

2# 1.000,00

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FISICA

COMPORTAMENTO DO INDICE DE REFRAÇÃO
DO COMPOSTO MgO EM ALTAS PRESSOES (*)

Naira Maria Balzaretti

Dissertação realizada sob orientação do Dr. João A. H. da Jornada, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

FT 62.50. (Res.)

(*) Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Porto Alegre

1988



A MEU PAI E A MINHA MAE

pelo carinho e pelo constante incentivo à minha formação.

AO FELIPE

pelo amor e compreensão, ingredientes essenciais deste trabalho.

A PAULINE E FRANCINE

pelo carinho.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado sob a eficiente orientação de João A. H. da Jornada. A ele meu agradecimento especial por todos os ensinamentos recebidos, e pela dedicação a mim prestada. Gostaria de agradecer a Alice Maciel por minha introdução no Grupo de Altas Pressões.

Agradeço também

ao Felipe, pela ajuda na elaboração deste trabalho;

ao grupo de Altas Pressões pelo acompanhamento neste trabalho, em especial a Altair Pereira pelo apoio e sugestões recebidas, e a Márcia Gallas pelo estímulo recebido;

a Joacir Medeiros pela assistência teórica ao trabalho;

ao grupo do LASER, pelo auxílio na preparação dos micro-interferômetros utilizados neste trabalho;

ao grupo de Microeletrônica, pelo auxílio prestado;

a Moacir Costa Jr. pelo fornecimento do programa de ajustes utilizado;

a Maria Alice Nagel, pela eficiência na organização da bibliografia.

Finalmente a todas as pessoas que me auxiliaram, direta ou indiretamente, na execução deste trabalho, meus agradecimentos.

Porto Alegre, junho de 1988.

Naira Maria Balzaretta

RESUMO

O presente trabalho envolve medidas do índice de refração no MgO como função da pressão, através de um micro-interferômetro deste material, colocado no interior de uma câmara de alta pressão do tipo bigornas de diamante. A pressão é medida utilizando-se a técnica de fluorescência do rubi, e o índice de refração, através do deslocamento das franjas de interferência do espectro canal do interferômetro.

Os objetivos do trabalho são: possibilitar um melhor entendimento sobre o comportamento da polarizabilidade eletrônica de cristais predominantemente iônicos, como o MgO, frente a variações no volume, e servir de base para o desenvolvimento de um novo método para medida de pressão que pode ser utilizado em altas temperaturas.

Atingiu-se pressões da ordem de 100 kbar, sendo observada pequena não-linearidade no comportamento fotoelástico do MgO acima de 80 kbar. A abordagem clássica de Lorentz-Lorenz, melhor descreve os resultados experimentais, e conduz a uma dependência linear entre a polarizabilidade e o volume. Na região inicial de pressão, o valor para o parâmetro de Mueller obtido foi de 1.28, que está em excelente acordo com o valor encontrado por Vedam et al em um trabalho anterior, no qual estudaram a dependência com a pressão do índice de refração do MgO, até 7 kbar, empregando outra técnica experimental.

Dentre os modelos semi-empíricos considerados, relacionando a polarizabilidade à distância interatômica, o modelo de Wilson-Curtis descreve satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos, dentro da abordagem clássica de Lorentz-Lorenz, e fornece a polarizabilidade do ânion livre comparável ao valor proposto por Coker.

Os modelos quânticos de Penn e Pantelides, os quais não envolvem o conceito de polarizabilidade eletrônica, não descreveram satisfatoriamente os resultados obtidos.

Quanto ao uso do MgO como sensor interferométrico de pressão na DAC, a precisão obtida foi cerca de 2,5 vezes maior que a da técnica de fluorescência do rubi, podendo ser ainda facilmente melhorada para, no mínimo, seis vezes maior que a do rubi, através de aperfeiçoamentos na preparação da amostra. Os resultados experimentais e a análise teórica, com base nos modelos considerados, permitiram a proposição da seguinte função de calibração para medida de pressão na DAC:

$$\Delta\lambda / \lambda_0 = g(P) = (n(P, \lambda_0) x / n(0, \lambda_0) - 1) / (1 - x \ln n / \ln \lambda)$$

onde x e $n(P, \lambda) / n(0, \lambda)$ são dados por:

$$x = [1 + B_0' P / B_0]^{-1/3 B_0'}$$

$$\frac{n(P, \lambda_0)}{n(0, \lambda_0)} = A' \left[\frac{2(V/V_0)^{\lambda_0^{-1}} + A}{A - (V/V_0)^{\lambda_0^{-1}}} \right]^{1/2}$$

sendo P medida em kbar, $A = (n_0^2 + 2) / (n_0^2 - 1)$, $A' = \sqrt{(A-1)/(A+2)}$.

A técnica mostrou-se potencialmente boa para medidas de propriedades dielétricas de cristais sob pressão, e para a medida da pressão, podendo ser utilizada em altas temperaturas.

ABSTRACT

In this work we measured the pressure dependence of the refractive index of MgO . A micro-interferometer of this material was inserted into a diamond anvil cell. The pressure was measured using the ruby fluorescence technic, and the refractive index was evaluated from the shift of the interference peaks with pressure.

The aims of the present work are to provide a better understanding about the volume dependence of the electronic polarizability of predominantly ionic crystals, like MgO, and develop a new method for pressure measurements which can be used in high temperatures.

In the observed photoelastic behaviour of MgO up to 100 kbar, we found a small non-linearity at pressures above 80 kbar. The classical Lorentz-Lorenz approach describes better the obtained experimental results, and gives a linear dependence between the polarizability and volume. In the small pressure range, the obtained value for the Mueller parameter was 1.28, which is in excellent agreement with the value found by Vedam et al, in an earlier work, in which they studied the pressure dependence of the refractive index of MgO up to 7 kbar, with a different technic.

Among the semi-empirical considered models, relating the anion polarizability to the interionic distance, the Wilson-

Curtis model describes satisfactorily the results, in the Lorentz-Lorenz approach, and provides the free anion polarizability comparable with the value proposed by Coker.

The models of Penn and Pantelides, in the quantum mechanics approach, do not consider the electronic polarizability, and do not describe satisfactorily the obtained results.

The interferometric technic for pressure measurements using MgO as a sensor provide a sensibility 2.5 times greater than that obtained with the ruby fluorescence technic, and can be easily improved to six times greater than the sensibility of ruby, with better sample preparation. The experimental results and the theoretical analysis allowed the proposition of the following calibration function for pressure measurements in the DAC:

$$\Delta\lambda / \lambda = g(P) = (n(P, \lambda) x / n(o, \lambda) - 1) / (1 - x \, \text{dln } n / \text{dln } \lambda)$$

where x and $n(P, \lambda) / n(o, \lambda)$ are given by:

$$x = [1 + B_0' P / B_0]^{-1/3 B_0'}$$

$$\frac{n(P, \lambda_0)}{n(o, \lambda_0)} = A' \left[\frac{2(V/V_0)^{\lambda_0^{-1}} + A}{A - (V/V_0)^{\lambda_0^{-1}}} \right]^{1/2}$$

P is measured in kbar, $A = (n_o^2 + 2) / (n_o^2 - 1)$ and $A' = \sqrt{(A-1)/(A+2)}$.

The technic showed to be potentially good for dielectric properties measurements of crystals under pressure, as well as, for pressure measurement at high temperatures.

INDICE

I	- INTRODUÇÃO	1
II	- POLARIZABILIDADE EM MATERIAIS DIELETRICOS	5
II-1	Abordagem Clássica sobre a Polarizabilidade	5
II-2	Abordagem Quântica sobre a Polarizabilidade	17
II-3	Tipos de Polarizabilidade	21
II-4	Modelos para a Polarizabilidade Eletrônica	22
II-4.1	Modelo de Ruffa	23
II-4.2	Modelo de Penn	28
II-4.3	Modelo de Pantelides	29
II-4.4	Modelo de Camadas Simples	31
II-4.5	Modelo de Camadas com um Estado Efetivo para o Anion em Cristais iônicos	32
II-4.6	Modelo de Wilson-Curtis	34
II-4.7	Modelos de Coker	36
III	- O COMPOSTO MgO	40
IV	- DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO E DA TÉCNICA UTILIZADOS	45
IV-1	A Câmara de Diamantes	45
IV-2	Método Interferométrico para Observação do Comportamento Fotoelástico de Materiais	49
IV-2.1	Interferência com múltiplos feixes	50
IV-2.2	Comportamento do Interferômetro sob Pressão	53
IV-3	Preparação da Amostra	56
IV-4	Sistema para Monitoramento das Experiências	62

V - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	67
V-1 Apresentação dos Resultados Experimentais	67
V-2 Comportamento Fotoelástico do MgO	77
V-3 Análise da Polarizabilidade Eletrônica do MgO em Função do Volume com Base em Modelos Teóricos	82
V-4 Resultados Experimentais Relativos ao Uso do MgO como Sensor de Pressão na DAC	95
VI - CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

SISTEMA DE UNIDADES

No Sistema Internacional, a unidade de pressão é N/m^2 ou Pa (Pascal):

$$1 N/m^2 = 1 Pa$$

A tabela a seguir relaciona esta e outras unidades de pressão:

	atm	Pa	bar	din/cm ²
1 atm	1	1.013E5	1.013	1.013E6
1 Pa	9.869E-6	1	1E-5	10
1 bar	9.869E-1	1E5	1	1E6
1 din/cm ²	9.869E-7	0.1	1E-6	1

No presente trabalho empregaremos kbar (1000 bar) como unidade.

No capítulo II, apresentaremos um estudo envolvendo Eletrostática, e as unidades utilizadas serão as do sistema CGS. Para colocar as fórmulas no Sistema Internacional, basta substituir $1/4\pi$ por ϵ_0 , a permissividade do espaço livre, numericamente igual a $8,854E-12 C / N m$.

I - INTRODUÇÃO

A distância interatômica é um parâmetro determinante das propriedades físicas da matéria condensada, sendo, portanto, de fundamental importância para o estudo destas propriedades. Dentre as maneiras de alterar este parâmetro, a pressão é, sem dúvidas, a mais pura e controlável. Outros fatores, como temperatura e impurezas no material, também modificam a distância interatômica, mas produzem, adicionalmente, outros efeitos nem sempre desejáveis.

O fenômeno físico considerado neste trabalho é o efeito fotoelástico: variação do índice de refração devido a variação no volume do material. As propriedades fotoelásticas de diferentes cristais vêm sendo amplamente estudadas, o que pode ser verificado nos trabalhos de Shanker et al [SSS77], Sanyal et al [SK87], Narasimhamurty [Na81], Dutt et al [DAS85], Vedam et al [VS66], Shanker et al [SAD86] e Strossner et al [SVC85], dentre outros. Estes estudos são importantes não apenas para o desenvolvimento e verificação de teorias sobre o comportamento fotoelástico dos materiais, mas também para aplicações tecnológicas. No projeto de sistemas óticos modernos, por exemplo, há necessidade de conhecer-se de antemão qual o efeito de tensões mecânicas nas características de componentes óticos, especialmente para aplicações em LASER de alta potência [BGT+74]. As tensões mecânicas induzidas por aquecimento alteram o índice de refração dos materiais, ocasionando distorções e desfocalizações em equipamentos de alta precisão.

Obter resultados experimentais sobre a dependência

do índice de refração com o volume implica em submeter o material a pressões em geral elevadas. Pesquisas na área de altas pressões, ou seja, pressões acima de 5 kbar, estão vinculadas à alta tecnologia, necessária para o desenvolvimento e construção de câmaras capazes de gerar tais pressões.

Atualmente a câmara de pressão do tipo Bigornas de Diamante (Diamond Anvil Cell - DAC) [Ja86] é considerada a mais importante ferramenta para estudos envolvendo altas pressões em condições estáticas. Um dos motivos para a popularidade da DAC é a existência, desde 1972, de um método rápido, fácil e preciso para a medida de pressão na câmara: a técnica de fluorescência do rubi.

Jornada et al [JBP84] aperfeiçoaram uma técnica experimental que permite obter, com boa precisão, o índice de refração em função da pressão na DAC, ou seja, permite obter experimentalmente, o comportamento fotoelástico do material em estudo.

Com relação à descrição teórica da fotoelasticidade, não existe uma teoria geral para o fenômeno. Existem modelos relacionando o índice de refração ao volume, e alguns destes utilizam o conceito de polarizabilidade, relacionada ao deslocamento de distribuições de cargas na presença de um campo elétrico, sendo função do volume e também responsável pelo comportamento do índice de refração do material. O mecanismo de polarização eletrônica ainda não é inteiramente compreendido dada sua complexidade. O estudo do comportamento fotoelástico fornece informações sobre tal mecanismo através da

relação entre o índice de refração e a polarizabilidade.

Tendo em vista a atual situação do estudo teórico sobre a fotoelasticidade, é de fundamental importância a existência de dados experimentais precisos sobre propriedades óticas relacionadas ao volume. É interessante que a variação experimental do volume considerada seja a maior possível, isto é, que sejam utilizadas altas pressões, permitindo a observação de possíveis efeitos não lineares, capazes de colocar em teste as teorias e modelos existentes.

Dentre os cristais disponíveis, estudamos o MgO neste trabalho, o qual é um sistema cúbico, simples e bastante estudado [PD65],[SB71]. No estudo de seu comportamento fotoelástico, não haverá complicações adicionais devidas a estrutura cristalina. Além disto, este cristal não apresenta transição de fase no intervalo de pressão utilizado, e a polarizabilidade do Magnésio é pequena frente a do Oxigênio, podendo ser considerada constante. Estas e outras características do MgO o tornam bastante interessante para o estudo do fenômeno de fotoelasticidade.

Vedam et al [VS66] estudaram o MgO, observando uma dependência linear do índice de refração com a pressão até cerca de 7 kbar. A técnica utilizada para a geração da pressão difere da empregada neste trabalho, onde atingiu-se pressões da ordem de 100 kbar. Neste intervalo, o comportamento fotoelástico deixa de ser linear.

Neste trabalho estudamos o comportamento fotoelástico do MgO através de um micro-interferômetro deste material colocado no interior da DAC, utilizando a técnica

desenvolvida por Jornada et al. O objetivo principal deste estudo é possibilitar um melhor entendimento sobre o comportamento das propriedades dielétricas frente à distância interatômica, à luz dos modelos existentes.

Um objetivo adicional é viabilizar o emprego do MgO como um calibrante para uso em altas pressões e altas temperaturas, através do método interferométrico descrito na referência [JBP84].

O capítulo II contém as abordagens clássica e quântica sobre a polarizabilidade, e a descrição de alguns dos modelos existentes.

No capítulo III serão apresentadas algumas propriedades elásticas e óticas do composto MgO, relacionadas ao presente estudo.

O capítulo IV contém a descrição do equipamento utilizado, da preparação da amostra e da técnica utilizada para a obtenção dos resultados experimentais.

No capítulo V são apresentados os resultados obtidos, e a análise destes segundo alguns dos modelos existentes.

No capítulo VI encontram-se as conclusões gerais sobre o trabalho, e algumas sugestões para trabalhos futuros.

II - POLARIZABILIDADE EM MATERIAIS DIELETRICOS

Inicialmente introduziremos o conceito de polarizabilidade, relacionado ao índice de refração, dentro dos contextos clássico e quântico. A seguir serão descritos os tipos de polarizabilidade, e alguns dos modelos existentes relacionando índice de refração, polarizabilidade e volume.

II-1 ABORDAGEM CLASSICA SOBRE A POLARIZABILIDADE

Dieletricos são substâncias nas quais as partículas carregadas estão fortemente ligadas às moléculas ou íons constituintes. Estas partículas podem mudar ligeiramente suas posições em resposta a um campo elétrico, porém não se afastam da vizinhança de suas moléculas ou íons. O campo elétrico responsável pela polarização de uma molécula do dieletrico é denominado campo local, E_{loc} . Este é produzido por todas as fontes externas e por todas as moléculas polarizadas do dieletrico com exceção da molécula no ponto considerado.

O campo local pode ser calculado da seguinte maneira [RMC82]. Imagina-se uma cavidade esférica no interior do dieletrico em torno da molécula considerada. O dieletrico externo à cavidade será tratado como um contínuo. As moléculas na cavidade, com a exceção da molécula no ponto considerado, serão tratadas como dipolos individuais.

Aplicando-se um campo elétrico uniforme no meio dieletrico, este se polariza. Admite-se que a polarização P seja uniforme e paralela ao campo aplicado. O campo local no centro da cavidade pode ser expresso por:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_e + \vec{E}_d + \vec{E}_s + \vec{E}' \quad (II-1)$$

onde \vec{E}_e é o campo externo aplicado, \vec{E}_d o campo despolarizante resultante da carga de polarização nas superfícies externas do dielétrico, \vec{E}_s é devido a carga de polarização na superfície da cavidade, e \vec{E}' é devido aos dipolos no interior da cavidade. O campo elétrico macroscópico \vec{E} no dielétrico é:

$$\vec{E} = \vec{E}_e + \vec{E}_d \quad (II-2)$$

Logo:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_s + \vec{E}' \quad (II-3)$$

O campo \vec{E}_s provém da densidade de carga de polarização, $\vec{P} \cdot \vec{n}$, na superfície da cavidade, onde \vec{n} é a normal a essa superfície. Usando coordenadas esféricas e tomando a direção polar ao longo da direção de \vec{P} , obtemos:

$$d\vec{E}_s = -P \cos\theta (\vec{r}^2 / r^3) da \quad (II-4)$$

onde \vec{r} é o vetor que vai da superfície ao centro da cavidade, e $da = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$. Integrando a equação (II-4) obtemos:

$$\begin{aligned} \vec{E}_s &= \vec{P} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \\ &= (4\pi/3) \vec{P} \end{aligned} \quad (II-5)$$

O campo \vec{E}' devido as moléculas no interior da cavidade é mais difícil de determinar. O argumento dependerá da simetria do problema. Considerando que dentro da esfera tenhamos um arranjo cubico de dipolos, todos com os momentos constantes em magnitude e orientados na mesma direção, o campo resultante na origem será:

$$\vec{E}' = \sum_{ijk} [3 (\vec{p} \cdot \vec{x}_{ijk}) \vec{x}_{ijk} - x_{ijk}^2 \vec{p}] / x_{ijk}^5 \quad (II-6)$$

onde \vec{x}_{ijk} são as posições dos dipolos com componentes ao longo dos eixos coordenados (ia, ja, ka), sendo "a" o parâmetro de rede, e

i, j, k assumem valores inteiros positivos e negativos. A componente x de E' será:

$$E'_x = \sum_{ijk} \left\{ \frac{3(i^2 p_x + j p_y + k p_z) - (i^2 + j^2 + k^2) p_x}{a^3 (i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} \right\} \quad (\text{II-7})$$

Como os índices assumem valores positivos e negativos, os termos cruzados envolvendo $(j p_y + k p_z)$ anulam-se. Por simetria temos:

$$\sum_{ijk} \frac{i^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum_{ijk} \frac{j^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum_{ijk} \frac{k^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} \quad (\text{II-8})$$

Consequentemente:

$$E'_x = \sum_{ijk} \left\{ \frac{[3i^2 - (i^2 + j^2 + k^2)] p_x}{a^3 (i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} \right\} = 0 \quad (\text{II-9})$$

Argumentos similares conduzem a componentes E'_y e E'_z também nulas. Este resultado, $E'=0$, vale para cristais com simetria cúbica e para gases ou líquidos onde os dipolos estejam orientados paralelamente mas distribuídos ao acaso na cavidade.

Então a equação (II-3) é equivalente a:

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E} + (4\pi/3)\vec{P} \quad (\text{II-10})$$

A polarizabilidade α de uma molécula é definida como seu momento de dipolo por unidade de campo polarizante. Ou seja:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_{\text{loc}} \quad (\text{II-11})$$

No caso geral, α é um tensor, pois relaciona duas grandezas vetoriais. Para cristais com simetria cúbica e isotrópicos, como no presente caso, α é uma grandeza escalar.

Se houver N moléculas por unidade de volume, a polarização $\vec{P} = N\vec{P}$ será dada por, utilizando as equações (II-10)

e (II-11):

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{loc} = N\alpha(\vec{E} + 4\pi\vec{P}/3) \quad (II-12)$$

A suscetibilidade elétrica de uma substância, χ , é definida por $\vec{P} = \chi\vec{E}$, onde \vec{E} é o campo macroscópico. Utilizando a equação (II-12), obtém-se:

$$\chi = N\alpha/(1-4\pi N\alpha/3) \quad (II-13)$$

A constante dielétrica é relacionada-se à suscetibilidade através de:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (II-14)$$

Substituindo-se a expressão para χ , (II-13), na equação (II-14):

$$\alpha = (3/4\pi N)[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)] \quad (II-15)$$

que é conhecida como a equação de Clausius-Mossotti, pois Mossotti [Mo850], em 1850, e Clausius [Cl879], em 1879, estabeleceram independentemente que, para uma determinada substância, $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ deveria ser proporcional à densidade. A equação (II-15) relaciona uma propriedade microscópica da molécula, sua polarizabilidade, a quantidades que podem ser determinadas em uma base macroscópica.

Para frequências óticas, $\epsilon = n^2$, onde n é o índice de refração. Substituindo ϵ por n^2 na equação (II-15), esta é conhecida como fórmula de Lorentz-Lorenz (LL) (1880):

$$\alpha = (3/4\pi N)[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \quad (II-16)$$

Cabe observar que esta expressão foi obtida para cristais com simetria cúbica ou gases e líquidos, casos nos quais o campo elétrico das moléculas na vizinhança do ponto considerado se anula. Além disso, estas moléculas foram tratadas como entidades independentes, considerando-se interação do tipo

dipolo-dipolo apenas, sem sobreposição entre elas.

A equação de Lorentz-Lorenz tem sido amplamente utilizada na determinação de polarizabilidades no estado cristalino de compostos iônicos, bem como parcialmente covalentes ([DAS85],[TKS53],[PK65],[JS73],[Bo70],[KD65]). Apesar de ser um tratamento clássico baseado numa descrição simples da física envolvida, os resultados obtidos utilizando esta relação são relativamente satisfatórios.

Uma das consequências desta abordagem é a possibilidade de considerar a polarizabilidade total como:

$$\alpha = \alpha^+ + \alpha^- \quad (\text{II-17})$$

onde α^+ é a polarizabilidade do cátion e α^- a do ânion em um cristal iônico.

Tessman et al [TKS53] utilizaram-se da condição (II-17) e consideraram que a polarizabilidade de um íon deveria ser independente do ambiente cristalino em que se encontrassem. Os resultados obtidos não foram consistentes com esta hipótese pois para o Oxigênio, por exemplo, a polarizabilidade varia de 0,5 a 3,2 para diferentes compostos. As mudanças na natureza das forças interiônicas e da ligação química têm efeitos significativos sobre a polarizabilidade de um íon. Estas mudanças podem ser causadas por ambientes cristalinos diferentes, caso considerado na maioria dos trabalhos anteriormente publicados ([TKS53],[PK65],[JS73],[Bo70],[KD65]), ou por variações no volume de um mesmo composto.

Outra relação clássica considerada no estudo de α é conhecida como a fórmula de Drude. Esta é obtida

assumindo-se que o campo local em uma molécula seja o campo macroscópico \vec{E} , sem haver contribuições específicas das moléculas na vizinhança do ponto considerado. Assim, utilizando a equação $\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{loc}$:

$$\vec{P} = N\alpha \vec{E} \quad (II-18)$$

A constante dielétrica definida em (II-14) neste caso será:

$$\epsilon = 1 + 4\pi N\alpha \quad (II-19)$$

Para frequências óticas, $\epsilon = n^2$, obtendo-se a fórmula de Drude:

$$n^2 - 1 = 4\pi N\alpha \quad (II-20)$$

A título de ilustração, consideremos um modelo clássico simples do átomo no qual existe uma carga pontual positiva (o núcleo) rodeada por uma nuvem esfericamente simétrica de carga negativa com densidade uniforme até o raio atômico R_0 , e nula em raios maiores. Ao núcleo associaremos a carga Ze , onde Z é o número atômico, e a carga eletrônica será igual a $-Ze$. Se o átomo for colocado em um campo polarizante \vec{E}_{loc} , o núcleo será deslocado relativamente ao centro da nuvem eletrônica, por uma distância x , no sentido de \vec{E}_{loc} . Por hipótese, não há distorções na nuvem devido ao campo. O deslocamento x pode ser obtido por meio do equilíbrio de forças que atuam no núcleo: a força $Ze\vec{E}_{loc}$ atua no sentido do campo, enquanto que uma força eletrostática entre o núcleo e os elétrons tende a restaurar a configuração inicial. Pela lei de Gauss, a carga negativa que atrai o núcleo é a parte da nuvem no interior da esfera de raio x , Zex^3/R_0^3 , caso a densidade eletrônica for uniforme. Então:

$$Ze(Zex^3 / Ro^3) / x^2 = ZeEloc \quad (II-21)$$

ou:

$$Zex = Ro^3 Eloc \quad (II-22)$$

Como o dipolo atômico criado neste processo é $p=Zex$, e comparando as equações (II-22) e (II-11), obtemos:

$$\alpha = Ro^3 \quad (II-23)$$

Ou seja, a polarizabilidade do átomo neste modelo simples independe do campo polarizante e é diretamente proporcional ao volume do átomo. Este resultado será citado em alguns modelos descritos na seção II-3.

Mott et al [MG40] consideraram uma possível mudança no campo local (II-3) devido a sobreposição entre átomos vizinhos. A figura II-1 mostra um átomo em um cristal cúbico simples e seus vizinhos mais próximos

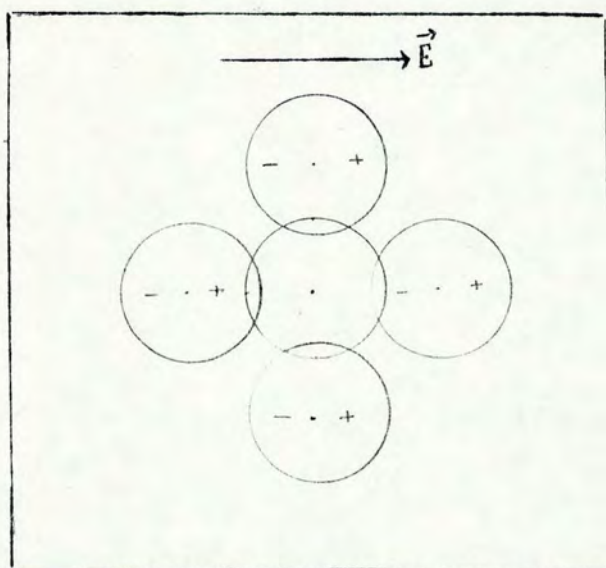


Figura II-1 Atomo em um cristal cúbico simples.

O campo local que polariza o átomo central pode ser expresso por:

$$\vec{E}loc = \vec{E} + 4\pi\gamma\vec{P}/3 \quad (II-24)$$

onde γ é um fator numérico menor ou igual a um, relacionado à penetração entre os átomos vizinhos. A polarização P neste caso será:

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{loc} = N\alpha(\vec{E} + 4\pi\gamma\vec{P}/3) \quad (II-25)$$

e a polarizabilidade em frequências óticas:

$$\alpha = (1/4\pi N) [(n^2 - 1)/(1 - \gamma(1 - n^2)/3)] \quad (II-26)$$

Quando $\gamma=1$, a equação (II-26) torna-se idêntica à (II-16), correspondente à relação de LL, baseada na hipótese de não haver sobreposição entre vizinhos mais próximos. O valor $\gamma=0$ na equação (II-26) a torna igual à (II-20), correspondente à relação de Drude. Mott et al encontraram valores para γ próximos de zero para os halogenetos alcalinos, concluindo que a relação entre a constante dielétrica e a polarizabilidade deveria ser a de Drude. Eles atribuíram o fato de γ ter um valor pequeno à interpenetração entre íons vizinhos. O efeito da pressão é reduzir a distância interatômica, aumentando a sobreposição. A princípio, então, γ deveria decrescer com a pressão. Para o MgO, no entanto, o valor de γ encontrado é complexo, o que é atribuído a forças não-centrais ou às interações de segundos vizinhos não consideradas.

