateral de fonons onde  $\omega(T_1)$  e  $\omega(T_2)$  estão representados por uma flecha simples e du pla respectivamente. Os pontos 1,2,3,4 e 5 são as energias correspondentes aos pontos críticos nas curvas de dispersão do KCl puro 93]. Os significados dos números são os seguintes:

Nesta figura observa-se que  $\omega(T_1)$  ocorre próximo ao má -

-81-

ximo de  $D(\omega)$  e  $(T_2)$  ocorre em uma região onde  $D(\omega)$  é pequeno. Ra ciocínio análogo pode ser repetido para os pares  $D^{-}D^{-}$  e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> o qual é sempre coerente.

O alargamento da linha L com o aumento de temperatura, seria explicado pelo fato de existir fonons da rede com frequência  $\omega(L) = 74.8 \text{ cm}^{-1}$  e com densidade suficiente (fig.28), de tal forma que o processo L(EF)+L(FF) seja provável. Esquematicamente teríamos, por exemplo |90|:



Uma análise da "largura da linha" com a temperatura, para os modos  $T_1 e T_2$  no KCl+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> é mostrada na figura 29. Podemos interpretar semi-quantitativamente os resultados obtidos com um processo de dois fonons, no qual a dependência com a temperatura é do tipo |91|, |36|:

 $(1+\overline{n}_{L})(1+\overline{n}_{F}) - \overline{n}_{L}\overline{n}_{F} = 1 + \overline{n}_{L} + \overline{n}_{F}$ onde  $\overline{n}_{L} = \left[\exp\left(\frac{h\omega_{L}}{kT}\right) - 1\right]^{1}$ ,  $\overline{n}_{F} = \left[\exp\left(\frac{h\omega_{F}}{kT}\right) - 1\right]^{-1}$  são os números

de ocupação térmica de fonons com energia  $h\omega_L e h\omega_F$  respectivamente;  $\omega_L e \omega_F$  se referem às frequências do modo localizado fora de fase e fonon de rede respectivamente. A largura de linha deve ser proporcional a |85|:

$$\Delta \overline{v} \quad \alpha \, 1 \, + \, \left[ \exp\left(\frac{h\omega_{\rm L}}{kT}\right) \, - \, 1 \right]^{-1} \, + \, \left[ \exp\left(\frac{h\omega_{\rm F}}{kT}\right) \, - \, 1 \right]^{-1}$$

Como  $h_{\omega_{L}} >> kT$ , o termo em  $\omega_{L}$  pode ser desprezado e então:

$$\delta \overline{v} \, \alpha \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\omega_{\rm F}}{kT}\right) \right]^{-1}$$

Na figura 29 a expressão acima é representada por linha contínua para  $\omega_F = \omega(T_1) = 70 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_F = \omega(T_2) = 45 \text{ cm}^{-1}$ , onde observa-se a boa concordância com os valores experimentais.

\$

Para os modos  $T_1 e T_2$  dos pares D D em KCl se obtém resultados similares (com a diferença de que aqui o modo  $T_1$  tem  $\Delta v = 6 \text{ cm}^{-1}$ , valor este inferior àquele dos pares H H.

Resultado coerente se obtém com a linha L(60 <sup>O</sup>K<T<100 <sup>O</sup>K). A única diferença é que agora a largura de linha é proporcional a  $\left[\exp\left(\frac{h\omega(L)}{L}\right) - 1\right]^{-1}$ .

kT Resultado similar ao descrito para o KCl, vale para os demais sistemas por nós estudados (fig.30), salvo para o modo  $T_1$  em fase nos sistemas RbCl+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> e KBr+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>.

No RbCl+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> a energia  $\omega(T_1) = 83 \text{ cm}^{-1}$  ocorre em região (fig.30) onde D( $\omega$ ) é pequeno. Se considerarmos o decaimento T<sub>1</sub>(BF)+ +T<sub>2</sub>(FF) a diferença de energias é de 46,8 cm<sup>-1</sup> a qual coincide prat<u>i</u> camente com o máximo de D( $\omega$ ). Neste sistema acredita-se que o último processo seja o principal responsável pelo alargamento da linha com o aumento de temperatura.

