



Instituto de Física (UFMT)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

2009

Modos Acústicos em Cristais Monoclínicos

Thiago Nunes Jorge

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria

— Março de 2009 —

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Thiago Nunes Jorge

Modos Acústicos em Cristais Monoclínicos

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Mato Grosso como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria

Cuiabá-MT

— Março de 2009 —

*Aos meus pais Carlos e Denise e meus irmãos Lucas e Rafael, pois não
teria chegado tão longe sem o amor incondicional de minha família.*

“Você ganha força, coragem e confiança a cada experiência em que enfrenta o medo. Você tem de fazer exatamente aquilo que acha que não consegue.”

Eleanor Roosevelt

Agradecimentos

À Deus, em primeiro lugar, por ter me dado forças para chegar ao término deste trabalho.

À meus pais Carlos Roberto Jorge e Denise Nunes Jorge e irmãos Lucas Nunes Jorge e Rafael Nunes, pelo incentivo, apoio em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador professor Dr. Jorge Luiz Brito de Faria (Hulk), pela orientação, paciência e demonstração de amizade. Por todo afincamento na orientação e pela excelência de seu trabalho.

Aos meus colegas e amigos e companheiros do curso de Física, que me acompanharam durante esse período, Marceliano, Gustavo, Roney, Luiz Fernando, Marcelo, Bruno entre outros pelos momentos de descontração e lazer.

Em especial para, Waleska Gonçalves de Lima, Sidney Rogério Ferreira, Douglas Gonçalves de Lima e Pâmela Marques de Arruda, por termos passados juntos pelos intempérios, aborrecimentos e alegrias desta fase tão importante de nossa vida.

Aos professores, Alberto Sebastião de Arruda, Ricardo Rodrigues de França Bento, Teldo Anderson Pereira da Silva que me auxiliaram e incentivaram a seguir em frente.

Agradecimento especial a Dulce Correa da Costa, pela grande ajuda em um momento decisivo de minha vida. Sou eternamente grato a você.

À agência de fomento CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro.

Resumo

Palavras-chave:

O estudo da elasticidade é de fundamental importância para a engenharia de novos materiais. Existem várias forças responsáveis pela formação dos cristais, principalmente da interação de elétrons e prótons. Ligações covalentes, iônicas e metálicas são usadas para descrever as distintas maneiras de como a interação eletrostática se manifesta na formação dos cristais. Os cristais, por sua vez, possuem propriedades intrínsecas à sua estrutura tais como: condução de calor, transporte de cargas, interação com a radiação, capacidade de se deformar em função das perturbações externas, sendo que esta última corresponde às propriedades mecânicas subdivididas em *elasticidade*, *viscoelasticidade*, *plasticidade* e *viscoplasticidade*. As constantes elásticas governam o comportamento mecânico de um material. Neste trabalho, apresentamos um estudo detalhado a respeito das constantes elásticas em cristais, com ênfase em sistemas com simetria monoclínica. No final, apresentamos algumas observações importantes sobre cristais de aminoácidos, dentre eles, a Alanina e a Glicina. No primeiro, apresentamos os cálculos das constantes elásticas usando resultados experimentais de medidas Brillouin. No segundo, usamos resultados de cálculos de primeiros princípios.

Palavras-chave: Constantes Elásticas, Espalhamento Brillouin, Cristais de Aminoácidos.

Áreas do conhecimento: Matéria Condensada, Mecânica Quântica e Física do Estado Sólido.

Abstract

The study of elasticity is of fundamental importance to the engineering of new materials. There are various forces responsible for the formation of crystals, especially the interaction of electrons and protons. Covalent, ionic and metal bonds are used to describe the different ways of how the electrostatic interção is manifested in the formation of crystals. The crystals, in turn, have to their properties such as heat conduction, transport of loads, the interaction with radiation, ability to warp in terms of external disturbances, whereas the latter is subdivided into the mechanical properties *elasticity*, *viscoelasticity*, *plasticity* and *viscoplasticity*. The elastic constants govern the mechanical behavior of a material. We present a detailed study about the elastic constants in crystals, with emphasis on systems with monoclinic symmetry. Last, we present some important observations on crystals of amino acids, among them, Alanine and Glycine. In the first, we present the calculations of elastic constants using experimental results of Brillouin measures. In the second, we use the results of first principles calculations.

Keywords: Elastic Constants, Brillouin Scattering, Amino Acid Crystal

knowledge Areas: Condensed Matter, Quantum Mechanics and Solid State Physics.

Conteúdo

1	Introdução	11
2	Fundamentação Teórica	17
2.1	Introdução	17
2.2	Fundamentos da Espectroscopia Raman	20
2.2.1	Descrição Fenomenológica	20
2.2.2	Teoria clássica do espalhamento Raman	27
2.2.3	Espalhamento Brillouin	30
3	Estudo dos Cristais	36
3.1	Simetrias do Estado Cristalino	38
3.2	Noções de Teoria de Grupos	42
3.3	Representação de um Grupo por Matrizes	44
3.4	Representação Redutível (RR) e Representação Irredutível (RI)	46
3.5	Caracteres de uma Representação	49
3.6	Classes de Simetria	52
4	Teoria da Elasticidade	54
4.1	Deformação isotérmica e adiabática	57
4.2	Constantes Elásticas	61
4.3	Lei de Hooke	63
4.4	Ondas Elásticas	64

5	Propriedades Físicas dos Cristais	68
5.1	Rede Linear com Base Monoatômica	70
5.2	Ondas Elásticas II	73
5.3	Rede Linear com Base Diatômica	74
6	Resultados e Discussões	78
6.1	Introdução	78
6.2	Modos Vibracionais da LAHCL	79
6.3	Propriedades óticas da α -glicina	86
6.3.1	Modos normais da α -Glicina	86
6.3.2	Modos óticos	88
7	Conclusão e Perspectivas	95
	Apêndice	96
A	Ondas Elásticas em Cristais Cúbicos	97
B	Aminoácidos	103
B.1	Conceitos Gerais	103

Lista de Figuras

1.1	Tensão x deformação.	14
2.1	Esquema dos espalhamentos inelástico (Rayleigh) e elástico (anti-Stokes e Stokes) respectivamente.	21
2.2	Espectro Raman. Ao centro encontra-se o espalhamento inelástico juntamente com os espalhamentos Stokes e anti-Stokes.	23
2.3	Espalhamento anti-Stokes e Stokes onde ocorrem os processos de aniquilação (a) e criação (b) de fônons.	26
2.4	Difração de Bragg.	31
2.5	Espectro Brillouin típico de um cristal de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ onde se pode ver claramente os modos longitudinais L e os transversais T.	32
3.1	Célula unitária	37
3.2	Célula de Wigner-Seitz	37
3.3	As respectivas morfologias dos sólidos cristalinos e suas redes de Bravais	39
3.4	Os grupos pontuais e os elementos de simetria	41
3.5	(a) Representação da molécula de amônia e (b) seus elementos de simetria.	44
4.1	Componentes da tensão em (a) e em um cubo elementar (b).	55
5.1	Rede monoatômica unidimensional cujas forças restauradoras (ligações químicas) são representadas por molas.	70

5.2	Relação de dispersão onde os valores aceitáveis estão situados entre $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$	73
5.3	Rede unidimensional diatômica.	75
6.1	Espectros Brillouin da LAHCL para a geometria de espalhamento $x(zz)y$ na temperatura de 290 K.	80
6.2	Estrutura molecular “zwitterion” (dipolar) da L-Arginina.	81
6.3	Ângulos dos fônons espalhados. Cossenos diretores para espalhamento $x(zz)y$	85
6.4	Projeção da estrutura cristalina da α -glicina ao longo do eixo $a(X)$. As linhas pontilhadas destacam as ligações hidrogênio inter e intra rede. O cristal tem simetria monoclinica, com ângulo $\beta=111.784(2)^\circ$ e parâmetros de rede a 5.0993(3), b 11.9416(6), c 5.4608(3)Å.	87
A.1	Direções de espalhamento.	102
B.1	Morfologia de um aminoácido. A ilustração se trata da α -Glicina.	103
B.2	Morfologia de um aminoácido.	104
B.3	A forma enantiomérica da alanina.	105
B.4	Os 20 aminoácidos padrões presentes nas proteínas dos organismos vivos.	106

Lista de Tabelas

3.1	Tabela de multiplicação do grupo C_{3v}	45
3.2	Tabela de caracteres para o grupo pontual C_{3v}	50
6.1	Tabela de caracteres para o grupo pontual C_{2v}	82
6.2	Tabela de caracteres para o grupo espacial C_{2h}	88
6.3	Tensores constante dielétrica e carga efetiva calculados. Os 10 átomos da molécula são mostrados. Os valores para os 30 demais átomos da célula unitária são obtidos através de operações de simetria.	94

Capítulo 1

Introdução

O estudo da elasticidade é de fundamental importância para a engenharia de novos materiais. O quanto um corpo é capaz de se deformar, sem que haja ruptura, e voltar à sua estrutura original implica no surgimento de diversas técnicas especializadas na determinação do módulo de *elasticidade*¹ ou módulo de *Young* e coeficiente de *Poisson*². A ampla variedade de novas estruturas que surgem a cada dia, sejam estruturas fixas como uma viga ou coluna, de aço ou concreto, a materiais sujeitos a constantes perturbações externas, tais como aeronaves, automóveis, peças para fins industriais e eletrônica, enfim, todas elas possuem uma capacidade de distensão específicas, sendo portanto mister que se saiba até que ponto elas podem se alongar para que não haja cisão. A capacidade que um corpo tem de se alongar elástica-

¹Módulo de *elasticidade* é o quociente entre a tensão aplicada sobre um corpo no regime elástico e a deformação provocada por ela, $C_{ijkl}^S = \sigma_{ij}/u_{kl}$.

²Coefficiente de Poisson é a razão entre as deformações elásticas transversal e longitudinal, $\nu = -(u_k/u_l)$.

mente e voltar a sua forma inicial, é quantificada em termos de suas constantes elásticas, ou seja, há um valor constante que determina o quanto um corpo pode se distender na região que denominamos *região elástica* [1].

Sabemos que existem várias forças responsáveis pela formação dos cristais, e que, todas estas forças resultam principalmente da interação das cargas negativas dos elétrons com as cargas positivas dos núcleos. Os efeitos magnéticos tem pouco efeito e as interações gravitacionais, por não serem significativas no processo de formação das estruturas cristalinas, podem ser desprezadas. Termos conhecidos como forças de Van der Waals, ligações covalentes, iônicas e metálicas são usados para descrever as distintas maneiras de como a interação eletrostática se manifesta na formação dos cristais. Os cristais, por sua vez, possuem propriedades intrínsecas à sua estrutura tais como: condução de calor, transporte de cargas, interação com a radiação, capacidade de se deformar em função das perturbações externas, sendo que esta última corresponde às propriedades mecânicas subdivididas em *elasticidade*, *viscoelasticidade*, *plasticidade* e *viscoplasticidade* [2]. Como já foi mencionado podemos quantificar as deformações nos termos de suas constantes elásticas, cuja análise pode fornecer informações sobre suas propriedades.

As constantes elásticas governam o comportamento mecânico de um material sujeito a tensões sobre uma região onde este se comporta elasticamente e, a importância dessas constantes

esta direcionada à propósitos de engenharia para determinar o material mais adequado para um experimento específico. Denominamos *Tensão* a força externa que atua sobre um determinado corpo capaz de deformá-lo. Quanto maior a força de ligação interatômica maior será a tensão necessária para causar alguma deformação, ou melhor dizendo, aumentar as distâncias interatômicas que, tem implicação direta no módulo de elasticidade, isto é, quanto maior a tensão maior será o módulo de elasticidade. A figura (1) mostra o caminho tomado pela deformação em função da tensão [3]. Até o ponto P no gráfico temos a deformação elástica onde ao retirarmos a tensão aplicada, o corpo voltará ao seu estado inicial. Quando se atinge o ponto Y o corpo não volta à sua forma original mesmo que a tensão seja removida, dizemos então que houve *deformação plástica* ou seja deformação permanente. A partir deste ponto o contínuo aumento da tensão acarretará na ruptura em B. O interesse deste trabalho está na região onde o corpo se comporta elasticamente [4].

Constantes elásticas de materiais fornecem informações de grande interesse prático que viabilizam a aplicação de equações e métodos analíticos. Encontram-se na literatura, diversas técnicas especializadas na investigação das constantes de materias fornecendo um arcabouço de valores tabelados [1],[5]. Entretanto, pequenas alterações na composição química do material, no seu processo de fabricação ou em função de algum tratamento térmico, po-

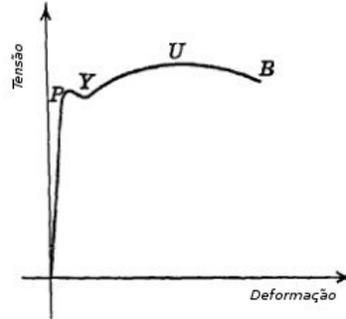


Figura 1.1: Tensão x deformação.

dem levar a variações relativamente grandes nos valores das constantes elásticas, isso implica em novas análises que contribuem para um completo estudo e dados mais precisos sobre a amostra a ser estudada.

Este trabalho tem como objetivo apresentar um estudo analítico das constantes elásticas em um cristal monoclinico, pois temos uma vasta gama de referências acerca de cristais com morfologia cúbica, hexagonal, ortorrômbica, tetragonal e trigonal [20]. Porém, devido à complexa simetria dos cristais monoclinicos não se encontram os dados da referida estrutura. Um cristal monoclinico apresenta um total de 13 constantes a serem determinadas, enquanto que, por exemplo, para um material de simetria cúbica têm-se 3 constantes. Os cálculos para a obtenção de suas constantes são trabalhosos, acabam levando muito tempo. A técnica utilizada para obtenção das constantes serão os dados fornecidos através do espalhamento de luz, mais precisamente,

espalhamento Brillouin feito em um cristal de L-Arginina, visto que, neste tipo de espalhamento, a interação dos fótons com os modos acústicos do cristal geram os modos *longitudinais* e *transversais* e a medida do *deslocamento Brillouin* propicia o cálculo de suas constantes *elásticas* e *fotoelásticas*.

Esta dissertação decorre da seguinte maneira: O primeiro capítulo apresenta um estudo sobre espalhamento inelástico Raman e Brillouin e suas respectivas fenomenologias onde, para este último mostramos a importância do espalhamento fotônico em função dos modos acústicos do cristal. Para o segundo capítulo, um estudo acerca dos cristais e suas estruturas mostrará a importância de se conhecer a morfologia dos materiais cristalinos e, para um estudo mais preciso, nesse mesmo capítulo teremos uma discussão a respeito da teoria de grupos. Tal teoria constitui-se numa, se não, a mais importante ferramenta matemática para um esboço completo dos sólidos e sua simetria. Para o capítulo seguinte teremos a teoria da elasticidade como tema, sendo que o assunto sobre o comportamento elástico dos materiais abordará a distinção adiabática e isotérmica para qualquer material, a determinação das constantes elásticas e a forma da lei de Hooke nesses casos. A propagação de ondas elásticas em cristais continuará sendo abordada ainda nesse capítulo e no próximo, as propriedades físicas decorrentes às perturbações na rede de um cristal mostrará de uma maneira geral como as ondas óticas e acústicas se propagam e repercutem na rede. Con-

tinuando nosso estudo, teremos uma breve introdução acerca dos aminoácidos no capítulo 5, porquanto que a L-Alanina é um cristal de aminoácido e porque seu estudo se dá através do espalhamento de luz. Finalmente, os resultados e as devidas conclusões são apresentadas respectivamente.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Introdução

A utilização da espectroscopia para o estudo de materiais tem sido de grande valor porque, em se tratando das interações com a matéria, pode-se obter informações notáveis sobre sua estrutura e composição química, revelando também aspectos físicos tais como rotação, vibração, elasticidade e, senão o mais importante, a determinação dos níveis de energia dos átomos ou moléculas.

A existência de várias técnicas espectroscópicas como Espectroscopia de Luminescência Molecular, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia de Absorção Atômica, Espectroscopia Raman entre outras, garante uma ampla quantidade de informações acerca dos materiais a serem estudados, sejam eles orgânicos, inorgânicos, sólidos, líquidos ou, até mesmo, substâncias gasosas. Ou seja, cabe a cada método o estudo de materiais distintos para cada estado em que ele se encontrar já que, as in-

formações obtidas por um determinado método, o espectro por exemplo, pode não ser visto por outro.