Por outro lado, Mueller [Mu35] assume que a equação de LL é válida, exceto que a polarizabilidade dos íons no estado cristalino é diferente da dos íons livres. Esta condição está de acordo com Tessman et al [TKS53] e outros. Com isto, Mueller desenvolveu a teoria do efeito fotoelástico para cristais cúbicos. Quando um cristal é submetido à tensão, sua simetria pode ser alterada, e então é preciso levar em consideração o campo de Coulomb, o campo de Lorentz-Lorenz, e a polarizabilidade

intrínseca dos íons. No caso de pressão hidrostática, a simetria não é alterada. Com isto, as contribuições do campo de Coulomb, e do campo anisotrópico de LL são nulas. É preciso considerar apenas as mudanças nas contribuições de LL devidas ao aumento da densidade do cristal e as mudanças nas polarizabilidades dos íons com o decréscimo das distâncias interatômicas. Para determinar este último termo, Mueller introduziu a "strain polarizability constant", Λ_0 , conhecida como parâmetro de Mueller. Este é definido por:

$$\Lambda_0 = (\delta \ln \alpha / \delta \ln V)_T \quad (\text{II-27})$$

onde o índice "o" indica pressão hidrostática. Ou seja, um decréscimo de 1 % no volume implica em um decréscimo de Λ_0 % em α , e Λ_0 maior que um significa que, sob pressão, a variação de α é maior que a variação do volume, como ocorre no caso do MgO.

Como a contribuição de LL devida ao aumento da densidade é sempre positiva, a variação do índice de refração pode ser positiva ou negativa, dependendo das magnitudes relativas entre esta contribuição e a da variação na polarizabilidade iônica.

Ainda dentro de uma abordagem clássica sobre a polarizabilidade, é importante destacar o modelo do oscilador harmônico de Drude-Lorentz [RMC82], pois apesar de sua simplicidade, baseia-se em hipóteses e grandezas utilizadas em modelos quânticos, como será visto adiante. Neste modelo, os elétrons são tratados como osciladores harmônicos, isto é, partículas presas a uma posição de equilíbrio por uma força

restauradora linear. Considera-se que haja amortecimento, incluindo-se uma força linear proporcional à velocidade. Quando uma onda eletromagnética está presente, o oscilador é impelido pelo campo elétrico, e a resposta do meio é obtida somando-se os movimentos das partículas.

A equação clássica do movimento de um oscilador amortecido unidimensional é:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + k\frac{dx}{dt} + w_0^2 x = \frac{eE_{loc,x}}{m} \quad (II-28)$$

onde $E_{loc,x}$ é o campo atuando no oscilador harmônico, "e" e m são a carga e a massa do oscilador, k é a constante de amortecimento, e w_0 é a frequência natural do oscilador não amortecido, relacionada à massa e ao raio atômico.

O campo local neste caso é dado, como no modelo de Clausius-Mossotti, por:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}/3 \quad (II-29)$$

onde \vec{E} é o campo macroscópico.

Supõe-se que \vec{E}_{loc} , \vec{P} e \vec{E} dependam senoidalmente da posição e do tempo, sendo o comprimento de onda muito maior do que a dimensão da região na qual a partícula se desloca. Nestas condições, o campo local pode ser considerado uniforme pois sua variação espacial é desprezível nas posições da partícula.

Substituindo-se a solução tentativa:

$$x(t) = \hat{x} \exp(-i\omega t) \quad (II-30)$$

na equação diferencial (II-28), obtêm-se a amplitude \hat{x} de forma que a equação seja satisfeita para a frequência ω dada do \vec{E}_{loc} . O resultado é:

$$\hat{x} = e\vec{E}_{loc}/m(w_0^2 - \omega^2 - ik\omega) \quad (II-31)$$

A amplitude do movimento da partícula é, então, proporcional ao campo impulsor \vec{E}_{loc} e, como função da frequência impulsora, é especialmente grande para $w=w_0$, ou seja, na ressonância. A conexão entre o deslocamento mecânico x das partículas microscópicas carregadas que constituem o material, e a resposta elétrica macroscópica do meio é obtida através da polarização \vec{P} . O momento de dipolo devido à carga e deslocada é ex . Então:

$$P = Nex \quad (II-32)$$

Como já citado anteriormente, a suscetibilidade elétrica é definida por $\vec{P} = \chi \vec{E}$. Utilizando as equações (II-31) e (II-32):

$$\chi \vec{E} = N e^2 \vec{E}_{loc} / m (w_0^2 - w^2 - ikw) \quad (II-33)$$

Introduzindo a constante dielétrica (II-14) e o campo local (II-10) na equação (II-33), obtêm-se:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N e^2 / m}{3 (w_0^2 - w^2 - ikw)} \quad (II-34)$$

Raramente todas as partículas carregadas de um material têm as mesmas propriedades. Pode-se então generalizar esta relação considerando-se que, para N_i partículas de carga e_i , massa m_i , frequência natural w_{0i} e parâmetro de amortecimento k_i , vale a seguinte relação, obtida através do mesmo tipo de dedução:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i \left\{ \frac{N_i e_i^2 / m_i}{w_{0i}^2 - w^2 - ik_i w} \right\} \quad (II-35)$$

Caso todas as partículas tiverem a mesma carga e mesma massa, pode-se escrever:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N e^2}{3 m} \sum_i \left\{ \frac{f_i}{\omega_{oi}^2 - \omega^2 - iK_i\omega} \right\} \quad (\text{II-36})$$

onde $f_i = N_i / N$ é a fração de osciladores do tipo i , e:

$$\sum_i f_i = 1 \quad (\text{II-37})$$

A Mecânica Quântica poderia ter sido utilizada neste modelo, mas o resultado obtido, conforme será visto na seção II-2, é análogo à solução clássica. Na interpretação quântica, f_i é denominado intensidade do oscilador, e (II-37) é conhecida como a regra da soma f .

A equação (II-36) pode ser vista como uma generalização da equação de Clausius-Mossotti (II-15), de onde podemos escrever:

$$\alpha = (e^2 / m) \sum_i f_i / (\omega_{oi}^2 - \omega^2 - iK_i\omega) \quad (\text{II-38})$$

Deve-se observar na equação (II-36) o fato de ϵ ser complexa. Para materiais dielétricos interessa a parte real desta constante, enquanto que para materiais condutores, a parte imaginária relaciona-se à condutividade do meio. Na referência [RMC82] encontra-se maiores detalhes sobre este modelo.

Nesta abordagem clássica, introduziu-se a definição de polarizabilidade relacionada ao campo local atuando sobre uma entidade microscópica do cristal, e, por conseguinte, à constante dielétrica do meio. Também considerou-se o modelo de osciladores harmônicos, relacionando α a propriedades da partícula em si, e do campo aplicado.

II-2 ABORDAGEM QUANTICA SOBRE A POLARIZABILIDADE

Incidindo uma onda eletromagnética sobre um sistema quântico (um átomo, um núcleo atômico, etc), cujo comprimento de onda é muito maior que o tamanho do sistema, haverá um momento de dipolo \vec{p} excitado neste sistema, o qual é proporcional ao campo elétrico no centro do átomo, conforme visto na seção II-1:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (\text{II-39})$$

Nesta abordagem, como na anterior, consideraremos cristais com simetria cúbica e isotrópicos, onde α é uma grandeza escalar.

Para calcular a polarizabilidade de um estado quântico do sistema [Da66], considera-se a equação de Schrodinger:

$$(i\hbar \partial/\partial t - H)\psi = -e \vec{r} \cdot \vec{E} \psi \quad (\text{II-40})$$

onde H é o operador Hamiltoniano do sistema não perturbado, e $-e\vec{r}\cdot\vec{E}$ é o operador de interação de uma partícula de carga "e" com um campo eletromagnético na aproximação de dipolo elétrico. O campo é dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t \quad (\text{II-41})$$

onde \vec{E}_0 é a amplitude da onda no centro do átomo.

Sejam ψ_m e E_m respectivamente autofunções e autovalores do operador H , então, para pequenos valores de intensidade do campo elétrico, é possível obter uma solução para a equação (II-40), que corresponde ao m-ésimo estado estacionário do sistema não perturbado, na forma:

$$\psi_m = \left\{ \psi_m + \sum_k \left[\frac{a_{mk}}{E_k - E_m} \exp(i\omega t) + \frac{b_{mk}}{E_k + E_m} \exp(-i\omega t) \right] \psi_k \right\} \exp(-iE_m t) \quad (\text{II-42})$$

onde $w_m = E_m / \hbar$.

Substituindo-se a solução (II-42) e o campo elétrico (II-41) na equação (II-40), obtêm-se, depois de alguns passos matemáticos, as seguintes expressões para os coeficientes a_{mk} e b_{mk} :

$$a_{mk} = -eE_0 \langle k | \vec{r} | m \rangle / 2\hbar (w_{mk} - w) ; b_{mk} = -eE_0 \langle k | \vec{r} | m \rangle / 2\hbar (w_{mk} + w) \quad (\text{II-43})$$

onde $\langle k | \vec{r} | m \rangle = \int \psi_k^* \vec{r} \psi_m d\tau$, e $w_{mk} = w_m - w_k = (E_m - E_k) / \hbar$.

A hipótese utilizada neste procedimento foi que $\psi_m - \phi_m$ é uma quantidade pequena. Isto implica em que a solução (II-42) só pode ser utilizada em casos onde w seja diferente de w_{mk} .

Para determinar o momento de dipolo elétrico do átomo, o qual se origina da influência do campo eletromagnético, é necessário calcular o valor médio do momento de dipolo no estado definido pela função de onda (II-42):

$$\vec{p}_m = \int \psi_m^* e \vec{r} \psi_m d\tau \quad (\text{II-44})$$

Mantendo apenas os termos de primeira ordem na perturbação, obtêm-se:

$$\vec{p}_m = e \langle m | \vec{r} | m \rangle - \sum_k \left\{ \frac{2e^2 w_{mk} \langle m | \vec{r} | k \rangle \langle k | \vec{r} | m \rangle E_0}{\hbar (w_{mk}^2 - w^2)} \right\} \cos wt \quad (\text{II-45})$$

O primeiro termo corresponde ao momento de dipolo elétrico constante do sistema no estado m . Para todos os estados m que possuem paridade definida, $\langle m | \vec{r} | m \rangle$ é nulo. O segundo termo varia com a frequência w da radiação eletromagnética incidente.

Nos casos onde α é uma grandeza escalar, as componentes diagonais do tensor α são iguais:

$$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} \quad (\text{II-46})$$

e as demais componentes são nulas. Tomando-se os eixos coordenados xyz ao longo dos eixos principais deste tensor, temos:

$$\dot{p}_m^x = \alpha E^x \quad (\text{II-47})$$

e analogamente para as componentes p_m^y e p_m^z . Comparando as equações (II-47) e (II-45) para estados com paridade definida, obtêm-se:

$$\alpha = \sum_k 2e^2 w_{km} |\langle m | x | k \rangle|^2 / \hbar (w_{km}^2 - w^2) \quad (\text{II-48})$$

Introduzindo-se a quantidade adimensional auxiliar:

$$f_{km} = 2m w_{km} |\langle k | x | m \rangle|^2 / \hbar \quad (\text{II-49})$$

denominada intensidade de oscilador para a transição $m \rightarrow k$, pode-se escrever a equação (II-48) da forma:

$$\alpha = \sum_k e^2 f_{km} (w_{km}^2 - w^2)^{-1} / m \quad (\text{II-50})$$

Um cálculo teórico da polarizabilidade requer o conhecimento das funções de onda e autovalores dos estados entre os quais ocorrem transições. Tais funções são conhecidas para o oscilador harmônico, para o átomo de Hidrogênio e para outros sistemas simples. No caso de sistemas atômicos complexos, as funções de onda são calculadas através de métodos de aproximação.

As fórmulas obtidas até agora são inaplicáveis aos casos de ressonância, ou seja, quando w coincide com uma das frequências w_{km} . Para calcular as expressões válidas na condição de ressonância, é necessário levar em consideração o tempo de vida finito dos estados excitados Γ_m^{-1} . Na referência [Da66] encontra-se a dedução da expressão da polarizabilidade nos casos onde w pode assumir qualquer valor:

$$\alpha = \frac{e^2}{2m} \frac{\sum_{l \neq n} f_{lm} [w_{lm} - w + i\Gamma_{lm}/2]}{w_{lm} [(w_{lm} - w)^2 + \Gamma_{lm}^2/4]} \quad (\text{II-51})$$

onde $\Gamma_{lm} = \Gamma_l + \Gamma_m$.

Para relacionar a polarizabilidade dos átomos à constante dielétrica ϵ ou ao índice de refração do material, utiliza-se as relações da eletrostática clássica já mencionadas na seção II-1, quais sejam, as relações de Drude (II-20) e de Clausius-Mossotti (II-15). Substituindo a equação (II-50) na relação de Drude:

$$\epsilon = n^2 = 1 + 4\pi N \sum_k (e^2 f_{k0}/m) / (w_{k0}^2 - w^2) \quad (\text{II-52})$$

determinando a dependência do índice de refração da matéria com a frequência da luz incidente, para frequências que não coincidam com as das transições quânticas. O valor da polarizabilidade considerado foi o do estado fundamental de um átomo ($m=0$). A equação (II-52) corresponde à lei de dispersão da luz para o cristal.

Considerando-se a fórmula de LL, esta lei torna-se mais complicada:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \sum_k \left\{ \frac{e^2 f_{k0}/m}{w_{k0}^2 - w^2} \right\} \quad (\text{II-53})$$

Nesta seção introduziu-se a definição da polarizabilidade dentro do contexto da Mecânica Quântica. Neste caso, esta relaciona-se a possíveis transições a estados excitados, causadas pelo campo elétrico da onda incidente. Para associá-la à constante dielétrica utiliza-se as equações de Drude

e Lorentz-Lorenz deduzidas no contexto clássico.

II -3 TIPOS DE POLARIZABILIDADE

Como vimos, a polarizabilidade está relacionada ao deslocamento relativo entre distribuições de cargas na presença de um campo elétrico, gerando polarização no meio macroscópico. Os materiais dielétricos exibem diferentes tipos de polarização, que podem ser classificados em três categorias: eletrônica, iônica ou atômica, e orientacional de dipolos.

A frequência do campo elétrico e a estrutura do material são fatores que determinam o tipo de polarização presente no meio dielétrico.

O deslocamento das camadas eletrônicas relativamente ao núcleo na presença de um campo elétrico dá origem à polarização eletrônica. Este tipo ocorre em todo material dielétrico, mesmo a altas frequências.

Na presença de campos elétricos de baixas frequências, ocorre o deslocamento dos íons positivos e negativos, dando origem à polarização iônica, além da eletrônica.

Materiais dielétricos cujas moléculas têm momentos de dipolo permanentes, apresentam polarização devida à orientação destes dipolos na presença de um campo elétrico.

Os cristais iônicos formam uma classe importante de materiais dielétricos. Estes apresentam polarizações eletrônica e iônica. Há duas constantes dielétricas para este tipo de cristal, uma correspondente a baixas frequências ou região do infravermelho, e outra a altas frequências, ou região do visível

e ultravioleta. Estas são denominadas constantes dielétricas estática e ótica, respectivamente.

O valor da constante dielétrica estática é maior que o valor da constante ótica correspondente, uma vez que ambas as polarizações, eletrônica e iônica, contribuem para a primeira, enquanto que apenas a polarização eletrônica contribui para a última. Em altas frequências a polarização iônica é nula devido a grande inércia dos íons.

Em termos microscópicos, pode-se falar em polarizabilidades eletrônica, iônica e orientacional, no lugar de polarizações macroscópicas.

A polarizabilidade eletrônica tem papel importante na descrição das propriedades dielétricas e fotoelásticas, de dinâmica de rede, de não harmonicidade e de defeitos nos sólidos.

Na seção II-1 viu-se que a maneira de obter informações sobre a polarizabilidade de um cristal é relacionando-a a quantidades macroscópicas como índice de refração e densidade. As fórmulas de Drude e de LL desempenham esta tarefa. Veremos a seguir modelos específicos para a polarizabilidade eletrônica de cristais iônicos.

II-4 MODELOS PARA A POLARIZABILIDADE ELETRÔNICA

O mecanismo responsável pela resposta dielétrica de um cristal à presença de um campo elétrico está associado a quantidades microscópicas difíceis de determinar, como a interpenetração e a interação entre íons no cristal, e ainda hoje não está bem entendido. Os vários estudos sobre o comportamento da polarizabilidade eletrônica, por exemplo, baseiam-se em

modelos semi-empíricos contidos na abordagem clássica ou na quântica, e podem ser separados em dois grupos distintos. Um grupo considera o cristal composto por entidades localizadas, polarizáveis na presença de um campo elétrico, como os modelos de Lorentz-Lorenz, Ruffa e Wilson-Curtis . O segundo grupo considera a polarizabilidade como uma propriedade do cristal como um todo, hipótese admitida por Drude e outros. Existem outros modelos, como os de Penn e Pantelides, que não introduzem o conceito de polarizabilidade no estudo das propriedades dielétricas de cristais, e que também serão apresentados nesta seção.

A seguir descrevemos alguns modelos existentes de acordo com a sequência cronológica em que surgiram, tornando visível as dificuldades encontradas no estudo sobre a resposta dielétrica do cristal a um campo elétrico aplicado, e sua dependência com o volume.

II-4.1 MODELO DE RUFFA [Ru63]

Ruffa, em 1962, elaborou uma estimativa teórica para a polarizabilidade de íons em halogenetos alcalinos. Ele considerou distintos os constituintes iônicos, mas permitiu a ocorrência de interações mútuas e sobreposição entre estes, fatos não considerados por LL e Drude.

O modelo envolve uma abordagem quântica, onde α é dada pela equação (II-50), cuja solução requer o conhecimento das autofunções e autovalores de energia dos estados do sistema.

Thomas [Th25] e Kuhn [Ku25] descobriram,

independentemente, uma maneira alternativa para encontrar α a partir de considerações sobre a fórmula de dispersão para frequências óticas do ponto de vista do princípio de correspondência. Eles obtiveram:

$$\alpha = e^2 \hbar^2 n / 4\pi^2 m \bar{E}_1^2 \quad (\text{II-54})$$

onde \hbar é a constante de Planck, n é o número de elétrons no íon e \bar{E}_1 é um parâmetro, podendo ser referido aproximadamente como uma energia de excitação média.

O método utilizado por Thomas e Kuhn tem a forma de uma regra de soma, e fornece α independente da direção do campo elétrico.

Dado um ambiente cristalino no qual os íons mantenham sua individualidade com boa aproximação, e a interação iônica é conhecida, de forma que a mudança no parâmetro \bar{E}_1 relativo ao estado de íon livre possa ser estimada, então os valores das polarizabilidades eletrônicas podem ser obtidos utilizando a equação (II-54). Neste procedimento baseia-se o modelo de Ruffa.

Se o modelo iônico fosse completamente correto, os elétrons associados a cada núcleo estariam completamente localizados. Esta situação não existe no estado cristalino real. No entanto, as propriedades destes cristais sugerem que é possível, com boa aproximação, distinguir vários grupos de elétrons, correspondentes aos íons no modelo clássico.

Segundo Ruffa, a energia eletrônica total do sistema cristalino pode ser expressa por:

$$V_C = V_M + V_X + V_S \quad (\text{II-55})$$

sendo:

$$V_M = \pm e \cdot b A' / r_0$$

(II-56)

é o potencial de Madelung da teoria iônica clássica, onde A' é a constante de Madelung, r_0 a separação de equilíbrio, e b a valência dos ions; V_x é o potencial de troca de curto alcance, e V_s , uma correção de curto alcance. Esta energia potencial V_c é consistente com o modelo iônico e fornece uma descrição realística das interações interiônicas nestes materiais.

Os halogenetos alcalinos são bem descritos pelo modelo iônico clássico, o que torna mais simples a estimativa sobre o efeito do potencial cristalino nos níveis de energia atômicos. A contribuição dominante para o potencial da rede é a do potencial de Madelung, uma vez que a sobreposição entre ions vizinhos não é grande, e os potenciais de curto alcance e de troca não são significativos para o estado fundamental de um ion. Estes potenciais começam a tornarem-se importantes à medida que se consideram os estados excitados.

Analisando primeiramente os cátions, espera-se que os níveis de energia sejam acrescidos com relação ao primeiro contínuo de ionização devido ao potencial V_c . Para o estado fundamental, onde não há grande sobreposição entre vizinhos, é razoável estimar que o acréscimo seja igual a eV_M . Já para os estados excitados, o efeito dos potenciais de curto alcance é mais significativo, diminuindo o efeito do potencial de Madelung. Os níveis de energia vão aumentando cada vez menos à medida que a sobreposição torna-se maior, transformando-se em bandas quase-contínuas. As funções de onda serão menos localizadas, sujeitas ao potencial periódico da rede. Utilizando tais argumentos e a

equação (II-54), Ruffa obtém que a relação entre a polarizabilidade do cátion livre α_f^+ e seu valor no cristal, α_c^+ , é dada, aproximadamente, por:

$$\alpha_f^+/\alpha_c^+ = (\bar{E}1^+ - eV_M)^2 / (\bar{E}1^+)^2 \quad (\text{II-57})$$

onde $\bar{E}1^+$ pode ser considerada a energia média de excitação para o cátion livre.

Para os ânions, a situação é diferente. No caso de um anion livre, a primeira ionização corresponde à remoção de um elétron em excesso. A energia necessária para tanto é a afinidade eletrônica do átomo livre. No cristal, entretanto, a ionização corresponde à remoção de um elétron para um cátion distante. A energia necessária, neste caso, é dada por [H136]:

$$\Delta = 2e(V_M - V_R) + A - I + Q_\alpha \quad (\text{II-58})$$

onde eV_R é a energia repulsiva, A é a afinidade eletrônica do átomo halogeneto, I é o potencial de ionização do átomo alcalino, e Q_α é a energia de interação entre os átomos livres e o ambiente cristalino.

Ao passar do estado livre para o cristalino, o anion tem disponível novos estados excitados, devidos aos cátions presentes no cristal. O estado fundamental do anion no cristal está abaixo do primeiro contínuo de ionização por uma quantidade Δ dada por (II-58) no lugar de A , a afinidade eletrônica do átomo livre. A energia média de excitação aumenta pelo fator $\Delta - A$. Além disso, os estados excitados exercem forte influência sobre essa energia, e a maior contribuição provém do primeiro estado excitado, que está $\Delta - e^2/ro$ acima do estado fundamental, onde ro é a separação entre vizinhos mais próximos. Baseado nestes argumentos, e tendo o estudo sobre o átomo de

Hidrogênio como guia, Ruffa considera que a energia média de excitação do ânion no cristal seja dada, aproximadamente, por:

$$\bar{E}_c^- = [(\Delta - e^2/r_0) + 3(\bar{E}1^- + \Delta - A)]/4 \quad (\text{II-59})$$

onde $\bar{E}1^-$ é a energia média de excitação do ânion livre.

Desta maneira, a relação entre a polarizabilidade do ânion livre α_f^- e seu valor no cristal é:

$$\alpha_c^-/\alpha_f^- = \{[(\Delta - e^2/r_0) + 3(\bar{E}1^- + \Delta - A)]/4\}^2 / (\bar{E}1^-)^2 \quad (\text{II-60})$$

As equações (II-57) e (II-60) são as estimativas teóricas propostas por Ruffa. É necessário conhecer os valores das polarizabilidades dos íons livres, além de determinar de forma razoável, qual o efeito do potencial cristalino nos níveis de energia. Seus resultados foram satisfatórios para os halogenetos alcalinos considerados.

Este modelo é consistente com a relação de Lorentz-Lorenz, uma vez que considera os íons independentemente. Podemos então escrever:

$$\alpha = \alpha^+ + \alpha^- \quad (\text{II-61})$$

e, utilizando as equações (II-16), (II-57), (II-60) e (II-61), obtemos:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left\{ \frac{\alpha_f^+ (\bar{E}1^+)^2}{(\bar{E}1^+ - eV_M)^2} + \frac{\alpha_f^- (\bar{E}1^-)^2}{[4\Delta - e^2/r_0 + 3(\bar{E}1^- - A)]^2/16} \right\} \quad (\text{II-62})$$

Este resultado contém a contribuição de fatores não considerados na relação de LL: a sobreposição e interação entre íons vizinhos.

II-4.2 MODELO DE PENN [Pe62]

Em 1962, Penn propôs uma relação entre a constante dielétrica de alta frequência, a frequência de plasma e um intervalo médio de energia entre bandas (average band-gap energy), com o objetivo de explicar o comportamento dielétrico de cristais predominantemente covalentes, sem introduzir o conceito de polarizabilidade eletrônica.

Penn baseou-se na função dielétrica, e em algumas hipóteses razoáveis no contexto da aproximação de fase aleatória, chegando à seguinte relação:

$$\epsilon = 1 + (\bar{n} w_p / \bar{E})^2 Q \quad (\text{II-63})$$

onde \bar{E} é o intervalo médio de energia, $w_p = 4\pi N e^2 / m$ é a frequência de plasma, N é o número de elétrons de valência por unidade de volume, e Q , uma constante cujo valor é aproximadamente igual a um. A quantidade \bar{E} pode ser escrita para os halogenetos alcalinos como [Pe62]:

$$\bar{E}^2 = (39.74/r_0^{2.48}) + [14.4 \exp(-k_s d) \Delta Z / d]^2 \quad (\text{II-64})$$

sendo r_0 a distância entre vizinhos mais próximos, $d = r_0 / 2$, $\exp(-k_s d)$ é o fator de Thomas-Fermi, e ΔZ é o número de elétrons de valência.

A expressão (II-63) foi sugerida originalmente para descrever o comportamento dielétrico de cristais predominantemente covalentes, mas Van Vechten [Ve69] e Levine [Le73] aplicaram-na ao estudo das propriedades dielétricas de isolantes em geral. Esta relação é diferente tanto em forma quanto em conteúdo das anteriormente apresentadas, estando ausente o conceito de polarizabilidade eletrônica.

Para explicitar a dependência da constante dielétrica ϵ com a distância interiônica r_0 , considera-se w_p proporcional a r_0^{-3} , de forma que a relação (II-57) pode ser escrita como:

$$\epsilon = 1 + A' \exp(K_5 r_0) / r_0^4 \quad (\text{II-65})$$

onde $K_5 = A / \sqrt{r_0}$, e A e A' são constantes.

Banerjee et al [BB79] calcularam as frequências de plasma utilizando o modelo de Penn, e compararam-nas com os valores observados. O desvio médio para 16 halogenetos alcalinos foi de 10 % a 12 %, indicando que o número efetivo de elétrons participantes da oscilação de plasma é diferente do número de elétrons de valência. Esta conclusão provém da definição da frequência de plasma, já citada, $w_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m}$, onde N é o número de elétrons de valência por unidade de volume. Banerjee et al acrescentaram que nem todos os elétrons de valência participarão da oscilação de plasma, e em cada cristal a situação poderá ser diferente.

II-4.3 MODELO DE PANTELIDES [Pa75]

Baseado na abordagem quântica, Pantelides em 1975 propôs um modelo completamente diferente dos anteriores na tentativa de explicar o mecanismo responsável pelo comportamento dielétrico dos cristais iônicos.

De acordo com a Mecânica Quântica, conforme foi visto na seção II-2, a polarizabilidade de um átomo ou íon livre é determinada por excitações virtuais dos elétrons do estado fundamental para autoestados vazios do sistema. O tratamento do

crystal iônico como uma coleção de ions independentes polarizáveis é equivalente a assumir que as excitações virtuais, determinantes da constante dielétrica ϵ , são, predominantemente, de natureza intra-iônica. Caso as excitações inter-iônicas tiverem um papel importante no cristal, não fará sentido definir polarizabilidades de cátions, α^+ , e de ânions, α^- .

Pantelides assume que transições de caráter estritamente inter-iônico determinam o valor da constante dielétrica ϵ , dada pela equação (II-52).

Em compostos do tipo NaCl, as bandas de valência são formadas por elétrons externos p nos ânions, os quais constituem uma rede fcc. A hipótese de excitações inter-iônicas significa que estes elétrons p polarizam através de excitações virtuais a estados formados por orbitais dos cátions. Assim, à medida que considera-se compostos formados pelo mesmo cátion, espera-se que as energias de excitação sejam uma função simples da distância inter-iônica r_0 . Mudando o cátion, introduz-se um conjunto diferente de estados excitados.