O caso mais interessante é o da linha  $T_1$  no KBr+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, a qual apresenta estrutura. Conforme discutimos no item 4.3, esta estrutura não é devida a impurezas estranhas ou agregados de ions H<sup>-</sup>. Uma hipótese que poderia ser aventada a fim de explicar esta estrutura, seria supor que os fons H<sup>-</sup> estivessem "fora de centro" com duas posições de equilíbrio para cada um. Com isso conseguimos explicar a estrutura do modo  $T_1$  porém<sup>-</sup>dificilmente a ausência de estrutura nos demais modos (L,T<sub>2</sub>).

Se considerarmos o processo  $T_1(EF) + T_1(FF)$  a diferença de energia vale  $w(T_1) = 71,5 \text{ cm}^{-1}$ , a qual ocorre em um mínimo de D(w). O mesmo não acontece com o processo  $T_1(EF) + T_2(FF)$  cuja diferença de e nergia é 48,6 cm<sup>-1</sup> onde D(w) é máximo.

De acordo com a tabela XV o valor teórico do modo  $T_1$  (EF) é 480,8 cm<sup>-1</sup> e a banda experimental que mais se aproxima deste valor

-83-

é a linha  $T_{1c}$  cuja energia vale 482,0 cm<sup>-1</sup>. Provavelmente esta linha corresponde ao modo  $T_1$  nos pares no sistema KBr+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>.

Na figura 30 representamos a banda lateral de fonons no KBr, onde 1,2,3,4 e 5 são os pontos críticos das curvas de dispersão do cristal puro e cujas energias são |92|:

> 1 - Ramo TA (100)  $\overline{v} = (41,7\pm0,7) \text{ cm}^{-1}$ 2 - Ramo TA (1/2,1/2,1/2)  $\overline{v} = (73,3\pm1)0$  cm<sup>-1</sup> 3 - Ramo LA (100)  $\overline{v} = (89,3\pm2,3) \text{ cm}^{-1}$ 4 - Ramo LA (1/2,1/2, 1/2)  $\overline{v} \equiv (94,0\pm1,3) \text{ cm}^{-1}$ 5 - Ramo TO (0 0 0)  $\overline{v} = (120\pm1) \text{ cm}^{-1}$

A esta altura vale a pena resumirmos algumas proprieda des dos pares no sistema KBr.

- Os modos T<sub>1</sub> nos pares D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> não apresentam estrutura, bem como nenhum dos outros modos (L,T<sub>2</sub>);
- 2) A diferença entre as energias dos modos  $T_1$  (EF) e  $T_1$  (FF) para os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> ocorre próximo ao ponto crítico 2;
- A diferença de energias entre as linhas T<sub>la</sub> e T<sub>ld</sub> vale 20,3 cm<sup>-1</sup>, ao passo que a diferença de energia entre os pontos críticos 4 e 2 vale 20,7 cm<sup>-1</sup>;
- 4) A diferença de energias entre as linhas  $T_{lb} e T_{ld}$  vale 12,2 cm<sup>-1</sup>, ao passo que a diferença de energia entre os pontos críticos 3 e 2 vale 16,0 cm<sup>-1</sup>;
- 5) A diferença de energia entre as linhas  $T_{1c} \in T_{1d}$  vale 5,8 cm<sup>-1</sup> ao passo que a diferença de energias entre os pontos 4 e 3 vale 4,7 cm<sup>-1</sup>.

Nestas circunstâncias é de se esperar o que modo  $T_1$  no KBr+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, espelhe em seu espectro de absorção parte do espectro de fo nons da rede. A explicação do mecanismo deste processo requer um estu do teórico mais detalhado dos pares.

No sistema RbCl+H<sup>H</sup> a energia  $\omega(T_1)$  ocorre próxima ao

-84-

ponto crítico 3, porém a transição  $T_1(EF) + T_2(FF)$ , cuja diferença de energia é 46,8 cm<sup>-1</sup> e coincide com o máximo  $D(\omega)$  o que torna este processo bastante provável. Além do mais neste sistema as distâncias (ou energia) entre os pontos 2,3 e 4 são maiores que no KBr. Note-se também que no RbCl a banda lateral de fonons não apresenta estrutura como no KBr.