Os espectrômetros usam radiação eletromagnética de vários comprimentos de onda e são atualmente os mais importantes fornecedores de informação para a física de novos materiais. Destacaremos aqui a Espectroscopia no infravermelho e a Espectroscopia Raman, sendo este último o foco deste trabalho. Quando se trata de espectros de absorção e emissão as duas técnicas citadas anteriormente são os principais métodos da espectroscopia. Em resumo podemos descrever a função de cada um deles. Sabemos que ao irradiar um feixe de luz monocromática em uma amostra transparente uma grande quantidade da radiação incidente será transmitida pela amostra. A análise da intensidade da luz transmitida é feita pela espectroscopia no infravermelho. Devemos nos lembrar também que nas fronteiras do material uma parte da luz será refletida, ou melhor, quando a luz atingir a amostra (fronteira ar-amostra) e quando deixa-lá (fronteira amostra-ar). Entretanto, a colisão entre os fótons e os átomos, íons ou moléculas resultará no espalhamento em todas as direções de uma ínfima quantidade da radiação incidente (cerca de 1/1000). Se a frequência da luz espalhada for igual a da luz irradiada dizemos que houve espalhamento elástico ou Rayleigh. Porém, a luz dispersa poderá ter frequências maiores ou menores que a radiação original, (cerca de 1/1000 da radiação espalhada) tendo ocorrido então o espalhamento inelástico. Esse

fenômeno foi previsto pelo físico Adolf Gustav Stephen Smekal em 1923 mas, sua comprovação experimental foi realizada apenas em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman [6].

O trabalho realizado por Raman sobre o espalhamento inelástico deu origem à técnica que leva seu nome e lhe rendeu um prêmio Nobel em 1930. Após a comprovação da dispersão inelástica surgiram as explicações para o fenômeno, tanto clássico quanto quântico [7].

Hoje a espectroscopia Raman se mostra como uma poderosa ferramenta na investigação de materias, principalmente por suas vantagens dentre as quais podemos destacar: boa razão sinal-ruído, permite análise de soluções aquosas, fácil preparação da amostra, apenas uma pequena quantidade sendo necessária para realizar a medida, entre outros. Ainda continuam os estudos em prol do refinamento da técnica. Contudo, como qualquer outro método, tem suas desvantagens: interferência da fluorescência de alguns materiais, as intensidades das linhas Raman são 0,001 da intensidade da fonte, necessitando de uma fonte mais potente de excitação [8].

Até 1950 a obtenção dos espectros Raman consistia, principalmente, na utilização de radiação com comprimento de onda (λ) de 435,8nm de arcos de mercúrio, e espectrógrafos com prismas como elemento dispersor e detecção fotográfica. O laboratório de espectroscopia da USP, coordenado por Stammreich e

colaboradores utilizava descarga em hélio numa lâmpada em formato helicoidal. As radiações utilizadas, 587,6, 667,8, 706,5nm, permitiram o estudo de substâncias coloridas e fotossensíveis. E apenas em 1962 foi utilizado o laser na espectroscopia Raman por Porto e Wood, [9]. Os estudos que se sucederam acerca do espalhamento Raman permitiram sua aplicação em diversos campos da ciência: nanotecnologia, ciência forense, semicondutores, diagnóstico, ciência de materiais, indústria farmacêutica etc [10].

2.2 Fundamentos da Espectroscopia Raman

2.2.1 Descrição Fenomenológica

Para se obter um espectro Raman irradia-se sobre uma amostra um feixe de luz monocromático no visível ou infravermelho próximo. A luz espalhada inelasticamente pode ser entendida como um processo de excitação do sistema levando a partícula para um estado “virtual” de energia. Logo em seguida ela relaxa e volta a um estado de energia maior ou menor em relação ao estado original. Essa transição de um nível a outro ocorrerá mediante um dipolo elétrico, magnético, quadrupolo ou qualquer outro mecanismo que permita absorção ou emissão do fóton [11].

Se a molécula se encontra em um estado vibracional, não necessariamente o fundamental, e absorver um fóton com frequência

(energia) $h\nu_i^1$, esta será levada a um estado intermediário ou “virtual”. A radiação espalhada terá portanto uma frequência $h\nu_s$ menor, do que a incidente, ou seja, $h\nu_s < h\nu_i$, sendo então, chamada de radiação Stokes. Todavia, se a molécula já se encontrar em um estado excitado, poderá acarretar na absorção da energia e, nesse caso, a luz espalhada terá sua frequência aumentada $h\nu_s > h\nu_i$. Nesse caso teremos o espalhamento anti-Stokes, onde $h\nu_s$ e $h\nu_i$ são as radiações espalhadas e incidentes, respectivamente [12]. A figura (2) ilustra os processos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (anti-Stokes e Stokes).

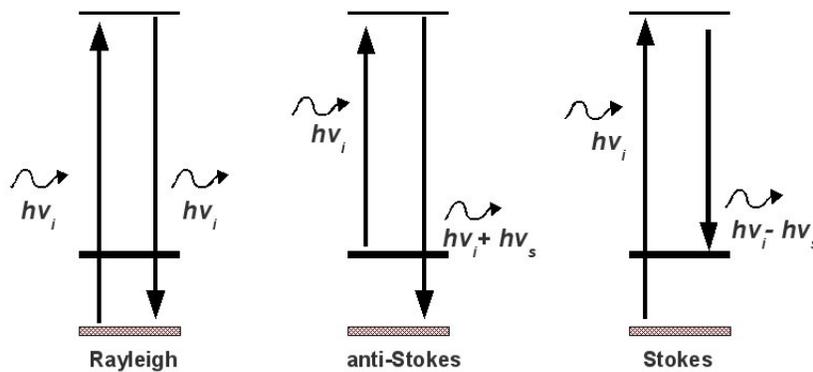


Figura 2.1: Esquema dos espalhamentos inelástico (Rayleigh) e elástico (anti-Stokes e Stokes) respectivamente.

A diferença (ΔE) de energia entre os fótons absorvidos ou espalhados para ambos os casos é chamada de deslocamento Raman que corresponde à diferença dos níveis de energia do material [12]. As equações (1.1) e (1.2) descrevem os espalhamentos

¹A energia E do fóton está relacionada com a sua frequência ν e a constante de Planck $h\nu$. [resnik heisnberg- quantica]

Stokes e anti-Stokes respectivamente onde, E_s e E_i são as energias dos fótons espalhado e incidente respectivamente e E_{ph} corresponde aos fônons, criado ou aniquilado, durante o processo.

$$E_s = E_i - E_{ph} \quad (2.1)$$

$$E_s = E_i + E_{ph} \quad (2.2)$$

O aparecimento das duas bandas Stokes e anti-Stokes foi previsto por Brillouin em 1922. A figura (1.2) ilustra um espectro Raman típico e sua interpretação permite definir a frequência de vibração da amostra após a excitação pela radiação bem como a intensidade e a largura dos picos. No centro da figura se encontra o espalhamento elástico ou Rayleigh. À direita e à esquerda do pico central temos as linhas anti-Stokes e Stokes respectivamente.

Nota-se a primeira vista, que a intensidade das linhas Stokes é maior do que a anti-Stokes. Classicamente as intensidades deveriam ser iguais porém, pode-se explicá-la quanticamente. As linhas Stokes, por definição, se originam do estado de energia E_0 , e as anti-Stokes do primeiro estado excitado E_1 . O estado fundamental possui uma densidade de população maior que o estado excitado, tendo portanto, maior probabilidade de ser mais

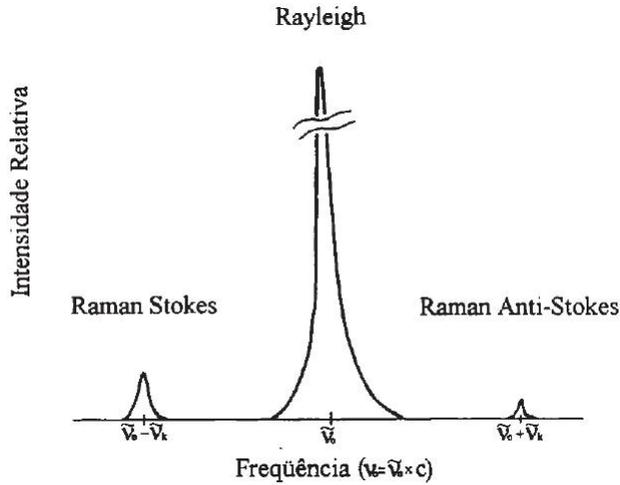


Figura 2.2: Espectro Raman. Ao centro encontra-se o espalhamento inelástico juntamente com os espalhamentos Stokes e anti-Stokes.

intenso do que aqueles dos estados excitados. Da mecânica estatística sabemos que o sistema ocupará os níveis de energia segundo a distribuição de Maxwell-Boltzmann, $e^{\frac{-E}{k_B T}}$, onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e E a energia do sistema. No estado fundamental temos,

$$N_0 = e^{-E_0/k_B T} \quad (2.3)$$

onde N_0 representa a distribuição para os estados.

Considerando que a força de ligação entre os átomos ou moléculas seja do tipo estauradora, podemos representar este sistema através do oscilador harmônico cuja energia no estado fundamental é dada por

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega, \quad (2.4)$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e $\omega = 2\pi\nu$, sendo que h é a constante de Planck e ν , a frequência do oscilador harmônico e ω é a frequência angular. Por conseguinte, para o n -ésimo estado excitado

$$N_n = e^{-E_n/k_B T} \quad (2.5)$$

onde

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (2.6)$$

A razão entre as intensidades Stokes e anti-Stokes fornece o valor da temperatura sobre a amostra, quando não é possível utilizar sensores de temperatura devido a dificuldades do arranjo instrumental. Assim sendo, teremos,

$$\frac{N_n}{N_0} = \frac{e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/k_B T}}{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T}} = e^{-n\hbar\omega/k_B T} \quad (2.7)$$

Quando tratamos da interação dos fótons com um determinado material, devemos salientar que as trocas de energia ocorrem devido à interação fóton-fônon, ou seja, teremos a contribuição dos fônons da rede nos processos de absorção e emissão

de energia. No que diz respeito ao espalhamento de luz em gases ou líquidos, temos que, os níveis de energia são significativos, diferentemente dos materiais cristalinos que se comportam como se toda a rede sofresse vibração, produzindo assim um efeito macroscópico cujos modos denominamos fônons. Durante o espalhamento Stokes teremos então que a absorção da energia do fóton se dará mediante a criação de um fônem na rede; por outro lado, teremos a aniquilação de um fônem para a dispersão anti-Stokes [12].

Podemos isolar a contribuição do fônem ($\omega_s(\vec{k})$) para a luz espalhada pelo cristal e extrair os valores para os fônons participantes no processo (fônem criado ou aniquilado) [14]. Os vetores de onda do fônem espalhado irão diferir dos fótons incidentes por um fator que envolve o índice de refração do cristal n . Portanto, se consideramos \vec{q} e \vec{q}' os vetores de onda dos fótons incidentes e espalhados respectivamente e suas frequências correspondentes ω e ω' , as leis da conservação da energia implicam em

$$\hbar\omega' = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_s(\vec{k}) \quad (2.8)$$

$$\hbar n\vec{q}' = \hbar n\vec{q} \pm \hbar\vec{k} + \hbar\vec{K}, \quad (2.9)$$

onde \vec{k} é vetor de onda na primeira zona de Brillouin e \vec{K} é vetor de onda da rede recíproca. O sinal superior corresponde

ao espalhamento anti-Stokes (fônon aniquilado) e o inferior ao Stokes (fônon criado). As frequências ω_i e ω_s correspondem às frequências dos fótons incidente e espalhado respectivamente. Os dois processos são mostrados na figura (4).

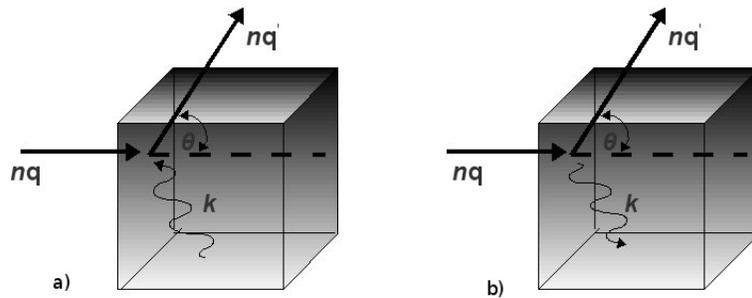


Figura 2.3: Espalhamento anti-Stokes e Stokes onde ocorrem os processos de aniquilação (a) e criação (b) de fônons.

O espalhamento Raman descrito até agora envolve apenas os fônons ópticos do centro da zona de Brillouin sendo chamado de espalhamento Raman de 1º ordem. Já a dispersão de 2º ordem envolve a criação ou aniquilação de dois fônons ou a criação de um fônon e a destruição de outro podendo ter frequências diferentes. Não obstante, eles podem ser localizados em qualquer ponto da zona de Brillouin. Apenas fônons ópticos estão envolvidos no espalhamento Raman. Por outro lado, se a interação dos fótons ocorrer com o fônons acústicos (ou modos) da rede, teremos um caso particular do efeito Raman denominado *espalhamento Brillouin*[15].

2.2.2 Teoria clássica do espalhamento Raman

Para que ocorra absorção ou emissão de radiação é necessário a variação do momento dipolar da molécula [13],[12]. Quando irradiamos um feixe de luz monocromática em um material os dipolos intrínsecos são alinhados na direção do campo elétrico. Porém, se a amostra não tiver momentos dipolares permanentes o campo elétrico a qual a amostra foi submetida se encarregará de induzi-los. Se a molécula tiver dipolos permanentes a frequência absorvida ou emitida será idêntica à oscilação do dipolo. A interação da radiação com a matéria dá origem à variação do momento de dipolo com a vibração originando assim o espectro vibracional observado pela espectroscopia no infravermelho. Entretanto, o espectro vibracional obtido pelo espalhamento Raman está ligado aos dipolos induzidos na molécula [16].

A indução do momento dipolar em uma molécula se dá em função de seus constituintes apolares, já que, o dipolo permanente é devido a propriedade polar do material. Como em geral, as substâncias são formadas por constituintes polares e apolares, o campo externo aplicado orienta os dipolos intrínsecos na direção e sentido do campo externo, além de produzir dipolos induzidos, que também se orientam da mesma forma [17].

A interação da radiação incidente na amostra desloca as cargas de suas posições de equilíbrio de modo que elas se separam por uma certa distância. Devido à força elétrica existente entre as cargas elas não se distanciam indefinidamente. Assim

cada molécula sofre um alongamento e suas cargas permanecem unidas como se estivessem presas por uma mola. Ao retirarmos o campo externo elas voltam às suas posições de equilíbrio originais. A ação do campo externo implica na orientação dos vetores do momento de dipolo na mesma direção do campo resultando assim, na polarização do meio onde, a magnitude do momento dipolar será proporcional ao campo elétrico que o induziu. Em uma primeira aproximação temos que,

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (2.10)$$

onde \vec{P} é o vetor momento de dipolo, α é o tensor polarizabilidade da molécula e, \vec{E} é o vetor campo elétrico incidente.

Em virtude do movimento dos elétrons ser muito maior do que o movimento dos núcleos, a aproximação Born-Oppenheimer considera que os núcleos estão fixos e apenas os elétrons possam se movimentar restando aos núcleos apenas vibrar em relação à sua posição de equilíbrio e não rotacionar de forma que a molécula permaneça fixa no espaço. A mudança na configuração eletrônica da molécula implicará na mudança de α , ou seja, a polarizabilidade está relacionada diretamente com a coordenada normal do sistema, que vamos chamar de q . Podemos então, expandir α em uma série de Taylor em torno da posição de equilíbrio,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (2.11)$$

onde α_0 é a polarizabilidade da posição de equilíbrio, q é a coordenada normal do sistema e termos de ordem mais alta são desprezados. A variação de α em relação a q representa a mudança da polarização. Substituindo (2.11) em (2.10) vem

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E} + \vec{E} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (2.12)$$

Seja o campo elétrico da radiação incidente descrito por

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (2.13)$$

e q a coordenada normal do sistema no equilíbrio,

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t), \quad (2.14)$$

onde ν_0 e ν_v são as frequências da radiação incidente e vibracional respectivamente. Substituindo as equações anteriores em (2.12) chegamos em

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (2.15)$$

Utilizando a identidade trigonométrica

$$\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)] \quad (2.16)$$

teremos

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0) + \\ & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

A equação (2.17) mostra que o dipolo pode oscilar com frequências ν_0 , $\nu_0 + \nu_v$ ou $\nu_0 - \nu_v$, que correspondem aos espalhamentos Rayleigh e Raman, ou seja, o primeiro termo representa o espalhamento elástico e o segundo o espalhamento inelástico anti-Stokes e Stokes respectivamente. Para que o espalhamento Raman ocorra é necessário que $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0$ ou melhor, deve haver variação de α .