Considerando-se, então, que as energias de excitação na equação (II-52) dependam da distância r_0 através de uma lei simples, esta equação transforma-se em:

$$\epsilon = 1 + Ar_0^s \quad (\text{II-66})$$

onde o expoente s deve ser, a princípio, universal, e a constante A deve depender apenas do cátion, contendo as informações necessárias sobre os estados excitados que este pode gerar em um cristal iônico. Pantelides acrescenta ser possível que A dependa da distância inter-iônica r_0 de forma mais complicada, quando a

equação (II-66) deixaria de ser útil. Fazendo um gráfico de $\ln(\epsilon - 1)$ versus $\ln(r_0)$ para vários compostos de estrutura NaCl e considerando $s=3$ na relação (II-66), Pantelides obteve, com boa precisão, valores de A dependentes apenas do cátion. Isto corrobora a hipótese de que as excitações interiônicas são determinantes da constante dielétrica destes materiais.

No entanto, as conclusões de Pantelides são válidas apenas para sólidos iônicos cujas estruturas não permitem a construção de ligações covalentes. Quando tais ligações podem ser formadas, o mecanismo oposto, ou seja, as excitações intra-iônicas determinam primeiramente a constante dielétrica ϵ .

II-4.4 MODELO DE CAMADAS SIMPLES [Co71]

Cochran [Co71], em 1971, descreve o modelo de camadas simples, mencionado aqui, fora da sequência cronológica, apenas para introdução ao modelo de Banerjee et al. O presente modelo considera o íon composto por uma camada esférica externa de n elétrons e um caroço formado pelo núcleo e demais elétrons. Na presença de um campo elétrico, a camada externa mantém sua distribuição esférica de cargas, mas desloca-se com relação ao caroço. A polarizabilidade será finita devido à ação de uma força restauradora harmônica com constante elástica k , agindo entre o caroço e a camada externa. Este modelo é semelhante ao do oscilador harmônico de Drude-Lorentz descrito na seção II-1, mas acrescenta o efeito do potencial de curto alcance devido à sobreposição entre os íons vizinhos. A polarizabilidade por célula unitária do cristal, neste caso, será dada por [Co71]:

$$\alpha = n^2 e^2 / (k + R_0) \quad (\text{II-67})$$

onde $R_0 = 2\phi'' + 4\phi'/r_0$ e $\phi = b \exp(-r_0/\rho)$ é o potencial de curto alcance considerado.

A equação (II-67) é consistente com a relação de Clausius-Mossotti da teoria clássica (II-15). Além disso, apenas os ânions são polarizáveis neste modelo, sendo que os cátions são rígidos.

II-4.5 MODELO DE CAMADAS COM UM ESTADO EXCITADO EFETIVO PARA ANIONS EM CRISTAIS IONICOS [BB79]

A polarizabilidade do íon livre varia quando este é transferido ao estado cristalino. Há basicamente, três causas para tal mudança: o efeito da sobreposição devido aos íons vizinhos, ocasionando um potencial repulsivo, o efeito do campo elétrico produzido pelos íons no cristal, e o efeito da geração de novos estados excitados para o ânion no cristal. Tais efeitos já foram considerados nos modelos anteriores, como, por exemplo, nos de Ruffa, Lorentz-Lorenz e Pantelides.

O modelo de camadas simples considera apenas o efeito da sobreposição entre os íons vizinhos. Banerjee et al, em 1979, acrescentaram os demais fatores a este modelo. Considerando o campo elétrico nos sítios iônicos, a relação (II-67) é alterada para:

$$\alpha_{\pm} = n^2 e^2 / [(k+R_0) (1 \mp bA'e^2/E_p r_0)^2] \quad (\text{II-68})$$

sendo A' a constante de Madelung, E_p a energia média de excitação, e b uma constante, a princípio, igual a um.

O principal efeito do campo elétrico é alterar a energia de excitação efetiva do íon livre. É conveniente

reinterpretar-se a relação (II-68) em termos de uma energia de excitação efetiva no cristal, como no modelo de Ruffa:

$$\bar{E} = E_p \mp 1A'e^2/r_o \quad (\text{II-69})$$

O campo elétrico produzido pelos ânions nas posições dos cátions altera a polarizabilidade destes de acordo com as considerações teóricas acima. No entanto, a situação é completamente diferente para os ânions. A presença de um ion positivo nas vizinhanças de um ion negativo, além de produzir um campo elétrico, gera um conjunto de estados excitados adicionais que contribuem para a polarizabilidade do ânion. Este efeito foi considerado por Ruffa (seção II-4.1), e não é fácil de estimar teoricamente. Banerjee et al mantiveram a expressão (II-68) para α^- , mas agora com a constante b não necessariamente igual a 1. Este parâmetro conterà todas as informações necessárias sobre os estados excitados efetivos para os ânions no cristal. Expandindo a expressão (II-68) para os ânions:

$$\alpha^- = (n^2 e^2 / K) - (n^2 e^2 R_o / K^2) - (n^2 e^4 2bA' / E_p r_o K) \quad (\text{II-70})$$

O primeiro termo pode ser identificado como a polarizabilidade do ânion livre, o segundo é a contribuição devida à sobreposição entre ions vizinhos, e o terceiro representa os efeitos do campo elétrico e dos estados excitados efetivos.

Esta expressão mostra claramente que a polarizabilidade no cristal não é determinada completamente por excitações intra-iônicas, nem por excitações estritamente inter-iônicas, hipótese sugerida por Pantelides (seção II-4.3). A presente análise favorece uma situação intermediária, sendo que o

primeiro termo em (II-70) é devido à excitações intraiônicas, enquanto que os demais, a excitações interiônicas.

Para o cátion, a expressão (II-68) é:

$$\alpha^+ = (n_+^z e^z / K^+) - (n_+^z e^z R_0 / K^+) + (2bA^+ e^4 n_+^z / E_p^+ r_0 K^+) \quad (\text{II-71})$$

onde os diferentes termos podem ser interpretados de forma similar aos da relação (II-70) para os ânions.

Observa-se [TKS53] que α^+ aumenta e α^- diminui quando os ions passam do estado livre para o estado cristalino. As equações (II-70) e (II-71) estão de acordo com isto.

II-4.6 MODELO DE WILSON-CURTIS [WC70]

Este modelo, proposto por Wilson e Curtis em 1970, está baseado nos seguintes argumentos. A principal contribuição para a polarizabilidade de um ion ou átomo é fornecida pelos elétrons das subcamadas ocupadas mais externas. Em ions halogenetos, estes elétrons não estão muito ligados e podem responder a um campo elétrico polarizante como se fossem elétrons de uma esfera condutora. Classicamente, a polarizabilidade de uma esfera condutora é igual ao cubo de seu raio, conforme visto na abordagem clássica, equação (II-23). Por hipótese, considera-se que a polarizabilidade de um ânion responda a seu ambiente como se fosse proporcional a um raio ao cubo, ou seja, a um volume, o qual, a principio, não está claramente definido.

Não se espera que este modelo seja aplicável a polarizabilidade de cátions ou de gases nobres uma vez que os potenciais de ionização destes sistemas são bem maiores do que os respectivos potenciais dos ânions. Na fase condensada, a distribuição de elétrons do ânion estará sujeita a uma força

compressiva F devida às interações repulsivas com as distribuições de elétrons dos íons vizinhos. Considera-se que um incremento dF na força repulsiva resulte em um decréscimo proporcional na polarizabilidade, similar ao decréscimo no volume efetivo. Para o i -ésimo íon, tem-se:

$$d\alpha_i^- = -k_i \alpha_i^- dF_i \quad (\text{II-72})$$

onde k_i é uma constante análoga à compressibilidade. Integrando a equação acima:

$$\ln \alpha_i^- = \ln \alpha_i^{-f} - k_i F_i \quad (\text{II-73})$$

onde α_i^{-f} é a polarizabilidade do íon livre. Considera-se a energia livre da rede U de um cristal como a soma de um termo de Coulomb e um potencial repulsivo R :

$$U = -A' e^2 / r + R(r) \quad (\text{II-74})$$

Na separação entre vizinhos mais próximos de equilíbrio, r_e :

$$(dU/dr)_{r_e} = A' e^2 / r_e^2 + R'(r_e) = 0 \quad (\text{II-75})$$

Nesta condição, as forças atrativas e repulsivas agindo sobre os íons estão balanceadas, e pode-se escrever para a força compressiva:

$$F(r_e) = -R'(r_e) = A' e^2 / r_e^2 \quad (\text{II-76})$$

Substituindo esta expressão para F na equação (II-73):

$$\ln \alpha_i^- = \ln \alpha_i^{-f} - k_i A' e^2 / r_e^2 \quad (\text{II-77})$$

ou:

$$\alpha_i^- = \alpha_i^{-f} \exp(-C/r_e^2) \quad (\text{II-78})$$

Na equação (II-78) ignora-se a diferença entre as forças compressivas atuando em íons diferentes (suprime-se o índice "i"). Para os cátions, Wilson e Curtis consideraram a aproximação proposta por Ruffa, equação (II-57) que pode ser

escrita como:

$$\alpha_f^+ / \alpha^+ = (1 - 2.434 \alpha_f^{1/2} / \sqrt{n} r_e)^2 \quad (\text{II-79})$$

sendo n o numero total de elétrons no cátion.

Comparando os resultados obtidos considerando em primeiro lugar a polarizabilidade do cátion constante e igual a α_f^+ , e em segundo, permitindo que esta variasse de acordo com a equação (II-79), Wilson e Curtis concluíram serem melhores os resultados obtidos no segundo caso.

Uma critica ao modelo é o fato de não considerar as forças de van der Waals, que em alguns casos, podem até serem maiores que as forças de Coulomb.

II-4.7 MODELOS DE COKER [Co76]

No lugar de não considerar as forças de van der Waals como no modelo de Wilson-Curtis, Coker assume que estas forças, juntamente com as forças de Coulomb, são balanceadas pelas forças repulsivas de Pauli. Além disso, considera que o decréscimo das polarizabilidades dos ânions quando estes passam do estado livre para o cristalino, seja proporcional à força repulsiva. Esta hipótese conduz a:

$$\alpha^- = \alpha_f^- \exp(-CF^-) \quad (\text{II-80})$$

sendo C uma constante, e:

$$F^- = MbC^{+-} \rho^{-1} \exp[(r^+ + r^- - r_0)/\rho] + M'abC^{--} \rho^{-1} \exp[(2r^- - ar_0)/\rho]$$

(II-81)

As quantidades C^{+-} e C^{--} são os fatores de Pauling, M é o numero de vizinhos mais próximos, M' é o numero de segundos vizinhos mais próximos, b é uma constante, r^+ e r^- são os raios do cátion e do anion, r_0 é a distância entre vizinhos mais próximos, "a" é um

fator geométrico dependente da estrutura cristalina, e ρ é um "parâmetro de dureza".

Duas outras formas semi-empíricas foram investigadas por Coker:

$$\alpha^- = \alpha_p^- (1 + Cr_o^{-n})^{-1} \quad (\text{II-82})$$

e:

$$\alpha^- = \alpha_p^- \{1 - \exp(-Cr_o) [1 + Cr_o + \dots + (Cr_o)^{n-1} / (n-1)!]\} \quad (\text{II-83})$$

Ambas as funções variam com r_o^n para pequenos valores de r_o , e aproximam-se de α_p^- quando r_o assume valores grandes. O modelo de uma camada esférica compressível e condutora conduz à dependência da polarizabilidade em r_o^3 , conforme equação (II-23). Neste caso, $n=3$. Já elétrons confinados a uma cavidade esférica exibiriam uma dependência em r_o^4 para a polarizabilidade, onde tem-se $n=4$.

Quanto à variação de α^+ , Coker também considera a aproximação de Ruffa, equação (II-57).

Este capítulo fornece uma visão de situação em que se encontra o estudo sobre propriedades dielétricas de cristais, mais especificamente, sobre a polarizabilidade eletrônica dos materiais isolantes. Além de existirem outros modelos, há na literatura uma série de artigos tentando selecionar um dentre os modelos existentes, como por exemplo, os artigos de Banerjee et al [BB79], Coker [Co76], Dutt et al [DAS85], Shanker et al [SAD86], e outros. Uma das maiores, senão a maior dificuldade para realizarem esta seleção, é a escassez de dados experimentais precisos, envolvendo a dependência de propriedades óticas com a distância interatômica.

Em 1986, Shanker et al [SAD86] escreveram o único artigo de revisão sobre a polarizabilidade eletrônica e o comportamento fotoelástico de cristais iônicos. Os dados experimentais considerados, envolvendo pressão, são os de Vedam et al [VS66] de 1966 apenas. Canuto [Ca88] recentemente publicou um artigo sobre cálculos teóricos das polarizabilidades atômica e molecular baseados na aproximação de campo finito no modelo de Hartree-Fock. Verifica-se o interesse teórico sobre o assunto em vários trabalhos, sendo indispensável a existência de dados experimentais precisos para que os modelos possam ser testados.

Banerjee et al [BB79] compararam o valor de de/dP , onde P indica pressão, calculado utilizando alguns dos modelos descritos, com os valores experimentais para os halogenetos alcalinos. A tabela II-1 apresenta os resultados obtidos.

TABELA II-1 :Comparação entre os valores de de/dP obtidos para alguns dos modelos descritos neste capítulo, obtidos por Banerjee et al [BB79] para os halogenetos alcalinos.

Cristal	LL	Ruffa	Mod.Cam.	Penn	Pantel.	BB	Expl.[FAS79]
KCl	7.11	6.05	6.18	1.75	-5.46	5.32	5.25
KBr	11.24	9.45	8.14	2.22	-7.39	7.19	7.52
KI	18.82	15.34	13.33	3.06	-11.53	12.20	12.13
NaCl	6.79	5.14	4.30	1.65	-4.63	3.49	3.56
NaBr	10.85	8.12	7.48	2.39	-6.59	6.51	5.08
RbCl	8.90	7.97	8.50	1.84	-6.12	7.48	6.37
RbBr	12.40	10.82	10.8	2.37	-8.35	10.00	9.20
RbI	19.48	16.38	15.77	3.10	-12.72	14.18	13.00

Obs.: para LL, α é considerada constante.

Nesta tabela, BB simboliza Banerjee e Basu, autores do modelo de camadas com um estado efetivo para o ânion, seção II-4.5.

Comparando estes valores pode-se concluir que os vários modelos que fornecem uma descrição satisfatória para o comportamento dielétrico dos cristais iônicos mais simples, os halogenetos alcalinos, conduzem a resultados divergentes para a dependência de ϵ com a pressão. Isto ocorre pois as diferenças entre os modelos são amplificadas no cálculo da derivada $d\epsilon/dP$. Há necessidade de obter resultados experimentais precisos em pressões elevadas, na região onde o índice de refração apresenta certa não linearidade, capaz de selecionar os vários modelos existentes.

III - O COMPOSTO MgO

Neste capítulo serão descritas algumas propriedades do composto MgO relacionadas ao presente estudo.

Os compostos halogenetos alcalinos, com estruturas NaCl simples e bastante estudados, são cristais iônicos para os quais pode ser assumida a hipótese de entidades microscópicas polarizáveis, responsáveis por seus comportamentos dielétricos, como proposto por Clausius-Mossotti (seção II-1), por exemplo. Por outro lado, os compostos formados por alcalinos terrosos e Oxigênio, os quais também apresentam estrutura NaCl simples, possuem distribuições de cargas menos localizadas, havendo, provavelmente, um maior grau de ligação covalente nestes cristais comparados aos halogenetos alcalinos. No caso do MgO, o grau de ligação iônica, que pode assumir valores entre 0 e 1, é cerca de 0.84 [K171].

Em geral, a razão entre os raios do cátion e do ânion é menor para os óxidos do que para os halogenetos alcalinos, como podemos verificar na tabela III-1. Nesta tabela, r_0 é a distância interiônica obtida através de dados de difração de raios X, e r^+ e r^- são os raios dos cátions e ânions, respectivamente [AM76].

A tabela III-2 apresenta os valores das polarizabilidades destes íons no estado livre ou gasoso, obtidas através de cálculos teóricos [Pa27].

O raio iônico e a polarizabilidade do cátion Mg^{++} podem ser considerados pequenos comparados aos valores correspondentes dos demais íons alcalinos, com exceção apenas dos

ions Li^+ e Be^{++} .

Tabela III-1 : comparação entre óxidos e halogenetos alcalinos quanto aos raios iônicos.

HALOGENETOS ALCALINOS

	Li^+ (0.60)	Na^+ (0.95)	K^+ (1.33)
F^- (1.36)			
ro	2.01	2.31	2.67
r^+/r^-	0.44	0.70	0.98
Cl^- (1.81)			
ro	2.57	2.82	3.15
r^+/r^-	0.33	0.52	0.73
Br^- (1.95)			
ro	2.75	2.99	3.30
r^+/r^-	0.31	0.49	0.68

ÓXIDOS

	Be^{++} (0.31)	Mg^{++} (0.65)	Ca^{++} (0.99)
O^{--} (1.40)			
ro	1.64	2.10	2.40
r^+/r^-	0.22	0.47	0.71
S^{--} (1.84)			
ro	2.10	2.60	2.85
r^+/r^-	0.17	0.35	0.54
Se^{--} (1.98)			
ro	2.20	2.72	2.96
r^+/r^-	0.15	0.33	0.50

onde os raios iônicos encontram-se entre parênteses, e são dados em (Å), bem como ro.

Tabela III-2 : Valores de α_f calculadas por Pauling [Pa27].

	$\alpha_f^+(\text{Å}^3)$		$\alpha_f^-(\text{Å}^3)$
Li^+	0.029	F^-	1.04
Na^+	0.18	Cl^-	3.66
K^+	0.83	Br^-	4.77
Be^{++}	0.008	O^{--}	3.88
Mg^{++}	0.094	S^{--}	10.2
Ca^{++}	0.47	Se^{--}	10.5

No caso do composto MgO, onde a razão r^+/r^- é 0.47, a interação ânion-ânion é significativa como consequência da proximidade em que se encontram os ions O^{--} no cristal. A figura III.1 ilustra a estrutura deste composto. As constantes elásticas e suas derivadas com a pressão informam sobre as contribuições de curto alcance para a energia coesiva do cristal. Os valores relativamente grandes destas constantes apresentados pelo MgO refletem a contribuição da interação ânion-ânion repulsiva à energia da rede, e indicam que o composto não estará sujeito a grandes deformações quando submetido à pressão.

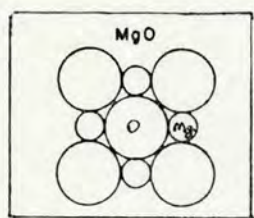


Figura III.1 - Ilustração sobre a estrutura do composto MgO.

A tabela III-3 contém alguns dados sobre o MgO, onde os símbolos empregados têm o significado usual.

Tabela III-3 : Dados sobre o MgO.

N	$5.38 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	Tf	2800 °C
a	4.213 Å [1]	C11 (300 K)	2940 kbar [2]
ρ	3.583 g cm ⁻³ [1]	C12 (300 K)	930 kbar [2]
V	$18.69 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ [1]	C44 (300 K)	1562 kbar [3]
α_T	$10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1]	Bo' (300 K)	4.54 [4]
Cp	8.9 cal mol ⁻¹ K ⁻¹ [1]	Bo (300 K)	1622 kbar [4]
Cp/Cv	1.014 [1]	ro	2.106 Å [1]

onde [1]=[SB71], [2]=[FW68], [3]=[Sp70], [4]=[AA66].

Quanto à dureza, ou seja, à capacidade de resistir à deformação plástica causada pela pressão de outro material, o MgO situa-se nas escalas Mohs e Knoop conforme mostra a tabela III-4 abaixo [HCP75], onde são apresentadas as durezas de outros materiais para efeito de comparação.

Tabela III-4 : Valores da dureza de vários materiais de acordo com a escalas Mohs e Knoop.

Material	Escala Mohs	Escala Knoop
Talco	1	
Calcita	3	135
Fluorita	4	163
MgO	5	370
Topázio	8	1340
Alumina	9	2100
Diamante	10	7000

Os valores não muito elevados de dureza apresentados pelo MgO serão mencionados no capítulo V juntamente com a discussão dos resultados experimentais obtidos.

A figura III.2 mostra o comportamento do índice de refração do MgO com relação ao comprimento de onda da radiação incidente. O intervalo espectral utilizado nas nossas medidas foi de 6780 Å a 7100 Å, onde a dispersão em n, de acordo com o gráfico III.2 é, aproximadamente:

$$dn/d\lambda = -5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1} \quad (\text{III-1})$$

Esta dispersão é considerada durante a análise dos resultados experimentais.

O MgO é um material refratário, com temperatura de

fusão, T_f , de 2800 °C, conforme tabela III-3, o que permite que este seja utilizado em estudos envolvendo altas temperaturas. Além disso, este composto é inerte quimicamente, a não ser pelo fato de reagir superficialmente com a hidroxila.

Quanto às fases cristalinas, o MgO é estável com a temperatura e deve manter sua estrutura NaCl até pressões da ordem de 1700 kbar, onde transicionaria para uma fase de estrutura CsCl, de acordo com previsões teóricas [JSS85]. A variação relativa do volume durante a transição seria de 4% aproximadamente.

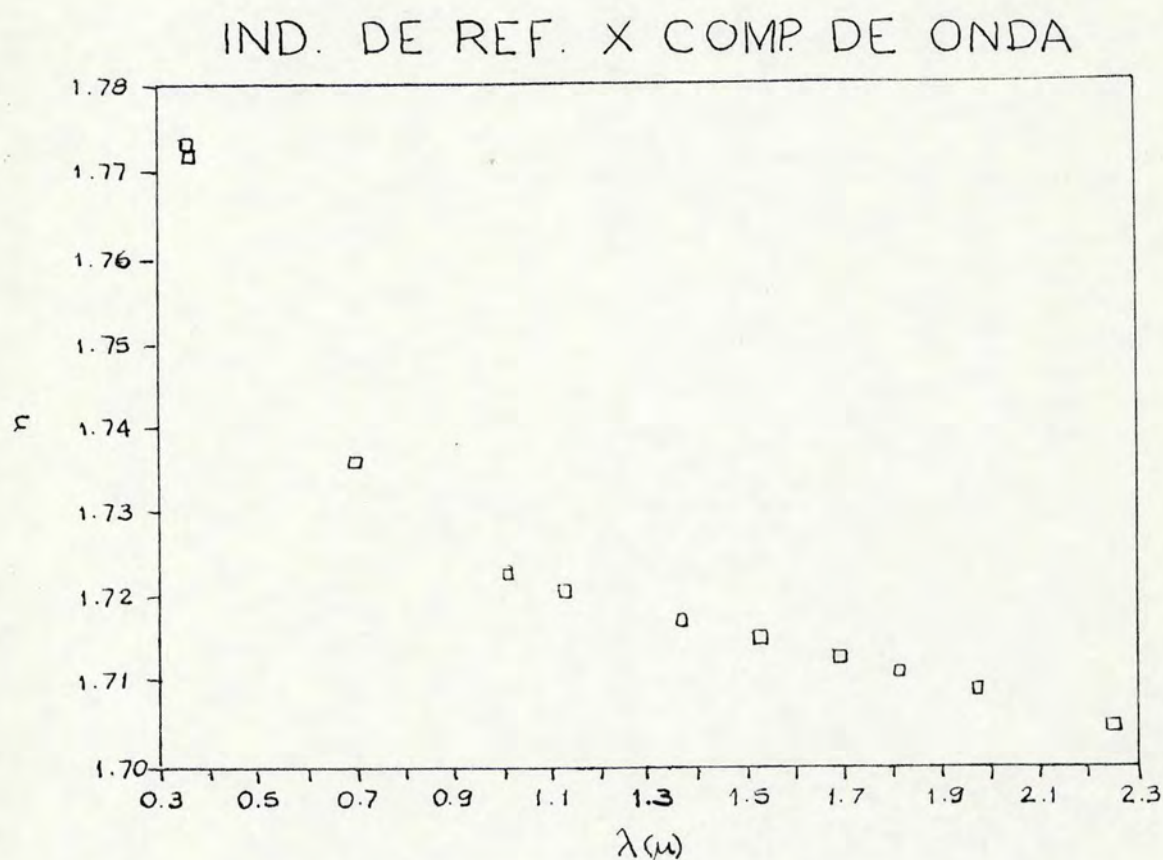


Figura III.2 - Dependência do índice de refração com o comprimento de onda da radiação incidente no MgO

IV - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO E DA TÉCNICA UTILIZADOS

No presente trabalho, além de estudarmos o comportamento de propriedades dielétricas do MgO com o volume, visamos implantar uma técnica alternativa à da fluorescência do rubi para a calibração da pressão na câmara de diamantes, baseada no método interferométrico descrito por Jornada et al [JBP84].

Neste capítulo, descreveremos inicialmente a técnica da câmara de bigornas de Diamante e a técnica de fluorescência do rubi. O método interferométrico empregado encontra-se descrito nas seções IV-2, IV-3 e IV-4.

IV-1 CAMARA DE DIAMANTES

O desenvolvimento da câmara de bigornas de diamante (Diamond Anvil Cell - DAC) [Ja86] teve início na década de 50 no National Bureau of Standards (NBS) e na Universidade de Chicago. Atualmente esta é a mais importante técnica para geração e estudos em altas pressões. Dentre suas principais características estão a capacidade de geração das mais altas pressões estáticas já obtidas em laboratório ($P \gtrsim 1$ Mbar), a capacidade de manter a condição de hidrostaticidade até pressões da ordem de 140 kbar [PBB+75], e o fato de possuir uma janela para a luz e raios X. Além destas propriedades, a existência, desde 1972, de um método simples, rápido e preciso para a medida da pressão na DAC, baseado no deslocamento das linhas de fluorescência do rubi com a pressão, contribuiu significativamente para sua popularidade.

A DAC é formada, basicamente, por dois diamantes antepostos. Os diamantes são lapidados na forma de brilhante, e

têm as pontas cortadas de maneira que sejam superfícies bastante planas. Entre as duas superfícies é colocada uma gaxeta metálica com um orifício central. Inicialmente, a gaxeta é pressionada entre os diamantes, ficando então marcada por ambos. Depois é feito manualmente um orifício no centro da marca com uma broca de 0.3 mm de diâmetro. A gaxeta é colada sobre um dos diamantes, na mesma posição em que foi inicialmente marcada. Com isto, obtêm-se um espaço entre os diamantes para colocar a amostra, como mostra a figura IV.1, além de sustentação lateral para as bigornas de diamante. Neste trabalho utilizou-se gaxetas de Waspaloy, uma liga metálica de alta resistência.

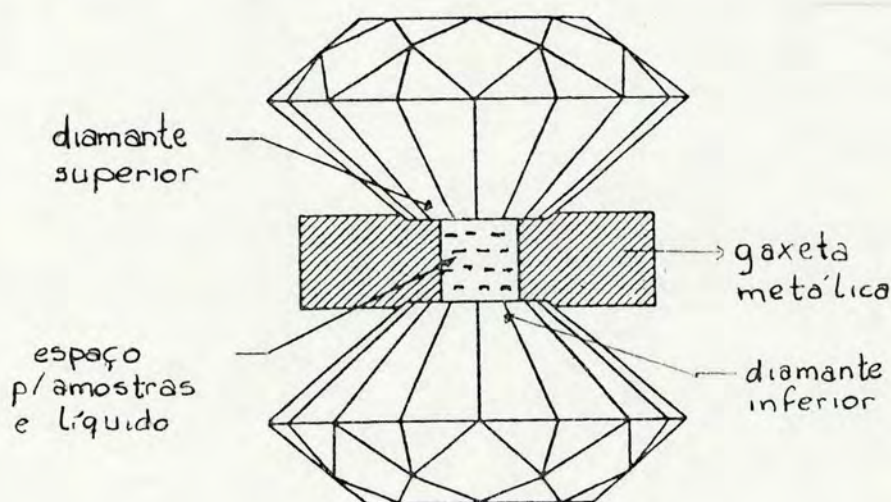
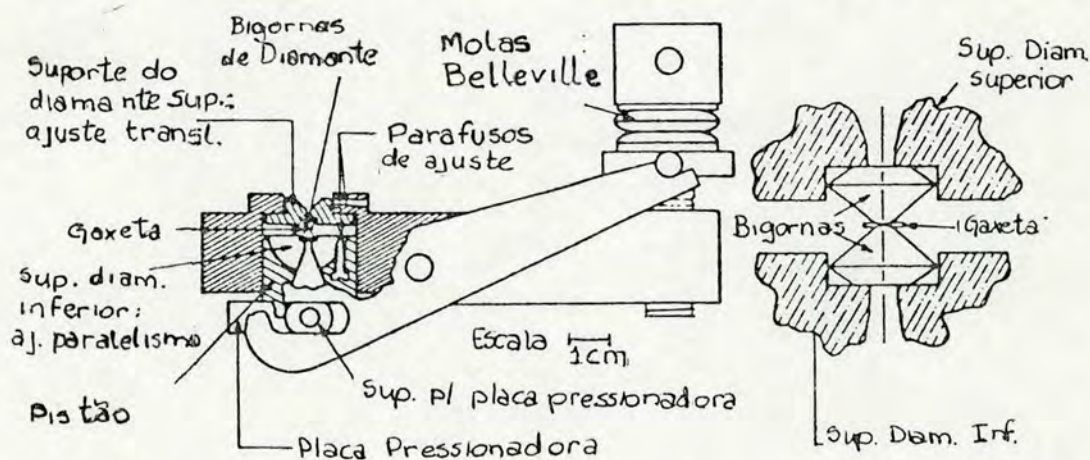


Figura IV.1- Diamantes da DAC e gaxeta metálica com orifício para colocação da amostra.