Um provável candidato a apresentar a estrutura no modo  $T_1$ , é o sistema KI+D D, pois  $\omega(T_1) = 66 \text{ cm}^{-1}$  ocorre próxima ao ponto crítico 2 (fig. 30)e além do mais a configuração dos pontos críticos 2,3 e 4 é semelhante ao KBr. Uma análise experimental deste sistema torna-se interessante a fim de se comprovar esta última hipótese.

#### 5.5 - CONCLUSÕES GERAIS

Tendo em vista os resultados obtidos no item 5,1, pode afirmar que o modelo de rede estática fornece resultados razoavelme<u>n</u> te bons no que concerne à posição das linhas. Esta aproximação é fisicamente aceitável, uma vez que, sendo a massa do hidrogênio muito pequena, durante um período de oscilação dos íons vizinhos o íon H<sup>-</sup> executa diversas oscilações. Nestas condições ele vê os vizinhos como se estivessem praticamente em repouso.

Pode-se também afirmar que a principal parte na energia potencial de interação entre os pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> é do tipo d<u>i</u> polo-dipolo, a qual varia com R<sup>-3</sup>. Com auxílio desta lei foi possível reconhecer outras configurações para os pares, a saber, as linhas  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$ ,  $T_{1\alpha}$ ,  $T_{1\beta}$  e  $T_{1\gamma}$ . Da obtenção destas linhas pode-se i<u>n</u> duzir que a reação dos centros M com as moléculas de H<sub>2</sub> intersticial é bastante "explosiva".

Levando-se em conta a relaxação da rede em torno do de feito e a forma da energia potencial de interação dipolo-dipolo des crita no item 5.2, pode-se entender qualitativamente o motivo das cargas efetivas serem diferentes para os diversos modos L,  $T_1 \in T_2$ .

A variação da largura de linha com a temperatura, bem como o fato da diferença de energia entre os modos em fase e fora de fa

se coincidir com algum máximo de  $D(\omega)$  (a vida média do estado excitado do modo localizado é pequena) ou mínimo (a vida média é grande) é coerente com o processo de dois fonons descrito no item 5.4.

As discrepâncias entre os valores calculados e observa dos para o modo  $T_1$  nos diversos halogenetos alcalinos, bem como a forma assimétrica e estrutura nas linhas indicam a existência de a coplamento do modo localizado com os modos da rede. Acoplamento este, devido muito provavelmente a termos anarmônicos cúbicos ou quârticos.

Obviamente um estudo de espalhamento Raman dos pares nos halogenetos alcalinos, seria de grande valia, a fim de comprovar as hipóteses aqui feitas. Especialmente nos sistemas KBr e KI pois jã é conhecido este fenômeno para estes cristais dopados com hidrogênio e deutério |96|.

# -87-

### APÊNDICE

### DESCRIÇÃO QUÂNTICA DOS OSCILADORES HARMÔNICOS ACOPLADOS

O hamiltoniano para os osciladores harmônicos acoplados em coordenadas normais pode ser escrito como;

$$H = T + V = \frac{1}{2} \frac{6}{i=1} p_{1}^{2} + \frac{1}{2} \frac{6}{i=1} \Omega_{1}^{2} Q_{1}^{2}$$
(A-1)

onde  $P_i = \frac{\partial L}{\partial Q_i}$ 

A quantização da expressão acima nos fornece a equação:

$$\hat{H} \psi = (\hat{T} + \hat{V}) \psi = E \psi \qquad (A-2)$$

onde

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{6} \left[ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} - \Omega_i^2 Q_i^2 \right]$$

é o operador hamiltoniano.

A equação (A-1) pode ser resolvida pelo processo de separação de variáveis.