2.2.3 Espalhamento Brillouin

Quando os fônons envolvidos no processo de espalhamento forem do tipo acústico o espalhamento é dito Brillouin. O espalhamento inelástico da luz pelos fônons acústicos do cristal é frequentemente comparado à difração de raios-X por causa da relação de Bragg. O processo de difração de raios-X envolve a reflexão seletiva da onda eletromagnética no plano da rede porém,

no caso do espalhamento Brillouin, a dispersão ocorre sobre os planos de densidade máxima. Como os planos estão em movimento, conforme visto na seção anterior, observa-se um deslocamento Doppler e em função dele há um desvio da frequência.

Apenas ondas que obedecem a relação de Bragg, equação (2.18), conforme mostra a figura (4), irão interagir com as ondas acústicas do cristal, [18].

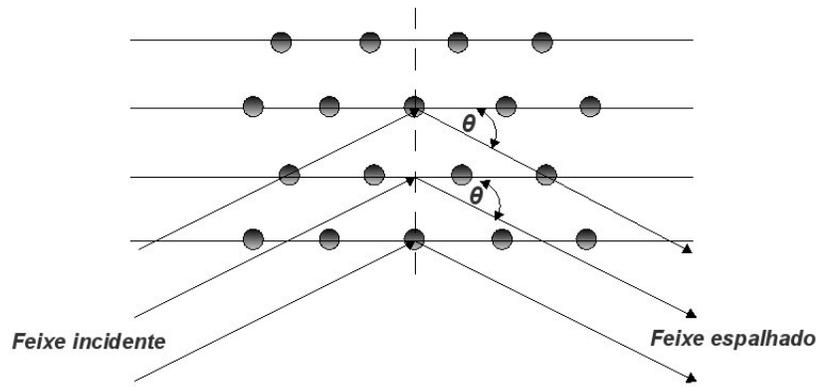


Figura 2.4: Difração de Bragg.

$$2\lambda_q \text{sen}\theta = \lambda_i. \quad (2.18)$$

O ângulo θ é a metade do ângulo entre os feixes incidente e espalhado, λ_q é o comprimento de onda de onda do som no material e λ_i é o comprimento de onda da luz incidente. O maior comprimento de onda sonora é observado sob retroespalhamento $\theta = \frac{1}{2}\pi$, quando $\lambda_q = \frac{\lambda_i}{2}$.

Por causa da diferença entre a luz incidente e espalhada, no espalhamento Brillouin (poucos cm^{-1}) sendo muito menor que no Raman, fáz-se necessário a utilização de um interferômetro de alta resolução e o mais comumente usado é o interferômetro Fabri-Perot. Os Monocromadores de múltiplos passos também são usados para investigar o espectro Brillouin. A figura (6) mostra um típico espectro Brillouin obtido de um cristal de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, [19].

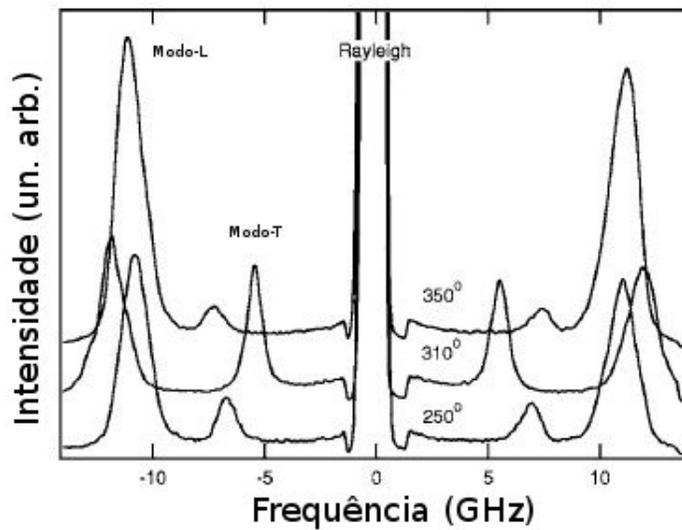


Figura 2.5: Espectro Brillouin típico de um cristal de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ onde se pode ver claramente os modos longitudinais L e os transversais T.

A equação (2.19) mostra a relação de dispersão dos fônons acústicos linear e proporcional a q , ou seja,

$$\omega_{ac}(\vec{q}) = \vec{v}_{ac} \vec{K} \quad (2.19)$$

onde, ω_{ac} e \vec{v}_{ac} é a frequência angular e velocidade do fônon acústico e . As equações da conservação da energia (frequência) e do vetor de onda (quasi-momento) para o espalhamento de luz em cristais são dadas por

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_{\vec{q}} \quad (2.20)$$

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (2.21)$$

onde os vetores de onda incidente e espalhado e os fônons (q) são dados por:

$$\vec{k}_{i,s} = \frac{n_{i,s} \omega_{i,s}}{c} \quad (2.22)$$

$$q = \frac{\omega_q}{V_q} \quad (2.23)$$

e

$$\vec{K} = \frac{\omega_q c}{V_q}. \quad (2.24)$$

Na equação (2.22) $n_{i,s}$ é o índice de refração do material, c é velocidade da luz e ω_q é a frequência de vibração do fônon. Substituindo (2.22) e (2.23) em (2.19) obtemos o deslocamento Brillouin

$$\omega_{ac} \cong \frac{\omega_i V_k}{c} [(n_i n_s)^2 + 4n_i n_s \text{sen}\theta]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.25)$$

Desprezando correções de alta ordem em $\frac{V_c}{c}$. A expressão para a geometria de retroespalhamento é dada por:

$$\omega_{ac} = \frac{\omega_i V_k}{c} (n_i + n_s) \left(1 \mp \frac{n_s V_q}{c}\right)^{-1}. \quad (2.26)$$

Observamos uma ligeira diferença entre os deslocamentos Stokes (ω_{q-}) e anti-Stokes (ω_{q+}). As medidas das frequências Brillouin permitem a determinação das constantes elásticas (C_{ijkl}) e fotoelásticas (P_{ijkl}) do material [20].

A velocidade do som é dada por:

$$V_q = \sqrt{\frac{C_{ijkl}}{\rho}} \quad (2.27)$$

onde ρ é a densidade do material e

$$I = \frac{C(\hat{e}_s \cdot \vec{\Gamma} \cdot \hat{e}_i)}{C_{ijkl}} \quad (2.28)$$

é a intensidade das linhas Brillouin que depende do tensor fotoelástico de um dado fônon, \hat{e}_s e \hat{e}_i são os vetores unitários na direção da luz espalhada e incidente respectivamente e C é constante elástica. O tensor fotoelástico ou tensor Raman é definido como:

$$\vec{\Gamma} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \vec{q}} \right)_0 \vec{q}(\omega_0) \quad (2.29)$$

Capítulo 3

Estudo dos Cristais

Estruturas cristalinas são formadas pelo arranjo periódico dos átomos, íons ou moléculas. Damos o nome de célula unitária a esse arranjo que caracteriza a mínima parte do cristal cuja repetição dá origem a todo o cristal [21]. Identificamos a base após escolher os eixos cristalinos e a posição dos átomos (\vec{R}) no espaço, fica

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3. \quad (3.1)$$

A equação acima implica em simetria translacional, isto é, a rede espacial é indistinguível para um observador situado em qualquer ponto da rede, onde $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ são os vetores da base ou vetores de translação primitivos que formam o que chamamos de célula primitiva, ou seja, a célula unitária que representa o menor volume possível do sólido e n_1, n_2, n_3 são números inteiros.

Podemos ilustrar o que foi apresentado anteriormente utilizando a figura (7),

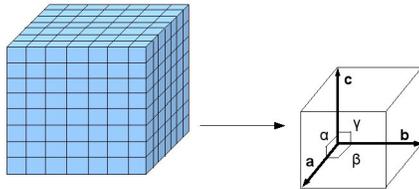


Figura 3.1: Célula unitária

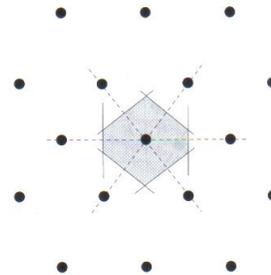


Figura 3.2: Célula de Wigner-Seitz

e, através da equação (3.2) teremos o volume da célula unitária.

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (3.2)$$

Outra forma de escolher a célula primitiva está indicada na figura (8). Chamamos esta representação de célula de Wigner-Seitz que determinamos ligando os pontos da rede aos seus vizinhos mais próximos por segmentos de reta. Traçamos novas retas que passam pelos pontos médios e perpendiculares aos segmentos das retas iniciais.

Em geral os sólidos se cristalizam em sete formas diferentes. Se a célula primitiva conter um único átomo, podemos colocá-lo nos vértices da rede espacial e dessa forma obter a rede de Bravais. A rede de Bravais facilita o estudo das propriedades de simetria dos sólidos, entretanto, são poucos os cristais existentes

cuja simetria coincida com a rede de Bravais [22]. A figura (9) mostra os sete sistemas cristalinos e suas respectivas redes de Bravais.

A regularidade com que os íons, átomos ou moléculas estão dispostos na rede pode ser expressa através de um importante conceito matemático; a simetria. Estudos cristalográficos classificam as estruturas em concordância com suas propriedades simétricas e as operações de simetria são de suma importância para o desenvolvimento dos estudos dos sólidos, facilitando assim o estudo sobre as mais variadas propriedades físicas relacionadas com a rede cristalina [21], [14].

3.1 Simetrias do Estado Cristalino

Se realizarmos um movimento (ou operação) em um corpo onde cada ponto situado neste coincida com outro equivalente, de modo que a posição e a orientação final seja indistinguível em relação à inicial teremos, enfim, realizado uma operação de simetria.

As operações de simetria que podem ser realizadas sobre um corpo são citadas abaixo. A notação usada é dita, *notação de Schoenflies* [23]:

- E = identidade. A operação padrão de todos os corpos que leva às coordenadas nelas mesmas: $E(x, y, z) = (x, y, z)$;
- C_n = rotação. O giro $360^\circ/n$ ou $2\pi/n$ em torno de um eixo

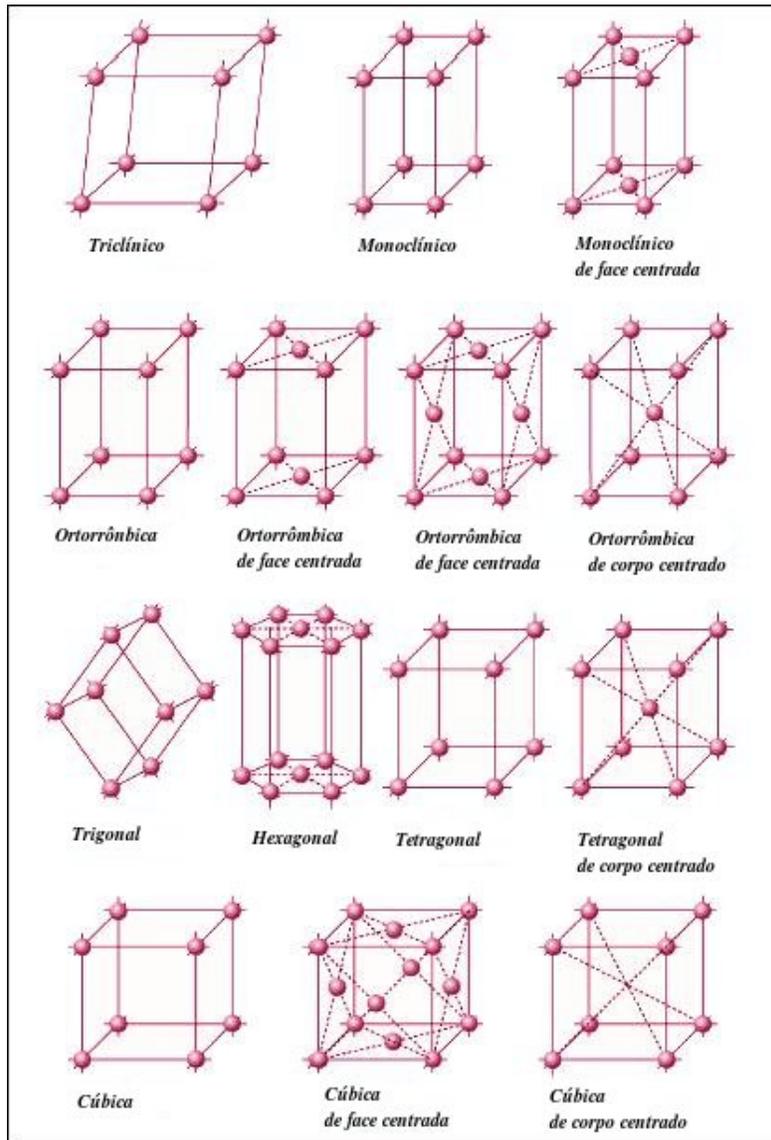


Figura 3.3: As respectivas morfologias dos sólidos cristalinos e suas redes de Bravais

bem definido. Uma rotação de 90° será C_4 , C_4^2 de 180° , e assim por diante;

- σ_h = reflexão num plano horizontal. As coordenadas em relação ao plano que contém o eixo principal podem ser refletidas horizontalmente;
- σ_v = reflexão num plano vertical. A mesma definição acima porém verticalmente;
- σ_d = reflexão em relação a um plano diagonal que contém o eixo principal de simetria;
- S_n = rotação imprópria. Operação que consiste de uma rotação de $360^\circ/n$ seguida de uma reflexão horizontal: $S_n = \sigma_h C_n$;
- i = inversão. Inverte-se as coordenadas em relação a um determinado ponto, ou seja, $i(x, y, z) = (-x, -y, -z)$. Temos que: $i = S_2 =$ inversão.

O conjunto das várias operações de simetria de um corpo forma um grupo de simetria. A tabela (3.1) mostra os grupos pontuais e seus elementos de simetria a qual pertencem os sete sólidos cristalinos.

Para cada sólido há um grupo espacial correspondente às suas operações, ou seja, um conjunto específico de operações de simetria e cada grupo espacial pertence a uma classe de sólidos reais.

Sistema	Célula Unitária	Grupos	Número de Elementos de Simetria
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	T	12
		T_h	24
		T_d	24
		O	24
		O_h	48
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = \frac{2\pi}{3}$	C_3	6
		C_6	6
		C_6^h	12
		$D_{3h}(V_d)$	12
		C_{6v}	12
		D	12
		D_{6h}	24
Romboédrico (trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < \frac{2\pi}{3} \neq \frac{\pi}{2}$	C_3	3
		$S_6(C_3)$	6
		C_3	6
		D_3	6
		D_{3d}	12
Tetraogonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	C_4	4
		S_4	4
		C_2	8
		$D_{2d}(V_d)$	8
		C_{2v}	8
		D_4	8
		D_{4h}	16
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	C_{2v}	4
		$D_2(V)$	4
		$D_{2h}(V_h)$	8
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$	C_2	2
		C_2	2
		C_{2h}	4
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	C_1	1
		$S_2(C)$	2

Figura 3.4: Os grupos pontuais e os elementos de simetria

As propriedades simétricas dos cristais fornecem um arcabouço de informações matemáticas acerca dos cristais, sendo então, possível seu estudo por meio da cristalografia que lança mão da sua principal ferramenta teórica, a *teoria de grupos*.

3.2 Noções de Teoria de Grupos

Dado um conjunto de G elementos, seja finito ou infinito, ele formará um grupo se obedecer às seguintes propriedades [23], [24]:

- (i) Todo grupo deve possuir um elemento identidade $E \in G$, que comuta com qualquer elemento do grupo tal que,

$$Ea = aE = a, \quad (3.3)$$

onde a é uma operação qualquer do grupo;

- (ii) Para todo $a \in G$ existe um elemento inverso correspondente, que também pertence ao grupo, $a^{-1} \in G$ tal que, $a^{-1}a = E$;

- (iii) Toda combinação entre os elementos do grupo, seja produto ou quadrado de qualquer um deles, gera um terceiro que também pertence ao grupo: $AB = C$ onde, A , B e C pertencem ao grupo;

(iv) A lei da associatividade é obedecida, ou seja,

$$A(BC) = (AB)C. \quad (3.4)$$

Todas as propriedades acima constituem a definição geral de um grupo porém, os elementos do grupo geralmente não comutam entre si, isto é, $AB \neq BA$. Um grupo, para o qual exista comutatividade entre os seus elementos, é chamado *abeliano* [23],[24].