Além da amostra, coloca-se também um líquido especial no orifício da gaxeta entre os diamantes. Com isto verifica-se a condição de hidrostaticidade até pressões nas quais o líquido for capaz de mantê-la. Nós utilizamos a mistura

metanol-etanol-água na proporção 16:3:1, a qual conserva a condição de hidrostaticidade até pressões da ordem de 140 kbar.

O diamante é o material mais duro que existe, mas é também bastante frágil, não resistindo a tensões cizalhantes. Para que os diamantes da DAC não sejam submetidos a este tipo de esforços, existem vários dispositivos nestas câmaras responsáveis pelo paralelismo e alinhamento entre ambos, que devem ser os melhores possíveis. A figura IV.2 mostra a DAC utilizada neste trabalho, a qual foi a segunda construída na oficina mecânica do IF-UFRGS, baseada em um projeto desenvolvido por Piermarini e Block [PB75]. Nela atingiu-se pressões acima de 200 kbar.



IV.2 - Câmara de pressão do tipo Bigornas de Diamante utilizada no presente trabalho.

A força necessária para a geração da pressão é fornecida pela compressão das molas Belleville, indicadas na figura anterior, devida ao aperto de um parafuso. Esta força é transmitida à placa pressionadora através de um braço de alavanca, o qual garante a amplificação por um fator dois. A placa pressionadora permite que a força aplicada seja sempre axial e uniformemente distribuída sobre o pistão móvel. Um dos

diamantes é colado sobre um hemisfério móvel no pistão, e o outro é colado sobre uma placa que permite o ajuste translacional da posição do diamante. O hemisfério móvel serve para o ajuste do paralelismo entre os diamantes. Estes dispositivos são mostrados na figura IV.2. Detalhes sobre o ajuste das posições dos diamantes são encontrados na referência [Pe87].

Para a medida da pressão gerada pela DAC, utiliza-se a técnica da fluorescência do rubi, desenvolvida inicialmente por Barnett et al [BBP73]. Esta técnica baseia-se na excitação da fluorescência das linhas R1 (6942 Å) e R2 (6928 Å) do rubi e na observação da variação dos comprimentos de onda correspondentes com a pressão. Piermarini et al [PBB+75], utilizando a variação do parâmetro de rede do NaCl obtida através da equação de estado de Decker [De71], obtiveram uma relação linear entre os aumentos do comprimento de onda da linha R1 e da pressão até cerca de 200 kbar, como mostra a figura IV.3, expressa por:

$$(\Delta P / \Delta \lambda) = 2.740 \pm 0,016 \text{ kbar}/\text{Å} \quad (\text{IV}-1)$$

— : rubi
 - - - : ap. linear

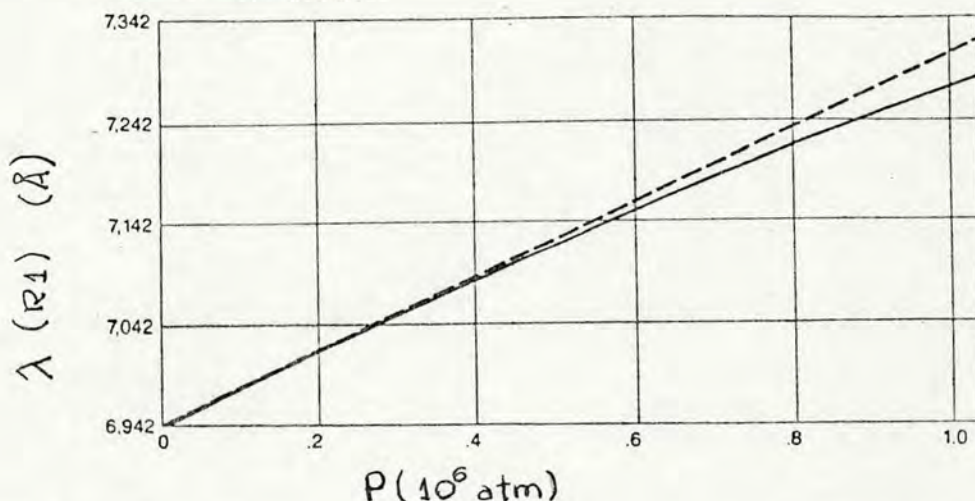


Figura IV.3 - Variação do comprimento de onda da linha R1 do rubi com a pressão.

Colocando-se então, juntamente com a amostra, um pedaço de rubi no orifício da gaxeta, e excitando sua fluorescência, é possível saber, através da medida do comprimento de onda do pico de fluorescência R_1 , a pressão a cada instante na amostra. A precisão na avaliação da pressão com esta técnica é melhor do que 0.5 kbar.

Através do espectro do rubi pode-se também averiguar sobre a condição de hidrostaticidade na DAC, pois quando esta for alterada, haverá um correspondente alargamento dos picos de fluorescência. Por outro lado, os comprimentos de onda destes picos são diferentes para diferentes temperaturas da amostra. O deslocamento ocorre de acordo com:

$$(\Delta\lambda/\Delta T) = 0.068 \text{ \AA}/^\circ\text{C} \quad (\text{IV-2})$$

O aumento da temperatura provoca, adicionalmente, um alargamento nos picos de fluorescência, limitando o uso da técnica, na prática, até temperaturas próximas de 600 K. Em estudos de diagramas de fase envolvendo pressão e temperatura, por exemplo, é interessante aquecer o material a temperaturas acima deste valor na DAC. O método interferométrico para medida de pressão, descrito a seguir, pode, em princípio, ser utilizado em altas temperaturas.

IV-2 MÉTODO INTERFEROMÉTRICO PARA OBSERVAÇÃO DO COMPORTAMENTO FOTOELÁSTICO DE MATERIAIS

Nesta seção descreveremos o método interferométrico empregado para a obtenção dos resultados experimentais sobre o comportamento fotoelástico do MgO, e que consiste na técnica

alternativa para a medida da pressão na DAC.

IV-2.1 INTERFERENCIA COM MULTIPLOS FEIXES

A maneira mais comum de produzir um grande número de raios de luz mutuamente coerentes é através da divisão de amplitude, ou seja, através de múltiplas reflexões entre duas superfícies paralelas parcialmente refletoras, como mostra a figura IV.4.

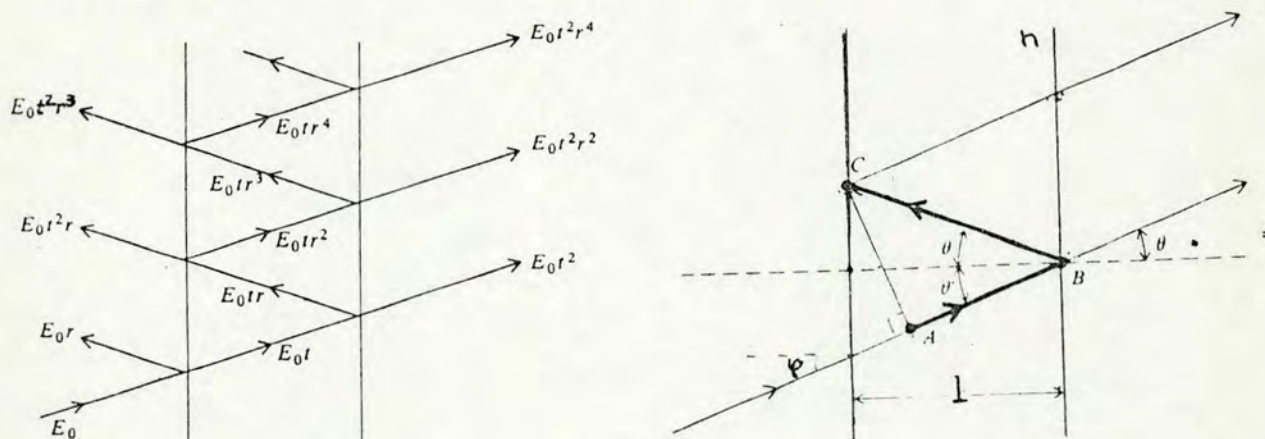


Figura IV.4 - Geração de múltiplos raios coerentes através de divisão de amplitudes.

A diferença de caminho ótico, DCO, entre dois raios transmitidos sucessivos é:

$$DCO = 2l \cos \theta \tag{IV-3}$$

e a diferença de fase correspondente:

$$\delta = 4\pi n l \cos \theta / \lambda \tag{IV-4}$$

onde n é o índice de refração do meio entre as superfícies refletoras.

Considerando esta diferença de fase como um fator $\exp(i\delta)$, e somando as amplitudes dos raios transmitidos, de acordo com a figura IV.4, onde r e t são os coeficientes de reflexão e de transmissão, respectivamente, obtemos:

$$E_T = E_0 t^2 + E_0 t^2 r^2 \exp(i\delta) + E_0 t^2 r^4 \exp(2i\delta) + \dots \quad (IV-5)$$

Esta é uma série geométrica com razão $r^2 \exp(i\delta)$. Logo:

$$E_T = E_0 t^2 / [1 - r^2 \exp(i\delta)] \quad (IV-6)$$

A intensidade da luz transmitida é dada por:

$$I_T = |E_T|^2 = I_0 t^4 / |1 - r^2 \exp(i\delta)|^2 \quad (IV-7)$$

onde $I_0 = |E_0|^2$ é a intensidade do feixe incidente.

A refletância R e a transmitância T de uma superfície são dadas por:

$$R = |r|^2 = r r^* \quad (IV-8)$$

e:

$$T = |t|^2 = t t^* \quad (IV-9)$$

Escrevendo o denominador da expressão (IV-7) em termos de R , obtemos:

$$I_T = I_0 \frac{T^2}{(1-R)^2} \frac{1}{1 + F \sin^2(\Delta/2)} \quad (IV-10)$$

onde $\Delta = \delta + \delta_r$ é a diferença de fase total entre dois feixes sucessivos. No caso de materiais dielétricos, a mudança de fase durante uma reflexão, δ_r , é 0 ou π , enquanto que para metais, pode assumir qualquer valor. Na dedução da equação (IV-10) considerou-se $r = |r| \exp(i\delta)$, correspondente ao caso geral. A quantidade:

$$F = 4R / (1-R)^2 \quad (IV-11)$$

é chamada o coeficiente de finesse, sendo uma medida da largura

das franjas de interferência. A figura IV.5 mostra franjas correspondentes a diferentes coeficientes de finesse.

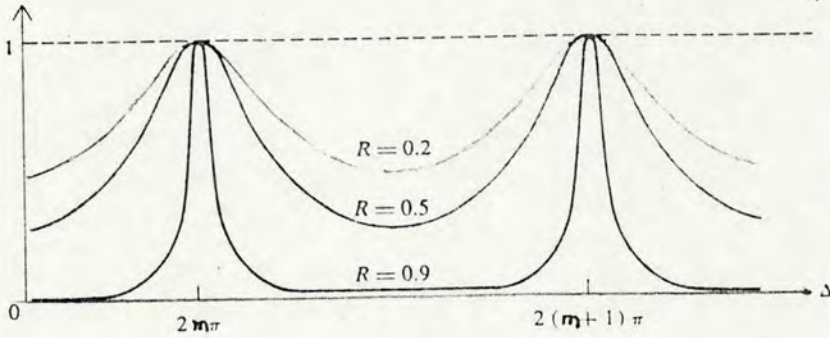


Figura IV.5- Franjas de interferência correspondentes a diferentes coeficientes de finesse, considerando luz transmitida.

Para que haja máximo de interferência entre dois feixes sucessivos, a diferença de fase (IV-4) entre eles deve ser igual a, ou múltiplo de 2π , ou seja, $\delta = m2\pi$, $m = 0, 1, 2, 3, \dots$. Neste caso:

$$2nl \cos\theta = m\lambda \quad (\text{IV-12})$$

Para incidência normal, $\theta = \phi = 0$, e:

$$2nl = m\lambda \quad (\text{IV-13})$$

Especificando-se, então, o índice de refração n e a espessura l do interferômetro, a condição (IV-12) é satisfeita para determinados valores de λ e m (número de ordem da franja de interferência). A figura IV.6 apresenta franjas de interferência para diferentes valores de λ e m .

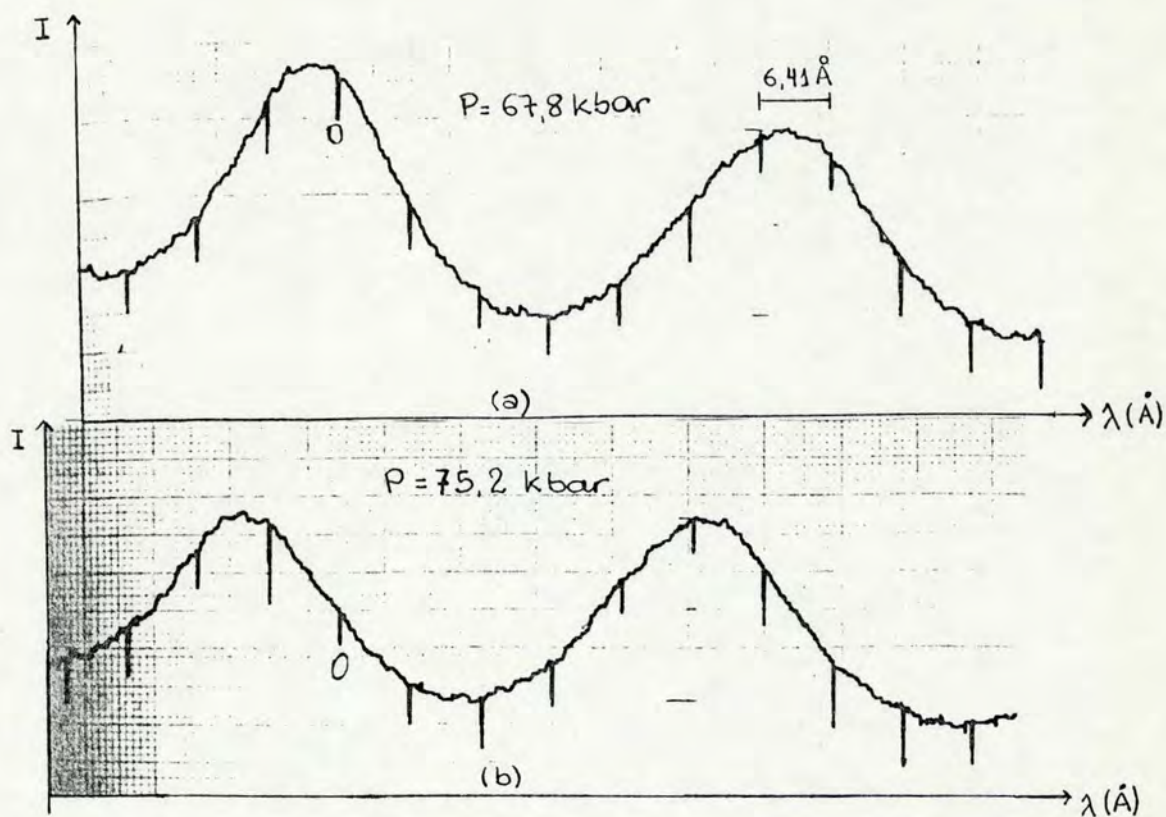


Figura IV.6 - franjas de interferência para : a) pressão P , e b) pressão P' .

IV-2.2 COMPORTAMENTO DO INTERFEROMETRO SOB PRESSÃO

Quando o interferômetro é submetido à pressão, l e n variam. Conseqüentemente a condição (IV-12) será satisfeita para valores de λ e m distintos daqueles correspondentes à pressão ambiente P_0 , ou seja, as franjas de interferência se deslocam quando há variação da pressão aplicada no interferômetro, conforme mostram as figuras IV.6a e IV.6b. A técnica alternativa para a medida da pressão na DAC baseia-se na curva de calibração da variação do comprimento de onda de um dos picos de

interferência (m fixo) com a pressão.

A condição (IV-12) para pressões P_0 e P , para uma franja de ordem m é:

$$2n(o)l(o) = m\lambda_m(o) \quad (IV-14)$$

e:

$$2n(P)l(P) = m\lambda_m(P) \quad (IV-15)$$

Subtraindo-as:

$$\Delta\lambda_m = \lambda_m(P) - \lambda_m(o) = \lambda_m(o) [n(P)l(P)/n(o)l(o) - 1] \quad (IV-16)$$

ou:

$$n(P)/n(o) = \lambda_m(P)l(o)/\lambda_m(o)l(P) \quad (IV-17)$$

A dependência do volume com a pressão para o MgO obtida experimentalmente é apresentada na figura IV.7 [PD65]. A equação de Murnaghan de primeira ordem [Mu37] descreve esta dependência de forma satisfatória:

$$l(o)/l(P) = [1 + Bo'P/Bo]^{1/3Bo'} \quad (IV-18)$$

onde Bo e Bo' são o módulo de "bulk" e sua derivada à pressão zero, respectivamente. Desta forma a equação (IV-17) pode ser escrita como:

$$n(P)/n(o) = (\lambda_m(P)/\lambda_m(o)) [1 + Bo'P/Bo]^{1/3Bo'} \quad (IV-19)$$

Podemos concluir então que, medindo-se os comprimentos de onda de uma das franjas de interferência de um micro-interferômetro colocado no interior da DAC, é possível obter o valor da pressão, uma vez obtida a curva de calibração já mencionada. Por outro lado, conhecendo-se a variação do volume da amostra sob pressão, através das mesmas medidas podemos observar o comportamento fotoelástico do material, utilizando a equação (IV-17). No caso do MgO, a equação considerada foi a (IV-

19), estando os valores de B_0 e B_0' utilizados presentes na tabela III-3.

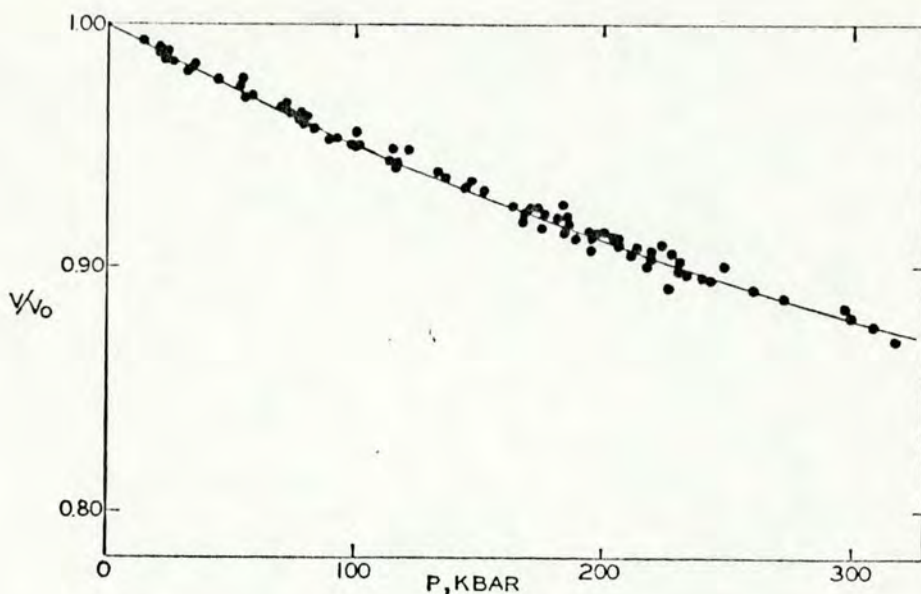


Figura IV.7 - Dependência do volume com a pressão para o MgO.

Se estivermos "acompanhando" um determinado pico de interferência, então haverá variação de λ , que, por sua vez, acarretará também uma variação do índice de refração, devido à dispersão. Em geral, e especialmente no caso do MgO (capítulo III), este efeito é pequeno, e pode ser considerado dentro de uma aproximação linear:

$$n(P, \lambda) = n(P, \lambda_0) + (\delta n / \delta \lambda) \Delta \lambda \quad (\text{IV-20})$$

sendo $\delta n / \delta \lambda$ aproximadamente igual a $-5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$.

Na seção IV-3 será descrita a preparação do micro-interferômetro, e na seção IV-4, o sistema de monitoramento necessário para a obtenção e registro do espectro de interferência. É importante observar que esta técnica para medida de pressão e estudo de propriedades óticas é possível devido à janela disponível na DAC. Existem vários outros tipos de câmaras

de alta pressão que não permitem medidas óticas. Estas deveriam ser modificadas para possibilitar o uso do método interferométrico descrito. Vedam et al [VS66] realizaram medidas do índice de refração no MgO sob pressão até 7 kbar, através de interferometria, utilizando uma câmara com janela de alumina, a qual permitia a observação das franjas de interferência por reflexão. Eles mantiveram o comprimento de onda fixo, e contavam o número de franjas (m variando) deslocadas com a pressão.

IV-3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

As dimensões disponíveis para a amostra na DAC são menores que 0.3 mm, uma vez que este é o diâmetro do orifício na gaxeta (seção IV-1). O micro-interferômetro a ser utilizado deverá ter da ordem de 100 μm de comprimento.

Inicialmente o monocristal de MgO tem cerca de 5 mm de comprimento e não tem faces paralelas. Esta amostra é colada em uma das bases lisas de um pistão metálico. A cola usada é Crystalbond, a qual é sólida à temperatura ambiente, e torna-se líquida a 100 °C. Uma vez colada a amostra no pistão, este é introduzido em um cilindro oco ajustadamente. Faz-se marcas no pistão e no cilindro para que a posição relativa de ambos mantenha-se a mesma. A superfície do cilindro correspondente à superfície da amostra no pistão também é bastante plana.

Coloca-se uma lixa número 600 sobre uma lâmina de vidro plana. A amostra é então lixada movimentando-se o conjunto pistão-cilindro, mantendo-se a amostra em contato com a lixa, como mostra a figura IV.8. Com isto deseja-se retirar as

irregularidades de uma das faces do monocristal. Acompanha-se o polimento através de um microscópio metalográfico que permite observar as ranhuras geradas pela lixa, e a presença de saliências e orifícios na amostra. Quando há apenas ranhuras em toda a superfície de maneira uniforme, esta etapa chega ao fim.



Figura IV.8 - Conjunto pistão-cilindro utilizado para lixar a amostra.

Antes de prosseguir, lava-se em água corrente o pistão com a amostra e o cilindro para retirar os grãos residuais da lixa. Substitui-se a lixa por um pedaço de papel utilizado em fotografias, com pasta de diamante de $9\ \mu\text{m}$ depositada sobre ele. Desta maneira reduz-se o tamanho dos grãos responsáveis pelo polimento. Repete-se o movimento nesta pasta até que as ranhuras deixadas pela lixa sejam mínimas. O acompanhamento continua sendo feito através do microscópio metalográfico, e a espessura da amostra neste estágio deve ser da ordem de $300\ \mu\text{m}$, medida com um paquímetro.

Lavando-se novamente o conjunto pistão-cilindro e substituindo-se a pasta de diamante por pó de Alumina, inicia-se a terceira etapa do polimento. Este pó tem grãos da ordem de 2 a 3 μm , e fornece o acabamento final à superfície. A planicidade neste estágio é acompanhada através de um plano ótico colocado sobre a superfície, conforme mostra a figura IV.9. Se esta for perfeitamente plana, o espaçamento entre a amostra e o plano ótico será nulo, não ocorrendo interferência entre ambos quando iluminados. Na prática, no entanto, existem pequenas irregularidades na superfície da amostra, de forma que ao iluminarmos com luz monocromática, observaremos franjas de interferência entre esta superfície e o plano ótico. Franjas paralelas e espaçadas indicam um bom polimento.

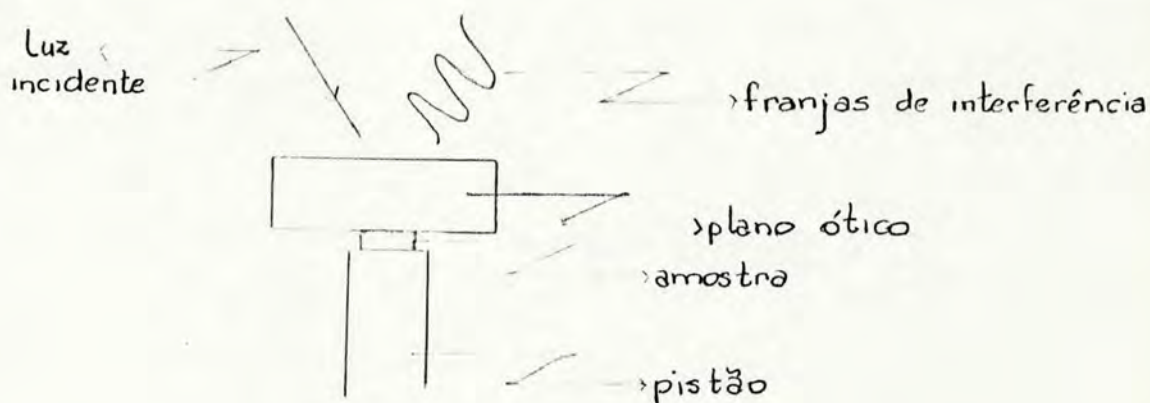


Figura IV.9 - Plano ótico colocado sobre a face polida do MgO.

A seguir aquece-se o pistão para que a cola se torne líquida, descolando a amostra. A superfície do pistão e a amostra devem ser limpas com acetona para a remoção de resíduos de cola e dos grãos que nelas se encontrem. Cola-se então a face polida do monocristal em contato com a superfície do pistão, e repete-se as

três etapas de polimento na face não plana. A espessura final da amostra é cerca de 40 μm medida, com boa precisão, através de um apalpador. A planicidade é testada com o plano ótico.

Remove-se a amostra do pistão deixando-o submerso em acetona, garantindo dessa maneira a descolagem e a limpeza da amostra. O manuseio desta deve ser mínimo pois quebra facilmente dada sua espessura. Iluminando a amostra com luz monocromática (lâmpada de Neon), observa-se as franjas de interferência da luz entre suas duas superfícies paralelas.

Os resultados experimentais deste trabalho são obtidos através da medida do comprimento de onda correspondente ao máximo de um dos picos de interferência em diferentes pressões. A fim de obter melhor precisão nas medidas, é necessário que as franjas sejam bem definidas, ou seja, que tenham a menor largura possível, isto é, tenham grande coeficiente de finesse F (seção IV-2.1), e que a relação pico-base seja grande. Da equação (IV-11) observa-se que F depende exclusivamente da refletância das superfícies paralelas. A figura IV.10 apresenta a transmitância versus o comprimento de onda para o MgO. A refletância R é, então, menor que 0.2, correspondendo a F menor que 1.25. Para obter melhor finesse, deposita-se uma camada metálica semitransparente nas faces paralelas do monocristal. Neste caso depositamos camadas de Alumínio, com espessuras da ordem de 200 Å , aumentando a refletância para 0.8 aproximadamente. O coeficiente de finesse aumenta para 80, e aumenta também a relação pico-base. Como consequência, a precisão nas medidas experimentais aumenta sensivelmente. A figura IV.11

compara os espectros de interferência para a amostra sem e com as camadas de Alumínio, obtidas por reflexão e transmissão, respectivamente.

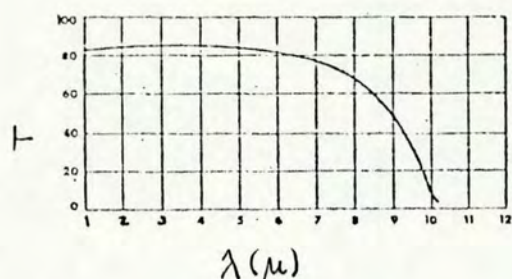


Figura IV.10- Transmitância versus comprimento de onda para o MgO.