Seja  $\psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_6) = \psi_1(Q_1) \psi_2(Q_2) \dots \psi_6(Q_6)$  então a equação (15) pode-se desdobrar em 6 equações diferenciais do tipo:

$$-\frac{\kappa^2}{2} \frac{d^2 \psi_i}{d Q_i^2} + \frac{1}{2} \Omega_i^2 Q_i^2 \psi_i = E_i \psi_i \qquad i=1,2,\ldots,6$$

(A-3)

onde  $E = \sum_{i=1}^{6} E_i$  é a auto-energia dos osciladores acoplados. i=1

A expressão (A-3) nada mais é do que a equação de Schrödinger para um oscilador harmônico simples, cuja solução é dada por:

$$\Psi_{n_{i}}(Q_{i}) = \left(\frac{1}{2^{n_{i}} n_{i}!}\right)^{1/2} \left(\frac{\Omega_{i}}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\Omega_{i} Q_{i}^{2}}{2 \hbar}\right) H_{n_{i}} \left(\sqrt{\frac{\Omega_{i}}{\hbar}} Q_{i}\right)$$

onde

$$H_n \left( \sqrt{\frac{\Omega_i}{n}} Q_i \right)$$

é o polinômio de Hermite de ordem n<sub>i</sub>.

As auto-energias E, são então expressas por :

$$E_{i} = E_{n_{i}} = (n_{i} + \frac{1}{2}) \not = \Omega_{i}$$
  $n_{i} = 0, 1, 2, ...$ 

Portanto, a auto-energia para os osciladores acoplados pode ser escrita como:

$$E_{n_{1},n_{2},\ldots,n_{6}} = \sum_{i=1}^{6} (n_{i} + \frac{1}{2}) (A \cap \Omega_{i})$$
(A-4)

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação da posição de linhas para os Pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e
   H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> nos sistemas KI, NaBr, NaI, RbBr e RbI. A finalidade de es
   colhermos estes cristais é múltipla, pois podemos analisar os se
   guintes tópicos:
  - 1.1 Posição das linhas com consequente extensão da lei de Ivey
  - 1.2 Análise dos modos T<sub>1</sub> e possíveis estruturas dos mesmos (KI+D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e NaBr+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>)
  - 1.3 Estudo do deslocamento e largura de linha com a temperatura para os modos L,  $T_1 \in T_2$ , cujo objetivo é confirmar de ma neira insofismável os resultados por nós obtidos bem como servir de base para estudos teóricos futuros.
- 2) Análise dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> em cristais do tipo CaF<sub>2</sub> e CsBr, pois nestes as configurações dos pares são diferentes daquelas dos halogenetos alcalinos.
- 3) Estudo detalhado de outras configurações dos pares em halogenetos alcalinos, bem como a reação dos centros M com moléculas de  $H_2$ intersticial. Deste estudo obteríamos uma série de informações tais como: deslocamento e larguras das linhas  $\alpha,\beta$  e  $\gamma$ , relações de intensidade, força de oscilador.
- Estudo sistemático do efeito de tensões mecânicas sobre os cris tais com pares com o objetivo de obtermos informações adicionais sobre as forças atuantes nos pares.
- 5) Espalhamento Raman dos pares, em particular nos sistemas KBr e KI.

### DIZERES DAS FIGURAS

- FIGURA 1 Espectro de absorção ótica do sistema KBr+H<sup>-</sup> antes da formação de pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. As linhas L e T<sub>2</sub> correspondem a pares de fons H<sup>-</sup>, vizinhos próximos, formados por chance estatística. As linhas L<sub> $\alpha$ </sub>, L<sub> $\beta$ </sub> e L<sub> $\gamma$ </sub> correspondem a p<u>a</u> res em diversas configurações. Detalhes destas linhas são discutidos nos ítens 4.1 e 4.4.
- FIGURA 2 Espectro de absorção ótica do centro M em  $KCl+H_2$  com luz polarizada nas direções [110] e [110].
- FIGURA 3 Espectro de absorção ótica do centro M em KBr+H<sub>2</sub>+D<sub>2</sub> com luz polarizada nas direções [110] e [110].
- FIGURA 4 Espectro de absorção ótica do centro M em KI+H<sub>2</sub> com luz polarizada nas direções [110] e [110].
- FIGURA 5 Espectro de absorção ótica do centro M em RbCl+H<sub>2</sub> com luz polarizada nas direções [110] e [110].
- FIGURA 6 Curva de calibração do termistor Allen-Bradley 2300, 1/8W.
- FIGURA 7 Corte esquemático do cristal segundo o plano (001), onde mostramos os fons impurezas l e 2 na direção [110], bem como o sistema de coordenadas utilizado para cálculo.
- FIGURA 8 Sistemas de coordenadas utilizadas para determinação das matrizes S do item 3.1.
- FIGURA 9 Espectro de absorção ótica do KCl+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> após formação dos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. As linhas L, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> correspondem aos pares, vizinhos próximos. As linhas L<sub> $\alpha$ </sub>, L<sub> $\beta$ </sub>, L<sub> $\gamma$ </sub>, T<sub>1 $\alpha$ </sub> e T<sub>1 $\gamma$ </sub> são pares em diversas configurações. Para detalhes vide itens 4.1 e 4.4.
- FIGURA 10 Espectro de absorção ótica do KCl+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> com luz polariza da nas direções [110] e [1I0].