Matematicamente a teoria de grupos é bastante complexa e abrange um vasto campo de estudo. Neste trabalho restringiremos sua aplicação apenas para os grupos de simetria que dizem respeito a simetria dos sistemas cristalinos.

Para ilustrar o que foi abordado até agora sobre os grupos de simetria e teoria de grupo, vamos utilizar um exemplo simples que nos ajudará a compreender melhor os teoremas e definições que serão apresentados no decorrer deste assunto.

Consideremos as operações de simetria associadas a uma molécula de amônia NH_3 , cuja estrutura tetragonal aparece na figura (11).

Escolhendo os eixos do sistema cartesiano teremos o eixo z no centro da molécula perpendicular ao plano, isto é, apontando para fora da página. Se fizermos uma rotação de 360° teremos o elemento identidade E , e também outras duas simetrias de

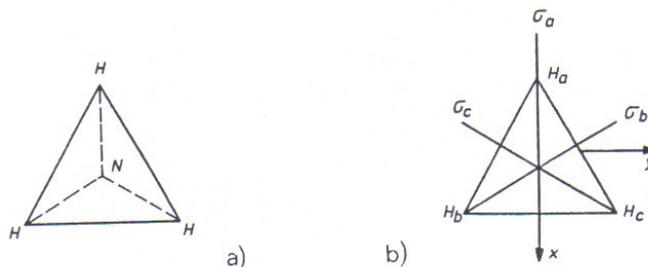


Figura 3.5: (a) Representação da molécula de amônia e (b) seus elementos de simetria.

rotação, C_3 , e C_3^{-1} . Finalmente, três reflexões σ_a , σ_b e σ_c . Portanto, o grupo de operações de simetria da molécula de NH_3 será: $E, C_3, C_3^{-1}, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$. Este grupo possui 6 elementos e é chamado de grupo C_{3v} . Podemos construir a tabela de multiplicação, conforme mostrado na tabela (2), que corresponde a esse grupo, e, a partir dela notamos que as condições impostas inicialmente são satisfeita, por exemplo:

$$C_3\sigma_b = \sigma_a \quad (3.5)$$

que satisfaz (iii).

3.3 Representação de um Grupo por Matrizes

Podemos utilizar matrizes para representar as operações de simetria de um grupo. Essas matrizes formam a *representação*

Tabela 3.1: Tabela de multiplicação do grupo C_{3v}

C_{3v}	E	C_3	C_3^{-1}	σ_a	σ_b	σ_c
E	E	C_3	C_3^{-1}	σ_a	σ_b	σ_c
C_3	C_3	C_3^{-1}	E	σ_c	σ_a	σ_b
C_3^{-1}	C_3^{-1}	E	C_3	σ_b	σ_c	σ_a
σ_a	σ_a	σ_b	σ_c	E	C_3	C_3^{-1}
σ_b	σ_b	σ_c	σ_a	C_3^{-1}	E	C_3
σ_c	σ_c	σ_a	σ_b	C_3	C_3^{-1}	E

do grupo, e conseqüentemente, geram a tabela de multiplicação [25].

A representação do grupo C_{3v} por matrizes em $3D$ será:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_3 = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_3^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$\sigma_a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_b = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{-\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_c = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Fazendo,

$$C_3\sigma_a = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{-1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_c,$$

onde verificamos a veracidade da condição (iii) novamente.

3.4 Representação Redutível (RR) e Representação Irredutível (RI)

Dizemos que uma representação é redutível quando após, algum artifício matemático, for possível escrevê-la na forma de blocos, onde cada bloco pode ser diagonalizado separadamente. Se as novas matrizes não puderem ser decompostas em novos blocos teremos então a representação irredutível [26].

Vamos chamar as operações de simetria de um dado grupo por E, A, B, \dots . As matrizes que correspondem a esse grupo serão escritas como,

$$D(E), D(A), D(B), \dots \tag{3.6}$$

Considere uma transformação unitária U ,

$$\begin{aligned} U^{-1}D(A)U &= D_1(A) \\ U^{-1}D(B)U &= D_1(B) \end{aligned} \tag{3.7}$$

$$U^{-1}D(C)U = D_1(C)$$

⋮

Essas transformações originam novas matrizes que, se puderem ser diagonalizadas por blocos teremos uma *representação redutível* que é denotada por Γ , isto é,

$$U^{-1}D(A)U = \begin{pmatrix} D_1(A) & & & 0 \\ & D_2(A) & & \\ & & D_3(A) & \\ & & & 0 \\ & & & & D_4(A) \end{pmatrix}$$

$$U^{-1}D(B)U = \begin{pmatrix} D_1(B) & & & 0 \\ & D_2(B) & & \\ & & D_3(B) & \\ & & & 0 \\ & & & & D_4(B) \end{pmatrix}$$

e assim sucessivamente. As novas representações do mesmo grupo serão escritas como

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= D_1(E), D_1(A), D_1(B), \dots \\ \Gamma_2 &= D_2(E), D_2(A), D_2(B), \dots \end{aligned} \tag{3.8}$$

A representação original Γ foi decomposta em outras representações de ordem menor $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$. Quando as representações não puderem mais ser decompostas então elas serão chamadas de *representação irredutível*. Esquematicamente podemos escrever

$$\Gamma = a_1\Gamma_1 + a_2\Gamma_2 + a_3\Gamma_3 + \dots \quad (3.9)$$

Novamente vamos utilizar o grupo de simetria que representa a molécula de NH_3 para exemplificar o que foi apresentado. As representações redutíveis deste grupo são

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad C_3^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\sigma_a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_b = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \sigma_c = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Fazendo,

$$\begin{aligned} U^{-1}\sigma_b U &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{3} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{\sqrt{2}}{3} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{2}}{3} \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

obtemos,

$$D_1(\sigma_2) = 1 \tag{3.10}$$

$$D_2(\sigma_2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

onde as novas matrizes formam duas R.I. Mais adiante veremos que as R.I. de um grupo detém as informações relevantes sobre as propriedades físicas do sistema em questão, e que, o número das representações irredutíveis estão associados ao número de vibrações da rede.

3.5 Caracteres de uma Representação

O caráter (ou traço) de uma matriz é a soma de sua diagonal principal. São os caracteres das R.I's que carregam as informações físicas relevantes do sistema como, por exemplo, as vibrações da molécula. Isto faz com que as tabelas das matrizes irredutíveis sejam a principal ferramenta, vinda da teoria de grupos, para o estudo do comportamento dos sólidos.

Definição (1): seja um grupo finito G , de ordem g , os números

$$\chi^\alpha(R) = \sum_i D_{ii}^\alpha(R) \tag{3.11}$$

que expressam os traços das matrizes $D^\alpha(R)$ que formam Γ^α são chamados *caracteres da representação* Γ^α .

Os caracteres das representações podem ser reunidos em *tabelas* ou a chamada *tábua de caracteres*, como mostrada na tabela (3) que representa o grupo C_{3v} , onde aparecem na primeira linha o grupo o qual pertence a molécula (C_{3v}), e os elementos separados em classes: $E, 2C_3(C_3 \text{ e } C_3^{-1})$ e $3\sigma(\sigma_a, \sigma_b \text{ e } \sigma_c)$. Na primeira coluna estão as notações das representações irreduzíveis e nas duas últimas colunas estão as informações quanto a absorção de radiação no infravermelho e Raman, respectivamente [26],[?], [23].

Tabela 3.2: Tabela de caracteres para o grupo pontual C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Regras de Seleção	
A_1	1	1	1	T_z	$(x^2 + y^2).z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2)(xy), (xy, yz)$
$\chi(3-d)$	3	0	1		

Tomando os traços das representações do grupo C_{3v} teremos:

$$\begin{aligned}\chi^\alpha(E) &= 2, \\ \chi^\alpha(C_3) &= \chi^\alpha(C^{-1}) = -1 \\ \chi^\alpha(\sigma_a) &= \chi^\alpha(\sigma_b) = \chi^\alpha(\sigma_c) = 0\end{aligned}$$

que correspondem aos valores da terceira linha da tabela (3).

Podemos encontrar os valores dos índices a_1, a_2, \dots usando a equação

$$a_{An} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(n)} \chi_i^{(\Gamma)} \quad (3.12)$$

onde,

g \longrightarrow número de elementos do grupo;

g_i \longrightarrow número de elementos de cada classe;

$\chi_i^{*(n)}$ \longrightarrow é o complexo conjugado do caráter da classe i ;

$\chi_i^{(\Gamma)}$ \longrightarrow é o caráter do mesmo elemento porém na R.R.

Logo, encontramos para a tabela do grupo C_{3v} , que as R.R. Γ_{3-d} são:

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{6}[(3)(1) + (2)(0)(1) + (3)(1)(1)] = 1 \\ a_{A_2} &= \frac{1}{6}[(3)(1) + (2)(0)(1) + (3)(1)(-1)] = 0 \\ a_{A_3} &= \frac{1}{6}[(3)(2) + (2)(0)(-1) + (3)(1)(0)] = 1 \end{aligned} \quad (3.13)$$

portanto,

$$\Gamma_{3-d} = A_1 + E \quad (3.14)$$

As R.I's possuem as seguintes notações, [26],[?], [23]:

- (●) $A_1, A_2, B_2, A_1', A_2'$, etc, indicam representações unidimensionais;
- (●) A_1 , representação totalmente simétrica;

- (●) A_2 , representação em que pelo menos um elemento possui caráter (-1), geralmente o plano de reflexão;
- (●) B, indica uma representação onde $\chi(C_n)$ é (-1) e os sufixos (1,2,3, etc,) são utilizados para distinguir os caracteres dos outros elementos;
- (●) E, além de representar o elemento identidade também denota uma representação bidimensional;
- (●) T ou F são representações tridimensionais.

3.6 Classes de Simetria

Considere os elementos A,B e U de um grupo, que sejam conjugados entre si, ou seja,

$$\begin{aligned} B &= U^{-1}AU \\ A &= U^{-1}AU \end{aligned} \tag{3.15}$$

dizemos que esses elementos pertencem à mesma classe de simetria quando conjugam entre eles. Podemos verificar o que foi dito nas equações abaixo:

$$\begin{aligned} E^{-1}\sigma_a E &= \sigma_a \\ C_3^{-1}\sigma_a C_3 &= \sigma_c \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(C_3^{-1})\sigma_a &= \sigma_b \\
\sigma_a^{-1}\sigma_a\sigma_a &= \sigma_a \\
\sigma_b^{-1}\sigma_a\sigma_b &= \sigma_c \\
\sigma_c^{-1}\sigma_a\sigma_c &= \sigma_b
\end{aligned}
\tag{3.16}$$

Note que σ_a se torna σ_b ou σ_c , portanto, podemos dizer que os elementos σ do grupo C_{3v} pertencem à mesma classe que representamos como $3\sigma_v$. O mesmo pode ser feito com C_3 e C_3^{-1} que fica $2C_3$. E, finalmente, o elemento E que forma uma única classe. Devemos ressaltar que *o número de classes de um grupo é igual ao número de representações irredutíveis, e, os caracteres correspondentes aos elementos da mesma classe são iguais*, [26], [25].

Capítulo 4

Teoria da Elasticidade

Uma força externa aplicada a um sólido acarretará numa tensão em seu interior. Essas tensões serão expressas pelo tensor σ_{ij} , como mostrado na figura abaixo. O primeiro índice indica a direção da força e o segundo a face em que a força é aplicada. Vamos considerar que este sólido seja um cubo de lados r_x, r_y, r_z . Como o sólido está em equilíbrio mecânico, a tensão deve ser simétrica, conforme mostrado na figura, ou seja,

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (4.1)$$

A força atuando em um elemento de volume na direção x será:

$$df_{xx} = \sigma_{xx}dS_x \quad (4.2)$$

onde dS_x é um elemento de área da face. Se a força atuar em y com normal na direção z teremos

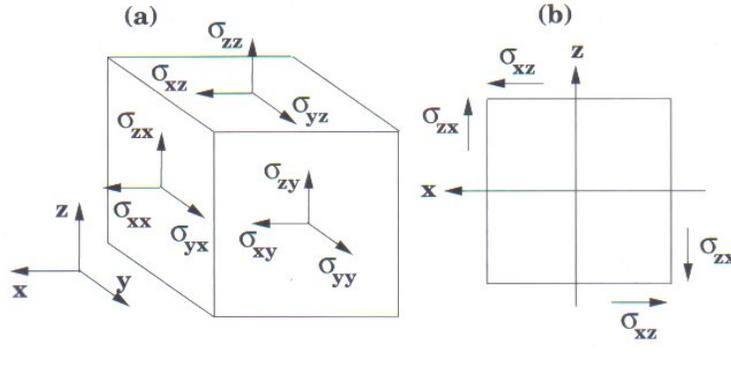


Figura 4.1: Componentes da tensão em (a) e em um cubo elementar (b).

$$df_{yz} = \sigma_{yz}dS_z \quad (4.3)$$

onde dS_z é a área correspondente.

Definimos o tensor tensão σ_{ij} como a força que atua na direção i sendo aplicada a uma unidade de área do plano onde a normal está situado ao longo da direção j . Calculando a força que atua em qualquer elemento de volume V_1 do sólido teremos,

$$df_i = \oint_{S_1} \sigma_{ij}dS_j = \oint_{S_1} \vec{a} \cdot d\vec{S} \quad (4.4)$$

A equação acima representa a soma das forças que atuam em cada elemento de volume. Além disso, ao analisarmos dois elementos de volume V_1 e V_2 , a força que atua no plano do volume V_1 será igual em magnitude e de sinais opostos à força aplicada em V_2 (terceira lei de Newton). Portanto quando integrarmos

todas as forças internas sobre todos os elementos de volume elas deverão se anular restando apenas as forças que atuam na superfície de V_1 .

A integral da equação anterior é tomada sobre a superfície S_1 do volume V_1 e representa a *força que atua em um dado volume que é causada apenas pelos outros sólidos que estão em contato com ele*. O vetor \vec{a} é

$$\vec{a} = (\sigma_x i, \sigma_y j, \sigma_z k). \quad (4.5)$$

Se usarmos o teorema de Gauss

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{B} dV = \oint_S \vec{B} \cdot \hat{n} dA \quad (4.6)$$

podemos transformar a integral em uma integral de volume e assim obter,

$$f_i = \int_{V_1} \frac{\partial a_j}{\partial r_j} dV = \int_{V_1} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} dV. \quad (4.7)$$

Interpretamos o último termo da equação como a força que atua em uma unidade de volume do sólido na direção i , [27]:

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j}. \quad (4.8)$$

4.1 Deformação isotérmica e adiabática

O estudo das tensões aplicadas aos sólidos nos leva a uma generalização da pressão, o que permite uma formulação mais abrangente das forças atuantes em cristais através da termodinâmica afim de encontrar uma tensão geral [28], [27].

Seja uma tensão atuando em um corpo que realiza um trabalho δW que, logo em seguida, causa uma deformação

$$\delta u_i = \delta u_i(\vec{r}). \quad (4.9)$$

Sabemos que o trabalho é feito pelas forças F_i com um pequeno deslocamento de volume dV por δu_i . O trabalho total será,

$$\begin{aligned} W &= \int_V F_i \delta u_i dV = \int_V \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} \delta u_i dV \\ &= \int_V \left[\frac{\partial \sigma_{ij} \delta u_i}{\partial r_j} - \sigma_{ij} \frac{\partial \delta u_i}{r_j} \right] dV. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Utizando novamente o teorema de Gauss no primeiro termo da integral teremos,

$$W = \oint_S \sigma_{ij} \delta u_i dS_i - \int_V \sigma_{ij} \frac{\partial \delta u_i}{\partial r_j} dV. \quad (4.11)$$

analisando a primeira integral vemos que, $\sigma_{ij} = 0$, ou seja, não há qualquer tensão externa sendo aplicada e a integral se anula. Devido à simetria a qual o tensor está envolvido, podemos escrever a tensão como,

$$W = -\frac{1}{2} \int_V \sigma_{ij} \left(\frac{\partial \delta u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial \delta u_j}{\partial r_i} \right) dV = \int_V \sigma_{ij} \delta u_{ij} dV \quad (4.12)$$

onde usamos

$$u_{ij} \simeq \frac{1}{2}(v_{ij} + v_{ji}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) \quad (4.13)$$

para pequenas deformações. Dessa forma, o trabalho realizado por um volume dV em função de uma força externa quando há uma deformação δu_{ij} será

$$\delta W = -\sigma_{ij} \delta u_{ij} \quad (4.14)$$

por unidade de volume, que podemos compará-la com a expressão

$$\delta W = PdV \quad (4.15)$$

Para o caso de uma pressão isotrópica

$$\sigma u_{ij} = -P\delta_{ij}, \quad (4.16)$$

onde a tensão é aplicada em todas as faces do cristal e apenas os elementos diagonais são diferentes de zero. Além disso, a força PdF devido a pressão sempre atua perpendicularmente a superfície de área dS . Temos então que

$$\delta W = -\sigma u_{ij}\delta u_{ij} = P\delta u_{ij} = P\delta(dV), \quad (4.17)$$

onde $\delta(dV)$ é a mudança relativa do volume em função da deformação, ou seja, $\frac{dV'-dV}{dV} = v_{ii} = u_{ii}$, para pequenas deformações.

