MAXIMO SIU LI

ESTUDO SOBRE DIPOLOS FORA DE CENTRO DE ÍONS DE Cu^+ EM HALOGENETOS DE POTÁSSIO

– INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS – USP –
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
— BIBLIOTECA —

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos para obtenção do título de "Mestre em Física".

IFQSC
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
SÃO CARLOS
1972

USP / IFQSC / SBI
8-2-000069

A : Carmen

Luisa

Tito

Pepi

Migue

Ana María

A G R A D E C I M E N T O S

Aos professôres Milton F. de Souza e Guilherme F.L. Ferreira pela dedicada e encomiável orientação com que fui dispensado.

Ao prof. Fritz Lüty pela proposição do presente trabalho.

Ao prof. Siegmar Kapphan pela sua atenção e esclarecimentos que nos foram muito valiosas.

Ao prof. Renê Robert pela suas sugestões nos problemas experimentais.

Ao Sr. Domingos Aiello pelo seu auxilio nas experiências.

Ao Sr. Carlos Fauvel pelo crescimento dos cristais.

Ao Laboratório de Baixas Temperaturas.

Aos técnicos da oficina pela construção do equipamento.

Ao Paulo Roberto Beatrice pelos desenhos.

Aos professôres, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, que contribuiram para a realização do presente trabalho.

Ao Centro de Processamento de Dados da Escola de Engenharia de São Carlos - USP, pelo tempo de processamento no seu sistema IBM 1130.

A todos êles, minha sincera dívida de gratidão.

I N D I C E

Patrocinadores i

Resumo ii

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

I.1.- Generalidades 1

I.1.a.- Fôrça do oscilador ("oscillator strength") 2

I.1.b.- Efeito eletro-ótico 3

I.1.c.- Proposição deste trabalho 3

I.2.- Modêlo 4

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1.- Amostras 7

II.2.- Técnicas de medida

II.2.a.- Absorção ótica 7

II.2.b.- ITC 8

CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.1.- $KCl:Cu^+$ 13

III.2.- $KBr:Cu^+$ 17

III.3.- $KI:Cu^+$ 19

CAPÍTULO IV. INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

IV.1.- Polarização 21

IV.2.- Altura da barreira ou energia de ativação 32

IV.3.- Fatores de Normalização FN 33

IV.4.- Outros resultados 35

Sugestões 39

Contribuições originais 41

Referências 42

Apêndice A 44

Dizeres das figuras 45

Figuras 49

Este trabalho foi possível de se efetuar graças à bolsa - concedida pela Organização dos Estados Americanos e às demais ins-- tituções com que o Departamento de Física é patrocinado: CAPES, - BNDE-FUNTEC, CNPq, FAPESP.

R E S U M O

Com base em trabalhos tanto teóricos como experimentais, tem-se concluido que o Cu^+ fica em posição fora de centro em algumos halogenetos alcalinos. Nêste trabalho apresentamos resultados obtidos por técnicas de correntes termoestimuladas (ITC), para verificar propiedades de dipolos elétricos devido a íons de Cu^+ em posição fora de centro em cristais de KCl. Ampliou-se o estudo do comportamento do Cu^+ em cristais de KBr e KI. As bandas de ITC observadas nêstes cristais, apresentam máximos em 62, 70 e 83 ºK, e as energias de ativação são de 0.177, 0.196 e 0.232 eV em KCl, KBr e KI, respectivamente. A partir da integração das bandas de ITC e as concentrações de Cu^+ achados por absorção ótica, o momento dipolar elétrico é determinado, conduzindo a valores de 1.5, 1.9 e 2.6 eÅ no KCl, KBr e KI, respectivamente. Dada a forma da banda de ITC, comprova-se que a reorientação dos dipolos segue o modelo clássico com um tempo de relaxação simples, e que o Cu^+ fica congelado em posição fora de centro abaixo dâquelas temperaturas em que ocorre o máximo da banda de ITC.

A B S T R A C T

Theoretical and experimental investigations have concluded that Cu^+ occupies an off-center position in several alkali halides. In this work we report results obtained by ionic thermal-currents technique (ITC) to verify the electric dipole properties due to Cu^+ ions in off-center position in KCl crystals. This was developed to study the Cu^+ ion behaviour in KBr and KI crystals. The ITC band observed in these crystals gave maxima at 62, 70 and 83 ºK, and the activation energies were 0.177, 0.196 and 0.232 eV in KCl, KBr and KI, respectively. From the integration of the ITC bands and the concentration of Cu^+ obtained by optical absorption, the dipole moment is determined, giving values of 1.5, 1.9 and 2.6 eÅ in KCl, KBr and KI, respectively. Due to the shape of the ITC band, we conclude that the dipole reorientation follows the classical model with a single relaxation time, and that the Cu^+ freeze in off-center position below those temperatures where maximum occur at the ITC band.

I. INTRODUÇÃO

I.1.- GENERALIDADES.-

O comportamento fora de centro foi inicialmente encontrado em cristais de $KCl:Li^+$ (1). Levando em consideração que a impureza substitucional é de menor raio iónico, isto sugere que o Li^+ não - deveria ficar estável no lugar substitucioanl do íon de K^+ (raio iónico do Li^+ = 0.85 Å, raio iónico do K^+ = 1.33 Å). Experiências de propiedades dielétricas e eletro-calóricas (resfriamento por -- despolarização, observando anisotropía) mostraram a existência de um momento dipolar que definitivamente provêm do Li^+, além do mais, outras experiências (ressonância paraelétrica, elasto-ótica, ele-- tro-ótica, ultrasom) evidenciaram que o Li^+ fica deslocado em relação ao lugar substitucional do íon de K^+ na direção <111>, este efeito é chamado de efeito fora de centro. Sendo assim, o Li^+ em posição fora de centro mostra um momento dipolar, gerando um efeito eletro-calórico devido ao alinhamento translacional do mesmo, tunelando através da barreira de potencial que separa suas posições de equilibrio. Existe também outro tipo de alinhamento que é o alinhamento orientacional, observado em presença de impurezas com momento dipolar intrínseco como é o caso de íons de CN^-, OH^-, NO_2 e outros, a formulação é semelhante e conduz aos resultados que vem do tunelamento.

Existe diversas configurações de íons impurezas substitu - cionais em halogenetos alcalinos que apresentam o comportamento fora de centro. Além de que a impureza substitua um catión num caso

ou substitua um anión noutro caso, a posição de equilibrio mais estável da impureza pode ficar em alguma direção preferencial como é observado no $KCl:Li^+$ em que o Li^+ fica na direção <111>. É possível que noutras configurações a impureza possa ficar noutra direção como <110> que é o caso do Ag^+ em RbCl (17).

Não sòmente o alinhamento translacional pode acontecer por tunelamento, pode ser também pulando a barreira de potencial. Neste caso o problema é clássico, em que a frequência de pulos é proporcional a exp(-H/kT), onde H é a altura da barreira, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta, e o alinhamento acontece a altas temperaturas.

I.1.a.- Fôrça do oscilador.- ("oscillator strength")

A introdução de impurezas de metais pesados em halogenetos alcalinos dá lugar a bandas de absorção bem definidas. Em particular cristais de KCl, KBr, KI dopados com Cu^+ apresentam uma banda de absorção muito bem definida na região UV de 260 nm. (2)(3)(4) . (ver figura 5).

A transição eletrônica normalmente proibida do íon de Cu^+ ($3d^{10} \longrightarrow 3d^9 4s$) fica parcialmente permitida quando êste está no cristal. Isto é explicado pelo efeito fora de centro que provoca uma redução da simetría destruindo as regras de seleção para o caso em centro. Além disso o comportamento da fôrça do oscilador quase independe da temperatura e isto requer um efeito fora de centro, como é mostrado no modêlo de R. Sittig como também no modelo de K.

Fussgaenger.

I.1.b.- Efeito eletro-ótico.-

Recentemente R. Sittig reportou (5) resultados de medidas de absorção ótica na região UV com aplicação de campo elétrico em cristais de $KCl:Cu^+$. Mediante a aplicação de campos elétricos em diversas direções observou mudanças de absorção, sendo que abaixo de 65ºK não foi encontrado efeito algum para qualquer campo. Mostrando que a mudança de absorção é provocada pela redistribuição dos íons de Cu^+ entre suas posições de equilibrio e que o Cu^+ fica congelado em posição fora de centro na direção <111> abaixo daquela temperatura. Conseguiu determinar o momento dipolar de 1.73 eÅ, o fator preexponencial da frequência ν_0 de $6x10^{11}$ seg^{-1}, e a energia de ativação de 0.155 eV.

I.1.c.- Proposição dêste trabalho.-

No presente trabalho pretendemos comprovar apenas o efeito fora de centro do Cu^+ em cristais de KCl, KBr e KI. Para isso empregamos uma técnica puramente elétrica. Facemos isto sôbre a base de que se os íons de Cu^+ ficam em posição fora de centro, então formam dipolos que podem ser alinhados por translação. Por esta razão usamos a técnica de correntes termoestimuladas com o procedimento indicado por C. Bucci et al. (8) denominada também como técnica de ITC ("IONIC THERMOCURRENTS").

Com esta técnica poderemos determinar diversos parâmetros,

INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS - USP
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
— BIBLIOTECA —

como a energia de ativação H (também indistintamente chamada de altura da barreira de potencial que separa as posições de equilibrio), tempo de relaxação da impureza em função da temperatura, a polarização em função do campo aplicado, e o momento dipolar μ que pode ser determinado uma vez conhecida a concentração de impurezas.

I.2.- MODÊLO.-

A estrutura dos cristais de KCl, KBr e KI é a mesma que a do NaCl. O íon de Cu^+, que substitue um íon de K^+, não fica no lugar substitucional do íon de K^+ senão numa posição deslocada que pode ser numas das oito posições equivalentes de equilibrio que estão nas direções <111> (ver figura 2). Existem diversos modêlos que explicam êste fato como aquêles apresentados por W.D. Wilson et al. (10) e R.J. Quigley e T.P. Das (11), onde os cálculos teóricos dos potenciais fora de centro tem sido feitos levando em conta diversas sofisticações nos tipos de interações como também a relaxação permitida aos íons que rodeiam a impureza.

A continuação descreveremos em forma qualitativa o modêlo apresentado por R. Sittig (6) devido a que os resultados obtidos por êle dão outros detalhes não previstos em (10) e (11). As interações do íon metal (M^+) com anions vizinhos (X^-) são tratadas como sendo um sistema quase-molécula $M^+X_6^-$. Este quase-molécula $M^+X_6^-$ possue 21 graus de liberdade que se reduzem a 15 por não considerarse translações e rotações. Os modos de vibração são classificados por sua simetría como sendo vibrações de paridade par Q_i^+ e de

paridade ímpar Q_i^- (ver figura 3), usando a seguinte notação:

$$Q = \{Q_1^+, \ldots\ldots, Q_6^+, Q_1^-, \ldots\ldots\ldots\ldots, Q_9^-\}$$
$$Q_+ = \{Q_1^+, \ldots\ldots, Q_6^+\}$$
$$Q_- = \{Q_x, Q_y, Q_z\}$$

Pode-se observar que são as vibrações de paridade ímpar que contribuem realmente para a formação de dipolos. Chegando mediante diversas aproximações a uma expressão da energia potencial que depende quadràticamente de distorções de paridade ímpar no primeiro termo.

$$E_{pot}(Q_-) = \left[\alpha_- - \beta_- + \gamma_-(T)\right] |Q_-|^2 + \zeta_- |Q_-|^4 + \eta_- \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j = x,y,z}} (Q_i^-)^2 (Q_j^-)^2 \qquad (I.1)$$

onde α provêm dos coeficientes de energia potencial tipo oscilador harmônico, $\beta_i = \langle \varphi | |V_i|^2 + V_{ii} | \varphi \rangle$ sendo φ estados eletrônicos, $\gamma_-(T)$ é um têrmo que cresce monotônicamente com a temperatura e aparece por se ter considerado efeitos anarmônicos, ζ_- e η_- são parâmetros - que vem de têrmos anarmônicos. Considera-se então quatro casos:

I.- $\beta_- \gg \alpha_- + \gamma_-(T)$ Para todo valor experimental de T. O centro (M^+) se comporta anàlogamente ao efeito Jahn-Teller estático, então fica permanentemente em posição fora de centro.

II.- $\beta_- > \alpha_- + \gamma_-(0)$ Mas $\beta_- < \alpha_- + \gamma_-(T_c)$. Muda da posição fora de centro para ficar em centro quando $T = T_c$, sendo T_c uma temperatura crítica.

III.- $\beta_- \approx \alpha_- + \gamma_-(0)$ O têrmo quadratico em Q_- é zero e o próximo têrmo quártico é que determina o potencial.

IV.- $\beta_- < \alpha_- + \gamma_-(0)$ Sistema em centro com potencial harmônico.

Estes casos podem ser vistos em forma ilustrada na figura 4a. Espera-se então também um comportamento diferente para a fôrça do oscilador como uma função da temperatura nos quatro casos, já que o mesmo é proporcional a $\langle Q_-^2 \rangle$, correspondendo em cada caso ao seguinte resultado:

$$\langle Q_-^2 \rangle = \begin{cases} \text{I.-} & \sim \text{constante} \\ \text{II.-} & \sim \sqrt{T} \\ \text{III.-} & \sim \sqrt{T} \\ \text{IV.-} & \sim T \end{cases} \qquad T > T_c$$

como pode ser apreciado na figura 4b.

Para efeitos fora de centro pronunciados a distorção estática determina que a fôrça do oscilador independa da temperatura. Para efeitos em centro é a distorção dinâmica das vibrações de paridade ímpar (fonons) que determina que a fôrça do oscilador dependa da temperatura. Isto explica que a transição eletrônica proibida do sistema é parcialmente permitida por:

i) vibrações dinâmicas de paridade ímpar Q_i^-

ou ii) distorções estáticas de paridade ímpar Q_{-j}

Cabe assinalar que o modêlo apresenta interações entre a impureza e os primeiros vizinhos, i.e. uma molécula $M^+X_6^-$.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1.- AMOSTRAS.-

Os cristais foram crescidos de sais P.A. da Merk em atmosfera de argônio.

Diversas amostras foram cortadas com faces paralelas a planos (111) e polidas até conseguir-se espessuras que variavam entre 0.4 a 0.8 mm.

Antes de serem medidas por absorção ótica, estas eram aquecidas a 600ºC e logo resfriados a temperatura ambiente, para evitar agregados de Cu^+.

Os eletrodos foram formados por deposição de tinta de prata sôbre a superficie das amostras.

A orientação das amostras foi verificada por difracção de raios X pelo método de reflexão de Laue.

II.2.- TÉCNICAS DE MEDIDA.-

II.2.a.- Absorção ótica.-

O propósito das medidas de absorção ótica era obter a concentração dos centros, uma vez que já era conhecida a fôrça do oscilador (3).

Para o cálculo da concentração foi usado a fórmula de Smákula:

$$N = 1.29\times10^{17} \times n \times \Delta E \times \mu_m \times (n^2 + 2)^{-2} \times f^{-1} \qquad (II.1)$$

onde N = número de centros por cm^3 que contribuem para a banda.

n = o índice de refração no cumprimento de onda onde acontece o máximo de absorção da banda.

ΔE = meia largura da banda $\frac{1240}{\lambda_1} - \frac{1240}{\lambda_2}$ em eV se λ é dado em nm.

μ_m = coeficiente de absorção máximo da banda, também igual a 2.303 x DO x e^{-1}, sendo e a espessura da amostra em cm e DO a densidade ótica.

f = fôrça do oscilador

As medidas foram obtidas mediante um espectrofotômetro Beckman DK-2 e também com um espectrofotômetro Cary-17, ambos no intervalo de 190 nm até 360 nm.

O Cu^+ é identificado pelas bandas de absorção que aparecem em 260, 265 e 263 nm com fôrça do oscilador de 0.028, 0.056 e -- 0.056 no $KCl:Cu^+$, $KBr:Cu^+$ e $KI:Cu^+$ respectivamente. (3).

II.2.b.- ITC (8)

Esta técnica consiste em orientar os dipolos sob ação de - um campo elétrico E a uma temperatura T_p por um tempo relativamente grande em comparação com o tempo de relaxação dos dipolos, logo abaixa-se a temperatura de maneira que os dipolos fiquem congela-- dos, i.e. o tempo de relaxação muito grande, o campo elétrico é retirado e a continuação mede-se a corrente de despolarização que acontece aquecendo a amostra, ver figura 1. A corrente de despolarização é função da temperatura e é dada por:

$$i(T) = \frac{N\mu^2 \alpha E}{k\,T_p}\,\frac{1}{\tau_o}\,e^{-\frac{H}{kT} - \int_0^T \frac{1}{b\tau_o} e^{-\frac{H}{kT'}} dT'} \qquad (II.2)$$

donde N = concentração de dipolos

μ = momento dipolar

α = factor geométrico, para nosso caso comprove-se que é igual a 1/3.

E = campo elétrico de polarização

k = constante de Boltzmann

τ_o = constante de tempo

H = energia de ativação

b = rapidez de aquecimento da amostra

Pode-se verificar também que a seguinte relação é válida para a energia de ativação H independente da temperatura:

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_o + \frac{H}{kT} = \ln \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t')\,dt'}{i\,(T)} \qquad (II.3)$$

de maneira que representando gràficamente $\ln \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t')\,dt'}{i(T)}$ em função de 1/T pode-se obter o valor da energia de ativação H e a constante de tempo τ_o.

Como o modêlo de R.Sittig prevê a variação da energia potencial em dependência da temperatura, podemos introducir êste comportamento na altura da barreira como sendo H dependente da temperatura, i.e. H = H(T).

Fazendo um estudo nas proximidades do valor de T_m onde acontece o máximo de corrente, podemos assumir um desenvolvimento -

em série de Taylor de H :

$$H = H_m + H'\Delta T + \tfrac{1}{2}H''(\Delta T)^2 + \ldots\ldots \qquad (II.4)$$

sendo $\Delta T = T - T_m$.

Para ver como é que fica a eq. (II.3), a eq. (II.2) foi reformulada para H dependendo da temperatura, chegando-se à mesma expressão, o mesmo acontecendo com a eq. (II.3), então esta eq. vem a ser:

$$\ln \frac{\int_{i(T)}^{\infty} i(t')\,dt'}{i(T)} = \ln \tau_o + \frac{H_m}{kT} + \frac{H'\Delta T}{kT}$$

$$= \ln \tau_o + \frac{H_m}{kT} + \frac{H'}{k} - \frac{H' T_m}{kT} \qquad (II.5)$$

Conhecida a concentração N obtida pela banda de absorção ótica, o momento dipolar μ pode ser calculado por meio da polarização inicial, que para baixos campos elétricos é:

$$P_o = \frac{N\mu^2 E}{3\,kT_p} = \frac{\int_o^{\infty} i\,dt}{S} \qquad (II.6)$$

onde S é a superfície da amostra coberta pelos eletrodos. Com esta expressão é possível verificar nas experiências a linearidade da polarização P_o com o campo elétrico E.

Para altos campos elétricos a relação (II.6) já não é mais válida, a polarização vai depender da orientação do campo elétrico aplicado, tal como pode ser visto mediante cálculos da polarização por distribuição de Boltzmann:

$$P = N\mu\langle\cos\theta\rangle = \frac{N\mu\sum_{i=1}^{8}\cos\theta_i\, e^{-U_i/kT}}{\sum_{i=1}^{8} e^{-U_i/kT}}$$

sendo $U_i = -\vec{\mu}_i\cdot\vec{E}$. Para as diversas orientações principais obte-- mos o seguinte:

para campos na direção ⟨111⟩

$$\langle\cos\theta\rangle = \frac{\text{senh } x + \text{senh } x/3}{\cosh x + 3\cosh x/3} \qquad \text{(II.7a)}$$

na direção ⟨110⟩

$$\langle\cos\theta\rangle = \frac{2}{\sqrt{6}}\cdot\frac{\text{senh } 2x/\sqrt{6}}{1 + \cosh 2x/\sqrt{6}} \qquad \text{(II.7b)}$$

na direção ⟨100⟩

$$\langle\cos\theta\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\cdot\text{tgh}\,\frac{x}{\sqrt{3}} \qquad \text{(II.7c)}$$

onde $x = \mu E/kT$.

Pode ser provado que para $x \ll 1$ (baixos campos), todos estes casos conduzem à eq. (II.6). Mas para $x \gg 1$ (altos campos) - existe saturação e o valor de dita saturação difere para cada direção do campo aplicado, sendo proporcional à proyeção do sistema de dipolos completamente alinhados dentro da direção do campo, i.e. é possível observar anisotropía para altos campos. (ver figura 8).

Uma vez obtido os parâmetros que intervem na eq. (II.2), - para uma forma de verificação, é calculada a corrente. A dificuldade que apresenta a integral em dita equação é resolvida fazendo uma expansão em série, como é mostrado no apéndice A. Desta maneira

pode-se compará-la com a curva obtida experimentalmente, normalizando-se a curva experimental à curva calculada, obtendo-se assim uma indicação do grau de exatidão das medidas.