Após seguir o procedimento descrito nesta seção obtêm-se um interferômetro com 5mm de comprimento e 40 μm de espessura aproximadamente. Para utilizá-lo na DAC é preciso cortá-lo em pedaços de 100 μm de comprimento. Isto é feito com um bisturi e o acompanhamento, através de um microscópio. É importante manter o micro-interferômetro com as faces limpas e em ambiente seco, pois a umidade ataca a superfície do MgO. As amostras eram conservadas na estufa a 60 °C.

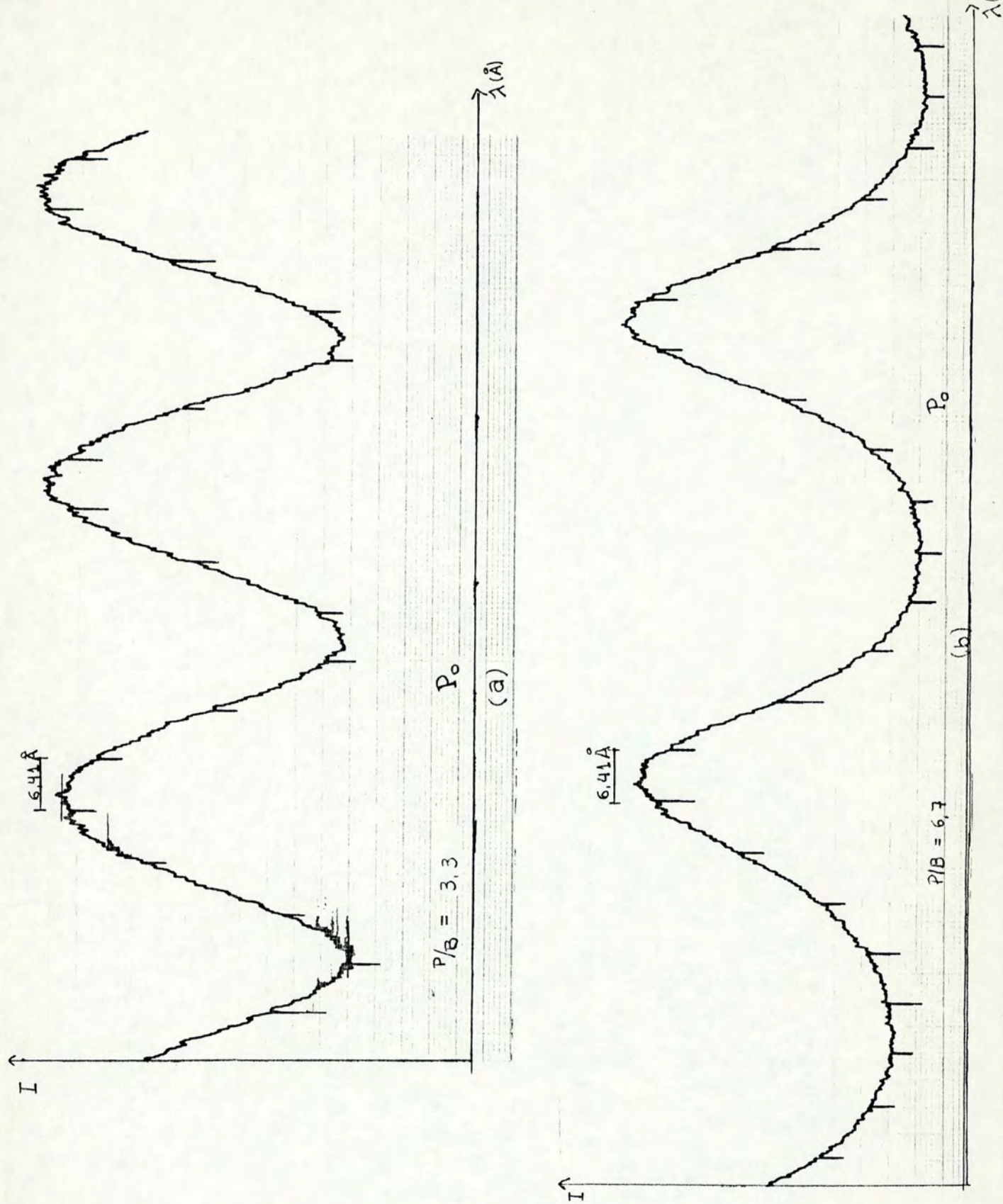


Figura IV.11- Comparação entre os espectro de interferência para o MgO:a) sem Alumínio (reflexão); b) com Alumínio (transmissão).

IV - 4 SISTEMA PARA MONITORAMENTO DAS EXPERIÊNCIAS

Para obtermos os espectros de interferência do micro-interferômetro colocado no interior da DAC submetido a diferentes valores de pressão, utilizamos o sistema de monitoramento apresentado esquematicamente na figura IV.12.

A pressão é medida através da fluorescência de um pedaço de rubi colocado no interior da DAC juntamente com o MgO. A iluminação é feita com uma lâmpada de Xenônio, a qual excita a fluorescência do rubi e é suficientemente intensa para que um pequeno feixe de luz produza um espectro de interferência satisfatório.

O arranjo experimental para a detecção dos picos de interferência, mostrado na figura IV.12, foi projetado para fornecer altos valores da relação pico-base, bem como, para reduzir erros devidos a orientações. Estes dois fatores permitem uma boa precisão nas medidas experimentais. Além da obtenção do espectro de interferência, o arranjo deve permitir a obtenção do espectro de fluorescência do rubi para a medida da pressão, conforme descrito na referência [Pe87]. A seguir nos deteremos no arranjo experimental empregado para obtenção do espectro canal do MgO.

Para obtermos erros devidos a orientação reduzidos bem como, uma alta relação pico-base, a incidência de luz deve ser vertical, e somente sobre o micro-interferômetro para que não haja espalhamento pelos diamantes nem luz direta no monocromador. Um orifício com cerca de 200 μm na entrada de luz, como

mostra a figura IV.12, e uma lente que focaliza a imagem deste orifício no micro-interferômetro, permitem que a luz incida sobre uma pequena região da amostra apenas. Ao colocarmos o interferômetro na DAC, uma de suas faces deve ser disposta horizontalmente sobre a superfície do diamante inferior e ser mantida assim durante a colocação do líquido, para garantir uma incidência normal da luz sobre ele.

A imagem transmitida da gaxeta com o MgO e o rubi pode ser vista através das oculares do microscópio. Parte da luz transmitida atinge verticalmente um pedaço de vidro contendo um ponto espelhado com cerca de 2 mm de diâmetro. A luz transmitida pelo vidro reflete-se em um espelho para formar a imagem em uma câmara de vídeo que, por sua vez, gera a imagem em uma câmara de TV. O ponto espelhado reflete a luz nele incidente para a fenda de um monocromador, que está conectado a uma fotomultiplicadora, um amplificador e um graficador. Há ainda um dispositivo mecânico associado ao eixo do monocromador, capaz de girá-lo sincronamente com o graficador, que registra o sinal da fotomultiplicadora. A resolução do sistema, para fendas de entrada e saída de 0.1 mm, é melhor que 4.5 Å.

Na imagem vista pela televisão há uma mancha escura correspondente ao ponto espelhado que reflete a luz para o monocromador. Seu tamanho pode ser selecionado pelo "zoom" do microscópio, podendo variar de 30 a 120 µm. Como a DAC é fixa em um suporte que permite movê-la nas direções x, y e z, pode-se colocar a amostra sob a mancha escura na imagem da TV, garantindo que a luz incidente no monocromador corresponda a seu espectro de interferência. Para evitar distorções neste espectro, o conjunto

orifício, lente focalizadora, micro-interferômetro e ponto espelhado devem estar alinhados e mantidos assim durante as medidas. Somente o ponto espelhado é fixo, sendo possível ajustar as posições relativas dos outros três elementos.

Uma vez ajustado o sistema, a luz transmitida pelo interferômetro atinge o monocromador. Variando o comprimento de onda, a intensidade do sinal amplificado da fotomultiplicadora varia, e o espectro resultante é registrado no graticador (figura IV.6), permitindo medir-se o comprimento de onda dos picos de interferência.

A pressão correspondente a dado espectro do micro-interferômetro é medida através do rubi [Pe87]. A cada medida, o orifício inferior do sistema é substituído por um filtro azul para a excitação da fluorescência do rubi. Ao recolocar-se o orifício, novo alinhamento se faz necessário, e é importante focalizar o feixe incidente sobre a mesma região da amostra, pois estamos interessados na variação do comprimento de onda de um pico relativamente a seu valor à pressão ambiente.

Acompanhando um dos picos nos espectros de interferência para vários valores de pressão, podemos obter a curva de calibração do micro-interferômetro de MgO, e estudar seu comportamento fotoelástico.

A condição de hidrostaticidade pode ser verificada através dos espectros de fluorescência do rubi, conforme mencionado na seção IV.1.

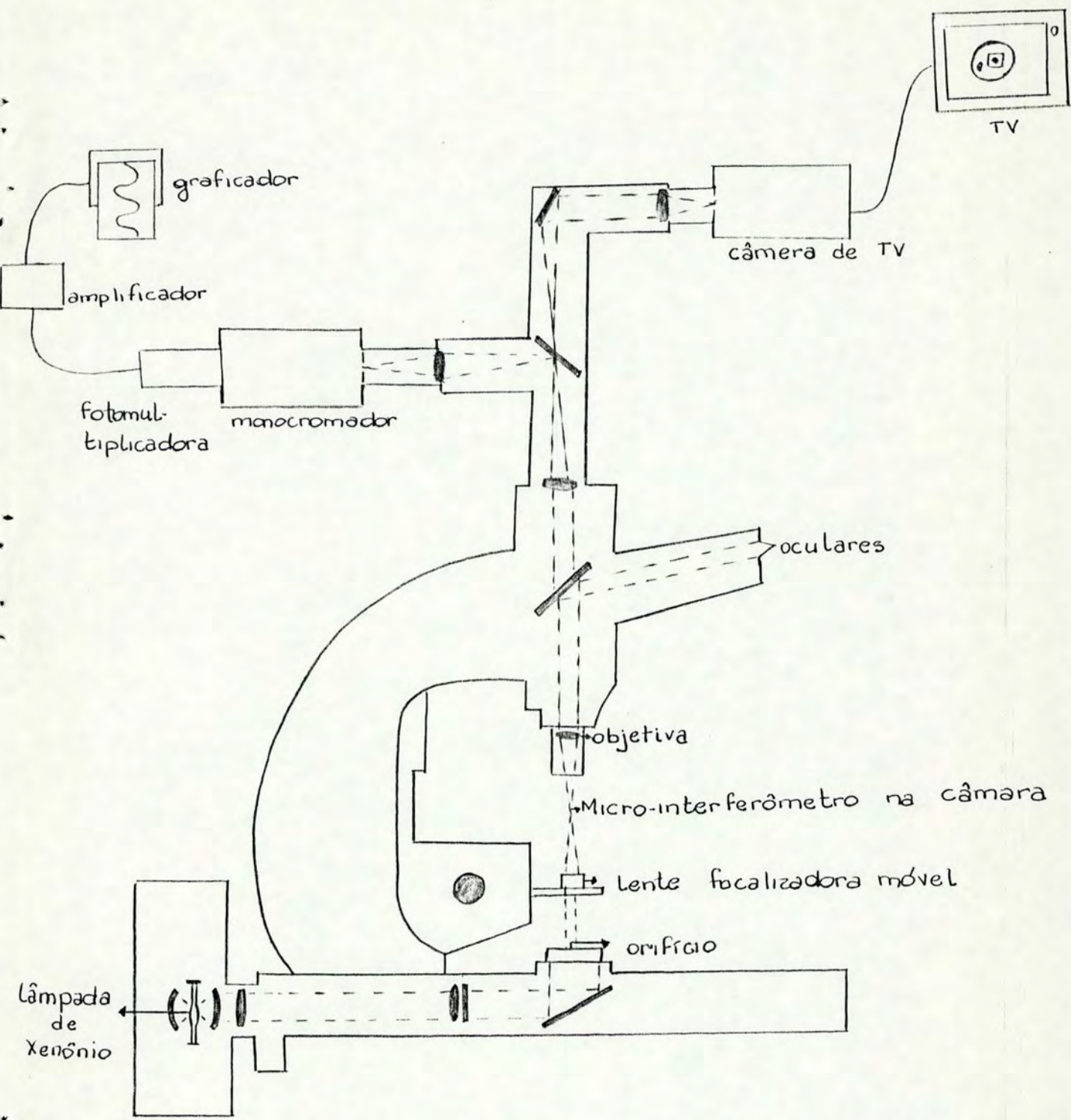


Figura IV.12- Sistema para monitoramento das experiências.

As figuras IV.6a e IV.6b são espectros típicos, observados por nós, de um micro-interferômetro de MgO colocado no interior da DAC, obtidos iluminando-se a amostra com lâmpada de Xenônio, e registrando-se o sinal transmitido.

Segundo Jornada et al [JBP84], o espectro de interferência obtido com este método é praticamente o mesmo até temperaturas da ordem de 720 K. Acima deste valor, os picos alargam-se e o ruído aumenta devido à deteriorização das camadas de Alumínio. Existem, no entanto, materiais com pontos de fusão mais altos e quimicamente inertes, os quais podem ser utilizados como camadas semi-refletoras nos micro-interferômetros, permitindo seu uso a temperaturas , a princípio, elevadas.

V - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais obtidos, discutindo, primeiramente, os referentes ao comportamento fotoelástico do MgO, e à dependência volumétrica de sua polarizabilidade, à luz dos modelos descritos no capítulo II. A seguir serão discutidos os resultados sob o ponto de vista da utilização do MgO como manômetro na DAC, através do método interferométrico descrito na seção IV-2.

V-1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Durante este trabalho, realizamos várias experiências utilizando o método e o equipamento descritos no capítulo IV. No decorrer destas, nos deparamos com alguns problemas de caráter experimental que podem ser evitados através de certos cuidados, como os mencionados a seguir:

- a gaxeta (seção IV-1) não deve ser muito espessa, caso contrário, o aumento da pressão na DAC poderá provocar uma compressão lateral no interferômetro devida à diminuição do orifício na gaxeta;
- o orifício na gaxeta deve estar bem centrado para que a alta pressão não o deforme demasiadamente nem o desloque em direção às bordas da gaxeta, o que poderia submeter os diamantes a tensões cizalhantes;
- durante o carregamento da câmara com a amostra, o rubi e o líquido, deve-se ter cuidado com a limpeza, pois qualquer sujeira entre o micro-interferômetro e o diamante inferior gera distorções no espectro canal resultante;
- o sistema utilizado para iluminar a amostra e para detectar o

espectro de interferência deve estar bem alinhado, caso contrário, observa-se distorções neste espectro.

- a viscosidade da mistura líquida utilizada aumenta enormemente com a pressão. Cada variação de pressão na DAC deve ser, então, pequena e lenta, permitindo que o líquido, especialmente na região de pressões elevadas, comporte-se hidrostáticamente, sem a introdução de componentes uniaxiais de tensão, capazes de deformar plasticamente o MgO. A não verificação deste procedimento acarretará desvios sensíveis no comportamento esperado da amostra.

As figuras V.1 a V.8 apresentam os gráficos da variação do comprimento de onda de um dos picos de interferência em função da pressão na DAC, para seis experiências. O comprimento de onda do pico foi obtido da seguinte maneira: à meia altura, determina-se o ponto médio da largura do pico. Considera-se este ponto como sendo a posição do máximo de interferência. O erro experimental é cerca de 0.8 Å. A pressão foi medida através da técnica de fluorescência do rubi, cujo erro experimental em nosso equipamento é estimado em 1 kbar.

A tabela V-1 indica os valores extremos do comprimento de onda e da pressão nas seis experiências.

Tabela V-1: Valores extremos de λ e P para seis experiências.

Exp. n.	$\lambda_m(P_0)$ (Å)	$\lambda_m(P_{máx})$ (Å)	$\Delta\lambda_m$ (Å)	$P_{máx}$ (kbar)
1	7097.0	6929.1	-167.9	82.4
2	6998.8	6944.4	-54.4	28.2
3	7001.1	6870.5	-130.6	68.0
4	7038.2	6842.6	-195.6	106.1
5	7061.4	6883.6	-177.8	96.0
6	7025.3	6786.4	-238.9	138.0