Para qualquer uma das funções energias livre e interna F e U o termo $P\delta V$ pode ser escrito utilizando as espresões da termodinâmica,

$$U = TdS - PdV \quad (4.18)$$

ou, para o nosso caso de pequenas deformações $dV \rightarrow \delta V$

$$U = TdS - P\delta V \quad (4.19)$$

$$\frac{dU}{V} = \frac{TdS}{v} + \sigma_{ij}\delta u_{ij} \quad (4.20)$$

assim

$$dU = TdS + V\sigma_{ij}\delta u_{ij} \quad (4.21)$$

substituindo na energia livre de Helmholtz

$$F = U - TdS \quad (4.22)$$

encontramos

$$dF = -SdT + \sigma_{ij}\delta u_{ij}. \quad (4.23)$$

Portanto a tensão σ_{ij} pode ser obtida a partir das energias internas e livre

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial u_{ij}} \right)_S \\ \sigma_{ij} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial u_{ij}} \right)_T. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Aqui ambas energias são funções das configurações iniciais do sólido \vec{x}

$$U = U(\vec{x}, S, u_{ij}) \quad (4.25)$$

$$F = F(\vec{x}, T, u_{ij}) \quad (4.26)$$

Lembrando que as funções termodinâmicas estão expressas em função da invariância rotacional da deformação Lagrangeana [29].

4.2 Constantes Elásticas

Consideramos até agora tensões e deformações gerais válida para qualquer tipo de sólido. Agora iremos nos restringir a um caso particular; uma rede contínua que caracteriza um cristal peiódico.

A configuração inicial \vec{x} do cristal corresponde a uma tensão diferente de zero, $\sigma_{ij} \neq 0$, cuja configuração está em equilíbrio e as equações em (4.24) são satisfeitas.

Considere inicialmente que um cristal esteja em sua configuração de equilíbrio, ou seja, temos que $\sigma_{ij} = 0$, e então aplicamos uma perturbação externa que causa uma deformação infinitesimal qualquer, $\vec{x} \rightarrow \vec{x}'$, no material causando uma tensão σ_{ij} . Podemos expandir U e F em uma série de Taylor ao redor da posição de equilíbrio:

$$U(\vec{x}, S, u_{ij}) = U(\vec{x}, S) + V\sigma_{ij}u_{ij} + \frac{1}{2}VC_{ijkl}^S u_{ij}u_{kl} + \dots \quad (4.27)$$

$$F(\vec{x}, T, u_{ij}) = F(\vec{x}, T) + V\sigma_{ij}u_{ij} + \frac{1}{2}VC_{ijkl}^T u_{ij}u_{kl} + \dots \quad (4.28)$$

onde

$$C_{ijkl}^S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{ij} \partial u_{kl}} \right)_S \quad (4.29)$$

e

$$C_{ijkl}^T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial u_{ij} \partial u_{kl}} \right)_T \quad (4.30)$$

são as constantes elásticas adiabáticas e isotérmicas respectivamente.

Devido à simetria inerente aos cristais podemos permutar os índices das constantes elásticas:

$$\begin{aligned} C_{ijkl}^T &= C_{klij}^T = C_{jikl}^T \dots \\ S_{ijkl}^T &= S_{klij}^T = S_{jikl}^T \dots \end{aligned} \quad (4.31)$$

O número total de variáveis independentes em função da simetria será:

$$\begin{aligned} xx &\rightarrow 1, \quad yy \rightarrow 2, \quad zz \rightarrow 3 \\ yz &\rightarrow 4, \quad xz \rightarrow 5, \quad yz \rightarrow 6 \end{aligned} \quad (4.32)$$

Nessa notação as constantes elásticas nos dá as matrizes simétricas 6x6:

$$C_{ij}^T = C_{ji}^T, \quad C_{ij}^S = C_{ji}^S \quad (4.33)$$

Portanto existem $\frac{6(6-1)}{2} + 6 = 21$ constantes independentes [3].

4.3 Lei de Hooke

Vamos considerar uma deformação adiabática causada por uma tensão σ_{ij} . Carcterizamos esse processo pela expansão da energia interna U e para pequenas deformações é possível tomar os termos acima de segunda ordem. Levando em conta que o cristal está inicialmente em equilíbrio na ausência de qualquer tensão o termo linear da expansão se anula. Por meio da equação geral da termodinâmica (4.24) podemos encontrar a deformação no sólido como,

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial u_{ij}} \left(U(\vec{x}, S) + \frac{1}{2} V C_{ijkl}^S u_{ij} u_{kl} \right) = C_{ijkl}^S u_{kl}. \quad (4.34)$$

Vemos que a deformação é proporcional à tensão e vice-versa, que é a própria lei de Hooke. Podemos encontrar também uma relação tensão-deformação utilizando constante elástica isotérmica. É importante notar que para processos que envolvem grandes deformações a lei de Hooke não será mais válida [28], [3].

4.4 Ondas Elásticas

O tratamento dinâmico dado para a rede na seção anterior fornece os modos normais de vibração em função das perturbações externas que podem ser de origem eletromagnética ou mecânica. Essa perturbação deverá provocar uma onda acústica pequena que obedeça à lei de Hooke para que, dessa forma, possamos extrair dela suas propriedades elásticas, tensão e deformação. Podemos pensar que teremos problemas com o calor sendo transferido durante a propagação da onda através da rede, contudo, na maioria dos casos sua transferência se dá muito lentamente e podemos assumir que qualquer elemento de volume V está termicamente isolado e, assim, a onda se movimenta com entropia constante (adiabática).

Considerando que essas ondas se movimentem adiabaticamente, vamos usar a expressão (4.27) para calcular a tensão σ_{ij} juntamente com o tensor deformação u_{ij} . Vamos empregar a expressão para as constantes elásticas adiabáticas em um sólido uniforme com densidade ρ . Um elemento de volume desse sólido será

$$dM = \rho dV, \quad (4.35)$$

e a força que atua sobre ele é expresso pela segunda lei de Newton, ou seja,

$$F = \rho \ddot{u}_{ij}. \quad (4.36)$$

Ao utilizarmos a expressão (4.35) e esta última teremos que:

$$\rho \ddot{u}_{ij} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} = \frac{\partial}{\partial r_j} (C_{ijkl}^S u_{kl}) = C_{ijkl}^S \frac{\partial u_{kl}}{\partial r_j} \quad (4.37)$$

onde

$$F_j = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j}, \quad (4.38)$$

obtendo assim, uma expressão geral para uma deformação elástica dependente do tempo $\vec{u}_i = u_i(\vec{r}, t)$. Como a deformação é muito pequena podemos aplicar a relação (4.13) para a deformação e então obter

$$\rho \ddot{u}_i = C_{ijkl}^S \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l} + \frac{\partial^2 u_l}{\partial r_j \partial r_k} \right) = C_{ijkl}^S \frac{\partial^2 u_l}{\partial r_j \partial r_k} \quad (4.39)$$

Assumimos aqui que as contribuições dos termos devem ser idênticas em função da simetria das constantes elásticas devido às permutações dos índices $k \leftrightarrow l$.

A expressão anterior descreve a dinâmica de uma deformação arbitrária (infinitesimal) de um cristal. Consideremos então um caso particular de uma onda elástica do tipo

$$\vec{u}_i = A_i e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (4.40)$$

onde \vec{K} é o vetor de onda, ω é a frequência e A_i a amplitude. Substituíndo (4.40) em (4.39) teremos

$$\rho \omega^2 A_i = C_{ijkl}^S K_j K_l A_l \quad (4.41)$$

ou

$$[\rho \omega^2 \delta_{ij} - \Gamma_{il}(\vec{K})] A_l = 0 \quad (4.42)$$

onde

$$\Gamma_{il} = C_{ijkl}^S K_j K_l = \Gamma_{li}(\vec{K}) \quad (4.43)$$

é simétrica e representa a matriz 4×4 em \vec{K} .

A equação (4.43) fornece um meio para calcular os autovalores e autovetores da matriz simétrica

$$\vec{\Gamma}(\vec{K}) = \Gamma_{ij}(\vec{K}) \quad (4.44)$$

que terá três soluções para toda direção de \vec{K} . Tomando o determinante de (4.43) teremos

$$|\rho\omega^2\delta_{ij} - \Gamma_{ij}(\vec{K})| = 0 \quad (4.45)$$

que permite calcular as frequências $\omega_j(\vec{K})$ e as três soluções que representam as três ondas elásticas onde as amplitudes $A_i = A_j$ correspondem à direção de *deformação* ou a *polarização*.

A velocidade de grupo é definida como,

$$\vec{V}(\vec{K}) = \frac{\partial\omega_i(\vec{K})}{\partial\vec{K}} = \vec{\nabla}_{\vec{K}}\omega_j(\vec{K}) \quad (4.46)$$

A medida da frequência e da polarização das ondas em função da deformação da rede pelas ondas acústicas em seu percurso pelo cristal permite calcular o valor das constantes elásticas.

Capítulo 5

Propriedades Físicas dos Cristais

Todos os materiais existentes na natureza estão suscetíveis a qualquer tipo de deformação em sua estrutura física devido às perturbações externas. Não importa o estado em que o material esteja, até mesmo o ar, que não se encontra em uma rede periódica, se deforma em função dos diversos meios existentes para causar excitação em um material como por exemplo: pressão, temperatura, reação de oxi-redução, radiação, choques mecânicos. Independente da técnica empregada no estudo das propriedades dos materiais é a resposta as essas perturbações externas que propiciam o estudo de sua estrutura. E também, são essas mesmas respostas que nos deixam a certeza indubitável de que os átomos, íons, moléculas ou a rede como um todo estão em movimento, [14], [21].

Se os átomos estivessem imóveis na rede não teríamos di-

latação térmica os coeficientes do calor específico e dilatação nos isolantes seriam muito menores do que os atuais já tabelados. Faz-se necessário então um estudo sistemático sobre o movimento da rede como ela vibra e seu comportamento mediante estímulos externos.

Um tratamento quântico seria mais adequado para um estudo completo sobre esse assunto, todavia a abordagem clássica se mostra mais simplória e eficiente quando falamos de moléculas poliatômicas.

O estudo das vibrações da rede é de fundamental importância para o esclarecimento das propriedades físicas dos cristais como por exemplo: eletrônica, magnética, transporte (no caso da condutividade) e suas propriedades elásticas que é o foco desse trabalho.

Os sólidos se formam sob ação das forças de coesão que surgem devido às ligações químicas existentes entre os átomos como as ligações iônica, covalente, metálica ou van der Waals. Seja qual for o tipo de ligação todas elas possuem algo em comum; a força que surge entre os átomos é do tipo restauradora. Podemos, dessa forma, idealizar um sistema em que os átomos estejam ligados entre si por molas de massa desprezível e, lançando mão da equação de Lagrange podemos descrever a dinâmica da rede cristalina. Vamos considerar então, duas cadeias lineares, uma com um átomo na base e outra com dois átomos, e dessa forma desenvolveremos o estudo chamado, *mo-*

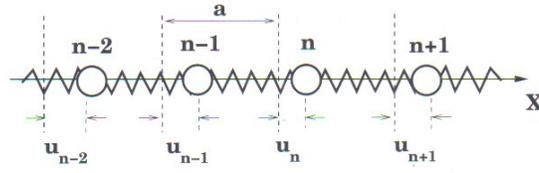


Figura 5.1: Rede monoatômica unidimensional cujas forças restauradoras (ligações químicas) são representadas por molas.

dos normais de vibração, [14], [21], [25].

5.1 Rede Linear com Base Monoatômica

Seja uma cadeia linear com apenas um tipo de átomo como base figura (1.1). A posição do n -ésimo átomo em relação a seus vizinhos próximos será:

$$x_{n,n-1} = -u_{n-1} + a - u_n \quad (5.1)$$

$$x_{n,n+1} = -u_n + a + u_{n+1}$$

Temos que, a energia cinética

$$T = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m \dot{u}_n^2 \quad (5.2)$$

e a energia potencial acumulada nas “molas” entre os átomos,

$$V = \frac{1}{2} \zeta (x_{n,n-1} - a)^2 = -\frac{1}{2} \zeta (u_n - u_{n-1})^2, \quad (5.3)$$

o mesmo pode ser feito para para u_n e u_{n+1} . Portanto a Lagrangeana do n-ésimo átomo será,

$$L = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2} m \dot{u}_n^2 - \frac{1}{2} \zeta (u_n - u_{n-1})^2 \right] \quad (5.4)$$

A força que atua no átomo na posição x_n fica

$$\begin{aligned} F_n = \frac{\partial L}{\partial u_n} &= -\zeta (u_n - u_{n-1}) + \zeta (u_{n+1} - u_n) \\ &= \zeta (-2u_n + u_{n-1} + u_{n+1}) \end{aligned} \quad (5.5)$$

ou

$$m \ddot{x}_n = \zeta (-2u_n + u_{n-1} + u_{n+1}), \quad (5.6)$$

Oscilações em um meio contínuo nos dão soluções do tipo

$$u(x, t) = u_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (5.7)$$

onde k é o vetor de onda e x uma variável contínua. Contudo, os deslocamentos serão sentido apenas em

$$x_n = na \quad (5.8)$$

ou seja, na posição atômica, sendo que n é um número inteiro. Assim, a solução procurada será

$$x_n = x_n^0 e^{i(kna - \omega t)} \quad (5.9)$$

Substituindo na equação de movimento (5.5)

$$m\omega^2 = -\zeta(e^{ika} - 2 + e^{-ika}) \quad (5.10)$$

$$\omega^2 = \frac{2\zeta}{m}(1 + \cos ka) \quad (5.11)$$

ou

$$\omega = \sqrt{\frac{4\zeta}{m} \left| \text{sen} \left(\frac{ka}{2} \right) \right|} \quad (5.12)$$

Para todo k teremos uma solução correspondente e a relação entre ω e k chamamos de *relação de dispersão* e seu gráfico é mostrado na figura (1.2).

Podemos observar que a única região com valores fisicamente aceitáveis está na região entre $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$. Como já foi mostrado em seção anterior velocidade de grupo é

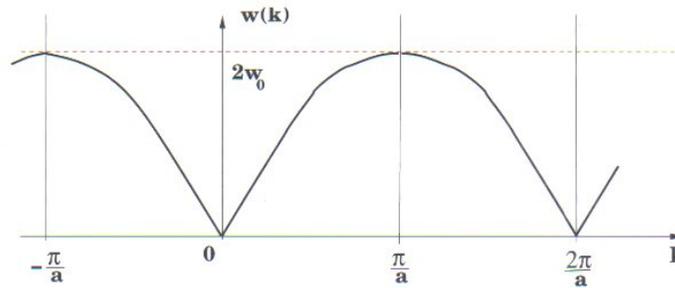


Figura 5.2: Relação de dispersão onde os valores aceitáveis estão situados entre $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$.

$$v_j(\vec{k}) = \frac{\omega}{k} \quad (5.13)$$

ou seja,

$$\omega = v_j k. \quad (5.14)$$

Este resultado está ligado à teoria da propagação de ondas acústicas em meios contínuos, portanto, dizemos que este é o *modo acústico de vibração*, no limite de grandes comprimentos de onda, como veremos a seguir.

