

TESE

em regime de cotutela com a Universidade Paul Sabatier
Toulouse (França)

apresentada

à Universidade do Minho

DOUTOR EM CIÊNCIAS

Área do conhecimento: Física

Cacilda Maria Lima de Moura

**PROPRIEDADES DE VIBRAÇÃO
E RELAXAÇÃO
DOS SISTEMAS DESORDENADOS.
ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Departamento de Física - Universidade do Minho

THESE

en cotutelle avec l'Université du Minho - Braga (Portugal)

présentée

devant l'Université Paul Sabatier de Toulouse

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE

Spécialité: Physique des Solides

Cacilda Maria Lima de Moura

PROPRIETES DE VIBRATIONS

ET DE RELAXATION

DES SYSTEMES DESORDONNES.

ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

Soutenue le 26 Juin 1998 devant la commission d'examen

L. Chaínho Pereira, Vice-Présidente de l'Université du Minho	président du jury
J. J. Teixeira Dias, Dept. Química - Université de Aveiro	
M. Pereira dos Santos, Dept. Física - Université du Minho	co-directeur de thèse
V. J. Babau Torres, Dept. Física - Université de Aveiro	
R. Carles, LPS - Université Paul Sabatier	
C. Hirlimann, Institut de Physique et Chimie des Matériaux - Strasbourg	
A. Zwick, LPS - Université Paul Sabatier	co-directeur de thèse

Laboratoire de Physique des Solides - Université Paul Sabatier

para o meu pai
e
à memória de minha mãe

"What a fool can do, another can do better!"

R. Feynman

Agradecimentos/ Remerciements

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance au Docteur Antoine Zwick pour avoir accepté d'être le co-directeur de ma thèse et pour m'avoir accordé le privilège de travailler avec lui. Sa compétence, son soutien et ses conseils ont été très précieux tout au long de ce travail. Je le remercie chaleureusement pour la confiance et l'amitié qu'il m'a accordée.

Ao Professor Manuel Pereira dos Santos pelo seu apoio, por me ter incentivado a efectuar este trabalho em colaboração com o Laboratoire de Physique des Solides e pelo seu empenho em encontrar as condições que tornaram possível a sua realização.

Je remercie le Professeur Robert Carles pour m'avoir accueillie dans le laboratoire et pour le plaisir que m'ont donné ses discussions autour de la physique.

Toda a minha gratidão e o meu reconhecimento mais profundo vai para a minha família e para os meus amigos, pelas palavras sábias e amigas que me disseram, pelo encorajamento nos momentos de desânimo, enfim, por todo o seu carinho. Teria sido muito mais difícil ter ultrapassado esta "prova de resistência" sem o seu apoio.

A minha gratidão vai também para o António pelo seu ânimo e confiança, pela sua paciência para aturar as "crises de Super-Bock" de uma portuguesa em França e por ter aceite fazer a revisão do texto.

Aos meu colegas do Departamento de Física por se terem interessado pelo progresso do meu trabalho. Um agradecimento especial à Marta, pela amizade sempre demonstrada e pela forma exemplar como desempenhou as funções de procuradora durante as minhas estadias em França.

J'exprime ma sympathie à tous les membres du Laboratoire de Physique des Solides. L'ambiance chaleureuse et "l'agitation" qui y règnent en font un lieu très attachant.

Ao Professor José Pedro Rino, da Universidade Federal de São Carlos (Brasil), pela disponibilidade para realizar os cálculos de dinâmica molecular.

À Universidade do Minho, à Embaixada de França, à Université Paul Sabatier e à JNICT pelo apoio financeiro.

Resumo

O estudo da dinâmica em sistemas desordenados é baseado na analogia existente entre as propriedades estruturais e vibracionais dos correspondentes materiais cristalinos e na análise dos espectros Raman.

Os cálculos (realizados com o mesmo modelo) de densidades de estados de vibração de vários polimorfos da sílica permitem-nos mostrar que o espectro de energia dos modos de vibração do vidro está mais próximo de ser representado pela densidade de estados de vibração do cristal "médio" do que por qualquer outro dos espectros de energia da fase cristalina. Esta comparação, entre densidade de estados de vibração, põe em evidência a redistribuição dos estados de vibração induzida pela perda de simetria de translação e pela presença de outros defeitos estruturais.

A comparação entre a difusão Raman nos cristais e no vidro e a aplicação de métodos originais (baseada na difusão anti-Stokes e Stokes juntamente com a difusão das ordens múltiplas) permite-nos interpretar a difusão dos sistemas vítreos de uma forma mais precisa. As características da dinâmica destes sistemas (pico Bosão, excesso de difusão e difusão quasi-elástica) são universais. Mostra-se que o pico Bosão é essencialmente devido a modos acústicos, do bordo da primeira zona de Brillouin, e ópticos dos cristais "parentes" e que os estados suplementares representam somente uma pequena percentagem da densidade de estados de vibração. Os processos de ordem múltipla não podem ser desprezados, uma vez que uma grande parte do excesso de difusão a baixas frequências tem origem nestas contribuições, mesmo para temperaturas muito inferiores à temperatura de transição vítrea.

Para temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea, o aumento da difusão de baixa energia é devido aos processos de relaxação e está relacionado com os graus de liberdade do sistema que se libertam progressivamente, quando se passa do estado sólido ao estado líquido.

Résumé

L'étude de la dynamique des systèmes désordonnés, présentée ici, est basée sur les analogies entre les propriétés structurales et vibrationnelles de ces systèmes et celles des matériaux cristallins correspondants et sur l'analyse des spectres Raman.

Les calculs (réalisés à l'aide d'un même modèle) des densités d'états de vibrations de plusieurs polymorphes cristallins de la silice nous ont permis de montrer que la densité d'états de vibration du verre est beaucoup plus proche de la distribution en énergie des modes de vibrations du cristal "moyen" que de l'un de ces cristaux. Les comparaisons entre densités d'états mettent en évidence la redistribution d'états induite par la perte de symétrie de translation et la présence d'autres défauts structuraux dans le verre.

La comparaison entre la diffusion Raman dans les cristaux et dans l'amorphe et des méthodes d'analyse originales (basées sur l'exploitation de la diffusion anti-Stokes et Stokes, jointe à la prise en compte de la diffusion d'ordre multiple) nous a permis de donner des interprétations plus précises de la diffusion dans les systèmes vitreux. Les caractéristiques de la dynamique de ces systèmes (pic Boson, excès de diffusion ou diffusion quasi-élastique) sont universelles. Il est montré que le pic Boson est essentiellement dû à la diffusion par des modes correspondant à des modes acoustiques de bord de zone et optiques des cristaux "parents" et que les états supplémentaires ne représentent qu'une faible fraction de la densité d'états de vibrations. Les processus d'ordre multiple ne peuvent être négligés: ils constituent la plus grande part de l'excès de diffusion à basse fréquence, même pour des températures très inférieures à la température de transition vitreuse.

Pour des températures supérieures à la transition vitreuse, l'augmentation de la diffusion de basse énergie, due aux processus de relaxation est reliée aux degrés de liberté du système libérés progressivement lors du passage de l'état solide vers l'état liquide.

Índice

1	Introdução	7
2	Difusão Raman	10
2.1	Considerações Prévias	10
2.2	Princípio da Difusão Raman	11
2.3	Leis de Conservação	11
2.3.1	Caso geral	11
2.3.2	Sistema cristalino	13
2.3.3	Sistema amorfo	15
2.4	Secção Eficaz de Difusão	15
2.5	Difusão Raman de Primeira Ordem	19
2.5.1	Sistema cristalino	19
2.5.2	Sistema amorfo	20
2.6	Difusão Raman de Ordens Superiores	21
2.6.1	Sistema cristalino	21
2.6.2	Sistema amorfo	22
2.7	Factor Temperatura	24
2.8	Regras de Selecção Raman	26
2.8.1	Sistema cristalino	26
2.8.2	Sistema amorfo	27

<i>Índice</i>	5
3 Obtenção e Análise de Espectros	29
3.1 Dispositivos Experimentais	29
3.2 Fonte de Excitação	31
3.3 Sistema Dispersivo	31
3.4 Detector	32
3.5 Montagem Experimental da Univ. Paul Sabatier	32
3.6 Montagem Experimental da Univ. Minho	33
3.7 Análise de um Espectro	33
3.8 Determinação da Temperatura	35
4 Estrutura e Dinâmica de Rede no SiO₂	38
4.1 Estrutura	39
4.1.1 Sistema cristalino	39
4.1.2 Sistema amorfo	43
4.2 Dinâmica Vibracional	47
4.2.1 Calor Específico e Condutividade Térmica	49
4.2.2 Densidade de Estados de Vibração	53
4.3 Comparação Cristal <i>vs</i> Amorfo	61
5 Difusão Raman no SiO₂	74
5.1 Condições Experimentais	75
5.2 Resultados Experimentais	76
5.2.1 Sistema cristalino	76
5.2.2 Comparação α -quartzo <i>vs</i> v -SiO ₂	78
5.3 Difusão Raman de Ordem Múltipla	85
5.4 Modelo de Difusão Raman para v -SiO ₂	92
5.4.1 Difusão Raman de primeira ordem	92
5.4.2 Factor de Acoplamento	93

5.4.3	Resultados do Modelo à Temperatura ambiente	100
5.4.4	Resultados do Modelo em função da Temperatura	106
5.5	Efeitos não harmónicos	108
6	Transição vidro-líquido	112
6.1	Considerações Prévias	112
6.2	Difusão Raman no glicerol	115
6.2.1	Resultados experimentais	117
6.2.2	Fase Sólida	120
6.2.3	Fase Líquida	127
6.3	Contribuição Central	132
7	Conclusões	137
A	Anexo	141
A.1	Detector e Sistema Dispersivo	141
A.1.1	Funcionamento em modo subtractivo	143
A.1.2	Funcionamento em modo aditivo	143
A.2	Caracterização da Resposta do Sistema	146
A.2.1	Função de resposta	146
A.2.2	Resolução	146

1

Introdução

No estudo da dinâmica vibracional e relaxacional dos sistemas desordenados, devido à ausência de ordem estrutural, não se pode utilizar todas as aproximações tradicionais da física do estado sólido. Com efeito, a perda de periodicidade para além de algumas distâncias interatómicas, não permite a utilização dos argumentos de simetria de translação no estudo das excitações elementares.

Do ponto de vista experimental a selectividade relativa ao vector de onda das excitações não pode ser usada, uma vez que os diversos estados próprios do sistema não são distinguíveis por um vector de onda. A dinâmica do sistema é percebida através de espectros de energia dos seus modos de vibração, ou seja, em termos de densidade de estados de vibração.

As medidas de difusão Raman fornecem um meio para o estudo da dinâmica destes materiais desordenados. A análise da distribuição em frequência e da intensidade da radiação difundida, dá-nos uma informação preciosa sobre a dinâmica do sistema que é imposta pela estrutura e pelas interacções interatómicas e eventualmente pela desordem.

Com efeito, tanto os sinais de fundo como as bandas a alta frequência

e a difusão quasi-elástica, que estão presentes em diferentes tipos de sistemas (semicondutores amorfos de *a-Si* e *a-GaAs*; compostos homogéneos com desordem química [*a-(Si_{1-x}C_x)*]; compostos com uma desordem estrutural homogénea; materiais poliméricos e sistemas vítreos) são inerentes ao estado desordenado.

O tema em estudo é abordado em dois aspectos: por um lado, é feita uma comparação, para o sistema cristalino e amorfo, entre a estrutura e a dinâmica vibracional obtida de resultados calculados e experimentais; por outro lado é feita a aquisição e análise comparativa do espectro de difusão Raman das duas fases e a modelização do espectro de difusão do material amorfo.

No segundo capítulo serão tecidas considerações teóricas necessárias à interpretação e modelização da intensidade de difusão Raman para um sólido amorfo. A secção eficaz diferencial de difusão Raman, do sólido amorfo, é determinada a partir da do cristal, tendo em consideração a quebra da regra de selecção do vector de onda, bem como os processos de ordem múltipla.

No terceiro capítulo será feita uma descrição da instrumentação utilizada na obtenção de um espectro de difusão Raman, bem como algumas considerações sobre as condições de recolha e análise de um espectro. Estas condições são fundamentais, a fim de se obter informação valiosa sobre a dinâmica vibracional do sistema em estudo. Será dada uma atenção particular à determinação da temperatura da amostra, a partir de um espectro de difusão Raman.

No quarto capítulo será feito o estudo da estrutura e da dinâmica de rede da sílica. As anomalias observadas nas propriedades térmicas e ópticas deste material reflectem as perturbações da estrutura e da densidade de estados de vibração. As diferentes propriedades da sílica vítrea poderão estar relacio-

nadas com as da sua correspondente fase cristalina, que existe numa grande variedade de polimorfos. A existência de um estreita relação entre a dinâmica vibracional nas diferentes fases cristalinas e na fase amorfa, permitir-nos-á interpretar as propriedades da fase amorfa por comparação com as da fase cristalina.

No quinto capítulo analisar-se-á a difusão Raman da sílica na fase amorfa e em algumas fases cristalinas. Será feito um exame detalhado, focalizado no α -quartzo e no ν -SiO₂, num largo domínio espectral, das medidas da intensidade anti-Stokes e Stokes e dos factores de população, de forma a determinar quais os processos de difusão presentes no vidro e no cristal. Esta análise permitir-nos-á propor um modelo de difusão, baseado na densidade de estados de vibração do cristal e nos efeitos de ordem múltipla (harmónicos e de combinação), que descreverá a forma espectral da difusão Raman do vidro, e a sua evolução em função da temperatura.

No sexto capítulo analisar-se-á um processo de transição sólido-líquido, nomeadamente o que ocorre para o glicerol, e as suas implicações no processo de difusão Raman. Para temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea, a difusão deste líquido molecular é interpretada com base nas mesmas premissas e no mesmo modelo que foram apresentados para a difusão Raman do ν -SiO₂. O aumento da intensidade de baixas frequências, observado para temperaturas superiores à de transição vítrea, devido aos processos relaxacionais, é interpretado em termos de um aumento de graus de liberdade do sistema.

No sétimo capítulo serão apresentadas as conclusões do estudo da dinâmica vibracional e relaxacional dos sistemas desordenados.

Capítulo 2

Difusão Raman

Neste capítulo focaremos alguns aspectos teóricos da difusão Raman, nomeadamente a cinemática de difusão, as leis de conservação e as regras de selecção, para o caso dos materiais cristalinos. Relativamente aos sistemas amorfos, a difusão Raman é interpretada com base na inexistência da regra de selecção para o vector de onda e serão tidas em consideração as contribuições das ordens múltiplas no processo de difusão.

2.1 Considerações Prévias

O efeito Raman consiste na difusão inelástica da radiação pela matéria. Quando este efeito foi observado pela primeira vez, em 1928, por C.V. Raman e K.S. Krishnan [1], a instrumentação existente era muito rudimentar. Sir Raman utilizou a luz solar como fonte de radiação, um telescópio como colector e, como detector, os seus olhos, tendo recebido o prémio Nobel da Física em 1930.

Gradualmente, com o desenvolvimento da tecnologia, sobretudo devido ao aparecimento do *laser*, a espectroscopia Raman tornou-se uma das técnicas

mais utilizadas na análise e caracterização de todos os tipos de materiais. Esta técnica tem, entre outras, a vantagem de ser não destrutiva e de as amostras não precisarem de uma preparação especial.

2.2 Princípio da Difusão Raman

A espectroscopia Raman pode ser descrita como uma técnica óptica em que se analisa o espectro da radiação difundida inelasticamente pelo material quando sobre ele incide uma radiação. A radiação incidente é caracterizada por quatro parâmetros: a frequência ω_i , o vector de onda \vec{k}_i , o estado de polarização \vec{e}_i e a sua intensidade I_i . A radiação difundida pela amostra é caracterizada pelos quatro parâmetros homólogos (ω_d , \vec{k}_d , \vec{e}_d e I_d).

A interpretação de uma experiência de difusão Raman consiste em analisar as relações que possam existir entre estes diversos parâmetros e as propriedades do material. Estas relações podem ser traduzidas pelas leis de conservação, a secção eficaz de difusão e as regras de selecção.

2.3 Leis de Conservação

2.3.1 Caso geral

No âmbito da teoria dieléctrica a difusão da luz é interpretada como sendo a radiação emitida por um conjunto de dipolos induzidos, no interior da matéria, pelo campo eléctrico da radiação incidente. Esta interpretação assenta na hipótese de uma interacção dipolar eléctrica (aproximação dipolar). Este fenómeno de difusão está ligado à susceptibilidade eléctrica $\vec{\chi}$, propriedade tensorial de segunda ordem. A difusão está então relacionada com a modulação no espaço e no tempo desta susceptibilidade $\vec{\chi}(\vec{r}, t)$. Esta modulação

interna das propriedades eléctricas é, por exemplo, induzida pelos deslocamentos dos iões (modos de vibração).

As variações temporal e espacial, ω e \vec{k} , desta modulação, são dadas por:

$$\omega_i - \omega_d = \omega \quad (2.1)$$

$$\vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{k} \quad (2.2)$$

Se $\omega=0$ (ou seja não há modulação), a difusão é elástica e denominada difusão Rayleigh. Se $\omega \neq 0$, a difusão é inelástica e denominada difusão Raman. Se $\omega > 0$, a difusão é do tipo Stokes; se $\omega < 0$, a difusão é do tipo anti-Stokes.

Se a variação da modulação é fraca, quando comparada com a da radiação incidente ($\omega \ll \omega_i$), o que se verifica sempre para excitações do tipo vibracional ($\omega \cong 10^{13}$ Hz) e para radiações do visível ($\omega_i \cong 10^{16}$ Hz), teremos então:

$$\omega_d \cong \omega_i \quad (2.3)$$

e conseqüentemente

$$k_i \cong k_d = 2\pi/\lambda_i \quad (2.4)$$

onde λ_i é o comprimento de onda da radiação incidente no material. A modulação espacial que se observa é caracterizada por um vector de onda de difusão cujo módulo é inferior a:

$$k_{máx.} \cong 2k_i = 4\pi/\lambda_i \quad (2.5)$$

Para um comprimento de onda muito grande comparado com as distâncias interatómicas a , teremos:

$$2\pi/k_{máx.} \gg a \quad (2.6)$$

O efeito Raman é muitas vezes descrito no âmbito da teoria quântica: a radiação incidente é caracterizada por um fluxo de N_i fótons com uma energia $\hbar\omega_i$, uma quantidade de movimento $\hbar\vec{k}_i$ e um estado de polarização \vec{e}_i . Um processo Raman consiste na interacção de um fóton incidente, de uma ou mais excitações elementares do material e de um fóton difundido.

$$(\hbar\omega_i, \hbar\vec{k}_i, \vec{e}_i, N_i) \Longrightarrow \boxed{\hbar\omega, \hbar\vec{q}, \vec{e}, n} \Longrightarrow (\hbar\omega_d, \hbar\vec{k}_d, \vec{e}_d, N_d)$$

2.3.2 Sistema cristalino

No caso da difusão Raman pelos modos de vibração de um monocristal, estes são descritos numa aproximação harmónica em termos de fonões de energia $\hbar\omega_p$ e de pseudo-quantidade de movimento $\hbar\vec{q}_p$.

As transferências de energia $\hbar\omega$ e de quantidade de movimento $\hbar\vec{k}$ estão sujeitas às leis de conservação:

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_d = \hbar\omega = \sum_p \pm \hbar\omega_p \quad (2.7)$$

$$\hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_d = \hbar\vec{k} = \sum_p \pm \hbar\vec{q}_p \quad (2.8)$$

O somatório abrange todos os fonões postos em jogo na interacção. O sinal (+) corresponde à criação de um fonão, o sinal (−) à aniquilação. Uma vez que $k_{máx.}$ é pequeno quando comparado com as dimensões da primeira zona de Brillouin [equação (2.6)], o vector de onda de difusão é quase nulo. A lei de conservação do vector de onda [equação (2.8)] pode então ser escrita como:

$$\sum_p \pm \hbar\vec{q}_p \cong 0 \quad (2.9)$$

Um processo Raman é de **primeira ordem** se só um fonão é posto em jogo. Neste caso temos:

$$\omega = \pm\omega_p \tag{2.10}$$

$$\vec{k} = \pm\vec{q}_p \cong 0 \tag{2.11}$$

O fonão pertence ao centro da primeira zona de Brillouin (Z.B.).

No caso de um processo Raman de **segunda ordem**, as leis de conservação escrevem-se:

$$\omega = \pm\omega_1 \pm \omega_2 \tag{2.12}$$

$$\vec{k} = \pm\vec{q}_1 \pm \vec{q}_2 \cong 0 \tag{2.13}$$

Se $\omega_1 = \omega_2$, os dois fonões correspondem a pontos homólogos da zona de Brillouin e diz-se que o modo é harmónico; se $\omega_1 \neq \omega_2$ o modo é de combinação.

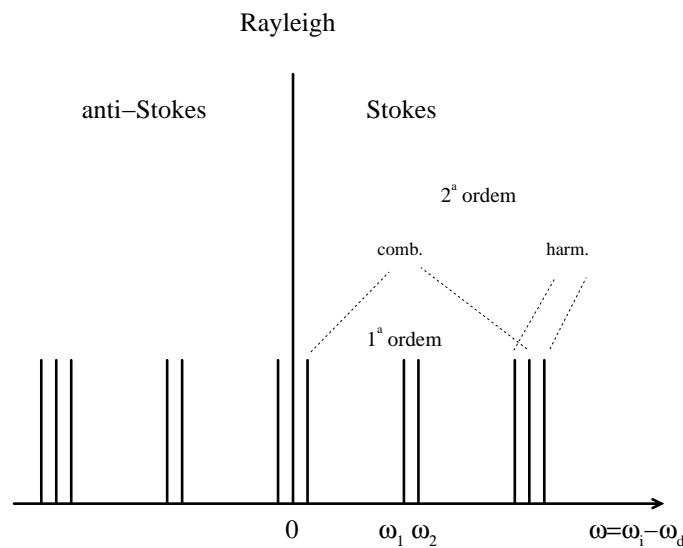


Figura 2.1 – Esquemática do processo de difusão Raman.

A figura 2.1 esquematiza as frequências relativas à difusão de primeira e segunda ordem, que são susceptíveis de ser detectadas num espectro de difusão Raman, de um material caracterizado pela presença de dois fonões de frequência ω_1 e ω_2 .

2.3.3 Sistema amorfo

No caso de o sistema ser um material amorfo, o vector de onda \vec{q}_p deixa de ser um bom número quântico e, por isso, não pode ser utilizado para classificar os modos de vibração. Consequentemente, não é possível fazer a decomposição do vector de onda de difusão \vec{k} em vectores de onda dos fonões \vec{q}_p . Este fenómeno é conhecido como "relaxação da regra de selecção do vector de onda". Por conseguinte, somente a noção de energia e as respectivas leis de conservação [equações (2.7),(2.10) e (2.12)] continuam válidas.

2.4 Secção Eficaz de Difusão

Como já foi referido, o fenómeno da difusão da luz pode ser descrito através da teoria dieléctrica [2, 3].

Consideremos a interacção entre uma radiação incidente e um determinado meio. À radiação incidente está associado um campo eléctrico do tipo:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r}) \quad (2.14)$$

Na ausência de qualquer tipo de excitação, a polarização macroscópica induzida por este campo eléctrico exprime-se, dentro da hipótese de uma interacção eléctrica dipolar, por:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{\chi} \vec{E}_i(\vec{r}, t) \quad (2.15)$$

onde $\vec{\chi}$ é o tensor de susceptibilidade eléctrica, também denominado tensor de polarizabilidade. Consideremos um conjunto de excitações de um meio (por exemplo fonões) em que cada uma é caracterizada por um amplitude $Q_p(\vec{r}, t)$ (coordenada normal associada aos deslocamentos atómicos), um vector de onda \vec{q}_p e uma frequência ω_p :

$$Q_p(\vec{r}, t) = Q_{p0} \cos(\omega_p t - \vec{q}_p \cdot \vec{r}) \quad (2.16)$$

O efeito destas excitações é o de modular as funções de onda e as energias electrónicas do meio. Estas modificações são representadas macroscopicamente por uma modulação da susceptibilidade eléctrica, que constitui uma contribuição suplementar à polarização do meio, e que pode ser expressa através do desenvolvimento do tensor de susceptibilidade numa série de Taylor, relativamente à coordenada normal de vibração. A polarização virá dada por:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \left[\vec{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i) + \sum_p \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial Q_p} Q_p(\vec{r}, t) + \frac{1}{2} \sum_p \sum_{p'} \frac{\partial^2 \vec{\chi}}{\partial Q_p \partial Q_{p'}} Q_p(\vec{r}, t) Q_{p'}(\vec{r}, t) + \dots \right] \vec{E}_i(\vec{r}, t) \quad (2.17)$$

O primeiro termo desta expressão corresponde a uma polarização cuja frequência é igual à da radiação incidente. Ou seja, a difusão é do tipo Rayleigh, em que $\omega_d = \omega_i$.

Os outros termos da polarização, devidos à modulação da susceptibilidade, não têm a mesma dependência em frequência da do campo eléctrico da radiação incidente. A radiação é difundida inelasticamente com uma frequência ω_d na direcção \vec{k}_d : o primeiro termo da modulação, linear em $Q_p(\vec{r}, t)$, contribui para a difusão Raman de primeira ordem; o segundo termo da mo-

dulação contribui para a difusão Raman de segunda ordem e assim sucessivamente.

A expressão da secção eficaz diferencial de difusão Raman de ordem n , traduzindo a interacção entre a luz e as excitações do material, pode ser escrita da seguinte forma [4]:

$$\frac{d^2\sigma^{(n)}}{d\Omega d\omega} = A \sum_{\{p\}} C_{\{p\}} \left[\prod_{p=1}^n \frac{n(\pm\omega_p, T) + 1}{\pm\omega_p} \right] \delta(\vec{k} - \sum_{p=1}^n \pm\vec{q}_p) \delta(\omega - \sum_{p=1}^n \pm\omega_p) \quad (2.18)$$

em que o somatório se aplica a todas as combinações possíveis de n -fonões $\{p\}$ para os quais as frequências e os vectores de onda verificam as leis de conservação (2.7) e (2.8), respectivamente.

Se o valor do somatório do último termo desta expressão, que corresponde à conservação da energia, for positivo, o processo será denominado Stokes; se o valor for negativo, o processo será denominado anti-Stokes.

A interacção electrão-fonão é tida em consideração através do factor $C_{\{p\}}$, que representa a actividade Raman. De facto, este factor depende do vector de onda e da simetria dos n -fonões envolvidos, e é dado, para um processo de primeira ordem, em condições de não ressonância, por:

$$C_{p_1} = \left| \vec{e}_d \cdot \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial Q_{p_1}} \cdot \vec{e}_i \right|^2 \quad (2.19)$$

Na expressão (2.18) n é o factor de população de fonões. Este factor depende da temperatura e da frequência e a sua expressão, deduzida com base na estatística de Bose-Einstein, é a seguinte:

$$n(\omega, T) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.20)$$

onde k_B é a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta. Este factor de população verifica a seguinte relação:

$$\frac{n(\omega, T) + 1}{\omega} = \frac{n(-\omega, T)}{-\omega} \quad (2.21)$$

De referir, que na relação (2.18) o sinal (+) e (-), antes de ω_p ou de \vec{q}_p corresponde, respectivamente, à criação de um fonão ou à sua aniquilação. Em consequência da relação (2.20), cada processo de difusão Raman de ordem n é tido em consideração através do seu próprio factor de população.

O pãmetro A depende das propriedades ópticas da amostra e engloba da lei de difusão em ω^4 , sendo a sua expressão dada por:

$$A = P_i V f \frac{\omega_d^3}{(4\pi c^2)^2} \frac{(1 - R_i)(1 - R_d)}{(\alpha_i + \alpha_d)\eta_i\eta_d} \quad (2.22)$$

onde $R_i(R_d)$, $\eta_i(\eta_d)$ e $\alpha_i(\alpha_d)$ são respectivamente os coeficientes de reflexão, de refração e de absorção da radiação para a frequência da onda incidente (difundida), f é a função de resposta do espectrómetro, $P_i (= N\hbar\omega_i)$ é a potência da radiação incidente e c a velocidade de propagação da luz.

Na prática, a direcção em que \vec{k}_d pode ser observada é determinada pelo ângulo sólido $d\Omega$ no qual a luz difundida é recolhida. O domínio de frequências $[\omega, \omega + d\omega]$ é fixado pela posição das redes dos monocromadores e pela resolução do espectrómetro.

Resumindo, a intensidade do sinal registado a partir de um dado material depende:

- (i) da configuração experimental por via das regras de selecção (factor de acoplamento $C_{\{p\}}$), ou seja, da modulação da susceptibilidade do modo de vibração em causa (da polarizabilidade das ligações numa descrição microscópica);
- (ii) da potência incidente P_i (embora a potência seja limitada pelo comportamento térmico da amostra);

- (iii) da temperatura T (através do factor de população n) do volume sondado;
- (iv) da profundidade de penetração d_R da radiação na amostra: $d_R = (\alpha_i + \alpha_d)^{-1} \cong (2\alpha_i)^{-1}$;
- (v) da resposta do dispositivo experimental f (resolução e luminosidade do espectrómetro, sensibilidade do detector)

2.5 Difusão Raman de Primeira Ordem

2.5.1 Sistema cristalino

A secção eficaz diferencial de difusão Raman de primeira ordem é obtido a partir da equação (2.18) em que $n = 1$:

$$\frac{d^2\sigma^{(1)}}{d\Omega d\omega} = A \frac{n(\omega_p, T) + 1}{\omega_p} \sum_p C_p \delta(\omega - (\pm\omega_p)) \delta(\vec{k} - (\pm\vec{q}_p)) \quad (2.23)$$

De acordo com a equação (2.20), um processo Stokes (ω_p - positivo) será proporcional a $n+1$ e um processo anti-Stokes (ω_p - negativo) proporcional a n .

No caso de um cristal perfeito, o espectro Raman de primeira ordem é formado por picos estreitos que correspondem a fonões do centro da zona de Brillouin. O número e a intensidade dos picos observados são limitados pela actividade Raman dos modos na geometria de difusão (polarização das ondas incidente e difundida relativamente aos eixos principais do cristal). A largura das riscas está relacionada com o tempo de vida dos fonões ou com o comprimento de coerência que dependem da qualidade cristalina do material e da temperatura (expansão térmica e anarmonicidade).

2.5.2 Sistema amorfo

Num sólido amorfo, a rede cristalina é completamente destruída. A perda de invariância da simetria de translação resulta na relaxação da regra de selecção, $\vec{q} \cong 0$ e, como consequência, há activação Raman de qualquer modo de vibração. O conceito de zona de Brillouin e de fonão deixa de ter sentido. No entanto a estrutura de um sólido amorfo pode ser vista com uma célula unitária infinita em que a zona de Brillouin se reduz ao ponto $\vec{q} = 0$ e, neste caso, pode-se identificar os modos de vibração de um material amorfo como uma quantidade equivalente aos modos de um material cristalino.

A secção eficaz diferencial de difusão Raman é dado pela equação (2.23), onde a regra de selecção correspondente ao vector de onda deixa de existir. Ou seja:

$$\frac{d^2\sigma^{(1)}}{d\Omega d\omega} = A \frac{n(\omega_p, T) + 1}{\omega} \sum_p C_p \delta(\omega - (\pm\omega_p)) \quad (2.24)$$

Esta expressão analítica ilustra claramente qual o efeito do factor de acoplamento num processo de difusão Raman e foi apresentada pela primeira vez em 1970 por R. Shuker e W. Gammon [5]. No seu trabalho, Shuker e Gammon supõem que este factor é igual para todos os modos de um mesmo ramo (que poderemos considerar como o equivalente à curva de dispersão de fonões na zona de Brillouin). Em trabalhos mais recentes, e como veremos posteriormente [secção 5.4.2], esta noção de ramo também desaparece, e C_p é considerado como independente do vector próprio do modo p e função monotónica de ω_p [6, 7, 8]. Baseando-nos sobre estas hipóteses obtemos, para a difusão Stokes:

$$\frac{d^2\sigma^{(1)}}{d\Omega d\omega} = A \frac{n(\omega, T) + 1}{\omega} C(\omega) g_a(\omega) \quad (2.25)$$

onde

$$g_a(\omega) = \sum_p \delta(\omega - \omega_p) \quad (2.26)$$

é a densidade de estados de vibração do material amorfo (DVS)¹. A expressão (2.25) ilustra, por sua vez, como a DVS do material contribui para a forma do espectro de difusão Raman de primeira ordem. Considerando que $g_a(-\omega) = g_a(\omega)$ e a identidade do factor de acoplamento $C(-\omega) = C(\omega)$, a equação (2.25) inclui então todos os processos de criação ($\omega > 0$) e de aniquilação ($\omega < 0$) de um fonão e representa o espectro Raman Stokes e anti-Stokes de primeira ordem.

2.6 Difusão Raman de Ordens Superiores

2.6.1 Sistema cristalino

A secção eficaz diferencial de difusão Raman de segunda ordem é obtida a partir da equação (2.18) em que $n=2$. Assim:

$$\frac{d^2 \sigma^{(2)}}{d\Omega d\omega} = A \sum_{p1, p2} C_{p1p2} \frac{n(\pm\omega_{p1}, T) + 1}{\pm\omega_{p1}} \frac{n(\pm\omega_{p2}, T) + 1}{\pm\omega_{p2}} \delta(\vec{k} - (\pm\vec{q}_{p1} \pm \vec{q}_{p2})) \delta(\omega - (\pm\omega_{p1} \pm \omega_{p2})) \quad (2.27)$$

Esta equação pode ser decomposta em duas contribuições: harmónica e de combinação. A contribuição harmónica, na qual $\omega_{p1} = \omega_{p2}$ e $\vec{q}_{p1} = -\vec{q}_{p2}$, escreve-se:

$$\left(\frac{d^2 \sigma^{(2)}}{d\Omega d\omega} \right)_{harm.} = A \left[\frac{n(\omega_{p1}, T) + 1}{\omega_{p1}} \right]^2 \sum_{p1} C_{p1p1} \delta(\omega - 2\omega_{p1}) \quad (2.28)$$

1. DVS corresponde às iniciais de "Density of Vibrational States"

Se considerarmos que o factor de acoplamento harmónico é independente do ramo dos fonões postos em jogo, obtemos a seguinte relação:

$$\left(\frac{d^2\sigma^{(2)}}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{harm.}} = A \left[\frac{n(\frac{\omega}{2}, T) + 1}{\frac{\omega}{2}}\right]^2 C(\frac{\omega}{2})g_c(\frac{\omega}{2}) \quad (2.29)$$

na qual $g_c(\omega)$ é a densidade de estados de vibração do cristal. A equação (2.29), na qual os processos de combinação estão excluídos, é semelhante à deduzida para a difusão de primeira ordem do material amorfo, equação (2.25), na qual a intensidade é proporcional à densidade de estados de vibração do material modulada pelo factor de acoplamento. De facto, se compararmos as duas equações, o que se verifica é que no primeiro caso se considera uma gama de frequências de 0 a ω_c e, no caso da equação (2.29), a gama de frequências é estendida até $2\omega_c$.

2.6.2 Sistema amorfo

Como já foi dito, no caso do material amorfo não há conservação do vector de onda e assim todas as combinações dos modos de vibração são possíveis. A secção eficaz diferencial de difusão Raman de segunda ordem para um processo Stokes e anti-Stokes escreve-se:

$$\frac{d^2\sigma^{(2)}}{d\Omega d\omega} = A \sum_{p1,p2} C_{p1p2} \frac{n(\pm\omega_{p1}, T) + 1}{\pm\omega_{p1}} \frac{n(\pm\omega_{p2}, T) + 1}{\pm\omega_{p2}} \delta(\omega - (\pm\omega_{p1} \pm \omega_{p2})) \quad (2.30)$$

A densidade de estados dos fonões inclui todas as combinações, aditivas e subtractivas e pode escrever-se como:

$$g^{(2)}(\omega) = \sum_{p1,p2} \delta(\omega - (\pm\omega_{p1} \pm \omega_{p2})) \quad (2.31)$$

A expressão (2.30) mostra claramente que a intensidade Raman de segunda ordem não é proporcional à densidade de estados de vibração [equação (2.31)]: por um lado, devido ao efeito do factor de acoplamento $C_{p1,p2}$; e, por outro lado, devido ao efeito do factor de população.

Se desprezarmos os efeitos de ressonância selectivos, o acoplamento entre os electrões e os modos p_1 e p_2 pode ser visto como dependendo somente da suas frequências ω_{p1} e ω_{p2} . Esta dependência deverá ser monotónica e semelhante à observada para a difusão dos modos harmónicos no cristal. Devido à invariância por translação da susceptibilidade eléctrica [9], o factor $C_{p1,p2}$ anula-se quando $\omega \rightarrow 0$. Assim sendo, poderemos escrever a seguinte expressão analítica:

$$C_{p1,p2} = C'(\omega_{p1})C'(\omega_{p2}) \quad (2.32)$$

Se substituirmos a expressão (2.32) na equação (2.30) e utilizarmos a seguinte propriedade:

$$\delta(\omega - (\pm\omega_{p1} \pm \omega_{p2})) = \delta(\omega - (\pm\omega_{p1}) * \delta(\omega - (\pm\omega_{p2})) \quad (2.33)$$

onde * representa o produto da convolução, a secção eficaz diferencial de difusão de segunda ordem vem:

$$\frac{d^2\sigma^{(2)}}{d\Omega d\omega} = A \left[\sum_{p1} C'(\omega_{p1}) \frac{n(\pm\omega_{p1}, T) + 1}{\pm\omega_{p1}} \delta(\omega - (\pm\omega_{p1})) \right] * \left[\sum_{p2} C'(\omega_{p2}) \frac{n(\pm\omega_{p2}, T) + 1}{\pm\omega_{p2}} \delta(\omega - (\pm\omega_{p2})) \right] \quad (2.34)$$

Os dois membros desta expressão são idênticos à equação (2.24). Assim sendo, o espectro Raman de segunda ordem pode ser visto como uma autoconvolução do espectro Raman de primeira ordem. Isto só é verdade se o factor de acoplamento $C'(\omega)$ apresentar a mesma dependência em frequência que o factor de acoplamento $C(\omega)$ de primeira ordem [ver equação (2.25)]. Como ambos dependem pouco da frequência, esta simplificação pode ser feita, e assim poderemos escrever:

$$\frac{d^2\sigma^{(2)}}{d\Omega d\omega} \propto \left[\frac{d^2\sigma^{(1)}}{d\Omega d\omega} \right]^{*2} \quad (2.35)$$

em que o expoente *2 representa o produto da autoconvolução.

Se generalizarmos a expressão (2.32), pode-se demonstrar facilmente que a secção eficaz diferencial de difusão de ordem n pode escrever-se como:

$$\frac{d^2\sigma^{(n)}}{d\Omega d\omega} \propto \left[\frac{d^2\sigma^{(1)}}{d\Omega d\omega} \right]^{*n} \quad (2.36)$$

2.7 Factor Temperatura

Como podemos verificar, a temperatura é um dos parâmetros importantes na difusão Raman. A população das excitações vibracionais num material é governada por este parâmetro através da relação de Bose-Einstein $n(\omega, T)$, dada pela equação (2.20). Este factor de população n decresce exponencialmente quando a temperatura diminui e anula-se para $T=0$ K. Da mesma forma as intensidades Stokes e anti-Stokes decrescem, mas só a intensidade anti-Stokes se anula a $T=0$ K.