-90-

- -91-
- FIGURA 11 Espectro de absorção ótica do KCl+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>+ D<sup>-</sup>D<sup>-</sup>+ H<sup>-</sup>D<sup>-</sup>. Neste mostramos as linhas correspondentes aos pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup>. Para detalhes vide tabela VII.
- FIGURA 12 Espectro de absorção ótica do RbCl+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. Neste mostramos as linhas L,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $L_\alpha \in L_\gamma$ .
- FIGURA 13 Espectro de absorção ótica do RbCl+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> com luz polarizada nas direções [110] e [1I0].
- FIGURA 14 Espectro de absorção ótica do KI+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> após formação dos pares. Note-se a pequena absorção integrada do modo  $T_2^{-}$ e a largura da linha do modo  $T_1$ .
- FIGURA 15 Espectro de absorção ótica do KI+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> com luz polariza da nas direções [110] e [110].
- FIGURA 16 Espectro de absorção ótica do NaCl+H H . Os pares foram obtidos por chance estatística e a posição das linhas d<u>e</u> terminadas com auxílio da lei de Ivey.
- FIGURA 17 Espectro de absorção ótica do KBr+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. Note-se a estrutura do modo  $T_1$ .
- FIGURA 18 Espectro de absorção ótica do KBr+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. Note-se que após a segunda formação de pares todas as linhas aumentaram sua absorção integrada inclusive as bandas laterais de fonons do ion H<sup>-</sup>.
- **FIGURA 19** Espectro de absorção ótica do KBr+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup> com luz polarizada nas direções [110] e  $[1\overline{10}]$ . Note-se que todas as li nhas do modo T<sub>1</sub> apresentam **a mesma** polarização.
- FIGURA 20 Espectro de absorção ótica do KBr+D<sup>-</sup>D<sup>-</sup>. Note-se que a l<u>i</u> nha T<sub>1</sub> neste sistema é simples.
- FIGURA 21 Espectro de absorção ótica do KBr+D<sup>D</sup> com luz polarizada nas direções [110] e [1I0].
- FIGURA 22 Espectro de absorção ótica do KBr com pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>, D<sup>-</sup>D<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>D<sup>-</sup>. Para detalhes vide tabela X.

- FIGURA 23 Espectro de absorção ótica do KBr+H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> com luz p<u>o</u> larizada nas direções [110] e [110].
- FIGURA 24 Espectro de absorção ótica do KBr+D<sup>-</sup>D<sup>-</sup>+H<sup>-</sup>D<sup>-</sup> com luz p<u>o</u> larizada nas direções [110] e [110].
- FIGURA 25 Linhas L,L<sub> $\alpha$ </sub>,L<sub> $\beta$ </sub> e L nos sistemas KCl, KBr, KI, RbCl e NaCl com pares H<sup>-</sup>H<sup>-</sup>. Detalhes são discutidos nos itens 4.4 e 5.2.
- FIGURA 26 Lei de Ivey para os modos L,  $T_1 \in T_2$  dos pares  $H^-H^-$ .
- FIGURA 27 Correlação entre cargas efetivas e polarizabilidades dos fons da rede para os modos L,  $T_1$  e  $T_2$ .
- FIGURA 28 Banda lateral de fonons do sistema KCl+H<sup>-</sup>. Os números 1, 2,3,4 e 5 são os pontos críticos das curvas de disper são do cristal puro. Para detalhes consultar o item 5,4.
- FIGURA 29 Largura de linha em função da temperatura. A curva contínua é a meia largura calculada.
- FIGURA 30 Bandas laterais de fonons dos cristais de KBr+H<sup>-</sup>, RbCl+H<sup>-</sup>, KI+H<sup>-</sup> e NaCl+H<sup>-</sup>. Os números 1,2,3,4 e 5 são os pontos críticos das curvas de dispersão dos cristais pu ros.