5.2 Ondas Elásticas II

Vamos escrever a equação para o deslocamento atômico na forma

$$u_n(t) = e^{-i\omega\left(t - \frac{kan}{w(k)}\right)} \quad (5.15)$$

Uma vez que a onda se propaga com velocidade $\omega = v_j k$ e comprimento $\lambda = 2\pi/k$, temos que, para $k =$ pequeno $\lambda =$ grande e a rede toda se move em fase na mesma direção ao sofrerem uma tensão senoidal (pressão externa). Quando $k \ll 1$, ou λ grande $\text{sen}(ka/2) \simeq ka/2$, portanto para grandes comprimentos de onda $\omega(k) = \omega_0 a k \approx k$. Em suma, *k muito pequeno corresponde à propagação do som*. Portanto, a velocidade do som, na cadeia vibrante, é dada por

$$v = \frac{\omega(k)}{k} = a\omega_0 = a\sqrt{\frac{\zeta}{m}} \quad (5.16)$$

assim a velocidade da onda é determinada por parâmetros microscópicos a , m e ζ .

5.3 Rede Linear com Base Diatômica

Partimos do mesmo princípio da rede monoatômica porém, o que difere são as duas equações de movimento, pois temos dois tipos de átomos, uma em relação a posição do átomo x_n de massa m_1 e outra v_n para o segundo com massa m_2 , conforme mostrado na figura (1.3). A Lagrangeana desse sistema fica,

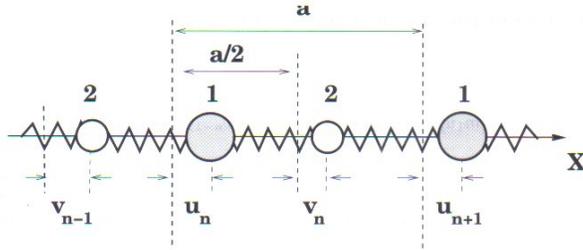


Figura 5.3: Rede unidimensional diatômica.

$$L = \sum_n \left[\frac{1}{2} (m_1 \dot{u}_n^2 + m_2 \dot{v}_n^2) - \sum_n \frac{1}{2} \zeta (u_n - v_{n-1})^2 + (u_n - v_n)^2 \right] \quad (5.17)$$

Utilizando a equação (5.4) teremos

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_n &= \zeta (-2u_n + v_{n-1} + v_{n+1}) \\ m_2 \ddot{v}_n &= \zeta (-2v_n + u_{n-1} + u_{n+1}) \end{aligned} \quad (5.18)$$

podendo ser escrita como

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_n &= \zeta (-2u_n + v_{n-1} + v_{n+1}) \\ m_2 \ddot{v}_n &= \zeta (-2v_n + u_{n-1} + u_{n+1}). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Utilizando as soluções abaixo em (5.19)

$$\begin{aligned} u_n &= ue^{i(kan-\omega t)} \\ v_n &= ve^{i(kan-\omega t)} \end{aligned} \quad (5.20)$$

substituindo nas equações anteriores chegamos em

$$\begin{vmatrix} 2\zeta - \omega^2 m_1 & -\zeta(1 + e^{-ika}) \\ -\zeta(1 + e^{ika}) & 2\zeta - \omega^2 m_2 \end{vmatrix} = 0.$$

Resolvendo este determinante vem que

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2\zeta(m_1 + m_2)\omega^2 + 2\zeta^2(1 - \cos ka) = 0. \quad (5.21)$$

Teremos uma equação de quarto grau não trivial onde a frequência fica sendo

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\zeta}{m_1 m_2} \left[(m_1 + m_2) \pm \sqrt{(m_1 + m_2)^2 - 4m_1 m_2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \right]. \quad (5.22)$$

As duas raízes serão,

$$\omega^2 = \frac{\frac{1}{2}k}{m_1 + m_2} k^2 a^2 \quad (5.23)$$

$$\omega^2 = 2k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (5.24)$$

Ao analisarmos as equações (4.23) e (4.24) para grandes comprimentos de onda, $ka \ll 1$, vemos que a primeira equação apresenta o modo acústico ($\omega \propto k$) porém, a outra expressão não se anula para $k = 0$ sendo assim chamado *modo óptico*. A figura a seguir ilustra as curvas de dispersão dos modos de oscilação da rede diatômica. Os valores aceitáveis estão compreendidos entre $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$, ou seja, na primeira zona de Brillouin, juntamente com os modos acústicos.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 Introdução

As experiências com espectroscopia fornecem valiosas informações a respeito de algumas propriedades físicas do material. As vibrações da rede cristalina (modos externos) de um cristal (referentes aos átomos envolvidos nas ligações intermoleculares) e internas (quando envolvem as ligações dos grupos atômicos da molécula) podem ser identificadas e analisadas através de comparações com resultados de algumas unidades funcionais que compõe o cristal, além da análise de suas propriedades de simetria.

Utilizou-se também cálculos *Ab-initio* com a função de onda de cada átomo com uma base de correlação para obter os autovalores referentes a grandezas físicas inerentes do sistemas, dentre elas, o tensor constante dielétrica.

No espectro Brillouin da LAHCL (figura 6.1) nota-se clara-

mente uma banda bastante intensa e mais afastada do centro da linha do laser, e por esse motivo é definida como o modo longitudinal acústico. Devido ao sistema cristalino monoclinico e à anisotropia do cristal, são esperados dois modos transversais com valores de número de onda distintos. Devido a intensidade da linha de excitação, o modo transversal de menor frequência pode às vezes aparecer “mascarado” ou até mesmo não é possível distinguí-lo devido a chamada “descida da linha do laser”. Embora a banda associada ao espalhamento Rayleigh seja assimétrica, foi tomada a devida atenção para obter o centro da linha a fim de centralizar perfeitamente os espectros.

Os três modos na figura são definidos como: LO = 0,875 cm^{-1} , TO₁ = 0,613 cm^{-1} e TO₂ = 0,312 cm^{-1} , tomando como referência a região anti-Stokes do espectro.

6.2 Modos Vibracionais da LAHCL

Através das regras de seleção para o espectro Raman de primeira ordem temos o comportamento dos fônons para $\vec{k} \approx 0$, ou seja, as vibrações estão muito próximas da primeira zona de Brillouin. Os valores tabelados por Rousseau *et al* [9] fornecem os modos vibracionais para diversos grupos cristalinos onde podemos determinar quais modos são ativos no infravermelho ou Raman.

As amostras de L-Arginina cristalizam-se em uma rede monoclinica pertencete ao grupo espacial $P2_1(C_2^2)$. A estrutura molec-

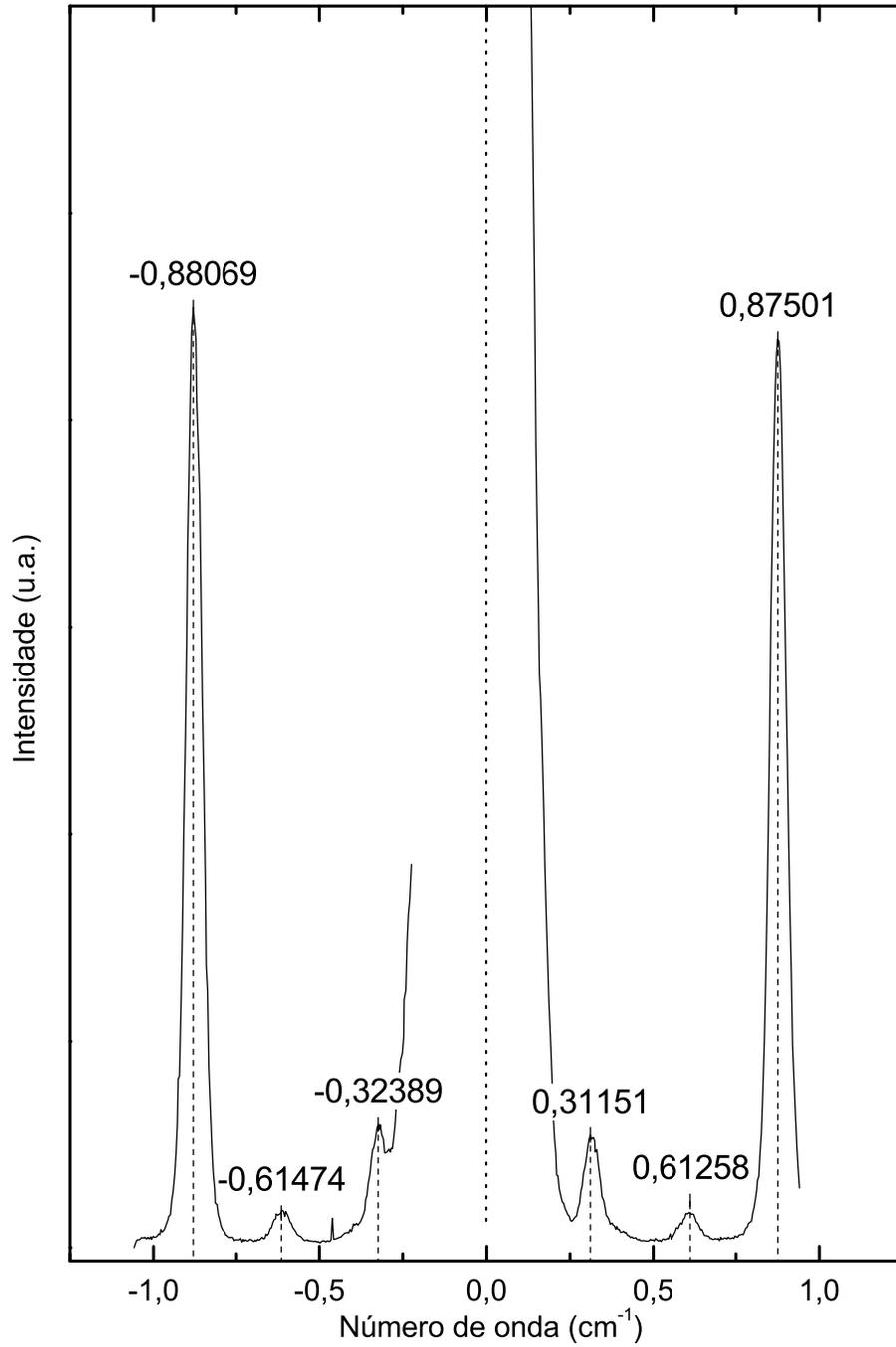


Figura 6.1: Espectros Brillouin da LAHCL para a geometria de espalhamento $x(zz)y$ na temperatura de 290 K.

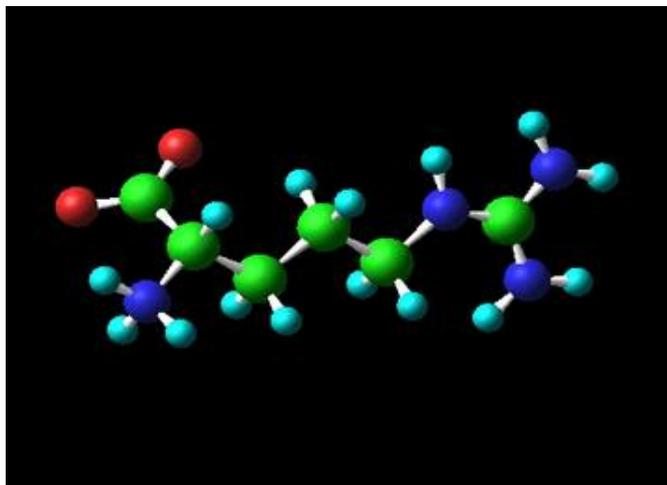


Figura 6.2: Estrutura molecular “zwitterion” (dipolar) da L-Arginina.

ular da L-Arginina aparece abaixo.

Temos duas moléculas por célula unitária e com a adição de HCl e H₂O tem-se 62 átomos perfazendo 186 modos normais de vibração. A tabela (3) apresenta os caracteres para o grupo pontual C₂, onde os modos translacionais e rotacionais são descritos por T e R respectivamente e seus subscritos indicam a orientação da amostra. Os modos translacionais indicam atividade no infravermelho e os índices das componentes do tensor polarizabilidade σ_{ij} estão associados com a orientação da polarização da luz incidente e espalhada segundo os eixos da amostra.

As componentes do tensor elástico, de acordo com Nye [5], é representado matricialmente abaixo:

Tabela 6.1: Tabela de caracteres para o grupo pontual C_{2v}

C_2	E	C_2^z	Regras de Seleção	
A	1	1	$T_z; R_z$	$\alpha_{xx}^z, \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z, \alpha_{xy}^z$
B	1	-1	T_x, T_y, R_x, R_y	$\alpha_{yz}^{xy}, \alpha_{xz}^{xy}$

$$C = \begin{pmatrix} \bullet & & & & & \\ & \bullet & & & & \\ & & \bullet & & & \\ & & & \bullet & & \\ & & & & \bullet & \\ & & & & & \bullet \end{pmatrix}$$

onde cada (\bullet) diz respeito às componentes não nulas para um cristal monoclinico, em função da comutação de seus índices ($C_{ij} = C_{ji}$) e, podemos omitir os elementos abaixo da diagonal principal. O estudo da simetria do cristal monoclinico nos dá 13 constantes independentes: os elements da diagonal principal (C_{11} a C_{66}) e os elementos fora dela, C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{45} , C_{16} , C_{26} , e C_{36} .

Encontra-se na literatura tabelas para encontrar o valor das constantes para os diversos tipos de sistemas cristalinos [5]. No entanto, não constam materiais de simetria monoclinica e triclica, devido sua complexa simetria, fazendo-se necessário uma abordagem analítica onde, através da frequência dos modos acústicos, podemos obter um valor para as constantes elásticas para um

crystal de L-Arginina que se cristaliza na forma monoclinica.

Como vimos, a equação para um elemento de volume em um cristal anisotrópico com densidade ρ , é

$$\rho \ddot{U}_i = C_{ijkl} \frac{\partial^2 U_l}{\partial x_j \partial x_k} \quad (6.1)$$

onde \vec{U} é a componente do vetor deslocamento e C_{ijkl} é a componente da constante elástica. Utilizando a equação diferencial na forma de uma onda plana como a que usada na seção 2 podemos resolver a equação anterior o que resulta numa nova equação de autovalores e assim chegamos no determinante abaixo

$$|\Gamma_{il} - \delta_{il}\gamma| = 0 \quad (6.2)$$

tal que,

$$C = \begin{vmatrix} \Gamma_{11} - \gamma & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} - \gamma & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{31} & \Gamma_{32} & \Gamma_{33} - \gamma \end{vmatrix}$$

A solução desta equação fornece 3 raízes distintas :

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \Gamma_{11} \\ \gamma_2 &= \Gamma_{22} + \sqrt{\Gamma_{23}^2 + \Gamma_{12}^2} + \Gamma_{13} \\ \gamma_3 &= \Gamma_{33} - \sqrt{\Gamma_{23}^2 + \Gamma_{12}^2} - \Gamma_{13} \end{aligned}$$

Utilizando a equação ?? pode-se obter os valores de cada componente de Γ e, presumindo os valores dos cossenos diretores, tal

como a figura abaixo para a geometria de espalhamento $x(zz)y$ e lembrando da lei da conservação do momento, $\vec{k}_s = \vec{k}_i - \vec{q}$, portanto, para a componente Γ_{11} :

$$\Gamma_{11} = \sum_{jk} C_{1j k1} \hat{Q}_j \hat{Q}_k = \begin{array}{lll} C_{1111} \hat{Q}_1 \hat{Q}_1 + & C_{1121} \hat{Q}_2 \hat{Q}_1 + & C_{1311} \hat{Q}_3 \hat{Q}_1 + \\ C_{1121} \hat{Q}_1 \hat{Q}_2 + & C_{1221} \hat{Q}_2 \hat{Q}_2 + & C_{1321} \hat{Q}_3 \hat{Q}_2 + \\ C_{1131} \hat{Q}_1 \hat{Q}_3 + & C_{1231} \hat{Q}_2 \hat{Q}_3 + & C_{1331} \hat{Q}_3 \hat{Q}_3. \end{array}$$