A influência do efeito do factor de população na intensidade Raman e, por conseguinte, uma forma que conduzirá a uma boa análise dos resultados, pode ser verificada através dos denominados espectros reduzidos. Existem

três formas distintas de obter estes espectros reduzidos e de, consequentemente, se verificar a coerência dos resultados experimentais obtidos.

Os espectros reduzidos podem ser obtidos dividindo os espectros experimentais pelo correspondente factor de população. Se considerarmos que podemos desprezar a dependência da frequência do parâmetro A da equação (2.22), as intensidades Stokes e anti-Stokes reduzidas verificam a seguinte igualdade:

$$I_R = \frac{I_S}{n(\omega, T) + 1} = \frac{I_{aS}}{n(\omega, T)} \quad (2.37)$$

Esta forma de obter o espectro reduzido necessita do conhecimento da temperatura com um boa precisão. Por conseguinte, uma determinação mais imprecisa da temperatura pode conduzir a uma desigualdade na expressão (2.37) e a uma interpretação errónea da difusão.

Uma outra forma de se obter um espectro reduzido, em que o conhecimento do valor numérico da temperatura não é necessário, é através da diferença entre as intensidades Stokes e a anti-Stokes:

$$I_R = I_S - I_{aS} \quad (2.38)$$

Desta equação poderemos obter outra relação à qual obedecem as intensidades Stokes e anti-Stokes:

$$\frac{I_S}{I_{aS}} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (2.39)$$

Todas estas relações são válidas se $\omega \ll \omega_i$ e se as modificações das propriedades ópticas e os efeitos de ressonância forem desprezáveis. A primeira premissa é sempre verificada para a difusão inelástica na região do visível e supõe-se que a segunda é tida em consideração nas condições experimentais. É importante referir que todas estas relações são deduzidas a partir de

considerações termodinâmicas gerais [10] e, por isso, são independentes da aproximação harmónica ou da ordem de difusão a considerar.

2.8 Regras de Selecção Raman

As regras de selecção permitem, a partir de considerações sobre a simetria do cristal e sobre a radiação incidente (direcção de propagação, polarização) e difundida (direcção de observação, orientação do analisador), prever se a difusão Raman para um dado modo de vibração é observável [11].

2.8.1 Sistema cristalino

As regras de selecção são determinadas associando a cada representação irreductível das componentes do tensor de susceptibilidade uma matriz \vec{R} (denominado tensor Raman). O seu cálculo consiste na procura das condições de simetria e de geometria de difusão de forma a que a secção eficaz de difusão seja não nula. Se a coordenada normal associada a um modo próprio de vibração tem a mesma simetria que uma das representações do tensor Raman, o modo diz-se Raman activo. Por outras palavras, para que haja actividade Raman é necessário que pelo menos uma das componentes do tensor de susceptibilidade seja não nula na configuração de equilíbrio.

A intensidade de um sinal Raman, que se calcula a partir da probabilidade de difusão, depende da polarização da radiação incidente e difundida, \vec{e}_i e \vec{e}_d :

$$I_R \propto |\vec{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_d|^2 \quad (2.40)$$

o tensor Raman, \vec{R} , é real e simétrico e dado por:

$$\vec{R} = \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \vec{Q}_p} \vec{e}_p \quad (2.41)$$

em que \vec{e}_p é a polarização do fonão.

Resumindo, a determinação dos modos activos em Raman passa pela:

- procura da simetria do tensor Raman;
- procura da simetria dos modos de vibração envolvidos;
- cálculo do valor da expressão (2.40) nas condições experimentais.

A forma do tensor Raman é determinada a partir da teoria de grupos, tendo sido exaustivamente estudada por vários autores [11, 12, 13].

2.8.2 Sistema amorfo

Um sólido amorfo é caracterizado por uma ordem local praticamente idêntica à do cristal. Se o cristal for formado por tetraedros, o correspondente amorfo manterá esta estrutura básica localmente, embora a orientação dos tetraedros seja aleatória.

Para um dado modo de vibração associa-se a cada estrutura local (um tetraedro) um tensor Raman, \vec{R} , de componentes cartesianas α_{ij} .

Das considerações que já foram feitas depreende-se que as componentes deste tensor dependem do sistema de eixos escolhido cuja orientação é arbitrária. Interessa, por isso, determinar quantidades que, por rotação do sistema de eixos, permaneçam invariáveis e que, do ponto de vista físico, possam ser observáveis.

Uma das quantidades invariantes do tensor Raman é a soma dos elementos da diagonal da matriz que o representa, dada por:

$$\beta = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.42)$$

outra das invariantes é dada pela seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)] \quad (2.43)$$

atribuídas, respectivamente, à contribuição isotrópica (β) e anisotrópica (γ) [2].

A intensidade da radiação difundida pode ser expressa como a soma das duas contribuições que, do ponto de vista experimental, podem ser obtidas considerando as geometrias de difusão: $\vec{e}_i \parallel \vec{e}_d$ e $\vec{e}_i \perp \vec{e}_d$. Assim:

$$I_{\parallel}(\omega) = I^{iso}(\omega) + \frac{4}{3}I^{aniso}(\omega) \quad (2.44)$$

$$I_{\perp}(\omega) \simeq I^{aniso}(\omega) \quad (2.45)$$

À razão entre estas duas intensidade chama-se "grau de despolarização", $\rho(\omega)$:

$$\rho(\omega) = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}(\omega)} \quad (2.46)$$

que nos pode dar informações sobre a simetria das vibrações.

O valor do grau de despolarização de uma banda Raman, está compreendido entre os seguintes valores: $0 \leq \rho \leq 3/4$. Convencionalmente uma banda Raman diz-se despolarizada quando $\rho = 3/4$, polarizada quando $0 < \rho < 3/4$ e completamente polarizada quando $\rho = 0$

Capítulo 3

Obtenção e Análise de Espectros

Neste capítulo faremos inicialmente uma descrição geral sobre os dispositivos experimentais utilizados na técnica de difusão Raman. Será feita, em seguida, uma descrição mais detalhada do equipamento utilizado na obtenção dos nossos resultados experimentais¹. Na parte final serão discutidas as condições que devem ser consideradas na obtenção e análise de um espectro Raman.

3.1 Dispositivos Experimentais

Como todas as técnicas espectroscópicas, o dispositivo experimental é constituído por três partes principais: uma fonte de excitação monocromática, um sistema dispersivo e um sistema de detecção.

1. Este trabalho foi repartido entre duas Universidades, tendo-se, por isso, utilizado dois conjuntos de dispositivos experimentais. Sobre o dispositivo utilizado na Universidade do Minho apresentaremos no anexo A uma descrição mais detalhada, uma vez que tratando-se de um equipamento recente foi necessário fazer um estudo das suas características.

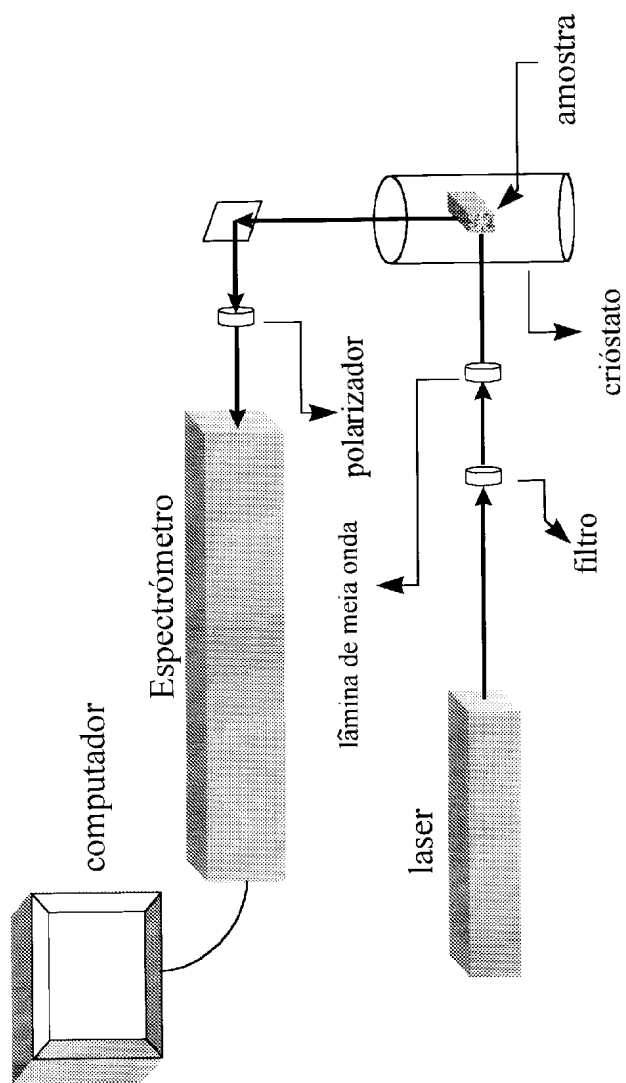


Figura 3.1 – Representação esquemática do conjunto experimental.

Para além desta instrumentação experimental há ainda a acrescentar todos os equipamentos anexos como: crióstato, porta-amostras, polarizadores, etc. Um arranjo experimental típico utilizado em espectroscopia Raman é ilustrado na figura 3.1.

3.2 Fonte de Excitação

Como fonte de excitação ideal em espectroscopia Raman é utilizado normalmente um feixe *laser* devido a um conjunto de especificações próprias destas fontes como:

- serem altamente monocromáticos (p.ex. a largura de banda de um feixe *laser* de árgon é de cerca de 0.1 cm^{-1});
- terem diâmetros muito pequenos (1-2 mm);
- serem polarizados linearmente, permitindo assim estudos de razões de despolarização.

Os *lasers* mais utilizados são os de emissão contínua como os de gás ionizado de árgon (351.1 - 514.5 nm), kriptón (337.4-676.4 nm) e hélio-néon (632.8 nm), dependendo a sua utilização da zona do espectro que se pretende observar e das características da amostra.

3.3 Sistema Dispersivo

Na escolha de um sistema dispersivo deve ter-se em consideração a resolução e a taxa de rejeição da luz parasita. O melhor arranjo possível para otimizar estas duas condições essenciais é um sistema de triplo monocromador que, para além de possuir uma forte taxa de rejeição de luz parasita,

permite ainda a detecção de sinais Raman muito próximos da emissão Rayleigh.

3.4 Detector

Uma vez que os sinais Raman são extremamente fracos (cerca de 10^{-9} da intensidade da radiação incidente) os problemas que envolvem a detecção e amplificação destes sinais são cruciais.

Durante muitos anos os tubos fotomultiplicadores (PMT²), que convertem fótons em sinais eléctricos, foram a única opção existente. O chamado "ruído de fundo" do PMT é um factor limitativo na "performance" deste tipo de detector. Uma optimização do sinal do PMT através de um sistema de amplificação/discriminação é necessária de forma a obter-se uma melhor relação sinal/ruído.

Nos últimos anos verificou-se o aparecimento de um novo tipo de detecção através do CCD ("Charge Coupled Device"), que é um detector formado por uma matriz bidimensional de díodos de silício. As grandes vantagens da utilização deste sistema, para além da sua resolução, são a rapidez na aquisição de um espectro (da ordem dos minutos) bem como a possibilidade de poderem ser utilizados como "imagem Raman" da difusão da amostra.

3.5 Montagem Experimental da Univ. Paul Sabatier

Como fonte de radiação foi utilizado um *laser* de árgon, SPECTRA-PHYSICS com potências da ordem dos miliwatts.

2. PMT-corresponde às iniciais de "Photomultiplier Tube"

Como sistema dispersivo foi usado um triplo monocromador CODERG T800, que tem acoplado um PMT RCAC31034A, com um excelente ruído de fundo (cerca de 3-5 contagens/s), arrefecido a -30°C e acoplado a um contador ORTEC.

Como sistemas anexos foram utilizados dois criostatos e um forno.

3.6 Montagem Experimental da Univ. Minho

Como fonte de radiação foi utilizada um *laser* de árgon CHORENT INNOVA 90, a operar na risca de comprimento de onda igual a 514.5 nm, com potências que variaram entre 1 e 2 W.

Relativamente ao sistema dispersivo, utilizou-se um triplo monocromador JOBIN-YVON T64000, na sua configuração subtractiva, e como detector um PMT TE 104RF003.

Como sistema anexo, usou-se um um crióstato OXFORD INSTRUMENTS.

3.7 Análise de um Espectro

O primeiro passo para analisar um espectro consiste em discriminar os processos Raman dos processos devidos à luminiscência ou devidos à luz parasita. Por conseguinte, recolher um espectro num largo domínio de frequências é essencial de forma a poder-se extrair informação valiosa sobre a dinâmica do sistema em estudo. Assim sendo, medidas de difusão numa gama de frequências de $-3k_B T$ (difusão anti-Stokes) até $2\omega_c$ (difusão Stokes), onde ω_c é a frequência de "cut-off" da DVS [4, 14], são fundamentais para a análise dos resultados.

Em seguida devemos ter em consideração que o sinal recolhido depende

das características do espectrómetro e do detector. Nomeadamente, deve ter-se presente que a eficiência do conjunto formado pelo sistema dispersivo e pelo detector depende da região espectral. Esta função de resposta, não linear relativamente ao comprimento de onda, deve ser considerada, e os espectros experimentais "brutos" devem ser corrigidos por esta função.

Um outro factor que deve ser introduzido na correcção dos espectros experimentais, é o relativo ao sinal inerente ao detector. Tanto no caso da detecção com um CCD como no caso da detecção com o PMT, o "ruído de fundo" do detector pode ter uma contribuição não desprezável para o sinal recolhido. De facto, e como os sinais Raman são pouco intensos, em especial na difusão anti-Stokes, a determinação incorrecta do sinal inerente ao detector, pode conduzir à eliminação ou à adição de sinal que não corresponde ao processo de difusão.

Independentemente do tipo de processo de difusão, as intensidades da difusão Raman Stokes (I_S) e anti-Stokes (I_{aS}) obedecem à seguinte relação:

$$I_S^{exp}(\omega, T) = I_{aS}^{exp}(\omega, T) \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \left[\left(\frac{\omega_l - \omega}{\omega_l + \omega}\right)^4 \frac{f(\omega_l - \omega)}{f(\omega_l + \omega)} \right] \quad (3.1)$$

onde ω_l é a frequência de excitação do *laser*, ω é a frequência do fonão, T é a temperatura absoluta. I_S^{exp} e I_{aS}^{exp} são os resultados experimentais onde o ruído de fundo do fotomultiplicador (PMT) foi subtraído. O termo entre parênteses rectos na equação (3.1), engloba a lei de difusão em ω^4 [vide equação (2.22)] e a resposta do espectrómetro f^3 .

Esta relação é idêntica à relação (2.39), na qual consideramos o parâmetro A constante.

3. Sempre que nos referirmos à intensidade Raman ela corresponderá ao resultado experimental corrigido do termo entre parênteses rectos da equação (3.1).

3.8 Determinação da Temperatura

Como vimos no capítulo 2, a temperatura, por via do factor de população, é um dos factores importantes na difusão Raman. Consequentemente, a interpretação feita, com base nos espectros reduzidos, pode conduzir a uma análise dos resultados diferente se o seu valor não for conhecido com precisão.

É do conhecimento geral que, devido ao aquecimento, a temperatura local do volume iluminado poderá ser diferente da do resto da amostra. No entanto, de acordo com a equação (3.1), uma comparação entre a intensidade Stokes e anti-Stokes permitir-nos-á a determinação da temperatura local, uma vez que:

$$T(\omega) = \frac{\hbar\omega}{k_B} \left(\ln \frac{I_S}{I_{aS}} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

O resultado da determinação do valor da temperatura em função do número de onda⁴ é ilustrado na figura 3.2. Este resultado foi calculado com base no espectro de difusão polarizado da sílica vítrea.

A invariância no valor da temperatura em toda a gama de frequências medida confirma-nos que o sinal recolhido corresponde a um sinal Raman. As flutuações observadas podem ser entendidas da seguinte forma:

- (i) a baixas frequências ($\hbar\omega \ll k_B T$) I_S e I_{aS} são aproximadamente iguais e em consequência a sua razão exhibe flutuações;
- (ii) para as altas frequências, I_{aS} é praticamente nula e, por isso, da ordem de grandeza do ruído de fundo do PMT.

4. A abcissa de um espectro Raman é, geralmente, apresentada em "número de onda", $\bar{\nu} = \omega/(2\pi c)$, e por isso, em unidades de cm^{-1} . A conversão em unidades de energia $\hbar\omega$ ou em frequência $\nu = \omega/(2\pi)$ é imediata: $1 \text{ meV} \Leftrightarrow 8.06554 \text{ cm}^{-1}$ e $1 \text{ THz} \Leftrightarrow 33.356 \text{ cm}^{-1}$.

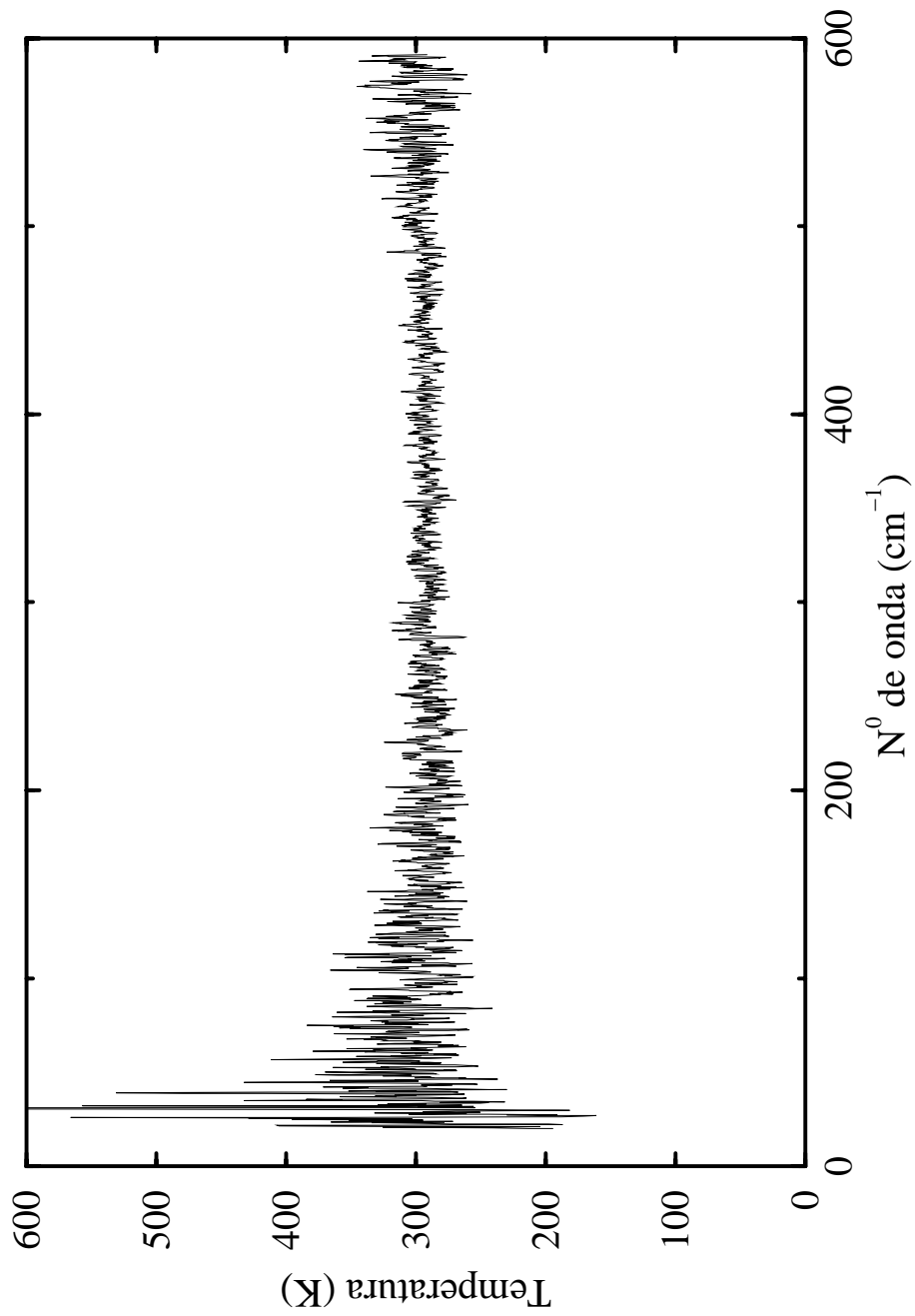


Figura 3.2 – Medida da temperatura em função do número de onda.

De qualquer forma, poderemos encontrar uma gama de frequências para a qual a temperatura pode ser determinada com uma boa precisão. Esta região espectral varia com a temperatura: é larga e situada na região das altas frequências, para as altas temperaturas e estreita e situada na região das baixas frequências, para as baixas temperaturas.

A média calculada em toda a gama de frequências ilustrada na figura 3.2 dá o valor de $T = 295\text{K}$, com uma precisão de cerca de 3% entre 200 cm^{-1} e 500 cm^{-1} .

A coerência do resultado obtido, poderá ser verificada, a partir da comparação entre os diferentes tipos de espectros Raman reduzidos. Esta comparação será feita em capítulos posteriores.

Nos capítulos seguintes, verificaremos a importância das considerações feitas sobre todos os aspectos que acabamos de referir.

Capítulo 4

Estrutura e Dinâmica de Rede no SiO_2

Neste capítulo pretendemos fazer um estudo comparativo de algumas propriedades estruturais e dinâmicas da sílica (SiO_2) na sua fase cristalina e amorfa.

Iniciaremos o capítulo fazendo uma breve descrição de algumas propriedades das diferentes formas alotrópicas do SiO_2 . Em seguida será feita uma análise comparativa das características estruturais destes polimorfos e da sílica vítrea.

O mesmo paralelo será feito para a dinâmica vibracional nas duas fases. Da comparação entre a densidade de estados de vibração obtida experimentalmente, por difusão de neutrões, e por métodos de simulação, poderemos obter informação que nos permitirá relacionar as propriedades da fase amorfa com as da sua correspondente fase cristalina.

4.1 Estrutura

A ausência de estruturas finas num diagrama de difusão, seja ele de neutrões, de Raman ou de raios X, é uma das evidências experimentais que mostra que o material é amorfo.

Do ponto de vista estrutural, o conceito de ordem ou desordem está relacionado com a forma como as entidades que formam o sólido se organizam no espaço.

No caso dos sistemas cristalinos, a sua estrutura é formada por uma repetição espacial das entidades atômicas ou moleculares que o formam. Nos sistemas amorfos as suas estruturas organizam-se no espaço de uma forma aleatória. No primeiro caso o sistema apresenta uma ordem que se estende a distâncias macroscópicas (ordem de longo alcance - LRO¹); no segundo caso, a ordem existirá, mas somente para distâncias comparáveis à distância interatômica (ordem de curto alcance - SRO²).

Um sistema formado pelas mesmas entidades estruturais apresentará na fase cristalina e na fase amorfa a mesma SRO. A questão, que se poderá pôr neste momento, é a de saber até que ponto a perda de LRO afecta as propriedades vibracionais dos materiais cristalinos.

No caso particular da sílica, que existe numa variedade de estruturas cristalinas e numa fase amorfa, o estudo deverá ser feito com base no conhecimento das propriedades de todas as suas fases.

4.1.1 Sistema cristalino

Mais de 40 polimorfos cristalinos do SiO_2 , a maioria deles não estáveis, foram descritos e estudados [15, 16], sendo as formas ditas de alta tempera-

1. LRO-corresponde às iniciais de "Long Range Order"

2. SRO-corresponde às iniciais de "Short Range Order"

tura designadas por β e as formas de baixa temperatura designadas por α . De todas estas formas só o α - e β -quartzo, o α - e β -cristobalite, a coesite e a stishovite têm estabilidade termodinâmica [17].

Todos os polimorfos, excepto a stishovite, cuja estrutura é do tipo "rutile", são formados por tetraedros de SiO₄ que se ligam partilhando cada um dos seus vértices com outro tetraedro. Tridimensionalmente cada átomo de silício está rodeado por quatro átomos de oxigénio e cada átomo de oxigénio tem dois átomos de silício como primeiro vizinho. No caso da stishovite, cuja densidade é muito superior à dos outros polimorfos, cada átomo de silício está rodeado por seis átomos de oxigénio numa configuração de tipo octaedro e cada átomo de oxigénio está ligado a três átomos de silício. Ou seja, a estrutura contém um octaedro distorcido do tipo Si(O_{1/3})₆.

O α -quartzo, estável à temperatura ambiente, sofre uma alteração de fase (α - β) a cerca de 573°C. À temperatura ambiente, quando sujeito a pressões da ordem dos 20 Gpa, transforma-se em amorfo.

A α -cristobalite sofre a transformação alotrópica (α - β) a cerca de 270°C. A sua forma de alta temperatura é estável entre os 1470-1625°C, abaixo de 1470°C existe, mas num estado metastável.

A β -tridimite é metastável entre 163°C e 870°C e estável entre os 870-1470°C. As formas de baixa temperatura não são conhecidas.

A keatite, também conhecida como sílica K, é uma fase sintética de alta pressão, ainda não foi encontrada na natureza, que se pode produzir a 380°-585°C e a pressões entre 34 MPa e 120 MPa.

A coesite é uma fase de alta pressão, produzida a 500°-800°C e 3.5 GPa. Encontra-se em rochas sujeitas a impacto de grandes meteoritos.

A stishovite é uma forma de sílica de alta densidade, sintetizada a 16 GPa e a temperaturas superiores a 1200°C. É a fase de alta pressão mais estável

Forma cristalina	Tipo de simetria	a (Å)	b (Å)	c (Å)	moléc./cél. unitária	densidade (g/cm ³)
α-quartzo	hexagonal	4.913	—	5.405	3	2.649
β-quartzo	hexagonal	5.01	—	5.47	3	2.352
α-cristobalite	tetragonal	4.973	—	6.926	4	2.344
β-cristobalite	cúbica	7.16	—	—	8	2.174
β-tridimite	hexagonal	5.03	—	8.22	4	2.216
coesite	monoclínica	7.17	7.17	12.3	8	2.503
keatite	tetragonal	7.456	—	8.64	12	2.896
stishovite	tetragonal	4.179	—	2.665	2	4.287

Tabela 4.1 – *Propriedades dos polimorfos do SiO₂*

da sílica e a mais abundante na crosta terrestre.

A grande dificuldade na determinação das propriedades estruturais dos polimorfos da sílica reside no facto de as energias associadas a cada estrutura cristalina serem muito semelhantes. Por exemplo, pequenas variações nos ângulos Si-O-Si é a grande diferença entre o α -quartzo e a coesite. Algumas das propriedades dos polimorfos da sílica [18] são ilustradas na tabela 4.1.

A partir de conceitos de simetria e com base na teoria de grupos, poderemos determinar qual o tipo de simetria e o número de modos para $\vec{k} = 0$, para os diferentes polimorfos [19, 20, 21]. Estas propriedades são representadas na tabela 4.2 .

	α -quartz	β -quartz	α -cristobalite	β -cristobalite	β -tridimite	coesite	keatite	stishovite
Grupo espacial	D_3^4 (P3 ₁ 21)	D_6^4 (P6 ₂ 22)	D_4^4 (P4 ₁ 2 ₁ 2)	O_h^7 (Fd3m)	D_6^4 (P6/mmc)	C_{2h}^6 (B2/b)	D_4^4 (P4 ₁ 2 ₁ 2)	D_{4h}^{14} (P4 ₂ /mmm)
Modos Ópticos	4A ₁ (r) 4A ₂ (ir) 8E(r+ir)	A ₁ (r) 2A ₂ (ir) 2B ₁ 3B ₂ 4E ₁ (r+ir) 4E ₂ (r)	4A ₁ (r) 4A ₂ (ir) 5B ₁ (r) 4B ₂ (r) 8E(r+ir)	A _{2u} E _u 2F _{1u} (ir) F _{2g} (r) F _{2u}	A _{1g} (r) A _{1u} 3A _{2u} (ir) 2B _{1g} B _{1u} 3B _{2u} 4E _{1u} (ir) E _{1g} (r) 2E _{2g} (r) 4E _{2u}	16A _g (r) 18A _u (ir) 17B _g (r) 18B _u (ir)	13A ₁ (r) 13A ₂ (ir) 14B ₁ (r) 13B ₂ (r) 26E(r+ir)	A _{1g} (r) A _{2g} (r) A _{2u} (ir) B _{1g} (r) 2B _{1u} B _{2g} (r) E _g (r) 3E _u (ir)
Modos Acústicos	A ₂ E	A ₂ E ₁	A ₂ E	F _{1u}	A _{2u} E _{1u}	A _u 2B _u	A ₂ E	A _{2u} E _u

Tabela 4.2 – Simetria e número de modos a $\vec{k} = 0$ dos polimorfos da sílica.

4.1.2 Sistema amorfo

Num sólido amorfo "ideal" as estruturas moleculares deveriam estar distribuídas no material de uma forma aleatória. No entanto, num sistema real, a presença das ligações químicas impõe determinadas condições à distribuição espacial dos átomos.

A análise da função de correlação, obtida a partir de cálculos de dinâmica molecular, mostra que a unidade elementar do $\nu\text{-SiO}_2$, com comprimentos e ângulos de ligação muito semelhantes à dos seus polimorfos cristalinos, pode ser representada por um tetraedro $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ [22, 23]. O bom acordo que existe entre o factor de estrutura obtido a partir de medidas de neutrões com os resultados do cálculo mostra que, de facto, a estrutura base da sílica vítrea é formada por um tetraedro, quase perfeito, de $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$, tal como os seus polimorfos.

Como se pode ver pelas figuras 4.1 e 4.2 onde se representam as estruturas³ do $\nu\text{-SiO}_2$ e do α -quartzo, a única diferença, do ponto de vista estrutural, do vidro em relação ao cristal está relacionada com a forma como as unidades estruturais se distribuem no espaço. No caso do cristal, a estrutura é formada por tetraedros regularmente distribuídos, contrariamente ao vidro, cuja organização espacial é feita de uma forma irregular devido à orientação aleatória dos tetraedros.

No entanto, localmente ambas as estruturas são formadas por tetraedros de SiO_4 .

O que se passará para distâncias comparadas à posição dos segundos vizinhos? Será que o empilhamento da estrutura é idêntico ao dos cristais?

3. Estas estruturas fazem parte da base de dados da "Biosym/MSI-Software".

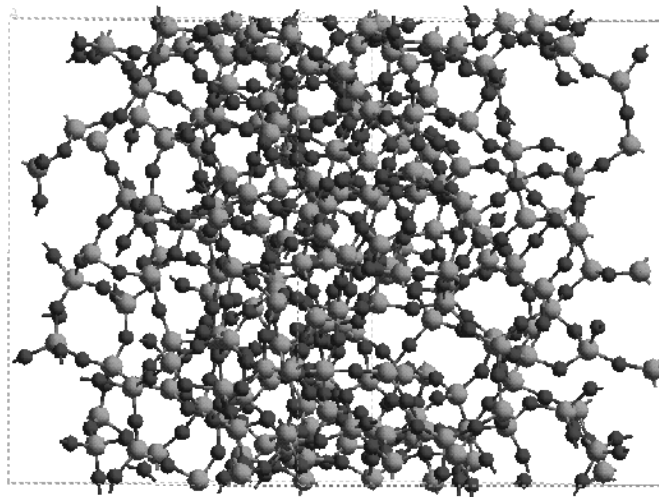


Figura 4.1 – *Estrutura do v-SiO₂.*

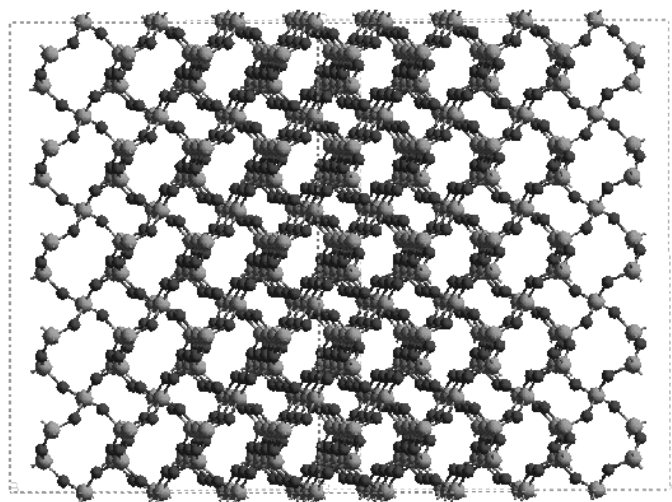


Figura 4.2 – *Estrutura do α -quartzo.*

Aparentemente não é o caso, uma vez que a densidade do $v\text{-SiO}_2$ (2.32 g/cm^3) é inferior à dos seus polimorfos, com excepção das formas de alta densidade e de alta pressão. Se o empilhamento das estruturas fosse idêntico à dos cristais, a densidade do vidro deveria ser superior à dos seus polimorfos. Como este não é o caso, a estrutura do vidro deverá conter vazios, o que explicará a diminuição de densidade do vidro.

Outra comparação que pode ser feita entre a fase amorfa e uma das fases cristalinas diz respeito à velocidade de propagação do som. Na tabela 4.3 representa-se a velocidade de propagação do som no α -quartzo [24] em diferentes direcções de propagação e deslocamento e na tabela 4.4 representa-se o valor médio das velocidades das ondas acústicas longitudinais e transversais no α -quartzo, bem como a velocidade de propagação destas ondas no $v\text{-SiO}_2$ [25].

Como se pode verificar a velocidade de propagação do som no vidro é cerca de 20% inferior à velocidade média de propagação no α -quartzo.

De que forma as semelhanças e diferenças observadas, em algumas características estruturais da fase cristalina e amorfa, se reflecte na dinâmica vibracional?

Até que ponto a perda de ordem de longo alcance afecta as propriedades vibracionais da fase cristalina?

Estas são algumas das questões às quais nos propomos responder a seguir.

direcção de propagação	direcção de deslocamento	velocidade (m/s)
$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	5749
$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[10\bar{1}0]$	3297
$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[0001]$	5144
$[10\bar{1}0]$	$[10\bar{1}0]$	6006
$[10\bar{1}0]$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	4323
$[10\bar{1}0]$	$[0001]$	3918
$[0001]$	$[0001]$	6319

Tabela 4.3 – Velocidade de propagação do som no α -quartzo à temperatura ambiente ref.[24].

	v_l (m/s)	v_t (m/s)
α-quartzo	6050	4090
v-SiO₂	5640	3280

Tabela 4.4 – Velocidade de propagação das ondas acústicas longitudinais (v_l) e transversais (v_t) no α -quartzo e no v -SiO₂, à temperatura ambiente.

4.2 Dinâmica Vibracional

No caso dos cristais as vibrações são descritas, numa aproximação harmónica, em termos de fonões (estados vibracionais), caracterizados por um vector de onda \vec{q} e uma frequência $\omega(\vec{q})$. A dependência de $\omega(\vec{q})$ em função de \vec{q} é representada através das conhecidas curvas de dispersão (ω vs \vec{q}) e a distribuição espectral dos estados vibracionais em função da energia é denominada densidade de estados de vibração (DVS).

Esta DVS é definida como o número de modos normais existentes entre a frequência ω e $\omega + d\omega$ ou, no caso de um sistema periódico, entre os vectores de onda \vec{q} e $\vec{q} + d\vec{q}$. Para um cristal pode ser definida como [26]:

$$g_c(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{S_\omega} \frac{dS_\omega}{|\nabla_{\vec{q}}\omega|} \quad (4.1)$$

onde V_c é o volume da célula primitiva do cristal, S_ω é uma superfície definida no espaço recíproco (ω vs \vec{q}) para ω constante, $\nabla_{\vec{q}}\omega$ é a velocidade de grupo dos fonões. Quando esta velocidade é igual a zero o valor de $g_c(\omega) \rightarrow \infty$, o que corresponde a termos na relação de dispersão ω vs \vec{q} um ramo plano. Estes pontos são denominados pontos críticos da zona de Brillouin e as respectivas discontinuidades, observadas na DVS, são conhecidas como as "singularidades de Van Hove".

Nos sistemas amorfos deixamos de ter uma periodicidade translacional. O vector de onda \vec{q} deixa de ser um bom número quântico e, assim sendo, não é possível classificar os modos de vibração.

No entanto, o comportamento vibracional dos sólidos amorfos é, em alguns aspectos, muito semelhante à sua correspondente forma cristalina, com a excepção das regras de selecção para as transições, que são alteradas, e a nitidez do comportamento, na densidade de estados de vibração, é "manchada"

pela perda de periodicidade.

Para baixas frequências, no limite dos longos comprimentos de onda, o sólido amorfo comporta-se como um meio elástico devido à existência de SRO. Assim, nesta zona, as vibrações podem ser descritas como ondas acústicas, se o comprimento de onda for muito maior que a distância interatômica. Na zona das altas frequências, e para as vibrações do tipo óptico, caracterizadas por um comprimento de onda típico, da ordem de grandeza da distância interatômica, a influência da desordem pode ser importante.

A dependência de ω vs \vec{q} não pode ser representada por uma curva de dispersão simples, embora num trabalho recente [27] tenha sido posto em evidência a existência de uma "relação de dispersão" para o $\nu\text{-SiO}_2$, em que a existência de "traços" de fonões pode ser encontrada.

As propriedades relacionadas com os modos de vibração são, algumas vezes, analisadas para os materiais cristalinos e amorfos, com base na teoria de Debye. De acordo com esta teoria, as vibrações são consideradas como ondas planas que se propagam até uma frequência de corte ω_D (frequência de Debye) para a qual uma temperatura característica Θ_D (temperatura de Debye) pode ser associada, sendo a DVS do sistema proporcional a ω^2 .

Tanto os sistemas cristalinos como os materiais amorfos apresentam desvios relativamente às previsões desta teoria.

Em particular, os sistemas amorfos, apresentam, a baixas frequências, tipicamente abaixo de cerca de 100 cm^{-1} , um comportamento que pode ser observado em medidas de calor específico, através de um pico na representação C_v/T^3 ; de condutividade térmica, através de um patamar; de difusão Raman, através de um excesso de difusão quasi-elástica (LSE⁴) e de um pico

4. LSE-corresponde às iniciais de "Light Scattering Excess".

denominado pico Bosão (BP⁵) a frequências entre os 20-100 cm^{-1} e de difusão de neutrões, através de um máximo na representação de $g(\omega)/\omega^2$ vs ω .

Todos estes resultados evidenciam as divergências relativamente ao previsto pela lei de Debye, como veremos a seguir, na análise de resultados de calor específico e de condutividade térmica, na difusão de neutrões e, mais detalhadamente nos capítulos seguintes, relativamente à difusão Raman.

4.2.1 Calor Específico e Condutividade Térmica

De acordo com a teoria de Debye o calor específico a volume constante (C_v) é proporcional a T^3 quando $T \rightarrow 0$. No entanto, nos sistemas não cristalinos, como é o caso dos materiais vítreos, os resultados experimentais não confirmam estas previsões. Na figura 4.3 ilustra-se a variação do calor específico em função da temperatura do SiO_2 na sua fase amorfa e na sua fase cristalina (α -quartzo). Como se pode verificar, para temperaturas inferiores a 10K, a variação de C_v para o vidro de sílica é quase linear com a temperatura.

No entanto, se compararmos medidas de calor específico para a cristobalite e para a sílica vítrea [28] verifica-se que os resultados obtidos para a cristobalite são muito semelhante aos obtidos para o vidro. Esta observação sugere que a DVS dos dois sistemas deve ser similar.

Em materiais não metálicos o calor é transportado através de fonões propagativos, e a dependência em temperatura da condutividade térmica [$k(T)$] é caracterizada, nos materiais cristalinos, por uma variação em T^3 até uma temperatura de cerca de 10 K, onde é observado um pico, como se pode verificar pela figura 4.4.

