

REFLECTIVIDAD Y RAMAN SCATTERING INFRARROJO DE K_2CrO_4

Fernando P. de la Cruz

Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires, Pabellón I,
Ciudad Universitaria (1428) Buenos Aires.

Néstor E. Massa.

Programa QUINOR-Departamento de Química y Departamento de Física,
Universidad Nacional de La Plata, C.C. 926, (1900) La Plata.

En esta comunicación presentamos medidas de reflectividad y Raman Scattering de K_2CrO_4 . Los espectros Raman a transformada de Fourier, excitados con un láser Yag. (1.05μ), fueron obtenidos por retrodispersión y en configuración de 90 grados en el rango de 50 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} . Observamos que tanto los modos de la red (de 50 cm^{-1} a 180 cm^{-1}), los modos de deformación (de 340 cm^{-1} a 420 cm^{-1}) y los de estiramiento (de 840 cm^{-1} a 920 cm^{-1}), están en frecuencias similares a las del prototipo K_2SeO_4 . Los espectros polarizados de reflectividad fueron realizados con incidencia cercana a la normal entre 20 cm^{-1} y 10000 cm^{-1} . En la polarización paralela al eje a es notable el reststrahlen de una banda a 962 cm^{-1} que tiene perfil clásico y que por su intensidad domina todo el espectro. Por el contrario la polarización cruzada a esta posee bandas múltiples, mostrando que los modos simétricos y antisimétricos yacen en un rango similar de frecuencias.

La llegada de nuevos instrumentos a nuestro laboratorio nos llevó a verificar y testear sus comportamientos. En el presente trabajo mencionamos las características principales de los equipos y mostramos las mediciones realizadas en reflectividad y Raman scattering infrarrojo para monocristales de K_2CrO_4 .

La Fig. 1 muestra un esquema del instrumento utilizado en las mediciones Raman. Este es un espectrómetro Bruker a transformada de Fourier, FT-IR 66, con un módulo Raman (FRA 106) adecuado para ese propósito. El equipo posee un láser Nd:YAG bombeado con un diodo, ubicado en el módulo Raman, un comportamiento para la muestra y un detector de germanio (D 48-R). El láser emite luz linealmente polarizada y se encuentra equipado con una placa rotativa de media onda. El haz del laser atraviesa el módulo y penetra en el compartimiento de la muestra con una potencia máxima de 330 mW. En nuestras mediciones, por usar una muestra aisladora, la potencia empleada fue de 100 mW.

En el compartimiento de la muestra encontramos una caja selectiva, lentes colectores, la zona donde se monta la muestra y una fuente de referencia que sirve para calibrar el espectrómetro. En dicha caja selectiva encontramos el primer filtro encargado de eliminar la luz fluorescente y los elementos ópticos utilizados para focalizar y elegir el ángulo con que el láser debe incidir sobre la muestra. En este trabajo las mediciones, en el rango de menos 1500 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} fueron realizadas en la configuración de 90 grados y en la de 180 grados (retrodispersión) con espectros en incre-

mentos de 2 cm^{-1} . Para ello se usaron monocristales crecidos a temperatura ambiente en solución acuosa saturada.

El detector instalado en el espectrómetro es de alta sensibilidad y al igual que el preamplificador debe ser enfriado con nitrógeno líquido para mejorar la sensibilidad. Con el fin de eliminar la radiación espúrea, el detector posee una ventana que transmite radiación por debajo de 11750 cm^{-1} . Debemos mencionar que nuestras medidas no están normalizadas respecto de la respuesta en frecuencia del detector.

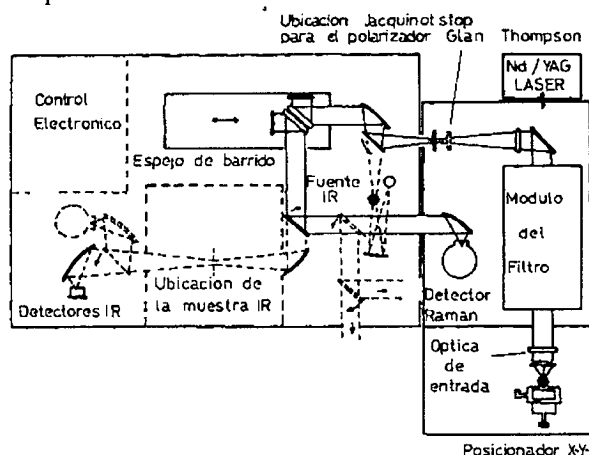


Fig. 1: Esquema del arreglo experimental del espectro Bruker 66 con el accesorio de medidas Raman.