Usando a contração dos índices temos que

$$\Gamma_{11} = \begin{array}{lll} C_{11} \hat{Q}_1 \hat{Q}_1 + & C_{61} \hat{Q}_2 \hat{Q}_1 + & C_{51} \hat{Q}_3 \hat{Q}_1 + \\ C_{16} \hat{Q}_1 \hat{Q}_2 + & C_{66} \hat{Q}_2 \hat{Q}_2 + & C_{56} \hat{Q}_3 \hat{Q}_2 + \\ C_{15} \hat{Q}_1 \hat{Q}_3 + & C_{65} \hat{Q}_2 \hat{Q}_3 + & C_{55} \hat{Q}_3 \hat{Q}_3 \end{array}$$

e, sendo os ândulos diretores

$$\begin{aligned} \hat{Q}_1 &= \cos \alpha_1 = \cos 45^\circ = \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \hat{Q}_2 &= \cos \alpha_2 = \cos 45^\circ = \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \hat{Q}_3 &= \cos \alpha_3 = \cos 90^\circ = 0, \end{aligned}$$

poderemos utilizar as constantes elásticas através do tensor elasticidade para simetria monoclinica. Portanto encontramos para Γ_{11} ,

$$\Gamma_{11} = 2 \left(C_{16} \hat{Q}_1 \hat{Q}_2 + C_{15} \hat{Q}_1 \hat{Q}_3 + C_{56} \hat{Q}_2 \hat{Q}_3 \right) + C_{11} \hat{Q}_1^2 + C_{66} \hat{Q}_2^2 + C_{55} \hat{Q}_3^2$$

$$\Gamma_{11} = C_{16} + \frac{1}{2} (C_{11} + C_{66}.)$$

Dessa forma aplicando o mesmo procedimento para as outras componentes de Γ encontramos:

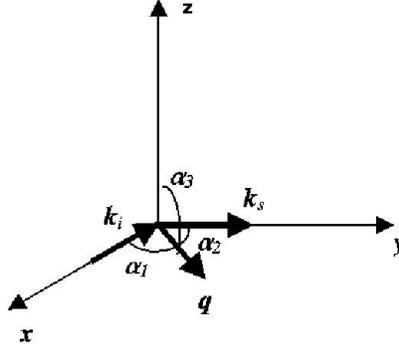


Figura 6.3: Ângulos dos fônons espalhados. Cossenos diretores para espalhamento $x(zz)y$.

$$\gamma^L = C_{16} + \frac{1}{2} (C_{11} + C_{66})$$

$$\begin{aligned} \gamma^{T1} &= C_{26} + \frac{1}{2} (C_{22} + C_{66} + C_{13} + C_{36} + C_{45} + C_{55}) \\ &+ \frac{1}{2} [(C_{12} + C_{16} + C_{26} + C_{66})^2 + (C_{23} + C_{44} + C_{45} + C_{36})^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma^{T2} &= +\frac{1}{2} (C_{44} - C_{13} - C_{36} - C_{45}) \\ &- \frac{1}{2} [(C_{12} + C_{16} + C_{26} + C_{66})^2 + (C_{23} + C_{44} + C_{45} + C_{36})^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

A velocidade de propagação das ondas acústicas (fônons) está relacionada com a frequência (ω_q) e com os índices de refração na face do cristal onde incidimos o feixe de luz monocromática e na face da dispersão. Assim teremos:

$$\omega_q \approx \pm \frac{V_q \omega_i}{c} (n_i^2 + n_s^2 - 2n_i n_s \cos \theta)^2$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo. As frequências ω_q e ω_i são absolutas e para a geometria de espalhamento $x(zz)y$

temos $\theta = 90^0$. Portanto as relações entre γ^L , γ_1^T e γ_2^T com as constantes elásticas são válidas apenas para esta geometria.

6.3 Propriedades óticas da α -glicina

6.3.1 Modos normais da α -Glicina

Devido as três formas polimórficas distintas que a glicina apresenta (α , β e γ), não se pode afirmar em qual simetria o cristal, obtido por evaporação lenta, foi conformado. A forma, α , em questão é metaestável e centrossimétrica, desde que controle-se o pH em torno de 6,2 [35]. Embora fosse possível verificar essa conformação através de difratometria de raios X, foi feita a comparação do espectro Raman de outro trabalho [36], pois as medidas realizadas, não tiveram como objetivo principal confirmar a morfologia do cristal e sim corroborar com outras medidas feitas por grupos de estudos distintos, bem como obter contato com a técnica de investigação em questão.

A amostra de glicina cristalizou-se em uma rede monoclinica (figura 6.4), e devido ao centro de inversão, seu grupo espacial é o $P2_1/n(= C_{2h}^5)$, com 4 moléculas por célula unitária ($Z=4$).

Se n é o número de átomos da célula unitária, haverá $3n$ modos normais. Os $3n - 6$ modos restantes constituem os ramos óticos ativos no Raman e no infravermelho.

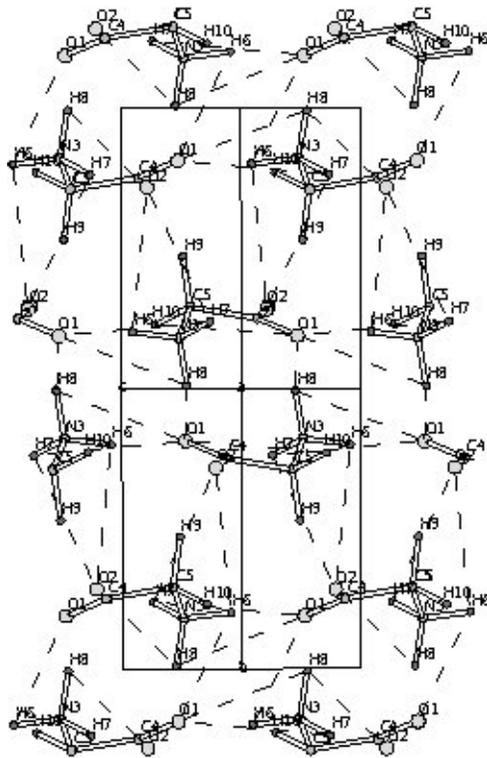


Figura 6.4: Projeção da estrutura cristalina da α -glicina ao longo do eixo $a(X)$. As linhas pontilhadas destacam as ligações hidrogênio inter e intra rede. O cristal tem simetria monoclinica, com ângulo $\beta=111.784(2)^\circ$ e parâmetros de rede a 5.0993(3), b 11.9416(6), c 5.4608(3) Å.

Ao todo são quatro moléculas de $C_2H_5NO_2$ por célula unitária, o que significa que existem 40 átomos por células unitária. Como consequência, são esperados $3 \times 40 - 6 = 114$ modos de vibração para este cristal.

6.3.2 Modos óticos

A tabela de caracteres para o grupo fator C_{2h} é mostrado na tabela 6.2. Desta tabela observa-se que os modos ativos no Raman estão presentes nas representações A_g e B_g .

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	IV	Raman
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

Tabela 6.2: Tabela de caracteres para o grupo espacial C_{2h} .

Os modos translacionais indicam atividade no infravermelho. A primeira coluna indica a espécie de simetria ou a representação irredutível referente aos modos vibracionais. Assim temos nessa tabela as regras de seleção dos modos que serão ativos no infravermelho e Raman, de acordo com a geometria do espalhamento e a orientação do cristal. Como o cristal é centrossimétrico, não há modos que sejam ativos Raman e Infravermelho ao mesmo tempo[5].

Para os sítios de simetria C_{2h} , temos

$$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$$

Portanto, para os 40 átomos temos a seguinte distribuição

$$\Gamma = 10(3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u)$$

$$\Gamma = 30A_g + 30A_u + 30B_g + 30B_u$$

Dos 120 modos normais, 3 são exclusivamente do tipo acústico[13], portanto, de acordo com a tabela 6.2 existe um modo translacional longitudinal (T_z) de simetria A_u e dois modos translacionais (T_x, T_y) de simetria B_u , tal que:

$$\Gamma_{trans} = A_u + 2B_u$$

Da mesma forma, temos:

$$\Gamma_{rot} = A_g + 2B_g$$

Portanto,

$$\Gamma_{Raman} = 29A_g^z + 28B_g^{x,y}$$

e

$$\Gamma_{IV} = 29A_u^z + 28B_u^{x,y}$$

.

De modo que

$$\Gamma_{vib} = 29A_g^z + 28B_g^{x,y} + 29A_u^z + 28B_u^{x,y}$$

Ou seja, os espectros Raman podem fornecer 57 modos vibracionais, onde alguns deles podem ser filtrados através das regras de seleção de fonons por meio da geometria de espalhamento. Os índice sobrescritos x, y e z indicam o sentido da polarização dos fonons.

Para o sistema cristalino monoclinico, os tensores polarizabilidade para as espécies de simetria A e B do grupo pontual C_2 são:

$$A(z) = \begin{pmatrix} a & d \\ & b \\ d & c \end{pmatrix} \text{ e } B(x, y) = \begin{pmatrix} & e \\ e & \\ & f \end{pmatrix}$$

Para obtenção do tensor constante dielétrica, foram utilizados cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando o pacote computacional PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field), com licença de uso livre (de acordo com a Free Software Foundation-GNU Licence). A célula unitária do cristal do aminoácido contém 40 átomos, e 4 moléculas de glicina, cuja formula molecular é $C_2H_5NO_2$. Sua simetria é monoclinica, e o grupo espacial a qual pertence é C_{2h}^5 ou P_{21}/c . O procedimento inicial é fazer o relaxamento das posições iniciais, obtidas através de dados cristalográficos (difração de raios-X ou neutrôns). Os parâmetros usados na

otimização foram: energia de corte $E_{cut} = 380$ eV, devido as valências 2p do oxigênio exigirem um conjunto base com ondas planas bastante largas. As frequências dos fônons $\omega(\mathbf{k}, j)$ foram calculadas utilizando a seguinte relação:

$$\mathbf{D}^{SC}(\mathbf{k})e(\mathbf{k}, j) = \omega^2(\mathbf{k}, j)e(\mathbf{k}, j) \quad (6.3)$$

onde $e(\mathbf{k}, j)$ são os vetores polarização. Por sua vez, a matriz dinâmica é definida como:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{SC}(\mathbf{k}, \mu\nu) &= \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_{s \in SC} \Phi^{SC}(0, \nu; m; \nu) \\ &\times \exp(-2\pi i \mathbf{k} [\mathbf{R}(0, \mu) - \mathbf{R}(m, \nu)]) \end{aligned} \quad (6.4)$$

onde a soma sobre m é sobre todos os átomos da célula unitária, M_μ , M_ν e $\mathbf{R}(0, \mu)$, $\mathbf{R}(m, \nu)$ são as massas atômicas e os vetores posição no ponto de equilíbrio, respectivamente, para um dado vetor \mathbf{k} . As constantes de força Φ_{ij}^{SC} são as somas dos termos contendo a segunda derivada das energias no estado fundamental, com referência aos vetores posição dos átomos interagentes i e j . O cálculo da força, usado no método DFT é feito através de:

$$\mathbf{F}_i(n, \nu) = - \sum_{m, \nu, j} \Phi_{ij}^{SC}(n, \nu; m, \mu) u_j(m, \mu) \quad (6.5)$$

onde $u_j(m, \mu)$ é a amplitude de deslocamento para para um átomo na rede, removido sutilmente de sua posição de equilíbrio.

A minimização dos efeitos anarmônicos e erros sistemáticos são introduzidos em Φ_{ij}^{SC} na equação 6.5, usando as forças resultantes do deslocamento $u_j(m, \mu)$ positivo e negativo. A matriz de constantes de força é obtida portanto dos valores das forças induzidas por estes deslocamentos em todos os átomos da célula unitária. Finalmente a diagonalização desta matriz resulta no conjunto de auto-valores para as frequências dos fônons e seus correspondentes autovetores dos modos normais.

Levando em consideração a influência de um campo elétrico macroscópico, devido ao caráter polar da molécula zwitteriônica da glicina, a equação 6.3 dever ser ajustada, multiplicando-a por um fator de amortecimento gaussiano, tal que:

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}_{\alpha,\beta}^M(\mathbf{k}, \mu\nu) &= \mathbf{D}_{\alpha,\beta}^M(\mathbf{k}, \mu\nu) & (6.6) \\
&+ \frac{4\pi e^2}{V\epsilon_\infty\sqrt{M_\mu M_\nu}} \frac{[\mathbf{k} \cdot \mathbf{Z}^*(\mu)]_\alpha [\mathbf{k} \cdot \mathbf{Z}^*(\nu)]_\beta}{[\mathbf{k}]^2} \\
&\times \exp(-2\pi\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}(\mu) - \mathbf{r}(\nu))) \\
&\times d(\mathbf{q}) \exp\left\{-\pi^2 \left[\left(\frac{k_x}{\rho_x}\right)^2 + \left(\frac{k_y}{\rho_y}\right)^2 + \left(\frac{k_z}{\rho_z}\right)^2 \right]\right\}
\end{aligned}$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda dentro da zona de Brillouin com seu centro indicado pelo vetor da rede recíproca \mathbf{g} , e V é o volume da célula unitária primitiva. $\mathbf{Z}^*(\nu)$ são tensores de carga efetiva de Born. Os outros termos são: ϵ_∞ , a parte eletrônica da constante dielétrica e ρ (x , y e z) são os fatores de amortecimento. Os termos não analíticos devem ser nulos nos limites da zona de

Brillouin. O tensor carga efetiva de Born devido a polarização gerada no centro da zona de Brillouin, ao longo da direção β , quando os átomos da rede i são deslocados na direção de α sob condições de campo elétrico zero é:

$$\mathbf{Z}_{i,\alpha\beta} = \mathbf{Z}_i + \Omega \frac{\partial \mathbf{P}_\alpha}{\partial \mathbf{u}_{i,\beta}} \quad (6.7)$$

onde:

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{4\pi \mathbf{P}}{\mathbf{E}} \quad (6.8)$$

A tabela 6.3 mostra o tensores constante dielétrica e carga efetiva de Born (para os 10 átomos da molécula de glicina), calculados de acordo com as equações 6.7 e 6.8, implementadas pelo pacote PWSCF e código PHONON. Os termos fora da diagonal principal (exceto os termos referentes ao plano ac - monoclinico) podem ser considerados nulos, se comparados com os termos da diagonal principal. Os termos restantes obedecem a simetria do sistema cristalino.

As diferenças entre os termos da diagonal principal para os átomos contituíntes da glicina, nos tensores de carga efetiva são devida a quebra de simetria proveniente das distorções da rede. Essa característica anisotrópica pode ser atribuída à complexidade das ligações hidrogênio durante o processo de transferência de elétrons.

Tabela 6.3: Tensores constante dielétrica e carga efetiva calculados. Os 10 átomos da molécula são mostrados. Os valores para os 30 demais átomos da célula unitária são obtidos através de operações de simetria.

Constantes Dielétricas nos eixos cartesianos

(2.849350464	-0.015447757	-0.000000209)
(-0.015448367	2.727142822	0.000000052)
(-0.000000208	0.000000052	2.310372530)

Carga Efetiva E-U nos eixos cartesianos

	O1 - átomo	1	
(-1.64279	-0.52586	-0.30751)
(-0.23139	-1.88357	-0.17877)
(-0.19698	-0.26434	-0.82505)
	O2 - átomo	2	
(-2.46126	0.21768	-0.10404)
(-0.14323	-1.05723	-0.02551)
(-0.14795	0.01976	-0.87800)
	N1 - átomo	3	
(-0.71931	0.03263	0.09075)
(0.10106	-0.94697	0.01507)
(0.02219	-0.04555	-0.31829)
	C1 - átomo	4	
(2.60146	0.08207	0.47377)
(0.31114	1.68043	0.41748)
(0.31205	0.35765	0.40536)
	C2 - átomo	5	
(0.37086	0.03364	0.23999)
(-0.08845	-0.29572	-0.32734)
(0.16986	-0.17501	0.06878)
	H1 - átomo	6	
(0.28228	-0.26857	-0.04826)
(-0.35694	1.40936	0.02520)
(-0.04198	0.05411	0.25208)
	H2 - átomo	7	
(0.92313	0.47474	-0.20597)
(0.37347	0.52844	-0.09627)
(-0.09117	-0.05001	0.28909)
	H3 - átomo	8	

Capítulo 7

Conclusão e Perspectivas

O estudo de modos acústicos em cristais monoclinicos é mais complicado ao compararmos com outros sistemas cristalinos de maior simetria, como o ortorrômbico, tetragonal e cúbico. Porém é possível deduzir as equações das 13 componentes da matriz do tensor elástico. Usando medidas experimentais, em especial, espalhamento Brillouin, essas equações podem fornecer os valores das constantes, e a partir daí, as propriedades óticas dos cristais. O porém da simetria monoclina para esta técnica experimental é que são necessárias várias medidas polarizadas, por causa do número de componentes do tensor elástico.

Uma solução são os cálculos de primeiros princípios, que fornecem uma ampla gama de resultados. No caso da α -glicina, os parâmetros óticos foram obtidos diretamente da DFT. Embora o objetivo deste trabalho, sobre o estudo de modos óticos, tenha sido alcançado, com as demonstrações de teorias e obtenção de relações matemáticas, uma perspectiva próxima é a exploração

desses resultados para obter valores dos parâmetros mecânicos e óticos e confrontá-los com os valores experimentais.