5. BP-corresponde às iniciais de "Boson Peak".

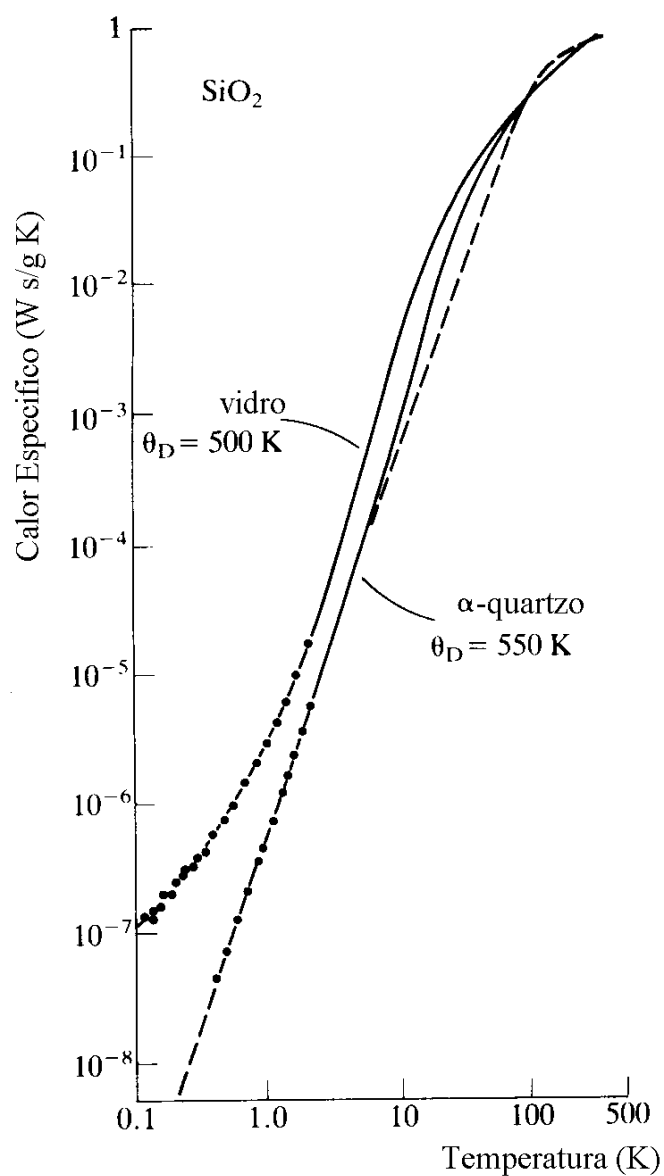


Figura 4.3 – Variação do calor específico em função da temperatura para o α -quartzo e para o *v*-SiO₂ ref.[29].

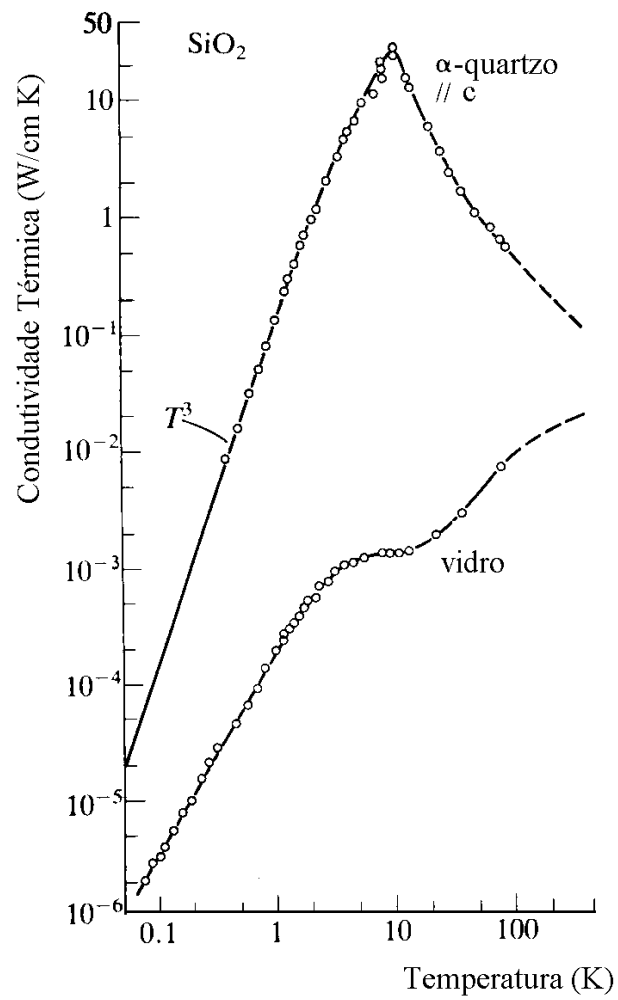


Figura 4.4 – Variação da condutividade térmica em função da temperatura para o α-quartzo e para o v-SiO₂ ref.[29].

Tal como no caso da variação de C_v em função da temperatura, o comportamento observado para o material amorfo é completamente diferente. Além de se observar que $k(T)$ varia aproximadamente com T^2 para $T < 10K$, verifica-se ainda a existência de um patamar, e não de um máximo, para $T \cong 10K$, contrariamente ao previsto pela lei de Debye.

Estas "anomalias" observadas na fase amorfa da sílica, quando comparadas com as observadas nos correspondentes materiais cristalinos, são comuns a todos os sistemas desordenados e, por isso, ditas "universais". Um excesso de estados na DVS em relação ao previsto pela lei de Debye é invocado para explicar o pico na representação de C_v/T^3 vs T [30, 31], o patamar da condutividade térmica [32], o máximo de $g(\omega)/\omega^2$ vs ω na difusão inelástica de neutrões[33] ou o BP e o LSE na difusão Raman, se bem que esta última interpretação seja bastante controversa[34, 35, 36]. Todas estas observações sugerem, no entanto, que a origem microscópica deste comportamento "anômalo" poderá ser a mesma [37, 38] e estar relacionada com a DVS do sistema.

A ordem e a interacção curto alcance, que existem no estado cristalino, continuam a existir nos sólidos desordenados, nas soluções sólidas amorfas e em materiais vítreos, mesmo para temperaturas superiores à temperatura de fusão [39]. Abaixo da temperatura de transição vítrea, os compostos vítreos podem ser vistos, para distâncias da ordem da distância interatómica, como entidades estruturais muito próximas da dos seus correspondentes materiais cristalinos.

Assim sendo, a dinâmica vibracional em toda a gama de frequências deverá ser similar, e por isso uma comparação entre as DVS da fase cristalina e da fase desordenada será particularmente útil [40, 41].

4.2.2 Densidade de Estados de Vibração

A dinâmica vibracional da sílica tem sido objecto de numerosos trabalhos, quer experimentais [42, 43, 44, 45, 46, 47] quer teóricos [48, 49, 50, 51, 52].

A partir de considerações das propriedades dinâmicas do sistema, com base numa aproximação harmónica e a partir da diagonalização da matriz dinâmica do sistema, poderemos determinar a sua densidade de estados de vibração. Esta DVS pode ser obtida através de cálculos baseados em modelos *ab-initio*, modelos de dinâmica vibracional ou molecular ou, experimentalmente, através da difusão de neutrões.

A maioria destes estudos restringe-se ao α -quartzo, de todos os polimorfos do SiO₂ o mais estudado, embora existam alguns estudos feitos para a fase de alta densidade [53, 54]. No entanto a stishovite é a única forma cristalina cuja estrutura é muito diferente da do vidro, uma vez que não é formada por tetraedros de SiO₄. As propriedades vibracionais dos outros polimorfos, são pouco conhecidas ou não estão disponíveis, razão pela qual a nossa discussão será um pouco restrita.

Sistema cristalino

Como existem diferentes modelos para o cálculo da DVS, as frequências características e a posição do "gap", poderão ser ligeiramente diferentes devido aos métodos utilizados.

Na figura 4.5 ilustra-se a densidade de estados de vibração para o α -quartzo obtida a partir de diferentes modelos [48, 55, 56]. Como seria de esperar, estas DVS⁶ apresentam pontos singulares que correspondem a pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Em todas as DVS é de assinalar a

6. Todas as DVS apresentadas a seguir foram normalizadas de forma a que o número total de estados seja constante (i.e. $\int g(\omega)d(\omega) = 3N$).

presença de um "gap", cuja largura é semelhante à observada na difusão de neutrões[57], na zona dos 800 a 1100 cm^{-1} e uma frequência de corte a cerca dos 1200 cm^{-1} . No entanto na DVS da figura 4.5 (c) quer o "gap" quer ω_c aparecem deslocados para mais altas frequências.

O cálculo da DVS da figura 4.5 (a) e (b) foi desenvolvido com base num modelo de dinâmica de rede cujos parâmetros foram ajustados de forma a reproduzir os resultados experimentais. O modelo de dinâmica molecular, utilizado para o cálculo da DVS da figura 4.5 (c), foi desenvolvido a partir um potencial de interação cujos parâmetros foram ajustados de forma a reproduzir os valores obtidos em modelos *ab-initio*, razão pela qual a forma espectral e a posição do "gap" e de ω_c são ligeiramente diferentes das dos outros cálculos.

Na região das baixas frequências, e contrariamente ao previsto pela teoria de Debye, a DVS do cristal apresenta um desvio relativamente ao comportamento em ω^2 a partir dos 50 cm^{-1} . De facto, na curva de dispersão do α -quartzo [48, 58] o primeiro máximo observado na DVS corresponde a fonões acústicos de bordo de zona (o modo TA mais baixo situa-se a uma frequência de cerca de 50 cm^{-1}), mostrando claramente que a cerca de 60 cm^{-1} a dispersão está longe de ser linear. Estes estados vibracionais possuem os comprimentos de onda mais baixos; fonões de comprimento de onda mais longos estão presentes no pico seguinte a cerca dos 110 cm^{-1} , que corresponde à primeira banda óptica do α -quartzo.

Na figura 4.6 representam-se resultados de cálculos de DVS para α -cristobalite. Da mesma forma que no caso do α -quartzo, na DVS da figura (c) [56] o "gap" aparece deslocado para frequências mais altas. De referir ainda que o "gap" não existe na DVS da figura (a) [41], o que está em desacordo com todos os outros cálculos de DVS [50, 56, 59].

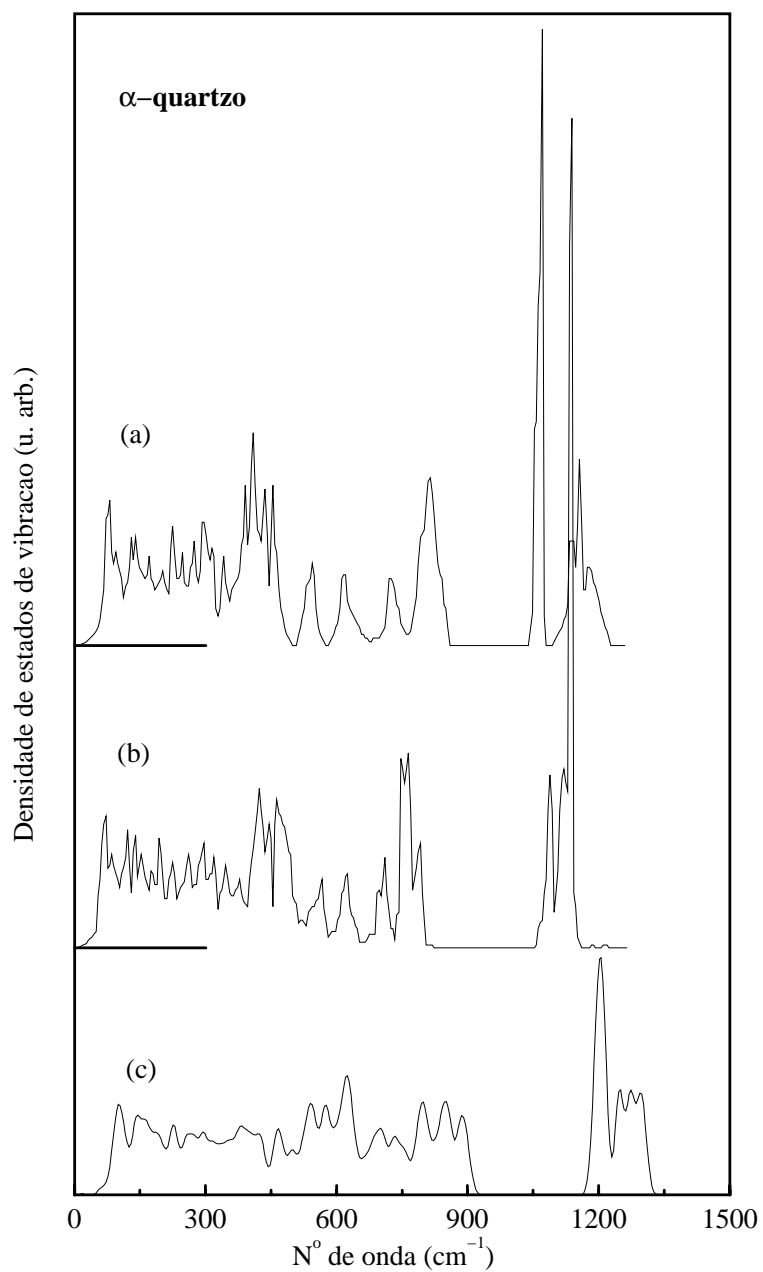


Figura 4.5 – Densidade de estados de vibração do α -quartzo. Resultados de cálculos: (a) ref.[55]; (b) ref.[48]; (c) ref.[56].

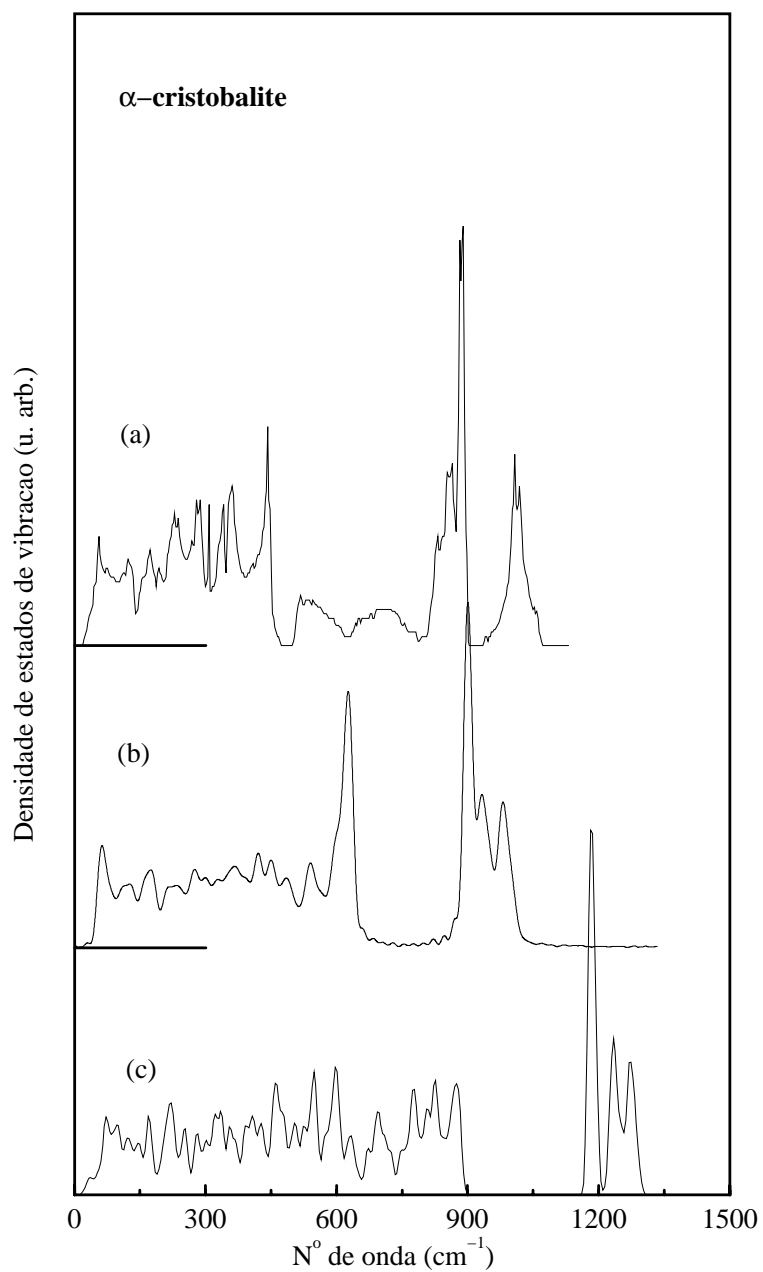


Figura 4.6 – Densidade de estados de vibração da α -cristobalite. Resultados de cálculos: (a) ref.[41]; (b) ref.[59]; (c) ref.[56].

Analisando a região das baixas frequências, e comparando com o α -quartzo, observa-se que os modos acústicos de bordo na α -cristobalite aparecem a uma frequência mais baixa. De facto, estes modos encontram-se a uma frequências de cerca de 40 cm^{-1} , estando o primeiro óptico a cerca de 60 cm^{-1} .

Sistema amorfo

Da mesma forma que para o sistema cristalino, os resultados dos cálculos de dinâmica vibracional dos sistemas amorfos dependem da posição dos átomos e do valor do potencial de interação utilizado no modelo. Por outro lado, e no caso particular dos materiais amorfos, o número de átomos utilizado, para a obtenção da DVS, tem muita influência no resultado final. De facto, no caso de uma célula finita (algumas centenas de átomos) o número de modos de vibração pode ser insuficiente para representar a densidade de estados de vibração característica do volume de um sólido amorfo, podendo assim originar flutuações no espectro resultante [60].

Na figura 4.7 representa-se a DVS do $\nu\text{-SiO}_2$ obtida a partir de diferentes modelos [52, 61, 62]. Os resultados obtidos apresentam mais ou menos bandas ou "gaps", dependendo sobretudo dos métodos utilizados.

A forma espectral da DVS da figura (a) é muito diferente da das figuras (b) e (c), que são semelhantes entre si. Esta diferença pode ser atribuída ao modelo utilizado no cálculo. Este modelo de dinâmica vibracional foi feito com base num modelo do Si amorfo e convertido num modelo de SiO_2 , pela substituição de átomos de silício por átomos de oxigénio. No entanto, neste tipo de aproximação, nem a densidade nem as distâncias interatómicas correspondem à do $\nu\text{-SiO}_2$, razão pela qual o resultado é muito diferente dos de dinâmica molecular.

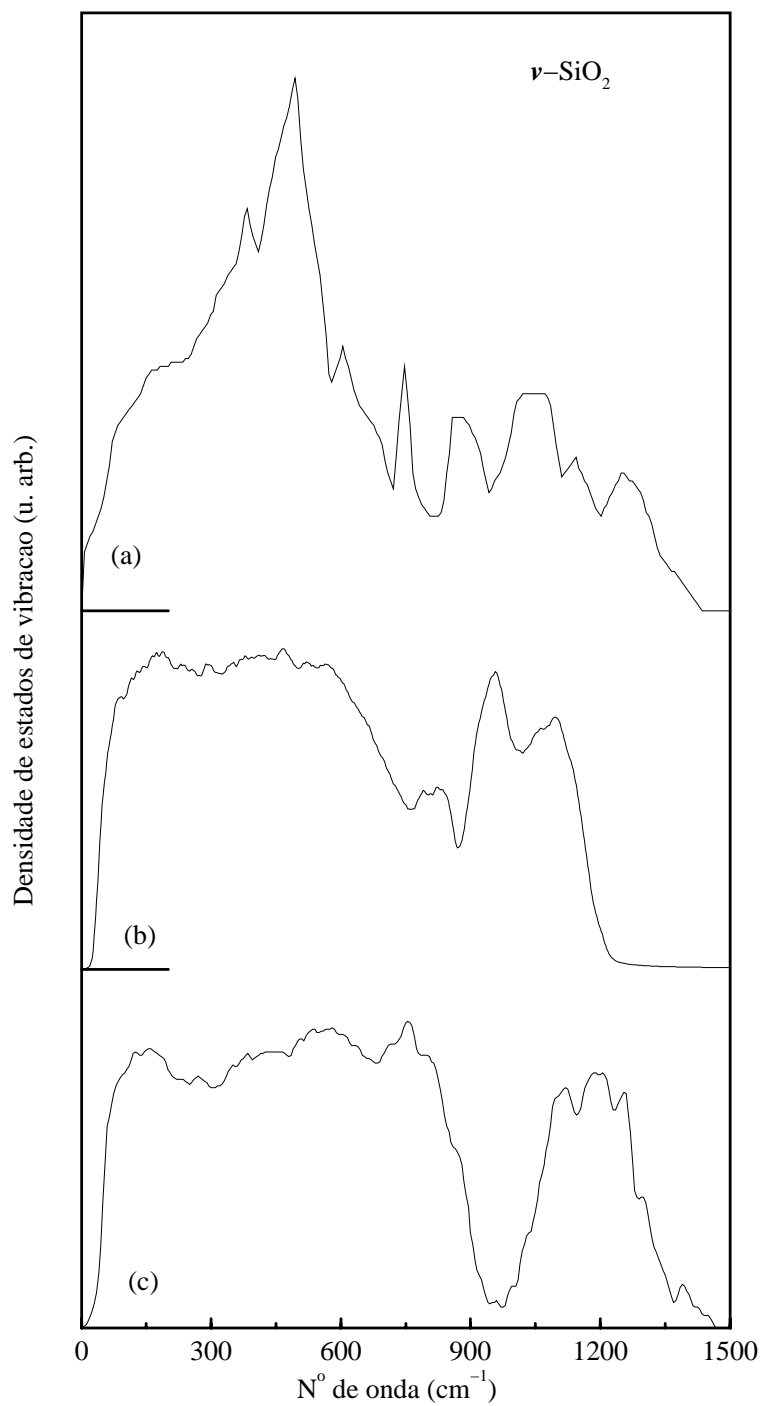


Figura 4.7 – Densidade de estados de vibração do $v\text{-SiO}_2$. Resultados de cálculos: (a) ref.[61]; (b) ref.[62]; (c) ref.[52].

Os outros resultados dão uma DVS para a sílica vítrea que é aproximadamente constante a partir dos 150 cm^{-1} , com a presença de um mínimo a cerca 875 cm^{-1} para a DVS da figura (b) e de um "quasi-gap" a cerca de 950 cm^{-1} na DVS da figura (c), com frequências de corte de 1230 e 1460 cm^{-1} , respectivamente.

A difusão de neutrões é considerada como o método ideal para a determinação da densidade de estados de vibração do sistema. No entanto, deve ter-se em consideração que a mistura entre difusão coerente e incoerente, bem como as contribuições dos processos das ordens múltiplas, podem conduzir a uma DVS ligeiramente diferente da real.

Na figura 4.8 representam-se alguns resultados da DVS do $\nu\text{-SiO}_2$ obtidos por difusão de neutrões [33, 41, 51, 63, 64]. Representa-se também na figura (d) e (e) o comportamneto de Debye (linha a tracejado) obtido a partir da velocidade de propagação do som no $\nu\text{-SiO}_2$.

Relativamente a este ponto gostaríamos de salientar que, normalmente, a comparação dos resultados experimentais, obtidos para o $\nu\text{-SiO}_2$, é feita em relação às previsões do modelo de Debye obtida a partir da velocidade de propagação do som no $\alpha\text{-quartz}$ [65]. No entanto, para o vidro, esta comparação deverá ser feita em relação ao valor calculado utilizando a velocidade de propagação do som no $\nu\text{-SiO}_2$.

Apesar das incertezas inerentes a uma técnica experimental as diferentes DVS são semelhantes. Verifica-se a existência das mesmas bandas a frequências próximas de 120 , 400 , 800 e 1120 e 1200 cm^{-1} , a presença de um "quasi-gap" a cerca de 900 cm^{-1} , um mínimo a 600 cm^{-1} e uma frequência de corte a 1350 cm^{-1} , embora esta última observação só seja clara para as DVS da figura 4.8 (a) e (b).

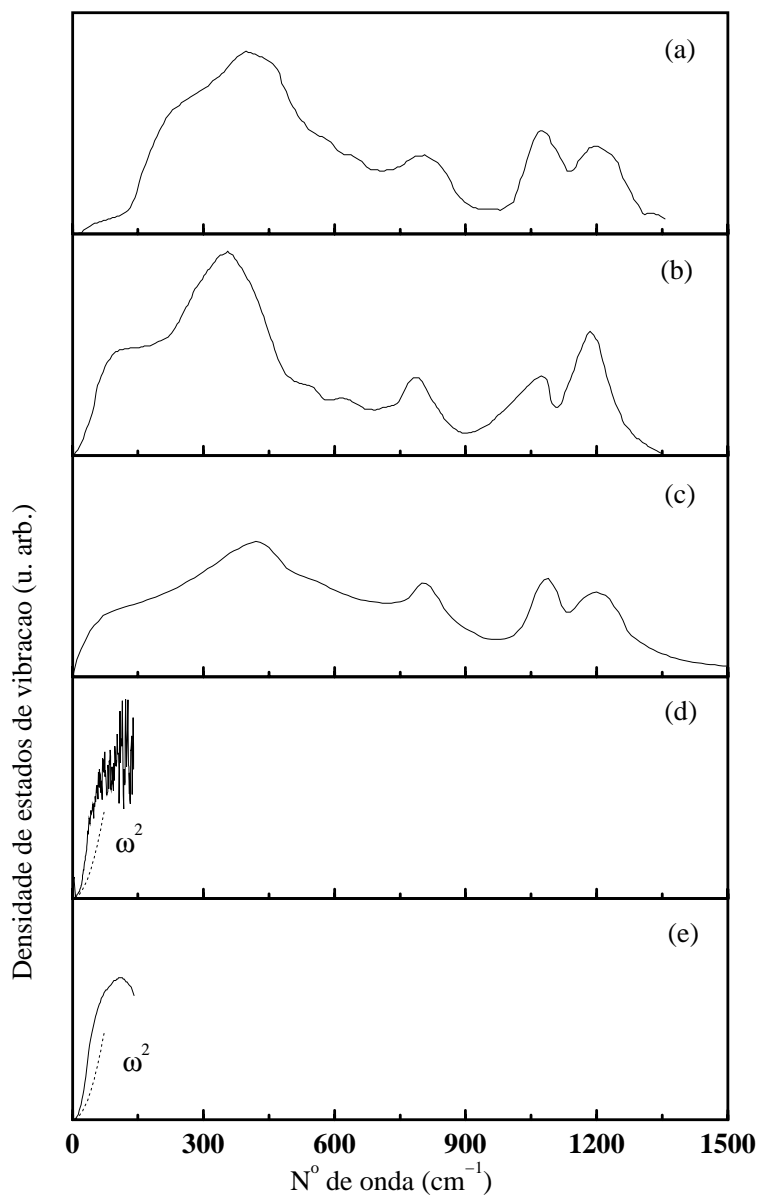


Figura 4.8 – Densidade de estados de vibração do $v\text{-SiO}_2$. Resultados experimentais: (a) ref.[63]; (b) ref.[51]; (c) ref.[64]; (d) ref.[41]; (e) ref.[33]

Na região das baixas frequências, e da mesma forma que nos exemplos precedentes, o previsto pela teoria de Debye não é observado. A DVS do material amorfo apresenta, nesta região, um excesso de estados de vibração [33, 66, 67], quando comparada com a variação em ω^2 , como se pode ver pela figura. É devido a este excesso de estados de vibração que se observa o máximo na representação $g(\omega)/\omega^2$ vs ω e as ditas "anomalias" nas outras propriedades.

Até ao presente muitos conceitos têm sido invocados de forma a descrever com alguma coêrencia este comportamento. Alguns são baseados em conceitos de localização e/ou efeitos de confinamento de fonões acústicos [68, 69, 70, 71] ou ainda em conceitos do tipo fractal [7]. Outros foram desenvolvidas com base no modelo de potencial de interação fraco, havendo nesta interpretação uma generalização de conceitos como o de poço de potencial duplo ou de estados do tipo túnel [72, 73, 74]. No entanto, o facto de se observarem a altas frequências sinais característicos das unidades moleculares, que não são explicados com base nestas hipóteses, limita a utilização destes modelos às regiões de frequência muito baixa.

4.3 Comparação Cristal vs Amorfo

Se compararmos a DVS da fase cristalina, representada nas figuras 4.5 e 4.6, com a DVS da fase amorfa calculada ou experimental, representadas nas figuras 4.7 e 4.8 verifica-se a existência de traços comuns na DVS das duas fases. A DVS do vidro difere da do cristal somente por um alargamento dos picos, pela existência de um "quasi-gap" e uma frequência de corte ligeiramente superior à observada no cristal. Esta semelhança é um indicativo de que existe uma relação entre a DVS da fase amorfa e cristalina devido à

presença das mesmas estruturas moleculares.

A mesma conclusão pode ser inferida da comparação entre a DVS, obtida em experiências de difusão de neutrões, do quartzo policristalino [51] quando comparada com a do vidro. Outra observação experimental, indicativa da correlação existente entre a DVS da fase amorfa e cristalina, é obtida quando comparamos os espectros de difusão de neutrões da α -cristobalite com o do vidro. Com efeito, observa-se que, não só, as DVS são muito semelhantes, como também se verifica que os modos do vidro são, praticamente, obtidos a partir dos modos TA do cristal [41].

No caso de uma desordem perfeita espera-se que modos propagativos, enquanto modos acústicos de centro de zona do cristal, tenham uma dispersão linear. Estes modos propagativos, de "alta frequência", foram detectados no ν - SiO_2 com vectores de onda iguais a 2 nm^{-1} [33, 75] e iguais a 3.5 nm^{-1} a temperaturas mais elevadas [76]. Se compararmos este resultado com o observado no α -quartz verificamos que os valores são muito próximos. De facto, os fonões acústicos no α -quartz desviam-se da linearidade a partir de 4 nm^{-1} [48, 58].

Todas estas observações indicam que a DVS da fase amorfa será ligeiramente diferente da DVS da sua fase cristalina.

Existem, como já vimos, pelo menos oito formas diferentes de SiO_2 cristalino, pelo que, os arranjos locais das entidades estruturais no ν - SiO_2 deverão estar relacionados com as diferentes formas cristalinas. De todos os polimorfos somente um tem uma estrutura que não é formada por tetraedros de SiO_4 .

Devido à presença deste tetraedro, na estrutura local da fase cristalina e amorfa, as frequências características serão as mesmas nas duas fases. A DVS da fase amorfa poderá, por isso, ser comparada a uma DVS resultante

da combinação linear da DVS dos diferentes polimorfos. Esta DVS pode ser interpretada como uma DVS de um cristal "médio", no qual todos os arranjos locais entre os tetraedros são representados.

Infelizmente, e como já foi focado, existem poucos resultados relativos à dinâmica vibracional dos polimorfos do SiO_2 e os resultados que existem foram obtidos com modelos diferentes.

Neste sentido, e para verificar até que ponto a DVS da fase amorfa pode estar relacionada com a DVS do cristal "médio", J.P. Rino [56] calculou a DVS de diferentes fases cristalinas e da fase amorfa, com base no **mesmo modelo** de dinâmica molecular.

Na figura 4.9 apresentam-se os resultados dos cálculos para a fase cristalina do α - e β -quartzo, da α - e β -cristobalita [figuras (a)-(d)] e para a fase amorfa [figura (e)]. Representa-se também o resultado da DVS de um cristal "médio" obtido através da soma da DVS das quatro fases cristalinas.

A DVS de cada uma das fases cristalinas apresenta as mesmas características: a mesma forma espectral, um "gap" na zona dos 950 cm^{-1} e uma frequência de corte a cerca de 1350 cm^{-1} .

A DVS do cristal "médio", obtida a partir da combinação linear, representa bem a estrutura de um cristal ordenado, reflectindo os detalhes da distribuição espacial das estruturas dos diferentes polimorfos, razão pela qual a DVS apresenta as mesmas características.

Se compararmos a DVS do vidro com a DVS de cada um dos cristais, existem diferenças consideráveis, que são completamente diluídas se a comparação for feita entre o vidro e o cristal "médio". Com efeito, a DVS do vidro é muito próxima da DVS do cristal "médio". Esta semelhança será ainda maior, se tivermos em consideração as estruturas dos outros polimorfos cristalinos da sílica.

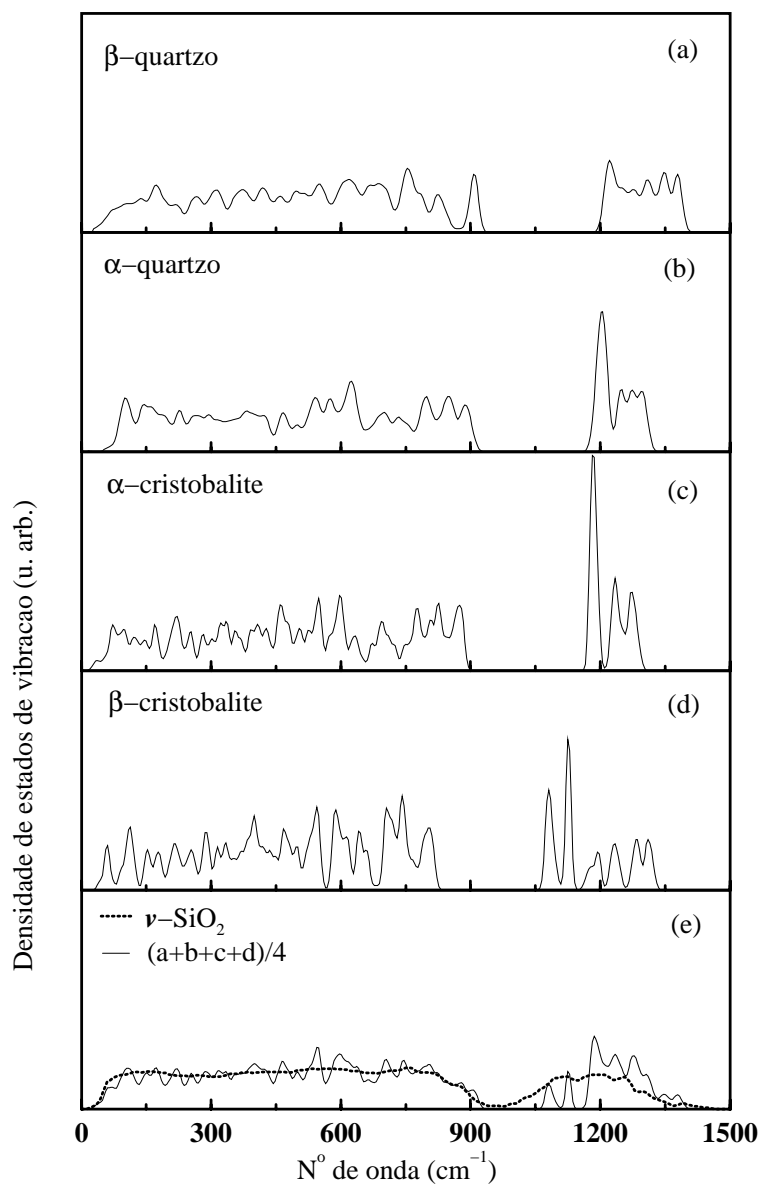


Figura 4.9 – Densidade de estados de vibração. Resultados de cálculos: (a)-(d)-cristal; (e) v - SiO_2 (linha a tracejado), soma da DVS da fase cristalina (linha).

Quando passamos de uma fase cristalina à fase amorfa dá-se uma redistribuição dos estados vibracionais, que será tanto maior quanto maior for a desordem. Em consequência desta redistribuição dos estados vibracionais, a DVS do vidro apresenta um ligeiro alargamento dos picos, quando comparada com a DVS do cristal "médio". E da mesma forma que o observado na DVS da INS⁷, verifica-se também, que há um "preenchimento" do "gap" e um aumento da frequência de corte.

Mesmo se a DVS calculada para o vidro, a partir deste modelo de dinâmica molecular, não representa a DVS "real" do sistema, o resultado da figura 4.9 (e) confirma, no entanto, a existência de uma estreita correlação entre os estados vibracionais do vidro e os do cristal.

Partindo desta base, um modelo simples, que descreve a redistribuição dos estados vibracionais, consiste em convoluir a densidade de estados do material cristalino, $g_c(\omega)$, [55] por uma função Gaussiana, $G(\omega, \Gamma)$, de largura Γ [77]:

O efeito do parâmetro Γ é o de alargar as bandas, ou seja, eliminar todas as singularidades de Van Hove relativas às propriedades de simetria do cristal, como se pode ver pela figura 4.10. Esta descrição, onde todos os modos do cristal são amortecidos da mesma forma, é uma aproximação simplista.

$$g_a(\omega) = g_c(\omega) * G(\omega, \Gamma) \quad (4.2)$$

No entanto, com um só parâmetro, a DVS calculada⁸ é, de uma forma geral, semelhante à DVS "real" do material amorfo: não existem pontos singulares e o desvio à lei de Debye é observado. Este desvio advém do aumento

7. INS-corresponde às iniciais de "Inelastic Neutron Scattering".

8. Por uma questão de simplicidade de escrita, passaremos a designar a densidade de estados de vibração, $g_a(\omega)$, obtida a partir da equação (4.2) como densidade de estados de vibração "filtrada" (smoothed).

do número de estados a baixas frequências induzida pela redistribuição dos estados vibracionais [78]. O valor de Γ é escolhido de maneira a conjugar todos estes efeitos.

Esta aproximação, embora simples, tem a vantagem de facilmente podermos relacionar as diferentes formas do espectro da fase amorfa com os diferentes modos do cristal.

Na figura 4.11 (a) representa-se a DVS para o α -quartzo obtida por Lee e Gonze [55]. Representa-se também a DVS do v - SiO_2 obtida por difusão inelástica de neutrões [51]. Na figura (b) representa-se a DVS obtida a partir de várias simulações numéricas [52, 61, 62] bem como a DVS obtida de acordo com a equação (4.2), com $\Gamma = 25 \text{ cm}^{-1}$.

Comparando a forma espectral das diferentes DVS do vidro com a DVS de neutrões observa-se que a DVS "filtrada" é a que melhor reproduz os resultados experimentais.

A presença das bandas a 120, 400, 800, 1120 e 1200 cm^{-1} observada na difusão de neutrões, bem como do "quasi-gap" a cerca de 900 cm^{-1} só está claramente presente na DVS obtida a partir da convolução da DVS do cristal. No caso das outras DVS calculadas a presença das bandas e do "quasi-gap" aparece deslocada em frequência e, noutros casos, é difícil de identificar.

Relativamente às baixas frequências ilustram-se na figura 4.12 os resultados da figura 4.11, para uma gama de frequências entre 0 e 300 cm^{-1} . Também se representa na figura 4.12 (a) a DVS obtida experimentalmente INS [33, 51]. O factor de normalização para a DVS experimental de neutrões [33] foi calculado de forma a que a sua intensidade máxima, a cerca de 100 cm^{-1} , fosse igual à intensidade máxima da DVS "filtrada".