La Fig. 2 muestra los resultados preliminares del espectro Raman del K_2CrO_4 a temperatura ambiente. Este compuesto que pertenece al grupo espacial $Pn3m-D_{2h}^{16}$ (estructura ortorrómbica), es isomorfo al K_2SeO_4

Y por lo tanto estas mediciones sirven como test de los equipos recientemente instalados en el laboratorio LANAIS de Espectroscopía Óptica en el campus de la Universidad Nacional de La Plata.

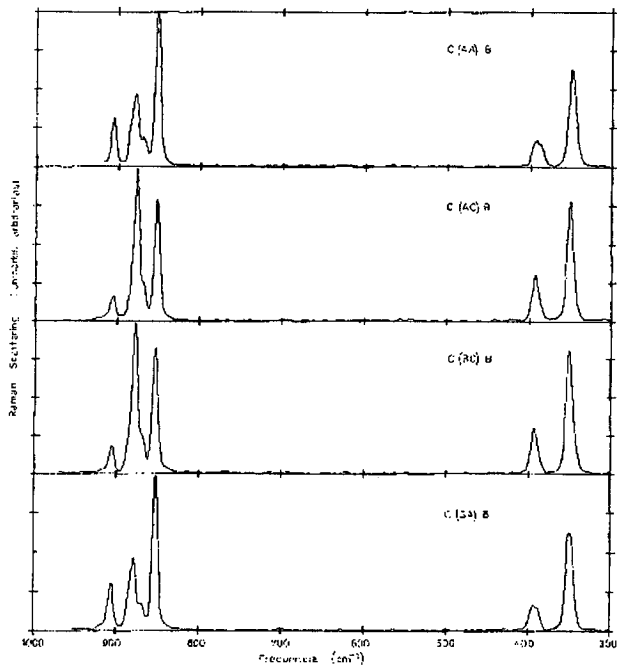


Fig. 2: Espectros Raman de K_2CrO_4 en la región de los modos vibracionales internos a temperatura ambiente para las polarizaciones estudiadas.

Observamos que los modos de la red (de 50 cm^{-1} a 180 cm^{-1}), los modos de deformación (de 340 cm^{-1} a 420 cm^{-1}) y los de estiramiento (de 840 cm^{-1} a 920 cm^{-1}), están en frecuencias similares a las del prototípico. Es también importante mencionar que en las polarizaciones $c(ca)b$ y $c(bc)b$ aparecen bandas prohibidas según el cálculo de la teoría de grupos (ver tabla de correlaciones). En particular, el modo de estiramiento simétrico a 853 cm^{-1} que siendo solamente permitido en las especies A_g y B_{1g} aparece también como “leakage” en las especies B_{2g} y B_{3g} . Este razonamiento debe hacerse extensivo a muchos modos a lo largo del espectro y la causa fundamental es la mala alineación de las direcciones cristalográficas relativas al haz de luz incidente ya que el posicionador de la muestra no es adecuado para medidas de calidad.

Además, con el objeto de proteger al detector de la intensidad de la luz del láser el equipo tiene un filtro que hace un corte en la frecuencia de 80 cm^{-1} , y por lo tanto pone una seria limitación en este instrumento para el estudio de los modos vibracionales de la red (Fig. 3). Por todo esto la mayor utilidad del accesorio reside en el uso del láser infrarrojo para medidas Raman en materiales en forma de polvo y en los cuales

la excitación Raman con luz visible resulta en fluorescencia que impide su correcto análisis.

Para mejor caracterización de la muestra también tomamos espectros polarizados de reflectividad con incidencia cercana a la normal entre 20 cm^{-1} y 10000 cm^{-1} . Usamos una resolución de 2 cm^{-1} aseguramos una incidencia cuasi-normal mediante un sistema de espejos como guía del haz de luz.

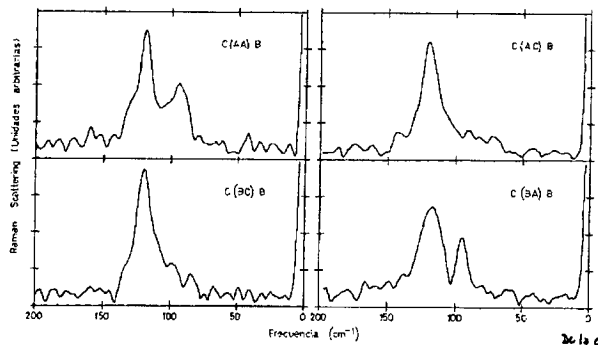


Fig. 3: Espectros Raman del K_2CrO_4 de los modos de la red a temperatura ambiente para las diferentes polarizaciones.