LAMBDA X PRESSÃO

1A. EXPERIÊNCIA - AUMENTANDO A PRESSÃO

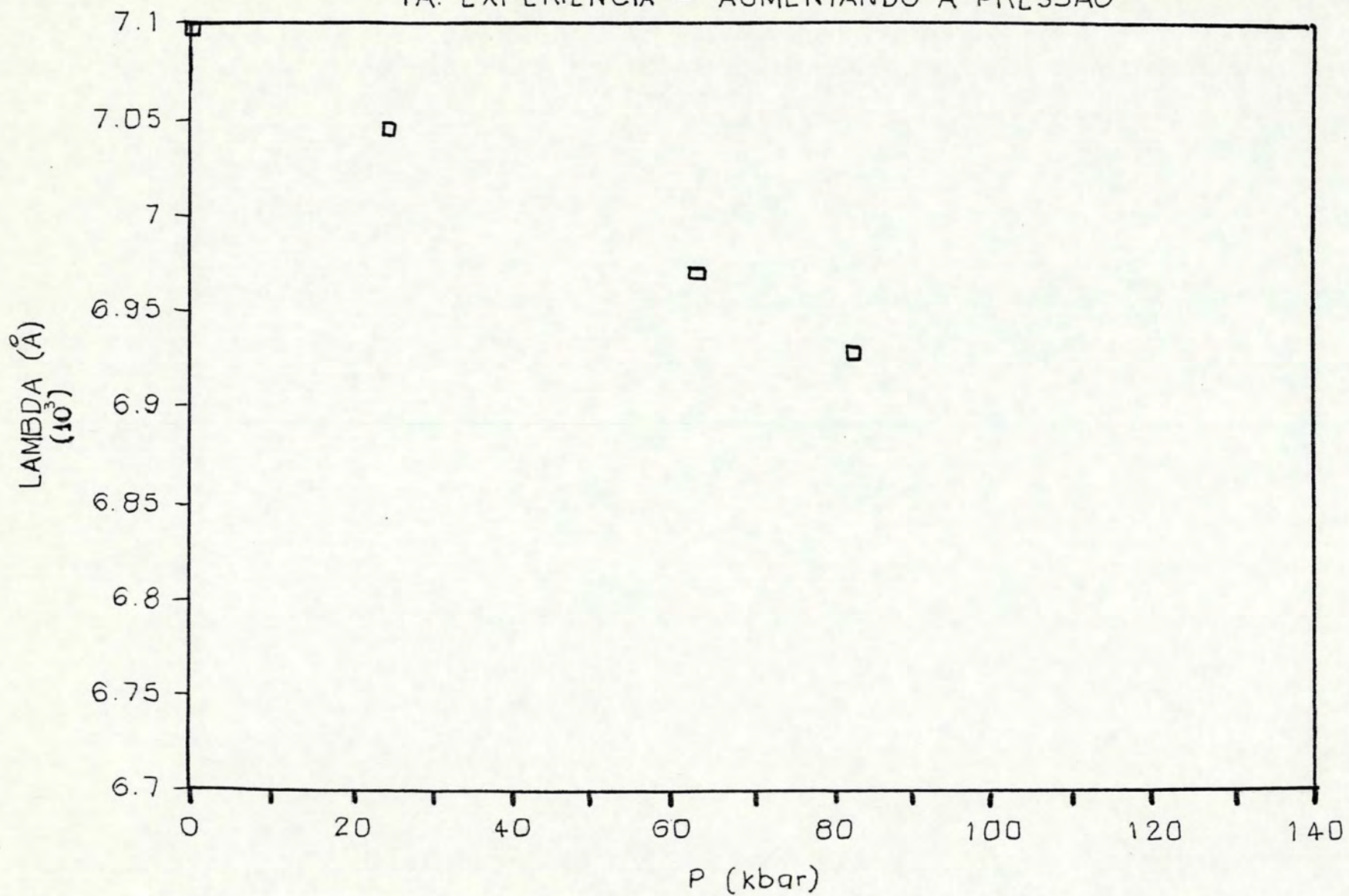


Figura V.1

LAMBDA (\AA) X PRESSÃO

2A. EXPERIÊNCIA - AUMENTANDO A PRESSÃO

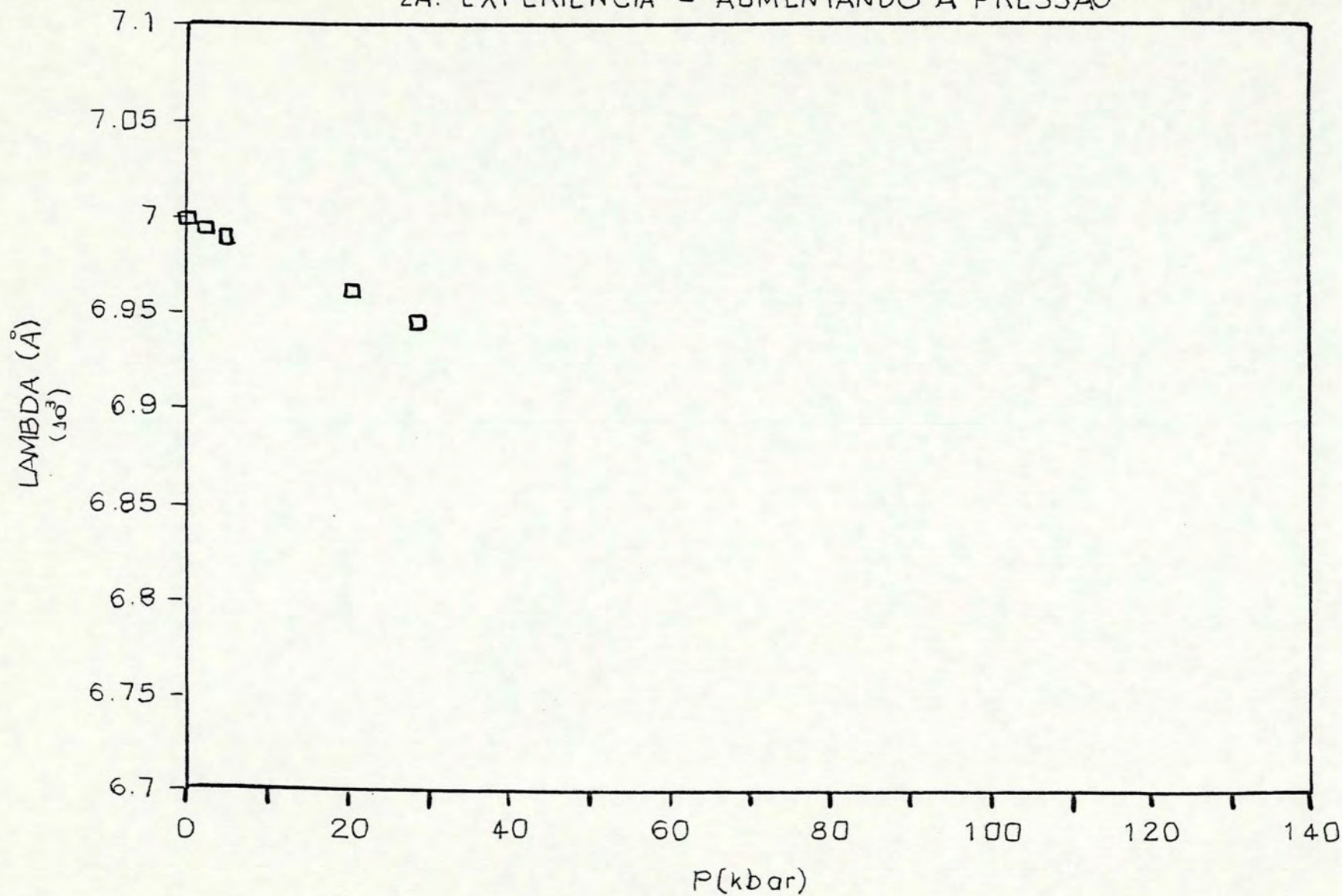


Figura V.2

LAMBDA (\AA) X PRESSÃO

3A. EXPERIÊNCIA - AUMENTANDO A PRESSÃO

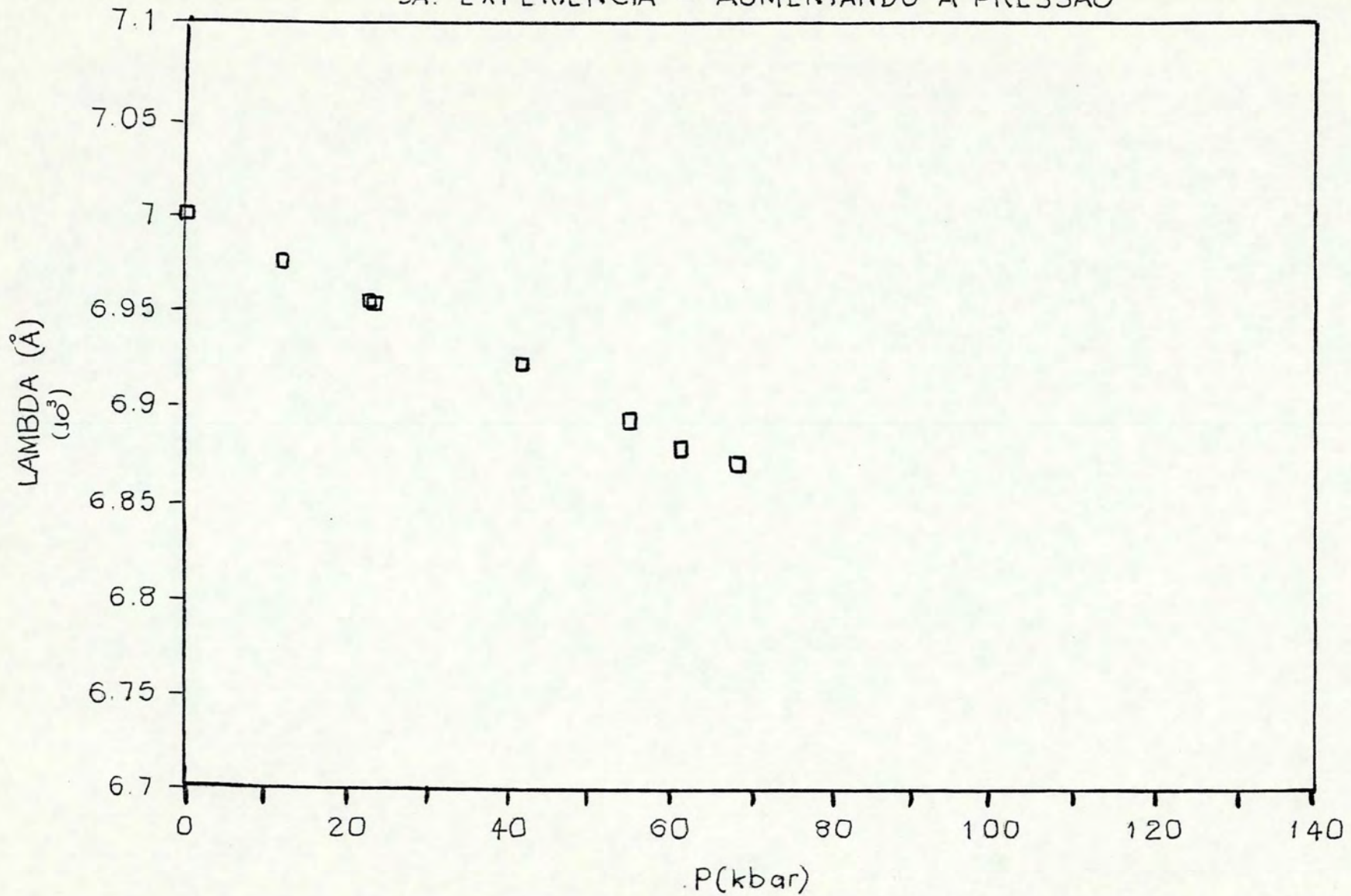


Figura V.3

LAMBDA (\AA) X PRESSÃO

4A. EXPERIÊNCIA - AUMENTANDO A PRESSÃO

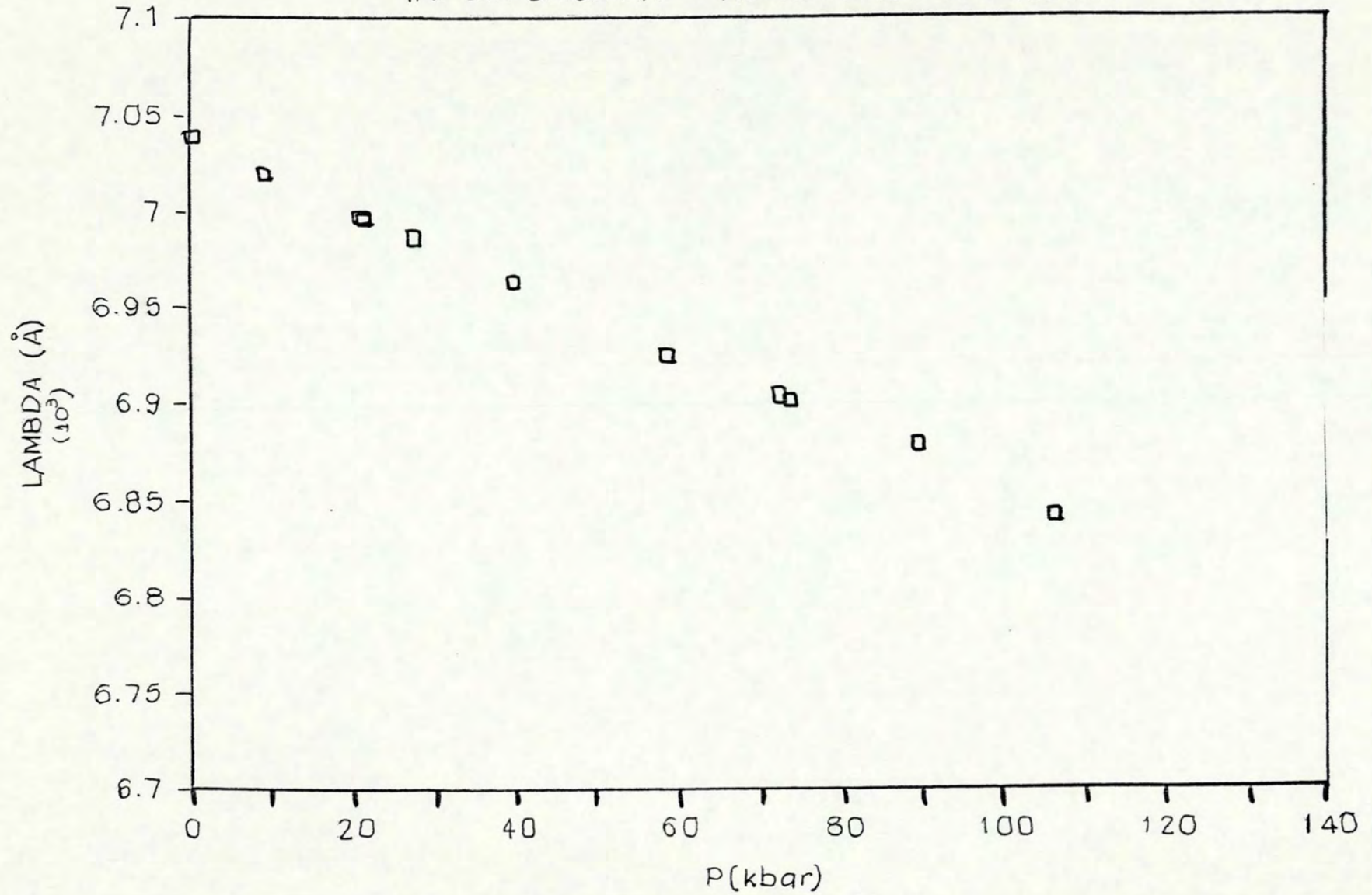


Figura V.4

LAMBDA (\AA) X PRESSÃO

5A. EXPERIÊNCIA - AUMENTANDO A PRESSÃO

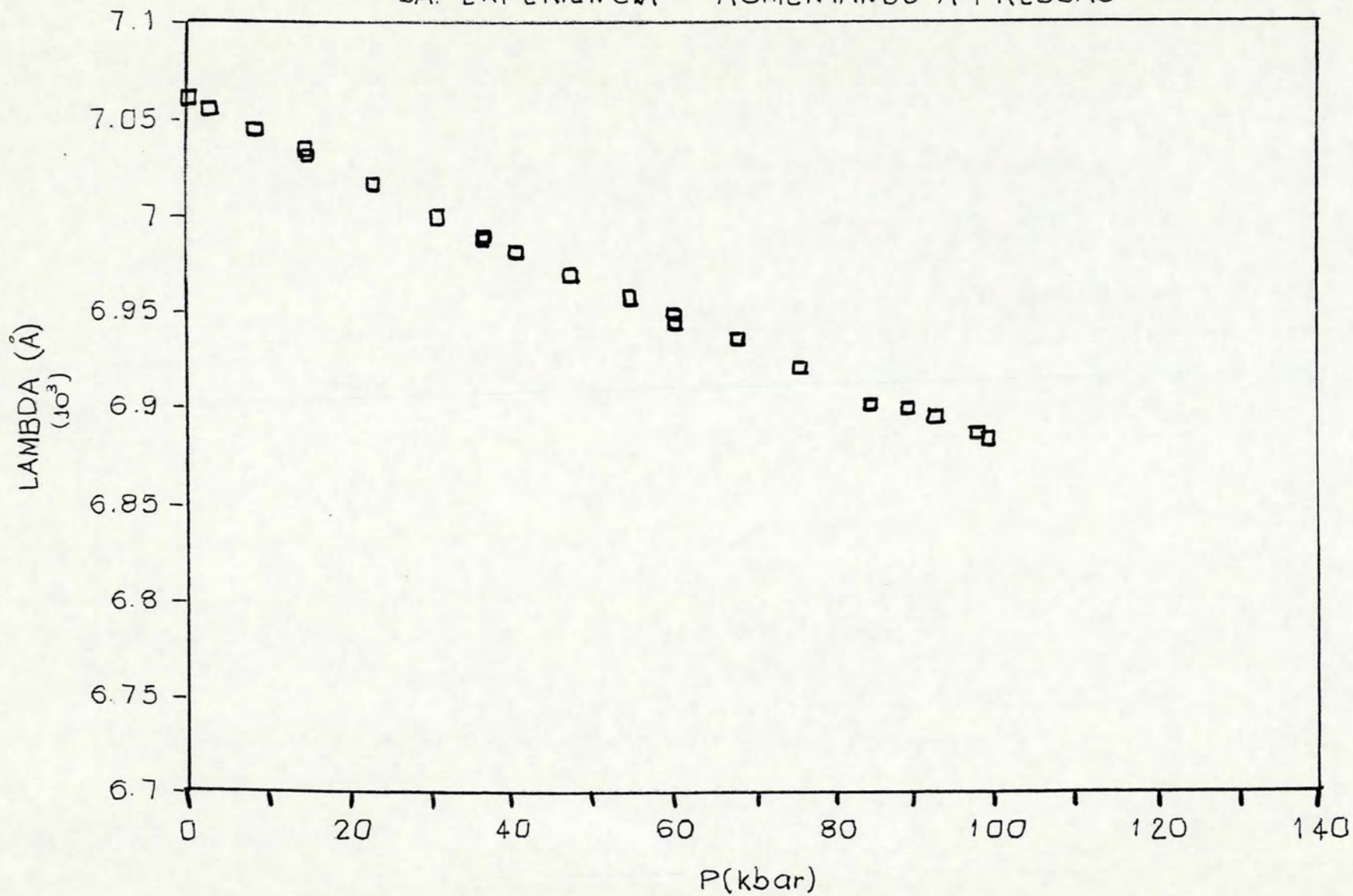


Figura V.5

LAMBDA (\AA) X PRESSÃO

5A. EXPERIÊNCIA - DIMINUINDO A PRESSÃO

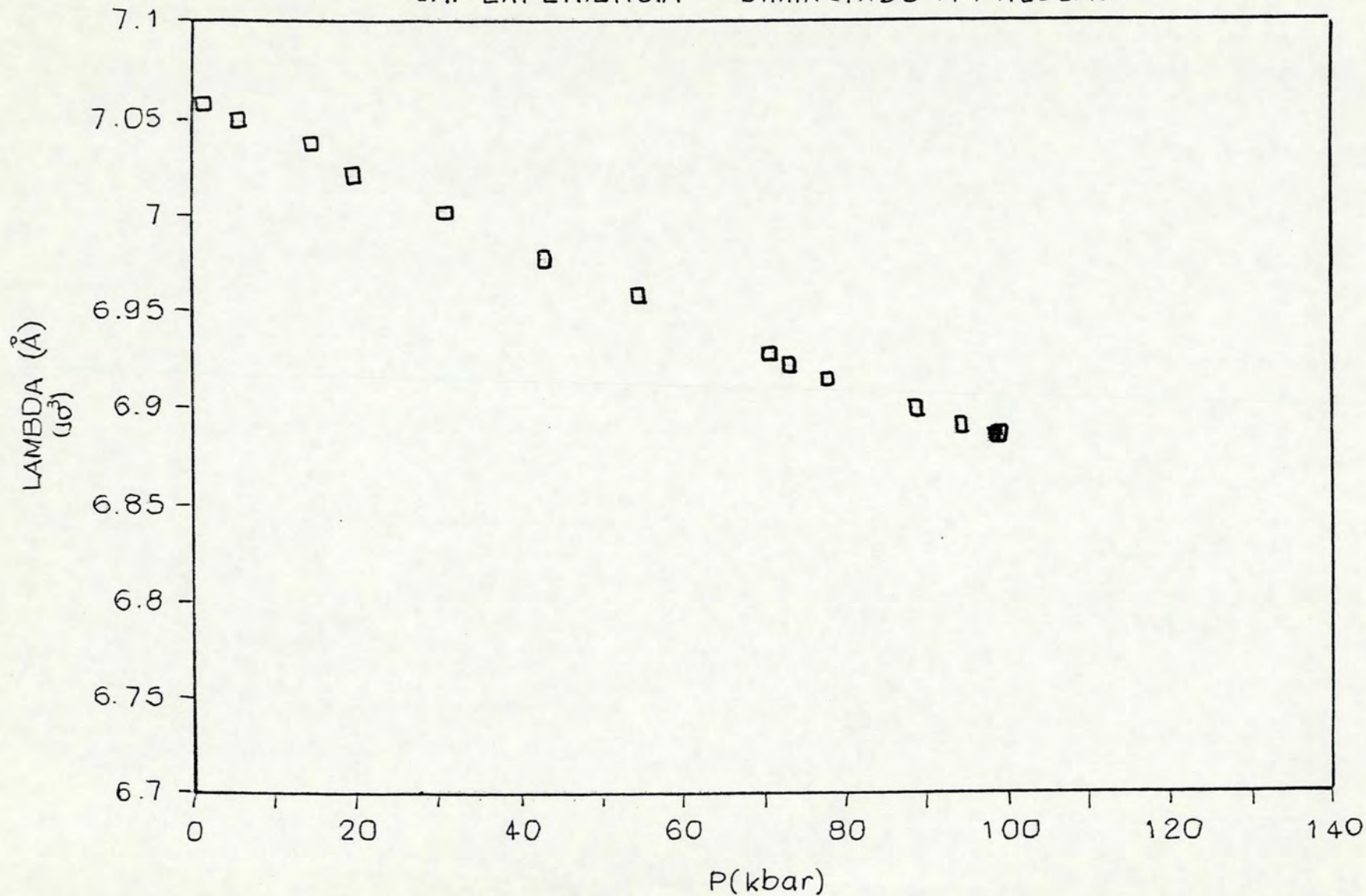


Figura V.6

LAMBDA (\AA) X PRESSÃO

6A. EXPERIÊNCIA - AUMENTANDO A PRESSÃO

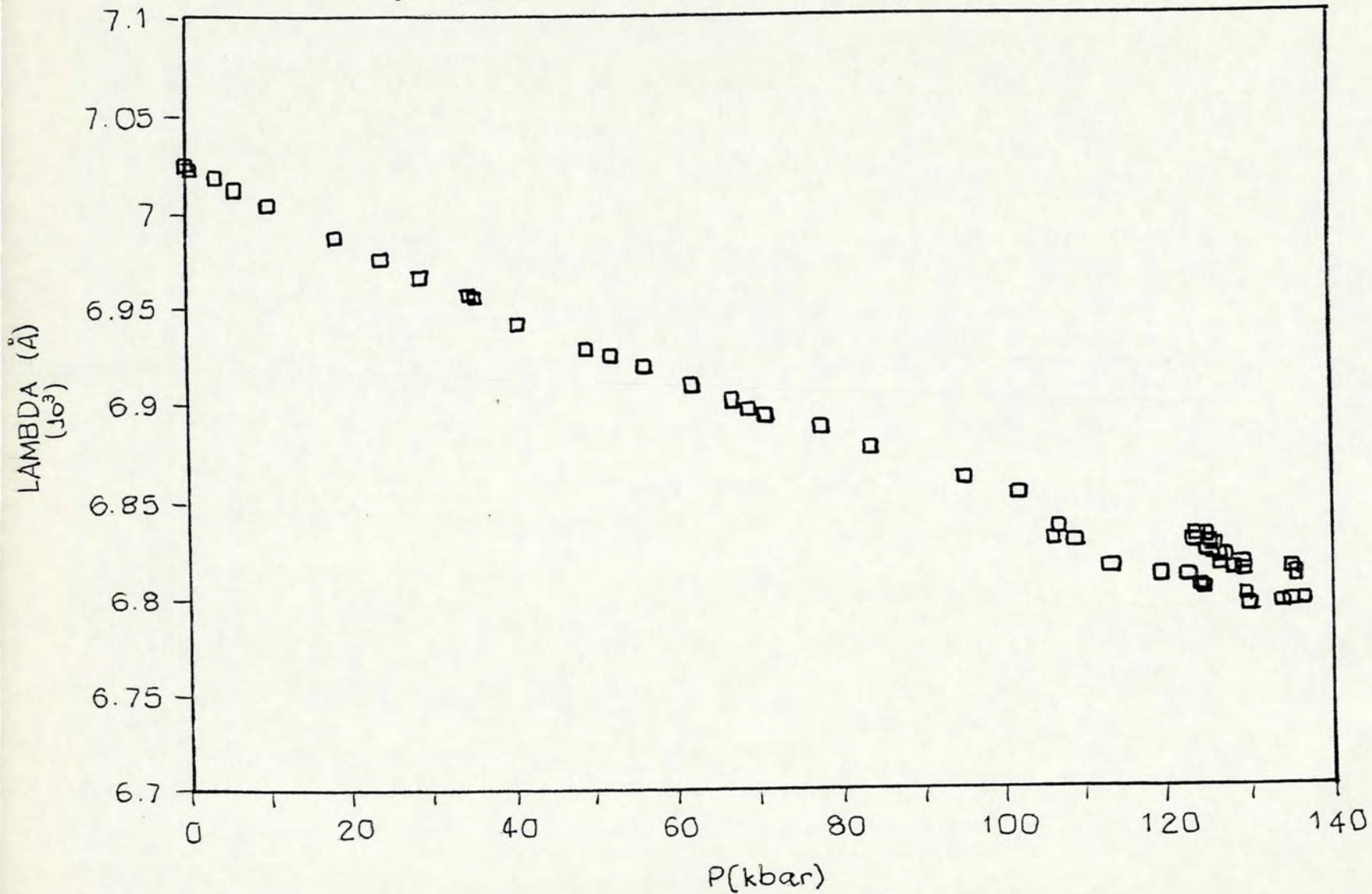


Figura V.7

LAMBDA (\AA) X PRESSÃO

6A. EXPERIÊNCIA - DIMINUINDO A PRESSÃO

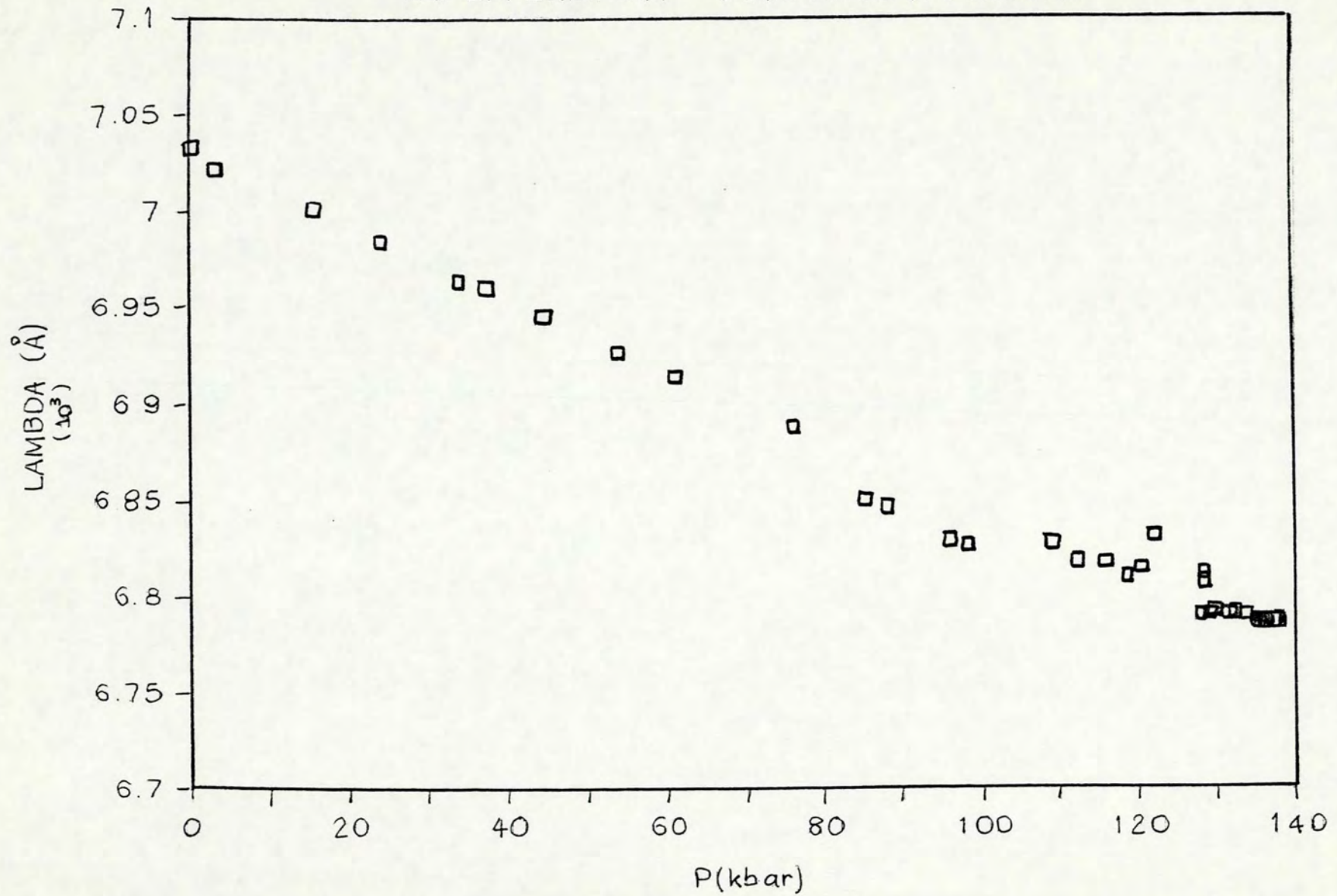


Figura V.8

Os valores da pressão máxima atingida em cada caso foram diferentes devido a fatores mencionados no início desta seção. Nas quatro primeiras experiências consideradas, não foi possível acompanhar o comportamento da amostra durante a redução da pressão porque houve deformação na gaxeta. Na sexta experiência, a pressão máxima atingida foi bastante elevada, estando na região onde o líquido apresenta enorme viscosidade [PB75]. Mesmo variando lentamente a pressão, as tensões uniaxiais geradas nesta região são suficientes para deformar plasticamente o MgO, cuja dureza (capítulo III) não é elevada. Este tipo de deformação é responsável pelo comportamento anômalo observado nos gráficos V.7 e V.8, e pela histerese observada nas curvas durante o aumento e a redução da pressão.

A quinta experiência pode ser considerada a mais precisa dada sua evolução durante as medidas, na qual nenhum dos fatores inicialmente mencionados influenciou significativamente. Esta experiência foi realizada ao longo de sete dias, e não há histerese apreciável nos gráficos correspondentes ao aumento e à redução da pressão.

V-2 COMPORTAMENTO FOTOELASTICO DO MgO

A partir dos dados experimentais apresentados nas figuras V.1 à V.8, podemos obter a dependência do índice de refração do MgO com o volume ou com a pressão, utilizando as equações (IV-17) ou (IV-19), respectivamente. A figura V.9 apresenta o gráfico de $-\Delta n/n_0$ versus $-\Delta V/V_0$ para a quinta experiência, sendo corrigida a dispersão em n devida à variação em λ , de acordo com a equação (IV-20). Observe que o índice

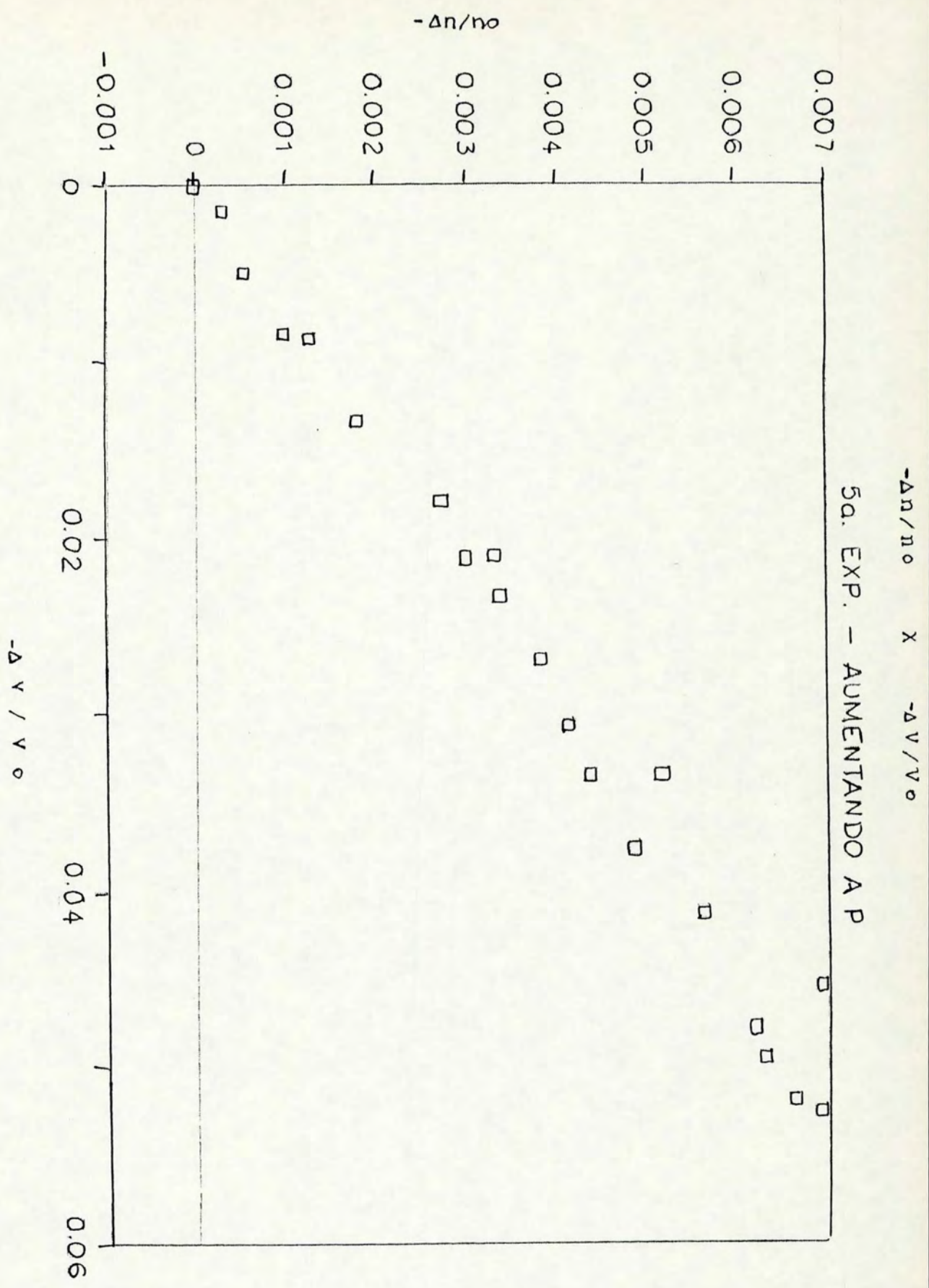


Figura V.9

de refração diminui com a redução do volume. A princípio, como a densidade aumenta com a pressão, n deveria aumentar também, como acontece para compostos com ânions monovalentes [Ve71]. No entanto, para o MgO a contribuição da polarizabilidade eletrônica, que diminui com a pressão, é dominante frente à contribuição da densidade na determinação da variação de n com a pressão.

Vedam et al [VS66] obtiveram, para o MgO, uma dependência linear de n com a pressão na região considerada, até 7 kbar, conforme mostra a figura V.10. A figura V.11 apresenta o gráfico de n versus p para a quinta experiência, na qual atingimos cerca de 100 kbar, sendo sobrepostos os resultados de Vedam et al. Na região inicial de pressão, há boa concordância entre as duas curvas, apesar de terem sido obtidas através de procedimentos experimentais distintos, empregando interferometria. Acima de 50 kbar, observamos pequena não linearidade no comportamento do índice de refração com a pressão, tal que n passa a diminuir mais lentamente. No gráfico V.9, correspondente a variação de n com o volume, este efeito começa a surgir em torno de $-\Delta V/V_0$ igual a 0.04, quando a pressão é da ordem de 80 kbar. Vedam [Ve71] observou que para certos cristais submetidos à pressão até 14 kbar, uma pequena não linearidade no gráfico de n versus p era eliminada no gráfico da variação em n versus a variação no volume. Nossos resultados concordam com este comportamento para pressões até 80 kbar, quando começa a surgir certa não linearidade mesmo entre o índice de refração e o volume para o MgO.