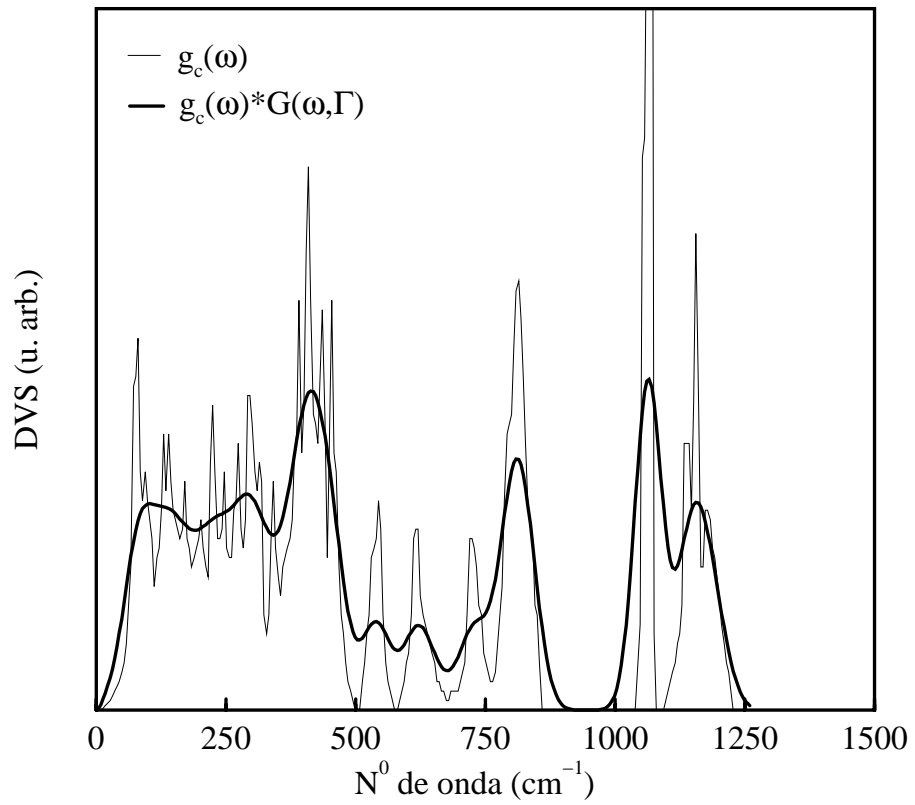


Figura 4.10 – Densidade de estados de vibração. Resultados de cálculos: α -quartzo (linha) [55], "filtrada" (linha a cheio).

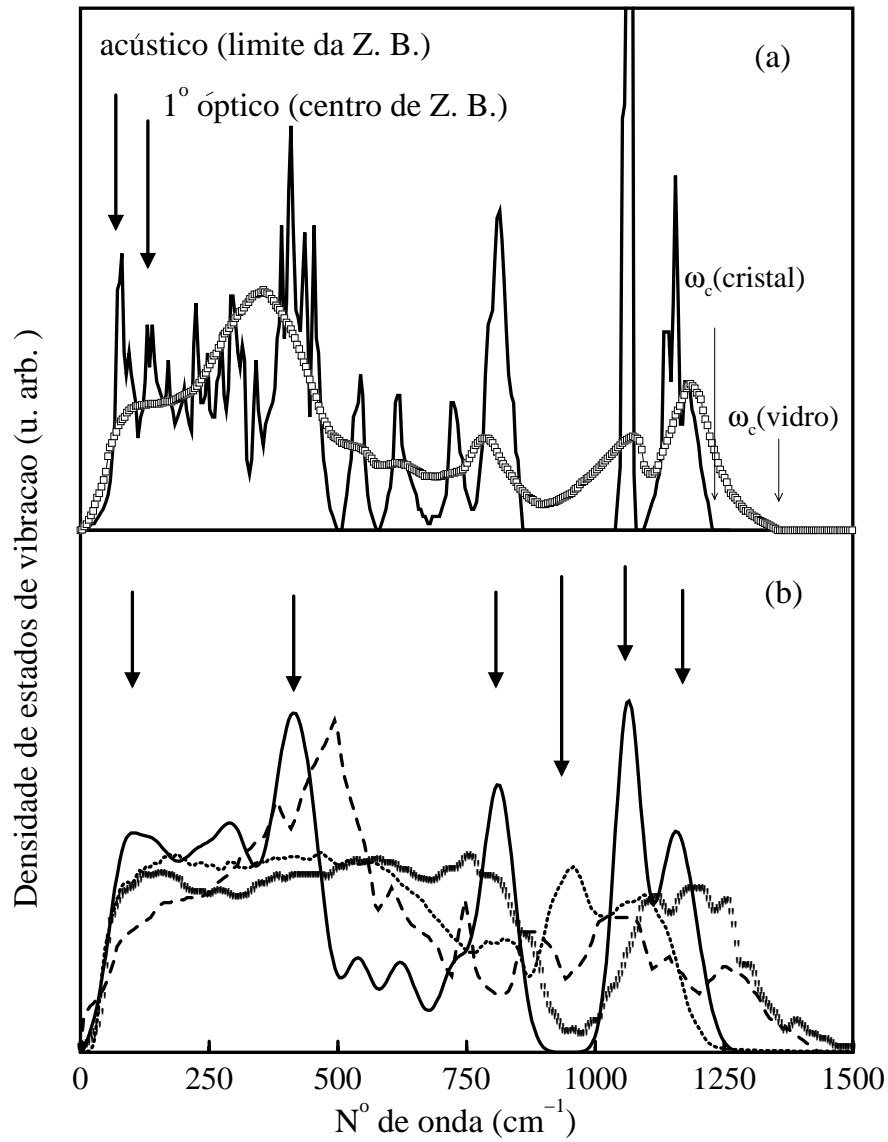


Figura 4.11 – Densidade de estados de vibração: (a) α -quartzo (linha) [55], v -SiO₂ (quadrados) [resultado de INS [51]]; (b) v -SiO₂: ref.[62] (círculos), ref.[61] (linha a tracejado), ref.[52] (barras verticias), "filtrada" (linha a cheio).

As DVS calculadas, representadas na figura 4.11 (b), são praticamente constantes acima de 150 cm^{-1} e possuem, na região das baixas frequências ($< 40 \text{ cm}^{-1}$), um excesso de estados em relação a uma DVS do tipo de Debye. No entanto, a sua distribuição em frequência é diferente da obtida através dos resultados experimentais da difusão de neutrões. Esta discrepância pode ser devida à escolha do valor do potencial e às características estruturais ou, simplesmente, devido ao número de átomos considerados no cálculo (tamanho da célula).

Parece claro que, na região das baixas frequências, a maioria dos modos de vibração da sílica vítrea pode ter a sua origem numa mistura de modos ópticos e acústicos dos diferentes polimorfos. De referir que, na coesite, existem modos ópticos a 77 e 116 cm^{-1} [79, 80]. Na α -cristobalite, os modos acústicos de bordo de zona aparecem a cerca de 40 cm^{-1} e no α -quartzo a cerca de 50 cm^{-1} . Os modos ópticos do centro da zona de Brillouin aparecem a cerca de 110 cm^{-1} e 128 cm^{-1} respectivamente.

Se compararmos a DVS "filtrada" com a DVS da INS [33], verifica-se que o número de estados presentes nesta última DVS é ligeiramente superior. Este excesso de estados observado na difusão de neutrões é, na sua maioria, devido a estados "distorcidos" do cristal e somente uma pequena parte devido a estados extra originados em defeitos estruturais (vazios, p.ex.). Estes estados adicionais, que poderemos quantificar a partir da diferença entre a DVS do vidro obtida por INS e a DVS "filtrada", representarão somente cerca de 15% do número de estados existentes abaixo de 100 cm^{-1} . Este desvio no sentido das baixas frequências dos fonões de bordo de zona, que foi observado para o $v\text{-SiO}_2$ [81] e também para o $a\text{-Si}$ [78], e é devido à perda de periodicidade e à presença de estados extra resultantes de forças locais ou de defeitos locais da estrutura.

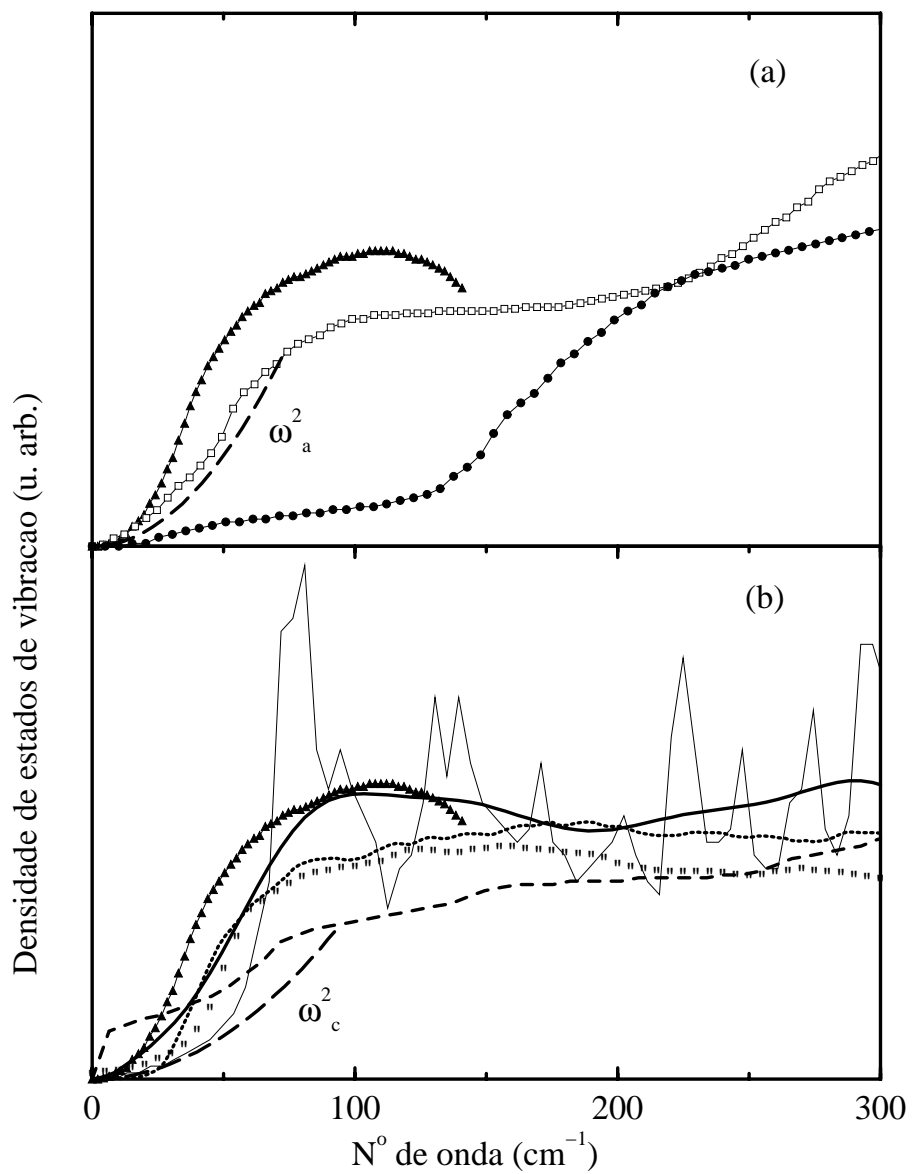


Figura 4.12 – Densidade de estados de vibração: (a) resultados de INS: ref. [33] (triângulos), ref[55] (quadrados), ref. [63] (círculos a cheio), comportamento de Debye (linha a tracejado longo); (b) o mesmo que na figura 4.11

Tendo em consideração o que acabamos de verificar, e da mesma forma que as estruturas moleculares são idênticas nas fases cristalina e vítrea, também as propriedades relacionadas com os modos de vibração deverão ser idênticas nestas duas fases.

Representamos, por isso, na figura 4.13, a variação do C_v em função da temperatura para o α -quartzo e para o $v\text{-SiO}_2$ obtido, respectivamente, a partir da DVS do cristal [55] e da DVS "filtrada", para uma gama de frequências entre 0 e ω_c . Na mesma figura representa-se também o comportamento do C_v previsto pela teoria de Debye, determinado a partir da velocidade de propagação do som [24, 82] para o α -quartzo (linha a cheio) e para $v\text{-SiO}_2$ (linha a ponteados).

A evolução em função da temperatura de C_v é muito idêntica nas duas fases, reflectindo a semelhança que existe na estrutura e na DVS. Um desvio às previsões do modelo de Debye é observado para temperaturas inferiores a 10 K, tanto no cristal como no vidro.

O resultado do cristal para $T < 8\text{K}$ é ligeiramente diferente do observado na figura 4.3 porque, no cálculo não tivemos em consideração as diferentes direcções de propagação, e utilizámos um valor médio para a velocidade de propagação das ondas sonoras. No caso do $v\text{-SiO}_2$ e, tal como o verificado na comparação com os resultados da difusão de neutrões, o número de estados presentes na DVS "filtrada" não é suficiente para descrever o excesso no C_v .

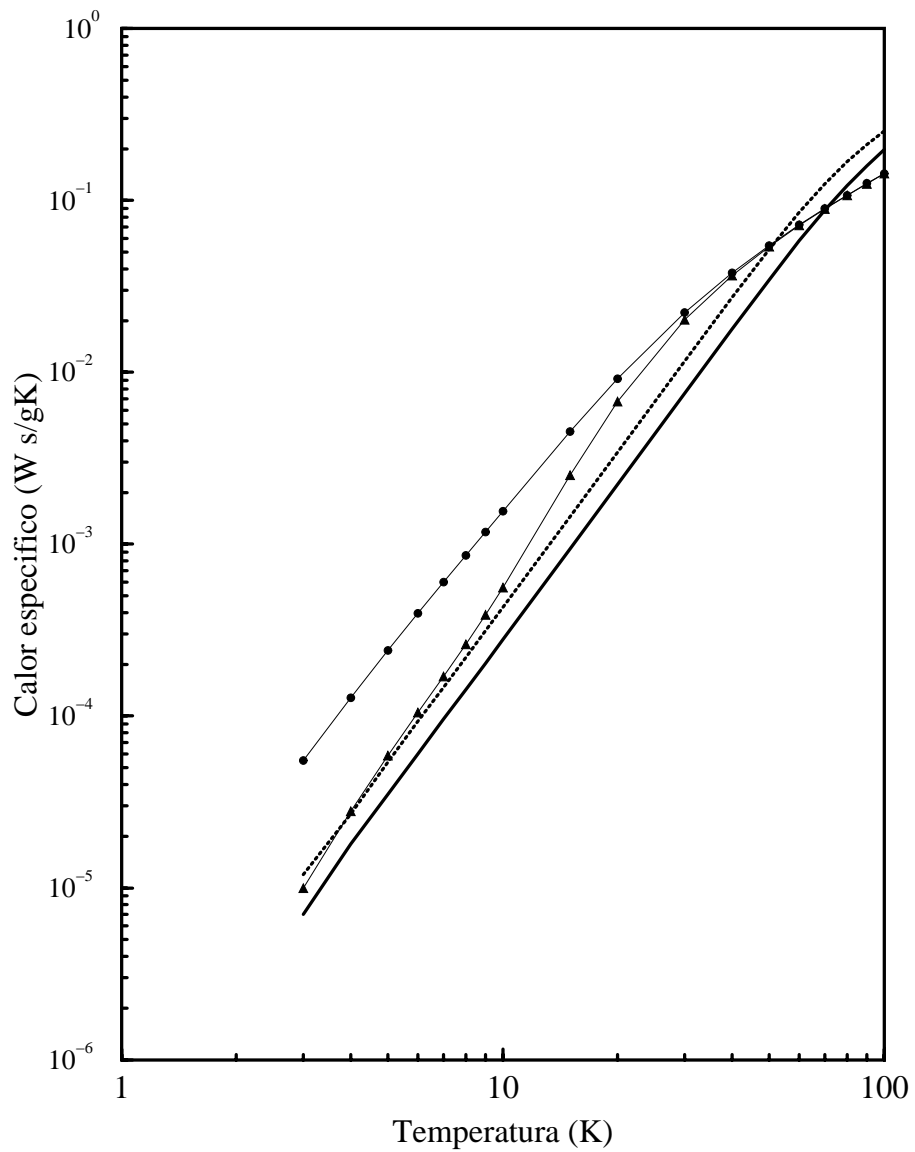


Figura 4.13 – Calor específico calculado: α -quartzo (triângulos), v - SiO_2 (círculos). Comportamento de Debye para o α -quartzo (linha a cheio) para o v - SiO_2 (linha a ponteadada).

De todas estas análises, gostaríamos de salientar em primeiro lugar, que a presença das mesmas estruturas moleculares, na fase cristalina e na fase amorfa, nos permite fazer um paralelo entre a dinâmica vibracional nas duas fases.

Em segundo lugar, que a semelhança existente entre a densidade de estados de vibração da fase cristalina e da fase amorfa mostra que uma interpretação, com base na comparação entre as propriedades das duas fases, deve ser tida em consideração para uma melhor compreensão da dinâmica vibracional do sistema amorfo e das propriedades com ela relacionadas.

Esta análise deve ser feita, num sistema como o SiO_2 , tendo em consideração as suas diferentes formas cristalinas. Resultados de cálculos, com base no mesmo modelo, obtidos para a DVS da fase amorfa e de diferentes fases cristalinas permite-nos obter uma DVS de um cristal "médio". Desta análise resulta que, o espectro de energia dos modos de vibração do vidro, está mais próximo de ser representado pela DVS do cristal "médio", do que por qualquer dos outros espectros das fases cristalinas. Este resultado é o reflexo da redistribuição dos estados de vibração, induzida pela perda de simetria de translação e pela presença de outros defeitos estruturais.

Tal como nos compostos semicondutores amorfos também, neste caso, a DVS obtida a partir da convolução da DVS do material cristalino é uma boa aproximação para se obter a DVS da fase desordenada. A DVS obtida a partir da convolução da DVS do material cristalino representa melhor a DVS do vidro obtida por difusão de neutrões que os resultados das simulações.

Capítulo 5

Difusão Raman no SiO_2

Neste capítulo pretendemos mostrar que as semelhanças observadas na dinâmica vibracional das fases cristalina e amorfa se vão reflectir na difusão Raman. Apresentaremos, por isso, resultados obtidos em amostras de sílica cristalina e amorfa, de forma a podermos identificar as características comuns.

Começaremos por descrever brevemente as condições experimentais e o tipo de amostras utilizadas. Seguidamente apresentaremos os resultados obtidos para algumas formas alotrópicas e para o vidro. Será feita uma análise comparativa entre as duas fases em termos das frequências características dos modos observados, da intensidade e das contribuições das ordens múltiplas.

Esta comparação permitir-nos-á apresentar e aplicar um modelo de difusão Raman que descreve a forma do espectro do $\nu\text{-SiO}_2$ e a sua evolução em função da temperatura.

5.1 Condições Experimentais

A difusão Raman foi feita utilizando o espectrómetro CODERG T800 e radiação incidente de comprimento de onda 488 nm com potências que variaram entre os 60 e os 400 mW. Este comprimento de onda foi escolhido porque a resposta do conjunto espectrómetro + fotomultiplicador é praticamente plana no domínio de frequências estudado e permanece inalterada, independentemente da polarização da radiação difundida, relativamente aos traços das redes de difracção.

Nas medidas em função da temperatura foram utilizados:

- para temperaturas variáveis ($4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) um crióstato de hélio da "Oxford Instruments";
- para temperaturas de 77 K e 300 K foi utilizado um crióstato concebido e construído no "Laboratoire de Physique des Solides";
- para temperaturas superiores à temperatura ambiente, foi utilizado um forno também concebido e construído no laboratório.

A radiação incidente foi focada na amostra utilizando-se uma lente cilíndrica nas medidas em retrodifusão, de forma a minimizar a densidade de energia sobre o material, e uma lente esférica nas medidas efectuadas a 90° .

Foram utilizadas diferentes combinações para a direcção de polarização da radiação incidente e difundida.

Utilizaram-se amostras cristalinas de quartzo natural e sintético e amostras em pó de coesite, cristobalite e quartzo, obtidas a partir dos cristais sintéticos.

A amostra de $\nu\text{-SiO}_2$ de dimensões $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ é um vidro de sílica (tetrasil) da "Quartz & Silice" com uma temperatura de transição vítrea

(T_g) da ordem dos 1500 K.

De salientar que todas as medidas foram efectuadas sob vácuo, de forma a evitar a difusão da radiação pelas moléculas do ar. De facto, os picos de difusão correspondentes às rotações das moléculas que constituem o ar sobrepõem-se ao espectro Raman da amostra a baixas frequências (praticamente até 200 cm^{-1}).

Os espectros foram obtidos num largo domínio de frequências, e foram sujeitos às correcções referidas no capítulo 3.

5.2 Resultados Experimentais

5.2.1 Sistema cristalino

A presença, num espectro de difusão Raman, das estruturas correspondentes a um modo próprio de vibração de um material cristalino depende, evidentemente, das condições experimentais. Estas condições são impostas pela simetria dos modos e geometria de difusão.

Na figura 5.1 representam-se os espectros Raman de amostras em pó de três polimorfos de SiO_2 : cristobalite, quartzo e coesite.

Dadas as características das amostras, espera-se observar no espectro de difusão todos os modos activos em Raman indicados na tabela 4.2. No entanto, as características da amostra impõem condições, do ponto de vista térmico, à potência da radiação incidente utilizada. Esta condicionante limita a observação e somente os modos mais intensos são detectados.

Os espectros da figura 5.1 são os característicos das três fases alotrópicas de sílica [44, 43, 49, 83, 84], formados por picos estreitos e bem definidos, e muito semelhantes entre si. Esta semelhança, reflecte-se na frequência dos picos, bem como, na posição do "gap" e da frequência de corte.

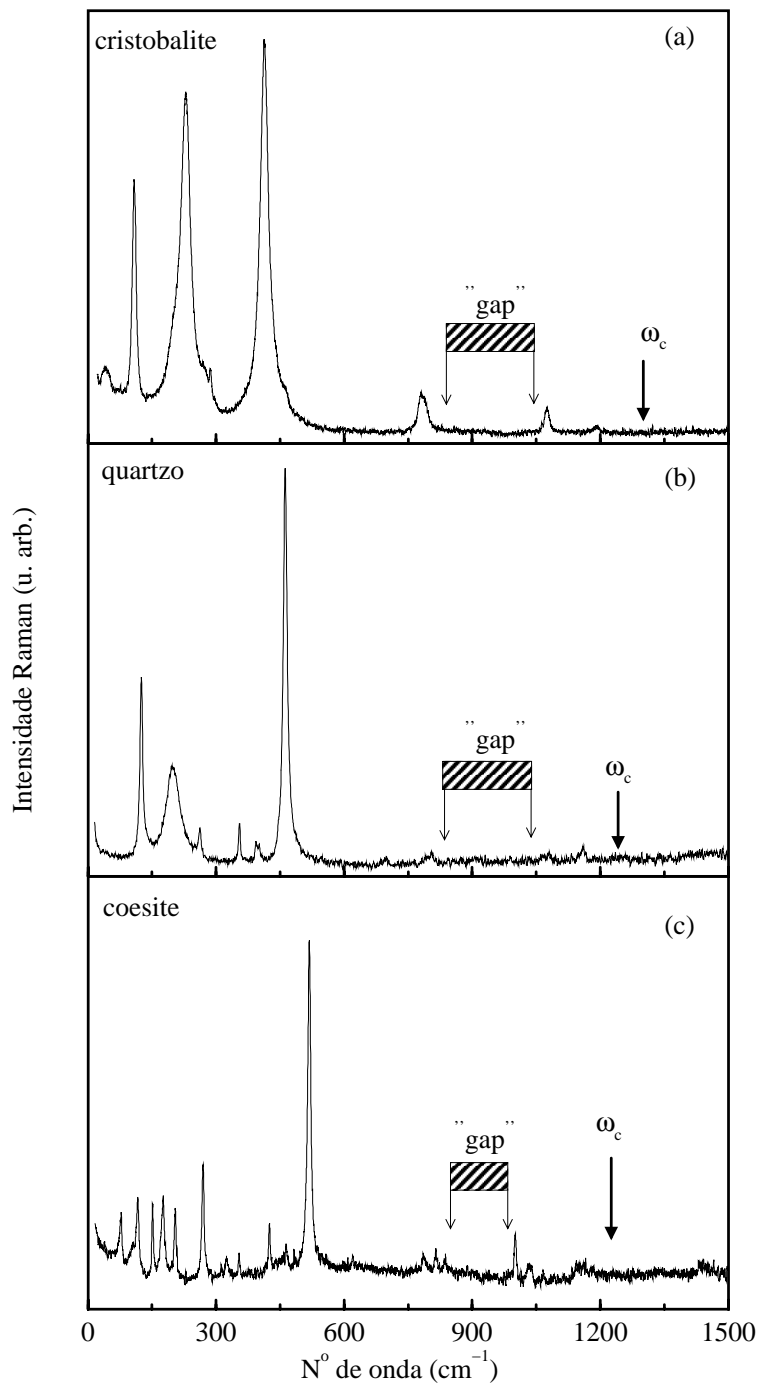


Figura 5.1 – Espectros Raman à temperatura ambiente: (a) cristobalite (b) quartzo; (c) coesite.

Com efeito, poderemos fazer uma separação da gama de frequências em duas regiões, uma superior a 600 cm^{-1} , em que existem alguns picos, embora pouco intensos, contrariamente à região inferior, em que os picos são em número superior e muito mais intensos. O que quer dizer que a maioria da intensidade total da difusão Raman, nos três polimorfos, tem a sua origem nos modos que aparecem a frequências inferiores a 600 cm^{-1} .

A posição do "gap" e de ω_c , aparece a frequências muito próximas: para a cristobalite entre 840 e 1040 cm^{-1} com $\omega_c \cong 1300 \text{ cm}^{-1}$; para o quartzo está situado entre 830 e 1040 cm^{-1} com $\omega_c \cong 1240 \text{ cm}^{-1}$ e para a coesite entre 850 e 980 cm^{-1} com $\omega_c \cong 1230 \text{ cm}^{-1}$.

Todas estas características são, tal como tínhamos previsto, o reflexo de uma dinâmica vibracional similar devido à presença das mesmas estruturas moleculares. Espera-se, por isso, que a fase amorfa apresente características semelhantes à da fase cristalina. Esta comparação é feita entre o α -quartzo e o $v\text{-SiO}_2$, na secção seguinte.

5.2.2 Comparação α -quartzo *vs* $v\text{-SiO}_2$

Devido à perda de periodicidade de translação, induzida pela desordem, todos os modos de vibração podem participar no processo de difusão, e o espectro Raman da fase amorfa é caracterizado por bandas largas, contrariamente ao espectro da fase cristalina [5, 85, 86, 87].

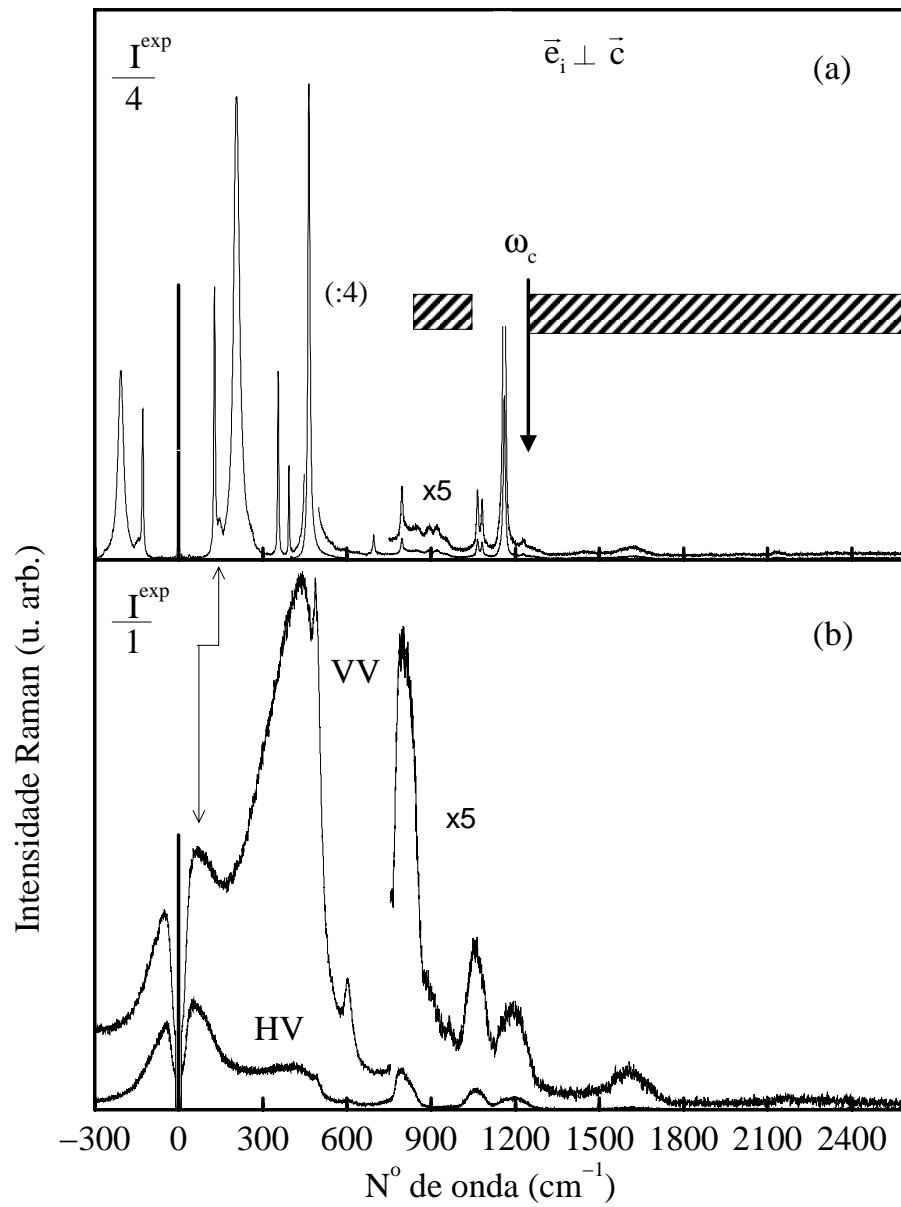


Figura 5.2 – Espectros Raman à temperatura ambiente do: (a) α -quartzo; (b) v -SiO₂.

Os espectros da figura 5.2 foram obtidos numa gama de frequência entre os -600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} com a mesma potência de radiação. Embora a forma dos espectros seja diferente, o número total de fótons difundidos nas duas fases, na gama de frequências entre -600 e 3000 cm^{-1} , é aproximadamente o mesmo para as mesmas condições experimentais: potência e geometria de difusão equivalentes. De notar que, para representarmos o espectro da fase cristalina à mesma escala da do espectro de difusão da fase amorfa, foi feita uma divisão da intensidade de difusão do cristal por um factor 4.

Em todos os espectros podemos identificar os picos e as bandas correspondentes aos modos que podem ser observados nas condições de geometria utilizadas. No espectro de difusão do material amorfo quer o excesso de difusão quasi-elástico quer o pico bosão a 45 cm^{-1} são claramente visíveis.

De salientar ainda que, tal como no observado para os outros polimorfos, também neste caso, quer no espectro do cristal quer no espectro do vidro, a maioria das bandas Raman aparecem na zona de frequências inferiores a 600 cm^{-1} .

Para se fazer um boa análise dos resultados experimentais é necessário saber, em primeiro lugar, se todo o sinal detectado tem origem num processo de difusão Raman. A partir dos espectros reduzidos [*vide* capítulo 2] e das considerações feitas no capítulo 3, poderemos verificar se o sinal detectado corresponde ou não a um processo deste tipo.

Espectros Reduzidos

Existem três métodos distintos para a obtenção de espectros reduzidos, a partir dos espectros experimentais.

Nas figuras 5.3 e 5.4 são ilustrados os resultados obtidos para o α -quartzo e para o ν - SiO_2 .

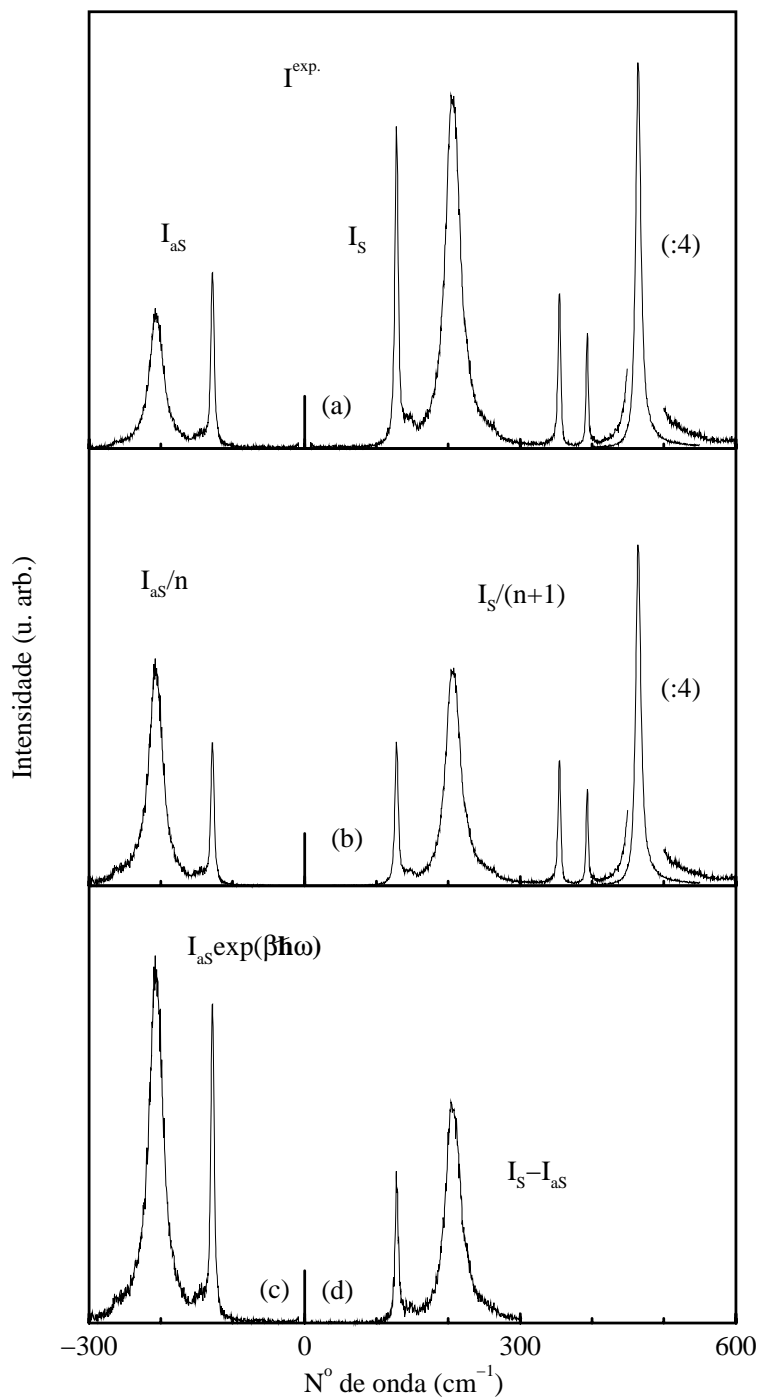


Figura 5.3 – Espectros Raman do α -quartzo à temperatura ambiente (a) espectro Stokes a anti-Stokes experimental; (b)–(d) espectros reduzidos.

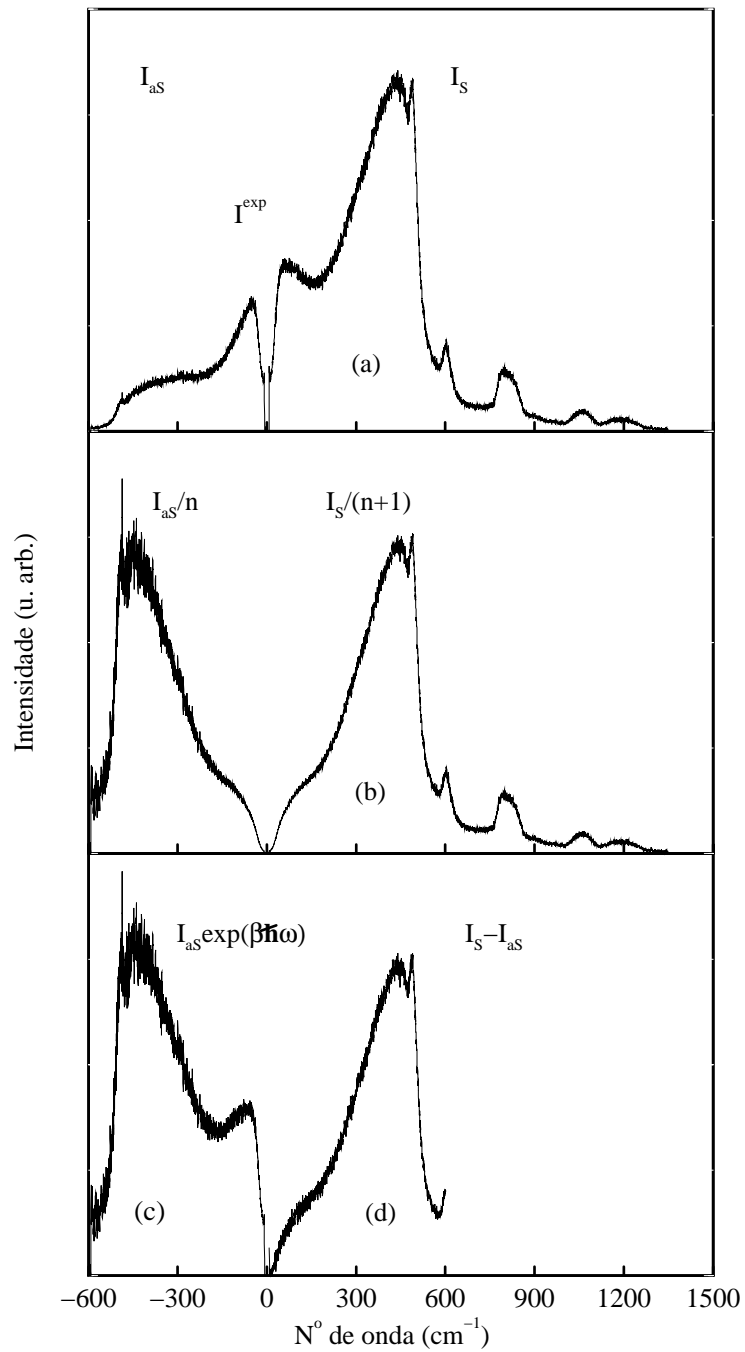


Figura 5.4 – Espectros Raman do $v\text{-SiO}_2$ à temperatura ambiente com polarização VV (a) espectro Stokes a anti-Stokes experimental; (b)–(d) espectros reduzidos.

Da análise destes espectros reduzidos constatamos, para os dois casos, que:

- (i) se o espectro anti-Stokes da figura (a) for multiplicado pelo factor $\exp(\hbar\omega/k_B T)$, com $T=295$ K, obtemos o espectro da figura (c) que pode ser comparado com o espectro experimental Stokes da figura (a). Verifica-se que os dois espectros são semelhantes em toda a gama de frequências, sem se efectuar qualquer subtracção de sinal de fundo;
- (ii) utilizando o mesmo valor para a temperatura, uma simetria perfeita é obtida nos dois espectros reduzidos da figura (b);
- (iii) a diferença entre o espectro Stokes e o espectro anti-Stokes, [figura (d)], ilustra uma semelhança óbvia com os espectros da figura (b);

O excelente acordo entre estas verificações demonstra por um lado, que o procedimento utilizado, correcção dos espectros da função de resposta do espectrómetro e subtracção do ruído de fundo do PMT, é o correcto. Por outro lado, confirma que a determinação da temperatura foi feita com uma boa precisão.

Gostaríamos de relembrar que as equações (2.37) e (2.38) são válidas não só para um processo de primeira ordem mas para qualquer processo de difusão.