A aparelhagem usada consistiu principalmente de um criostato Janis DT, um registrador Sargent DSRG para registrar a corrente, um eletrômetro Keithley 610B para medir a corrente, uma fonte de alta tensão (até 2 KV continua). O sistema ótico do criostato Janis DT foi modificado para adaptar a montagem adequada de um sistema de ITC, colocando-se um imã recoberto com indio e um eletrodo de aço inox com uma espessura da ordem de $5x10^{-3}$ cm para evitar perdas por conducção, dita espessura conseguiu-se por peocesso de eletrólisis numa solução de ácido sulfúrico. (os detalhes esquemáticos podem-se ver na figura 6). Para medir a temperatura foi usado um termistor de carvão de 100 (valor nominal) e 1/10w da Allen-Bradley. As medidas do termistor foram feitas com uma ponte de Whatstone da Leeds & Northrup 4289, e a calibração realizou-se com um termopar de cobre-constantan com referências em 4.2 ºK (helio líquido) e 77 ºK (nitrogênio líquido), sendo o termopar medido com um mili-microvoltímetro Keithley 149 e usado a tabela dada por Powell et al. (9). A curva de calibração pode ser apreciada na figura 7, cabendo apontar que dita calibração representa uma média para as medidas feitas em diversos días mais ainda assim muito reprodutíveis.

III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.1.- $KCl:Cu^+$.-

Tomaram-se quatro amostras (A,B,C,D).

A título de exemplo indica-se a continuação o procedimento efeituado com a amostra A, já que dito procedimento foi similarmente usado nas outras amostras, como também dos outros cristais de $KBr:Cu^+$ e $KI:Cu^+$.

Dimensões da amostra A de $KCl:Cu^+$:

área $S = 1.13\ cm^2$ (coberta pelos eletrodos)

espessura $e = 5x10^{-2}\ cm$

Por medidas de absorção ótica acha-se que a concentração é

$$N = 2.5x10^{17}\ cm^{-3}$$

Para obter as medidas de ITC, a amostra era polarizada a temperaturas ao redor de 70 ºK por um tempo da ordem de 30 minutos e logo esfriado abaixo de 20 ºK usando-se He líquido, sendo então ligado ao eletrômetro e medida a corrente de despolarização. Dita despolarização acontece aquecendo a amostra introducindo He gas na cámara de He líquido a uma razão de aproximadamente de 2 litros por minuto, dando um aquecimento linear com o tempo na região da banda de ITC. Esta linearidade é comprovada em todas as experiências. A corrente de despolarização era registrada e procurava-se medir simultaneamente a resistência do termistor. Uma vez tirada a curva de ITC procede-se à verificação da linearidade do aquecimento (ver figura 9) (obtendo b) e calcula-se valores de $\frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t')\,dt'}{i(T)}$

para serem representados gràficamente em função de T^{-1}; estes pares de valores aparecem na tabela III-1.

TABELA III-1

$\frac{1000}{T}$ (ºK^{-1})	14.75	14.87	15.01	15.16	15.30	15.43	15.58	15.72	15.88	.
i(10^{-14}A)	0.09	0.48	1.20	2.38	4.38	7.23	10.68	13.53	15.18	.
$\frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t')\,dt'}{i(T)}$	3.00	4.13	5.85	7.46	8.68	10.08	11.86	14.70	18.80	.

.....	16.02	16.19	16.33	16.49	16.66	16.84	17.03	17.20	17.39	17.58	.
.....	15.18	14.13	12.33	10.23	7.83	5.93	4.43	3.13	2.33	1.58	.
.....	24.80	32.80	44.00	59.80	85.00	119.0	166.5	243.0	334.0	500.0	.

.....	17.70	17.96	18.15
.....	0.98	0.59	0.33
.....	817.0	1370.	2440.

O gráfico dos pares de valores $\frac{1000}{T}$ e $\ln \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t')\,dt'}{i(T)}$ aparecem na figura 10, verificando a eq. (II-3). Usando o método de regressão linear para encontrar a reta que mais se aproxima aos pares de valores, acha-se a energia de ativação H e a constante de tempo τ_0, nesta medida encontramos H = 0.166 eV e $\tau_0 = 9.4 \times 10^{-13}$ seg. O valor de τ_0 também foi calculado pela fórmula $\tau_0 = \frac{k T_m^2}{b H} e^{-\frac{H}{kT_m}}$ dando o mesmo valor. Outras medidas com a amostra A dão os seguintes resultados na tabela III-2. As medidas 7,8,9 foram feitas recolocando novos e

letrodos na amostra, i.e. foi colocada nova tinta de prata devido a que as curvas de ITC apresentavam certas anomalías refletidas -- nos resultados das medidas 4, 5 e 6. Fazendo uso da eq. (II.6) calcula-se o momento dipolar μ, os valores calculados aparecem na tabela.

TABELA III-2

Amostra A, $N = 2.5\times10^{17}$ cm^{-3}, $S = 1.125$ cm^2, $e = 5\times10^{-2}$ cm										
m	V_p	T_p	t_p	T_m	Q	H	τ_o	b	μ	τ_o^*
1	440	70.0	30	63.5	471	0.146	6.4×10^{-11}	0.105	1.47	6.0×10^{-11}
2	440	66.0	67	62.3	435	0.159	3.6×10^{-12}	0.0955	1.37	3.1×10^{-12}
3	900	70.0	60	62.7	807	0.166	9.4×10^{-13}	0.101	1.34	9.4×10^{-13}
4	900	84.0	30	62.0	881	0.135	2.9×10^{-10}	0.091	1.54	———
5	1560	67.5	63	58.8	1415	0.100	1.22×10^{-7}	0.105	1.33	———
6	1560	70.0	32	55.0	1557	0.186	1.2×10^{-16}	0.107	1.42	———
7	440	67.5	34	63.5	339	0.177	2.2×10^{-13}	0.074	1.22	2.4×10^{-13}
8	900	74.0	35	62.6	672	0.181	1.2×10^{-13}	0.0478	1.26	1.1×10^{-13}
9	1520	70.0	60	63.8	1161	0.174	5.8×10^{-13}	0.0625	1.24	6.0×10^{-13}

onde m = é o número de medida

V_p = voltagem aplicada em volts

T_p = temperatura de polarização em graus Kelvin

t_p = tempo de polarização em minutos

T_m = temperatura em que acontece o máximo de corrente de despolarização. (ºK)

Q = carga polarizada em unidades de 10^{-14} coulombs

H = energia de ativação em eV

τ_o = constante de tempo em segundos, encontrado por regressão linear

b = rapidez de aquecimento em ºK/seg

μ = momento dipolar em eÅ

τ_o^* = constante de tempo em segundos, calculada pela fórmula -

$$\tau_o^* = \frac{k T_m^2}{b H} e^{-\frac{H}{kT_m}}$$

As medidas 4, 5 e 6 não foram consideradas para os cálculos da média. O mesmo processo foi usado com as amostras B, C e D, cujos resultados aparecem na tabela III-3 .

TABELA III-3

Amostra B, $N = 2.5\times10^{17}$ cm^{-3}, $S = 0.99$ cm^2, $e = 3.6\times10^{-2}$ cm										
m	V_p	T_p	t_p	T_m	Q	H	τ_o	b	μ	τ_o^*
1	440	75.0	35	60.1	745	0.167	4.6×10^{-13}	0.040	1.73	4.8×10^{-13}
2	440	69.0	31	62.7	724	0.196	5.8×10^{-15}	0.057	1.63	5.5×10^{-15}
3	900	67.5	20	64.5	1483	0.171	1.6×10^{-12}	0.058	1.62	1.6×10^{-12}
4	900	70.5	22	64.3	1509	0.182	2.2×10^{-13}	0.055	1.67	2.0×10^{-13}
5	1520	70.5	11	64.8	2560	0.174	1.2×10^{-12}	0.057	1.67	1.1×10^{-12}
6	1520	70.5	21	63.4	2612	0.173	7.5×10^{-13}	0.050	1.69	7.3×10^{-13}
Amostra C, $N = 2.72\times10^{17}$ cm^{-3}, $S = 1.34$ cm^2, $e = 6.6\times10^{-2}$ cm										
1	590	67.5	38	62.6	1318	0.195	7.0×10^{-15}	0.0485	1.67	7.4×10^{-15}
2	590	64.7	25	61.7	1284	0.182	5.4×10^{-14}	0.0428	1.62	5.9×10^{-14}
3	1210	66.0	17	62.2	2630	0.178	1.5×10^{-13}	0.0496	1.63	1.5×10^{-13}

4	1210	63.5	30	62.4	1267	0.191	1.4×10^{-14}	0.0473	——	1.4×10^{-14}
5	1520	69.0	33	62.4	1759	0.188	2.4×10^{-14}	0.0533	——	2.3×10^{-14}
6	1520	64.7	19	61.0	1600	0.177	1.1×10^{-13}	0.0412	——	1.1×10^{-13}
7	590	69.0	28	63.3	1288	0.190	2.5×10^{-14}	0.0480	1.67	2.9×10^{-14}
Amostra D, $N = 4.86\times10^{17}$ cm^{-3}, $S = 2.12$ cm^2, $e = 4.7\times10^{-2}$ cm										
1	440	64.7	35	63.9	1451	0.188	3.7×10^{-14}	0.0700	1.25	4.1×10^{-14}
2	590	72.0	30	60.5	1945	0.179	4.1×10^{-14}	0.0496	1.32	4.5×10^{-14}
3	750	69.0	17	60.6	2466	0.183	2.6×10^{-14}	0.0472	1.29	2.3×10^{-14}
4	900	67.5	21	61.3	2940	0.177	9.8×10^{-14}	0.0534	1.28	9.9×10^{-14}
5	750	70.5	19	61.6	2442	0.180	6.2×10^{-14}	0.0508	1.30	6.9×10^{-14}
6	900	70.5	18	61.0	2953	0.188	1.0×10^{-14}	0.0509	1.31	1.0×10^{-14}
7	1210	69.0	23	59.6	3893	0.187	2.8×10^{-15}	0.0426	1.28	6.1×10^{-15}
8	1520	66.0	18	61.4	4869	0.190	9.1×10^{-15}	0.0527	1.25	8.5×10^{-15}
9	1520	69.0	12	61.7	4903	0.181	5.8×10^{-14}	0.0583	1.28	5.3×10^{-14}

Considerando os valores médios dos resultados em cada amostra, obtemos em resumo para o $KCl:Cu^+$:

$$H = 0.177 \pm 0.027 \quad eV$$

$$\tau_o \sim 10^{-13} \quad seg$$

$$\mu = 1.49 \pm 0.20 \quad eÅ$$

$$T_m = 62.0 \pm 2.0 \quad ºK$$

III.2.- $KBr:Cu^+$.-

As experências com cristais de $KBr:Cu^+$ foram feitas com duas amostras E e F. Os resultados aparecem na tabela III-4.

TABELA III-4

Amostra E, $N = 1.50\times10^{17}$ cm^{-3}, $S = 0.42$ cm^2, $e = 4.6\times10^{-2}$ cm										
m	V_p	T_p	t_p	T_m	Q	H	τ_o	b	μ	τ_o^*
1	750	82.0	36	70.0	371	0.169	2.6×10^{-11}	0.0578	1.88	3.0×10^{-11}
2	750	70.0	36	70.1	202	0.215	8.3×10^{-15}	0.0711	1.28	1.0×10^{-14}
3	1520	67.5	51	70.1	714	0.189	7.4×10^{-13}	0.0780	1.66	7.6×10^{-13}
4	1060	70.5	41	70.5	509	0.182	3.2×10^{-12}	0.0838	1.72	2.8×10^{-12}
5	1360	69.0	32	70.7	655	0.198	2.4×10^{-13}	0.0791	1.70	2.2×10^{-13}
6	590	72.0	23	70.9	272	0.208	4.9×10^{-14}	0.0727	1.70	4.8×10^{-14}
7	1520	72.0	37	71.0	740	0.187	1.6×10^{-12}	0.0828	1.75	1.5×10^{-12}
Amostra F, $N = 0.93\times10^{17}$ cm^{-3}, $S = 0.54$ cm^2, $e = 4.5\times10^{-2}$ cm										
1	900	72.0	40	69.9	383	0.208	4.5×10^{-14}	0.0454	2.11	4.6×10^{-14}
2	1210	70.5	40	69.6	521	0.163	1.6×10^{-10}	0.0695	2.10	5.9×10^{-11}
3	1520	70.5	40	70.5	633	0.195	4.4×10^{-13}	0.0563	2.06	4.6×10^{-13}
4	1520	69.8	40	69.8	653	0.197	2.2×10^{-13}	0.0553	2.09	2.4×10^{-13}

Fazendo as mesmas considerações usadas no $KCl:Cu^+$, obtemos os seguintes valores médios para o $KBr:Cu^+$;

$$H = 0.196 \pm 0.022 \quad eV$$

$$\tau_o \sim 10^{-13} \quad seg$$

$$\mu = 1.92 \pm 0.10 \quad eÅ$$

$$T_m = 70.2 \pm 0.4 \quad ºK$$

III.3.- $KI:Cu^+$.-

Foram tomadas duas amostras de $KI:Cu^+$, G e H, com os resultados que aparecem na tabela III-5

TABELA III-5

Amostra G, $N = 0.96 \times 10^{17}$ cm^{-3}, $S = 0.66$ cm^2, $e = 5.5 \times 10^{-2}$ cm										
m	V_p	T_p	t_p	T_m	Q	H	τ_o	b	μ	τ_o^*
1	1210	84.2	14	81.7	628	0.213	2.9×10^{-12}	0.0636	2.48	3.2×10^{-12}
2	1520	90.0	18	79.9	728	0.237	4.6×10^{-14}	0.0598	2.46	4.5×10^{-14}
3	1520	92.0	16	81.2	786	0.216	1.8×10^{-12}	0.0575	2.58	1.8×10^{-12}
Amostra H, $N = 1.04 \times 10^{17}$ cm^{-3}, $S = 0.96$ cm^2, $e = 7.2 \times 10^{-2}$ cm										
1	590	95.0	11	83.7	402	0.245	8.8×10^{-14}	0.0520	2.75	8.7×10^{-14}
2	1210	87.0	12	83.3	806	0.267	3.2×10^{-15}	0.0556	2.61	2.9×10^{-15}
3	1210	87.0	11	84.8	873	0.233	6.2×10^{-13}	0.0596	2.71	6.5×10^{-13}
4	1360	90.0	13	82.7	860	0.226	9.1×10^{-13}	0.0500	2.58	9.1×10^{-13}
5	1360	90.0	8	83.2	959	0.248	4.7×10^{-14}	0.0516	2.73	4.6×10^{-14}
6	1520	90.0	13	84.1	1110	0.228	1.1×10^{-12}	0.0582	2.77	1.0×10^{-12}
7	1520	90.0	7	84.3	1075	0.233	4.8×10^{-13}	0.0632	2.73	5.0×10^{-13}
8	1520	81.7	8	81.9	1073	0.229	4.1×10^{-13}	0.0479	2.60	4.4×10^{-13}
9	1360	90.0	17	81.1	917	0.269	1.0×10^{-15}	0.0423	2.67	1.0×10^{-15}
10	1360	86.0	11	85.6	853	0.239	3.4×10^{-13}	0.0655	2.66	3.5×10^{-13}

Fazendo as mesmas comsiderações dos cristais anteriores obtem-se - os seguintes valores médios para o $KI:Cu^+$:

$$H = 0.232 \pm 0.028 \quad eV$$

$$\tau_o \sim 10^{-14} \quad seg$$

$$\mu = 2.60 \pm 0.13 \quad eÅ$$

$$T_m = 82.9 \pm 1.7 \quad {}^{\circ}K$$

IV. INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS DISCUSSÕES E COCLUSÕES

IV.1.- POLARIZAÇÃO.-

Sendo que as experiências foram feitas com aplicação de campos elétricos na direção ⟨111⟩, apresentamos em continuação algumos cálculos que levamos em consideração para a interpretação dos resultados. A aplicação do campo nesta direção divide as posições de equilibrio do Cu^+ em quatro grupos com diferentes energias (ver figura 24a):

$$1 \longrightarrow [111]$$

$$2 \longrightarrow [\bar{1}11],\ [1\bar{1}1],\ [11\bar{1}]$$

$$3 \longrightarrow [\bar{1}\bar{1}1],\ [\bar{1}1\bar{1}],\ [1\bar{1}\bar{1}]$$

$$4 \longrightarrow [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$$

Denominando N_1, N_2, N_3 e N_4 as populações nos diferentes grupos 1, 2, 3, 4, teremos, no equilibrio:

$$N_1(E=0) = \frac{1}{8} N$$

$$N_2(E=0) = \frac{3}{8} N$$

$$N_3(E=0) = \frac{3}{8} N$$

$$N_4(E=0) = \frac{1}{8} N \qquad \text{(IV.1)}$$

onde N é o número de centros (ou íons de Cu^+). Como a população deve variar com o tempo, consideramos as probabilidades de transição entre os diferentes grupos e denominamos ω_{ij} como a probabilidade de transição de i a j (sendo que i e j vão com a numeração dos gru

pos como aparece na figura 24b). Além disso tomamos em conta só - transições entre os vizinhos mais próximos, isto equivale a, por exemplo, tomar $\omega_{13} = \omega_{14} = 0$. Desta forma obtemos o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\frac{dN_1}{dt} = -3N_1\omega_{12} + N_2\omega_{21}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2\omega_{21} - 2N_2\omega_{23} + 3N_1\omega_{12} + 2N_3\omega_{32}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -N_3\omega_{34} - 2N_3\omega_{32} + 3N_4\omega_{43} + 2N_2\omega_{23}$$

$$\frac{dN_4}{dt} = -3N_4\omega_{43} + N_3\omega_{34} \qquad \text{(IV.2)}$$

com $\omega_{12} = \omega_{23} = \omega_{34} = \omega e^{-\gamma}$

$\omega_{21} = \omega_{32} = \omega_{43} = \omega e^{\gamma}$

onde $\gamma = \frac{1}{2}\left(\frac{2\mu E}{3kT}\right)$

Considerando baixos campos, i.e. $e^{\pm\gamma} = 1 \pm \gamma$, e levando o sistema de equações diferenciais à forma matricial:

$$\frac{d\,\mathbf{N}}{dt} = \tilde{\alpha}\,\mathbf{N} \qquad \text{(IV.3)}$$

vemos que êle se reduz a um problema de autovalores; tomando como solução $\mathbf{N} = \mathbf{A}\,e^{\nu t}$

$$\frac{d\,\mathbf{N}}{dt} = \nu\,\mathbf{A}\,e^{\nu t} = \tilde{\alpha}\,\mathbf{A}\,e^{\nu t}$$

e a eq. secular vem a ser :

$$\det(\tilde{\alpha} - \nu I) = 0$$

ou $$\nu^4 + 12\omega\nu^3 + 44\omega^2\nu^2 + 48\omega^3\nu = 0 \qquad \text{(IV.4)}$$

cuja solução dá $\nu_1 = 0$, $\nu_2 = -2\omega$, $\nu_3 = -4\omega$, $\nu_4 = -6\omega$. -

Os autovetores dão os modos de relaxação, e são:

$$\mathbf{A}^{(1)} = \begin{bmatrix} A_1^{(1)} \\ A_2^{(1)} \\ A_3^{(1)} \\ A_4^{(1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1 + 6\gamma) \\ 3(1 + 4\gamma) \\ 3(1 + 2\gamma) \\ 1 \end{bmatrix} A_4^{(1)}$$

$$\mathbf{A}^{(2)} = \begin{bmatrix} -(1 + 4\gamma) \\ -1 \\ (1 + 4\gamma) \\ 1 \end{bmatrix} A_4^{(2)}$$

$$\mathbf{A}^{(3)} = \begin{bmatrix} (1 + 2\gamma) \\ -(1 + 4\gamma) \\ -(1 - 2\gamma) \\ 1 \end{bmatrix} A_4^{(3)}$$

$$\mathbf{A}^{(4)} = \begin{bmatrix} -1 \\ 3 \\ -3 \\ 1 \end{bmatrix} A_4^{(4)} \qquad \text{(IV.5)}$$

onde os supraíndices indicam o correspondente autovalor tomado.

A solução geral vem a ser: $\mathbf{N} = \sum_{i=1}^{4} a_i \mathbf{A}^{(i)} e^{\nu_i t}$, mas como não tem-se determinado os coeficientes $A_4^{(i)}$, introduzimos os a_i -

dentro dos $A_4^{(i)}$, assim a solução será:

$$\begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \\ N_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1 + 6\gamma) \\ 3(1 + 4\gamma) \\ 3(1 + 2\gamma) \\ 1 \end{bmatrix} C_1 + \begin{bmatrix} -(1 + 4\gamma) \\ -1 \\ (1 + 4\gamma) \\ 1 \end{bmatrix} C_2 e^{-2\omega t} +$$

$$\begin{bmatrix} (1 + 2\gamma) \\ -(1 + 4\gamma) \\ -(1 - 2\gamma) \\ 1 \end{bmatrix} C_3 e^{-4\omega t} + \begin{bmatrix} -1 \\ 3 \\ -3 \\ 1 \end{bmatrix} C_4 e^{-6\omega t} \qquad \text{(IV.6)}$$

onde temos denominado os $C_i = A_4^{(i)}$

A polarização total será:

$$P = N_1 \mu + N_2 \frac{\mu}{3} - N_3 \frac{\mu}{3} - N_4 \mu \qquad \text{(IV.7)}$$

substituindo (IV.6) em (IV.7), obtem-se:

$$P = 8\gamma\mu C_1 - \left(\frac{8}{3} + \frac{16}{3}\gamma\right) C_2 \, e^{-2\omega t} \qquad \text{(IV.8)}$$

Pela condição de que o número total de dipolos é de N, obtem-se :

$$C_1 = \frac{N}{8 + 24\gamma}$$

(para isso basta somar as eqs. (IV.6)). Se consideramos que para o instante $t = 0$, a polarização é zero, poderemos determinar C_2 de (IV.8):

$$C_2 = \frac{3}{8}\gamma N$$

Substituindo C_1 e C_2 em (IV.8) e fazendo a mesma aproximação linear em γ, teremos:

$$P = \mu\gamma N(1 - e^{-2\omega t}) \qquad \text{(IV.9)}$$

Para t suficientemente grande, todos os dipolos encontram-se em equilibrio com o campo aplicado:

$$P_{t\to\infty} = \mu\gamma N$$

ou

$$P_{t\to\infty} = \frac{N\mu^2 E}{3kT} \qquad \text{(IV.10)}$$

que vem a ser a eq. (II.6). Esta relação é verificada representando gràficamente P em função do campo E achados nas experiências, como se pode apreciar na figura 11. Desta forma chega-se ao mesmo resultado exposto no capítulo II, em particular para baixos campos. Do resultado em (IV.9), podemos dizer que $A^{(2)}$ é um modo elétrico, em quanto $A^{(3)}$ é um modo elástico e $A^{(4)}$ não elástico.