## -93-

# <u>B</u> <u>I</u> <u>B</u> <u>L</u> <u>I</u> <u>O</u> <u>G</u> <u>R</u> <u>A</u> <u>F</u> <u>I</u> <u>A</u>

1)	C.J.Delbecq, B.Smaller, P.H.Yuster. Phys.Rev. <u>104</u> , 599 (1956).
2)	R.Hilsch, R.W.Pohl. Trans.Faraday Soc. 34, 883 (1938).
3)	H.Pick. Optical Prop.of Solids, edited by F.Abelés - North Holland Publishing Co. Amsterdam London, pg.654 (1972).
4)	J.H.Schulman, W.D.Compton. Color Centers in Solids. Pergamon Press Book N.Y. (1962).
5)	W.B.Fowler. Physics of Color Centers. Academic Press N.Y. Edited by W.B.Fowler (1968).
6)	C.J.Delbecq, P.H.Yuster. Phys.Rev. <u>104</u> , 605 (1956).
7)	R.G.Bessent, W.Hayes. Proc.Roy.Soc. <u>A285</u> , 430 (1965).
8)	R.G.Bessent, et all. Phys.Letters <u>15</u> , 115 (1965).
9)	W.Hayes, S.W.Hodby. Proc.Roy.Soc. <u>A294</u> , 359 (1966).
10)	B.S.Gourary, F.J.Adrian. Solid State Physics 10, 127 (1960).
111	H.N.Spector, S.S.Mitra, H.N.Schmersing. Phys.Rev. <u>46</u> , 2676 (1967).
12)	R.F.Wood, U.Öpik. Phys.Rev. <u>162</u> , 736 (1967).
13)	R.F.Wood, R.L.Gilbert. Phys.Rev. <u>162</u> , 746 (1967).
14)	H.Seidel, H.G.Wolf. Physics of Color Centers. Edited by W.B.Fowler, Academic Press, pg.604 (1968).
15)	H.Pick. International Conference on Color Centers, Oregon State College (1959).
16)	G.Schaefer. J.Phys.Chem.Sol. <u>12</u> , 233 (1960).
17)	I.M.Lifschitz. J.Phys.USSR 7, 215 (1943).
18)	A.J.Sievres. Localized Excitations in Solids. Edited by R.F.Wallis - Plenum Press N.Y. pg. 27 (1968).
19)	A.A.Maradudin. Solid State Phys. Edited by F.Seitz- vol.19 pg. 1 (1966).