Em conclusão poderemos afirmar que todo o sinal experimental dos espectros da figura 5.2 deverá ser interpretado como um verdadeiro sinal de difusão inelástica.

Sendo assim, como interpretar a difusão, embora de fraca intensidade, que se observa nos materiais cristalinos [figura 5.1 e figura 5.2 (a)], a frequências próximas de 0 cm^{-1} , a presença dos picos na região do "gap" e para frequências superiores a ω_c ?

No caso concreto da difusão do α -quartzo, existem picos entre 840 e os 1040 cm^{-1} e acima da frequência de corte ($\simeq 1240 \text{ cm}^{-1}$), bandas a 1450 , 1600 e 2130 cm^{-1} , claramente visíveis na figura 5.2 (a). A difusão para frequência próximas da de excitação não é visível, na representação da figura (a), devido à intensa difusão dos picos na região dos 150 cm^{-1} .

A presença de difusão nestas regiões pode ser atribuída a processos de luminescência ou a processos Raman de ordem múltipla. A difusão, com origem em processos de luminescência devidos às impurezas que a amostra possa conter, representará, à temperatura de 300 K , somente uma pequena percentagem do sinal observado. Estes processos são caracterizados pela presença de bandas largas. No entanto, esta não é a forma das bandas observadas nos espectros de difusão dos materiais cristalinos, nas regiões referidas. Por outro lado, se se tratasse de processos de luminescência, os espectros corrigidos [*vide* figura 5.3] não seriam simétricos.

Assim, poderemos concluir que a presença destas bandas no espectro dos materiais cristalinos só pode ter origem em processos Raman de ordem múltipla.

Será que estes processos também estarão presentes na difusão do material amorfo? E como poderemos identificá-los?

Em primeiro lugar, tal como na fase cristalina, também neste caso, todo o sinal detectado corresponde a um processo difusão Raman. Em segundo lugar, no espectro experimental da fase amorfa existem bandas claramente identificáveis para frequências superiores a ω_c , como se pode ver na figura 5.2. A presença nesta região de bandas de difusão a frequências próximas de 1600 , 1850 e 2170 cm^{-1} só pode ter origem em processos de ordem múltipla. Para frequências inferiores a 1350 cm^{-1} , os processos de segunda ordem são "escondidos" pelas intensas bandas de primeira ordem. Todas estas consta-

tações experimentais vêm confirmar a grande semelhança existente entre a difusão Raman nas duas fases.

De referir que, quer no espectro do material cristalino quer no espectro do material amorfo, grande parte da intensidade de difusão está concentrada nas bandas que aparecem na região inferior a 600 cm^{-1} ; a única diferença observada no espectro de difusão do vidro é um alargamento dos picos Raman do cristal.

Por isso, uma descrição mais correcta da difusão Raman do $\nu\text{-SiO}_2$, tal como no caso do cristal, deverá ter em consideração a difusão proveniente dos processos de ordem superior a 1.

5.3 Difusão Raman de Ordem Múltipla

As ordens múltiplas podem ser divididas em processos harmónicos ou de combinação (aditivos e substractivos) e a sua contribuição relativa para o espectro de difusão depende do factor de acoplamento.

Das considerações feitas no capítulo 2 infere-se que a distribuição em frequência dos processos harmónicos pode ser dada por:

$$\left[n\left(\frac{\omega}{2}, T\right) + 1\right]^2 g_c\left(\frac{\omega}{2}\right) \quad (5.1)$$

Esta equação é idêntica à equação (2.29), se assumirmos que o coeficiente de acoplamento dos processos harmónicos é uma função linear de ω .

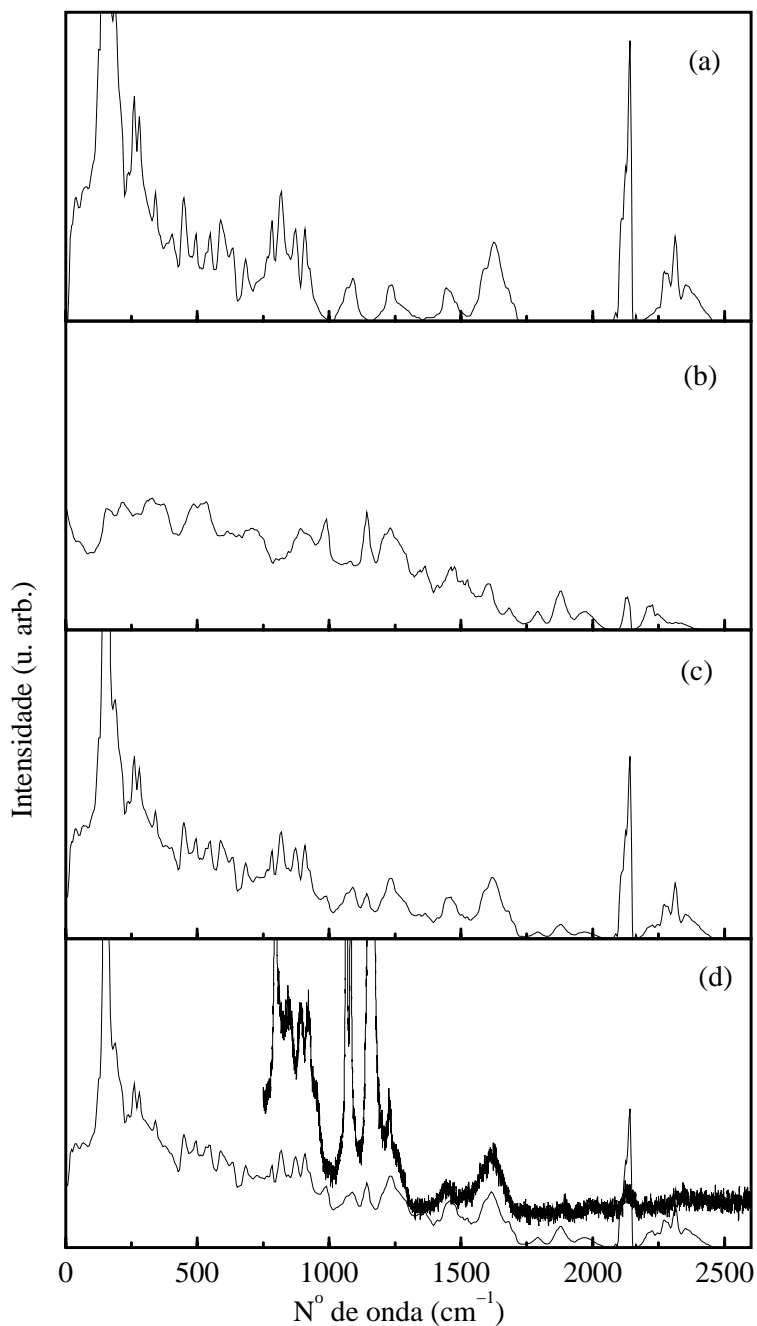


Figura 5.5 – Contribuições de segunda ordem: (a) harmónicas; (b) combinação; (c) harmónicas + combinação. (d) Espectro experimental do α -quartzo. Contribuições de segunda ordem: combinação + 50% harmónicas [traço fino].

O resultado obtido a partir da DVS do α -quartzo [55], para $T=295\text{K}$, é mostrado na figura 5.5 (a). Comparando este resultado com o espectro experimental [figura 5.5 (d)], verificamos que existem contribuições no espectro experimental que não são descritas se considerarmos somente os processos do tipo harmônico. Ou seja, não podemos desprezar as contribuições devidas aos processos de combinação. A distribuição em frequência para estas contribuições de segunda ordem é dada por [*vide* equação (2.34)]:

$$[|n(\omega, T) + 1| g_c(\omega)]^2 \quad (5.2)$$

Gostaríamos de lembrar que esta expressão engloba todos os processos de segunda ordem harmônicos e de combinação sejam eles aditivos ou subtrativos.

Comparando este resultado, obtido para o mesmo valor de T e ilustrado na figura 5.5 (b), com o espectro experimental [figura 5.5 (d)], verificamos que a distribuição em frequência destas contribuições, descreve a posição dos picos observados no espectro experimental. No entanto, a intensidade relativa dos picos é diferente da do espectro experimental. Esta observação leva-nos a concluir que, para descrever a distribuição em frequência, assim como a intensidade relativa dos picos experimentais, deveremos ter em consideração uma percentagem de processos do tipo harmônico superior ao obtido a partir da expressão (5.2).

Na figura 5.5 (c) e (d) são mostradas diferentes contribuições relativas dos dois tipos de processos, obtidos de acordo com as equações (5.1) e (5.2). A descrição dos processos de segunda ordem, observados experimentalmente, é obtida através da conjugação das duas distribuições.

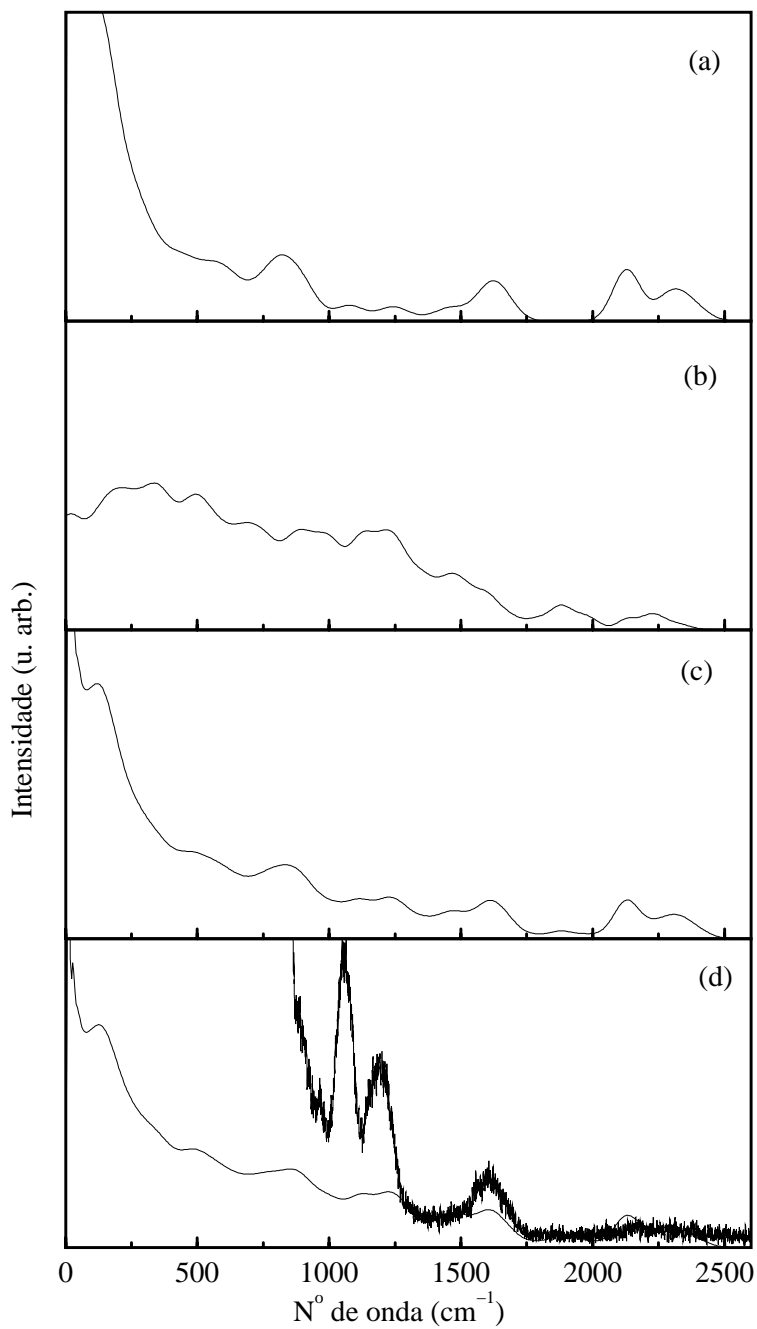


Figura 5.6 – Contribuições de segunda ordem: (a) harmónicas; (b) combinação; (c) harmónicas + combinação. (d) Espectro experimental do $v\text{-SiO}_2$. Contribuições de segunda ordem: combinação + 50% harmónicas [traço fino].

A determinação das contribuições das ordens múltiplas desta forma baseia-se em duas condições: ter um bom modelo para o cálculo da DVS do sistema e ter em consideração as contribuições relativas dos processos harmônicos e de combinação. Desta forma, obtém-se não só uma distribuição em frequência mas também uma intensidade relativa que reproduz o observado experimentalmente.

Os resultados obtidos para as diferentes DVS do α -quartzo, [*vide* figura 4.5] são semelhantes, uma vez que as DVS também são muito semelhantes.

Como se vê pela figura 5.7 (a), desta forma, conseguimos descrever, de uma forma razoável, as contribuições de segunda ordem do espectro experimental, não só para $\omega > 1240\text{cm}^{-1}$ mas também as bandas na região dos 850cm^{-1} e a intensidade experimental a 0cm^{-1} . Para além disto, a fraca banda observada no espectro experimental a cerca de 160cm^{-1} , cuja origem, até hoje, não foi explicada pode, com esta descrição, ser atribuída à difusão de modos acústicos. Esta banda situa-se a uma frequência dupla da banda TA, na DVS calculada [48, 55]. Este parece-nos ser um forte argumento para que a sua origem a seja atribuível a uma excitação tipo 2TA de bordo de zona.

Utilizando o mesmo tipo de procedimento, previamente descrito para o cristal, apresentamos na figura 5.6 a comparação entre as contribuições dos diferentes processos de segunda ordem, obtidos utilizando como DVS para o material amorfo a DVS "filtrada" [*vide* equação (4.2)].

Também neste caso, a presença de processos harmônicos e de combinação deve ser considerada para se descrever a posição e intensidade relativa das bandas de ordem múltipla.

Com efeito, e como se pode ver pela figura 5.7, existe uma correspondência próxima entre as frequências das bandas do espectro calculado (1240 , 1600 e 2200cm^{-1}) e as frequências das bandas do espectro experimental. Para

além disso, conseguimos explicar a origem da difusão a baixas frequências. Se os processos de ordem superior a um estão presentes na zona de altas frequências, evidentemente também estarão presentes em toda a gama de frequências.

As contribuições relativas dos dois processos, de ordens múltiplas e de primeira ordem, podem agora ser avaliados.

As contribuições de primeira ordem, entre 0 e 1240 cm^{-1} , são obtidas a partir da diferença entre o integral da intensidade experimental entre 0 e 1240 cm^{-1} e o integral da intensidade das ordens múltiplas calculadas no mesmo intervalo de frequências. Desta forma obtivemos um resultado que varia entre 80 e 90% do integral total de difusão, avaliado entre 0 e 1250 cm^{-1} , para os processos de primeira ordem.

As contribuições das ordens múltiplas são avaliadas a partir da diferença entre o integral total, entre 0 e $3\omega_c$, da difusão experimental e o integral das contribuições de primeira ordem (de 0 a ω_c). Com este método obtemos que as contribuições das ordens múltiplas no α -quartzo e no v - SiO_2 representam entre 10 e 20% da difusão Raman total.

Em conclusão, uma descrição mais correcta da difusão Raman do SiO_2 é obtida se os processos de ordem múltipla forem considerados. Tal como no caso do cristal, a difusão proveniente dos processos de ordem superior a 1 não pode ser desprezada na fase amorfa, quando se pretende interpretar a difusão Raman neste sistema.

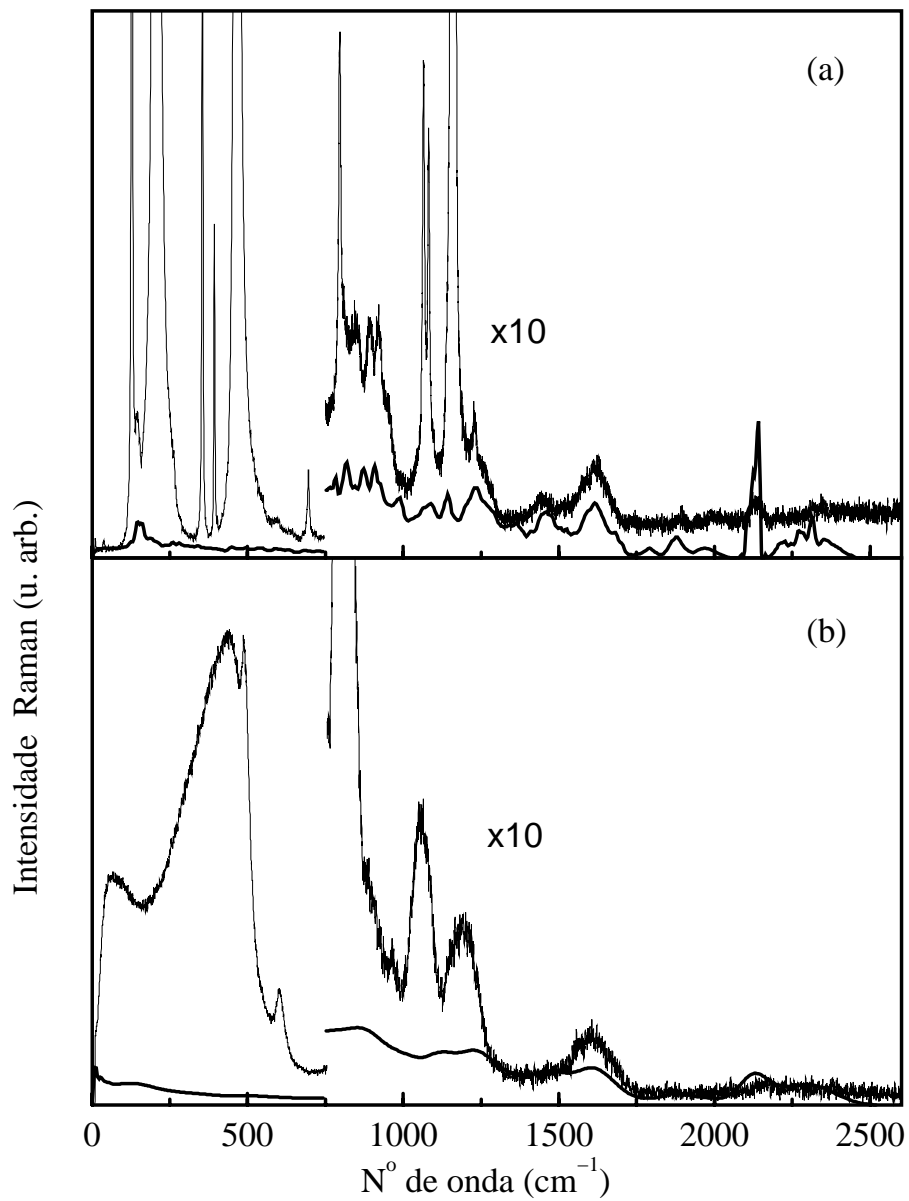


Figura 5.7 – Espectros Raman à temperatura ambiente e contribuições das ordens múltiplas [linha a cheio] do: (a) α -quartzo; (b) $v\text{-SiO}_2$.

5.4 Modelo de Difusão Raman para $v\text{-SiO}_2$

Das considerações feitas anteriormente poderemos, neste momento, aplicar um modelo de difusão Raman que descreve a forma do espectro Raman em toda a gama de frequências[88]. Para limitarmos o número de parâmetros do modelo consideramos somente processos de difusão de primeira e de segunda ordem (harmónicos e de combinação aditivos ou subtractivos).

A intensidade Raman total será dada por:

$$I = I^{(1)} + \alpha_{2/1}I^{(2)} \quad (5.3)$$

em que $I^{(1)}$ é dado pela equação (5.4), $I^{(2)}$ é a autoconvolução da intensidade de primeira ordem e o coeficiente $\alpha_{2/1}$ está relacionado com o decréscimo da intensidade de difusão.

O conhecimento da densidade de estados de vibração, $g_a(\omega)$, do factor de acoplamento, $C(\omega)$, e do coeficiente $\alpha_{2/1}$ permitir-nos-á calcular o espectro Raman a uma dada temperatura e fazer uma comparação directa entre o espectro calculado e o espectro experimental.

5.4.1 Difusão Raman de primeira ordem

De acordo com o que foi dito no capítulo 2 a intensidade Raman de primeira ordem, para um sistema amorfo, pode ser escrita da seguinte forma:

$$I^{(1)}(\omega) = \frac{n(\omega, T) + 1}{\omega} C(\omega) g_a(\omega) \quad (5.4)$$

Esta equação é idêntica à equação (2.25), se considerarmos que o factor A é constante.

Esta expressão foi utilizada para interpretar o espectro Raman experimental nos sistemas desordenados de várias formas, considerando que I^{exp}

corresponde somente à difusão primeira ordem. Por um lado, a partir de considerações sobre o valor do factor de acoplamento, a expressão (5.4) foi utilizada para definir uma "densidade de estados de vibração efectiva". Por outro lado, foi utilizada para calcular o valor de $C(\omega)$, a partir de espectros experimentais e uma DVS calculada ou experimental.

5.4.2 Factor de Acoplamento

Partindo da equação (5.4), podemos definir uma intensidade reduzida dada por:

$$I^{(red)}(\omega) = \frac{I^{exp}(\omega)}{n(\omega, T) + 1} \frac{\omega}{C(\omega)} \quad (5.5)$$

Dependendo do valor de $C(\omega)$ as três reduções mais usadas, utilizando $C(\omega) = 1$, ω e ω^2 , são ilustradas na figura 5.8 (a), (b) e (c) respectivamente. Os resultados nas configurações paralela e perpendicular foram normalizados à intensidade da banda polarizada a 450 cm⁻¹.

A figura 5.8 ilustra, de forma clara, que a escolha da configuração de polarização e do valor da constante de acoplamento altera drasticamente a forma espectral das intensidades reduzidas, e uma destas representações deverá ilustrar melhor a DVS efectiva do sistema.

Gostaríamos de salientar que a informação contida num espectro reduzido é a mesma que no espectro experimental, e o único efeito das reduções é o de dar relevância a uma região espectral relativamente a outra. De facto, a redução (a) mostra que a intensidade da difusão nas vizinhanças da frequência de excitação é nula, contrariamente à redução (c) que favorece uma contribuição central, enquanto a redução (b) apresenta um comportamento intermédio.

A dependência em frequência do factor de acoplamento tem sido objecto

de vários trabalhos teóricos e experimentais. A existência de um máximo na função $C(\omega)$ vs ω , é a explicação dada por alguns autores [89, 90, 91] para a origem do pico Bosão, tendo no entanto sido mostrado claramente que esta interpretação não é adequada [92, 93].

O factor de acoplamento $C(\omega)$ foi, originalmente, considerado, para uma dada banda, independente da frequência. A correspondente redução é ilustrada na figura 5.8 (a), tendo sido comparado, somente o espectro polarizado, a cálculos de DVS [5]. No entanto, as discrepâncias entre a DVS experimental e os cálculos mostraram claramente que o factor de acoplamento depende da frequência e da polarização [86], da mesma forma que nos materiais cristalinos.

Contudo, num recente trabalho teórico [74], foi mostrado que a baixas frequências podem existir modos com um potencial de interacção fraco, cujo acoplamento com a radiação é independente da frequência. Este tipo de modos pode coexistir com fonões do tipo de Debye.

Para fonões acústicos em que $\omega = vk$, ou seja, para fonões do tipo de Debye, o factor de acoplamento varia em ω^2 [94]. No entanto, somente alguns resultados experimentais obtidos em materiais como o Si, após subtracção do sinal de fundo [95], ou no As_2S_3 , GeS_2 , GeSe_2 , As_2Se_3 [96] vieram confirmar os resultados previstos pelo trabalho de Whalley e Bertie [94].

A redução da figura 5.8 (c), em que o factor de acoplamento é considerado como dependendo do quadrado da frequência, é bastante utilizada. De facto, esta redução evidencia que a difusão Raman é diferente de zero para a frequência de 0 cm^{-1} , como o previsto pela equação (5.4), se a difusão Raman for somente de primeira ordem.

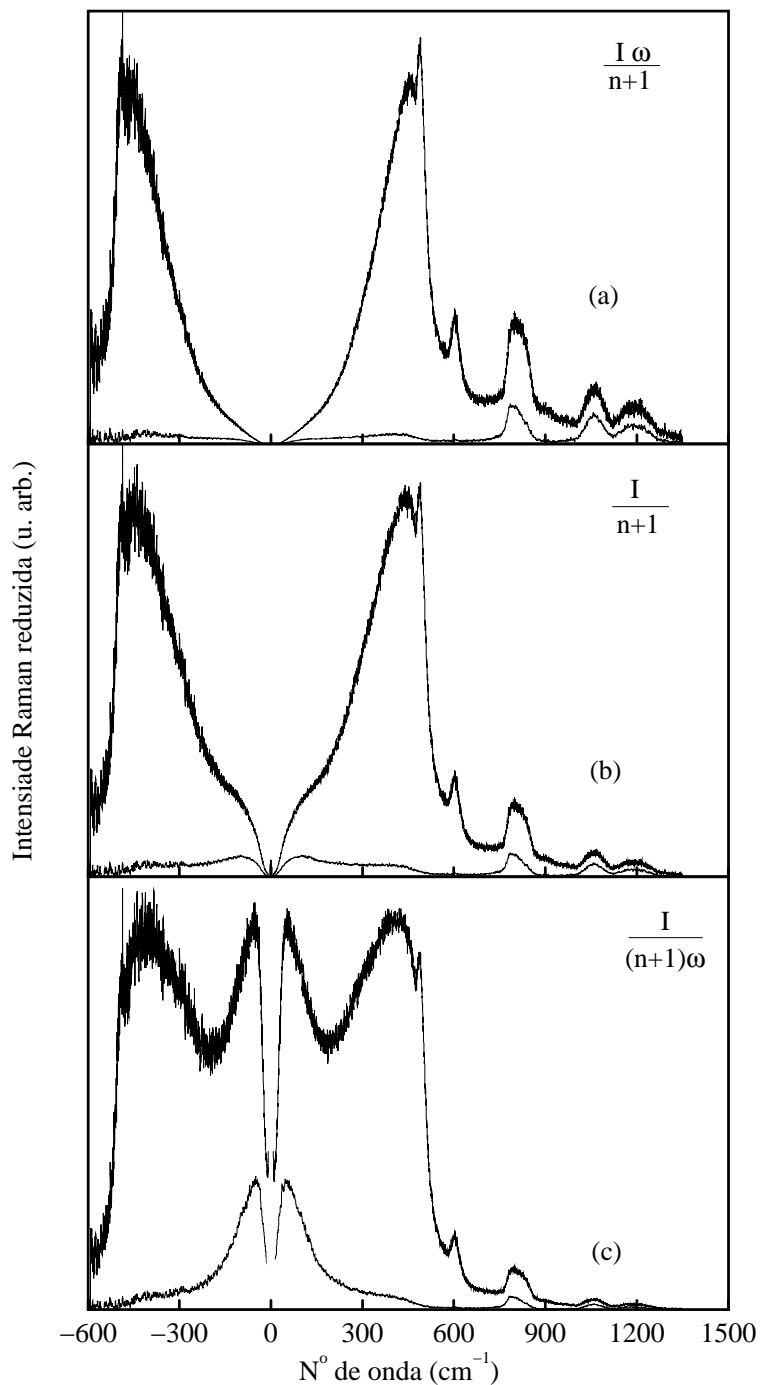


Figura 5.8 – Espectros reduzidos do $v\text{-SiO}_2$ à temperatura ambiente: polarizado (em cima) despolarizado (em baixo) (a) $C(\omega)=const$, (b) $C(\omega) \propto \omega$, (c) $C(\omega) \propto \omega^2$.

Observado pela primeira vez por Winterling [97], o excesso de difusão a baixas frequências é comum a todos os sistemas desordenados. Esta difusão tem uma dependência com a temperatura diferente do previsto para um processo de primeira ordem. O excesso de difusão quasi-elástica tem sido interpretado, para alguns materiais vítreos, a temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea, em termos de processos de relaxação [39, 98] ou em termos de difusão devido às ordens múltiplas no $a\text{-Si}$ e no $a\text{-GaAs}$ [4, 88].

O conhecimento da DVS experimental ou teórica permite avaliar a dependência em frequência do factor de acoplamento, como se depreende se escrevermos equação (5.4), da seguinte forma:

$$C(\omega) = \frac{I^{exp}(\omega)}{n(\omega, T) + 1} \frac{\omega}{g_a(\omega)} \quad (5.6)$$

Os estudos experimentais sobre o factor de acoplamento baseiam-se na comparação entre a razão da intensidade do espectro Raman despolarizado e reduzido com a DVS obtida experimentalmente por difusão de neutrões. Apesar de todas as incertezas experimentais, a maioria dos resultados mostra que, na região das baixas frequências, o factor de acoplamento tem uma variação monotónica e quase linear com a frequência [7, 8].

Comparações entre resultados de difusão Raman e medidas de calor específico dão a mesma dependência linear até $\omega_D/2$ (ω_D -frequência de Debye) [99]. Nos semicondutores amorfos Si e Ge, este comportamento foi observado em toda a gama de frequências [100, 101]. A figura 5.8 (b) ilustra o espectro reduzido, obtido com o factor de acoplamento proporcional a ω .

O factor de acoplamento envolvido na difusão polarizada é diferente do envolvido na difusão despolarizada. No primeiro caso, o espectro Raman observado é muito diferente da DVS do sistema, porque o factor de acoplamento altera drasticamente a forma espectral da DVS, contrariamente ao segundo

caso, em que a influência do factor de acoplamento sobre a forma espectral da DVS é muito pequena [102, 103].

Na figura 5.9 compara-se os resultados obtidos a partir da equação (5.6). Na figura (a) utilizando a DVS da INS [51] e o espectro experimental des-polarizado e na figura (b) os resultados da DVS "filtrada" e os espectros experimentais polarizado e des-polarizado.

Com efeito, e como se vê pela figura 5.9, a variação de $C_{\parallel}(\omega)$ é uma função mais complexa que a obtida para o factor $C_{\perp}(\omega)$ e, por esta razão, o espectro des-polarizado é considerado como uma imagem da DVS do sistema.

Verifica-se ainda que o factor de acoplamento tem uma variação linear em ω apesar da existência de dois domínios de linearidade: um entre 10 e 80 cm^{-1} e outro para $\omega > 80 \text{ cm}^{-1}$. Este desvio pode vir da intensidade de difusão Raman e/ou da DVS utilizada.

Na região das baixas frequências: (i) a intensidade Raman é diferente de zero devido à presença do LSE; (ii) nas DVS usadas no cálculo, o número de estados presentes na região entre 10 e 80 cm^{-1} são inferiores ao número de estados que participam na difusão. De facto na DVS "filtrada" [figura (b)], o número de estados presentes é inferior ao número de estados da difusão de neutrões. No caso da DVS obtida a partir da difusão de neutrões [figura (a)] devemos ter presente que esta DVS foi sujeita a correcções devido aos processos de ordem múltipla.

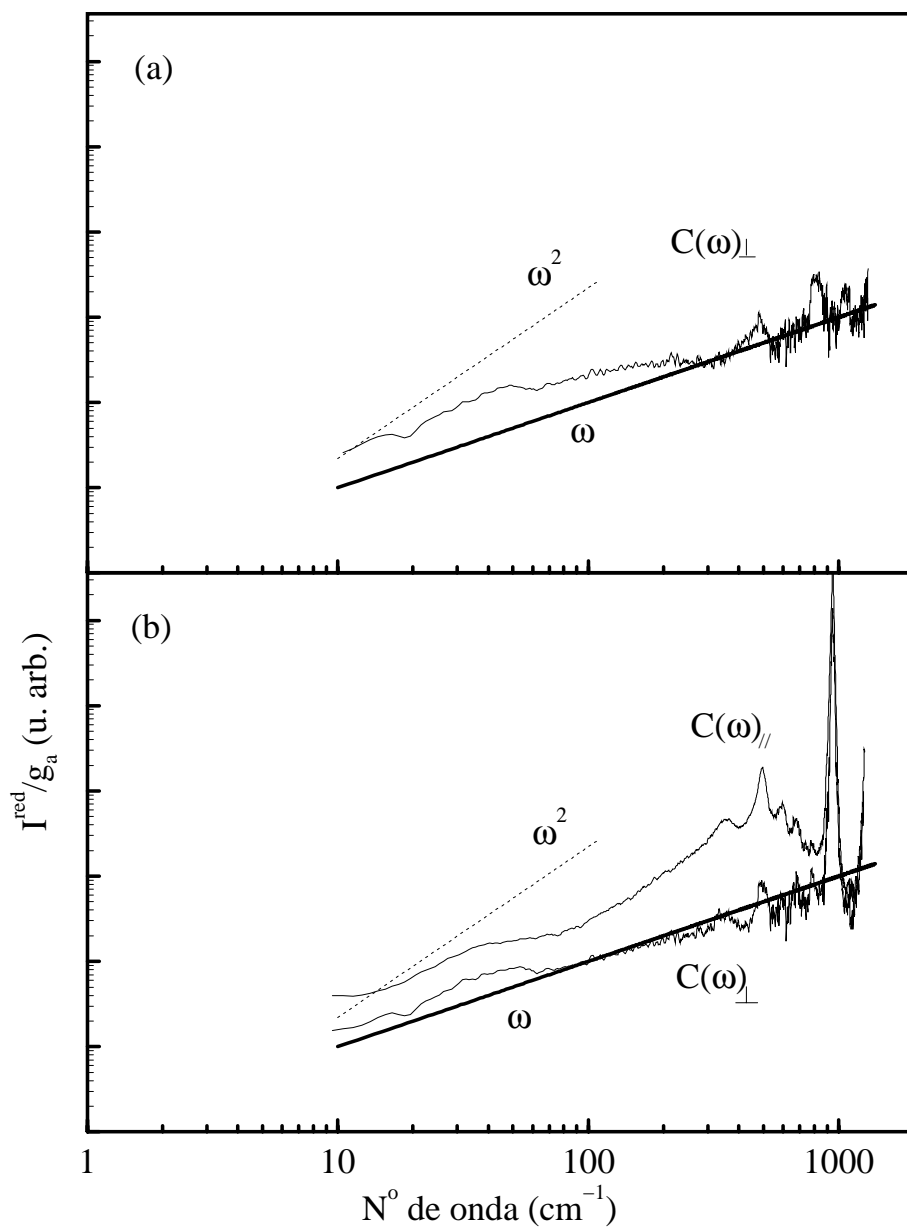


Figura 5.9 – Factor de acoplamento calculado com: (a) DVS da INS (b) DVS "filtrada". $C(\omega) \propto \omega$ (linha a cheio); $C(\omega) \propto \omega^2$ (linha a ponteados).

Na região das altas frequências, as flutuações observadas são devidas, por um lado ao facto de haver um desfasamento entre a posição das bandas Raman observadas e das bandas presentes nas DVS; por outro lado, devemos notar que, com esta aproximação, não temos em consideração a actividade específica dos modos presentes nesta gama de frequências. Por outras palavras, devido à activação da DVS do sistema, todos os modos presentes na DVS são tidos em consideração, independentemente de serem ou não observados na difusão Raman. Para frequências superiores a ω_c o pico observado é devido à divisão da intensidade Raman pela DVS que é nula a estas frequências. Para frequências próximas dos 900 cm^{-1} , verifica-se a existência de outro pico em $C(\omega)$ no caso da figura (b) devido ao "gap" presente na DVS "filtrada". No resultado obtido com a DVS de neutrões o pico na região dos 900 cm^{-1} é menos intenso devido à existência de um "quasi-gap" nesta DVS.

A extensão a toda a gama de frequência da dependência linear do factor de acoplamento resulta numa imagem da DVS do sistema bastante boa. A variação de $C(\omega) \propto \omega$, na região das baixas frequências, terá a sua origem na sobreposição de diferentes tipos de excitação: (1) ondas propagativas de tipo sonoro, cujo factor de acoplamento é proporcional a ω^2 ; (2) estados extra localizados com um factor de acoplamento que é independente da frequência; (3) estados do tipo fonões acústicos e/ou ópticos de bordo de zona, com uma actividade Raman específica.

Em conclusão, podemos dizer que o espectro Raman despolarizado (HV) é uma "imagem" da DVS, não só para as baixas frequências [39, 91], mas também para as altas frequências. Pelo contrário o espectro polarizado (VV), embora com uma intensidade muito mais importante, é bastante diferente da DVS do sistema [102].

A partir do valor de $C(\omega)$ proporcional a ω , do conhecimento do factor

$\alpha_{2/1}$ determinado na secção 5.3 e da análise feita no capítulo 4 sobre a DVS do sistema, podemos neste momento calcular o espectro Raman do $\nu\text{-SiO}_2$.

5.4.3 Resultados do Modelo à Temperatura ambiente

Na figura 5.10 (a) são mostrados os espectros calculados para a primeira e a segunda ordem, de acordo com as equações (2.25) e (2.35), usando a DVS "filtrada". Na figura 5.10 (b) apresenta-se o espectro calculado de acordo com a equação (5.3), com $\alpha_{2/1}$ igual a 0.1. Nesta mesma figura é também apresentado o espectro experimental obtido na configuração perpendicular (espectro despolarizado). O factor de escala foi escolhido de forma a que as intensidade integradas entre -250 e 250 cm^{-1} (excepto as contribuições entre -8 e 8 cm^{-1}) sejam iguais.

Comparando o espectro calculado ao experimental vê-se que a forma espectral é muito bem reproduzida.

Na região das altas frequências as bandas próximas de 500 cm^{-1} e de 1100 cm^{-1} são bandas do cristal activas em infravermelho [43, 84, 104, 105]. A perda de intensidade do sinal Raman nestas regiões, e as diferenças na intensidade relativa dos picos Raman *versus* os seus correspondentes na DVS, pode ser atribuída ao factor de acoplamento. Se usarmos outras densidades de estados de vibração calculadas [48, 106] obtemos um espectro Raman ligeiramente diferente, mas mostrando os mesmos comportamentos gerais. Da mesma forma do que foi observado em medidas de densidades de estados de vibração, feitas por neutrões [51, 63, 64], é de referir a existência de um "gap" a cerca de 900 cm^{-1} bem como o mínimo a cerca de 600 cm^{-1} no espectro calculado e no experimental.