Êste mesmo resultado é possível de se comparar com aquêles obtidos por teoria de grupos. Com campo nulo o sistema pertence ao grupo $C_{3v}xi$ ou D_{3d}, cuja tabela de caracteres é a seguinte:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	I	$2IC_3$	$3I\sigma_v$
Γ^{1+}	1	1	1	1	1	1
Γ^{2+}	1	1	-1	1	1	-1
Γ^{3+}	2	-1	0	2	-1	0
Γ^{1-}	1	1	1	-1	-1	-1
Γ^{2-}	1	1	-1	-1	-1	1
Γ^{3-}	2	-1	0	-2	1	0

As populações transformam-se sob estas operações da seguinte maneira:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	I	$2IC_3$	$3I\sigma_v$
N_1	N_1	N_1	N_1	N_4	N_4	N_4
N_2	N_2	N_2	N_2	N_3	N_3	N_3
N_3	N_3	N_3	N_3	N_2	N_2	N_2
N_4	N_4	N_4	N_4	N_1	N_1	N_1
Γ	4	4	4	0	0	0

onde os caracteres de Γ são simplesmente o número de posições que ficam representados em si mesmos pela operação. A representação Γ pode ser escrita como uma soma direta:

$$\Gamma = \sum_{j=1}^{6} a_j \Gamma^j$$

os coeficientes inteiros a_j podem ser calculados de:

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^{6} r_i \chi_i^j \chi_i$$

onde h é a ordem do grupo, r_i é o número de operações na classe i-ésima, χ_i^j é o traço da i-ésima classe na representação j-ésima, - χ_i é o traço da i-ésima classe na representação Γ. Desta maneira:

$$\Gamma = 2\Gamma^{1+} + 2\Gamma^{1-}$$

Tomemos uma função de base da forma $\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}$ e observemos como que devem estar relacionados a,b,c,d sob as representações Γ^{1+} e Γ^{1-}.

Com a representação Γ^{1+} :

$$E \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}$$

$$I \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d \\ c \\ b \\ a \end{bmatrix}$$ que deve ser igual a $\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}$ para que se transforme de acordo a Γ^{1+}, então: $a = d$, $b = c$, i.e. a função de base é da forma $\begin{bmatrix} a \\ b \\ b \\ a \end{bmatrix}$, que se comporta como os modos $\nu_1 = 0$, $\nu_3 = -4\omega$, equivalente aos autovetores $A^{(1)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \\ 3 \\ 1 \end{bmatrix} C_1$ e $A^{(3)} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} C_3$, que vem das equações (IV.5) com $\gamma = 0$.

Com a representação Γ^{1-} :

$$E \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}$$

$$I \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d \\ c \\ b \\ a \end{bmatrix}$$ que deve ser igual a $-\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}$ para que se transforme de acordo a Γ^{1-}, logo: $a = -d$, $b = -c$, e a função de base é da forma $\begin{bmatrix} a \\ b \\ -b \\ -a \end{bmatrix}$, que se comporta como os modos $\nu_2 = -2\omega$ e $\nu_4 = -6\omega$, equivalente aos autovetores $A^{(2)} = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} C_2$ e

$$A^{(4)} = \begin{bmatrix} -1 \\ 3 \\ -3 \\ 1 \end{bmatrix} C_4 \ .$$

Com campo elétrico a simetría diminue e passa a ser do grupo C_{3v}, então $\Gamma = 4\,\Gamma^{1+}$. Tomando uma função de base $\begin{bmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ d' \end{bmatrix}$ ela se transforma como Γ^{1+}, sendo compatível para $a' \neq b' \neq c' \neq d'$ com os autovalores achados na eq. (IV.5). Um caso análogo ao presente é o comportamento dinâmico de vacância de oxigênio associada com a solução de CaO em ThO_2 num modêlo de 8 posições tratado por J.B. - Wachtman (12); e também aquêle do $KCl:Li^+$ (18).

A teoria de perturbações nos permite encontrar certos resultados que esclarecem ainda mais em relação a aquêles obtidos no comêço desta secção, explicando como a equação característica -- (IV.4) é a mesma tanto para o caso com campo como quando sem campo, i.e. obtem-se os mesmos autovalores quando o campo elétrico é introduzido como uma perturbação. Nossa equação de autovalores é:

$$\tilde{\alpha}\, A^{(n)} = \nu_n\, A^{(n)}$$

sendo $\alpha^o\ A_o^{(n)} = \nu_n^o\, A_o^{(n)}$ a equação de autovalores não perturbada. Escreveremos a forma perturbada como sendo:

$$(\alpha^o + \Delta\alpha)(\ A_o^{(n)} + \Delta A^{(n)}) = (\nu_n^o + \Delta\nu_n)(\ A_o^{(n)} + \Delta A^{(n)}) \qquad \text{(IV.11)}$$

que se reduz em primeira ordem a:

$$\alpha^o\, \Delta A^{(n)} + \Delta\alpha A_o^{(n)} = \nu_n^o\, \Delta A^{(n)} + \Delta\nu_n\ A_o^{(n)} \qquad \text{(IV.12)}$$

os $\Delta A^{(n)}$ podem ser escritos como sendo uma combinação linear dos $A_o^{(n)}$, então de (IV.12) :

$$\alpha^o \sum_j a_j^{(n)} A_o^{(j)} + \Delta\alpha A_o^{(n)} = \nu_n^o \sum_j a_j^{(n)} A_o^{(j)} + \Delta\nu_n A_o^{(n)}$$

ou

$$\sum_j a_j^{(n)} \nu_j^o A_o^{(j)} + \Delta\alpha A_o^{(n)} = \nu_n^o \sum_j a_j^{(n)} A_o^{(j)} + \Delta\nu_n A_o^{(n)} \tag{IV.13}$$

Antes de continuar precisamos ter os autovetores não perturbados e êstes são:

$$A_o^{(1)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \\ 3 \\ 1 \end{bmatrix} C_1^o \;;\quad A_o^{(2)} = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} C_2^o \;;\quad A_o^{(3)} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} C_3^o \;;\quad A_o^{(4)} = \begin{bmatrix} -1 \\ 3 \\ -3 \\ 1 \end{bmatrix} C_4^o \tag{IV.14}$$

Considerando o $\tilde{\alpha}$ da eq. (IV.3) :

$$\tilde{\alpha} = \omega \begin{bmatrix} -3e^{-\gamma} & e^{\gamma} & 0 & 0 \\ 3e^{-\gamma} & -e^{\gamma} - 2e^{-\gamma} & 2e^{\gamma} & 0 \\ 0 & 2e^{-\gamma} & -e^{-\gamma} - 2e^{\gamma} & 3e^{\gamma} \\ 0 & 0 & e^{-\gamma} & -3e^{\gamma} \end{bmatrix} \tag{IV.15}$$

em primeira aproximação do campo elétrico:

$$\tilde{\alpha} = \omega \begin{bmatrix} -3 & 1 & 0 & 0 \\ 3 & -3 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -3 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & -3 \end{bmatrix} + \omega\gamma \begin{bmatrix} 3 & 1 & 0 & 0 \\ -3 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & -2 & -1 & 3 \\ 0 & 0 & -1 & -3 \end{bmatrix}$$

a menos de fatôres constantes, tomamos:

$$\Delta \alpha = \begin{bmatrix} 3 & 1 & 0 & 0 \\ -3 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & -2 & -1 & 3 \\ 0 & 0 & -1 & -3 \end{bmatrix} \qquad \text{(IV.16)}$$

Com (IV.14) e (IV.16) que intervem em (IV.13), pode-se obter as soluções para $\Delta \nu_n$ e os coeficientes $a_j^{(n)}$.

Na eq. (IV.13) para $n = 1$, e multiplicando por $A_o^{(1)\dagger}$, obtem-se:

$$(\nu_1^o - \nu_3^o) a_3^{(1)} (-4) = \Delta \nu_1 (20) \qquad \text{(IV.17)}$$

multiplicando por $A_o^{(3)\dagger}$, obtem-se:

$$(\nu_1^o - \nu_3^o) a_3^{(1)} (4) = \Delta \nu_1 (-4) \qquad \text{(IV.18)}$$

comparando (IV.17) e (IV.18) a única solução é $\Delta \nu_1 = 0$, $a_3^{(1)} = 0$. Multiplicando por $A_o^{(2)\dagger}$, obtem-se:

$$(\nu_1^o - \nu_2^o) a_2^{(1)} (4) + (\nu_1^o - \nu_4^o) a_4^{(1)} (-4) = -24 \qquad \text{(IV.19)}$$

e multiplicando por $A_o^{(4)\dagger}$:

$$(\nu_1^o - \nu_2^o) a_2^{(1)} (4) + (\nu_1^o - \nu_4^o) a_4^{(1)} (-20) = -24 \qquad \text{(IV.20)}$$

comparando (IV.19) e (IV.20), a solução é $a_4^{(1)} = 0$, e $a_2^{(1)} = -3$. Mantendo a normalização do autovetor perturbado obtem-se $a_1^{(1)} = 0$. E reconsiderando os coeficientes arrastados nos cálculos, tem-se $a_2^{(1)} = -3\,\gamma C_1^o / C_2^o$. Logo o autovalor perturbado no estado $n = 1$ é:

$$A^{(1)} = A_o^{(1)} + \Delta A^{(1)}$$

$$= \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \\ 3 \\ 1 \end{bmatrix} C_1^o + a_2 \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} C_2^o$$

$$= \begin{bmatrix} (1 + 3\gamma) \\ 3(1 + \gamma) \\ 3(1 - \gamma) \\ (1 - 3\gamma) \end{bmatrix} C_1^o$$

consistente com aquêle obtido de (IV.5) com $C_1 = \frac{N}{8 + 24\gamma}$, que é

$$A^{(1)} = \begin{bmatrix} (1 + 3\gamma) \\ 3(1 + \gamma) \\ 3(1 - \gamma) \\ (1 - 3\gamma) \end{bmatrix} \frac{N}{8}$$

Assim mesmo tem-se encontrado para os outros estados, com resultados análogos, evidenciando que os $\Delta\nu_i = 0$, onde se tem a mesma equação característica (IV.4) tanto sem como com campo pequeno.

A equação característica sem correção para qualquer campo é:

$$\nu^3 + 12\nu^2\cosh\gamma + 22\nu(\cosh 2\gamma + 1) + 12\cosh 3\gamma + 36\cosh\gamma = 0 \qquad \text{(IV.21)}$$

onde tem-se evidenciado a raiz $\nu_1 = 0$. Desta equação observa-se que os coeficientes são funções pares de γ, tal como deve acontecer, já que para campo aplicado em sentido contrário deve-se ter os mesmos modos.

Considerando a eq. (IV.21) da forma:

$$\nu^3 + a_1(\gamma)\nu^2 + a_2(\gamma)\nu + a_3(\gamma) = 0 \qquad \text{(IV.22)}$$

e a aproximação em série de Taylor em primeira ordem nos coeficien

tes a_i :

$$a_i(\gamma) = a_i(0) + \left.\frac{da_i}{d\gamma}\right|_{\gamma=0} \gamma + \ldots\ldots \quad a_i(0) \qquad (IV.23)$$

portanto, desta maneira também verifica-se que os autovalores não são alterados em primeira aproximação.

A eq. (IV.10) ou (II.6) foram verificadas para baixos campos com bom sucesso, mas para altos campos onde deve ser observado o fenômeno de anisotropía não foi possível. Para que a anisotropia fôsse observada dever-se-ia ter aplicado campos da ordem de 800 a 900 kV/cm para apenas $\mu E/kT$ da ordem de 3 a temperaturas da região da banda de ITC, onde já é mais ou menos possível se distinguir a polarização para os campos aplicados em diferentes direções (ver figura 8). A aplicação de campos dessa ordem não é conveniente devido ao risco de que aconteça a descarga disruptiva no cristal (13) e portanto o fenômeno de anisotropia não foi possível de se observar. É de se esperar que a aplicação de baixos campos noutras direções deem os mesmos resultados na polarização, fato que fica por comprovar-se.

IV.2.- ALTURA DA BARREIRA OU ENERGIA DE ATIVAÇÃO H.-

Segundo o modêlo de R. Sittig a energia potencial vai depender da temperatura, e a altura da barreira também (ver figura 24.b ~~2b~~). A dependência com a temperatura dever-se-ia observar mediante a eq. (II.5) :

$$\ln \tau = \ln \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t')\,dt'}{i(T)} = \ln \tau_0 + \frac{H_m}{kT} + \frac{H'}{k} - \frac{H' T_m}{kT} \qquad (II.5)$$

e mais o gráfico de $\ln \tau$ em função de T^{-1}, notando que esta equação é a mesma que (II.3), quando H independe de T, até o segundo - têrmo.

Dado que a incerteza de τ_o é de uma ordem de magnitude, poderíamos estimar a importância do têrmo $\frac{H'}{k}$ da seguinte maneira: - considerar um $\ln \tau'_o = \ln \tau_o + \frac{H'}{k}$, com $\tau_o = 10^{-13}$seg e $\tau'_o = 10^{-12}$seg - (limite inferior), então em (II.5):

$$\frac{H'}{k} \approx 2.3$$

ou também $H' \approx 2.0 \times 10^{-4}$ eV/ºK. E que para o caso do $KCl:Cu^+$ em - que T_m = 62ºK, obtemos:

$$H'T_m \approx 0.012 \text{ eV}$$

que podemos comparar com o valor de H_m que é 0.177 eV pelo que $H'T_m$ é pequeno e não é detectável, já que é da mesma ordem que a incerteza de H.

IV.3.- FATORES DE NORMALIZAÇÃO FN.-

Para verificação dos resultados experimentais recorrem-se ao cálculo da corrente dada pela expressão (II.2), introduzindo, - para isso, os parâmetros encontrados nas experiências: H, T_p, τ_o, b, N, μ, E. Isto foi feito apenas com as medidas 1 e 3 das amostras A, B, C e D de $KCl:Cu^+$, E de $KBr:Cu^+$ e H de $KI:Cu^+$. O valor máximo da corrente encontrada na experiência é normalizada ao valor máximo - da calculada, dando um fator de normalização FN para cada medida,

i.e.

$$FN = \frac{\text{máximo de corrente experimental}}{\text{máximo de corrente calculado}}$$

Assim temos para as diversas medidas e amostras, valores de FN:

med.	$KCl:Cu^+$				$KBr:Cu^+$	$KI:Cu^+$
	A	B	C	D	E	H
1	0.94	0.68	0.35	0.66	1.55	0.91
3	1.11	0.83	0.44	0.61	2.29	0.89

Evidentemente se todos os FN fôssem igual a 1.00, não haveria o que discutir. Acontece que todas as discrepâncias de FN que são mostradas na tabela provêm mais que nada do fator $\frac{N\mu^2 E}{kT_p}$ que aparece na corrente (II.2). Esta conclusão vem do fato de observar os gráficos traçados pelo computador, que aparecem nas figuras 12 a 23, a forma da curva calculada é a mesma que a experimental, pelo que o êrro vem do fator $\frac{N\mu^2 E}{kT_p}$, em particular vem do valor da concentração N, e em menor grau do momento dipolar μ e a temperatura de polarização T_p. Da tabela observa-se que para uma mesma amostra o valor de FN quase sempre permanece na mesma ordem de grandeza, evidenciando um êrro sistemático em relação as outras amostras. É oportuno assinalar que a absorção ótica foi feita sôbre uma região da amostra, sendo provável que a distribuição do Cu^+ nela não tenha sido suficientemente uniforme, pelo fato das amostras terem sido cortadas em planos (111) (tendo em conta a não uniformidade de concentração de Cu ao longo da direção de crescimento do cristal a partir do sal fundido).

Se tomarmos o valor da fôrça do oscilador dado pela referência (2) para a banda do Cu^+ em KI, a concentração N terá outro valor e portanto também o momento dipolar μ. Em vista das discrepâncias na fôrça do oscilador, pretende-se investigar outra técnica que permita encontrar o valor do momento dipolar independente do conhecimento da concentração N. Devido a este fato os valores de μ determinados devem ter uma maior incerteza; tanto é que devemos considerar também o êrro em N devido à subtração da absorção fundamental, além disso o número de dipolos que fazem a reorientação é menor que o determinado por absorção ótica.

IV.4.- OUTROS RESULTADOS.-

Até o momento tem-se relatado dois resultados de experiências, que confirmam o efeito fora de centro, mediante outras técnicas experimentais, indicando o deslocamento do Cu^+ na direção ⟨111⟩. Um por efeito eletro-ótico realizado por R. Sittig (5) já mencionado no capítulo I. O segundo corresponde a resultados obtidos mais recentes por técnicas elasto-óticas feitas por W. Dultz (14).

Mas medidas de efeitos eletro-calóricos realizados por S. Kapphan (15) deram resultados negativos, abaixo de 4ºK, i.e. o efeito eletro-calórico não foi possível de se observar, indicando que o Cu^+ fica congelado na posição fora de centro a temperaturas abaixo de 60ºK no KCl, em que a dita temperatura o tempo de relaxação é da ordem de 10 seg, acontecendo análogo comportamento no KBr e KI a 70 e 90ºK respectivamente.

Estes resultados asseguram o modêlo clássico, o que quer - dizer que o Cu^+, em seu movimento de relaxação, pula a barreira obedecendo a equação de Arrhenius e isto é verificado em nossas experiências no intervalo de temperaturas em que a banda de ITC aparece.

Em quanto aos cálculos feitos por W.D. Wilson et al. para o caso do $KCl:Cu^+$ dá um momento dipolar que concorda em ordem de magnitude com o encontrado em nossos resultados.

Ressumindo todos os resultados temos:

i.- Neste trabalho:

	T_m(ºK)	H(eV)	μ (eÅ)	τ_o(seg)
$KCl:Cu^+$	62.0 ± 2.0	0.177 ± 0.027	1.49 ± 0.20	$\sim 10^{-13}$
$KBr:Cu^+$	70.2 ± 0.4	0.196 ± 0.022	1.92 ± 0.10	$\sim 10^{-13}$
$KI:Cu^+$	82.9 ± 1.7	0.232 ± 0.028	2.60 ± 0.13	$\sim 10^{-14}$

ii.- Outros resultados no $KCl:Cu^+$:

	T_m(ºK)	H(eV)	μ (eÅ)	τ_o(seg)
R. Sittig (exp)	65.0	0.155	1.73	10^{-12}
W.D. Wilson (cal)	------	-------	1.36	-----
W. Dultz (exp)	60.0	0.16 ± 0.01	-----	----

Cabe mencionar como fato interesante os cálculos de W.D. - Wilson et al. para o caso do Cu^+ em outras substâncias e fazer uma comparação entre o momento dipolar μ e a distância interiônica a.

Assim temos para centros de Cu^+, deslocados na direção <111>, em diferentes cristais:

	NaCl	KCl	RbCl	KBr	RbBr	KI
a(Å)	2.81	3.14	3.27	3.30	3.42	3.52
* μ(eÅ)	0.2	1.36	1.65	----	1.84	----
** μ(eÅ)	----	1.49	----	1.92	----	2.60

* W.D. Wilson et al. (10)

** Presente trabalho

Isto indica que existe uma certa consistência entre os valores calculados e os valores encontrados pelas experiências, mais notadamente com a variação da distância interiônica, o gráfico da figura 25 dá em forma mais objetiva esta observação. E também em nosso problema, a energia de ativação ou altura da barreira H aumenta com o parâmetro da rêde.

Também podemos comparar com os resultados de absorção infravermelha do $KCl:Cu^+$ (19) que nos dá uma frequência de 7.5×10^{11} seg^{-1} do íon de Cu^+ em seu poço de potencial e isto está de acordo com os resultados obtidos nêste trabalho.

