

Este exemplar corresponde à redação final da
tese de mestrado defendida pela autora
Vanda do Amaral V. Pedreira e aprovada
pela comissão julgadora em 18/12/96



**Espectroscopia Raman em
Compostos KBr-Br₂,
KI-Br₂ e do HOPG-Br₂**

Vanda do Amaral V. Pedreira

Orientador: Prof. Dr. Gilberto M. Gualberto

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb
Wataghin", como parte dos pré-requisitos à
obtenção do grau de Mestre em Física

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

P343e Pedreira, Vanda do Amaral V.

Espectroscopia Raman em compostos $KBr-Br_2$,
 $KI-Br_2$ e do HOPG- Br_2 / Vanda do Amaral V.

Pedreira. -- Campinas, SP : [s.n.], 1996.

Orientador: Gilberto M. Gualberto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Esta-
dual de Campinas, Instituto de Física "Gleb
Wataghin".

1. Raman, Espectroscopia de. 2.*Brometo de
potássio com bromo. 3.*Iodeto de potássio com
bromo. 4.*Grafite pirolítico com bromo. I.
Gualberto, Gilberto de Matos. II. Universida-
de Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
VANDA DO AMARAL VARJÃO PEDREIRA

DATA: 18.12.96

BANCA EXAMINADORA:


- Prof. Dr. GILBERTO DE MATOS GUALBERTO (Orientador)


- Prof. Dr. AÍRTON ANDRÉ BERNÚSSI


- Prof. Dr. FERNANDO IIKAWA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

VANDA DO AMARAL V. PEDREIRA

1996

Auxílios provenientes da
CAPES através do Plano de Capacitação
Docente da Universidade Estadual de Maringá .

Aos meus amores

Paulo, Thaís e Mel.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Gilberto de Matos Gualberto por sua dedicação, orientação e carinho.

Ao Ayrton André Bernussi por seu companheirismo.

Ao Paulo Roberto Borba Pedreira por sua solidariedade e paciência.

A UEM pelo apoio financeiro.

A todos os meus amigos, Simone, Job, Altoé, Marquinhos e Argemiro.

O meu muito

Obrigada.

ÍNDICE

ABSTRACT.....	8
RESUMO.....	8
INTRODUÇÃO.....	9
I - CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	11
EFEITO RAMAN	11
CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DA MOLÉCULA Br ₂	15
ESTRUTURA DOS CRISTAIS KBr E KI.....	16
ESTRUTURA E LIGAÇÕES DO GRAFITE.....	17
PROPRIEDADES DA REDE DO GRAFITE.....	19
CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADO	21
PREPARAÇÃO E INTERCALAÇÃO: Grafite - Bromo.....	23
PROPRIEDADES OPTICAS.....	25
ESPECTROS RAMAN DO GRAFITE INTERCALADO	27
II - OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	29
OBTENÇÃO.....	29
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29

III - MONTAGEM EXPERIMENTAL DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	31
IV - RESULTADOS OBTIDOS.....	32
ESPECTRO RAMAN DO HOPG INTERCALADO COM O BROMO	32
RESULTADOS OBTIDOS PARA O KBr-Br₂.....	36
RESULTADOS OBTIDOS PARA O KI-Br₂.....	41
CONCLUSÕES	46
BIBLIOGRAFIA	48
APÊNDICE I.....	50
APÊNDICE II.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

FIG. 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EFEITO RAMAN.....	12
FIG. 2: ESTRUTURA CRISTALINA DO BR ₂ (REF.1).....	15
FIG.3: ESTRUTURA DOS CRISTAIS KI E KBR.....	17
FIG. 4: ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFITE PIROLÍTICO (REF.16)	18
FIG. 5: MODOS ÓPTICOS PERMITIDOS PARA O HOPG (REF.8).....	19
FIG. 6: ESPECTROS RAMAN DO HOPG, OBSERVADOS COM POLARIZAÇÕES (REF.16)	20
FIG. 7: ESTÁGIOS DO GRAFITE INTERCALADO (REF.8).....	24
FIG.8: ESPECTROS RAMAN DE COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADO (REF. 20).....	27
FIG. 9:- ESPECTRO RAMAN HOPG-BR ₂ , INTERCALADO (REF. 8).....	28
FIG. 10: MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE HOPG-BR ₂	30

FIG. 11: MONTAGEM EXPERIMENTAL DE AQUISIÇÃO RAMAN.....	31
FIG. 12:-ESPECTRO RAMAN DO HOPG-BR ₂ A 77K COM A LINHA DE EXCITAÇÃO L=5145 Å	32
FIG. 13: ESPECTRO RAMAN DO BR ₂ (REF. 6)	33
FIG. 14 - ESPECTRO RAMAN E AJUSTE DO C ₁₆ BR ₂ (REF. 1).....	34
FIG. 15: - ESPECTROS RAMAN DO KBR-BR ₂	36
FIG. 16: - ESPECTRO RAMAN DO KBR ₃ (REF. 4).....	37
FIG. 17: MODOS VIBRACIONAIS DA MOLÉCULA SIMÉTRICA PLANAR XY ₂ -BR ₃ (REF. 17)	39
FIG. 18: CONFIGURAÇÃO DO [BR ₃]	39
FIG. 19: MODOS VIBRACIONAIS DE CONFIGURAÇÃO ASSIMÉTRICA DO BR ₃ (REF. 4).....	40
FIG. 20:- ESPECTROS EXPERIMENTAIS DO KI-BR ₂	42
FIG. 21: MODOS ÓPTICOS PERMITIDOS PARA O BR ₂ (REF. 6).....	43
FIG. 22 - AJUSTE COM O ASYST DO KBR-BR ₂	51
FIG. 23 - ESPECTRO RAMAN DO KBR-BR ₂ , L.LASER 5145Å.....	53
FIG. 24-KBR-BR ₂ AJUSTE COM O ORIGIN, LINHA 5145Å.....	54
FIG. 25-AJUSTE DO KI-BR ₂	54