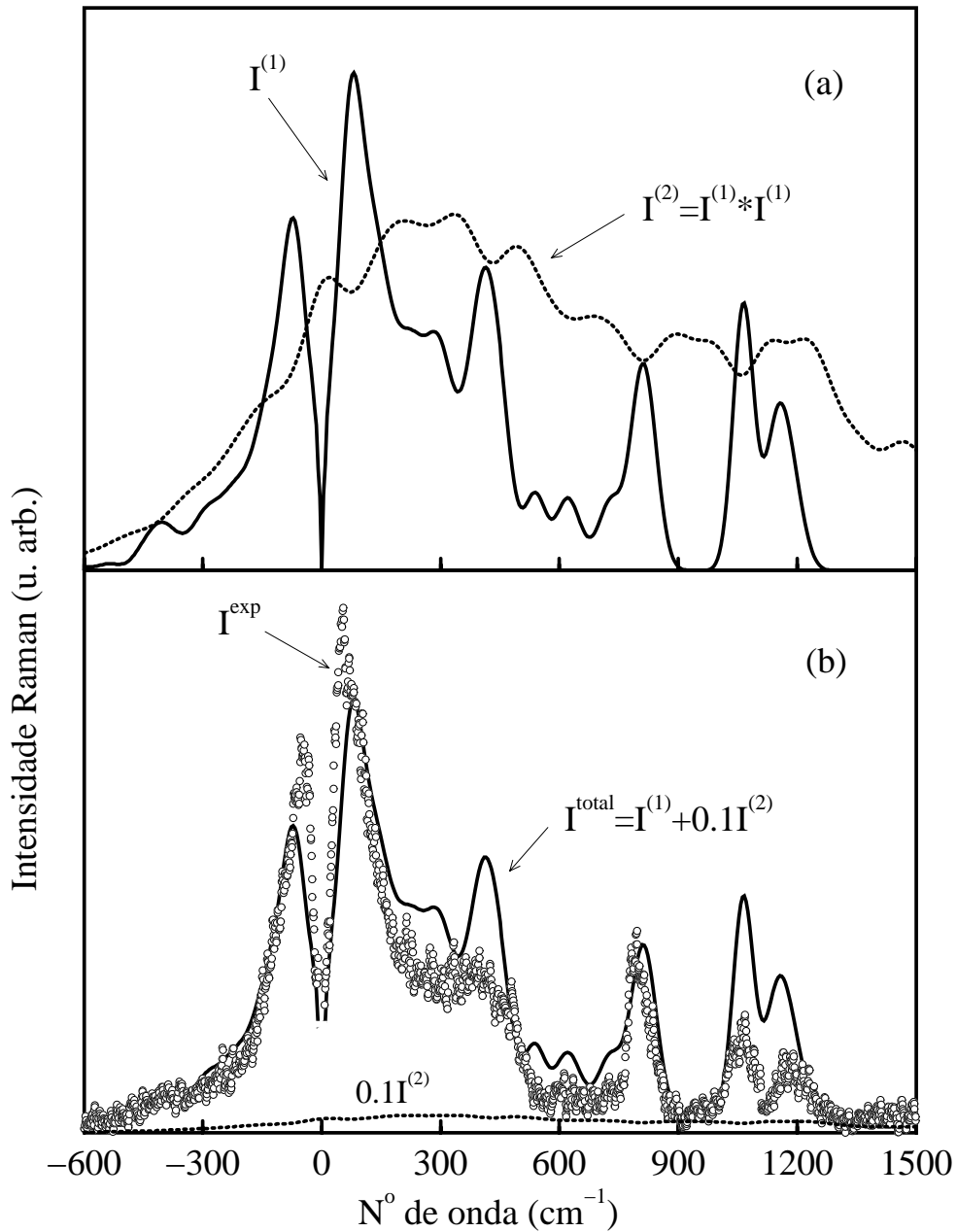


Figura 5.10 – Espectro Raman do $v\text{-SiO}_2$ à temperatura ambiente, (a) calculado: primeira ordem (linha a cheio), segunda ordem (linha a ponteados); (b) comparação entre o espectro experimental HV (círculos) e o espectro calculado (linha a cheio), contribuições das ordens múltiplas (linha a ponteados)

De notar, a baixas frequências, a presença do excesso de difusão quasi-elástica e do pico Bosão, no espectro calculado. O excesso de difusão quasi-elástica, que é atribuído aos processos de ordem múltipla, é evidenciado pela presença de uma banda fraca, centrada à frequência zero, no espectro calculado para a segunda ordem. A frequência do pico Bosão é ligeiramente superior que a do espectro experimental, como já tinha sido observado nos compostos semicondutores α -Si [4] e α -GaAs [88]. Assim sendo, poderemos afirmar que grande parte da intensidade do pico Bosão é devida a estados vibracionais semelhantes aos do cristal, como é verificado por estes cálculos onde só tivemos em consideração os efeitos dos factores de população e de acoplamento.

A diferença que se observa entre a posição do pico Bosão, calculado e experimental, poderá dar-nos uma imagem dos estados extra ou uma medida da ordem de médio alcance. Isto só é verdade se os estados extra forem menos que os estados relativos ao cristal. De facto, em sistemas altamente desordenados como materiais porosos e compostos heterogéneos, a ordem de médio alcance não pode ser relacionada com qualquer ordem cristalina, e a dinâmica destes sistemas não pode ser descrita pelas proposições deste modelo.

Em conclusão, este modelo baseado em premissas relativamente simples (relaxação da regra de selecção em \vec{k} , amortecimento dos modos do cristal) dá uma boa descrição da difusão Raman à temperatura ambiente, no ν - SiO_2 . Tendo em consideração as mesmas proposições, este modelo descreve toda a gama de frequências: excesso de difusão quasi-elástica, pico Bosão e modos de alta frequência.

As discrepâncias observadas podem ser explicadas quer por efeitos do factor de acoplamento quer pela forma como a DVS do sistema foi calculada.

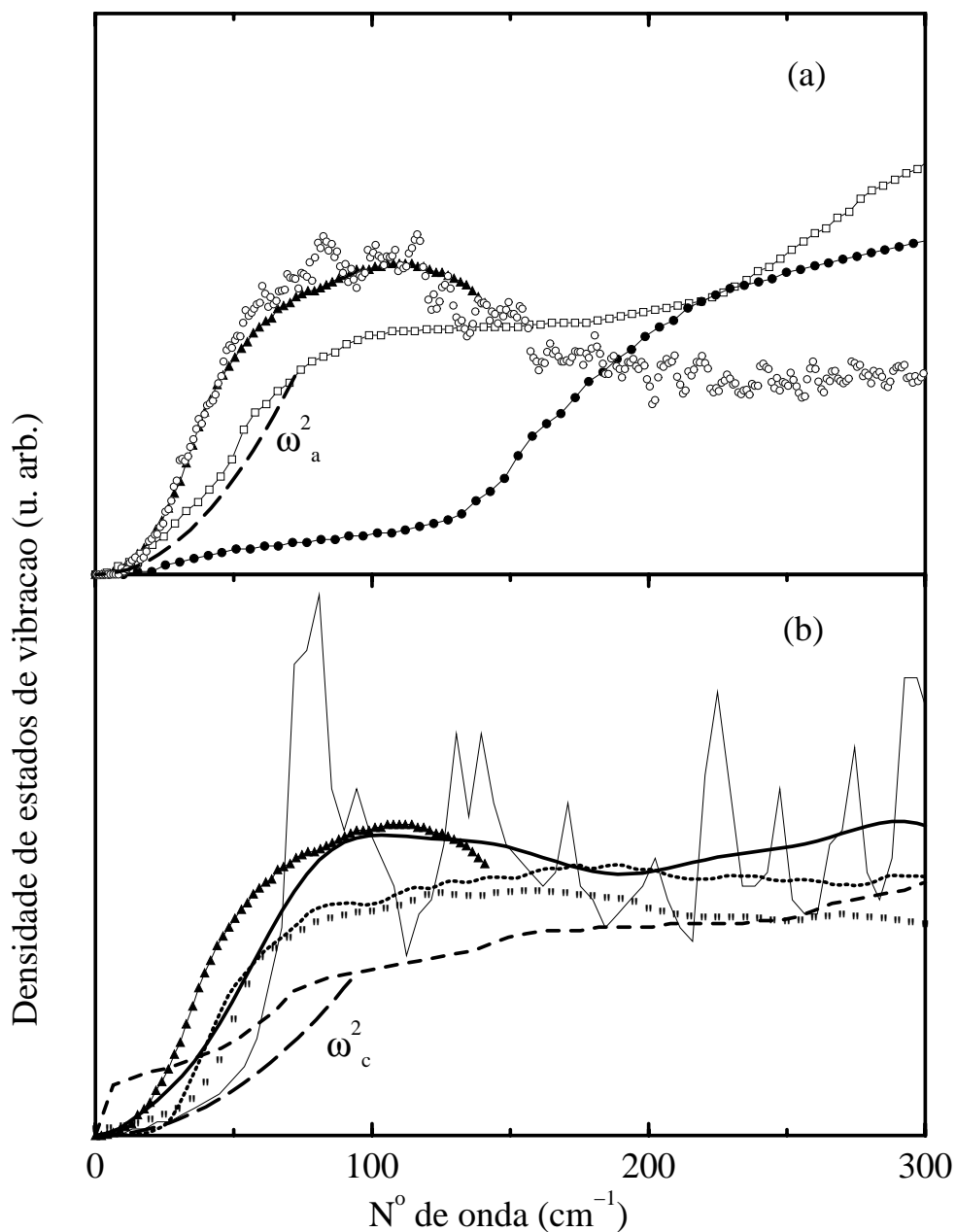


Figura 5.11 – Densidade de estados de vibração (a) resultados de Raman (círculos), contribuição de Debye (linha a tracejado longo), resultados de INS: ref. [33] (triângulos), ref[55] (quadrados), ref. [63] (círculos a cheio); (b) o mesmo que na figura 4.11

Na figura 5.11 apresentam-se os mesmos resultados da figura 4.11 juntamente com a DVS obtida experimentalmente por difusão Raman. Esta DVS foi obtida da seguinte forma: espectro experimental despolarizado é corrigido do valor do factor de população [*vide* equação (5.5)]; a este espectro reduzido [*vide* figura 5.8] são subtraídas as contribuições dos processos de ordem múltipla. O espectro resultante dar-nos-á uma imagem da densidade de estados de vibração obtida a partir da difusão Raman. O factor de normalização para a DVS Raman experimental foi calculado de forma a que a intensidade máxima, a cerca de 100 cm^{-1} , fosse igual à intensidade máxima da DVS de neutrões.

Analisando todas estas DVS, ilustradas na figura 5.11 (a), podemos verificar a enorme semelhança existente entre as densidades de estados de vibração obtidas por INS [33, 66, 67] e a DVS obtida a partir da difusão Raman, o que vem corroborar a ideia da proporcionalidade directa entre $C(\omega)$ e ω [8, 37, 99].

Na figura 5.12 apresentamos, para frequências entre 0 e 300 cm^{-1} , o espectro Raman experimental e o espectro Raman calculado de acordo com a equação (5.3), utilizando as DVS mostradas na figura 5.11.

O factor de escala foi mantido igual ao utilizado para o caso da figura 5.10.

Esta figura mostra que todos os espectros calculados apresentam um BP e alguns apresentam um intenso LSE. Tal como referimos no capítulo 4, os parâmetros dos cálculos de alguns modelos não são os mais indicados para descrever a densidade de estados de vibração. O melhor acordo entre o espectro calculado e o espectro experimental é obtido com os resultados de neutrões de Buchenau [33].

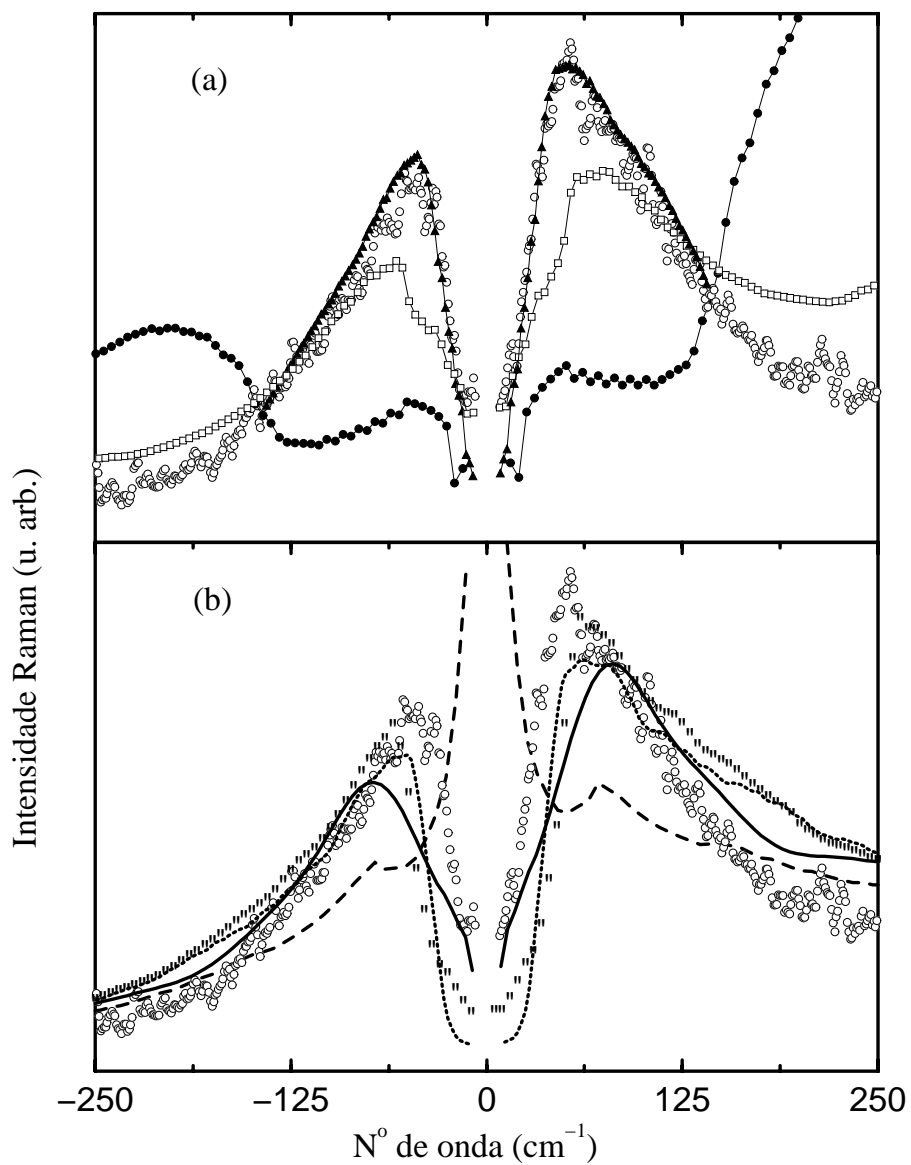


Figura 5.12 – Espectro Raman experimental (círculos), calculado com as DVS da figura 5.11 (mesmos símbolos da figura 5.11)

O nosso interesse não é o de validar uma DVS relativamente a outras (para isso deveríamos avaliar o valor do factor de acoplamento partindo de outros pressupostos) mas interpretar o espectro Raman numa larga gama de frequências com base em premissas simples.

Neste sentido, a melhor forma de obter uma DVS "realista" consiste em modificar, na região das baixas frequências, a DVS obtida a partir da convolução da DVS do α -quartzo de maneira a que o número de estados desta DVS seja igual aos observados na difusão de neutrões [33]. Para isso, a DVS "filtrada" é modificada da seguinte forma: até uma frequência de 100 cm^{-1} utilizamos a DVS experimental e de 100 até 1500 cm^{-1} a DVS "filtrada".

5.4.4 Resultados do Modelo em função da Temperatura

Os resultados obtidos, para temperaturas que variam entre os 10 e os 600 K, são ilustrados na figura 5.13 juntamente com os correspondentes espectros HV experimentais.

A evolução da intensidade Raman em função da temperatura é bastante bem descrita pelos espectros calculados em toda a gama de frequências. De notar, em particular na região das baixas frequências que, quer a intensidade quer a posição do BP, bem como o LSE, estão perfeitamente representados.

O pico Bosão é originado, essencialmente, pelos modos acústicos de bordo de zona e ópticos dos cristais "parentes". Na zona entre $10\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ os estados extra representam somente uma pequena percentagem da DVS, e o LSE, para $T \ll T_g$, pode ser atribuído ao efeitos de ordem múltipla, que como vimos estão presentes quer na fase cristalina quer na fase amorfa.

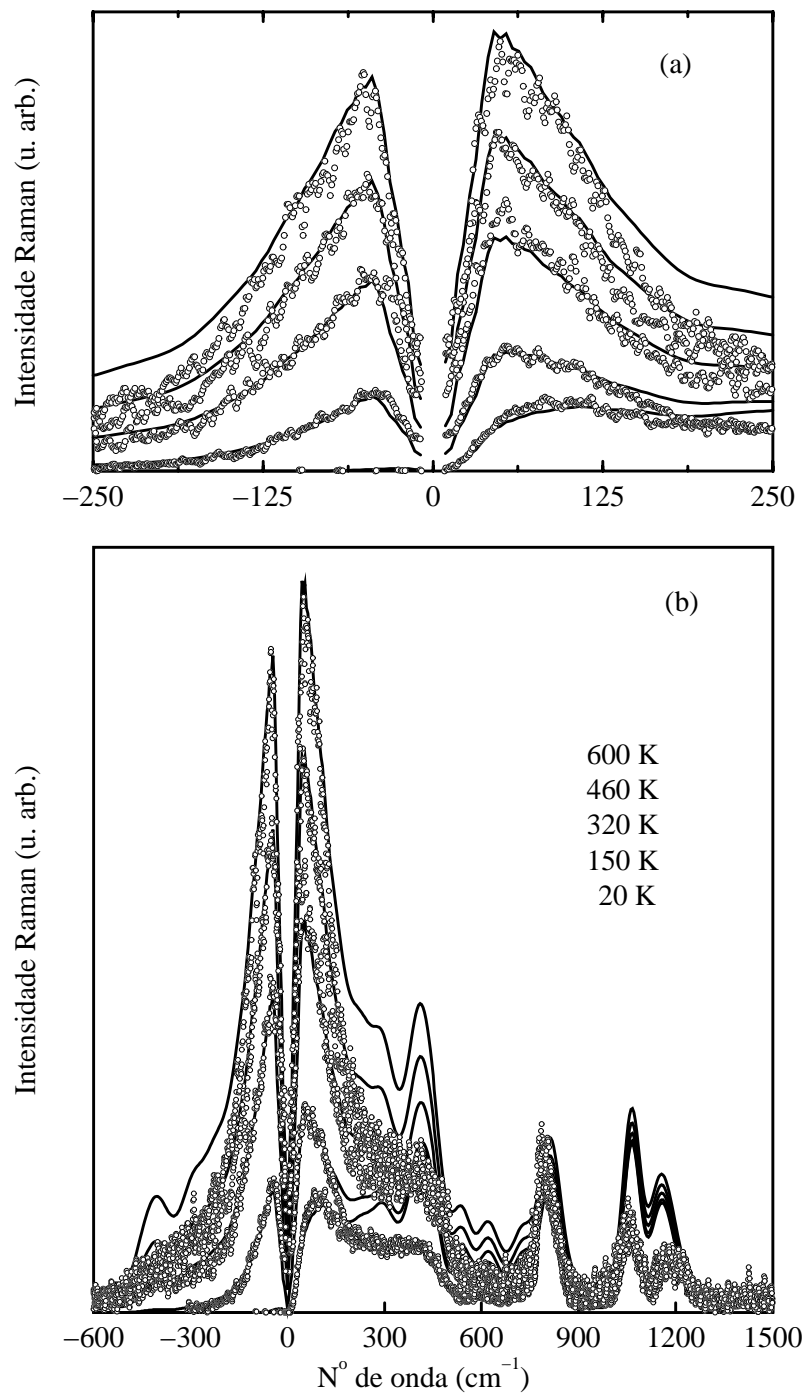


Figura 5.13 – *Espectro Raman experimental (círculos), calculado (linha a cheio)*

5.5 Efeitos não harmônicos

Toda a nossa interpretação foi feita com base num modelo de interacção do tipo harmónico, em que os efeitos de temperatura no potencial de interacção não foram considerados. Ou seja, a densidade de estados de vibração do sistema é considerada como uma função que não depende da temperatura.

No entanto, existe um certo número de fenómenos que não podem ser explicados com base na aproximação harmónica, como por exemplo a expansão térmica, a dependência com a temperatura da frequência dos fonões e das constantes elásticas, entre outros. Todos estes fenómenos resultam das interacções não harmónicas que provocam uma alteração na frequência dos fonões com T . Em geral, observa-se um decréscimo na frequência dos fonões quando a velocidade de propagação do som diminui. Este fenómeno, cuja quantificação é dada pelo parâmetro de Grüneisen, é devido ao aumento da distância média entre os átomos ou seja a uma diminuição da força de interacção.

Qual a consequência destes efeitos sobre a densidade de estados dos materiais?

O que se verifica na densidade de estados de vibração, é uma variação em função da temperatura devido a estes efeitos não harmónicos. Normalmente com o aumento da temperatura a DVS sofre um desvio no sentido das baixas frequências. Estas modificações na DVS devidos aos efeitos não harmónicos podem ser importantes [107]. De facto, como se verifica na difusão de neutrões, apesar das correções devidas às ordens múltiplas poderem ter alguma influência no número de estados de vibração, observa-se que a DVS do sistema depende da temperatura [67, 108, 109]. A frequência dos modos diminui com o aumento da temperatura.

Esta variação, devido à anarmonicidade, pode explicar alguns dos comportamentos observados nas propriedades que dependem do número de esta-

dos a baixas frequências.

Na difusão Raman, espera-se que a frequência do BP decresça em frequência com o aumento da temperatura como se observa no α -GaAS [88] e nos vidros de borato [110] ou de fosfato [111]. Esta mesma observação é confirmada se analisarmos os espectros de difusão Raman em função da temperatura, corrigidos do factor de população, de outros sistemas vítreos [112]. Estes espectros mostram uma distribuição em frequência diferente com o aumento da temperatura [40]. Esta alteração na posição do máximo do pico Bosão pode ser explicada pelas alterações na distribuição em frequência dos modos de vibração do sistema.

No entanto, este não é o comportamento observado na sílica pura. Na zona de temperaturas investigada, observa-se, no quartzo fundido, um aumento da velocidade de propagação do som [113]. Além disso, os fonões acústicos de bordo de zona do α -quartzo apresentam valores negativos do parâmetro de Grüneisen [83, 114]. Este fenómeno pode ser a explicação para o comportamento peculiar da evolução em temperatura do BP do vidro de sílica.

Se tivermos em consideração as alterações com a temperatura na DVS, nas regiões em que $g(\omega)$ aumenta a intensidade Raman aumenta e é amplificada pelo factor de população de Bose-Einstein. Este aumento não deve ser confundido com o excesso de difusão quasi-elástico ou com processos de segunda ordem, cuja intensidade varia com a temperatura mais rapidamente que o esperado pelo factor de população.

No quartzo irradiado com neutrões o BP aparece a uma frequência superior [71] e o LSE é menos intenso que no vidro de sílica. Como já referimos, a DVS do quartzo policristalino é muito semelhante à da sílica vítrea [51] e num trabalho recente [115] foi mostrado que grande parte dos estados extra, deve ser atribuída à fracção desordenada da amostra cristalina.

Gostaríamos de referir que em vidros sujeitos a modificação a frequência do BP depende da concentração do modificador. Por analogia com o comportamento dos modos acústicos em soluções sólidas de semicondutores, o BP deve ter o comportamento de um modo: por adição de átomos pesados espera-se que um decréscimo da frequência de BP, por adição de átomos leves a frequência do BP deve aumentar. Este tipo de comportamento é observado nos vidros de sílica sujeitos a modificação [116] e em fosfatos e boratos de iodeto de prata (AgI) [111].

Infelizmente, as alterações na concentração provocam modificações importantes nas propriedades elásticas do vidro, conduzindo a resultados que podem ter comportamentos no sentido oposto. No entanto, para uma determinada concentração, poderemos considerar que a ordem a curto e médio alcance não são afectadas pela espécie iónica do modificador. Por exemplo, substituição do sódio (Na) pelo potássio (K), em vidros de borato modificados [117] dá o resultado esperado para a posição do BP: a razão entre as frequências do BP para todas as concentrações varia com a razão inversa do valor da raiz quadrada da massa das unidades moleculares.

Em alguns sistemas altamente desordenados, as heterogeneidades induzem uma ordem de médio alcance com comprimentos característicos e, neste caso, a localização da ondas sonoras pode ocorrer. No entanto, em materiais desordenados densos, como é o caso do $\nu\text{-SiO}_2$, o BP não pode ser directamente relacionado com nenhum comprimento característico ou velocidade do som.

A presença de modos propagativos de "alta frequência" (\cong frequência do BP), detectados no $\nu\text{-SiO}_2$, com vectores de onda muito próximo do valor para o qual os fonões acústicos na curva de dispersão do α -quartzo se desviam da linearidade, como referimos no capítulo 4, suporta a nossa aproximação

na interpretação da difusão Raman da sílica vítrea.

Em conclusão, a difusão Raman permite-nos evidenciar a estreita correlação existente entre as propriedades vibracionais da fase cristalina e da fase amorfa, descritas no capítulo 4.

Apesar da forma espectral ser ligeiramente diferente, tanto as frequências características, como a intensidade de difusão mantêm-se quando passamos da fase cristalina à fase amorfa.

Por outro lado, a presença de difusão originada em processos de ordem superior a um, não pode ser ignorada na interpretação da difusão Raman, tanto na fase cristalina como na amorfa.

Estas análises permitiram-nos descrever, o espectro Raman despolarizado do $\nu\text{-SiO}_2$, no âmbito de um modelo simples: remoção da regra de selecção para o vector de onda, redistribuição de estados vibracionais, devido a alterações na ordem de longo e médio alcance. A estreita correspondência entre o espectro calculado e o espectro experimental mostra que, em toda a gama de frequências, grande parte dos modos vibracionais está relacionada com modos do cristal.

Para temperaturas inferiores a T_g , os efeitos não harmónicos não podem ser desprezados. Em particular, mostramos que grande parte do excesso de difusão quasi-elástica tem a sua origem em processos de difusão de ordem múltipla.

Capítulo 6

Transição vidro-líquido

Neste capítulo analisaremos a dinâmica vibracional de um vidro, para temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea.

Iniciaremos o capítulo com uma breve descrição sobre a transição vítrea. Apresentaremos em seguida resultados experimentais da difusão Raman, em função da temperatura, para um líquido molecular. Estes resultados serão analisados em termos do modelo descrito no capítulo 5 para a fase sólida. Para a fase líquida os resultados serão analisados em termos do aumento do número de graus de liberdade do sistema.

6.1 Considerações Prévias

Os compostos vítreos, englobam uma série de materiais com diferentes tipos de interações moleculares. Estes sistemas podem ser formados por ligações covalentes fortes: como é o caso do $v\text{-SiO}_2$, $v\text{-GeO}_2$ ou do B_2O_4 ; por ligações mais fracas como as pontes de hidrogénio, que é o caso do glicerol; ou por ligações ainda mais fracas como as do tipo interação dipolar eléctrica ou de Van-der-Waals, como o *OTP* (orto-trifenil), o *Se* (selénio) e o *CKN*

[Ca₂K₃(NO₃)₇].

A sua classificação [118] entre vidros fortes, intermédios e frágeis é normalmente feita com base na dependência da sua viscosidade (η), ou num termo equivalente, como um tempo médio de relaxação, $\langle\tau\rangle$, ($\langle\tau\rangle \propto \eta$), em função da temperatura.

Muitos esforços têm sido feitos para a compreensão dos processos microscópicos que são responsáveis pela transformação de um líquido num vidro, cuja transição é identificada por uma alteração abrupta em muitas das propriedades do sistema, à qual se associa uma temperatura de transição vítrea.

Se analisarmos, por exemplo, uma curva de variação do volume em função da temperatura, como a que se representa no esquema da figura 6.1, observamos dois comportamentos distintos nesta variação. Quando um líquido é arrefecido, pode dar-se a cristalização ou a formação de um vidro. No primeiro caso, verifica-se uma alteração abrupta no volume para uma temperatura de fusão (T_f), e dá-se a formação de um cristal. No segundo caso, observa-se uma ligeira alteração no volume, para temperaturas inferiores a T_f , o líquido torna-se mais viscoso. Quando esta viscosidade atinge valores da ordem dos 10^{12} Pa.s dá-se, então, a formação de um vidro.

A alteração sofrida pelo sistema para $T = T_g$ é observada noutras propriedades, como a entropia, o calor específico, a condutividade térmica, e a difusão Raman, entre outras.

A alteração destas propriedades é comum a todos os sistemas vítreos, e é um indicativo de que a dinâmica de transição vítrea é independente das estruturas moleculares ou interações que formam os vidros, sejam eles fortes intermédios ou frágeis, estando, no entanto, relacionada com os detalhes da dinâmica estrutural e vibracional de cada sistema.

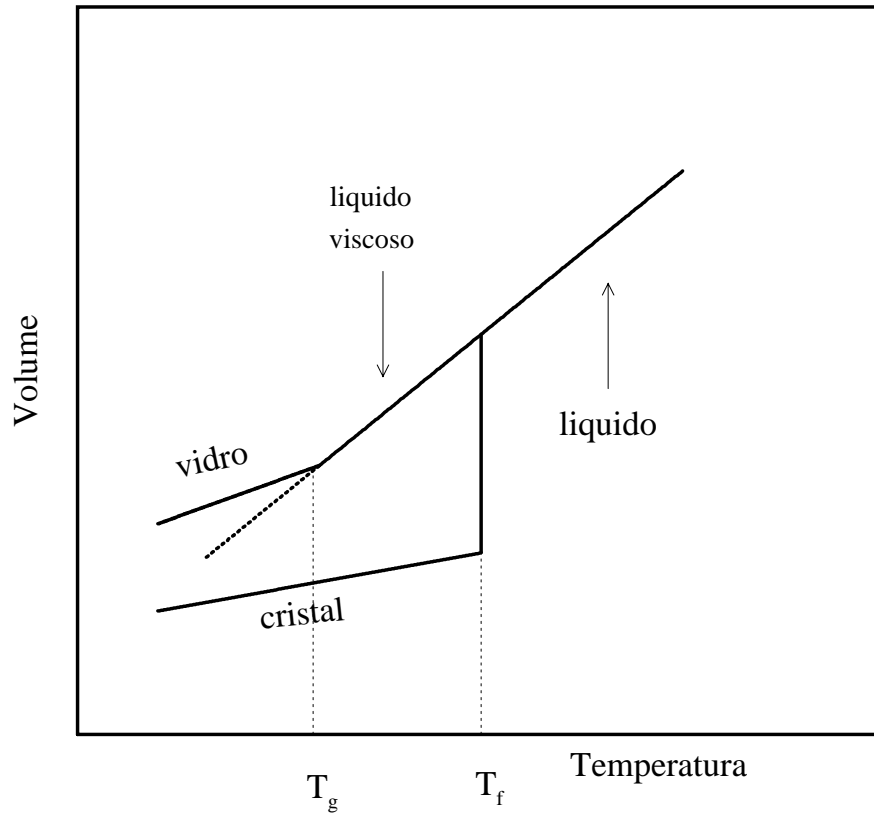


Figura 6.1 – *Variação do volume em função da temperatura.*

Com efeito, as estruturas moleculares que formam um cristal molecular conservam a sua individualidade. Quer as distâncias interatómicas, quer as distâncias intermoleculares ou intramoleculares, não variam quando se passa de uma molécula a outra.

A comparação entre a dinâmica vibracional na fase cristalina e na amorfa, feita para o SiO_2 , pode ser por isso aplicada a todos os tipos de materiais [119, 120, 121, 122]. De facto, se compararmos as DVS da fase cristalina e amorfa de diferentes materiais que podem formar vidros [40], verifica-se que existe uma estreita correspondência entre a DVS das duas fases, devida à presença das mesmas interacções intramoleculares.

Consequentemente, o modelo descrito no capítulo 5 pode ser aplicado a qualquer sistema, para temperaturas inferiores a T_g , desde que a SRO seja a mesma nas duas fases. Este nosso pressuposto poderá ser confirmado pelos resultados que apresentaremos a seguir na descrição da difusão Raman da fase sólida de um composto molecular como o glicerol, cujas propriedades vibracionais e relaxacionais têm sido estudadas experimentalmente por variadíssimas técnicas [123, 124, 125, 126, 127].

6.2 Difusão Raman no glicerol

O glicerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) é um composto molecular, considerado como um vidro intermédio formado por ligações intermoleculares do tipo pontes de hidrogénio [108]. Este composto é um líquido à temperatura ambiente e sofre uma transição vítrea a $T = 185\text{K}$.

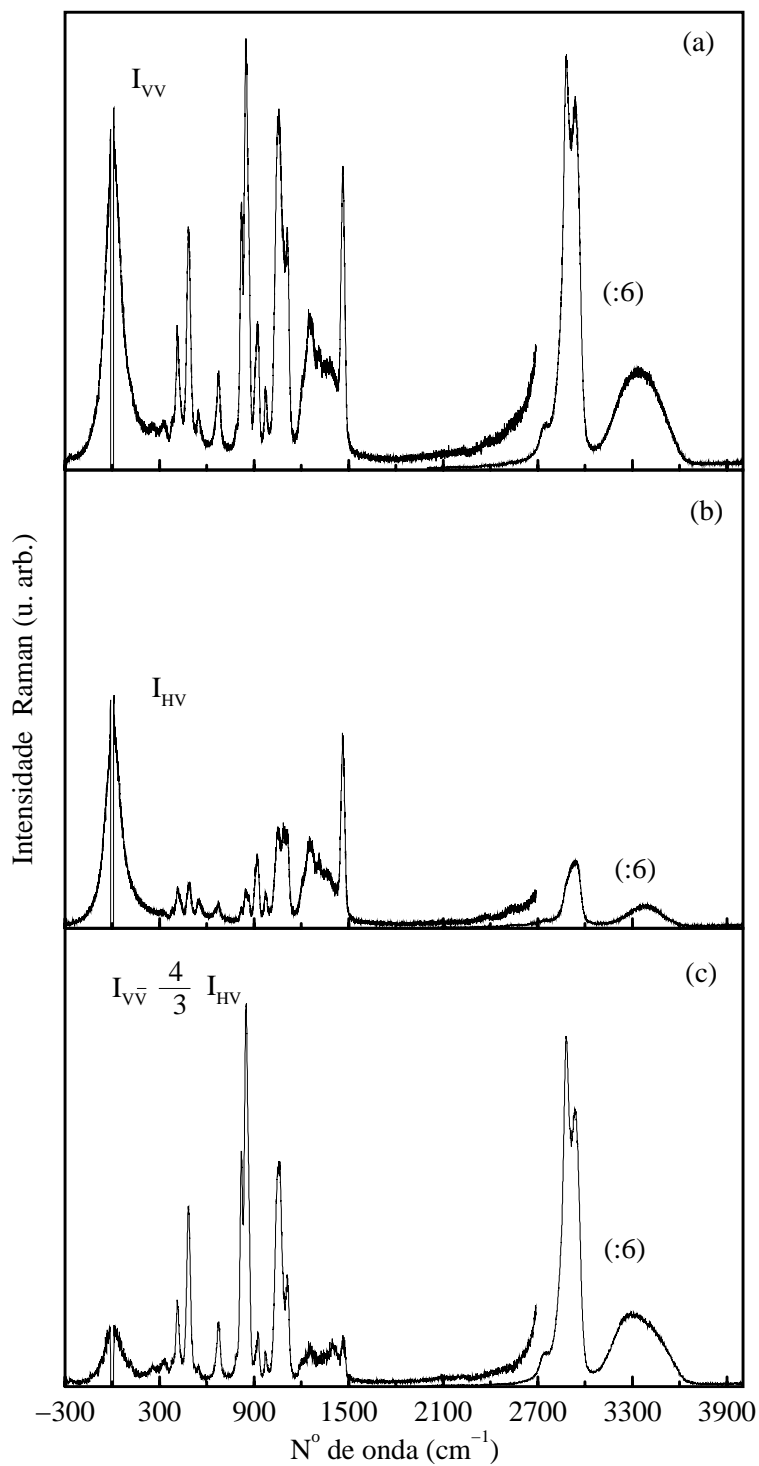


Figura 6.2 – Espectros Raman do glicerol à temperatura ambiente.

6.2.1 Resultados experimentais

Na difusão Raman da amostra (glicerol-"Aldrich") usaram-se dois espectrómetros: um CODERG T800 e um JOBIN YVON T64000, ambos do tipo triplo monocromador. O sinal difundido foi detectado, em ambos os casos, por um fotomultiplicador. Como fonte de excitação utilizou-se o comprimento de onda de 488 nm nas experiências efectuadas com espectrómetro CODERG, e 514.5 nm nas experiências¹ efectuadas com espectrómetro JOBIN YVON T64000, de um *laser* de argon. A potência da radiação incidente medida na amostra foi de 100 mW.

As medidas foram efectuadas numa geometria de 90°, mantendo-se a direcção da polarização da radiação difundida vertical e a direcção da polarização da radiação incidente horizontal ou vertical, relativamente à direcção de propagação da radiação difundida. As medidas em função da temperatura foram feitas num crióstato de hélio da OXFORD INSTRUMENTS.

Na figura 6.2 mostram-se os espectros experimentais anti-Stokes e Stokes do glicerol obtidos à temperatura ambiente na configuração paralela (a) e perpendicular (b). Representa-se também o espectro, (c), correspondente às contribuições oriundas da modulação das componentes diagonais do tensor de susceptibilidade, obtido a partir da diferença: $I_{\parallel} - (4/3)I_{\perp}$ [*vide* capítulo 2].

Na zona das altas frequências podemos identificar as frequências características dos modos vibracionais que podemos associar aos grupos moleculares que formam o glicerol. Assim, na região 3300-3400 cm^{-1} detectamos uma banda larga correspondente à vibração de estiramento da ligação *OH*. A forma espectral desta banda pode sofrer alterações induzidas pela existên-

1. A escolha deste comprimento de onda está relacionada com a eficiência do conjunto espectrómetro+fotomultiplicador [*vide* Anexo A]

cia de ligações do tipo pontes de hidrogênio no grupo hidroxilo [128], e pela presença de moléculas de água. Nas regiões dos 2800-3000 cm^{-1} e dos 1500 cm^{-1} aparecem as bandas que correspondem às vibrações de estiramento e de flexão do grupo CH_2 .

Na zona $< 1200\text{cm}^{-1}$, existem três bandas largas na região entre os 350 e os 600 cm^{-1} correspondentes as vibrações intramoleculares e as estruturas relativas à vibração de estiramento da ligação C-C-O na região dos 900 cm^{-1} .

Na região das baixas frequências observam-se as bandas correspondentes às vibrações intermoleculares e a intensa difusão quasi-elástica, centrada a 0 cm^{-1} .

Para temperaturas inferiores à temperatura ambiente o PB é observado, como se pode ver na figura 6.3, em que os espectros Raman despolarizados do glicerol, numa gama de temperatura que varia entre os 93 e 310 K, são representados. Todos os espectros foram normalizados à intensidade da difusão a 489 cm^{-1} .

A temperatura da amostra foi determinada a partir da razão entre a intensidade Stokes e anti-Stokes [*vide* capítulo 3 e figura 6.6].

Os modos de alta frequência têm o comportamento esperado em função da temperatura: um alargamento das bandas e um desvio para as baixas frequências. Também é evidente que a difusão central, pouco intensa para a temperatura inferior a T_g , aumenta com o aumento da temperatura a uma taxa superior ao previsto pelo factor de população de Bose-Einstein, podendo estender-se até uma larga gama de frequências, e a frequência do pico bóson sofre um desvio no sentido das baixas frequências.