Em ressumo temos que com a técnica de corrente termoestimulada conseguimos uma evidência puramente elétrica do Cu^+ em KCl, KBr e KI. Os resultados obtidos no $KCl:Cu^+$ concordam com aquêles do R. Sittig feitos por técnicas eletro-óticas. Nossos resultados apresentam um aumento sistemático do momento dipolar e da energia de ativação desde o KCl ao KI, estes comportamentos estão de acor

do com as medidas da fôrça do oscilador no KBr e KI que predizem - um comportamento do efeito fora de centro mais pronunciado que o - KCl (4). Além disso, observa-se que H e μ nos três sistemas estudados, seguem uma relação da forma $H \sim \mu^{1/2}$ com boa exatidão, para - que êste fato empírico reflita algum significado físico, é preciso fazer mais investigações sobre sistemas fora de centro.

S U G E S T Õ E S

i.- Variação do momento dipolar com o parâmetro da rêde. Para isso, seria bom estudar o comportamento do Cu^+ em cristais mixtos como KCl-KBr. Isto nos dará uma maior informação sôbre esta classe de dipolos e assim será possível conseguir alguma relação que pode ou não verificar o gráfico da figura 25. §

ii.- Uso de outras técnicas experimentais que confirmem o comportamento fora de centro:

Uma das técnicas por fazer seria a relacionada com perdas dielétricas, que nos pode proporcionar uma maior exatidão nos valores da constante de tempo τ_0 e além disso também nos daria valores de energia de ativação H que poderiam ser comparadas com aquêles obtidas por técnica de ITC.

Outra técnica experimental seria a despolarização isotêrmica que nos daría valores do tempo de relaxação a uma determinada temperatura, repetindo a experiência para outras temperaturas é possível encontrar um gráfico do tempo de relaxação em função da temperatura, obtendo assim o valor da energia de ativação e a constante de tempo.

iii.- A técnica sôbre efeito eletro-ótico podería ser usada, da mesma maneira como é realizada por R. Sittig, para verificar o comportamento anisotrópico do Cu^+ em KBr e KI.

§ Atualmente encontra-se em andamento a realização de experiências, com a mesma técnica, em cristais de RbCl e RbBr dopados com Cu^+, para assim ter resultados experimentais que possam ser comparadas com os cálculos de W.D. Wilson e outros (10).

C O N T R I B U I Ç Õ E S O R I G I N A I S

i.- Medida do momento dipolar do íon de Cu^+ em posição fora de centro em cristais de KBr e KI.

ii.- Temperatura de congelamento dos dipolos de Cu^+ em KBr e KI.

iii.- Linearidade da polarização em função do campo elétrico nesses cristais.

iv.- A reorientação dos dipolos segue o modêlo clássico com um tempo de relaxação simples.

v.- Comparação com valores teóricos de W.D. Wilson et al. (10).

vi.- Observação do comportamento da energía de ativação e do momento dipolar em dependência com o parâmetro de rêde naquelles cristais.

R E F E R Ê N C I A S

(1) Defectos Paraeléctricos y Paraelásticos en Sólidos, Primer - Simposio Latinoamericano en Física del Estado Sólido IVIC, Caracas (1969).

(2) R. Oggioni and P. Scaramelli, phys. stat. sol. 9, 411 (1965).

(3) E. Kratzig, T. Timusk, and W. Martienssen, phys. stat. sol. 10, 709 (1965).

(4) K. Fussgaenger, phys. stat. sol. 34, 157 (1969), e 36, 645 (1969).

(5) R. Sittig, phys. stat. sol. 34, K189 (1969)

(6) R. Sittig, Doktorgrade Dissertation, Frankfurt am Main (1970)

(7) W.D. Wilson, R.D. Hatcher, R. Smoluchowski and G.J. Dienes, Phys. Rev. 184, 844 (1969).

(8) C. Bucci, R. Cappelletti, R. Fieschi, G. Guidi and L. Pirola, Supp. al Nuovo Cimento IV, 607 (1966).
R. Robert, tese mestrado, EESC-USP,(1969).

(9) Powell, Bunch and Carruccini, Cryogenics 1, 139 (1961).
G.K. White, Experimental Techniques in Low Temperature Physics, Ed. Oxford, pag. 371. (1968).

(10) W.D. Wilson, R.D. Hatcher, G.J. Dienes and R. Smoluchowski, Phys. Rev. 161, 888 (1967).

(11) R.J. Quigley and T.P. Das, Phys. Rev. 164, 1185 (1967).

(12) J.B. Wachtman, Jr., Phys. Rev. 131, 517 (1963).

(13) S. Whitehead, Dielectric Breakdown of solids. Ed. Oxford, pag. 61 (1951).

(14) W. Dultz, Proceedings of the International Conference on Phonons, Rennes (France). Ed. Flammarion, pag. 337-41. (1971).

(15) S. Kapphan, Ph. D. thesis, Univ. of Utah (1970).

(16) T.A.T. Cowell and J. Woods, Brit. J. Appl. Phys. 18, 1045 (1967).

(17) S. Kapphan and F. Luty, Phys. Rev. B 6, 1537 (1972).

(18) M. Gomez, S.P. Bowen, and J.A. Krumhansl, Phys. Rev. 153, 1009 (1967).

(19) R. Smoluchowski, Coll. Ampère XV, Noth-Holland, Amsterdam, 120 (1969).

A P Ê N D I C E A

O seguinte desenvolvimento em série da eq. (II.2), é baseado na referência (16).

Na eq. (II.2), chamamos de :

$$s = \frac{H}{kT'} \qquad A = \frac{N\mu^2\alpha E}{kT_p\,\tau_o} \qquad B = \frac{H}{kb\,\tau_o}$$

$$dT' = -\frac{H}{ks^2}\,ds$$

então:

$$i(T) = As^{-s} + \frac{1}{b\,\tau_o}\int_{s_o}^{s} s^{-s}\,\frac{H}{ks^2}\,ds$$

$$= As^{-s} + B\int_{s_o}^{s} s^{-s}\,s^{-2}\,ds \qquad (A.1)$$

integrando por partes:

$$\int_{s_o}^{s} s^{-s}\,s^{-2}\,ds = \left\{-\frac{s^{-s}}{s^2} + 2\,\frac{s^{-s}}{s^3} - 3.2\,\frac{s^{-s}}{s^4} + \cdots\right\}_{s_o}^{s}$$

Para s grande pode-se tomar os primeiros termos da série, em nosso caso $s_o \longrightarrow \infty$, então o limite inferior é desprezível, e para $s \sim 30$, que corresponde à ordem de grandeza das energias de ativações e -- temperaturas em que acontece o máximo de corrente nos cristais usados. Tomando só o primeiro têrmo cometer-se-ia um êrro de apenas - 1% no cálculo da série. Com isto em mente, calculamos até dez termos da série. O resultado disto pode-se ver pelos gráficos de i(T) lançados pelo computador, figuras 12 a 23.

D I Z E R E S D A S F I G U R A S

1 Indica as etapas da técnica de ITC:

i.- Aplica-se o campo E a uma temperatura T_p por um tempo t muito maior que o tempo de relaxação dos dipolos, para que êles fiquem alinhados.

ii.- Abaixa-se a temperatura, congelando os dipolos, i.e. o tempo de relaxação dos dipolos é muito grande.

iii.- Desliga-se o campo E e a amostra é aquecida aproximadamente em forma linear, registrando-se a despolarização, ou seja, a banda de ITC.

2 A figura de cima mostra a célula unitária de um cristal de halogeneto de potássio. O íon de Cu^+ ao substituir um íon de K^+, fica deslocado em uma das oito posições de equilíbrio. Estas posições de equilíbrio ficam ao longo das direções <111> como é apreciado na figura de abaixo.

3 O modêlo de R. Sittig prevê uma aproximação quase-molecular - $M^+X_6^-$, a figura mostra os modos de vibrações para êste tipo de molécula. Sendo que, como pode ser apreciado, os modos de paridade ímpar contribuem à formação de dipolos. Esta formação de dipolos vem por deslocamento ou por combinações de vibrações de paridade ímpar.

4 4a São as diversas formas de potenciais fora de centro em

- INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP -
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
— BIBLIOTECA —

função paramétrica da temperatura. Corresponde às quatro possibilidades defendidas pelo modêlo de R. Sittig.

4b É o correspondente comportamento da fôrça do oscilador - em função da temperatura para as quatro formas de potenciais descritas na figura 4a.

5 São as bandas de absorção na região UV do Cu^+ em KCl, KBr, KI, a temperaturas de

---------- 300 ºK

-·-·-·-·-·- 77 ºK

····· 20 ºK

	Temp.(ºK)	Pico(eV)	F. do Osc.
KCl	300	4.75	0.027
	77	4.75	0.025
	20	4.75	0.024
KBr	300	4.66	0.059
	77	4.70	0.056
	20	4.70	0.054
KI	300	4.66	0.060
	77	4.72	0.056
	20	4.73	0.051

Ref. (3).

6 6a Mostra a modificação feita no sistema ótico do criostato Janis DT para ser adaptado ao sistema de ITC.

6b É o diagrama esquemático do arranjo experimental para medidas de ITC.

7 É a curva de calibração do termistor de 100Ω (valor nominal).

8 Representa as curvas de $\langle \cos\theta \rangle$ para dipolos $\langle 111 \rangle$ com campo elétrico aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Para $x = 3$ e T aproximadamente no valor do pico da banda de ITC, tem-se:

	$KCl:Cu^+$	$KBr:Cu^+$	$KI:Cu^+$
$E(\frac{kV}{cm})$	912	950	895

9 Gráfico da temperatura em função do tempo, verificando-se a linearidade da rapidez de aquecimento. Os dados foram tomados da amostra A, medida 3.

10 Representa o gráfico de pares de valores de $\ln \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t')dt'}{i(T)}$ em função de $\frac{1000}{T}$, confirmando a relação (II.3). Os dados também foram tomados da amostra A, medida 3.

11 Êste gráfico verifica a equação $P_o = \frac{N\mu^2 E}{3kT_p}$, i.e. para uma dada temperatura T de polarização, P_o é função linear do campo E. Isto é só para baixos campos $(\frac{\mu E}{kT} < 1)$.

● amostra D O amostra E + amostra H

Foi um caso fortuito no qual a polarização coincide nas amostras E e H.

12 São as diversas curvas calculadas (traço contínuo) de i(T), acompanhadas de pontos experimentais (X). Uma normalizada em relação à outra, obtendo fatores FN, discutido no capítulo - IV. Os cálculos e as curvas foram feitas com um sistema IBM
23 1130.

24 24a Esquema de energias para dipolos ⟨111⟩ com aplicação de campo elétrico nas direções ⟨100⟩, ⟨110⟩ e ⟨111⟩. Os números em parênteses, indicam o número de posições com aquela energia.

24b Numeração das posições de equilíbrio quando aplicamos um campo elétrico na direção ⟨111⟩. A numeração serve de referência para os cálculos de população nas dife-- rentes posições de equilíbrio.

25 É um gráfico de momentos dipolares conhecidos (calculados e experimentais) em função do parâmetro da rêde (distância entre íons mais próximos). Os dados para o gráfico foram tomados dos resultados de nossas experiências e da referência -- (10).

TÉCNICA DE ITC

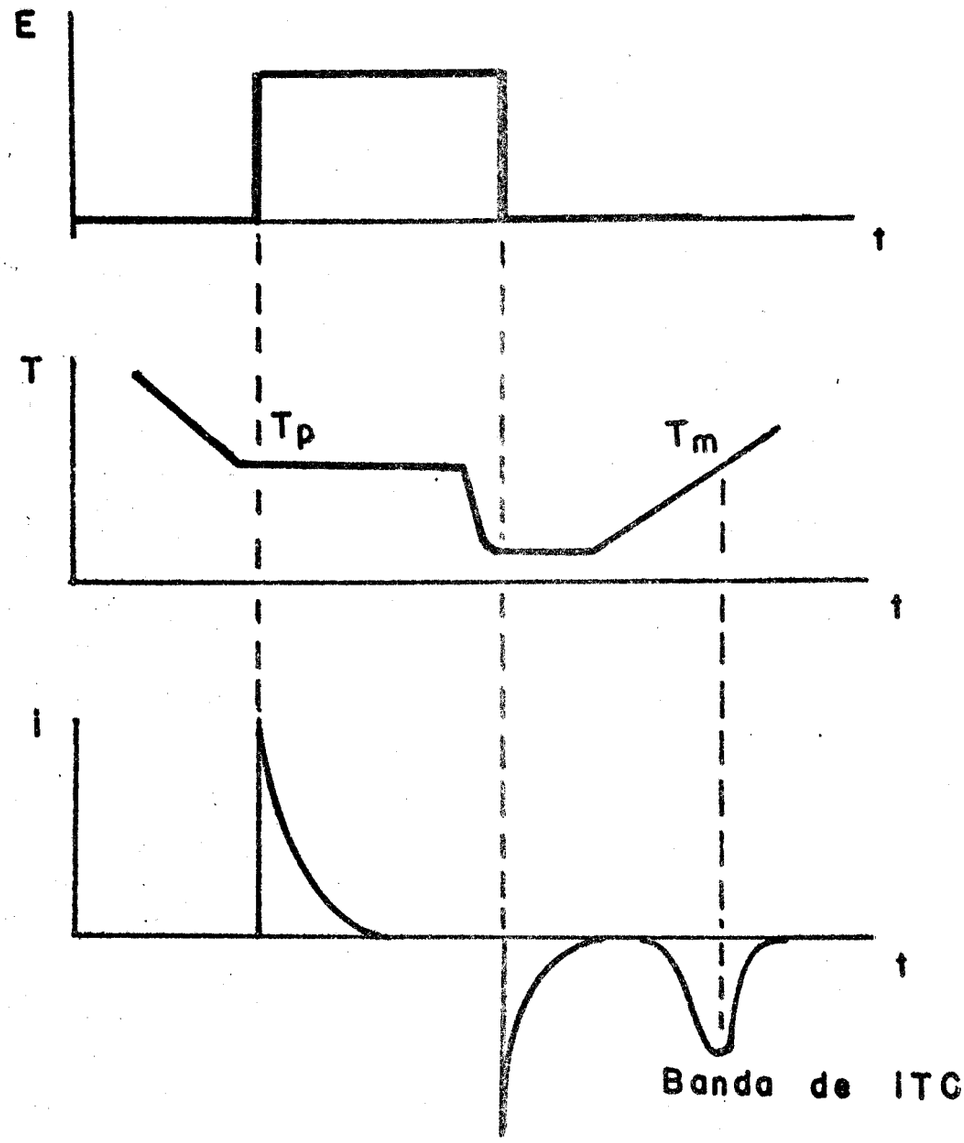
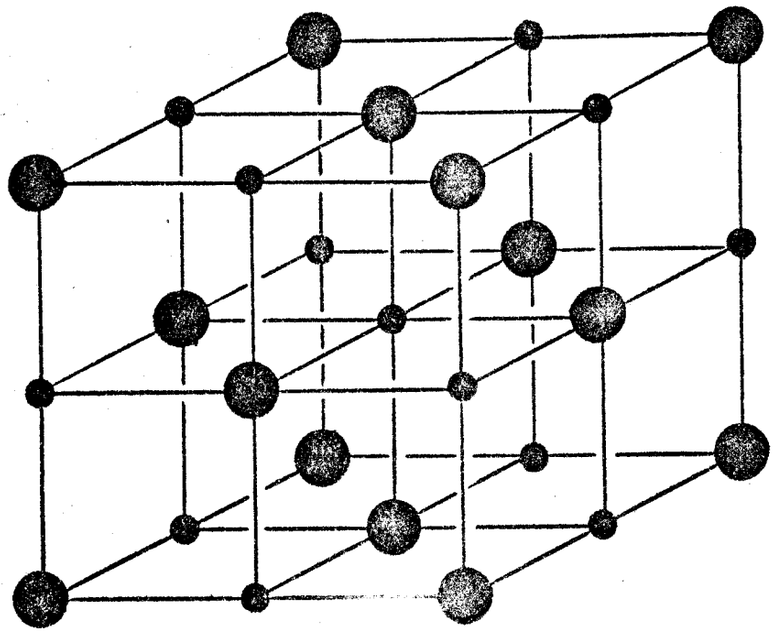