Apêndice

Apêndice A

Ondas Elásticas em Cristais Cúbicos

Consideremos um cristal cúbico de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$ submetido a uma força externa que gera uma tensão $\sigma_{11}(x)$ perpendicularmente ao eixo x e uma tensão $\sigma_{11}(x + \Delta x) \cong \sigma_{11}(x + \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x)$. A força resultante será $\left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x\right) \Delta y \Delta z$, isto é:

$$\Delta F_{11} = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x\right) \Delta y \Delta z. \quad (\text{A.1})$$

Temos também as forças originadas da variação das tensões σ_{12} e σ_{13} ao longo do cubo não são mostradas na figura mas são,

$$\Delta F_{12} = \left(\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} \Delta y\right) \Delta x \Delta z \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta F_{13} = \left(\frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} \Delta z\right) \Delta x \Delta y \quad (\text{A.3})$$

e portanto a força total na direção x será:

$$\Delta F_1 = \Delta F_{11} + \Delta F_{12} + \Delta F_{13} = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \quad (\text{A.4})$$

Como a força é igual à massa do cubo vezes a aceleração na direção x , onde;

$$m = \rho \Delta x \Delta y \Delta z \quad (\text{A.5})$$

$$a = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \right) \quad (\text{A.6})$$

teremos então

$$(\rho \Delta x \Delta y \Delta z) \left(\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \right) = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \quad (\text{A.7})$$

que resulta em

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z}. \quad (\text{A.8})$$

Conseqüentemente, nas outras direções vamos ter;

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial z}, \quad (\text{A.9})$$

e

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial z} + \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial x}. \quad (\text{A.10})$$

A lei de Hooke, como já vimos, é expressa na forma

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (\text{A.11})$$

\Updownarrow

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (\text{A.12})$$

onde usamos a notação simplificada

$$\begin{aligned} 11 \rightarrow 1, \quad 22 \rightarrow 2, \quad 33 \rightarrow 3 \\ 23, 32 \rightarrow 4, \quad 13, 31 \rightarrow 5, \quad 12, 21 \rightarrow 6 \end{aligned}$$

As constantes de rigidez elásticas para um cristal cúbico é dado por

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

Obtemos então;

$$\sigma_1 = C_{11} \frac{\partial u_1}{\partial x} + C_{12} \left(\frac{\partial u_2}{\partial y} + \frac{\partial u_3}{\partial z} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$\sigma_2 = C_{11} \frac{\partial u_2}{\partial x} + C_{12} \left(\frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_3}{\partial z} \right) \quad (\text{A.14})$$

$$\sigma_3 = C_{11} \frac{\partial u_3}{\partial z} + C_{12} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial u_2}{\partial y} \right) \quad (\text{A.15})$$

$$\sigma_4 = C_{44} \left(\frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial y} \right) \quad (\text{A.16})$$

$$\sigma_5 = C_{44} \left(\frac{\partial u_1}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial y} \right) \quad (\text{A.17})$$

$$\sigma_4 = C_{44} \left(\frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial y} \right) \quad (\text{A.18})$$

onde usamos a lei de Hooke ($\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j$).

Se usarmos as soluções na forma de ondas planas:

$$U_i = A_i e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad (\text{A.19})$$

obtemos um conjunto de equações lineares ou equação secular que tem soluções somente se o determinante dos coeficientes for igual a zero, isto é:

$$|C_{ijkl}q_jq_k - \rho\omega^2\delta_{ij}| = 0 \quad (\text{A.20})$$

A solução desta equação fornece a velocidade e polarização das três ondas ortogonais.

Os eixos cristalográficos correspondentes a um material de morfologia cúbica aparecem na figura (). Para um material não isotrópico não podemos dizer que os modos \vec{q} são puramente longitudinais ou puramente transversais, apenas as direções [100], [110] e [111] terão os dois modos \vec{q} puramente transversais e um \vec{q} puramente longitudinal. A geometria de espalhamento define o valor das constantes elásticas C_{ijkl} devido as diferentes configurações proporcionada pelos eixos.

Apêndice

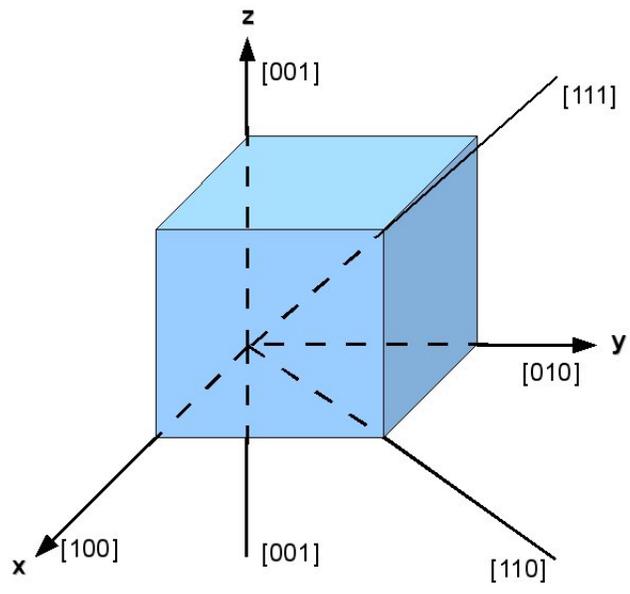


Figura A.1: Direções de espalhamento.

Apêndice B

Aminoácidos

B.1 Conceitos Gerais

Aminoácidos são cadeias carbônicas formadas por um grupo amino (NH_3) e um grupo carboxílico (COO) onde a última estrutura apresenta a forma duplamente ionizada ou “zwitterion,” como mostrado na figura (), que predomina em estruturas cujo pH é aproximadamente neutro.

Os aminoácidos são as unidades fundamentais das proteínas que por sua vez são responsáveis pelas estruturas dos tecidos animais como pele, unhas, cartilagens, músculos, etc. Algumas

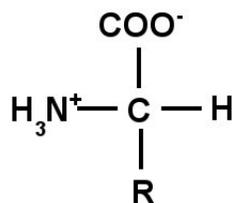


Figura B.1: Morfologia de um aminoácido. A ilustração se trata da α -Glicina.

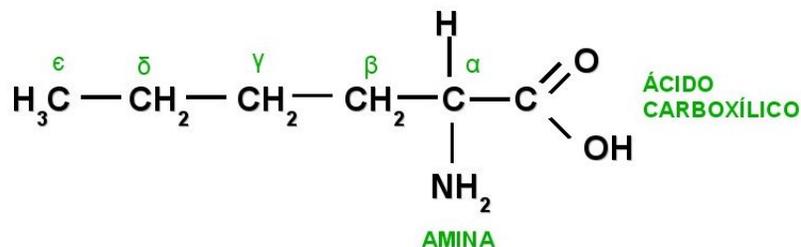


Figura B.2: Morfologia de um aminoácido.

proteínas catalizam reações, funcionam como hormônio, transportam oxigênio entre muitas outras tarefas.

A diferença entre os mais de 700 tipos de aminoácidos conhecidos, além da cadeia carbônica, está na localização do grupo amino em relação ao agrupamento carboxílico na ramificação (R) conforme mostrado na figura (20).

Indicamos pela letra α antes do grupo amino que se encontra adjacente ao grupo carboxílico. Para o NH_3 ligado ao segundo carbono teremos a letra β indicando sua posição, γ no terceiro, δ para o quarto e ϵ para o grupo amino além deste último como aparece na figura (21).

A tabela (23) mostra os 20 aminoácidos ditos *padrões* pois fazem parte da síntese protéica dos animais. Dez deles são chamados *aminoácidos essenciais* pois não podemos sintetizá-los em nosso organismo, sendo então necessário tê-los em nossa dieta. Dos outros dez, a Alanina e a Histidina estão presentes apenas na fase de crescimento. Dos 20 aminoácidos presentes na tabela apenas a prolina não é α -aminoácido e seu nitrogênio

está incorporado como o quinto membro no anel carbônico.

As moléculas dos aminoácidos estão dispostas espacialmente de forma que sua imagem especular não é superponível, ou seja, elas não podem ser sobrepostas, dizemos então que os aminoácidos são *quirais*. Substâncias quirais que possuem quatro grupos diferentes ligados no carbono da cadeia são totalmente quirais. Dois isômeros que estão entre si como objeto e imagem são denominados *enantiômeros*, conforme pode ser visto na figura (22).

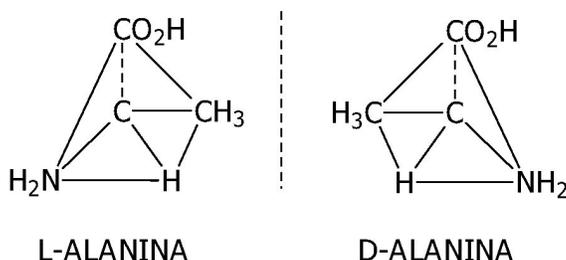
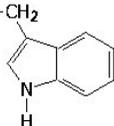
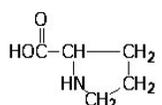
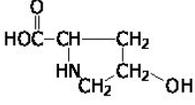
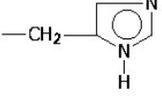


Figura B.3: A forma enantiomérica da alanina.

Uma propriedade física inerente às moléculas quirais é a presença de atividade óptica, isto é, a notável habilidade dessas estruturas de rotacionar o plano da luz polarizada irradiada sobre elas.

Os enantiômeros podem ser distinguidos pelo seu índice de refração para a luz polarizada que foi desviada e são rotulados pelas letras D- (do latim *dexter* “direita”) e L- (do latim *laevus* “esquerda”) que caracteriza a molécula capaz de desviar a luz para a direita ou para a esquerda, respectivamente.

Propriedades	Nome	Abreviação	Estrutura de R
AA neutros	Glicina	Gli	—H
	Alanina	Ala	—CH ₃
	Valina ^(E)	Val	—CH(CH ₃) ₂
	Leucina ^(E)	Leu	—CH ₂ CH(CH ₃) ₂
	Fenilalanina ^(E)	Phe	—CH ₂ — 
	Asparagina	Asn	—CH ₂ CONH ₂
	Glutamina	Gln	—CH ₂ CH ₂ CONH ₂
	Triptofano ^(E)	Trp	—CH ₂ — 
	Prolina	Pro	
	Serina	Ser	—CH ₂ OH
	Treonina ^(E)	Thr	—CHOH CH ₃
	Tirosina	Tyr	—CH ₂ —  —OH
	Hidroxiprolina	Hyp	
	Isoleucina ^(E)	Ile	—CHCH ₂ CH ₃ CH ₃
Cisteína	Cys	—CH ₂ SH	
Cistina	Cys-Cys	—CH ₂ —S —CH ₂ —S	
Metionina ^(E)	Met	—CH ₂ CH ₂ SCH ₃	
AA básicos	Lisina ^(E)	Lys	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
	Arginina ^(E*)	Arg	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH—C(=NH)—NH ₂
	Histidina ^(E*)	His	—CH ₂ — 
AA ácidos	Ác. Aspártico	Asp	—CH ₂ CO ₂ H
	Ác. Glutâmico	Glu	—CH ₂ CH ₂ CO ₂ H

AA: aminoácidos; (E): AA essenciais; (E*) AA essenciais para fase de crescimento

Figura B.4: Os 20 aminoácidos padrões presentes nas proteínas dos organismos vivos.

Em geral, a maioria dos aminoácidos presentes nas proteínas são “canhotos”, ou seja, são levógiros enquanto que a forma D, ou destrógiro, pode aparecer na biossíntese de algumas bactérias e microorganismos particulares. Apenas a glicina não possui quiralidade.

Bibliografia

- [1] S. Ricardo; *Caracterização de constantes elásticas de materiais isotrópicos por holografia óptica eletrônica combinada ao método de ressonância mecânica*. Dissertação de mestrado apresentada no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, (1998).
- [2] *ASTM C 1198-91 - Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance*. - ASTM - American Society for Testing Materials, 1991.
- [3] Sokolnikoff, I. S.; *Mathematical Theory of Elasticity*. 2^a ed., Ed. Mc Graw-Hill Book Company, 1956.
- [4] *ASTM C 623-71 - Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Glass and Glass-Ceramics by Resonance*. - ASTM - American Society for Testing Materials, 1977.

- [5] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Claredon Press. New York (1985).
- [6] C.V. Raman - Indian J. Phys. , 2 , 387 (1928).
- [7] D. J. Gardner, *Practical Raman Spectroscopy*.ed. by Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [8] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: basic concepts and instrumentation*, 2nd ed., Springer, N.Y., 1996.
- [9] T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell; *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966).
- [10] Souza, Fabiano de Barros et al. *Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia Raman: novas perspectivas em medicina do esporte*. Rev Bras Med Esporte, Nov 2003, vol.9, no.6, p.388-395. ISSN 1517-8692.
- [11] H. Haken, H. C. Wolf, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, Springer, Berlin, 1995.
- [12] D. A. Long-*Raman spectroscopy*, McGraw-Hill.
- [13] SALA, Oswaldo. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Ed. UNESP. São Paulo.
- [14] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia (1976).
- [15] L. Brillouin. *Ann de Phys* **17**-88 (1922.)

- [16] Murli, Chitra; Thomas, Susy; Venkateswaran, Sugandhi; Sharma, Surinder M. *Raman spectroscopic investigation of α -glycine at different temperatures*. Physica B-364, p. 233-238, 2005.
- [17] Machado, Kleber Daun; *Teoria do Eletromagnetismo* Vol. II, 2^a ed. Ed UEPG(2005).
- [18] Faria, Jorge Luiz Brito de. *Propriedades vibracionais de cristais de L-arginina e de L-histidina por espectroscopias Raman e Brillouin e cálculos de primeiros princípios*. Dissertação de mestrado apresentada na Universidade Federal do Ceará, (2003).
- [19] M. Ahart, A. Asthagiri, Z-G. Ye, P. Dera, H-k. Mao, R.E. Cohen and R.J. Hemley *Phys. Rev. B.* **75**, 144410 (2007).
- [20] R. Vacher and L. Boyer, *Phys. Rev. B.* **6**, 639 (1972).
- [21] Kittel, Charles *Introduction to Solid State Physics* Ed. John Wiley, (2004).
- [22] Rogério, Cezar de Cerqueira Castro, Antonio Rubens Britto. *Física do Estado Sólido* Ed. Edgard Blucher LTDA. 1978.
- [23] Bassalo, José Maria Filardo; Cattani, Mauro Sergio Dorsa, *Teoria de Grupos*, Ed. Livraria da física, (2008).

- [24] Bristoti, Anildo; Nicola, Jorge Humberto. *Aplicações da teoria de grupos na espectroscopia de Raman e do Infravermelho*. Série de física, Ed. pela Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
- [25] Ivan, S. Oliveira; Jesus, Vitor L. B. de, *Introdução à Física do Estado Sólido*, Ed. Livraria da física, (2005).
- [26] Bunker, P. R.; Jensen, P.; *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, (1998).
- [27] Villaça S.F.; Garcia, L.F.T, *introdução a Teoria da Elasticidade*, COPPE, UFRJ, (1998).
- [28] Timoshenko, J. P.; Goodier, *heory of Elasticity*, 3rd edition.
- [29] Cook, R.D.; Young, W.C. *Advanced Mechanics of Materials*, Macmillan, (1985).
- [30] Mahan. *Química um curso universitário*. 2^a ed. revisada. Ed. Edgard Blüchar Ltda.
- [31] Solomons, T. W. Graham. *Química Orgânica*. 6^a ed., V. 2, Ed. LTC.
- [32] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* 3^a ed. Ed. Springer (2001).
- [33] Carey, Francis A. *Organic Chemistry* 7^a ed., Mc Graw Hill, 2008.

- [34] Brown, Theodore L.; H. Eugene Lemay; Jr. Bruce E. Bursten. *Química a ciência central*. 9^a ed., Pearson Prentice Hall, 2005.
- [35] Marsh, R. E., *Acta Crystallogr.*, n. 11, 654, 1958.
- [36] Baran, Jan; Ratajackak, Henryk. *Polarised vibrational studies of the α -glycine single crystal Part I. Polarised Raman spectra, the Problem of effective local Raman tensors for the glycine zwitterions*. ScienceDirect, *Vibrational Spectroscopy*, n. 43, p. 125-139, August 2006.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)