$n \times P$ - Vedam et al (1966)

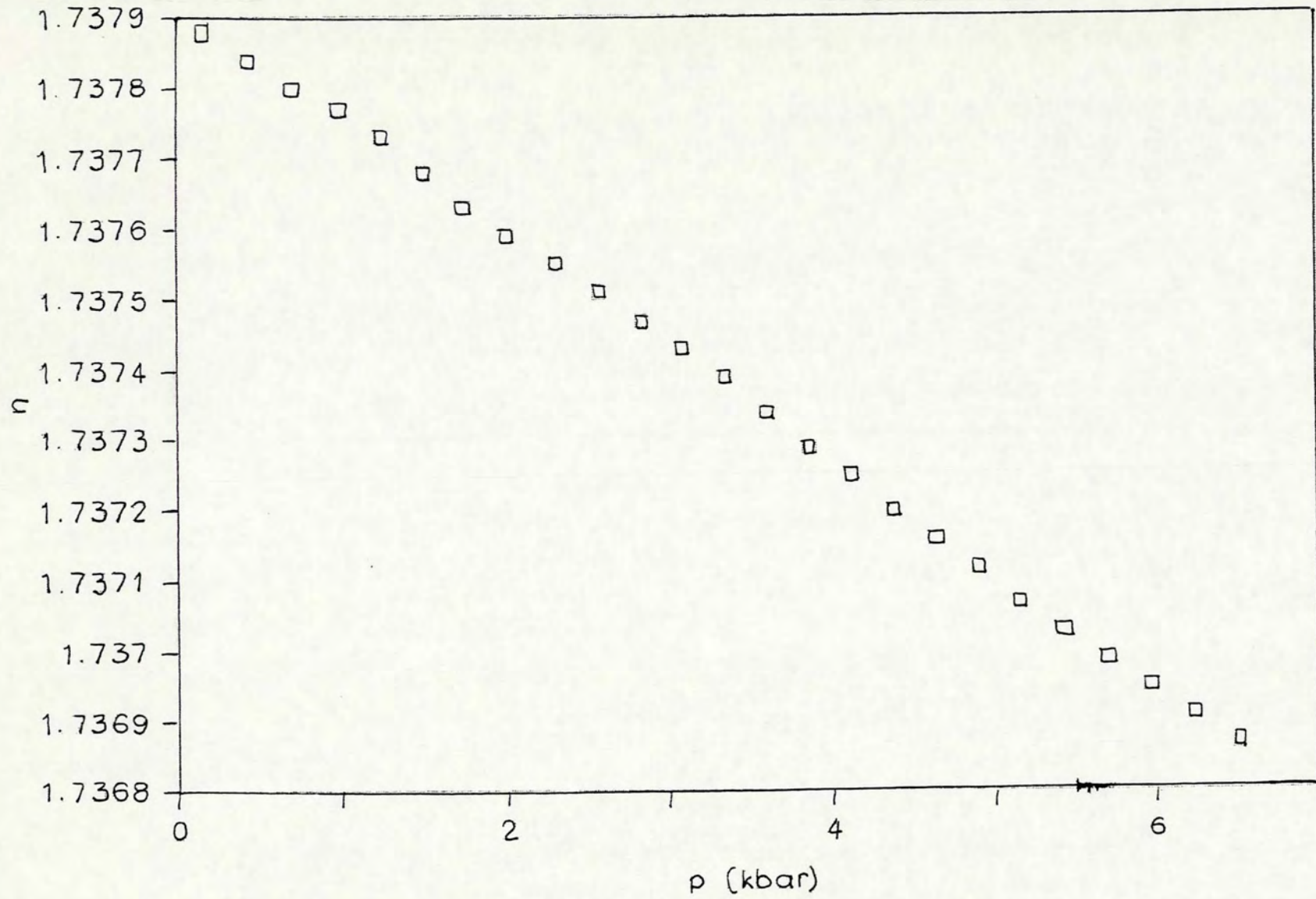


Figura V.10

n/n_0 X PRESSÃO

5A. EXPERIÊNCIA - AUMENTANDO A PRESSÃO

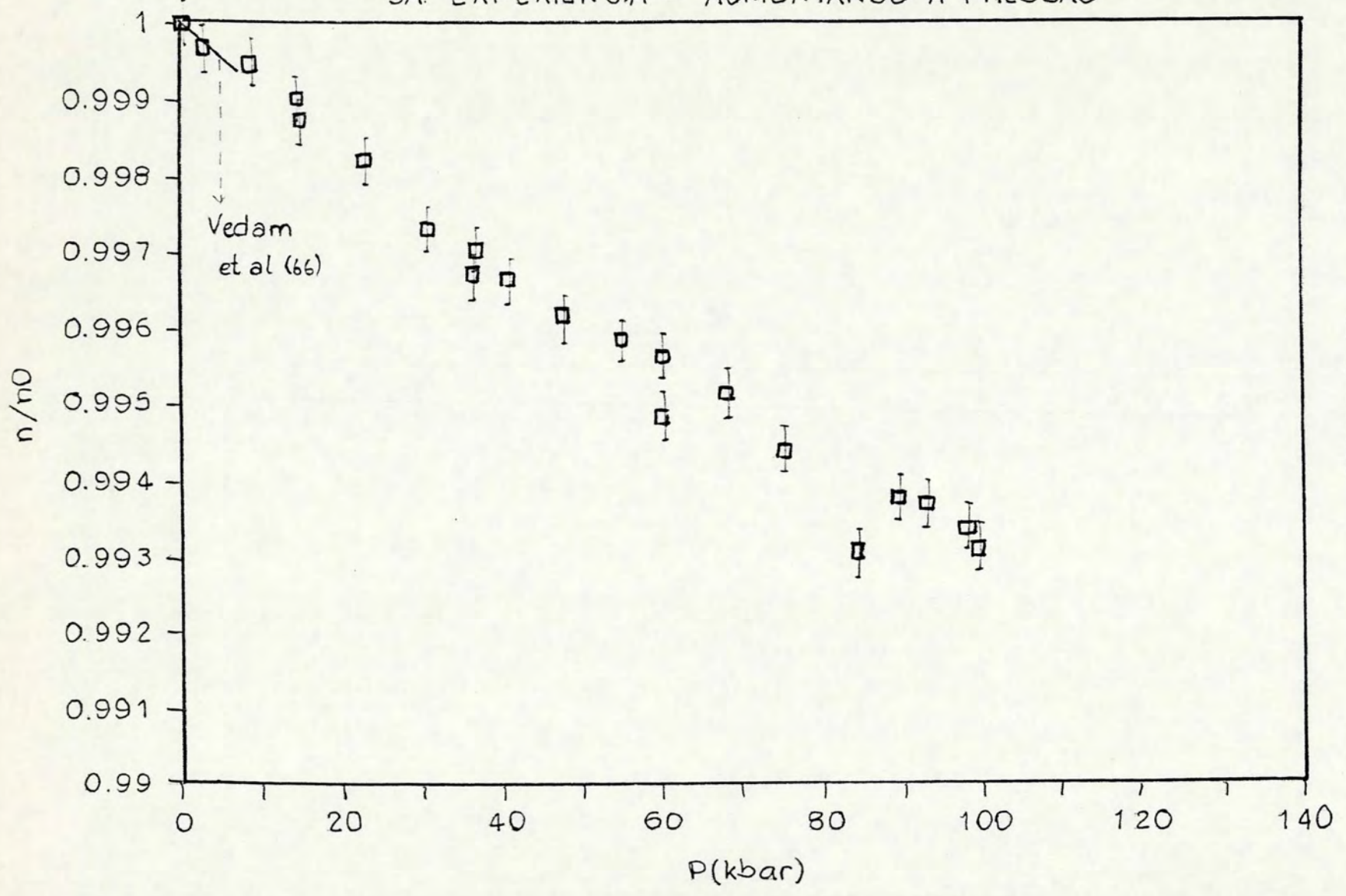


Figura V.11

V- ANÁLISE DA POLARIZABILIDADE ELETRÔNICA DO MgO EM FUNÇÃO DO VOLUME COM BASE EM MODELOS TEÓRICOS

Nesta seção consideraremos alguns dos modelos teóricos descritos no capítulo II, relacionando a polarizabilidade eletrônica α ao índice de refração e ao volume. O objetivo desta análise é verificar se a abordagem teórica em termos de polarizabilidade eletrônica de íons é satisfatória, no intuito de melhor compreender seu comportamento, e tentar discriminar, através dos resultados experimentais, alguns dos modelos existentes.

Não serão considerados todos os modelos apresentados no capítulo II, pois alguns são funções de muitos parâmetros ou de parâmetros não encontrados para o MgO, como os modelos de Ruffa e o de camadas, por exemplo.

Iniciaremos a análise através da abordagem clássica sobre a polarizabilidade eletrônica, descrita pelas relações de Lorentz-Lorenz e Drude:

$$\alpha_{L} = (3/4\pi N)(n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (II-16)$$

e:

$$\alpha_{D} = (1/4\pi N)(n^2 - 1) \quad (II-20)$$

A densidade N , número de átomos por unidade de volume, pode ser expressa em termos da distância interiônica r , sabendo-se que o MgO tem estrutura cúbica de face centrada:

$$N = 1/2r^3 \quad (V-1)$$

e:

$$r^3 = (V/V_0) r_{\text{exp}}^3 \quad (V-2)$$

onde V é o volume da célula unitária.

O valor de $(V/V_0)_{exp}$ é determinado através da equação de Murnaghan, (IV-18), sendo os parâmetros B_0 , B_0' e B_0'' dados na tabela (III-3).

Desta forma as equações (II-16) e (II-20) são equivalentes a:

$$\alpha_{ll} = (3/2\pi) (V/V_0)_{exp} r_0^3 (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \quad (V-3)$$

e:

$$\alpha_D = (1/2\pi) (V/V_0)_{exp} r_0^3 (n^2 - 1) \quad (V-4)$$

A figura V.12 apresenta o gráfico de $-\Delta\alpha/\alpha_0$ versus $-\Delta V/V_0$, onde $\alpha_0 = \alpha_b^- + \alpha_b^+$ é a polarizabilidade total dos íons à pressão ambiente, para as duas relações acima, considerando os resultados da quinta experiência, por ser a mais precisa e atingir a pressão de quase 100 kbar.

No capítulo II introduzimos o parâmetro de Mueller, definido pela equação (II-27):

$$\Lambda_0 = (\delta \ln \alpha / \delta \ln V)_T \quad (II-27)$$

podendo também ser dado pela seguinte relação:

$$\left. \frac{dn}{dV} \right|_{\alpha_0} = (\delta n / \delta V)_\alpha (1 - \Lambda_0) \quad (V-5)$$

Mueller considerou válida a relação de Lorentz-Lorenz para a descrição das propriedades dielétricas de cristais iônicos submetidos à tensão desde que a polarizabilidade eletrônica α fosse diferente para o íon livre e no cristal. A constante Λ_0 representa a contribuição da polarizabilidade intrínseca dos íons à dependência do índice de refração com o volume.

5a. EXPERIÊNCIA - AUMENTANDO P

$-\Delta\alpha/\alpha_0 \times -\Delta V/V_0$

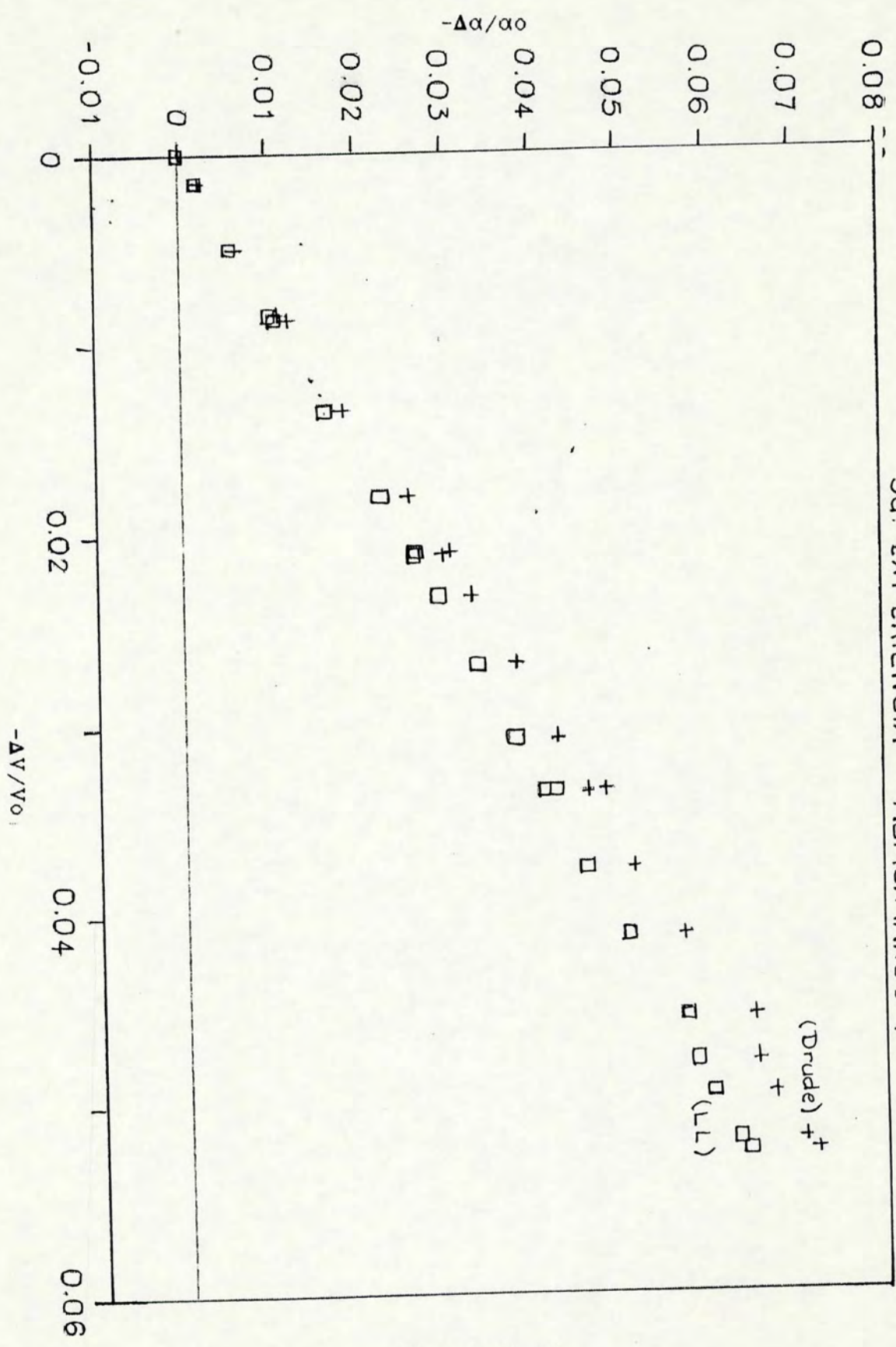


Figura V.12

Integrando a equação (V-5), considerando Λ_0 constante, obtemos a seguinte relação:

$$\alpha/\alpha_0 = (V/V_0)^{\Lambda_0} \quad (V-6)$$

Ajustamos os valores experimentais apresentados na figura V.12 à equação (V-6), obtendo os seguintes valores para o parâmetro de Mueller:

$$\Lambda_0 = 1.28 ; \chi^2 = 0.87 \quad (V-7)$$

para o caso dos dados obtidos através da relação de LL, e:

$$\Lambda_0 = 1.46 ; \chi^2 = 2.40 \quad (V-8)$$

para o caso da relação de Drude. A expressão empregada para o cálculo de χ^2 foi a usual [Be69]:

$$\chi^2 = \sum_i (y_i - f_i)^2 / e^2 (N-n)$$

sendo y_i os valores experimentais, f_i os valores obtidos através do ajuste, "e" é o erro experimental nas medidas, N é o número de dados utilizados no ajuste, e n é o número de parâmetros considerados.

Como os valores de V/V_0 são próximos de um, podemos expandir a equação (V-6) em torno deste ponto, com o objetivo de encontrarmos uma relação simples entre a polarizabilidade e o volume. Fazendo isto, encontramos:

$$\alpha / \alpha_0 = 1 + \Lambda_0 (1 - V / V_0) + \Lambda_0 (\Lambda_0 - 1) (1 - V / V_0)^2 / 2 + \dots \quad (V-9)$$

sendo o valor do segundo termo da ordem de 7% do valor do primeiro. Na aproximação linear, temos:

$$\Delta\alpha/\alpha_0 = \Lambda_0(\Delta V/V_0) \quad (V-10)$$

Ajustamos, então, os dois conjuntos de pontos da figura V.12 a esta função, e obtivemos os seguintes valores para Λ_0 :

$$-\Delta\alpha/\alpha_0 = 1.27(-\Delta V/V_0) ; \chi^2 = 0.96 \quad (V-11)$$

para a relação de Lorentz-Lorenz, e para a relação de Drude:

$$-\Delta\alpha/\alpha_0 = 1.44(-\Delta V/V_0) ; \bar{x}^2 = 2.74 \quad (V-12)$$

Verificamos que a aproximação linear é satisfatória pois as diferenças entre os ajustes às funções (V-6) e (V-10) não são significativas. Além disso, os ajustes utilizando os dados obtidos pela relação de LL foram melhores nos dois casos.

O parâmetro de Mueller também pode ser determinado a partir dos dados experimentais apresentados na figura V.9, utilizando a equação (V-5), apesar de ser um método menos preciso de fazê-lo. Neste caso, podemos escrever:

$$\Lambda_0 = 1 - d(n/n_0) / d(V/V_0) \Big|_{obs} / ((\delta(n/n_0) / \delta(V/V_0))_\alpha) \quad (V-13)$$

O valor de $\delta(n/n_0) / \delta(V/V_0)$ pode ser dado pelas relações de LL e Drude, resultando nas seguintes expressões:

$$e: \quad \Lambda_0 = 1 + [6 n_0^2 / ((n_0^2 + 2)(n_0^2 - 1))] d(n/n_0) / d(V/V_0) \Big|_{obs} \quad (V-14)$$

$$\Lambda_0 = 1 + [2n_0^2 / (n_0^2 - 1)] d(n/n_0) / d(V/V_0) \Big|_{obs} \quad (V-15)$$

A partir destas expressões, Vedam et al obtiveram os valores de Λ_0 para o MgO, sendo a pressão máxima atingida por eles igual a 7 kbar, empregando outra técnica experimental num intervalo espectral distinto do nosso, e utilizando [VS66] uma relação entre o volume e a pressão diferente da equação de Murnaghan. A tabela V-2 compara os valores deste parâmetro obtidos por Vedam et al com os obtidos através das equações (V-6), (definição de Λ_0), (V-10) (aproximação linear), (V-14) e (V-15).

Vedam não dispunha, na época, de dados confiáveis sobre a compressibilidade do MgO, o que torna imprecisos os valores de Λ_0 obtidos para pressão diferente de zero. No

entanto, a concordância entre os valores obtidos por ele, e no presente trabalho, a pressão zero, é excelente. Observe que os intervalos espectrais e as técnicas utilizadas para geração da pressão foram diferentes, e mesmo assim, a concordância é verificada, assegurando a coerência dos resultados experimentais obtidos neste trabalho. Os valores de Λ_0 são maiores que um, indicando, conforme colocado na seção II-1, que a variação na polarizabilidade é maior que a variação no volume (equação (II-27)) para o MgO sob pressão.

Tabela V-2: Comparação entre os valores para Λ_0 obtidos por Vedam et al e no presente trabalho.

	Int.Esp.	P(max)	Eq.(V-6)	Eq.(V-10)	Eq.(V-14)	Eq.(V-15)
Vedam	5893	7			1.23-1.27	1.38-1.45
Presente Trabalho	6880-7060	99.3	(1)1.28 (2)1.46	(1)1.27 (2)1.44	1.23-1.30	1.40-1.51

onde (1) representa os valores obtidos da relação de Lorentz-Lorenz, e (2), da relação de Drude, a pressão é dada em kbar, e o comprimento de onda em \AA .

Os valores obtidos para Λ_0 , utilizando as equações (V-14) e (V-15), variam entre os extremos colocados na tabela acima, não apresentando nenhuma tendência a aumentar ou diminuir com a pressão. Vedam et al, por outro lado, obtiveram valores nitidamente crescentes com a pressão, até 7 kbar. Como atingimos pressões acima de 100 kbar, essa tendência, caso existisse, certamente seria verificada nas nossas experiências. Provavelmente o comportamento de Λ_0 observado por Vedam et al se deva ao fato de terem utilizado uma equação relacionando o

volume e a pressão, não adequada ao MgO, e a inexistência de dados confiáveis, na época, sobre a compressibilidade deste material.

Até agora consideramos a polarizabilidade eletrônica α , sem discriminarmos os ions positivos e negativos. A seguir estudaremos o comportamento da polarizabilidade do anion $O^{\bar{}}$ com o volume, baseados em modelos semi-empiricos que dependem de um unico parâmetro, propostos por Wilson-Curtis (WC) e Coker (Cok), descritos nas seções II-4.6 e II-4.7, respectivamente. Assumimos que $\alpha = \bar{\alpha} + \alpha^+$, e consideramos as relações clássicas de LL e Drude (V-3) e (V-4), para a obtenção de $\bar{\alpha}/\bar{\alpha}_f$ a partir dos dados experimentais. Na tabela III-2 encontra-se o valor de α^+ para o $Mg^{\bar{}}$, o qual é pequeno comparado a $\bar{\alpha}$ do $O^{\bar{}}$, podendo ser considerada constante. As equações utilizadas são:

$$\bar{\alpha}/\bar{\alpha}_f = \exp(-C/r^2) \quad [WC] \quad (II-78)$$

$$\bar{\alpha}/\bar{\alpha}_f = (1 + Cr^n)^{-1} \quad [Cok] \quad (II-82)$$

$$\bar{\alpha}/\bar{\alpha}_f = \{1 - \exp(-Cr) [1 + Cr + \dots + (Cr)^{n-1} / (n-1)!]\} \quad [Cok] \quad (II-83)$$

sendo $n=3$ ou 4 .

Foram utilizadas estas equações para ajustar os dois conjuntos de dados, $(\bar{\alpha}/\bar{\alpha}_f)_{LL}$ e $(\bar{\alpha}/\bar{\alpha}_f)_{D}$, sendo a distancia interiônica, r , expressa em termos de $(V/V_o)_{exp}$. A tabela V-3 contém os parâmetros C dos ajustes, e os valores da polarizabilidade do ion livre, $\bar{\alpha}_f$, obtidos. Também encontram-se nesta tabela os respectivos valores propostos por Coker [Co76] para o MgO, baseado no estudo de vários óxidos com parâmetros de rede diferentes, sem utilizar pressão.

Podemos definir, uma vez assumindo que α^+ seja

constante, o parâmetro de Mueller Λ_o' correspondente à variação de α^- com o volume. Ajustamos, então, os dois conjuntos de dados acima na aproximação linear:

$$\Delta\alpha^-/\alpha^- = \Lambda_o'(\Delta V/V_o) \quad (V-16)$$

Os resultados destes ajustes estão presentes na tabela a seguir.

Tabela V-3: Valores dos parâmetros C e de α_f^- encontrados por Coker e no presente trabalho.

Eq.	n	C(Co76)	C(LL)	χ^2	C(D)	χ^2	$\alpha_f^-(Co76)$	$\alpha_f^-(LL)$	$\alpha_f^-(D)$
II-78		5.98	8.8	1.25	10.1	3.16	6.5	12.4	28.3
II-82	3	30	-35.1	0.85	-25.8	2.31	7.2	-4.7	-5.1
II-82	4	37.4	-1503.2	0.94	-138.1	2.49	4.9	-128.2	-17.5
II-83	3	0.6	-0.6	0.92	-1.0	2.54	11.4	-1.5	-0.4
II-83	4	1.2	-0.1	2.92	-0.4	2.59	7.5	22951.0	99.4
V-16			$\Lambda_o'(LL)$	χ^2	$\Lambda_o'(D)$	χ^2			
			1.34	1.09	1.53	3.05			

Nesta tabela D indica Drude, e α_f^- é dada em Å^3 .

Da tabela acima vemos que os ajustes considerando os dados obtidos através da relação de LL são sempre bem melhores que os obtidos com a relação de Drude, cujo modelo não garante, a princípio, que $\alpha = \alpha^+ + \alpha^-$. Alguns modelos conduziram a resultados não físicos, como polarizabilidades negativas. Os modelos de Coker com n=3, tanto considerando a relação de LL como a de Drude, fornecem valores negativos para α_f^- , indicando que elétrons distribuídos em uma casca esférica não é um bom modelo para a determinação da polarizabilidade eletrônica do Oxigênio no MgO. Já a equação (II-83) com n=4 conduz a valores exageradamente grandes para α_f^- , sendo, portanto, de validade duvidosa neste

$-\Delta\alpha_{LL}^- / \alpha_{0LL}^-$ X $-\Delta V / V_0$
 5a. EXPERIENCIA - AUMENTANDO P

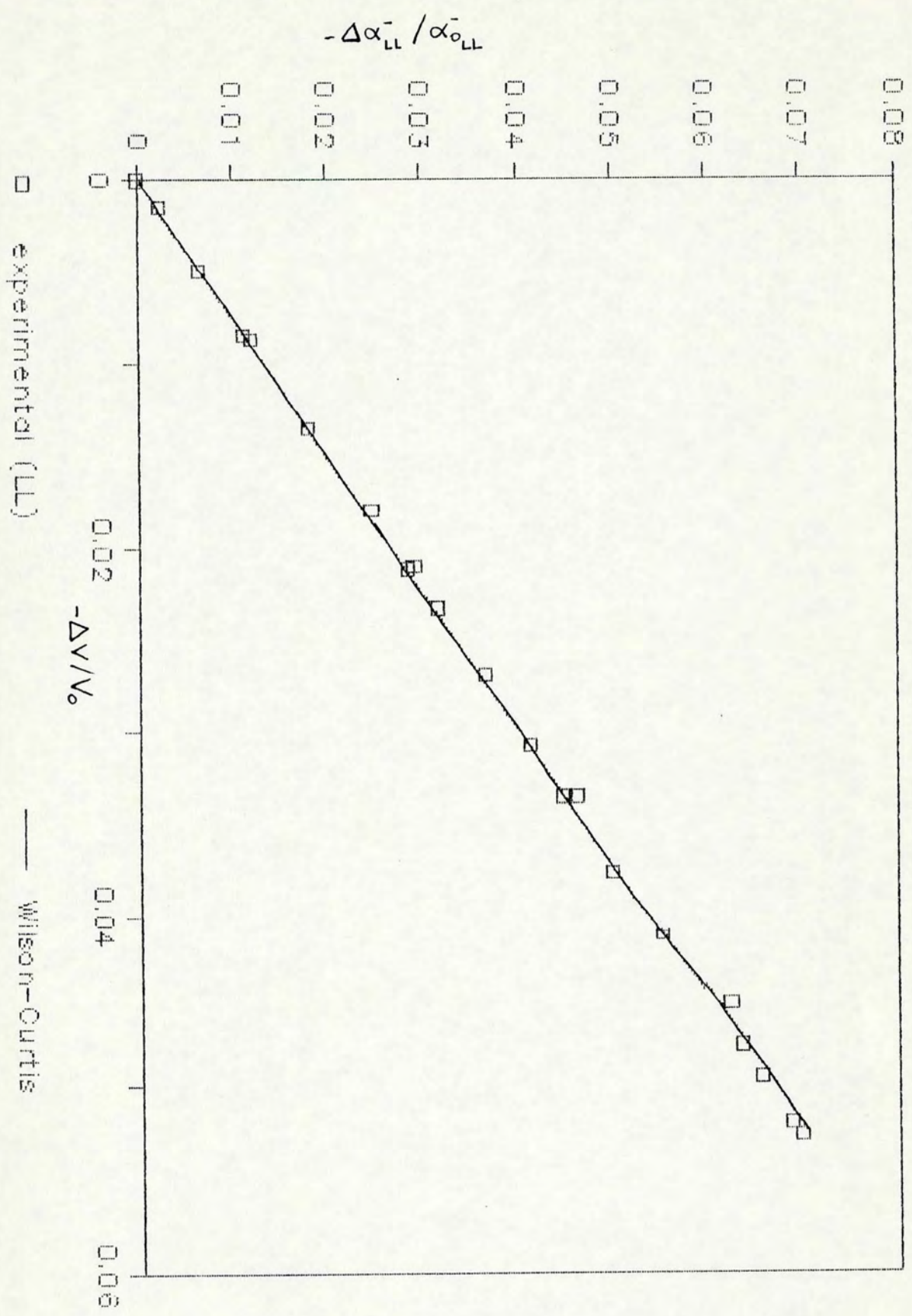


Figura V.13

estudo. O modelo de Wilson-Curtis comporta-se melhor nos dois casos, sendo mais satisfatório no caso de LL, onde tanto α quanto C são comparáveis aos valores obtidos por Coker. A figura V.13 apresenta a função de WC ajustada aos dados experimentais obtidos da relação de LL.

A aproximação linear (V-16) conduz a valores de χ^2 melhores que os obtidos com a equação de WC, apesar da diferença não ser muito significativa. Porém o modelo de WC, além de ajustar os dados experimentais satisfatoriamente, fornece um parâmetro físico, α_f^- , que pode ser comparado a valores existentes, ou seja, é possível testar a validade do modelo não apenas pela exatidão com que ajusta os dados experimentais, mas pela informação física adicional a que conduz. O mesmo não ocorre com a aproximação linear. Na tabela III-2, encontra-se o valor teórico obtido por Pauling [Pa27] para α_f^- , que é 3.88, enquanto que o valor encontrado neste trabalho, através do modelo de WC, foi de 12.4Å^3 .

Conseguimos, então, discriminar um modelo semi-empírico que descreve mais adequadamente o comportamento da polarizabilidade do anion, no MgO, em função da distância interiônica, e está baseado em hipóteses físicas razoáveis, conforme descrito na seção (II-4.6): o modelo de Wilson e Curtis.

Finalmente analisaremos os modelos de Penn e de Pantelides, baseados na teoria quântica sobre as propriedades dielétricas, e que não introduzem o conceito de polarizabilidade eletrônica.

O modelo de Penn prevê o seguinte comportamento para

o índice de refração com o volume, de acordo com a equação (II-65):

$$n^2 - 1 = (A'/r^4) \exp(A\sqrt{r}) \quad (V-17)$$

onde A e A' são constantes. Podemos eliminar um dos parâmetros escrevendo:

$$(n^2 - 1)/(n_0^2 - 1) = (V/V_0)^{-4/3} \exp\{(A\sqrt{r})[(V/V_0)^{1/6} - 1]\} \quad (V-18)$$

Ajustamos os dados experimentais para n em função de V, obtidos na quinta experiência, e encontramos o seguinte valor para o parâmetro A:

$$A = 10.4 \text{ \AA}^{-1/2} \quad (V-19)$$

sendo $x^2 = 3.6$, ou seja, a função não ajusta os dados experimentais muito bem. A razão para isto talvez seja o fato do modelo de Penn ter sido criado para cristais covalentes, enquanto que o MgO é predominantemente iônico.