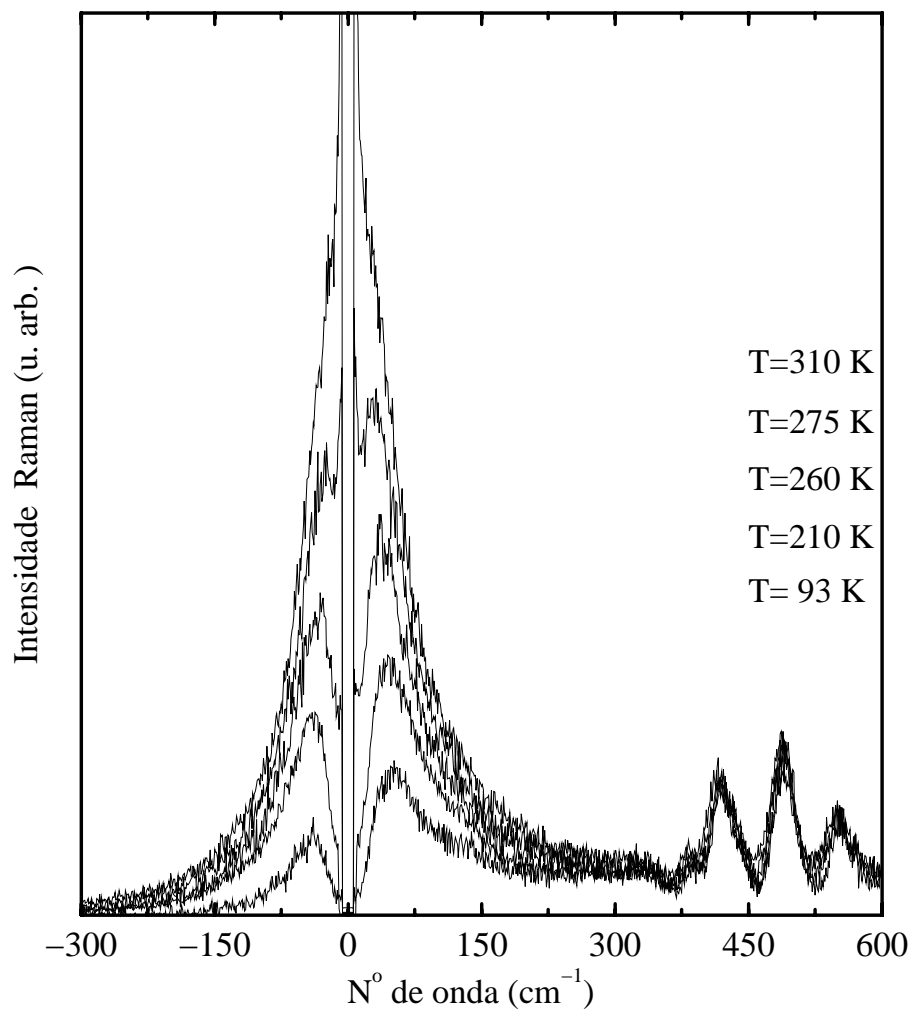


Figura 6.3 – Espectros despolarizados do glicerol em função da temperatura.

Este é o comportamento universal de todas substâncias vítreas, embora na maioria dos casos não seja claro se esta variação em frequência da posição do pico Bosão é devida a um aumento da difusão central, oriundo dos processos de relaxação estrutural, ou devida a um processo misto de relaxação e amortecimento de vibrações.

A difusão centrada a 0 cm^{-1} , que é uma característica comum a todos os sistemas vítreos e líquidos, foi denominada luz parasita, cauda da Rayleigh, difusão quasi-elástica ou excesso de difusão quasi-elástica, o que reflecte a ambiguidade da sua origem.

Para temperaturas inferiores a T_g esta difusão central, denominada LSE, pode ser atribuída a contribuições dos processos de ordem superior a um, como vimos no $v\text{-SiO}_2$.

6.2.2 Fase Sólida

A existência da mesma SRO num material vítreo quando comparado com o correspondente material cristalino é outra das características comum a todos os sistemas desordenados.

No caso da difusão Raman no glicerol, e da comparação entre os espectros de difusão Raman do cristal e do vidro [129], observamos que a única diferença entre os espectros é o alargamento das bandas no espectro do glicerol vítreo em relação ao do cristal. Razão pela qual a comparação entre a dinâmica vibracional nas duas fases deve ser feita de forma a podermos obter informação que nos permitam interpretar o processo de difusão.

Densidade de Estados de Vibração

A dinâmica vibracional do glicerol cristalino é pouco conhecida. De facto, só conhecemos um resultado para a DVS do cristal [129] obtido a partir de cálculos de dinâmica molecular. Relativamente a trabalhos experimentais, e para o glicerol vítreo, existem alguns resultados muito semelhantes, obtidos por difusão de neutrões [108, 109].

Da mesma forma que o descrito para o caso de SiO_2 , a partir da DVS do cristal poderemos obter uma DVS "filtrada", uma vez que o resultado desta aproximação é o que melhor reproduz os resultados da difusão de neutrões. O único efeito da convolução é o de redistribuir os estados vibracionais, mantendo-se a posição e intensidade relativa das bandas inalterada.

Na figura 6.4 são representadas a DVS do cristal, obtida a partir da simulação, e a DVS do vidro, obtida experimentalmente por difusão de neutrões [109] e o resultado da convolução da DVS do cristal.

Da comparação entre a DVS do vidro, quer seja a DVS "filtrada" quer a DVS obtida por INS, com a DVS do cristal, verificamos que a única diferença existente é um alargamento dos picos na DVS do vidro.

As discrepâncias observadas entre a DVS "filtrada" e o resultado da difusão de neutrões podem ter a sua origem nos parâmetros utilizados no modelo de cálculo da DVS do cristal, tal como no caso do SiO_2 . Infelizmente esta nossa suposição não pôde ser confirmada devido à inexistência de outros resultados para a DVS do cristal.

No entanto, é de notar a presença de um mínimo na região dos 250 cm^{-1} , onde se observa um "gap" na DVS do cristal, bem como a presença de um máximo na região dos 45 cm^{-1} , que correspondente à posição do PB.

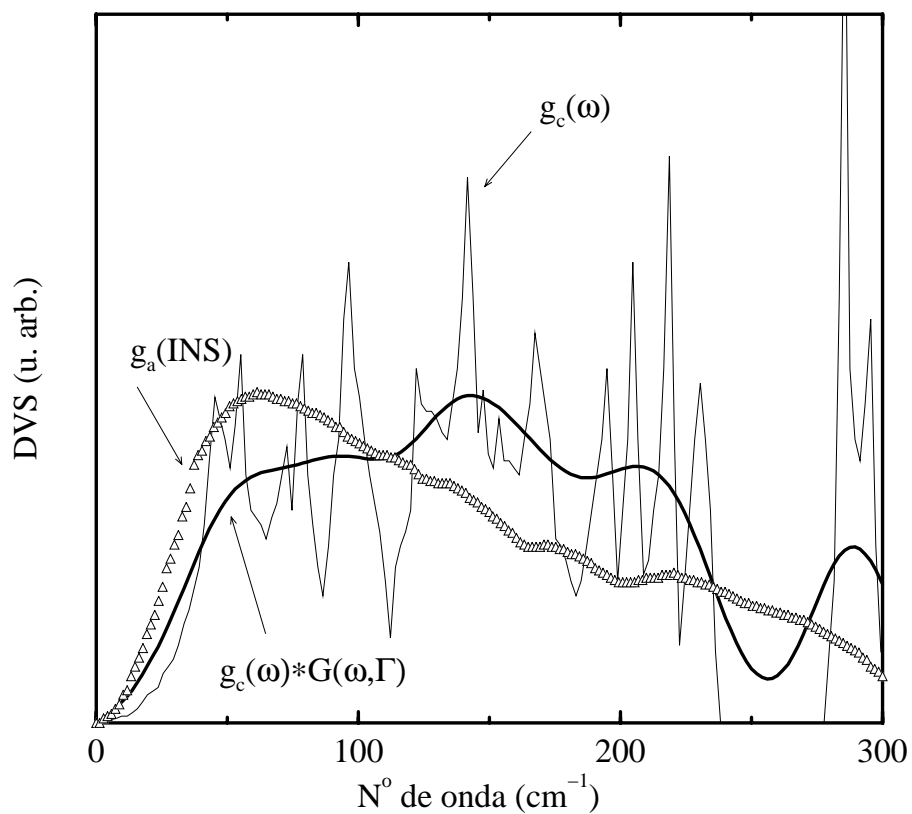


Figura 6.4 – Densidade de estados de vibração do glicerol: vidro (triângulos) [resultados de INS ref.[109]], (linha a cheio) [resultado da convolução]; cristal (traço fino)[cálculos ref.[129]]

O primeiro máximo, a cerca de 55 cm^{-1} , observado na DVS do cristal, corresponde a um modo acústico de bordo de zona, e é de referir também que a DVS do cristal de glicerol apresenta um desvio relativamente ao comportamento de Debye a partir dos 20 cm^{-1} .

Da mesma forma que para o $\nu\text{-SiO}_2$, embora o número de estados a baixas frequências seja inferior ao observado na difusão de neutrões, podemos dizer que grande parte dos estados presentes são modos relativos ao cristal.

Assumindo que, para temperaturas inferiores a T_g as contribuições relaxacionais podem ser desprezadas [8], poderemos interpretar a difusão na fase sólida com base no modelo descrito no capítulo 5.

O conhecimento da DVS do sistema, do coeficiente de acoplamento e do factor de ponderação para as contribuições de segunda ordem, permitir-nos-á comparar o espectro calculado com o experimental.

Factor de Acoplamento

A dependência linear em ω do factor de acoplamento, na região das baixas frequências, é aceite como sendo o comportamento geral em todos os sistemas desordenados. Esta aproximação a baixas frequências resulta, no caso do SiO_2 , da existência de diferente tipos de modos que apresentam diferentes acoplamentos com a radiação.

No caso do glicerol, esta aproximação mostra-se insuficiente para descrever, na totalidade, o espectro de difusão a baixas frequências. Uma outra aproximação pode ser feita, na qual se considera que os modos a baixas frequências são, na sua grande maioria, modos do tipo ondas sonoras propagativas, em que o factor de acoplamento será proporcional a ω^2 .

Utilizando a seguinte expressão [4]:

$$C(\omega) = \omega(1 - \exp\frac{-\omega}{\omega_0}) \quad (6.1)$$

a dependência em ω^2 é obtida para frequências em que $\omega \ll \omega_0$ e uma dependência linear em ω é obtida para $\omega \gg \omega_0$. A frequência ω_0 é uma frequência característica indicativa de uma alteração entre uma dispersão linear (ondas do tipo sonoro) e uma dispersão não linear, que no glicerol é de aproximadamente 20 cm^{-1} [129].

Resultados do Modelo

Comparamos na figura 6.5 os resultados do modelo obtido para $T=93 \text{ K}$ com a DVS da INS e a DVS "filtrada" com os resultados experimentais. Os resultados calculados da figura (a) foram obtidos com um factor de acoplamento proporcional a ω , e os da figura (b) com um factor de acoplamento obtido de acordo com a equação (6.1).

As contribuições dos processos de segunda ordem, também representadas, são cerca de 10% das de primeira ordem, como em todos os outros sistemas [4, 88, 130].

O factor de escala foi escolhido de forma a que as intensidades integradas entre -200 e 200 cm^{-1} nos espectros calculado e experimental fossem as mesmas.

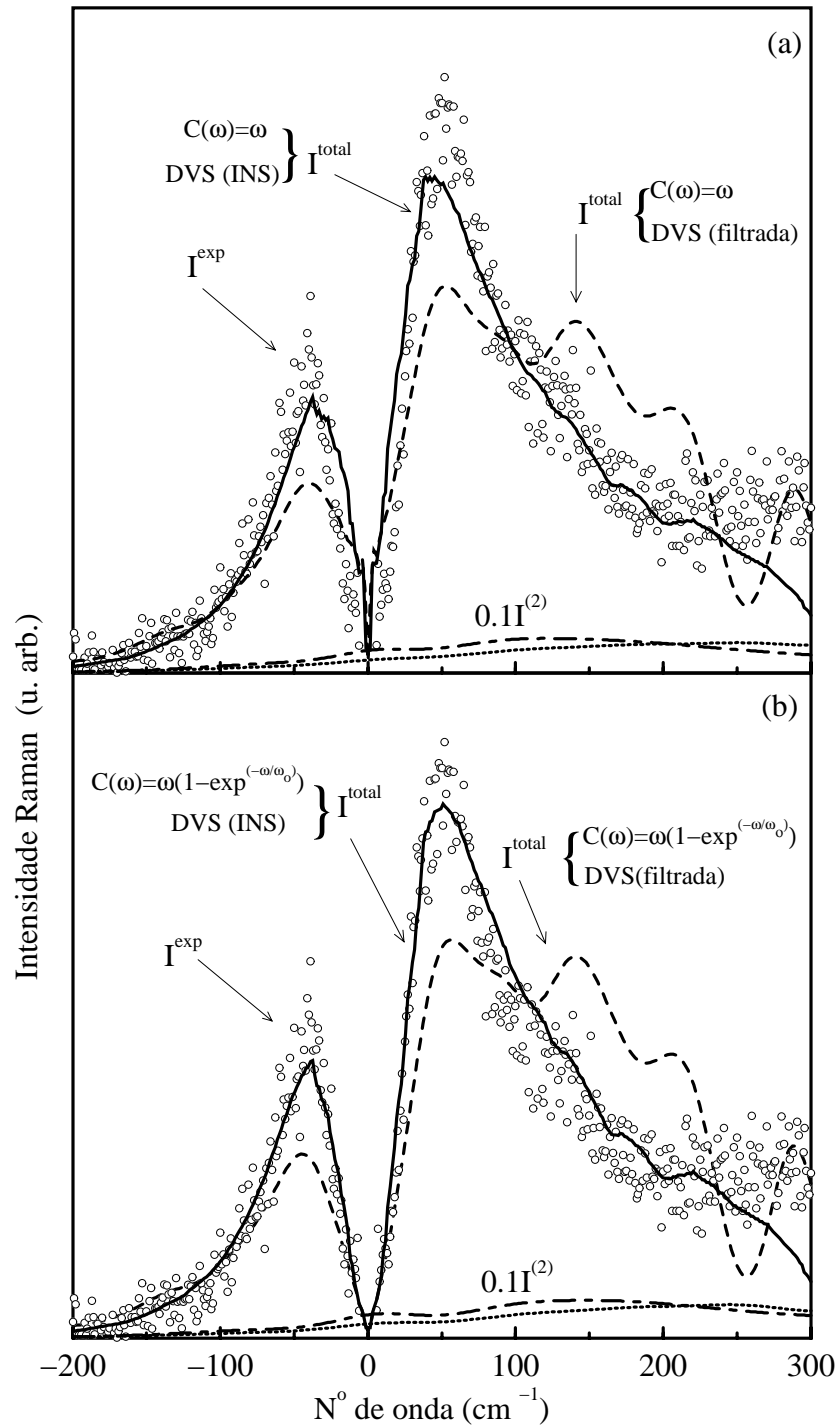


Figura 6.5 – Espectro Raman do glicerol para $T=93\text{ K}$ experimental (círculos), calculado com DVS: da INS (linha a cheio), "filtrada" (linha a ponteados). Contribuições de segunda ordem com DVS: da INS (linha com traço ponto), "filtrada" (linha a tracejado)

A forma espectral dos resultados experimentais é, de uma forma geral, bem descrita. Os dois espectros calculados, nas duas figuras, apresentam um pico Bosão. De notar também a presença de uma banda fraca, centrada à frequência zero, no espectro calculado, devida às contribuições de segunda ordem. Nos espectros calculados a partir da DVS "filtrada" a intensidade do pico Bosão é inferior à observada no cálculo com a DVS da INS, mas a sua frequência não se altera entre o cálculo feito para a figura (a) e para a figura (b), contrariamente ao espectro calculado com os resultados da DVS de neutrões, em que a posição do BP sofre um desvio para uma frequência ligeiramente superior, no caso da figura (b).

Estas discrepâncias podem ser explicadas pela forma como a DVS do sistema foi calculada ou devido a efeitos do factor de acoplamento.

Por um lado, se assumirmos que as DVS do vidro representam correctamente a sua dinâmica vibracional, o espectro calculado da figura (b) revela que no glicerol a maioria dos modos de baixa frequência são modos do tipo propagativo com $C(\omega) \propto \omega^2$, embora possam existir alguns estados localizados fortemente acoplados.

Por outro lado, se assumirmos que o factor de acoplamento é proporcional a ω , devido à coexistência de modos propagativos, localizados e do tipo do cristal, significa que as DVS do vidro não representam correctamente a dinâmica do sistema.

De referir que, no caso do SiO_2 , os resultados do modelo foram obtidos para temperaturas da ordem dos $T_g/5$ e inferiores, com resultados satisfatórios, não só para a origem do BP como para a origem do LSE. No caso do glicerol, mesmo para temperaturas próximas de T_g ($93 \text{ K} \cong T_g/2$) o resultado do modelo também descreve de uma forma bastante satisfatória quer o pico Bosão quer o LSE.

Para temperaturas próximas de T_g os processos devidos às ordens múltiplas não são desprezáveis e podem também eles competir com os processos de relaxação que poderão começar a existir para temperaturas da ordem de T_g ou superiores.

6.2.3 Fase Líquida

Quando passamos da fase sólida a uma fase líquida, as interações presentes no estado vítreo modificam-se devido ao aumento da temperatura. Outro tipo de processos intermoleculares, como as reorientações e colisões, não existentes para $T < T_g$, vão contribuir para a difusão [131]. Na região de baixas frequências, a presença destes novos processos reflecte-se no aumento da intensidade de difusão central com o aumento da temperatura.

Este aumento de difusão central e a sua relação com a dinâmica relaxacional tem sido objecto de numerosos trabalhos experimentais e teóricos. Na maioria dos estudos a interpretação da difusão a baixas frequências é feita em termos de tempos de relaxação. Outros trabalhos baseiam a sua interpretação em termos de um acoplamento entre vibrações e relaxações.

Tempo de Relaxação

A separação entre contribuição quasi-elástica, devida às flutuações na polarizabilidade do material originadas nos movimentos de reorientação ou colisão molecular, dada pela soma de uma ou mais Lorentzianas ou Gaussianas [132, 133] englobando tempos de relaxação, dos processos puramente vibracionais [134], foi uma das interpretações feitas sobre a difusão central.

Esta difusão, denominada luz parasita, cauda da Rayleigh ou difusão quasi-elástica, foi algumas vezes arbitrariamente subtraída ao espectro experimental [135, 136].

A relação entre a transição vítrea e a dinâmica relaxacional é feita, na maioria dos casos, com base na teoria de acoplamento de modos (MCT²) [137]. No entanto, as discrepâncias entre resultados experimentais e as previsões teóricas continuam a ser objecto de um largo debate e a natureza da transição continua ainda pouco conhecida.

Segunda esta teoria, a evolução dos processos relaxacionais na transição vidro-líquido seria descrita por dois tipos de relaxação denominados α e β . A relaxação β , associada a processos rápidos da ordem dos $10^{11} - 10^{12}$ Hz, teria uma dependência fraca com a temperatura e seria seguida por um processo mais lento ($10^{10} - 10^{11}$ Hz), relaxação α , que dependeria fortemente da temperatura. A interacção entre processos relaxacionais e vibracionais não é explicitamente considerada nesta teoria.

A interpretação dos resultados experimentais com base na MCT para alguns sistemas simples [138, 139, 140] parece confirmar as previsões. No entanto existem outros sistemas em que o desacordo entre resultados experimentais [108, 125, 141] obtidos por diferentes técnicas, como a difusão Raman e de neutrões, ou medidas dieléctricas [142, 143], parece indicar que as contribuições inerentes aos processos vibracionais, que em algumas análises são subtraídas ao sinal registado [144], devem ser consideradas.

As relaxações do tipo α não são observáveis na gama de frequências coberta pela difusão Raman. O nosso conjunto experimental não nos permite analisar o sinal entre -8 e 8 cm^{-1} devido às perturbações introduzidas pelas contribuições da difusão elástica.

As relaxações do tipo β são passíveis de serem detectadas na difusão quasi-elástica, para temperaturas superiores a T_g .

2. MCT-corresponde às iniciais de "Mode Coupling Theory"

Relaxação e Vibração

Num sistema desordenado homogéneo as estruturas básicas que o formam permanecem inalteradas [40, 145, 146], quando se passa da fase sólida à líquida.

Devido à coexistência dos processos vibracionais e relaxacionais, que são competitivos [8, 125, 145] entre si, a difusão Raman a baixas frequências dependem da taxa de contribuição relativa dos dois processos.

A difusão Raman devida à presença destes dois processos, pode ser descrita da seguinte forma:

$$I(\omega) = [n(\omega, T) + 1][R(\omega) + V(\omega)] \quad (6.2)$$

em que $R(\omega)$ engloba todos os processos relativos às relaxações estruturais (colisionais ou reorientacionais) e $V(\omega)$ os processos vibracionais.

A primeira análise a fazer sobre o sinal recolhido, é verificar se o sinal detectado é um processo Raman. Recorrendo aos espectros corrigidos pelo factor de população, e à diferença entre os espectros Stokes e anti-Stokes, que representamos na figura 6.6, esta verificação poderá ser feita.

Os espectros reduzidos apresentam uma simetria, o que está de acordo com o previsto pelas equações (2.37), (2.38) e (2.39). Esta observação permite-nos concluir que por um lado o sinal recolhido é de facto um sinal Raman, e por outro lado que a sua interpretação deve ser feita com base no previsto pela equação (6.2), ou seja, que também os processos relaxacionais obedecem à estatística de Bose-Einstein.

A intensidade negativa que se observa na figura 6.6 (e), no espectro obtido a partir de $\frac{I}{(n+1)} - (I_s - I_{aS})$, pode ser devida à presença de efeitos não lineares.

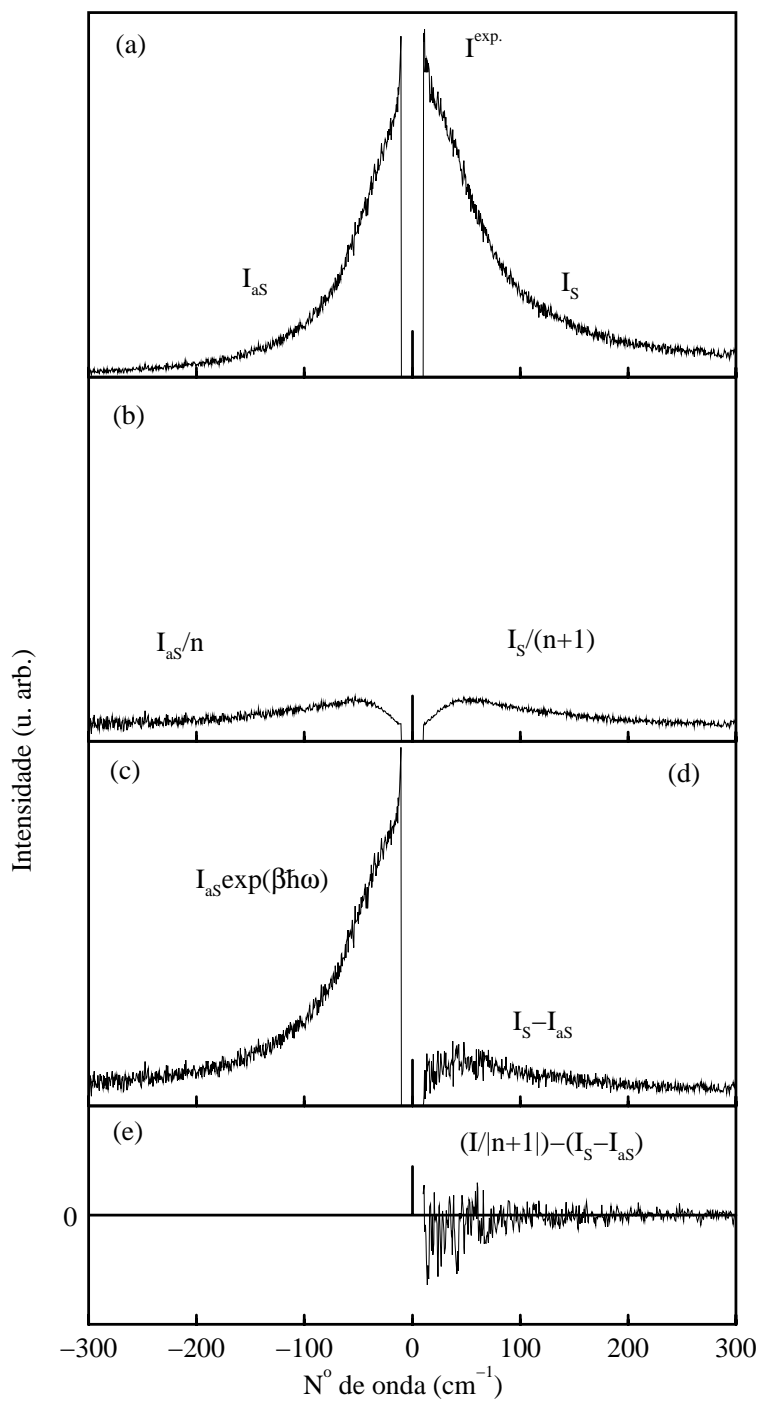


Figura 6.6 – Espectros Raman à temperatura ambiente do glicerol: (a) experimental; (b)-(e) reduzidos

A difusão a baixas frequências e a sua evolução em função da temperatura para diferentes sistemas vítreos, tem sido analisada em estudos recentes [39, 147, 148, 149], com base no trabalho de Winterling [97].

Nesta aproximação, o sinal Raman é descrito como uma função de resposta de um conjunto de osciladores, cada um associado a um modo de vibração, e com um determinado coeficiente de amortecimento.

Para temperaturas muito baixas ($T \ll T_g$), em que o tempo de vida das relaxações é muito inferior ao das vibrações, a função de resposta dos osciladores é uma função do tipo delta de Dirac. A intensidade Raman corresponde à envolvente da DVS do sistema e não existe difusão quasi-elástica.

Para temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea, existe um amortecimento das vibrações e a difusão Raman é inerente aos processos originados na redistribuição da DVS, devido à interacção entre os diferentes modos de vibração amortecidos. O espectro Raman apresentará, a baixas frequências, uma componente quasi-elástica originada pelo amortecimento das vibrações.

Quando a amplitude das relaxações é da mesma ordem de grandeza da amplitude de vibração a constante de amortecimento é grande. Neste caso, a função de resposta de um oscilador amortecido é a mesma da de um tempo de relaxação simples [150]. Por isso, é difícil concluir qual a aproximação, tempo de relaxação simples ou oscilador amortecido, que melhor descreve o processo que origina a difusão central.

Parece, no entanto, claro que, para temperaturas próximas de T_g , os processos relaxacionais e vibracionais (de primeira e segunda ordem) são competitivos entre si. A semelhança que existe entre o espectro Raman para a fase vítrea e para a fase fundida do B_2O_3 [151], e a presença de processos devidos à segunda ordem noutros líquidos viscosos [152], mostra que estes processos

podem coexistir.

Para temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea, a intensidade de difusão originada nos processos de relaxação estrutural, tem uma variação com temperatura muito superior à dos processos vibracionais, e domina o espectro de difusão.

A questão relevante para colocar é: poderemos avaliar a evolução com a temperatura destas contribuições?

6.3 Contribuição Central

A intensidade da contribuição centrada a 0 cm^{-1} pode ser obtida a partir da subtração dos processos vibracionais de primeira ordem [34, 153, 154], que podemos avaliar para o espectro a baixa temperatura (T_0), utilizando a seguinte expressão:

$$\Delta I = I(T) - \frac{I(T_0)}{n(\omega, T_0) + 1} [n(\omega, T) + 1] \quad (6.3)$$

A quantidade ΔI representa a evolução de todos os processos (relaxacionais e vibracionais) com uma dependência diferente da prevista pelo factor de população de Bose-Einstein, entre as temperaturas T_0 e T .

Na figura 6.7 representamos a diferença, dada pela equação (6.3), para temperaturas compreendidas entre 93 e 310 K. As contribuições entre -8 e 8 cm^{-1} não foram tidas em consideração.

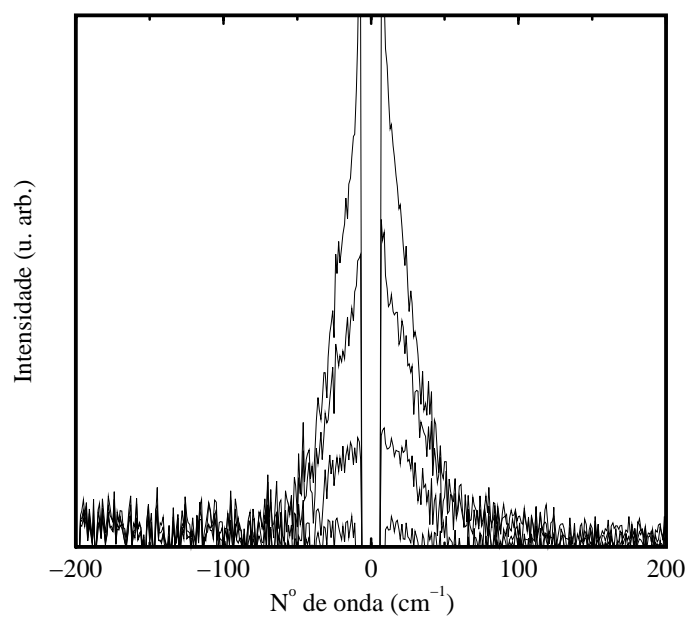


Figura 6.7 – Evolução em função da temperatura da intensidade ΔI .

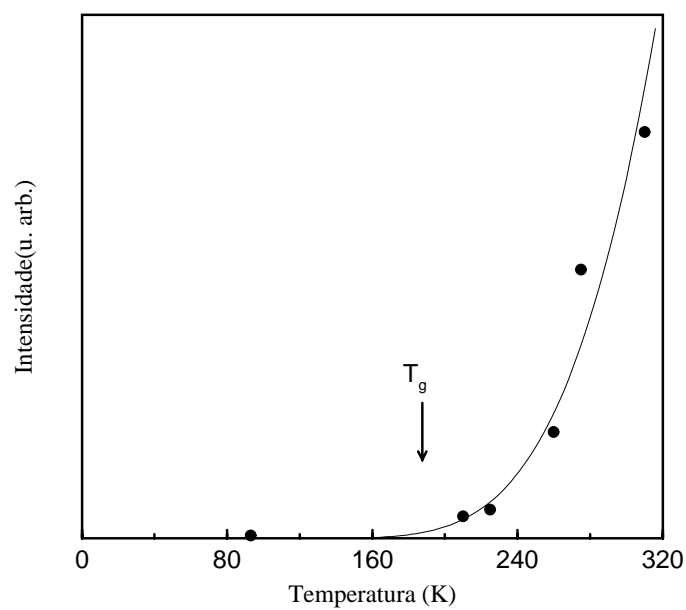


Figura 6.8 – Evolução em função da temperatura de $\int_{-150}^{150} \Delta I$

A forma espectral de ΔI depende da temperatura: com o aumento de T verifica-se o aparecimento de uma importante contribuição centrada a 0 cm^{-1} que se estende até frequências de aproximadamente 150 cm^{-1} .

Para $T = 93K$ o sistema encontra-se numa fase sólida e para $T = 243K$ numa fase viscosa, e devido a um efeito de histerese a intensidade ΔI é fraca. Com o aumento da temperatura, a intensidade aumenta devido a um aumento do número de graus de liberdade do sistema [10], razão pela qual a viscosidade do sistema diminui de uma forma exponencial [155]. No estado sólido as contribuições para a difusão têm a sua origem nos processos vibracionais, porque os movimentos de reorientação ou colisão não existem uma vez que as estruturas que formam o sistema estão "congeladas". Com o aumento da temperatura, dá-se o "descongelamento" destas estruturas, e estes novos graus de liberdade do sistema introduzem contribuições adicionais para a difusão central.

A quantificação da evolução com a temperatura da intensidade originada nestes novos graus de liberdade pode ser feita através do integral da intensidade ΔI , entre -150 e 150 cm^{-1} . Esta intensidade pode ser obtida a partir da equação (6.3) utilizando-se diferentes valores de T .

Na figura 6.8 representam-se os valores desta intensidade e a sua evolução em função da temperatura obtida com uma lei de tipo Arrhenius:

$$\langle I \rangle = I_a \exp \frac{E_a}{T} \quad (6.4)$$

em que E_a representa uma energia de activação.

A passagem da escala de temperatura de ΔT a T foi feita da forma seguinte: para $T = 93K$ consideramos que o integral da intensidade do espectro corrigido do factor de população corresponde aos graus de liberdade do estado sólido; este valor foi subtraído ao valor do integral da intensidade ΔI ;

a intensidade que resulta desta subtracção é atribuída aos novos graus de liberdade correspondentes à temperatura T . Para a fase sólida, $T = 93K$, o número de graus de liberdade é igual a $3N$, o que corresponde a termos no espectro da figura 6.8 uma intensidade nula, e assim, a evolução com a temperatura de $\int \Delta I$ pode ser relacionada com os novos graus de liberdade do sistema.

Verifica-se que a intensidade aumenta exponencialmente com a temperatura, com uma alteração bem marcada para T_g . Da avaliação desta evolução através da lei de Arrhenius obtemos um valor de cerca de 4 Kcal/mol para a energia de activação. Este resultado está dentro da gama de valores corresponde à entalpia de formação de uma ligação OH nos álcoois [156]. Este valor é ligeiramente diferente do determinado a partir de medidas de difusão de neutrões e viscosidade [157]. Esta discrepância pode ser atribuída aos erros sucessivos que se podem introduzir na avaliação do integral da intensidade a baixas frequências.

Medidas em função da temperatura para outros sistemas vítreos devem ser feitas, de forma a se determinar o número de graus de liberdade. Esta avaliação poderá ser feita, no caso particular dos sistemas com ligações por pontes de hidrogénio, não só com base na intensidade de difusão a baixas frequências, mas também tendo em consideração as alterações com a temperatura da banda a $3100-3600 \text{ cm}^{-1}$ correspondente às vibrações do grupo hidroxilo.

Em conclusão, a semelhança existente entre a fase cristalina e a fase amorfa, devida à presença das mesmas estruturas moleculares, permite-nos obter uma DVS para a fase amorfa através de uma simples redistribuição dos modos de vibração presentes na fase cristalina.

Os resultados da interpretação da difusão Raman da fase sólida de um

líquido molecular confirmam que as particularidades do estado vítreo devem ser entendidas a partir de uma análise baseada no correspondente material cristalino.

O bom acordo entre o espectro Raman calculado e o experimental, mostra que as contribuições oriundas de processos de ordens múltiplas não podem ser ignoradas.

Mostramos também que estes processos vibracionais coexistem com os relaxacionais para temperaturas próximas de T_g e não podem ser desprezados na interpretação dos processos de difusão.

Para temperaturas superiores a T_g , o aumento da difusão devida aos processos relaxacionais tem uma variação com a temperatura superior ao previsto pelo factor de população e este aumento de difusão pode ser interpretado em termos do aparecimento de novos graus de liberdade, que se libertam progressivamente com o aumento da temperatura.

7

Conclusões

As propriedades vibracionais e relaxacionais dos sistemas desordenados foram estudadas por analogia com as dos seus correspondentes materiais cristalinos. Os resultados para a densidade de estados de vibração do sistema, quer os obtidos a partir de modelos quer os experimentais, mostram que a maioria das excitações vibracionais da fase cristalina e amorfa são correlacionáveis. Esta estreita relação, entre a dinâmica vibracional nas duas fases, é inerente à presença das mesmas estruturas moleculares a nível local imposta pela química do sistema.

A existência de uma variedade de polimorfos cristalinos de sílica, formados por tetraedros de SiO_4 , permitiu-nos definir um cristal "médio" cuja densidade de estados de vibração é dada pela combinação linear do espectros de energia dos modos de vibração dos diferentes polimorfos.

A utilização do mesmo modelo no cálculo da densidade de estados de vibração da fase amorfa e de quatro dos polimorfos da sílica, mostra que o espectro de energia dos modos de vibração do cristal "médio", reflectindo os detalhes da distribuição espacial das estrutura dos diferentes polimorfos, está mais próximo de representar a densidade de estados de vibração "real" do

sistema vítreo que qualquer outro dos espectros de energia da fase cristalina.

A análise detalhada dos espectros de densidade de estados de vibração, do material desordenado, mostra que a desordem não afecta a dinâmica vibracional do cristal de uma forma aleatória: observa-se uma redistribuição dos estados vibracionais que, de uma forma simplista, foi descrita pela convolução da densidade de estados de vibração do cristal por uma função Gaussiana.

A difusão Raman foi estudada sobre um largo domínio de frequências, desde a difusão anti-Stokes, para uma frequência da ordem de $-3k_B T$, até às altas frequências, da ordem do triplo da frequência de corte. Este procedimento permitiu-nos detectar a presença de difusão originada nos processos de ordem múltipla que foi confirmada pela utilização do espectro anti-Stokes e Stokes, de forma a discriminar os processos de difusão dos processos de luminescência ou de luz parasita.

Duas ideias fundamentais estão na base da interpretação do processo de difusão Raman:

- a perda de invariância da simetria de translação, quando se passa da fase cristalina para a fase amorfa, pode ser traduzida, simplesmente, pela relaxação das regras de selecção sobre os vectores de onda.
- o número total de fótons difundidos nas duas fases é praticamente o mesmo. Com efeito, da mesma forma que o processo de difusão de primeira ordem, da fase cristalina e da fase amorfa, são comparáveis, também os processos de ordem múltipla, quer na fase cristalina quer na fase amorfa, avaliados numa larga gama de frequências, têm uma contribuição para a secção eficaz diferencial de difusão com uma ordem de grandeza comparável aos respectivos processos de difusão de primeira ordem, pelo que não podem ser desprezados.

Todas estas semelhanças experimentais, observadas nas diferentes fases cristalinas e na fase amorfa, permitiram-nos propor um modelo, com um número de parâmetros reduzido, baseado na redistribuição dos estados vibracionais do cristal e nas contribuições das ordens múltiplas (harmônicas e de combinação). Este modelo simples, permitiu-nos calcular a evolução da intensidade de difusão Raman em função da temperatura.

Os resultados obtidos, para temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea, em dois sistemas vítreos representativos, descrevem perfeitamente os resultados experimentais. A posição e intensidade das bandas em toda a gama de frequências, bem como a difusão para frequências na zona do "gap" e para frequências superiores à frequência de corte, são descritas com base nas mesmas premissas. Com efeito, a difusão de baixas frequências, pico Bosão e excesso de difusão quasi-elástica, interpretada, até ao momento, como tendo origem na difusão devido a um excesso de estados de vibração do material amorfo, é vista, neste modelo, como tendo origem em modos do tipo do cristal e em processos de ordem múltipla.

É de salientar, por um lado, que mesmo para temperaturas muito inferiores à temperatura de transição vítrea, a intensidade dos processos de ordem múltipla não é necessariamente desprezável, quando comparada com a intensidade dos processos de primeira ordem. Por outro lado, os efeitos não harmónicos, que não foram considerados nesta descrição das propriedades vibracionais dos sistemas estudados, bem como, a existência de estados suplementares localizados, específicos de cada sistema, e originados em defeitos estruturais intrínsecos ao vidro, não podem ser desprezados.

Para temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea, o aumento da difusão a baixas energias, devido aos processos relaxacionais, foi interpretado em termos de um aumento dos graus de liberdade do sistema.

Gostaríamos ainda de salientar que denominações como: pico Bosão nos materiais vítreos; modos transversais acústicos activados pela desordem (DATA¹) observados nos semicondutores amorfos ou modos longitudinais acústicos activados pela desordem nos materiais poliméricos (DLAM²), representam o mesmo conceito físico, correspondente à difusão Raman de primeira-ordem activada pela desordem, muitas vezes denominada DAFORS³. Da mesma forma que os fonões acústicos de bordo de zona são estados intrínsecos na dinâmica vibracional de todos os cristais, também a presença do pico Bosão no espectro Raman dos vidros é uma característica universal de todos os sistemas desordenados.

O comportamento específico de cada um dos diferentes tipos de sistemas deve ser interpretado tendo em consideração as particularidades da estrutura do sistema cristalino (p.ex. cristais "parentes", se existirem).

Uma melhor compreensão da desordem estrutural e das suas implicações na dinâmica vibracional do sistema passa por um melhor conhecimento da dinâmica dos cristais "parentes" e pela estrutura do vidro. Será interessante fazer um estudo da função de distribuição de vazios que existem na estrutura do material amorfo. Esta pode ser a base da explicação para a diminuição da densidade quando se passa da fase cristalina da sílica para a sua fase amorfa.