- 20) L.Genzel. Optical Prop.of Solids. Edited by S.Nudelman e S.S.Milva, Plenum Press N.Y. pg. 453 (1969),
- 21) M.V.Klein. Phys. of Color Centers. Edited by W.B.Fowler -Academic Press N.Y., pg.430 (1968).
- 22) A.Mitsuishi, H.Yoshinaga, Progress Theoretical Physics (Kyoto) Supp. 241, nº 23 (1962).
- 23) D.Baurle, B.Fritz. Phys.St.Solidi 24, 207 (1967).
- 24) B.Fritz. Localized Excitation in Solids. Edited by R.F.Wallis , Plënum Press N.Y. pg. 480 (1968).
- 25) R.J.Elliot, W.Hayes, G.D.Jones, H.F.McDonald, C.T.Sennet. Proc. Roy.Soc. <u>A289</u>, 1 (1965).
- 26) H.Dotsch, W.Gebhard, C.G.Martins. Sol.Stat.Com. 3, 297 (1965).
- 27) B.Fritz, U.Gross, D.Baurle. Phys.Stat.Solidi 11, 231 (1965).
- 28) D.N.Mirlin, I.I.Reshina. Sov.Phys.Sol.State 6, 2454 (1965).
- 29) S.S.Mitra, V.Brada. Phys.Rev. 145, 626 (1966).
- 30) R.W.MacPherson, T.Timusk. Canadian Journal of Phys. <u>48</u>, 2176 (1970).
- 31) S.S.Jaswal, D.S.Montgomery. Phys.Rev. <u>135</u>, A 1257 (1964).
- 32) R.Fieschi, G.F.Nardelli, N.Ferzi. Phys.Rev. 138, A 203 (1965).
- 33) S.S.Jaswal. Phys.Rev. <u>140</u>, A 687 (1965).
- 34) J.B.Page, D.Strauch. Phys.Stat.Solidi 24, 469 (1967).
- 35) H.Bilg, D.Strauch, B.Fritz. Journal de Physique 27 (sup) C2-3 (1963).
- 36) Nguyen X.Xinh. Phys.Rev. <u>163</u>, 896 (1967).
- 37) J.B.Page, B.G.Dick. Phys.Rev. 163, 910 (1967).
- 38) A.A.Maradudin. Localized Excitation in Solids. Edited by R.F.Wallis, Plenum Press N.Y. pg. 1 (1968).
- 39) A.A.Maradudin. Solid State Physics. Edited by F.Seitz <u>18</u>, pg. 274 (1966).

-	95	-
---	----	---

- 40) A.A.Maradudin. E.W.Montrol, G.H.Weiss. Solid State Physics . Edited by F.Seitz supp 3 (1963).
- 41) L.Genzer. Optical Prop. of Solids. Edited by Nudelman e Mitra, Plenum Press, N.Y. pg. 453 (1969).
- 42) W.Ludwig . Theory of Crystal Defect. Proceeding of the Summer School held in Hrazani, Academic Press N.Y. pg. 57 (1966).
- 43) S.Bala, D.P.S.Malin, A.K.Ghatck. J.Phys. Chem.Solids <u>33</u>, 1885 (1972).
- 44) S.Bala, D.P.S.Malin, A.K.Ghatck. J.Phys. Chem. Solids <u>33</u>, (1885) (1972).
- 45) M.Lanno, P.Lenglart. Journal de Physique 32, 427 (1971).
- 46) D.Legersie, M.Lanno, L.Dobrzynsky. Journal de Physique <u>32</u>, 963 (1971).
- 47) M.Lanno, L.Dobrzynsky. J. of Phys. and Chem. of Solids 32, 1447 (1972).
- 48) W.Barth, B.Fritz. Phys.Stat.Sol. <u>19</u>, 515 (1967).
- 49) D.N.Mirlin, I.I.Reshina. Sov.Phys.Sold.Stat. 8, 116 (1966).
- 50) D.N.Chambers, R.C.Newman. J.Phys.C.Solid St.Phys. <u>4</u>, 517 (1971).
- 51) M.Hirai. J. of the Phys.Soc. of Japan <u>15</u>, 1308 (1960).
- 52) W.Möller, R.Kaiser, H.Bilz. Phys.Lett. 32A, 171 (1970).
- 53) T.L.Templeton, B.P.Clayman. Sold.State Comm. 9, 697 (1971).
- 54) C.Delbecq. Zeits für physik, 171, 560 (1963).
- 55) M.F.Souza, A.D.Gongora, M.Aegerter, F.Lüty. Phys.Rev.Lett. 25 1426 (1970).
- 56) M.F.Souza, F.Lüty. Intern. Color Center Symposium Paper 106 Reading (1971).