Pantelides, por outro lado, propõe a seguinte relação:

$$n^2 - 1 = Ar^3 \quad (II-66)$$

onde A é uma constante que depende, a princípio, apenas do cátion. Para o Mg^{++} o valor obtido por Pantelides foi $A = 0.230 \text{ \AA}$. A figura V.14 apresenta os gráficos de n versus V de acordo com a equação (II-66), e os valores obtidos experimentalmente. Observando esta figura, concluímos que o modelo de Pantelides não é adequado para descrever o comportamento fotoelástico observado, o que nos permite propor que as energias de excitação consideradas por Pantelides dependam de r através de uma lei mais complicada que a assumida por ele.

De acordo com Pantelides, as propriedades dielétricas de cristais puramente iônicos são determinadas pelas

excitações de natureza inter-iônica de elétrons do estado fundamental a auto-estados vazios no cristal. Ele próprio acrescenta que, quando há ligações covalentes no cristal, o caso contrário ocorre, ou seja, as excitações de natureza intra-iônicas são as responsáveis pelas propriedades dielétricas. O MgO apresenta certo caráter covalente, conforme visto no capítulo III, sendo este, provavelmente, o responsável pela discrepância observada.

O fato de serem, a princípio, as excitações de natureza intra-iônicas responsáveis pelo comportamento dielétrico do MgO, está de acordo com a descrição clássica de Lorentz-Lorenz, a qual considera a existência de entidades microscópicas polarizáveis na presença de um campo elétrico local. Neste contexto podemos definir polarizabilidades, α^+ e α^- , associadas a essas entidades, os íons.

A abordagem teórica em termos de polarizabilidades, considerando o modelo clássico de LL, descreve satisfatoriamente o comportamento dielétrico do MgO sob pressão, e permite relacionarmos de forma simples a variação de α com o volume, de acordo com a aproximação linear. O modelo de Wilson e Curtis parte da hipótese de que a variação em α^- é proporcional à variação no volume, e relaciona $\Delta\alpha^-$ à força compressiva atuando sobre o íon. Este modelo descreve bem o comportamento observado, ou seja, conduz a um bom ajuste, e fornece, o que é mais importante, uma informação física sobre o ânion O^{--} , o valor de sua polarizabilidade quando livre, a qual é comparável ao valor obtido por Coker.

COMP. n X V - EXP. E PANTELIDES

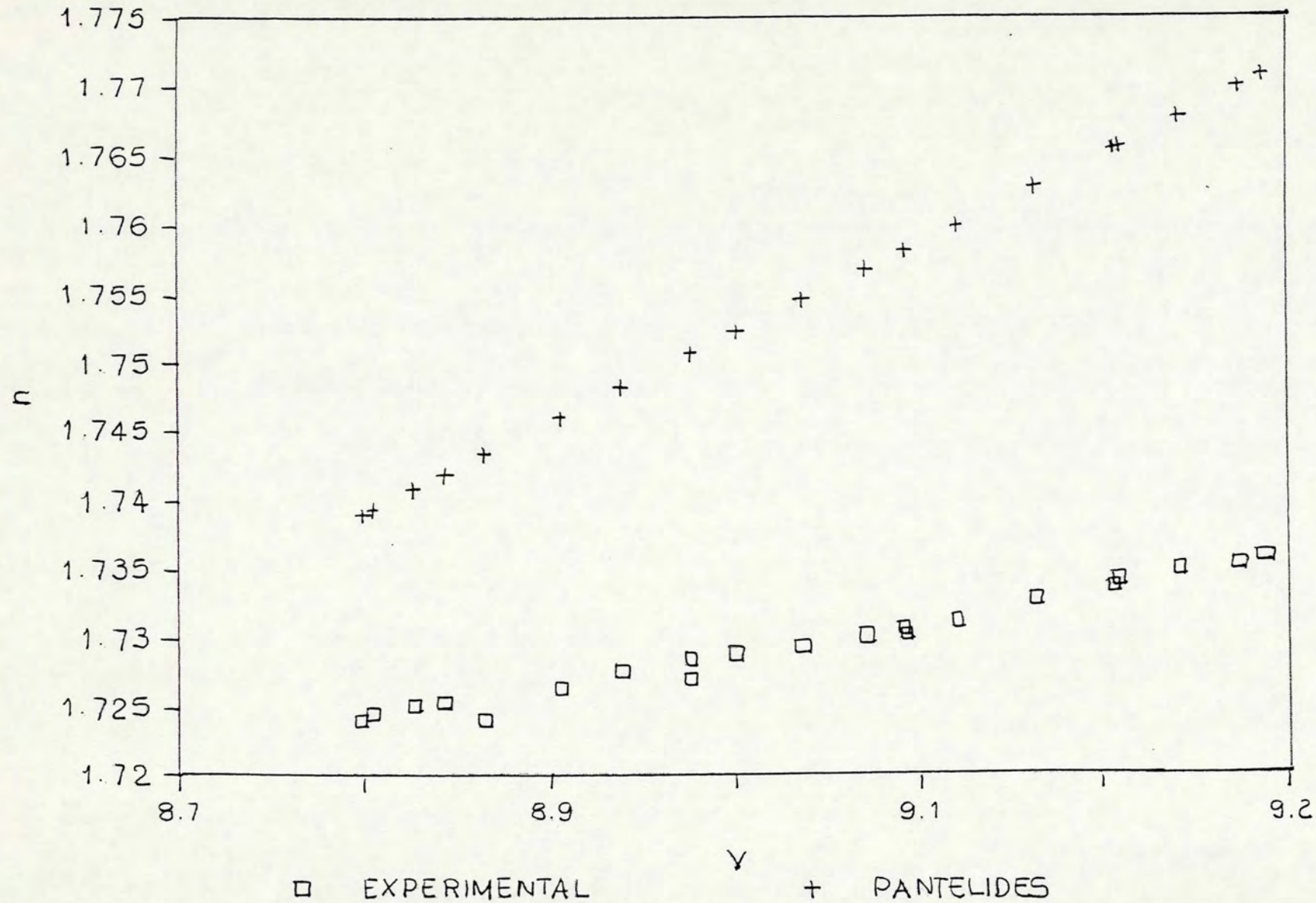


Figura V.14

V-4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS AO USO DO MgO COMO SENSOR DE PRESSÃO NA DAC

Nesta seção será discutido o uso da técnica e do sensor de MgO para medida da pressão na DAC, tendo em vista o método interferométrico descrito no capítulo IV, desenvolvido por Jornada et al [JBP84].

A técnica consiste, basicamente, em colocar um micro-interferômetro, no nosso caso de MgO, no interior da DAC, e observar seu espectro canal. As posições dos picos variam com a pressão, pois a espessura e o índice de refração do interferômetro são alterados por ela. O deslocamento dos picos pode ser expresso em função da variação destes dois fatores, conforme visto no capítulo IV:

$$\Delta\lambda_m = \lambda_m(o) [n(P)l(P)/n(o)l(o) - 1] \quad (IV-16)$$

ou, equivalentemente:

$$\Delta\lambda_m/\lambda_m(o) = g(P) \quad (V-20)$$

onde $g(P)$ é a função de calibração, dada por:

$$g(P) = n(P)l(P)/n(o)l(o) - 1 \quad (V-21)$$

A variação na espessura pode ser dada pela equação de Murnaghan no caso do MgO, equação (IV-18):

$$l(P)/l(o) = [1 + B_0'P/B_0]^{-1/3B_0'} \quad (IV-18)$$

O problema está em descrever a variação no índice de refração deste material com a pressão. A partir dos resultados obtidos na seção anterior, podemos considerar a equação de Lorentz-Lorenz para relacionar n ao volume. Neste caso:

$$\frac{n(P, \lambda_o)}{n(o, \lambda_o)} = A' \left[\frac{2 \left(\frac{\alpha/\alpha_o}{\sqrt{V/V_o}} \right) + A}{A - \left(\frac{\alpha/\alpha_o}{\sqrt{V/V_o}} \right)} \right]^{1/2} \quad (V-22)$$

onde $A=(n_o^2 +2)/(n_o^2 -1)$, $A' = \sqrt{(A-1)/(A+2)}$, e $n(P, \lambda_o)$ refere-se ao comprimento de onda λ_o fixo (pressão ambiente). Na expressão (V-21) para $g(P)$, encontra-se $n(P)$, o qual foi medido através do método interferométrico descrito. Levando-se em conta a dispersão em n devida à variação de λ , relacionamos $n(P)$ à $n(P, \lambda_o)$ utilizando a equação (IV-20):

$$n(P) = n(P, \lambda_o) + (\delta n / \delta \lambda) \Delta \lambda \quad (IV-20)$$

ou seja:

$$g(P) = (x n(P, \lambda_o) / n(o, \lambda_o) - 1) / (1 - x \delta \ln n / \delta \ln \lambda) \quad (V-23)$$

sendo $x = l(P) / l(o)$.

Considerando a equação (V-6) para relacionar a polarizabilidade ao volume, temos:

$$\alpha / \alpha_o = (V / V_o)^{\Lambda_o} \quad (V-6)$$

Então, a expressão (V-22) para $n(P, \lambda_o) / n(o, \lambda_o)$ pode ser escrita como:

$$\frac{n(P, \lambda_o)}{n(o, \lambda_o)} = A' \left[\frac{2(V/V_o)^{\Lambda_o-1} + A}{A - (V/V_o)^{\Lambda_o-1}} \right]^{1/2} \quad (V-24)$$

com $(V/V_o) = x^3$. A expressão final da função de calibração para um micro-interferômetro de MgO, é:

$$g(P) = \frac{[(2x^{3(\Lambda_o-1)} + A) / (A - x^{3(\Lambda_o-1)})]^{1/2} A' x - 1}{1 - x \delta \ln n / \delta \ln \lambda} \quad (V-25)$$

sendo, para o presente trabalho:

$$x = (1 + 0.0028P)^{-0.07}; A = 2.490; A' = 0.576; \Lambda_o = 1.277; \delta \ln n / \delta \ln \lambda = -0$$

A figura V.15 apresenta o gráfico desta curva de calibração comparada aos valores experimentais da quinta experiência.

CURVA DE CALIBRACAO

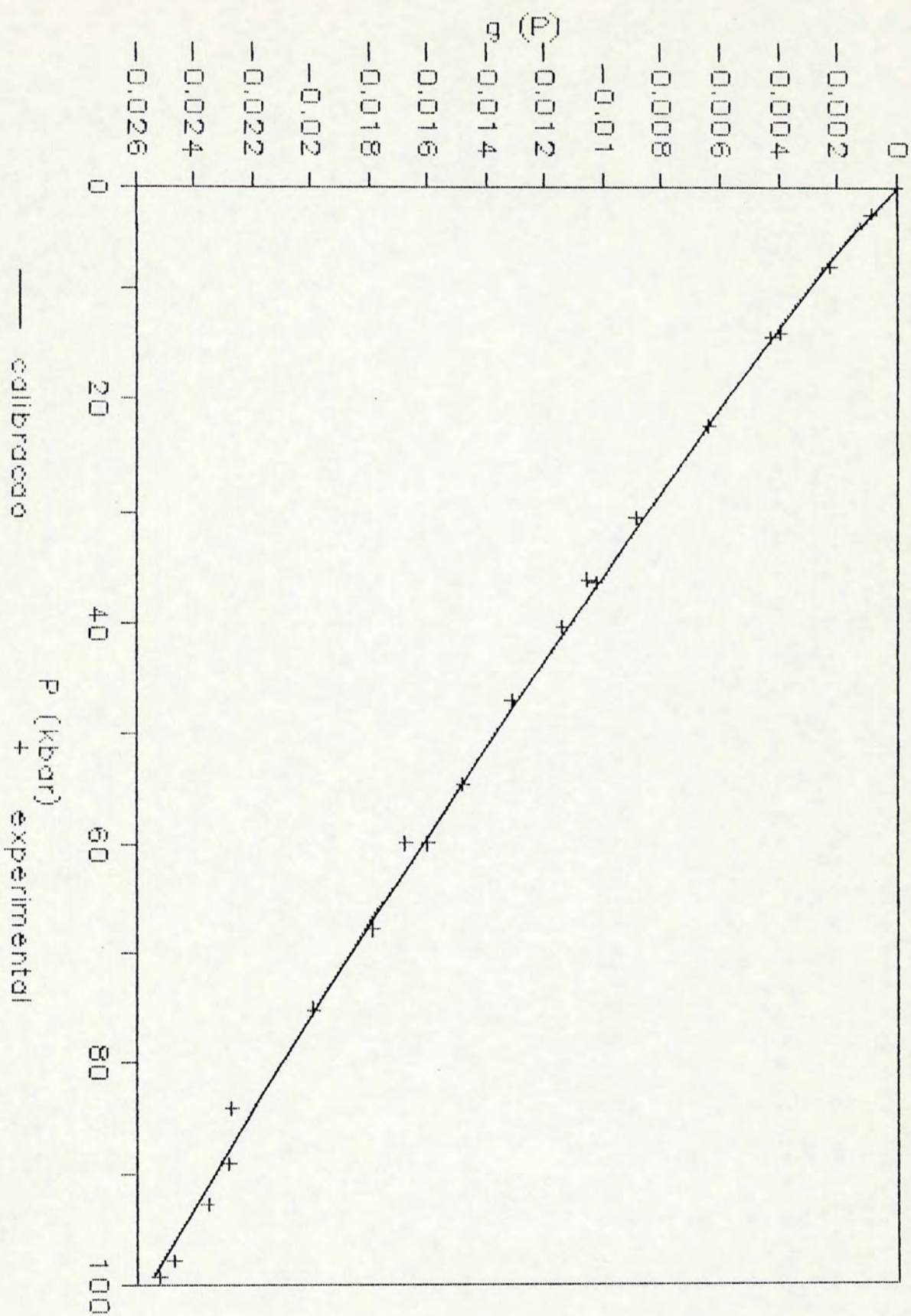


Figura V.15

Uma expressão envolvendo temperatura é facilmente encontrada introduzindo-se a pressão térmica, de acordo com o modelo de Debye, e sabendo-se que a polarizabilidade para o MgO é praticamente independente da temperatura [Na81].

Observa-se que a razão de deslocamento dos picos de interferência com a pressão, na região de 7000 Å, é cerca de -2 Å/kbar, com uma largura de linha Γ de 17 Å. Podemos definir a sensibilidade S do sensor interferométrico de pressão como sendo proporcional ao deslocamento $d\lambda/dP$, e inversamente proporcional à largura de linha, pois pequenos valores de Γ resultam em melhor resolução e precisão nas medidas. Obtemos, então:

$$S=(1/\Gamma)(d\lambda/dP) \quad (V-26)$$

A tabela V-4 compara os valores de S para o micro-interferômetro e para a fluorescência do rubi, para a qual a definição (V-26) também é válida.

Tabela V-4: Comparação das sensibilidades das técnicas para medida de pressão na DAC.

	$d\lambda/dP$ (Å/kbar)	Γ (Å)	S (kbar ⁻¹)
rubi	0.36	7	0.05
método interfer.	-2	17	0.12

Verifica-se que a sensibilidade do método interferométrico é cerca de 2.5 vezes maior que a da técnica de fluorescência do rubi, e maior sensibilidade tem como consequência, maior precisão nos resultados obtidos. Além disso, o uso do rubi como sensor de pressão está limitado a temperaturas abaixo de 600 K, enquanto que um micro-interferômetro como o MgO,

o qual tem temperatura de fusão da ordem de 2900 K, pode ser utilizado em estudos a altas temperaturas, observando-se, é claro, a temperatura de fusão e a inércia química do material metálico evaporado nas superfícies do interferômetro.

É possível melhorar significativamente a sensibilidade do método interferométrico, aumentando a finesse do espectro canal do MgO através do uso de materiais metálicos com boa aderência, alta refletividade e inércia química, e melhorando o polimento da amostra. Pela experiência adquirida no presente trabalho, podemos dizer que, larguras de linha de, pelo menos, 6Å são perfeitamente possíveis, apenas introduzindo maiores cuidados no polimento e na deposição do metal semi-refletor. Neste caso, pode-se afirmar que o método seria cerca de 6 vezes mais sensível e preciso que a técnica de fluorescência do rubi, e, o que é mais importante, mantendo esta sensibilidade a temperaturas elevadas.

VI - CONCLUSÕES

No presente trabalho, submetemos um micro-interferômetro de MgO à alta pressão gerada em uma câmara do tipo bigornas de diamante, e medimos a dependência de seu índice de refração com a pressão através de um método interferométrico. Foi apresentada uma revisão sobre alguns dos modelos teóricos existentes relacionando o índice de refração ao volume e a propriedades microscópicas do cristal, dentro das abordagens clássica e quântica. Nossos objetivos foram: possibilitar um melhor entendimento sobre o comportamento da polarizabilidade eletrônica do MgO com o volume, e desenvolver um novo método para a medida da pressão que pode ser utilizado em estudos envolvendo altas temperaturas.

A seguir serão descritas as conclusões deste estudo, dos pontos de vista experimental e teórico.

O índice de refração desse cristal diminui com a pressão linearmente até cerca de 50 kbar, onde começa a haver pequena não linearidade, sendo a taxa de decréscimo em n menor que na região linear, refletindo uma tendência à saturação. O fato do índice de refração do MgO diminuir com a pressão indica que a contribuição da polarizabilidade eletrônica é dominante sobre a contribuição da densidade na determinação do comportamento fotoelástico deste material. O valor encontrado para o parâmetro de Mueller, $(\delta \ln \alpha / \delta \ln V)_T$, foi 1.28, estando em excelente concordância com o valor obtido por Vedam et al em trabalho anterior, onde estudaram o comportamento do índice

de refração do MgO com a pressão até 7 kbar, utilizando outra técnica para geração da pressão, num outro intervalo espectral.

A abordagem clássica de Lorentz-Lorenz considera que entidades microscópicas polarizáveis sob a ação de um campo elétrico local são as únicas responsáveis pelo comportamento dielétrico de um cristal iônico, sendo introduzido o conceito de polarizabilidades individuais associadas a estas entidades. De acordo com Pantelides, sob o ponto de vista da Mecânica Quântica, o modelo de LL é equivalente a atribuir o comportamento dielétrico destes cristais, a excitações de natureza intra-iônica, dos elétrons do estado fundamental a auto-estados de energia vazios. A relação de LL descreveu melhor os resultados experimentais obtidos, apesar de estar baseada nestas hipóteses, a princípio não verdadeiras. Além disso, conduziu a uma dependência praticamente linear da variação da polarizabilidade em relação à variação do volume para o MgO. Os modelos pertencentes à abordagem quântica sobre as propriedades dielétricas não descreveram satisfatoriamente o comportamento observado. Especificamente o modelo de Pantelides, o qual considera que excitações de natureza estritamente inter-iônicas devam ser responsáveis por tais propriedades, não concorda com os resultados experimentais para o MgO.

Dentre os modelos semi-empíricos considerados relacionando a polarizabilidade do ânion à distância inter-iônica, dentro das abordagens clássicas de Lorentz-Lorenz e Drude, os de Coker conduziram a resultados não físicos, como polarizabilidades negativas ou exageradamente grandes. O modelo de Wilson-Curtis descreveu satisfatoriamente os resultados, fornecendo também o

valor da polarizabilidade do ânion livre, comparável ao valor proposto por Coker para o composto MgO. Este modelo tem como hipótese primeira a proporcionalidade entre a variação na polarizabilidade e no volume, relacionando estas a uma força compressiva atuando sobre o íon. Nos casos considerados, os ajustes considerando a relação de Lorentz-Lorenz foram sempre melhores que os considerando os dados obtidos a partir da relação de Drude.

Do presente estudo, podemos propor, então, que os íons no MgO comportam-se, aproximadamente, como entidades isoladas submetidas ao campo local produzido pelos demais íons. O comportamento fotoelástico deste material é função da densidade e da polarizabilidade eletrônica destas entidades, os íons, ambas dependentes da pressão na qual se encontra o cristal. A polarizabilidade eletrônica deve estar relacionada a excitações intra-iônicas de elétrons do estado fundamental a auto-estados vazios de energia, provocadas pelo campo elétrico local, e varia proporcionalmente à variação do volume da célula unitária do composto.

Quanto ao uso do MgO como sensor interferométrico da pressão na DAC, obtivemos a curva de calibração para o micro-interferômetro utilizando o equipamento na configuração descrita no capítulo IV. A precisão obtida foi cerca de 2.5 vezes melhor que a obtida através da técnica de fluorescência do rubi, podendo facilmente chegar a ser até seis vezes melhor caso forem aprimorados o polimento da amostra e a deposição das camadas metálicas nas superfícies desta.

Por outro lado, demonstramos que o método interferométrico é uma ótima ferramenta para medidas precisas de propriedades dielétricas na região acima de 100 kbar, muito além das pressões atingidas em trabalhos anteriores.

Pretendemos, a seguir, estudar o efeito da temperatura no comportamento fotoelástico do MgO, e estender o estudo a outros materiais cerâmicos, como a Safira, por exemplo.

Como sugestões a trabalhos futuros, citamos a possibilidade de estudar o comportamento fotoelástico de vários materiais em um razoável intervalo de pressão, contribuindo para a compreensão do mecanismo de polarização eletrônica, bem como, para o desenvolvimento de projetos em áreas aplicadas, onde medidas precisas de pressão em temperaturas elevadas, como na síntese de materiais ultra-duros, são de vital importância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AA66 ANDERSON, O. L. & ANDREATCH, P. Journal of the American Ceramic Society, 49:404, 1966.
- AM76 ASHCROFT, N. W. & MERMIN, N. D. Solid State Physics. Philadelphia, Holt, Rinehart Winston, 1976. p. 386
- BB79 BANERJEE, L. K. & BASU, A. N. Physical Review B, 20:1706-12, Aug. 1979.
- BBP73 BARNET, J. D. ; BLOCK, S. ; PIERMARINI, G. J. Review of Scientific Instruments, 44(1):1-9, 1973.
- Be69 BEVINGTON, P. R. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. New York, McGraw Hill Book, 1969. 336p.
- BGT+74 BENDOW, B. ; GIANINO, P. D. ; TSAY, Y. F. ; MITRA, S. A. Applied Optics, 13(10):2383, 1974.
- Bo70 BOSWARVA, J. M. Physical Review B, 1(4):1698-1701, 1970.
- Ca88 CANUTO, S. Revista Brasileira de Física, 18(1):121-34, 1988.
- C1879 CLAUSIUS, R. Die Mechanische Warmetheorie. Vieweg, Braunschweg, 1879. v. 2
- Co71 COCHRAN, W. Critical Reviews in Solid State Science, 2(1):1-44, 1971.
- Co76 COKER, H. Journal Physical Chemistry, 80(19):2078-84, 1976.
- Da66 DAVYDOV, A. S. Quantum Mechanics. Michigan, Neo Press, 1966.

- DAS85 DUTT, N. ; AGRAWAL, G.G. ; SHANKER, J. Solid State Commu-
nications, 55(11):993-6, 1985.
- De71 DECKER, D.L. Journal Applied Physics, 42(8):3239-44,
1971.
- FAS72 FONTANELLA, J. ; ANDEEN, C. ; SCHUELE, D. Physical Revi-
ew B, 6(2):582-90, 1972.
- FW68 FELDMAN, A. & WAXLER, R.M. The photoelastic effect in
optical materials. In: TOPICAL CONFERENCE ON BASIC
OPTICAL PROPERTIES OF MATERIALS, Gaithersburg, MD,
May 5-7,1980. Basic Optical Properties of Materials
Summaries of Papers. Washington, Center for Mate-
rials Science, 1980.
- GP58 GIARDINI, A.A. & POINDEXTER, E. Journal of the Optical
Society of America, 48:556-7, 1958.
- HCP75 Handbook of Chemistry and Physics. 56.ed. Cleveland,
CRC Press, 1975.
- H136 HIPPEL, A. Zeitschrift Physik, 101:680, 1936.
- Ja86 JAYARAMAN, A. Review of Scientific Instruments, 57(6):
1013-31, 1986.
- JBP84 JORNADA, J.A.H. da; BLOCK, S. ; PIERMARINI, G.J. Applied
Physics Letters, 45(6):700-2, Nov. 1984.
- JS73 JASWAL, S.S. & SHARMA, T.P. Journal of Physics and Che-
mistry of Solids, 34(3):509, 1 73.
- JSS85 JOG, K.N. ; SINGH, R.K. ; SANYAL, S.P. Physical Review B,
31(9):6047-57, May 1985.
- K171 KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. 4.ed.
New York, J. Wiley, 1971. 599p.

- KD65 KARTHEUSER, K. & DELTOUR, J. *Physical Letters*, 19(7):
548-9, 1965.
- Ku25 KUHN, W. *Zeitschrift Physik*, 33:408, 1925.
- Le73 LEVINE, B.F. *Journal of Chemical Physics*, 59(3):1463-
86, 1973.
- MG40 MOTT, N.F. & GURNEY, R.W. *Electronic Processes in Io-
nic Crystals*. London, Oxford University, 1940.
- Mo850 MOSSOTTI, O.F. *Mem. Soc. Ital. Sci. Modena*, 14:49,
1850.
- Mu35 MUELLER, H. *Physical Review*, 47:947-57, June 1935.
- Mu37 MURNAGHAN, F.D. *American Journal of Mathematical*,
49: 235, 1937.
- Na81 NARASIMHAMURTY, T.S. *Photoelastic and Electro-optic
Properties of Crystals*. New York, Plenum, 1981.
- Ny60 NYE, J.F. *Physical Properties of Crystals*. Oxford,
Clarendon, 1960.
- Pa27 PAULING, L. *Proceedings of the Royal Society*, A114:
181, 1927.
- Pa75 PANTELIDES, S.T. *Physical Review Letters*, 35(4):250
-4, 1975.
- PBB+75 PIERMARINI, G. J. ; BLOCK, S. ; BARNET, J. D. ; FORMAN,
R. A. *Journal of Applied Physics*, 46(6):2774-80,
1975.
- PB75 PIERMARINI, G. J. ; BLOCK, S. *Review of Scientific
Instruments*, 46(8):973-9, 1975.
- PD65 PEREZ-ALBUERNE, E. A. & DRICKAMER, H. G. *Journal of*

- Chemical Physics, 43(4):1381-7, 1965.
- Pe62 PENN, D.R. Physical Review, 128(5):2093-7, 1962.
- Pe87 PEREIRA, A.S. Estudo de nucleação martensítica em ZrO_2 sob pressão. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1987. Diss. maestr. em Física.
- PK65 PIRENNE, J. & KARTHEUSER, E. Physica, Utrecht, 30: 2005-18, 1964.
- RM64 KRISHNA RAO, K.V. & KRISHNA MURTY, V.G. Acta Crystallographica, 17: 788, 1964.
- RMC82 REITZ, J.R.; MILFORD, F.J.; CHRISTY, R.W. Fundamentos da Teoria Eletromagnética. 3ed. Rio de Janeiro, Ed. Campus, 1982. 516p.
- Ru63 RUFFA, A.R. Physical Review, 130(4):1412-23, 1963.
- SAD86 SHANKER, J.; AGRAWAL, G.G.; DUTT, N. Physica Status Solidi b, 138(9):9-30, 1986.
- SB71 SON, P.R. & BARTELS, R.A. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 33:819-28, 1972.
- SK87 SANGWAL, K. & KUCHARCZYK, W. Journal of Physics D, 20:522-25, 1987.
- Sp70 SPETZLER, H. Journal of Geophysical Research, 75 (11):2073-87, 1970.
- SSS77 SHANKER, J.; SHARMA, O.P.; SHARMA, J.C. Solid State Communications, 22:355-7, 1977.
- SVC85 STROSSNER, K.; VES, S.; CARDONA, M. Physical Review B, 32(10):6614-32, Nov. 1985.
- Th25 THOMAS, W. Naturwissenschaften, 13:625, 1925.

- TKS53 TESSMAN, J. R. ; KAHN, A. H. ; SCHOCKLEY, W. Physical
 Review, 92(4):890-5, 1953.
- Ve68 VEDAM, K. Optical interferometry at high pressures.
 In: Actue Characterization of the High Pressure En-
 vironment. Washington, Nat. Bur. Stand., 1971. p.
 39-44
- Ve69 VECHTEN, J. A. Van Physical Review, 182(3):891-905,
 1969.
- VS66 VEDAM, K. & SCHMIDT, E. D. D. Physical Review, 146(2):
 548-54, 1966.
- WC70 WILSON, J. N. & CURTIS, R. M. Journal of Physical Che-
 mistry, 74(1):187-96, 1970.