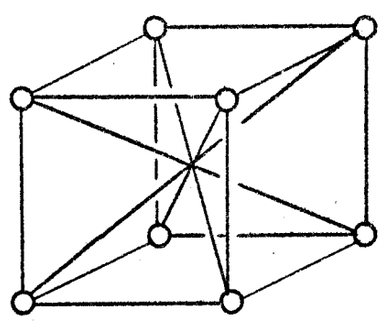
fig 1



● Halogeneto

● Alcali

fig 2



○ Posições de equilibrio em que pode ficar o Cu^{+}

MODÊLO QUASE - MOLECULAR

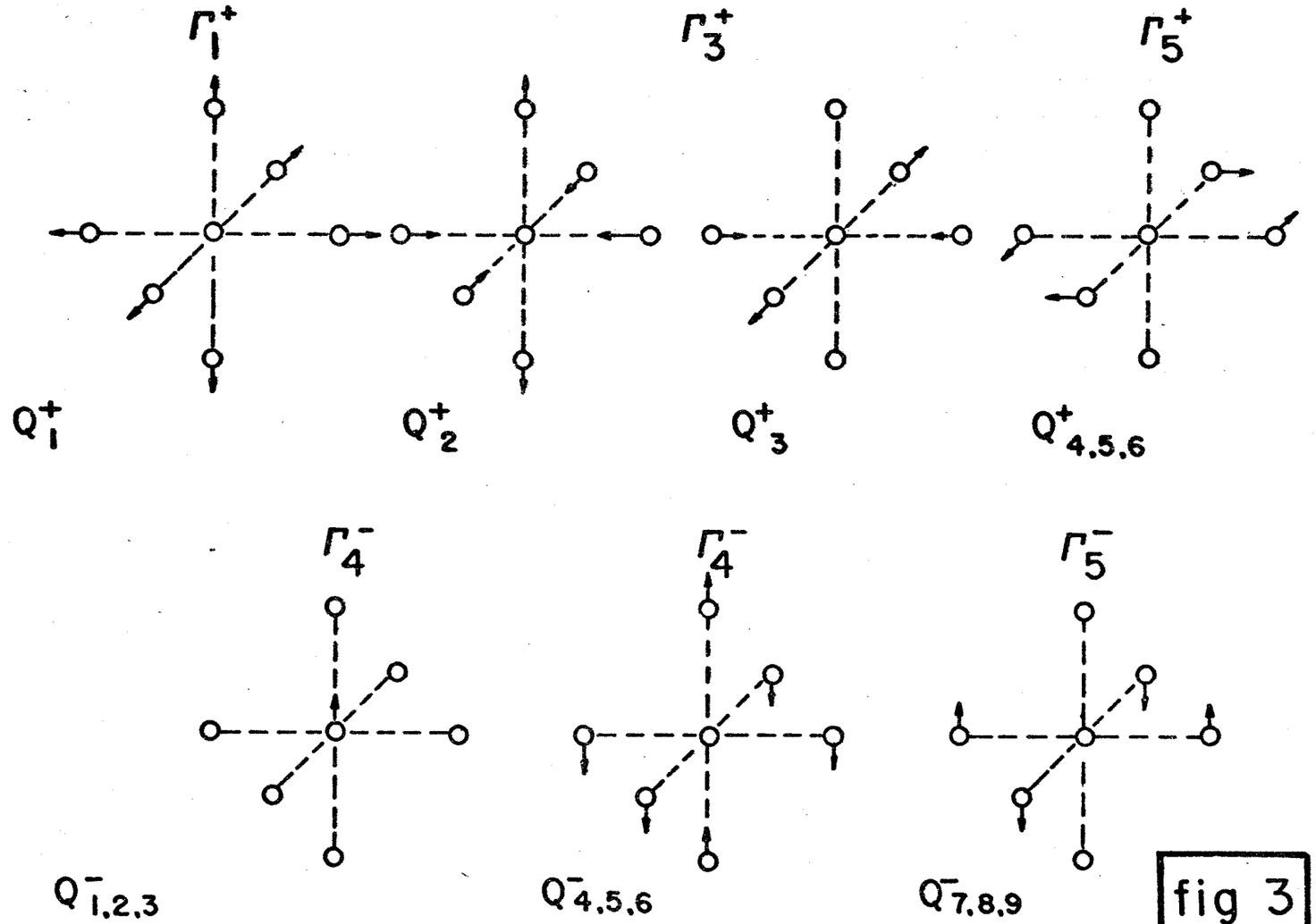


fig 3

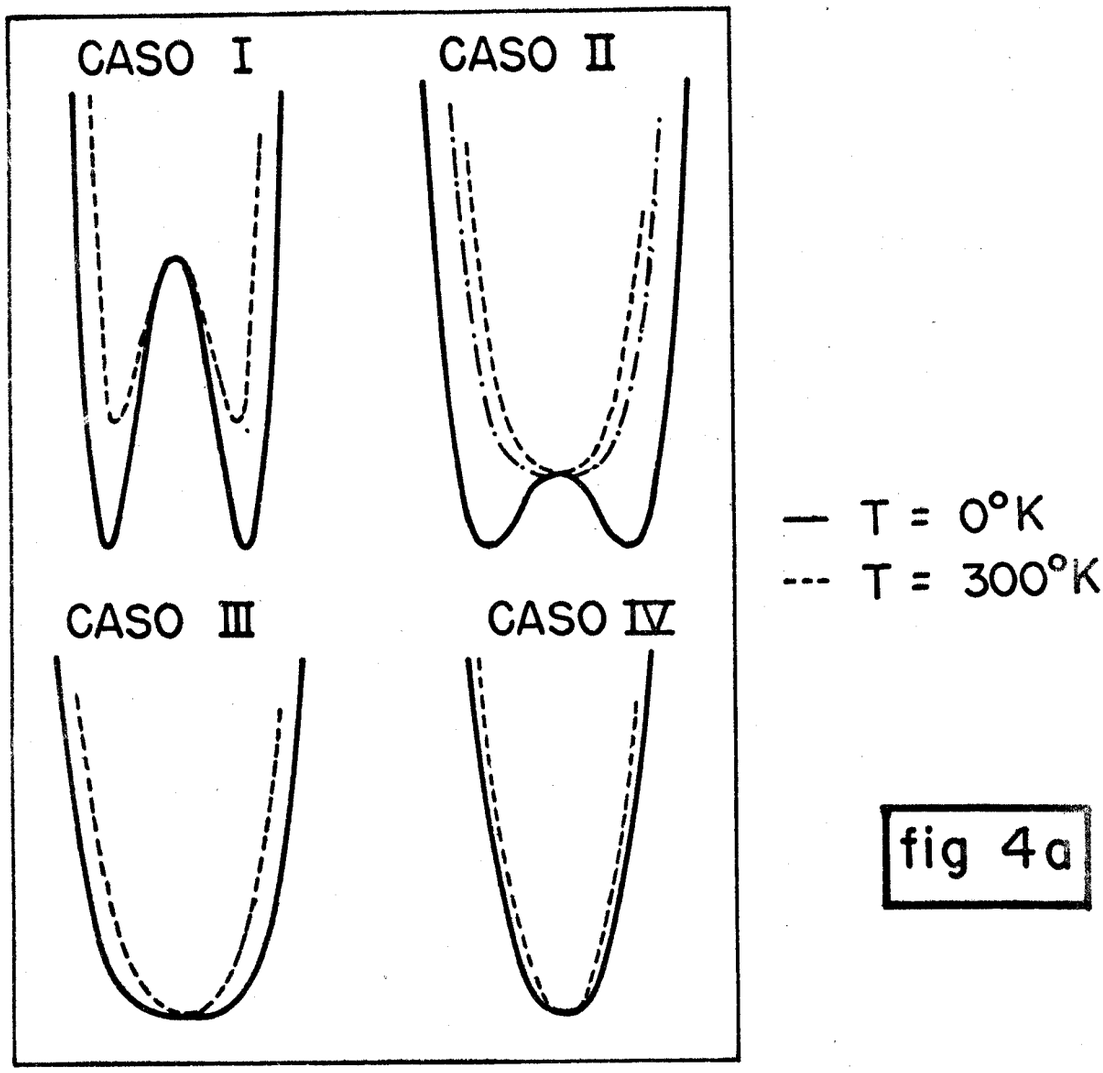

CASO I
CASO II
CASO III
CASO IV
— T = 0°K
--- T = 300°K

fig 4a

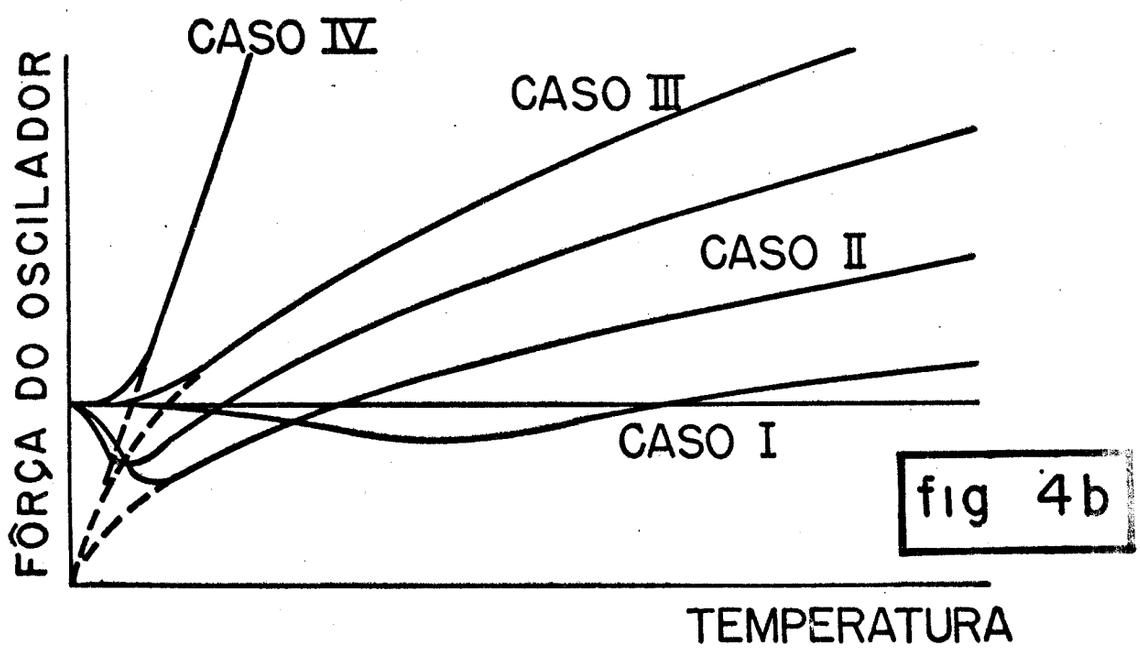
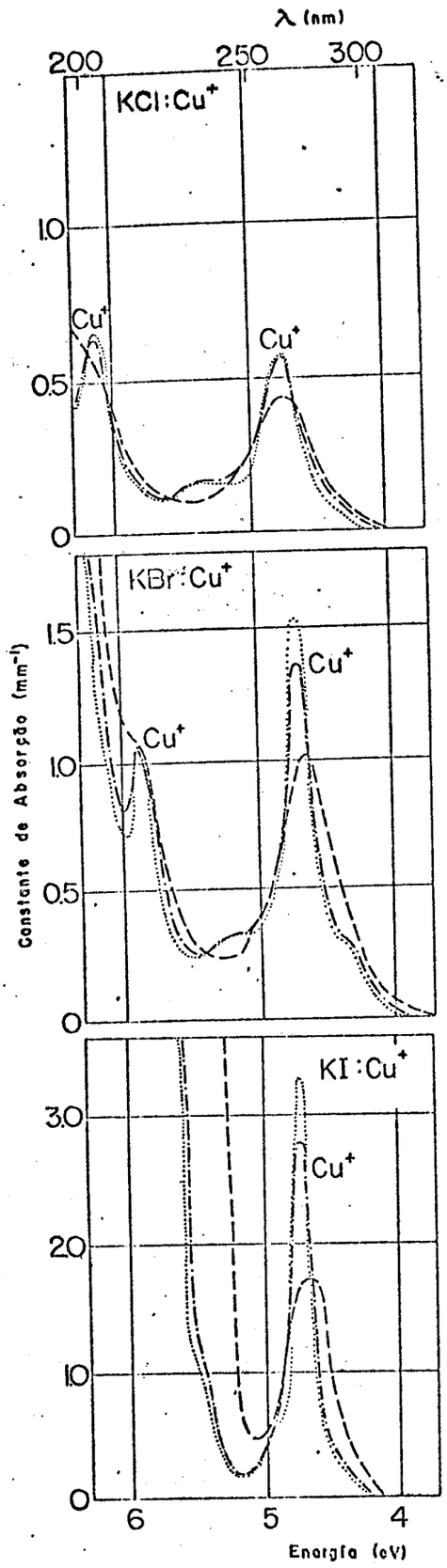

CASO IV
CASO III
CASO II
CASO I
FÔRÇA DO OSCILADOR
TEMPERATURA

fig 4b



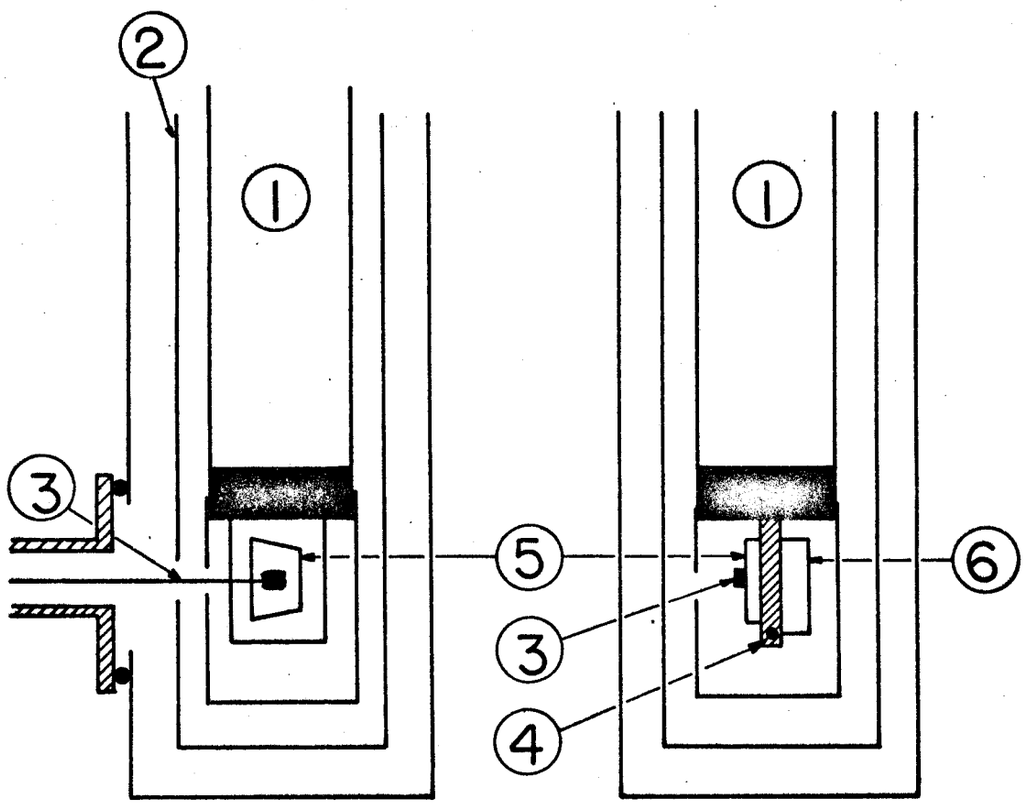
--------- 300 ºK

-.-.-.-.- 77 ºK

..... 20 ºK

fig 5

Sistema I.T.C.



① He
② N
③ Eletrodo Aço Inox (5×10^{-3} cm)
④ Termistor
⑤ Amostra
⑥ Imã

fig 6a

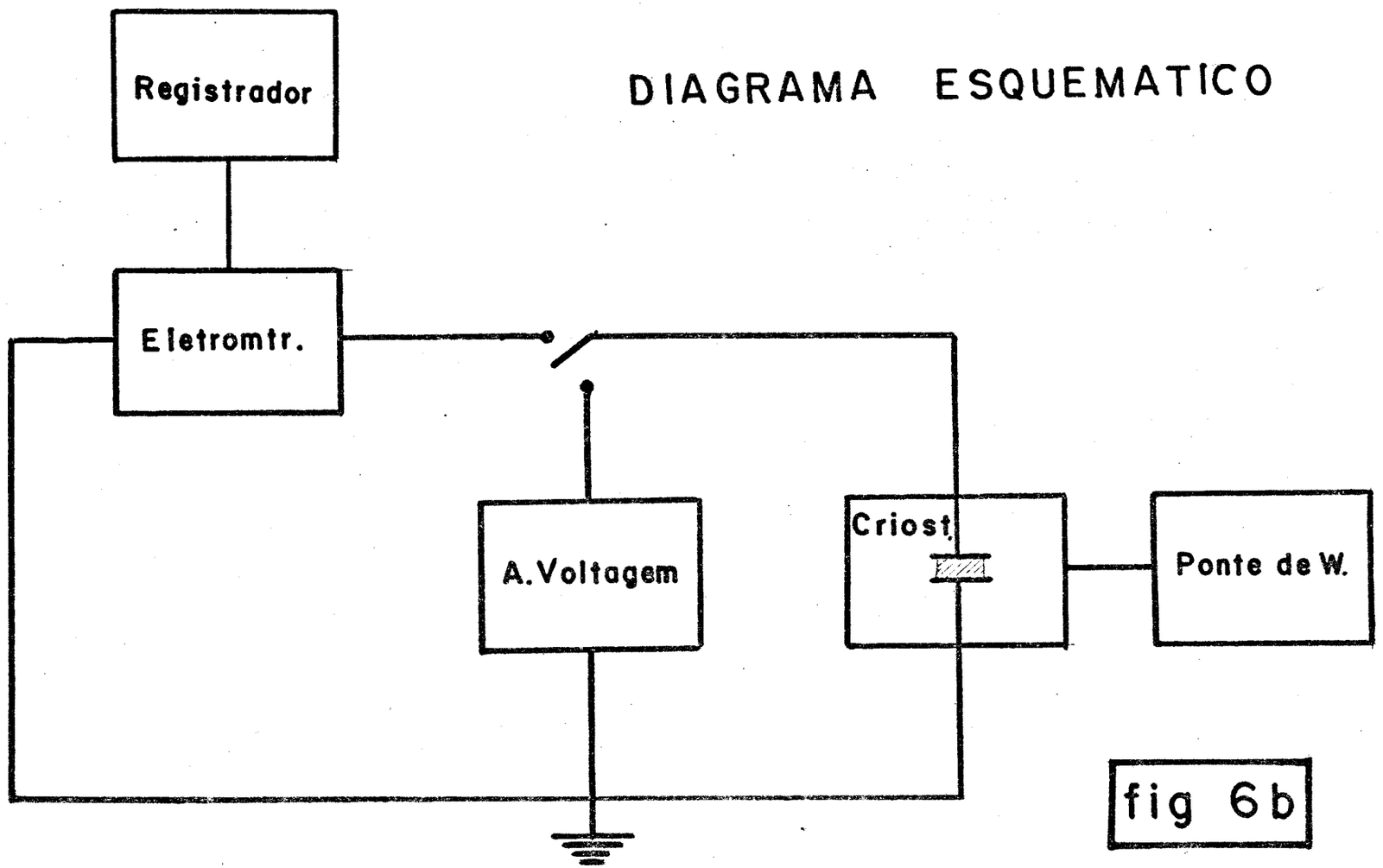


DIAGRAMA ESQUEMATICO

fig 6b

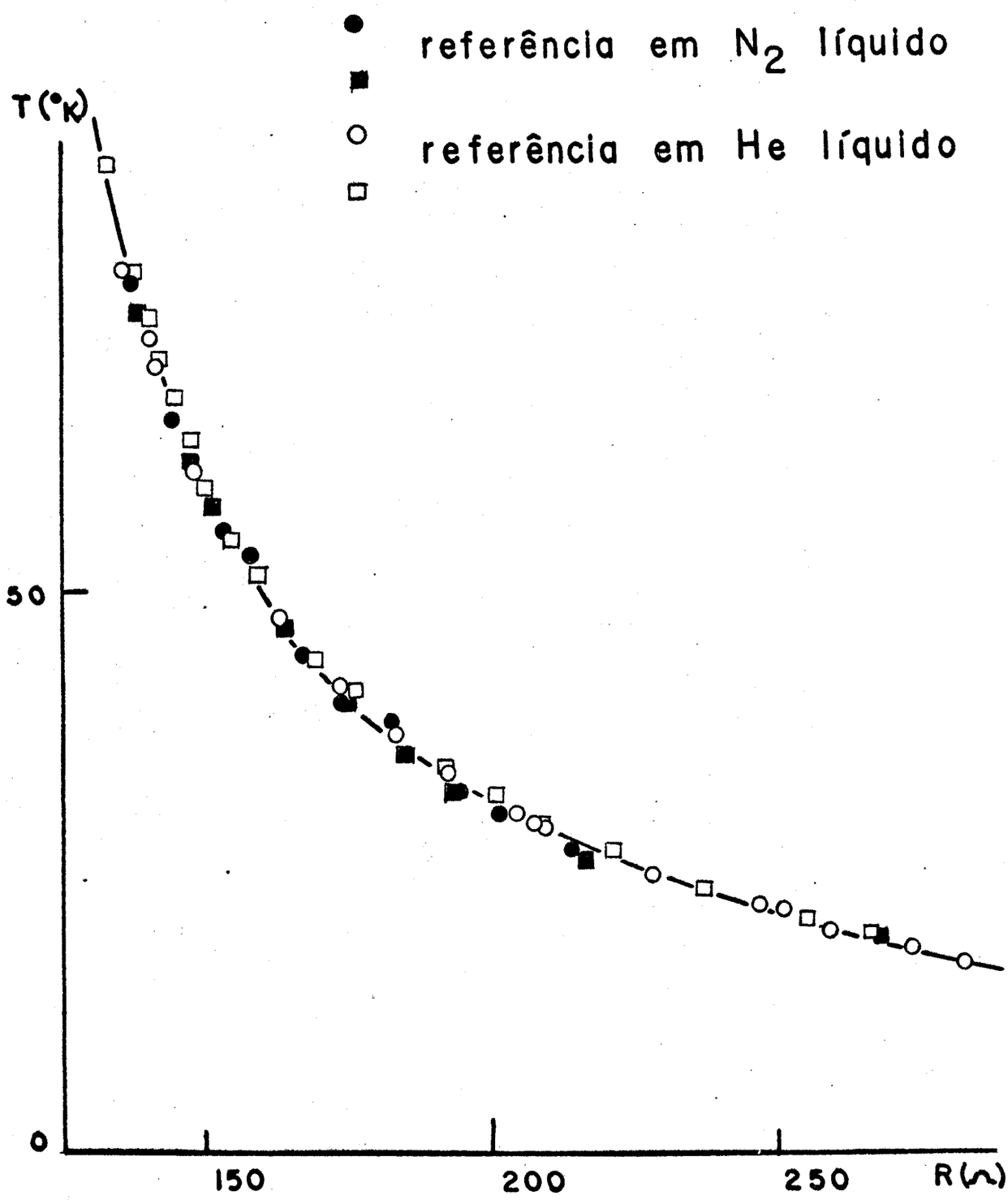

referência em N_2 líquido
referência em He líquido
T (°K)
50
0
150
200
250
R (Ω)