O estudo, baseado na espectroscopia Raman, é particularmente útil, uma vez que pode fazer a ligação entre a análise local das propriedades microscópicas e as observações macroscópicas.

1. DATA-corresponde às iniciais de "Disordered Activated Tansversal Acoustic"

2. DLAM-corresponde às iniciais de "Disordered Activated Longitudinal Acoustic Mode"

3. DAFORS-corresponde às iniciais de "Disordered Activated First Order Raman Scattering"

Anexo A

Caracterização do Espectrómetro JYT64000

A.1 Detector e Sistema Dispersivo

O espectrómetro T64000 está equipado com dois tipos de detectores: um CCD de 578 "pixells" e um PMT arrefecido por efeito Peltier. O sistema dispersivo, representado esquematicamente na figura A.1, é formado por um triplo monocromador com redes de difracção de 1800 traços/mm, com um sistema de barra de senos, cobrindo uma gama de comprimento de onda de 0-950 nm.

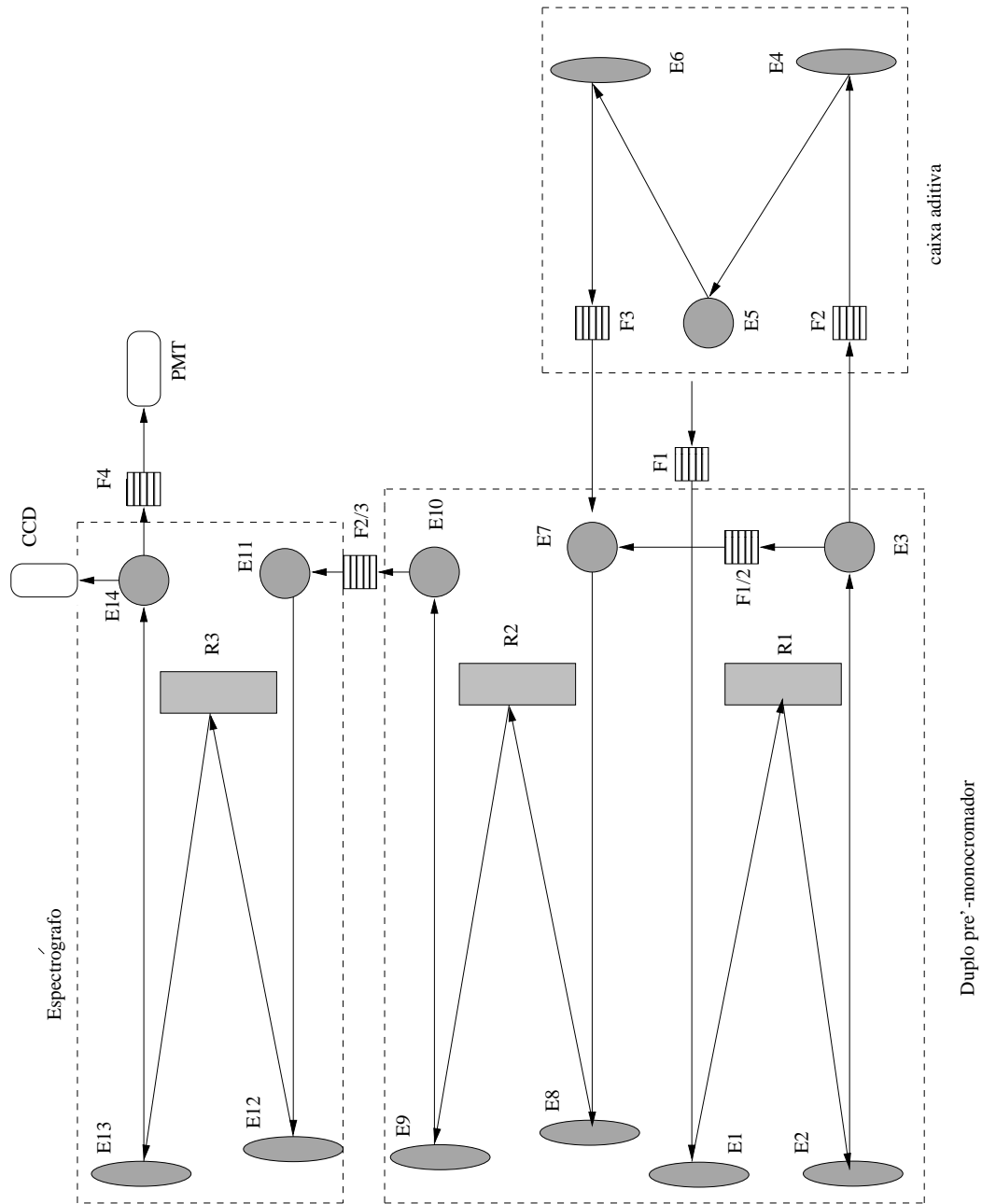


Figura A.1 – Sistema dispersivo.

A sua configuração básica é formada por: um duplo monocromador subtractivo, o pré-monocromador, mais um espectrógrafo. Existindo ainda a possibilidade do equipamento funcionar numa configuração subtractiva ou aditiva.

As fendas F_1 , F_2 , F_3 e F_4 são fendas de comando manual e as fendas $F_{1/2}$ e $F_{2/3}$ são de comando motorizado.

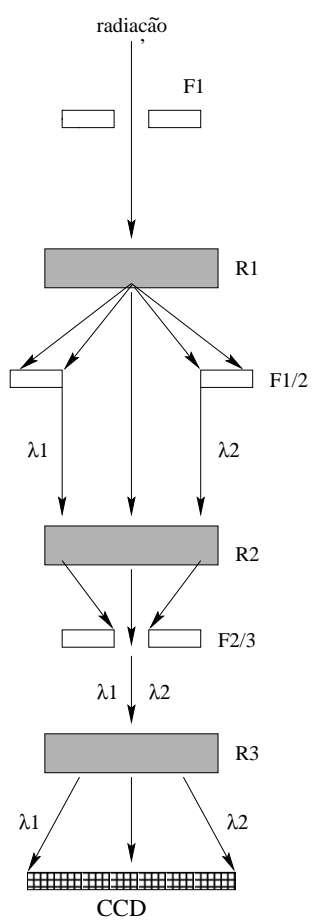
A.1.1 Funcionamento em modo subtractivo

Na configuração em modo subtractivo, cujo esquema é representado na figura A.2, o pré-monocromador actua como filtro de radiação, definindo a banda passante que depende do tipo de detector e de rede de difracção.

A radiação difundida pela amostra entra no primeiro monocromador através da fenda de entrada, F_1 , e é dispersada pela rede R_1 . A fenda de entrada do segundo monocromador, $F_{1/2}$, selecciona a banda passante: entre λ_1 e λ_2 . A rede R_2 no segundo monocromador recombina toda a radiação dispersada pelo primeiro monocromador na fenda de saída $F_{2/3}$, limitada à região espectral entre λ_1 e λ_2 . A radiação entra no terceiro monocromador e é então dispersada pela rede R_3 e recolhida pelo detector.

A.1.2 Funcionamento em modo aditivo

Na configuração de triplo aditivo, cada monocromador é utilizado como dispersor, contrariamente ao modo subtractivo em que a dispersão só é feita no terceiro monocromador. Na figura A.3 apresenta-se um esquema do funcionamento em modo aditivo.

Figura A.2 – *Modo subtrativo.*

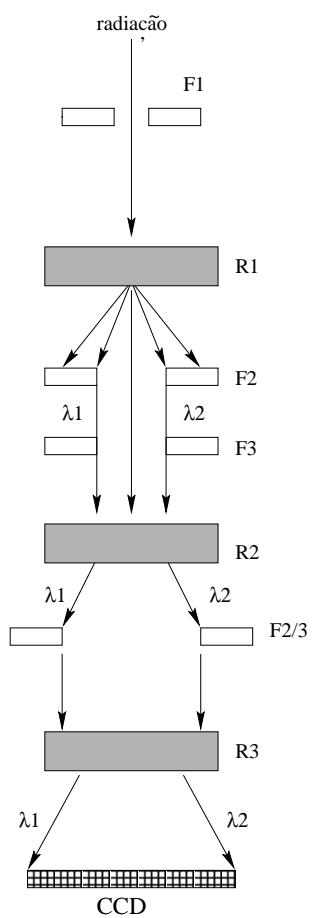


Figura A.3 – *Modo aditivo.*

A radiação difundida pela amostra entra no primeiro monocromador através da fenda de entrada, F_1 , é dispersada pela rede R_1 definindo-se assim a banda passante: entre λ_1 e λ_2 . Esta radiação depois de fazer o percurso pela "caixa aditiva" entra no segundo monocromador através da fenda F_3 e é de novo dispersada pela rede R_2 , entrando no terceiro monocromador através da fenda $F_{2/3}$. No terceiro monocromador é, de novo, dispersada pela rede R_3 e é detectada de forma equivalente ao modo substractivo.

A.2 Caracterização da Resposta do Sistema

A.2.1 Função de resposta

A determinação da função de resposta do conjunto sistema dispersivo + fotomultiplicador em função do comprimento de onda e da polarização foi feita com base em espectros de difusão anti-Stokes e Stokes do tetracloreto de carbono (CCl_4) para uma gama de comprimentos de onda entre 632.8 nm e 446 nm. A função de resposta espectral, para a polarização perpendicular aos traços das redes de difracção é representada na figura A.4.

A.2.2 Resolução

A resolução do sistema T64000, em função do comprimento de onda e da largura das fendas, foi feita utilizando o modo aditivo e substractivo e detecção monocanal (PMT) e multicanal (CCD). O resultado obtido na configuração substractiva e detecção monocanal, utilizando radiação de diferentes comprimentos de onda, é mostrado na figura A.5.

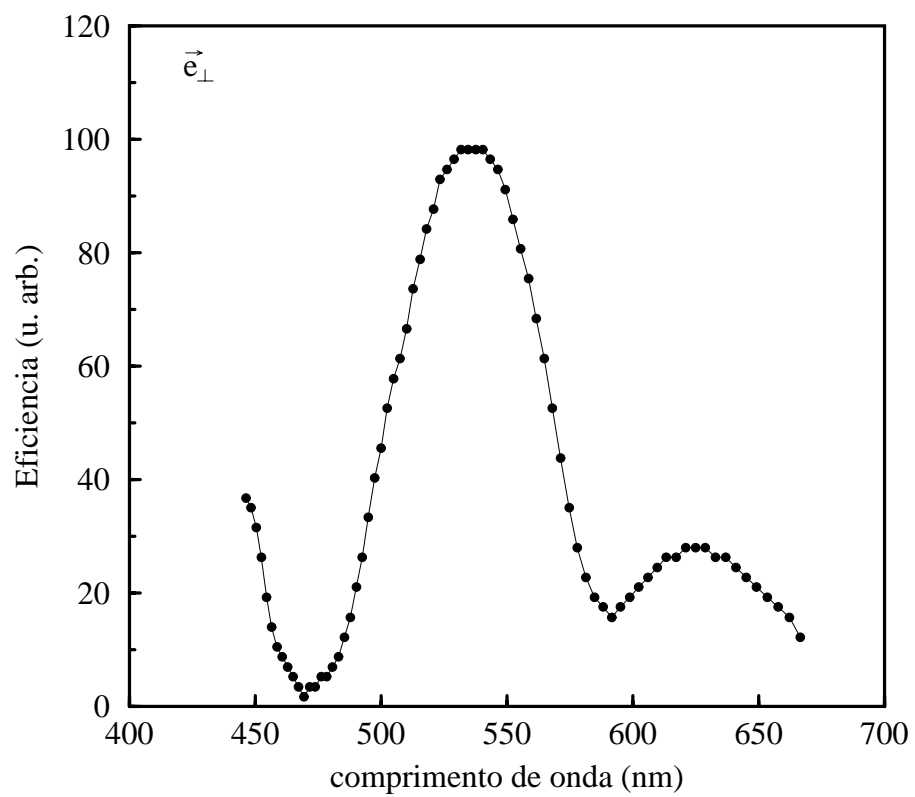


Figura A.4 – Função de resposta.

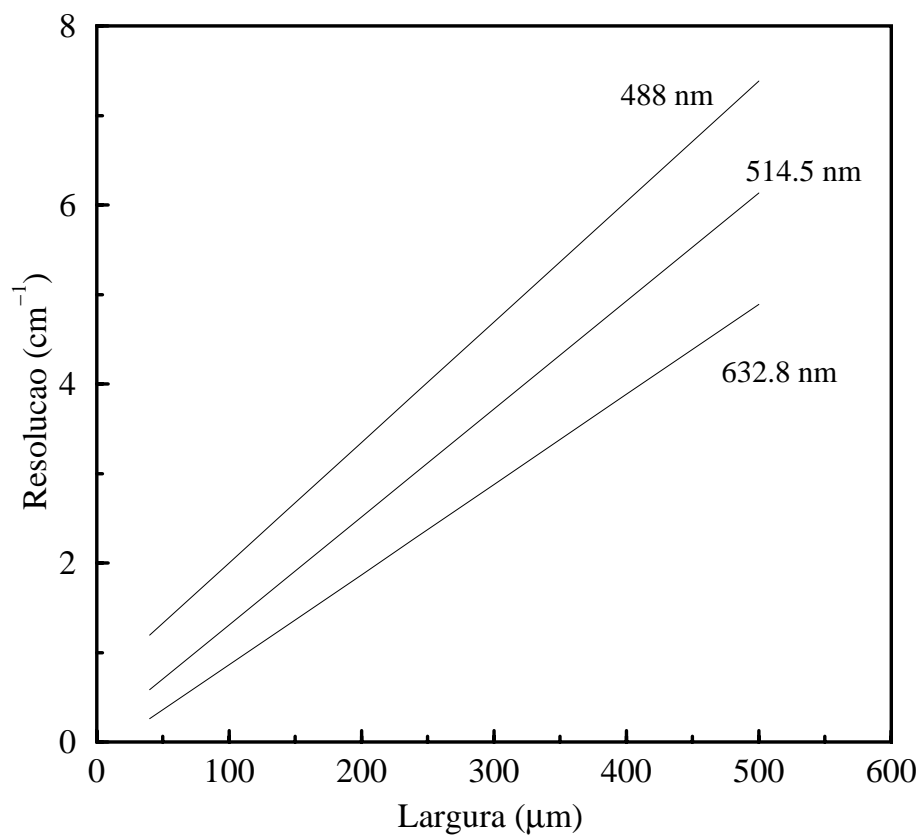


Figura A.5 – Resolução.

Lista de Figuras

2.1	Esquemática do processo de difusão Raman.	14
3.1	Representação esquemática do conjunto experimental.	30
3.2	Medida da temperatura em função do número de onda.	36
4.1	Estrutura do ν -SiO ₂	44
4.2	Estrutura do α -quartzo.	44
4.3	Varição do calor específico em função da temperatura para o α -quartzo e para o ν -SiO ₂ ref.[29].	50
4.4	Varição da condutividade térmica em função da temperatura para o α -quartzo e para o ν -SiO ₂ ref.[29].	51
4.5	Densidade de estados de vibração do α -quartzo. Resultados de cálculos: (a)ref.[55]; (b) ref.[48]; (c) ref.[56].	55
4.6	Densidade de estados de vibração da α -cristobalite. Resultados de cálculos: (a)ref.[41]; (b) ref.[59]; (c) ref.[56].	56
4.7	Densidade de estados de vibração do ν -SiO ₂ . Resultados de cálculos: (a)ref.[61]; (b) ref.[62]; (c) ref.[52].	58
4.8	Densidade de estados de vibração do ν -SiO ₂ . Resultados experimentais: (a)ref.[63]; (b) ref.[51]; (c) ref.[64]; (d) ref.[41]; (e) ref.[33]	60

4.9	Densidade de estados de vibração. Resultados de cálculos: (a)-(d)-cristal; (e) ν -SiO ₂ (linha a tracejado), soma da DVS da fase cristalina (linha).	64
4.10	Densidade de estados de vibração. Resultados de cálculos: α -quartzo (linha) [55], "filtrada" (linha a cheio).	67
4.11	Densidade de estados de vibração: (a) α -quartzo (linha) [55], ν -SiO ₂ (quadrados) [resultado de INS [51]]; (b) ν -SiO ₂ : ref.[62] (círculos), ref.[61] (linha a tracejado), ref.[52] (barras verticais), "filtrada" (linha a cheio).	68
4.12	Densidade de estados de vibração: (a) resultados de INS: ref. [33] (triângulos), ref[55] (quadrados), ref. [63] (círculos a cheio), comportamento de Debye (linha a tracejado longo); (b) o mesmo que na figura 4.11	70
4.13	Calor específico calculado: α -quartzo (triângulos), ν -SiO ₂ (círculos). Comportamento de Debye para o α -quartzo (linha a cheio) para o ν -SiO ₂ (linha a ponteadado).	72
5.1	Espectros Raman à temperatura ambiente: (a) cristobalite (b) quartzo; (c) coesite.	77
5.2	Espectros Raman à temperatura ambiente do: (a) α -quartzo; (b) ν -SiO ₂	79
5.3	Espectros Raman do α -quartzo à temperatura ambiente (a) espectro Stokes a anti-Stokes experimental; (b)–(d) espectros reduzidos.	81
5.4	Espectros Raman do ν -SiO ₂ à temperatura ambiente com polarização VV (a) espectro Stokes a anti-Stokes experimental; (b)–(d) espectros reduzidos.	82

5.5	Contribuições de segunda ordem: (a) harmónicas; (b) combinação; (c) harmónicas + combinação. (d) Espectro experimental do α -quartzo. Contribuições de segunda ordem: combinação + 50% harmónicas [traço fino].	86
5.6	Contribuições de segunda ordem: (a) harmónicas; (b) combinação; (c) harmónicas + combinação. (d) Espectro experimental do ν -SiO ₂ . Contribuições de segunda ordem: combinação + 50% harmónicas [traço fino].	88
5.7	Espectros Raman à temperatura ambiente e contribuições das ordens múltiplas [linha a cheio] do: (a) α -quartzo; (b) ν -SiO ₂	91
5.8	Espectros reduzidos do ν -SiO ₂ à temperatura ambiente: polarizado (em cima) despolarizado (em baixo) (a) $C(\omega)=\text{const}$, (b) $C(\omega) \propto \omega$, (c) $C(\omega) \propto \omega^2$	95
5.9	Factor de acoplamento calculado com: (a) DVS da INS (b) DVS "filtrada". $C(\omega) \propto \omega$ (linha a cheio); $C(\omega) \propto \omega^2$ (linha a ponteadado).	98
5.10	Espectro Raman do ν -SiO ₂ à temperatura ambiente, (a) calculado: primeira ordem (linha a cheio), segunda ordem (linha a ponteadado); (b) comparação entre o espectro experimental HV (círculos) e o espectro calculado (linha a cheio), contribuições das ordens múltiplas (linha a ponteadado)	101
5.11	Densidade de estados de vibração (a) resultados de Raman (círculos), contribuição de Debye (linha a tracejado longo), resultados de INS: ref. [33] (triângulos), ref[55] (quadrados), ref. [63] (círculos a cheio); (b) o mesmo que na figura 4.11	103
5.12	Espectro Raman experimental (círculos), calculado com as DVS da figura 5.11 (mesmos símbolos da figura 5.11)	105

5.13	Espectro Raman experimental (círculos), calculado (linha a cheio)	107
6.1	Variação do volume em função da temperatura.	114
6.2	Espectros Raman do glicerol à temperatura ambiente.	116
6.3	Espectros despolarizados do glicerol em função da temperatura.	119
6.4	Densidade de estados de vibração do glicerol: vidro (triângulos) [resultados de INS ref.[109]],(linha a cheio) [resultado da convolução]; cristal (traço fino)[cálculos ref.[129]	122
6.5	Espectro Raman do glicerol para T=93 K experimental (círculos), calculado com DVS: da INS (linha a cheio), "filtrada" (linha a ponteados). Contribuições de segunda ordem com DVS: da INS (linha com traço ponto), "filtrada" (linha a tracejado) . .	125
6.6	Espectros Raman à temperatura ambiente do glicerol: (a) experimental; (b)-(e) reduzidos	130
6.7	Evolução em função da temperatura da intensidade ΔI	133
6.8	Evolução em função da temperatura de $\int_{-150}^{150} \Delta I$	133
A.1	Sistema dispersivo.	142
A.2	Modo substractivo.	144
A.3	Modo aditivo.	145
A.4	Função de resposta.	147
A.5	Resolução.	148

Bibliografia¹

- [1] C. V. Raman and K. S. Krishnan. *Nature*, 121:619, 1928.
- [2] D. A. Long. *Raman Spectroscopy*. McGraw Hill, 1977.
- [3] W. Hayes and R. Loudon. *Scattering Light by Crystal*. Willey, 1978.
- [4] A. Zwick and R. Carles. *Phys. Rev. B*, 48:6024, 1993.
- [5] R. Shuker and R. W. Gammon. *Phys. Rev. Lett.*, 25:222, 1970.
- [6] J. Jäckle. Low frequency raman scattering in glasses. In W. A. Phillips, editor, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, volume 24. Spring-Verlag, 1981.
- [7] A. Fontana, F. Rocca, M. P. Fontana, B. Rosi, and A. J. Dianoux. *Phys. Rev. B*, 41:3778, 1990.
- [8] T. Achibat, A. Boukenter, and E. Duval. *J. Chem. Phys.*, 99:2046, 1993.
- [9] M. C. Cardona. Resonance phenomena. In M. C. Cardona and G. Güntherodt, editors, *Light Scattering in Solids II*, volume 50. Spring-Verlag, 1982.

1. A forma como apresentamos a lista bibliográfica é devida ao tipo de processador de texto utilizado.

- [10] L. Landau and E. Lifchitz. *Électrodynamique des Milieux Continus*. Mir, 1969.
- [11] R. Loudon. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A275:218, 1963.
- [12] J. P. Mathieu. *Spectre de Vibrations et Symetrie des Molecules et des Cristaux*. Hermann, 1945.
- [13] M. Tinkham. *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, 1964.
- [14] M. Ivanda. *Phys. Rev. B*, 46:14893, 1992.
- [15] W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman. Framework silicates. In *Rock-Forming Minerals*, volume 4. Longman, Green & CO LTD, 1963.
- [16] Y. Xu and W. Y. Ching. *Phys. Rev. B*, 44:11048, 1991.
- [17] N. R. Keskar and J. R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, 46:1, 1992.
- [18] Y. P. Li and W. Y. Ching. *Phys. Rev. B*, 31:2172, 1985.
- [19] R. W. C. Wyckoff. *Crystal Structures*, volume I and II. Wiley-Interscience, 1964.
- [20] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, and F. F. Bentley. *Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations*. Wiley-Interscience, 1972.
- [21] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto. *J. of Raman Spectroscopy*, 10:253, 1981.
- [22] J. P. Rino, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, Aiichiro Nakano, and P. Vashishta. *Phys. Rev. B*, 47:3053, 1993.

- [23] W. Jin, R. K. Kalia, P. Vashishta, and J. P. Rino. *Phys. Rev. B*, 50:118, 1994.
- [24] R. S. Carmichael, editor. *Handbook of Physical Properties of Rocks*, volume II. CRC Press Inc, 1982.
- [25] R. C. Weast, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRS Press, 1983.
- [26] G. P. Srivastava. *The Physics of Phonons*. Adam Hilger, 1st edition, 1990.
- [27] S. N. Taraskin and S. R. Elliott. *Philos. Mag. B*, 77:403, 1998.
- [28] N. Bilir and W. A. Phillips. *Philos. Mag. B*, 32:133, 1975.
- [29] S. R. Elliott. *Physics of Amorphous Materials*. Longman Scientific & Technical, 2nd edition, 1990.
- [30] G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, and G. A. Saunders. *Philos. Mag. B*, 71:539, 1995.
- [31] A. P. Sokolov, R. Calemczuk, B. Salce, A. Kisliuk, D. Quitmann, and E. Duval. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2405, 1997.
- [32] W. A. Phillips, editor. *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, volume 24. Springer-Verlag, 1981.
- [33] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, and W. A. Phillips. *Phys. Rev. B*, 34:5665, 1986.
- [34] A. Brodin and L. M. Torell. *J. of Raman Spectroscopy*, 27:723, 1996.

- [35] P. Benassi, A. Fontana, W. Frizzera, M. Montagna, V. Mazzacurati, and G. Signorelli. *Philos. Mag. B*, 71:761, 1995.
- [36] L. I. Deich. *Phys. Rev. B*, 51:8131, 1995.
- [37] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, P. P. Parshin, A. P. Sokolov, and M.G. Zemlyanov. *Europhys. Lett.*, 11:43, 1990.
- [38] S. R. Elliott. *Europhys. Lett.*, 19:201, 1992.
- [39] A. Brodin, L. Börjesson, D. Engberg, L. M. Torell, and A. P. Sokolov. *Phys. Rev. B*, 53:11511, 1996.
- [40] F. J. Bermejo, A. Criado, and J. L. Martinez. *Phys. Lett. A*, 195:236, 1994.
- [41] M. T. Dove, M. J. Harris, A. C. Hannon, J. M. Parker, and I. P. Swainson and M. Gambhir. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1070, 1997.
- [42] I. Simon and H. O. McMahon. *J. Chem. Phys.*, 21:23, 1953.
- [43] W. G. Spitzer and D. A. Kleinman. *Phys. Rev.*, 121:1324, 1961.
- [44] J. F. Scott and S. P. S. Porto. *Phys. Rev. B*, 161:903, 1967.
- [45] X. Gonze, D. C. Allan, and M. P. Teter. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3603, 1992.
- [46] C. Lee and X. Gonze. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1686, 1994.
- [47] R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell, and B.O. Mysen. *Phys. Rev. Lett.*, 57:747, 1986.
- [48] M. E. Striefler and G. R. Barsch. *Phys. Rev. B*, 12:4553, 1975.

- [49] J. Etchepare, M. Merian, and P. Kaplan. *J. Chem. Phys.*, 68:1531, 1978.
- [50] N. Ahmad, C. M. M. Nex, and W. A. Phillips. *Philos. Mag. B*, 57:677, 1988.
- [51] F. L. Galeener, A. J. Leadbetter, and M. W. Stringfellow. *Phys. Rev.*, 27:1052, 1983.
- [52] W. Jin, P. Vashishta, R. K. Kalia, and J. P. Rino. *Phys. Rev. B*, 48:9359, 1993.
- [53] M. Grimsditch, S. Popova, V. V. Brazhkin, and R. N. Voloshin. *Phys. Rev. B*, 50:12984, 1994.
- [54] K. J. Kingma, R. E. Cohen, R. J. Hemley, and H. Mao. *Nature*, 374:243, 1995.
- [55] C. Lee and X. Goze. *Phys. Rev. B*, 51:8610, 1995.
- [56] J. P. Rino. Resultados privados. Não publicados.
- [57] D. Strauch and B. Dorner. *J. Phys.: Condens. Matter*, 5:6149, 1993.
- [58] X. Gonze, J. C. Charlier, D. C. Allan, and M. P. Teter. *Phys. Rev. B*, 50:13035, 1994.
- [59] I. P. Swainson and M. T. Dove. *Phys. Rev. Lett.*, 71:193, 1993.
- [60] A. Chehaidar, R. Carles, A. Zwick, C. Meunier, B. Cros, and J. Durand. *J. Non-Cryst. Solids*, 169:37, 1994.
- [61] L. Guttman and S. Rahman. *J. Non-Cryst. Solids*, 75:419, 1985.
- [62] B. Guillot and Y. Guissani. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2401, 1997.

- [63] J. M. Carpenter and D. L. Price. *Phys. Rev. Lett.*, 54:441, 1985.
- [64] M. Arai, A. C. Hannon, T. Otomo, A. Hiramatsu, and T. Nishijima. *J. Non-Cryst. Solids*, 192 & 193:230, 1995.
- [65] U. Buchenau, N. Nücker, and A. J. Dianoux. *Phys. Rev. Lett.*, 53:2316, 1984.
- [66] A. J. Dianoux. *Philos. Mag. B*, 59:17, 1989.
- [67] B. Granéli and U. Dahlborg. *J. Non-Cryst. Solids*, 109:295, 1989.
- [68] J. E. Graebner, B. Golding, and L. C. Allen. *Phys. Rev. B*, 34:5696, 1986.
- [69] A. P. Sokolov, A. Kisliuk, M. Soltwisch, and D. Quitmann. *Phys. Rev. Lett.*, 69:1540, 1992.
- [70] E. Duval, N. Garcia, A. Boukenter, and J. Serughetti. *J. Chem. Phys.*, 99:2040, 1993.
- [71] F. Terki, C. Levelut, M. Boissier, and J. Pelous. *Phys. Rev. B*, 53:2411, 1996.
- [72] N. Theodorakopoulos and J. Jäckle. *Phys. Rev. B*, 14:2637, 1976.
- [73] L. Gil, M. A. Ramos, A. Bringer, and U. Buchenau. *Phys. Rev. Lett.*, 70:182, 1993.
- [74] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, J. Pelous, and H. R. Schober. *Phys. Rev. B*, 48:16318, 1993.
- [75] C. Masciovecchio, G. Ruocco, F. Sette, P. Benassi, A. Cunsolo, M. Krisch, V. Mazzacurati, A. Mermet, G. Monaco, and R. Verbeni. *Phys. Rev. B*, 55:8049, 1997.

- [76] P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3835, 1996.
- [77] J. E. Smith, M. H. Brodsky, B.L. Crowder, M. I. Nathan, and A. Pinczuk. *Phys. Rev. Lett.*, 26:642, 1973.
- [78] A. Chehaidar, M. Djafari-Rouhani, and A. Zwick. *J. Non-Cryst. Solids*, 192 & 193:238, 1995.
- [79] S. K. Sharma, J. F. Mammone, and M. F. Nicol. *Nature*, 292:140, 1981.
- [80] G. Serghiou, A. Zerr, L. Chudinovskikh, and R. Boehler. *Gheophysical Research Letters*, 22:441, 1995.
- [81] S. N. Taraskin and S. R. Elliott. "Preprint". A ser publicado.
- [82] R. B. Stephens. *Phys. Rev. B*, 8:2896, 1973.
- [83] P. Gillet, A. Le Cléac'h, and M. Madon. *J. Gheophys. Res.*, 95:21635, 1990.
- [84] Q. Williams, R. J. Hemley, M. B. Kruger, and R. Jeanloz. *J. Gheophys. Res.*, 98:22157, 1993.
- [85] R. Shuker and R. W. Gammon. Raman scattering in amorphous materials. In M. Balkanski, editor, *IIth Internatinal Conference on Light Scattering in Solids*, page 334. Flammarion, 1971.
- [86] P. Benassi, O. Pilla, V. Mazzacurati, M. Montagna, G. Ruocco, and G. Signorelli. *Phys. Rev. B*, 44:11734, 1991.
- [87] E. Duval, V. N. Novikov, and A. Boukenter. *Phys. Rev. B*, 48:16785, 1993.

- [88] A. Chehaidar, A. Zwick, R. Carles, and J. Bandet. *Phys. Rev. B*, 50:5345, 1994.
- [89] A. J. Martin and W. Brenig. *Phys. Status Solidi B*, 64:163, 1974.
- [90] V. K. Malinovsky and A. P. Sokolov. *Solid State Commun.*, 57:757, 1986.
- [91] G. Carini, M. Federico, A. Fontana, and G.A. Saunders. *Phys. Rev. B*, 47:3005, 1993.
- [92] N. Ahmad and Matiullah. *Solid State Commun.*, 76:433, 1990.
- [93] M. A. Ramos. *Phys. Rev. B*, 49:702, 1994.
- [94] E. Whalley and J. E. Bertie. *J. Chem. Phys.*, 46:1264, 1967.
- [95] J. S. Lannin. *Solid State Commun.*, 12:947, 1973.
- [96] R. J. Nemanich. *Phys. Rev. B*, 16:1655, 1977.
- [97] G. Winterling. *Phys. Rev. B*, 12:2432, 1975.
- [98] A. Fontana, G. Carini, A. Brodin, L. M. Torell, L. Börjesson, and G. A. Saunders. *Philos. Mag. B*, 71:525, 1995.
- [99] A. P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, and E. Duval. *Phys. Rev. B*, 48:7692, 1993.
- [100] N. Maley and J. S. Lannin. *Phys. Rev. B*, 35:2456, 1987.
- [101] F. Li and J. S. Lannin. *Phys. Rev. B*, 39:6220, 1989.
- [102] R. M. Martin and F. L. Galeener. *Phys. Rev. B*, 23:3071, 1981.

- [103] R. A. Barrio, F. L. Galeener, E. Martinez, and R. J. Elliott. *Phys. Rev. B*, 48:15672, 1993.
- [104] F. Gervais and B. Piriou. *Phys. Rev. B*, 11:3944, 1975.
- [105] F. L. Galeener and G. Lucovsky. Second-order vibrational spectra of vitreous silica. In M. Balkanski, R. C. C. Leite, and S. P. S. Porto, editors, *IIIth Internatinal Conference on Light Scattering in Solids*, page 641. Flammarion, 1975.
- [106] M. B. Smirnov. *Solid State Commun.*, 86:459, 1993.
- [107] W. A. Phillips, U. Buchenau, N. Nücker, A. J. Dianoux, and W. Petry. *Phys. Rev. Lett.*, 63:2381, 1989.
- [108] J. Wuttke, J. Hernandez, G. Li, G. Coddens, H. Z. Cummins, F. Fujara, W. Petry, and H. Sillescu. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3052, 1994.
- [109] J. Dawidowski, F. J. Bermejo, R. Fayos, R. Fernandez Perea, S. M. Bennington, and A. Criado. *Phys. Rev. E*, 53:5079, 1996.
- [110] S. Guha and G. E. Walrafen. *J. Chem. Phys.*, 80:3807, 1984.
- [111] F. Rocca and A. Fontana. *Philos. Mag. B*, 59:57, 1989.
- [112] A. Criado, F. J. Bermejo, A. de Andres, and J. L. Martinez. *Molec. Phys.*, 82:787, 1994.
- [113] A. S. Pine. *Phys. Rev.*, 185:1187, 1969.
- [114] Q. Wang, G. A. Saunders, E. F. Lambson, P. Tschaufeser, S. C. Parker, and B. J. James. *Phys. Rev. B*, 45:10242, 1992.
- [115] C. Laermans and V. Keppens. *Phys. Rev. B*, 51:8158, 1995.

- [116] G. Dixon, P. A. Watson, J. P. Wicksted, and D. Bromwell. *J. Lumin.*, 60 61:430, 1994.
- [117] B. P. Dwivedi and B. N. Khanna. *J. Phys. Chem. Solids*, 56:39, 1995.
- [118] C. A. Angell. *Science*, 267:1924, 1995.
- [119] T. Achibat, A. Boukenter, E. Duval, G. Lorentz, and S. Etienne. *J. Chem. Phys.*, 95:2949, 1991.
- [120] L. Mandelkern, R. Alamao, W. L. Mattice, and R. G. Snyder. *Macromolecules*, 19:2404, 1986.
- [121] H. Nishide, M. Ohynagi, O. Okada, and E. Tsuchida. *Macromolecules*, 19:496, 1986.
- [122] R. G. Snyder, N. E. Schlotter, R. Alamo, and L. Mandelkern. *Macromolecules*, 19:621, 1985.
- [123] C. H. Wang and R. B. Wright. *J. Chem. Phys.*, 55:1617, 1971.
- [124] Y. H. Jeong, S. R. Nagel, and S. Bhattacharya. *Phys. Rev. A*, 34:602, 1986.
- [125] E. Rössler, A. P. Sokolov, A. Kisliuk, and D. Quitmann. *Phys. Rev. B*, 49:14967, 1994.
- [126] W. T. Grubbs and R. A. MacPhail. *J. Chem. Phys.*, 100:2561, 1994.
- [127] S. Kojima. *Phys. Rev. B*, 47:2924, 1993.
- [128] I. Auzanneau an D. Combes and A. Zwick. *J. of Raman Spectroscopy*, 22:227, 1991.

- [129] F. J. Bermejo, A. Criado, A. de Andres, E. Enciso, and H. Schober. *Phys. Rev. B*, 53:5259, 1996.
- [130] R. Carles, A. Zwick, C. Moura, and M. Djafari-Rouhani. *Philos. Mag. B*, 77:397, 1998.
- [131] M. P. Fontana, G. Maisano, P. Migliardo, and F. Wanderlingh. *J. Chem. Phys.*, 69:676, 1978.
- [132] O. Conde and J. Teixeira. *J. Physique*, 44:525, 1986.
- [133] V. Mazzacurati and P. Benassi. *Chem. Phys.*, 112:147, 1987.
- [134] F. Aliotta, C. Vasi, G. Maisano, D. Majolino, F. Mallamace, and P. Migliardo. *J. Chem. Phys.*, 84:4731, 1986.
- [135] J. L. Rousset, E. Duval, and A. Boukenter. *J. Chem. Phys.*, 92:2150, 1990.
- [136] M. H. Brooker, O. F. Nielson, and E. Praestgaard. *J. of Raman Spectroscopy*, 19:71, 1988.
- [137] W. Götze and L. Sjögren. *Rep. Prog. Phys.*, 55:241, 1992.
- [138] G. Li, W. M. Du, X. K. Chen, H. Z. Cummins, and N. J. Tao. *Phys. Rev. A*, 45:3867, 1992.
- [139] G. Li, W. M. Du, A. Sakai, and H. Z. Cummins. *Phys. Rev. A*, 46:3343, 1992.
- [140] E. Rössler, A. P. Sokolov, P. Eiermann, and U. Warschewske. *Physica A*, 201:237, 1993.
- [141] A. P. Sokolov, W. Steffen, and E. Rössler. *Phys. Rev. E*, 52:5105, 1995.

- [142] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, B. Schiener, R. Bömer, and A. Loidl. *Europhys. Lett.*, 33:611, 1996.
- [143] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, and J. P. Carini. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1108, 1990.
- [144] F. Fujara, W. Petry, R. M. Diehl, W. Schnauss, and H. Sillescu. *Europhys. Lett.*, 14:563, 1991.
- [145] A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk, and D. Quitmann. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2062, 1993.
- [146] C. Masciovecchio, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, A. Cunsolo, M. Krisch, A. Mermet, M. Soltwisch, and R. Verbeni. *Phys. Rev. Lett.*, 80:544, 1998.
- [147] V. Z. Gochiyaev, V. K. Maninovsky, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov. *Philos. Mag. B*, 63:777, 1991.
- [148] S. Kojima and V. N. Novikov. *Phys. Rev. B*, 54:222, 1996.
- [149] A. P. Sokolov. *Philos. Mag. B*, 77:341, 1998.
- [150] A. Zwick and G. Landa. *J. of Raman Spectroscopy*, 25:849, 1994.
- [151] R. Shuker and R. W. Gammon. *J. Chem. Phys.*, 55:4784, 1971.
- [152] C. Raptis and R. L. McGreevy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:5471, 1992.
- [153] G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, A. Fontana, A. Leonardi, G. A. Saunders, and A. Brodin. *Phys. Rev. B*, 52:9342, 1995.

- [154] K. E. Lipinska-Kalita, A. Fontana, A. Leonardi, G. Carini and G. D'Angelo, G. Tripodo, and G. A. Saunders. *Philos. Mag. B*, 71:571, 1995.
- [155] T. A. Litovitz and D. Sette. *J. Chem. Phys.*, 21:17, 1953.
- [156] W. A. P. Luck. Structure of water and aqueous solution. In W. A. P. Luck, editor, *Proceedings of the International Symposium*, page 247. Verlag Chemie, Physik Verlag, 1973.
- [157] C. M. Roland and K. L. Ngai. *J. Chem. Phys.*, 103:2552, 1995.