57)	M.F.Souza, F.Lüty. Physical Review B8, 5866 (1973).
58)	W.D.Compton, H.Rabin. Solid St.Physics <u>16</u> , 121 (1964).
59)	F.Rosenberger. Mat. Res. Bull.1, 55 (1966).
60)	C.Z.Van Doorn. Rev.Sci. Inst. <u>32</u> , 755 (1961).
61)	J.A.Gongora. Tesis de grado, México (1970).
62)	F.Okamoto. Phys.Rev. <u>124</u> , 1090 (1961).
63)	C.S.Williams, O.A.Bleckund. Optics. Wiley-Interscience N.Y. pg. 37 (1972).
64)	R.P.Bauman. Absorption Spectroscopy. J.Wiley & Sons. Inc. N.Y. (1967).
65)	G.K.White. Exp. Thec. in Low Temperature Phys.Oxford Univ.Press,
66)	M.Born, K.Huang. Dynamical Theory of Crystal Lattice. Oxford
	Univ.Press. London pg. 173 (1968).
67)	G.Turrel. Infrared and Raman Spectra of Crystals Academic Press London (1972).
68)	J.S.Lamont. Application of Finite Group. Academic Press, N.Y. pg. 99 (1959).
69)	B.Di Bartolo. Optical Interaction in Solids. J.Wiley & Sons * Inc., N.Y. pg. 268 (1968).
70)	G.D.Mahn. Phys.Rev. <u>153</u> , 983 (1967).
71)	H.F.Ivey. Phys.Rev. <u>72</u> , 341 (1947).
72)	B.Fritz, J.Gerlach, U.Gross. Localized Excitation in Solids. Edited by R.F.Wallis, Plenum Press, N.Y. pg 504 (1968).
73)	F.SEitz. The Modern Theory of Solids. McGraw-Hill, N.Y. pg. 662 (1940).
74)	M.Born, E.Wolf. Principles of Optics. Pergamon Press pg 708 (1970).
75)	E.W.Montroll, R.B.Potts. Phys.Rev. <u>100</u> , 525 (1955).

- 76) P.Mazur, E.W.Montroll, R.W.Potts. Journal of the Washington Academy of Sciences 46, 1 (1956).
- 77) R.F.Wallis, A.A.Maradudin. Progress of Theoretical Physics 24 1055 (1960).
- 78) E.Teramoto, S.Takeno. Progress of Theoretical Phys. <u>24</u>, 1349 (1960).
- 79) S.Takeno, S.Kashiwamura, E.Teramoto. Supp, of the progress of Theoretical Physics 23, 124 (1962).
- 80) M.V.Klein. Optics. John Wiley & Sons Inc. N.Y. pg. 523 (1970).
- 81) R.Fieschi, G.F.Nardelli, N.Terzi. Phys.Rev.Lett. 12, 290 (1964).
- 82) B.G.Dick, A.W.Overhauser. Phys.Rev. 112, 90 (1958).
- 83) J.N.Pendl. Phys.Rev. 119, 1598 (1960).
- 84) D.A.Ramsay. J.Amer.Chem.Soc. 74, 72 (1952).
- 85) N.A.Ivanov, M.A.krivoglaz, D.N.Mirlin, I.I.Reshina. Sov.Phys. Sol.Sate 8, 150 (1966).
- 86) E.Hanamura, T.Inui. J. of Phys.Soc. of Japan 18, 690 (1963).
- 87) A.A.Maradudin. Ann. pf Physics 30, 371 (1964).
- 88) P.G.Klemens. Phys.Rev. <u>122</u>, 443 (1961).
- 89) W.M.Wisscher. Phys.Rev. <u>134A</u>, 965 (1964).
- 90) B.Donovan, J.F.Angress. Lattice Vibration, Chapman and Hall Ltd, London pg. 73 (1971).
- 91) S.J.Fray, F.A.Johnson, R.H.Sone. Proc. Phys. Soc. 76, 939 (1960).
- 92) A.D.Woods, B.N.Brockhouse, R.A.Cowley. Phys.Rev. <u>B1</u>, 1025 (1963).
- 93) A.M.Karo, J.R.Hardly. Phys.Rev. 129, 2024 (1963).
- 94) G.Rumio, S.Rolandson. Phys.Rev. <u>2b</u>, 2098 (1970).
- 95) R.W.MacPherson, T.Timusk. Can.J.Phys. <u>48</u>, 2917 (1970).
- 96) G.P.Montgomery, W.R.Fenner, M.V.Klein, T.Timusk. Phys.Rev. <u>B5</u>~ 3343 (1972).





\*

Ч: Т














Fig. 10





Fig. 12







Fig. 15









Fig. 19





Fig. 21

Ø























densidade ótica



Fig. 30