fig 7

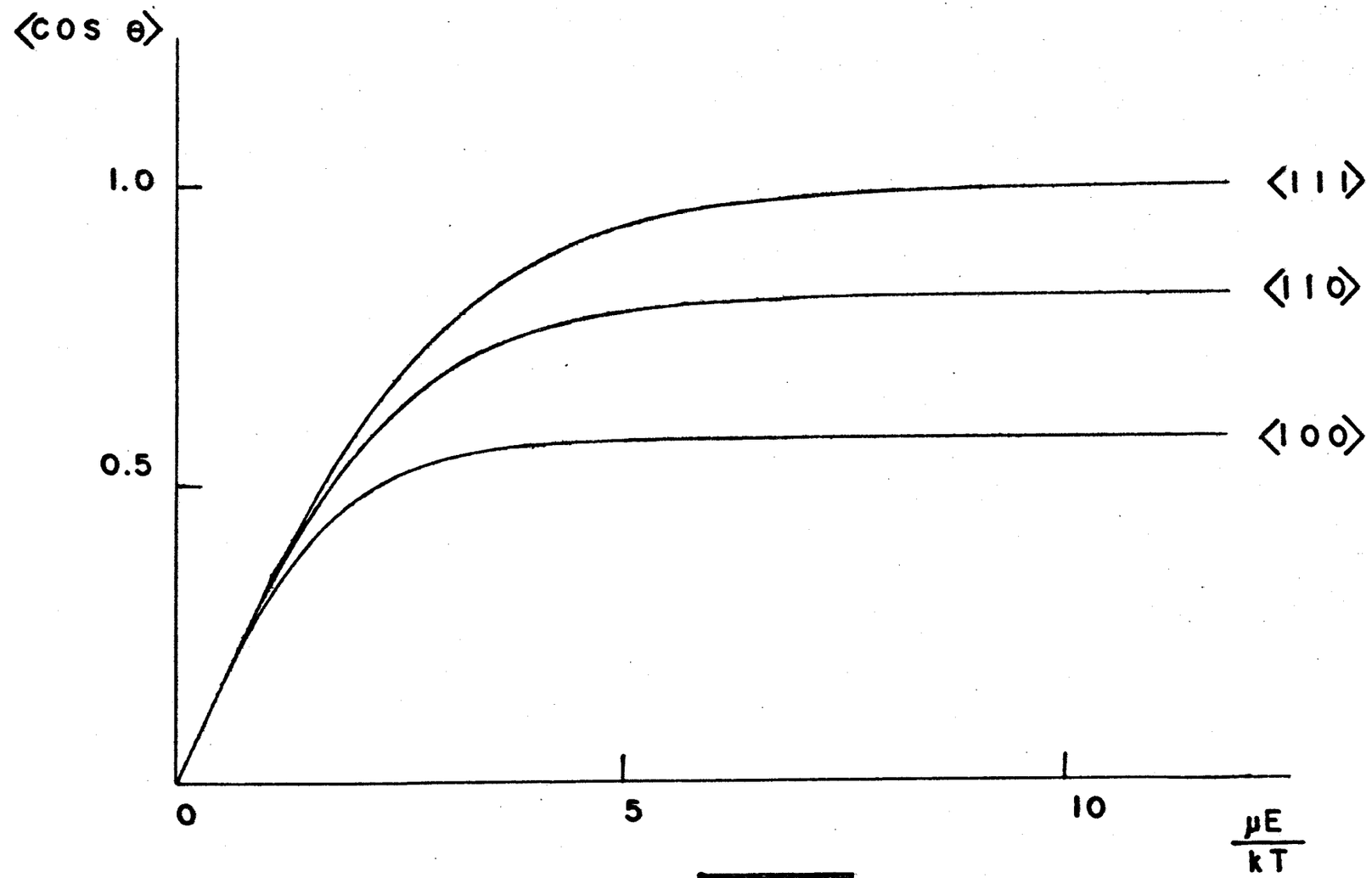


fig 8

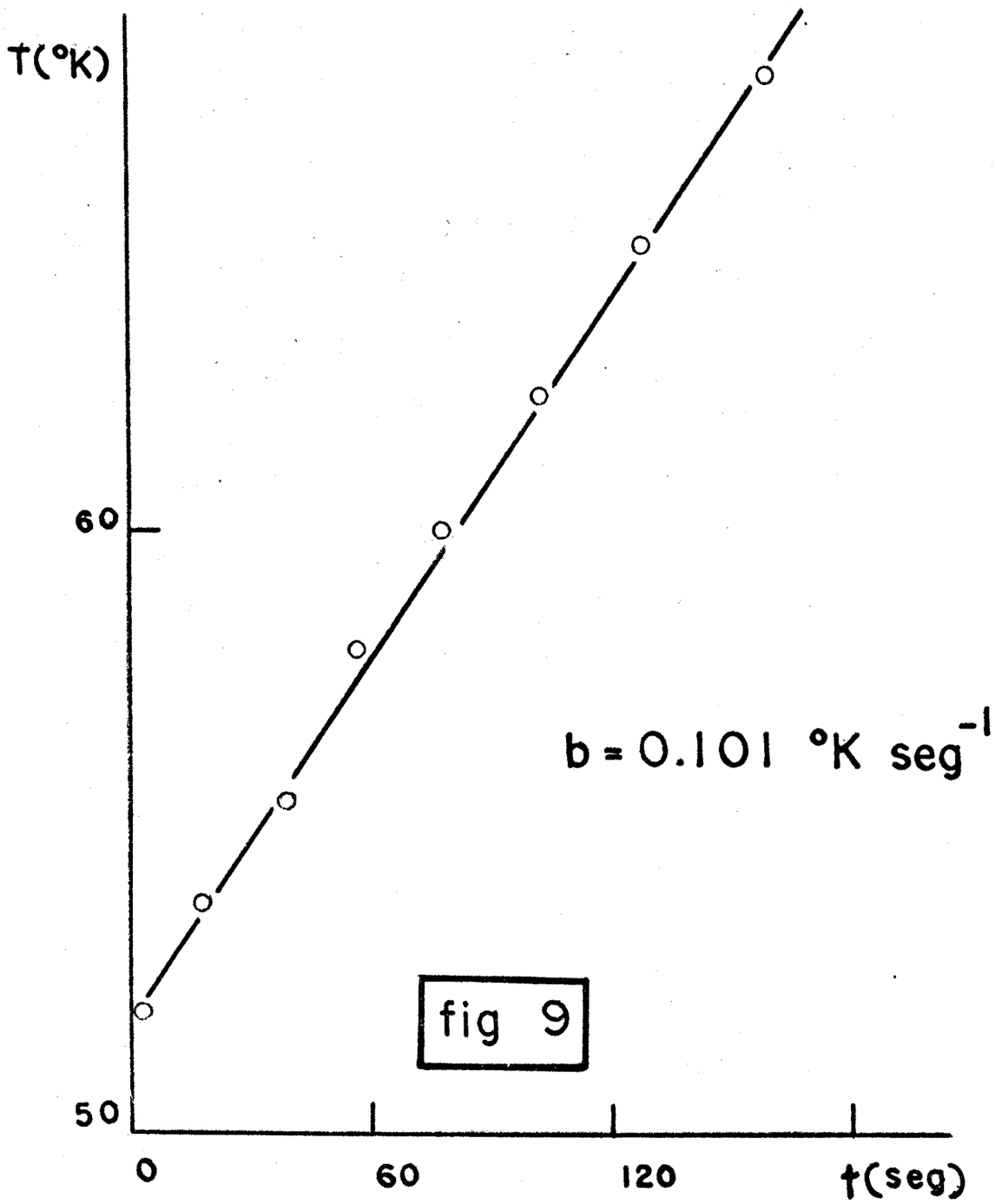


fig 9

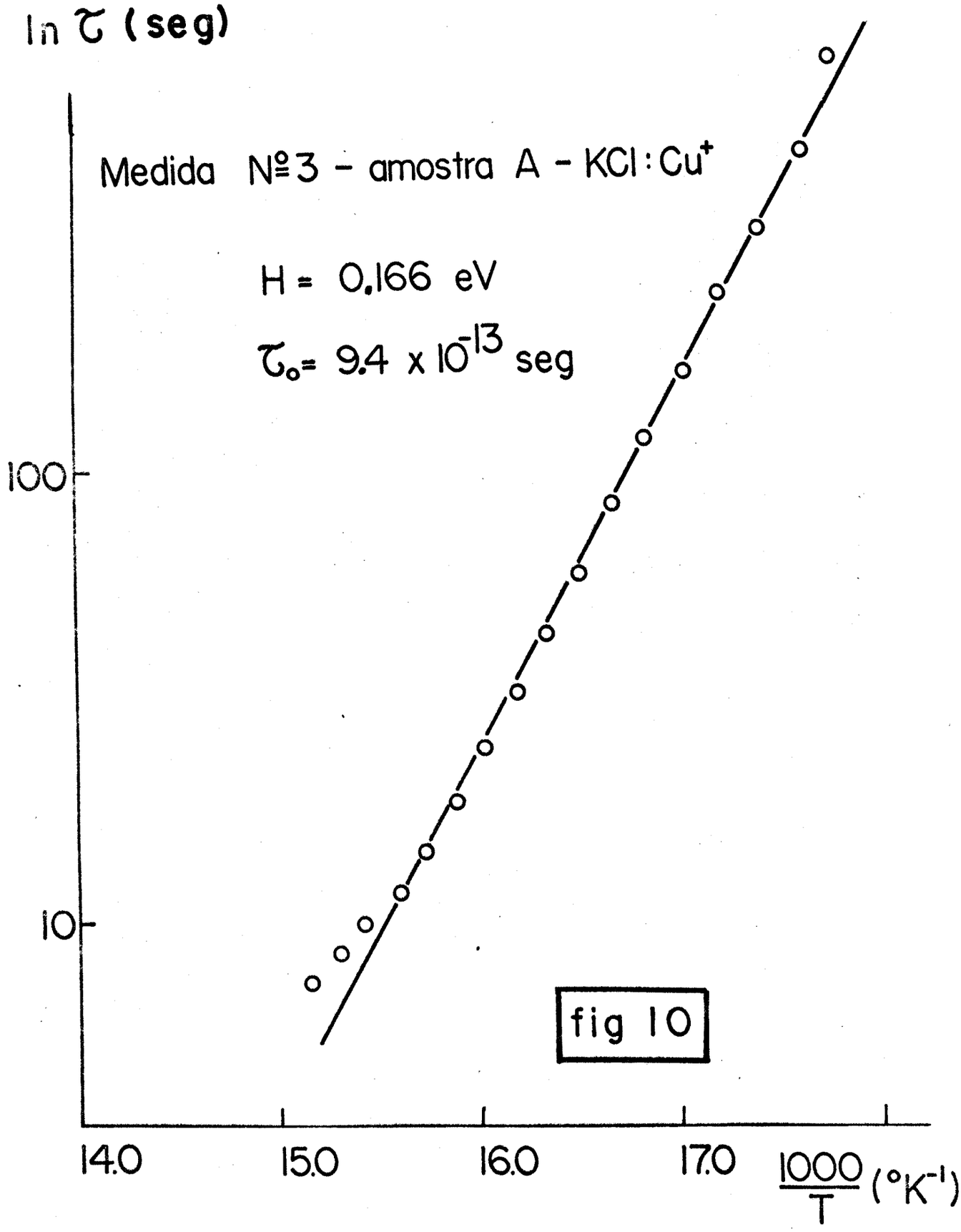


fig 10

– INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS – USP –
Departamento de Física e Ciencia dos Materiais
— BIBLIOTECA —