Nuestra referencia fue un espejo de aluminio. Estos fueron realizados en un espectrofotómetro infrarrojo a transformada de Fourier Bruker 113V, el cual consiste principalmente en un interferómetro de Michelson, con divisores de haz de posicionamiento automático conjuntamente con un sistema de toma y procesamiento de datos de una computadora Aspec 300.

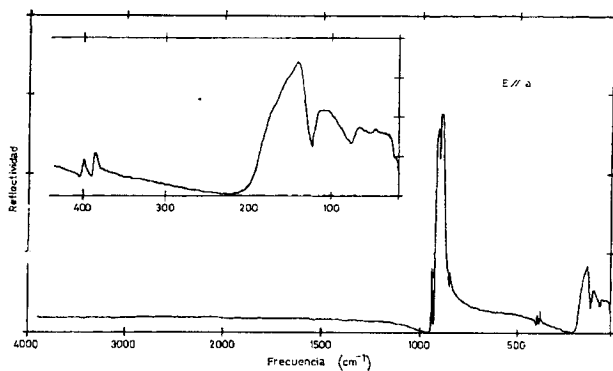


Fig. 4: Espectro de reflectividad del K_2CrO_4 a temperatura ambiente con el campo incidente paralelo al eje a . El inserto muestra el detalle a más bajas frecuencias.

Al igual que los espectros Raman, éstos pueden dividirse en tres regiones para el análisis: los modos de la red, los modos de deformación y los de estiramiento, con los rangos espectrales ya mencionados la Fig. 4 muestra que en la polarización paralela al eje a (B_{3u}) es notable el reststrahlen de la banda de 962 cm^{-1} que tiene perfil clásico, que por su gran intensidad domina el espectro. A más bajas frecuencias se pueden ver los

modos externos.

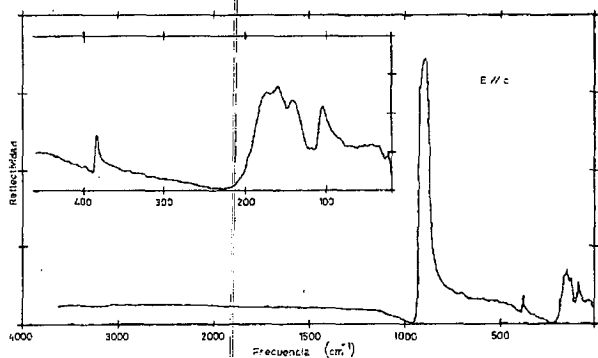


Fig. 5: Espectro de reflectividad del K_2CrO_4 a temperatura ambiente para el campo incidente paralelo al eje c. El inserto muestra el detalle a más bajas frecuencias.

La Fig. 5 presenta la polarización paralela al eje c (B_{1u}), con comportamiento diferente, esto es, las bandas son múltiples mostrando que los modos simétricos y antisimétricos para cada grupo vibracional están en el rango similar en frecuencia. Quizás, otro punto de resaltar, cuando se lo compara con los espectros de reflectividad de K_2SeO_4 , es la ausencia de bandas de reflexión fuertes en la región de los modos de deformación.

TABLA DE CORRELACIONES

	acust	transl	librac	U^1	U^2	U^3	U^4	
A_g	0	6	1	1	1	2	2	c(a,a)b
B_{1g}	0	6	1	1	1	2	2	c(b,a)b
B_{2u}	1	5	1	1	1	2	2	E//b
B_{3u}	1	5	1	1	1	2	2	E//a
A_u	0	3	2	0	1	1	1	
B_{1u}	1	2	2	0	1	1	1	E//c
B_{2g}	0	3	2	0	1	1	1	c(a,c)b
B_{3g}	0	3	2	1	1	1	0	c(b,c)b

externos

internos

REFERENCIAS

1. P. Echegut, F. Gervais, N.E. Massa, Phys. Rev. B **34**, 278 (1986).
2. A. Hoffmann, S. Keller, b. Schrader, R Ferwerda, J.H. van der Mass, J. of Raman Spec. **22**, 497 (1991).