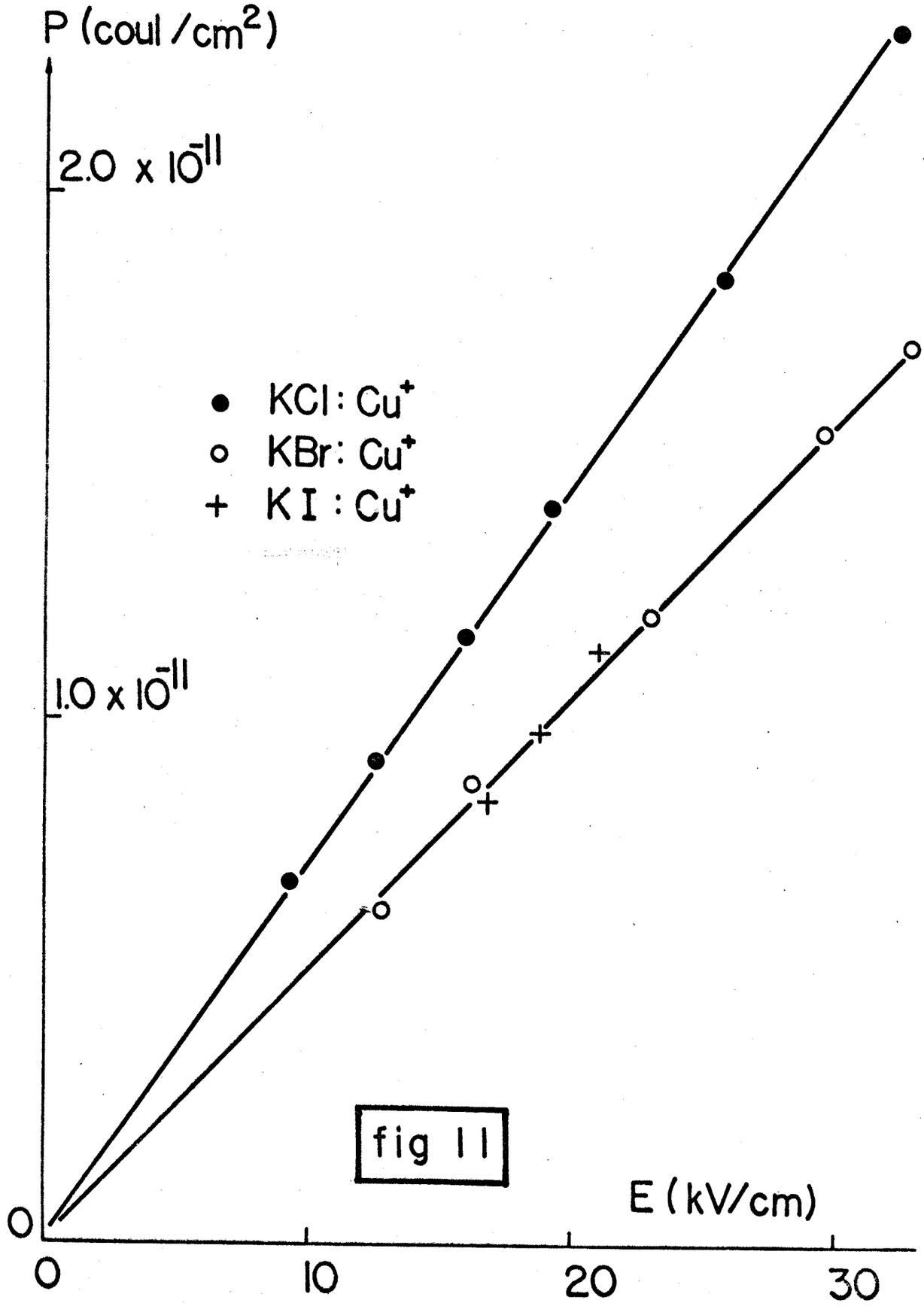


fig 11

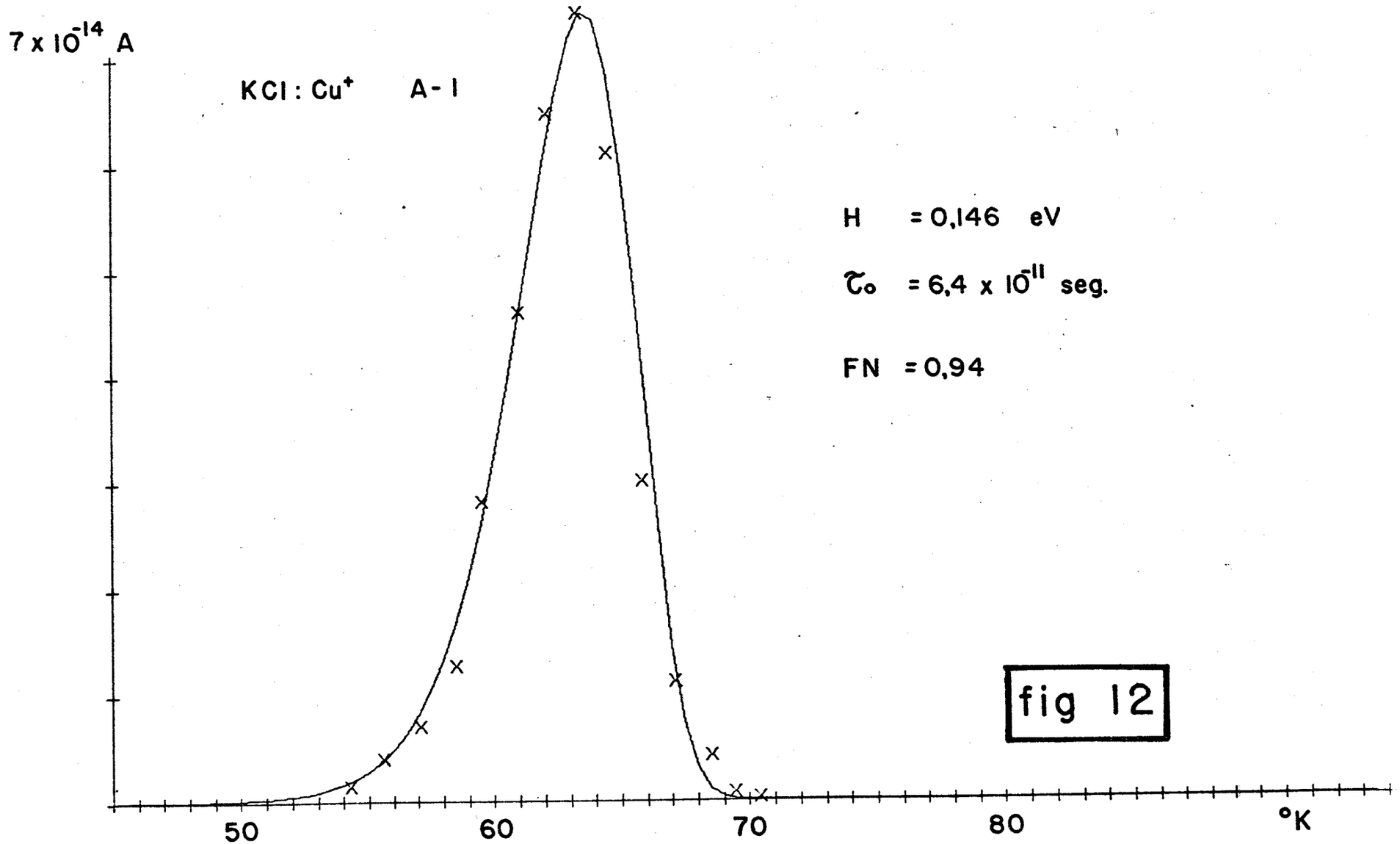


fig 12

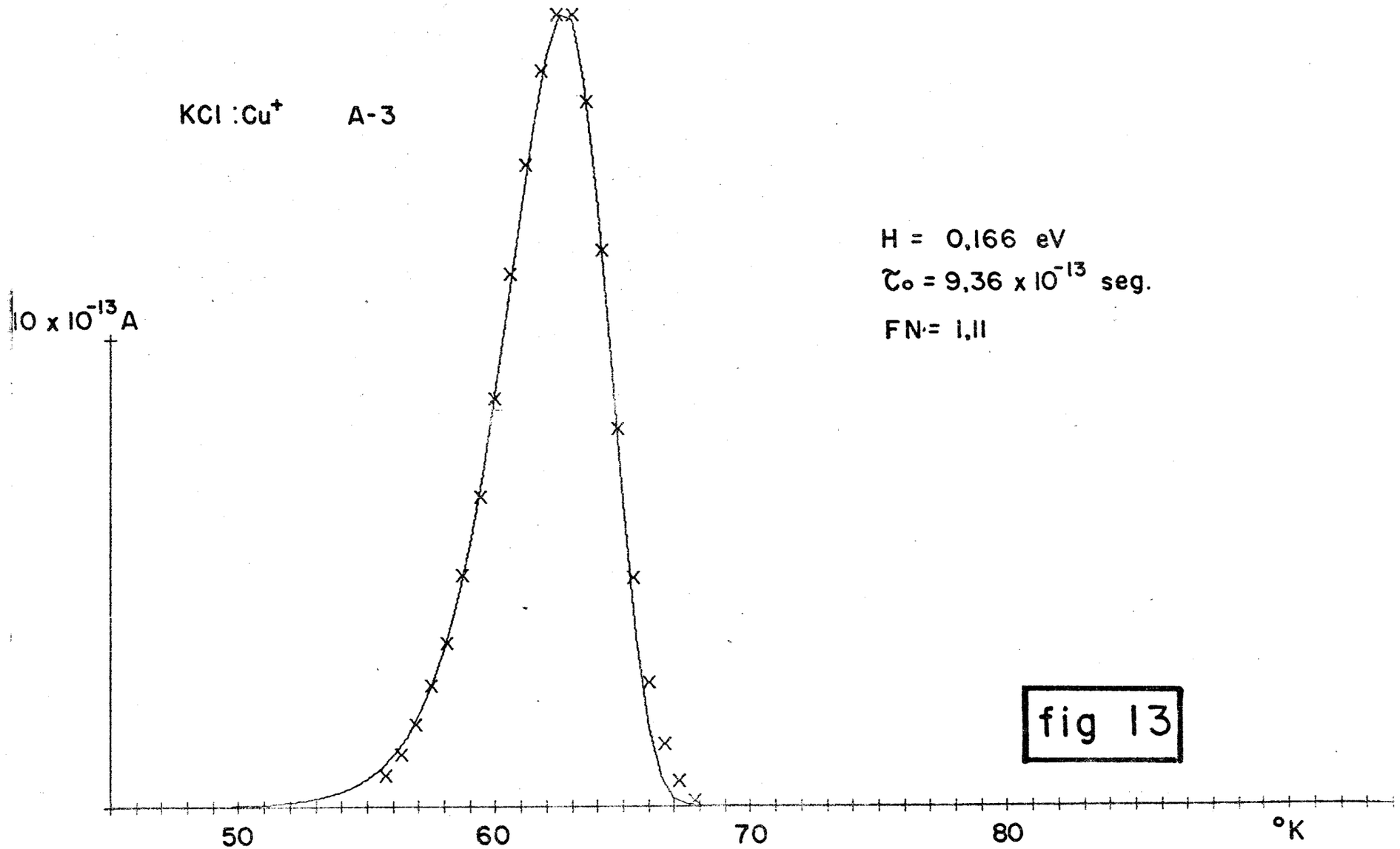


fig 13

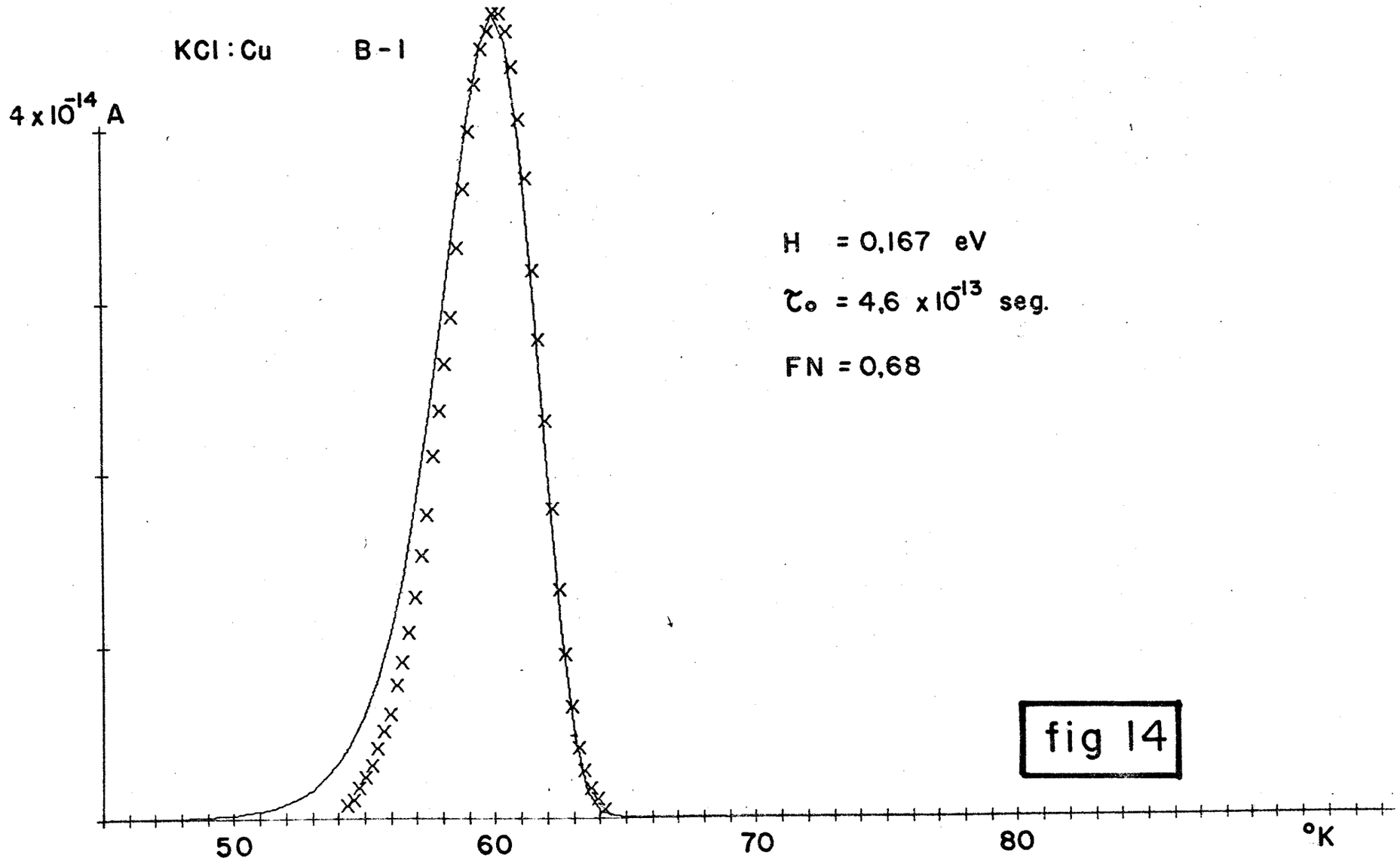


fig 14

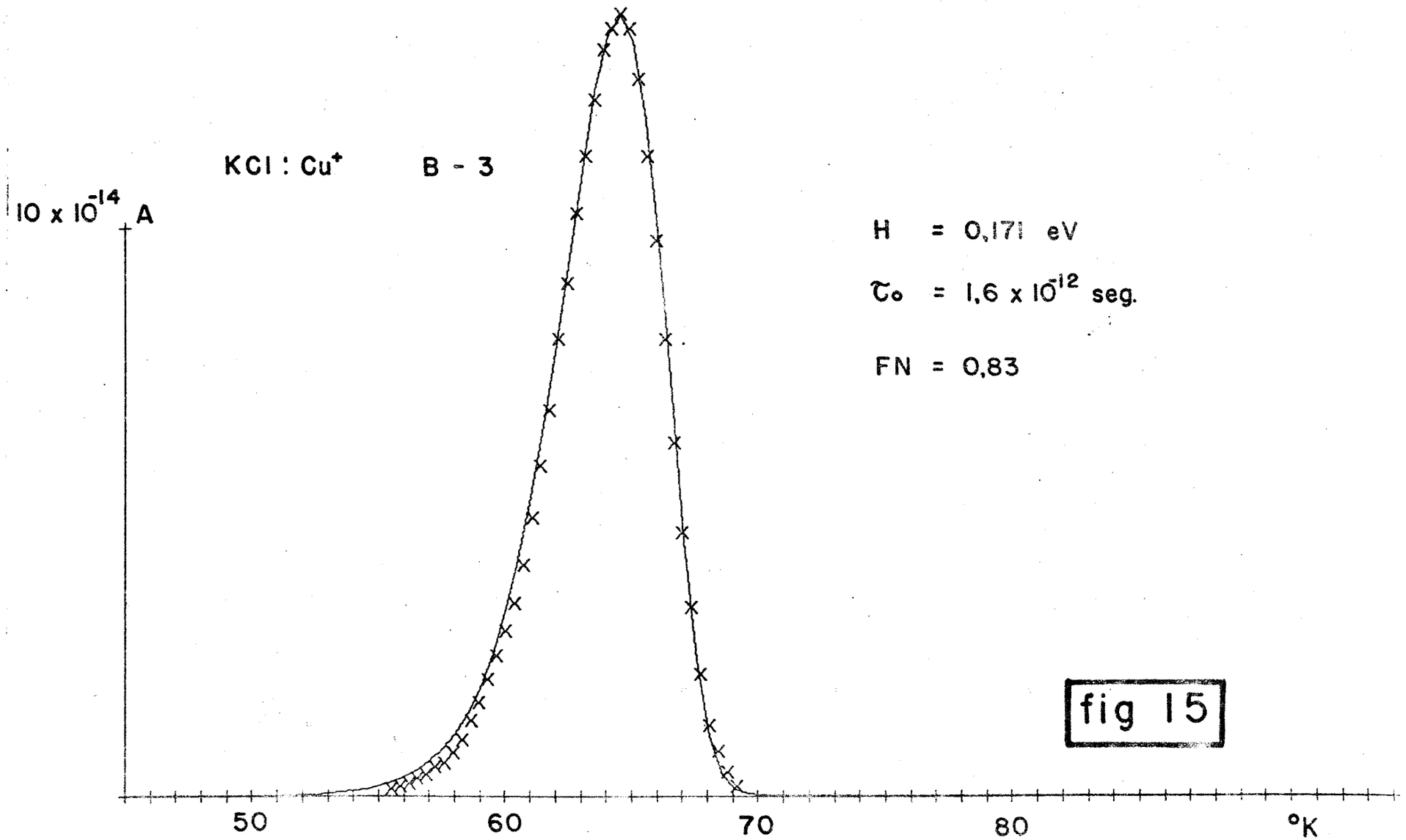


fig 15

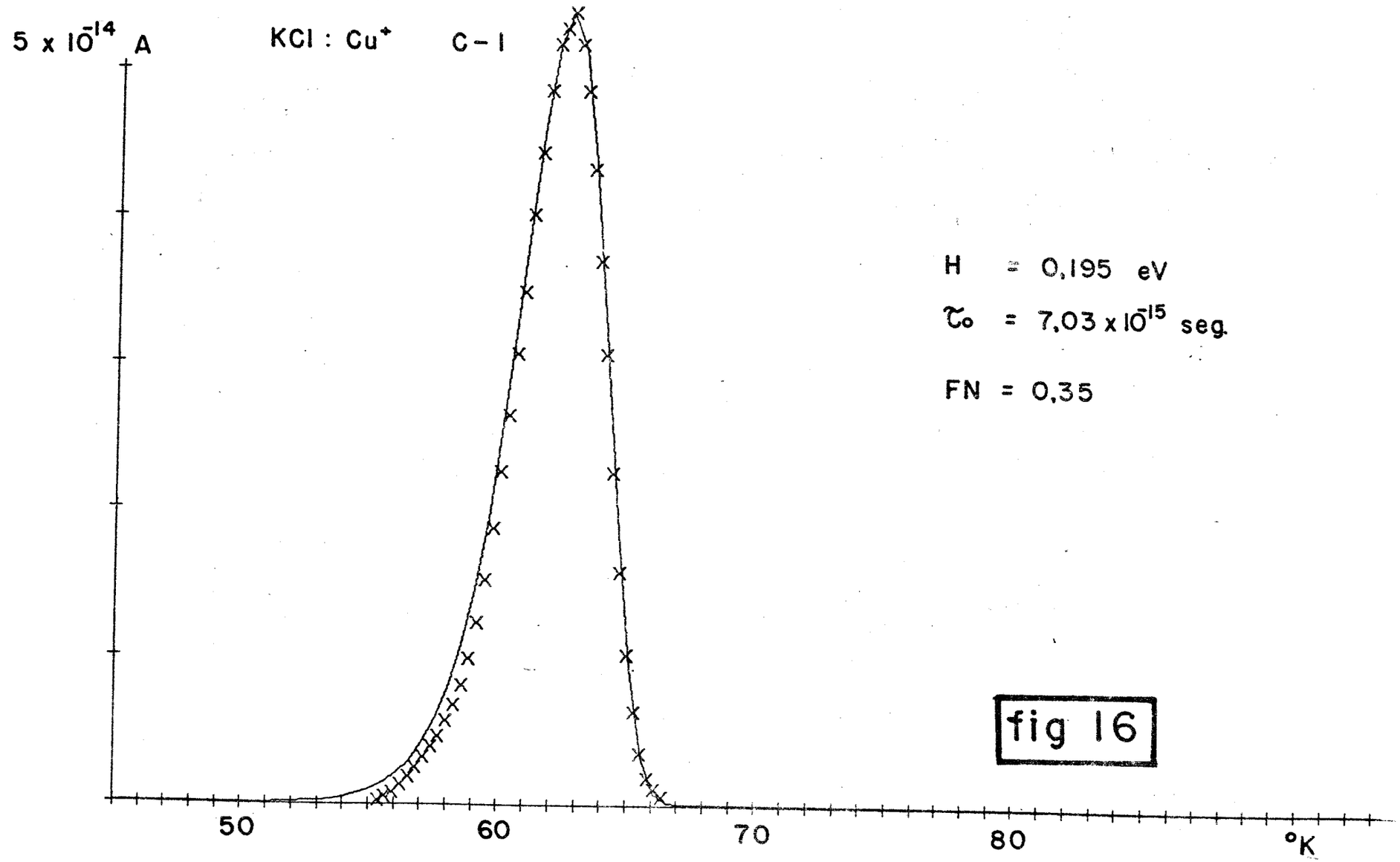


fig 16

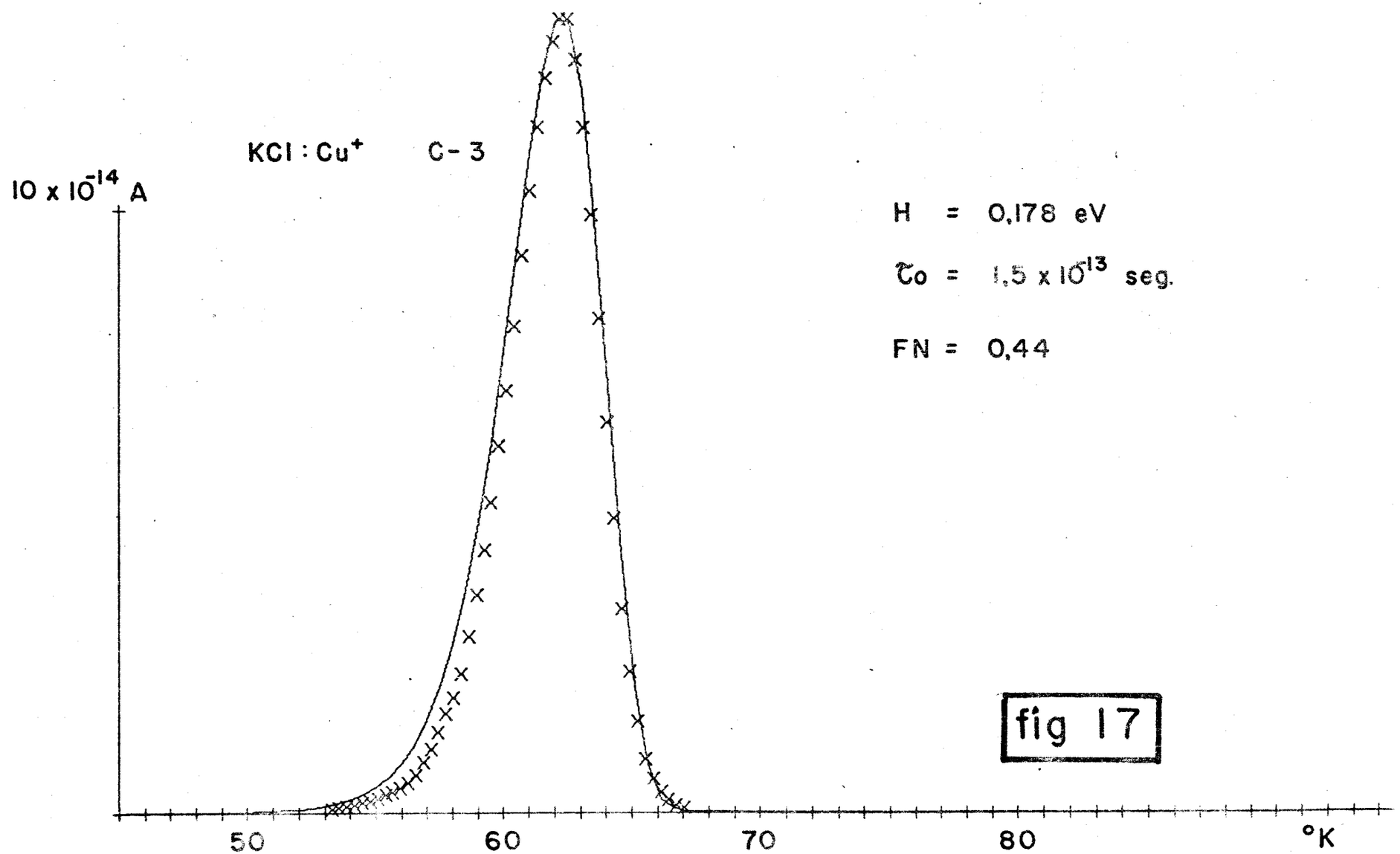


fig 17

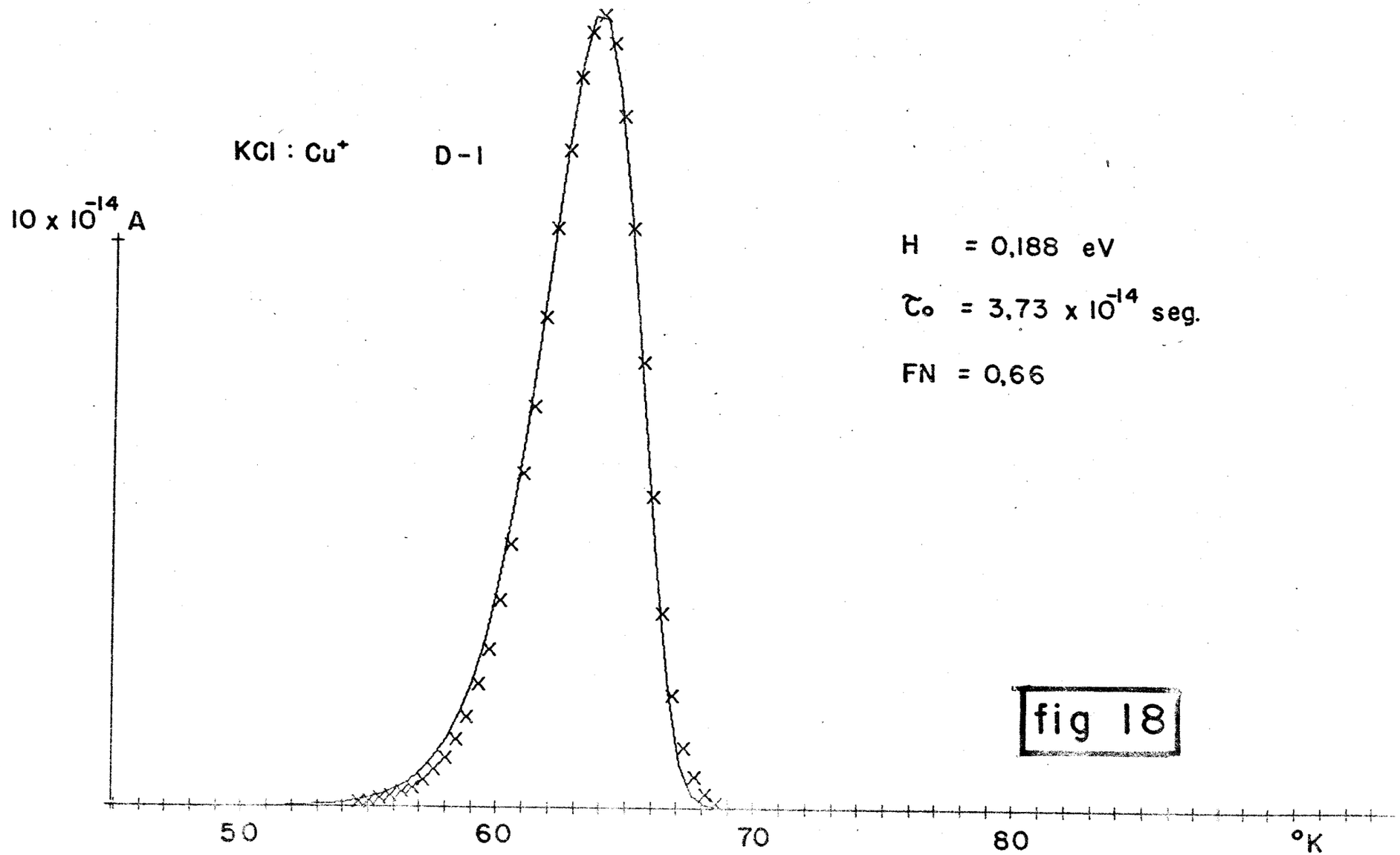


fig 18

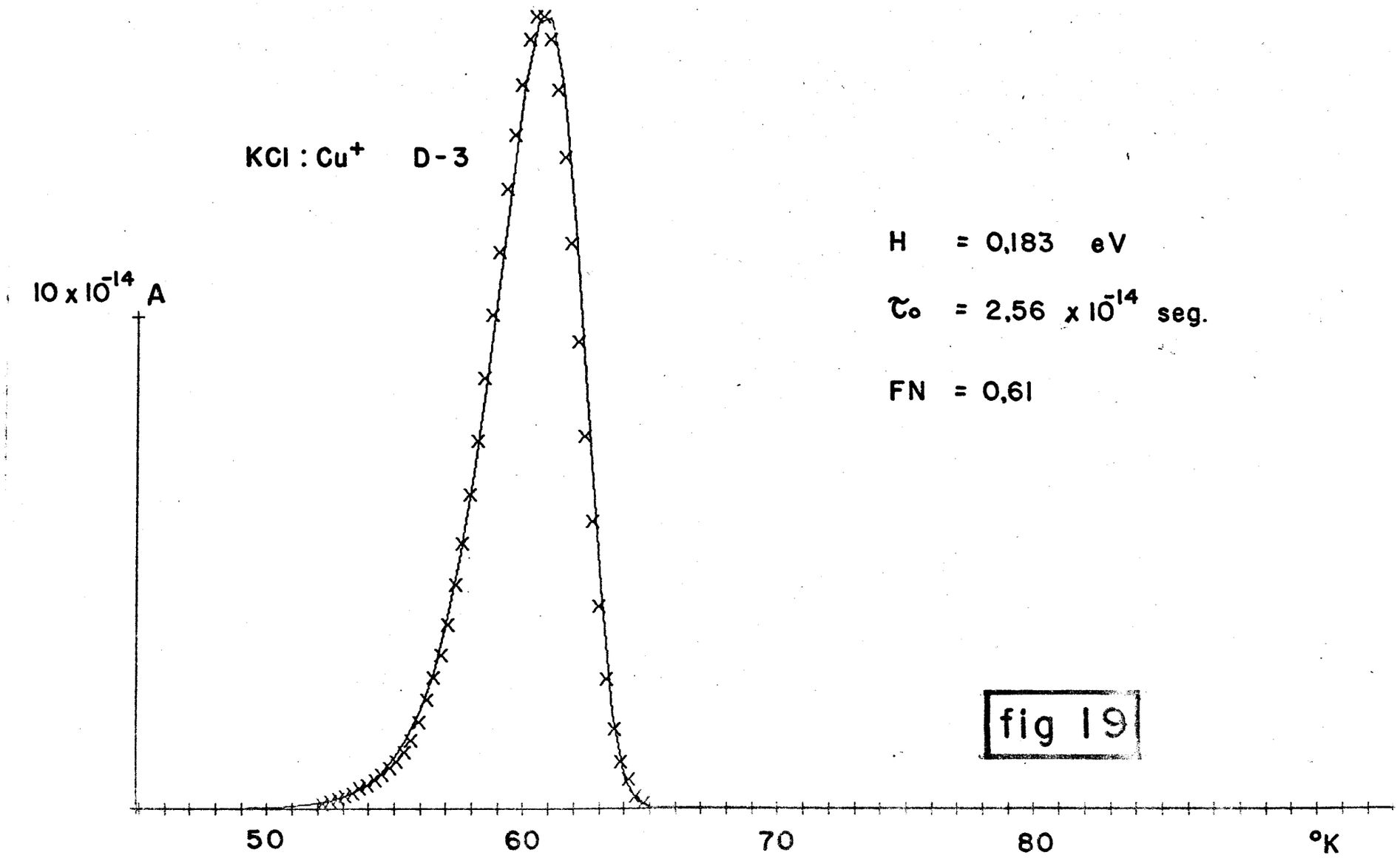


fig 19

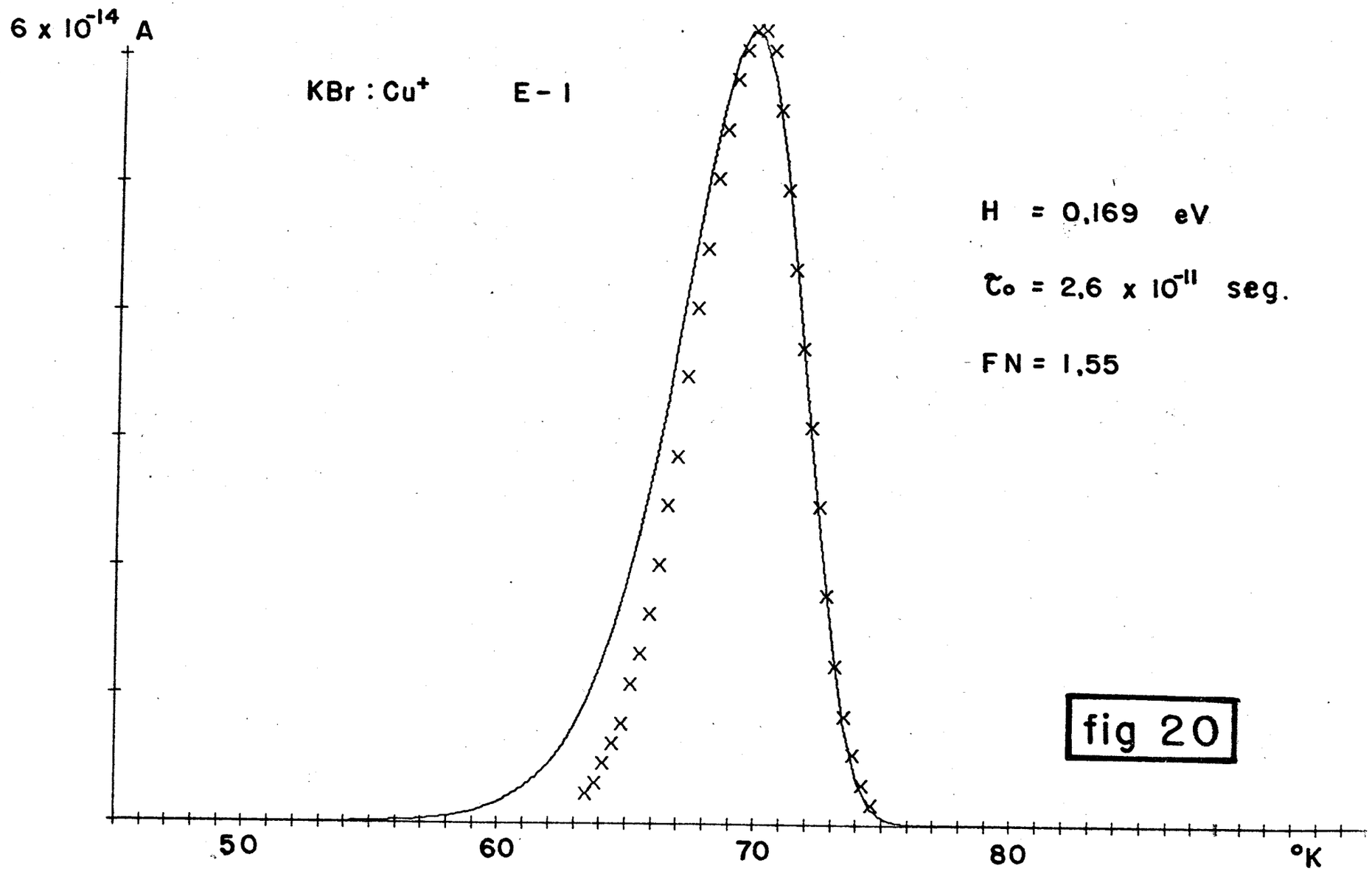


fig 20

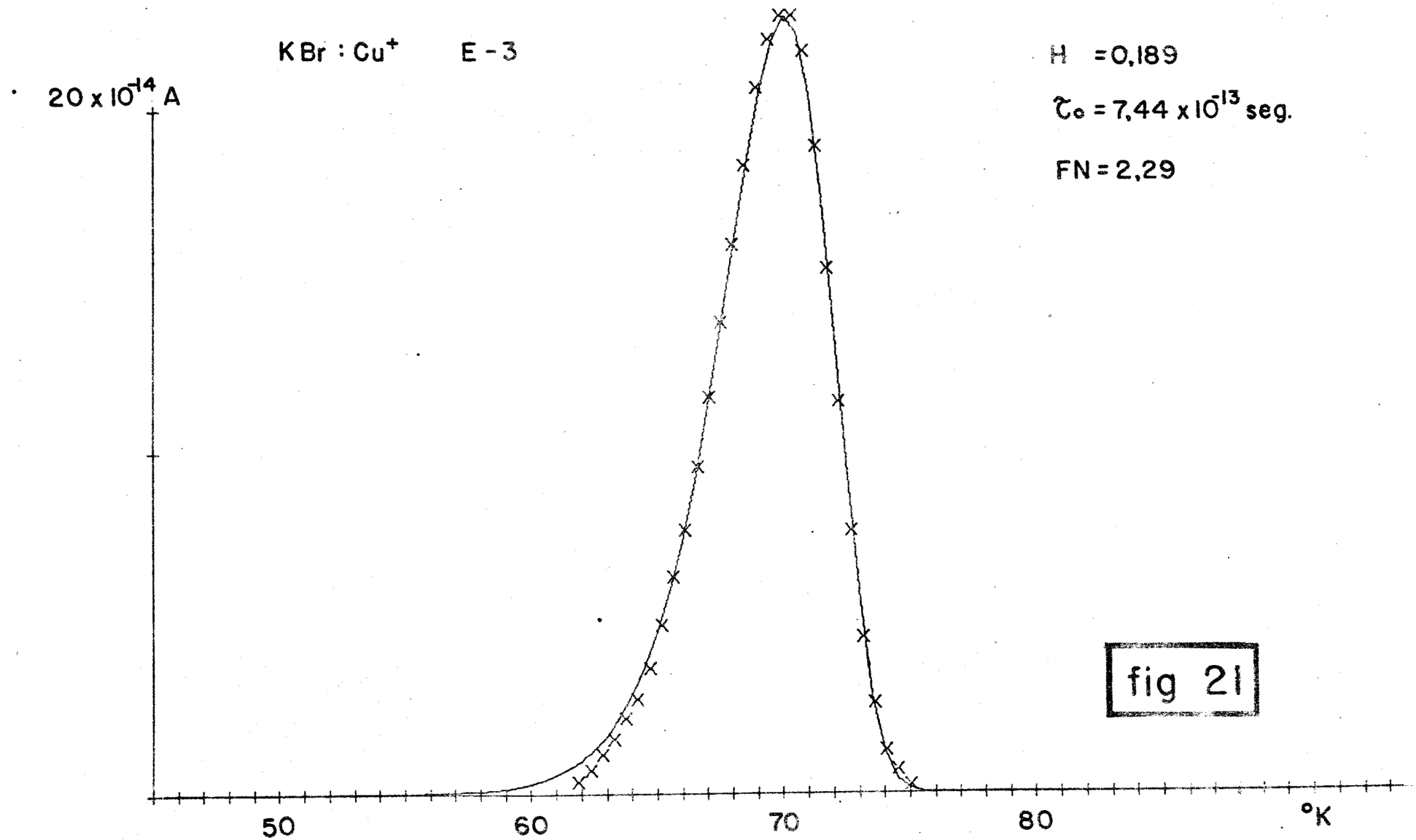


fig 21

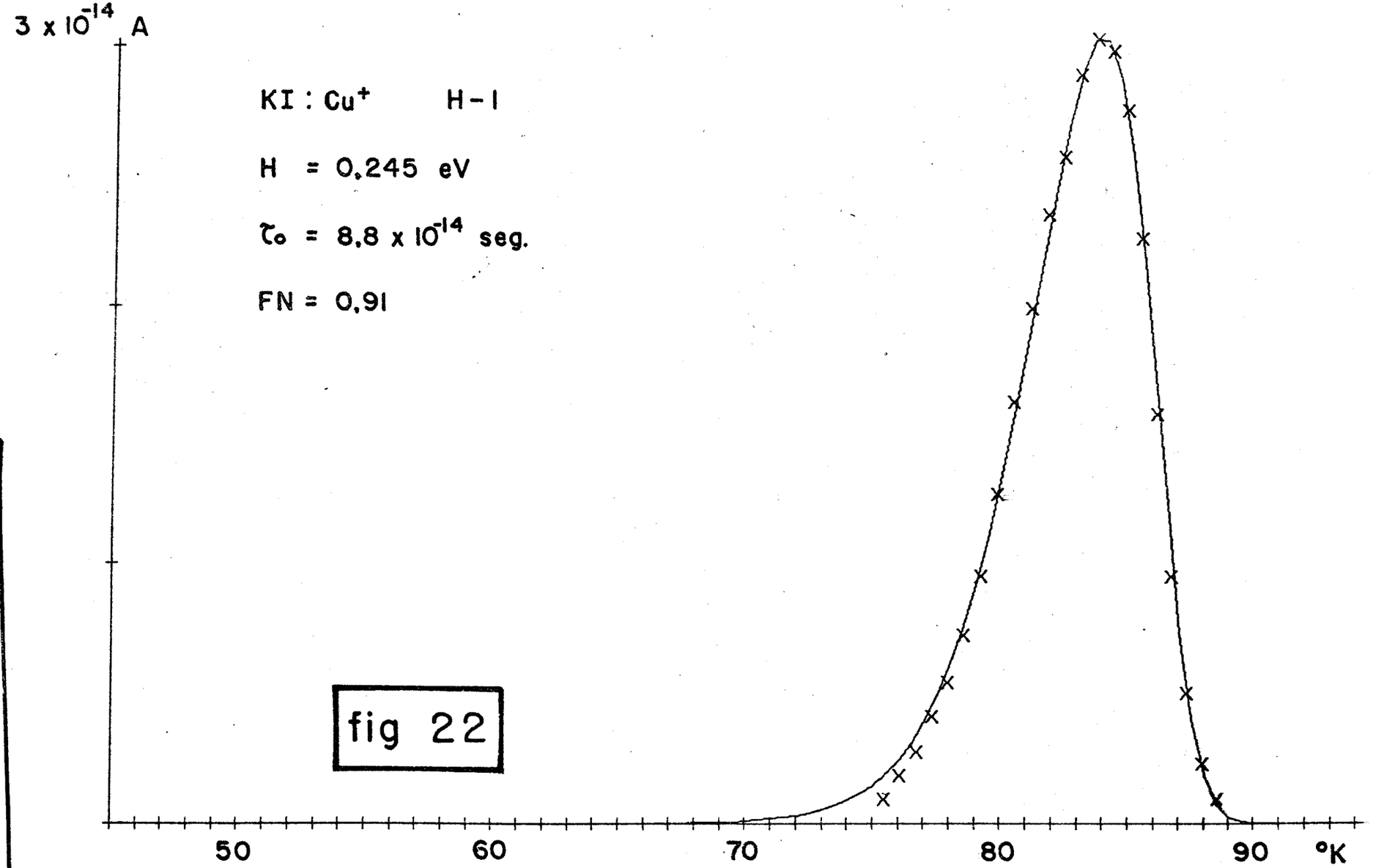


fig 22

— INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS — USP —
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
— BIBLIOTECA —

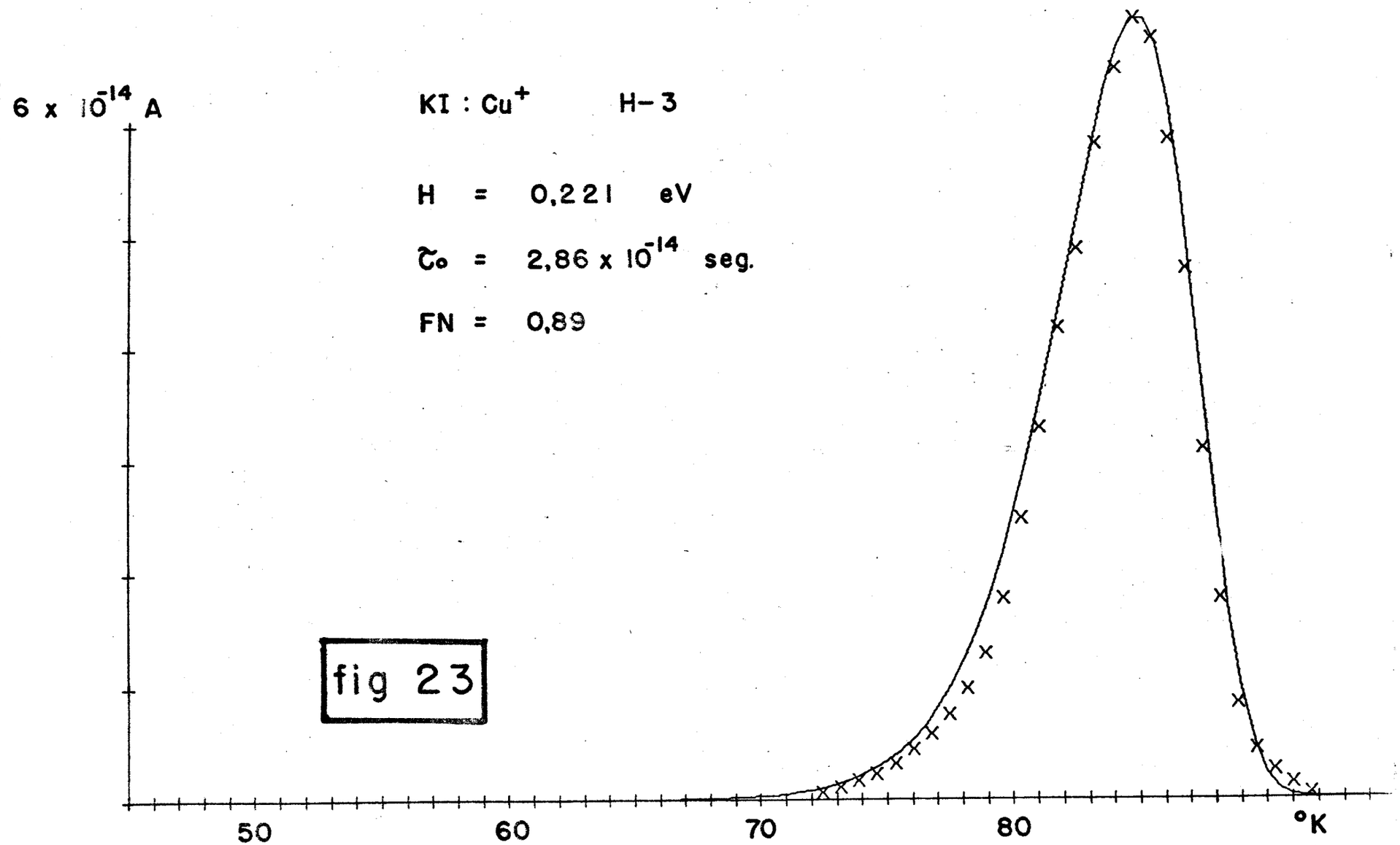


fig 23

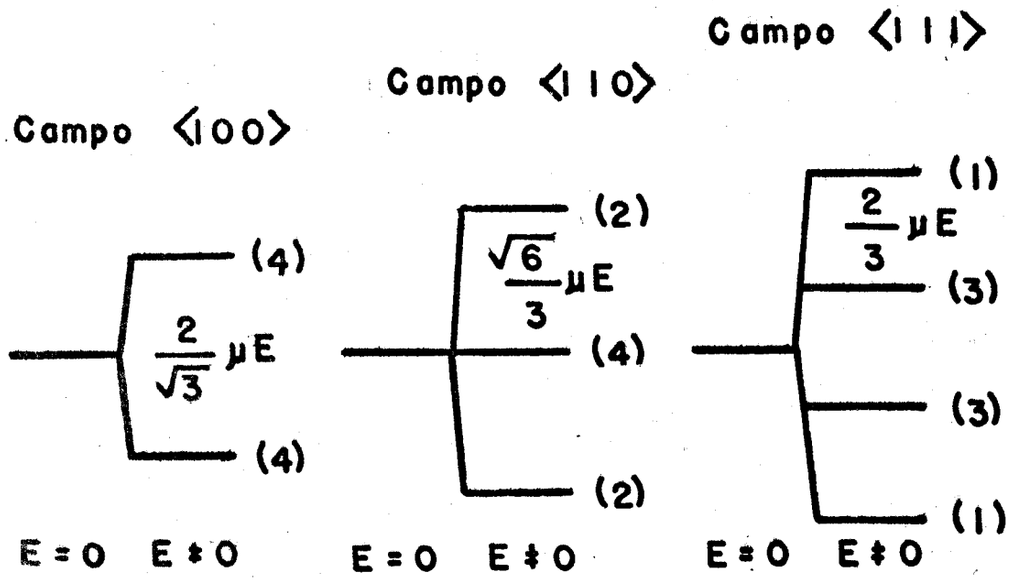


fig 24a

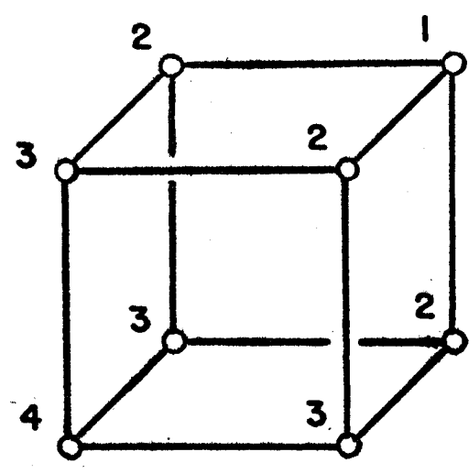


fig 24b

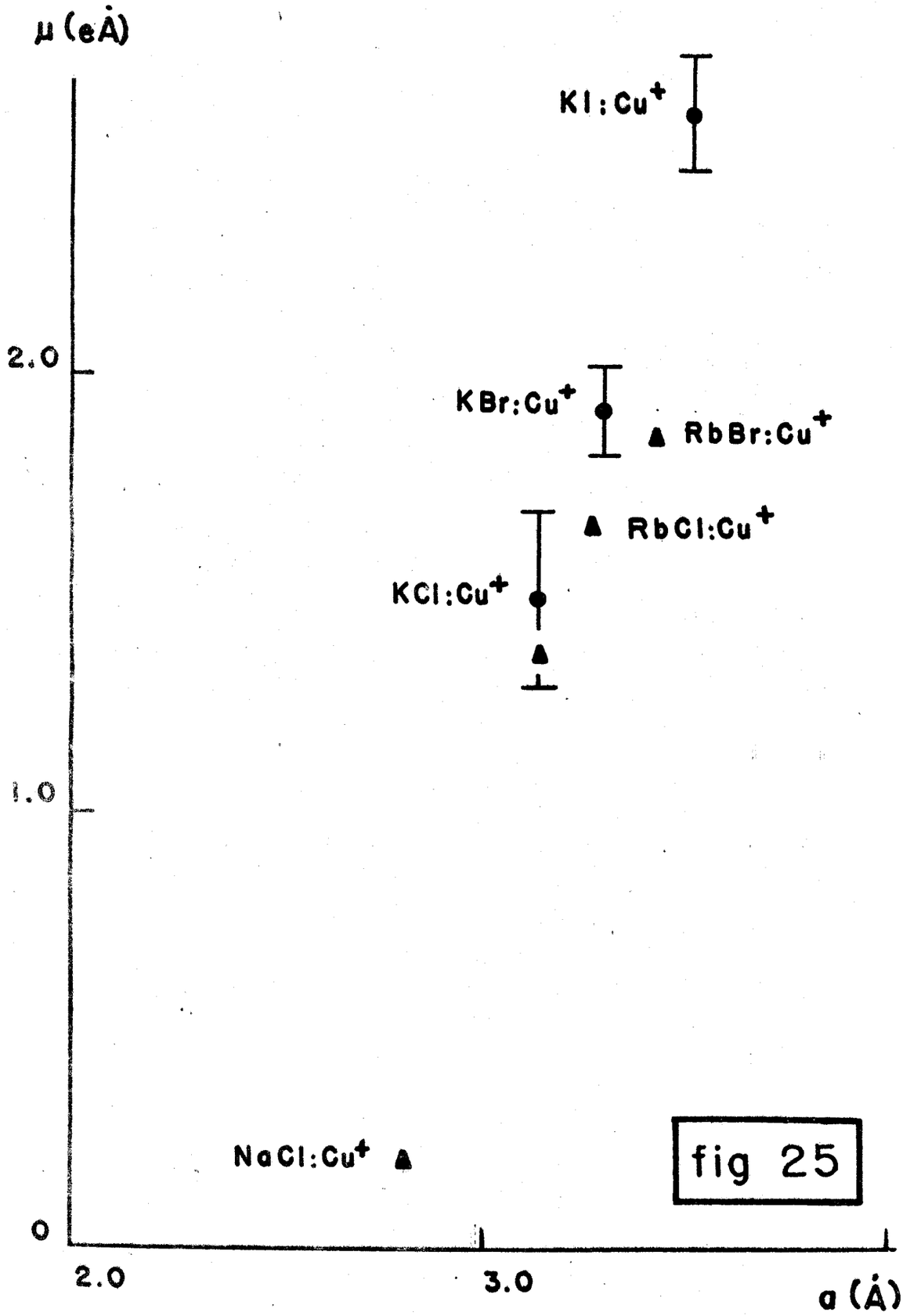


fig 25