ABSTRACT

The ionic crystals KBr and KI do not present Raman activity. Raman spectra of these crystals after immersing in liquid bromine exhibits lines with frequencies identified as been due to the compounds KBr_3 and IBr , to the allotropic forms $^{79}\text{Br} - ^{79}\text{Br}$, $^{79}\text{Br} - ^{81}\text{Br}$ and $^{81}\text{Br} - ^{81}\text{Br}$ and to the ions Br_3^- and Br_5^- . -Raman spectra of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) intercalated with Br_2 were also investigated. The stage number found was $n=2$, evidenced by the intense peak in $\omega_0 = 244 \text{ cm}^{-1}$ and by its harmonics $2\omega_0$, $3\omega_0, \dots$. Minor structures were also observed in the spectral region dominated by the solid bromine.

RESUMO

Os cristais iônicos KBr e KI não apresentam atividade Raman. Espectros Raman destes cristais, após imersão em bromo líquido, exibiram linhas com frequências identificadas como sendo devida aos compostos KBr_3 e IBr , ao Br_2 e às formas alotrópicas $^{79}\text{Br} - ^{79}\text{Br}$, $^{79}\text{Br} - ^{81}\text{Br}$ e $^{81}\text{Br} - ^{81}\text{Br}$ e aos íons Br_3^- e Br_5^- . - Espectros Raman do grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) intercalados com Br_2 foram estudados. O estágio encontrado foi $n=2$, evidenciado pelo pico intenso em $\omega_0 = 244 \text{ cm}^{-1}$ e pelos seus harmônicos $2\omega_0$, $3\omega_0$, $4\omega_0 \dots$. Estruturas menores foram observadas na região espectral dominada pelo bromo sólido.

INTRODUÇÃO

O objetivo do presente trabalho é estudar a influência do bromo líquido (Br_2) nos cristais KI, KBr. A motivação para este estudo adveio do fato de não ter sido encontrado na literatura até então informações espectroscópica Raman dos cristais acima mencionados imersos em bromo.

O fato notável para tanto é que ambos os cristais são inativos Raman⁽¹⁾ em primeira ordem, mas passam a apresentar esta atividade após a interação com o Br_2 líquido. É relevante salientar que, embora a interação dos cristais com o Br_2 se processe nas camadas moleculares mais externas os espectros Raman não exibiram efeitos exclusivamente de superfície, posto que os mesmos não coincidiram com aqueles resultantes da adsorção do bromo líquido⁽²⁾, evidenciando portanto interações adicionais, tais como combinações entre íons e ou cátions envolvidos, algumas identificadas como devidas ao Br_2 e alguns isótopos, além do Br_2^- , Br_3^- , Br_5^- , IBr e outras simetrias. Estes resultados estão em concordância com dados conhecidos e divulgados^(3,4,5,6,7).

O estudo do grafite pristina altamente orientado (Highly Oriented Pristine Graphite doravante designado somente por HOPG) intercalado com o bromo líquido⁽⁸⁾, e com outros intercalantes, embora ainda aguarde uma discussão mais detalhada que explique a estrutura eletrônica dos compostos assim formados e em particular o C_{8n}Br_2 , com $n = 2$ estudado neste trabalho, foi escolhido por motivos estratégicos devido ao fato de que as técnicas de obtenção de amostras, montagem do equipamento experimental e resultados espectroscópicos Raman já bastante conhecidos^(8,9,10) serviriam, como de fato

serviram, de aprimoramento e domínio da técnica Raman experimental assim como do manuseio do ferramental necessário aos ajustes e identificação das linhas características.

Nos espectros Raman do HOPG intercalado com o Br_2 obtivemos um intenso pico em $\omega_0 = 244 \text{ cm}^{-1}$ e seus harmônicos $2\omega_0$, $3\omega_0$ e $4\omega_0$, além de outras estruturas em torno do ω_0 , possivelmente associadas a saturação de Br_2 .

I - CONSIDERAÇÕES GERAIS

EFEITO RAMAN

Quando radiação monocromática atravessa uma substância transparente ela é invariavelmente atenuada pôr este meio não absorvedor. A energia perdida pelo feixe incidente não é degradada sob forma de calor, mas, em vez disto, ela é espalhada em um ângulo sólido de 4π em torno da amostra. A radiação espalhada em todas as direções contém, além da radiação original, linhas espectrais fracas, simetricamente dispostas em ambos os lados do comprimento de onda original. Estas linhas espectrais são características da substância e podem servir para identificá-la sem ambigüidade. Se a freqüência da radiação incidente é tomada arbitrariamente como sendo o zero, então as freqüências deslocadas corresponderão às freqüência normais da amostra. Esta modulação da freqüência do feixe incidente é o EFEITO RAMAN (ER) e o agente modulante da freqüência da radiação incidente é o conjunto de freqüências normais da amostra, as quais podem ser modos rotacionais ou vibracionais de um gás, ou os modos normais da rede de um cristal, e assim por diante.

Este efeito foi inicialmente predito por Smekal⁽¹¹⁾ em 1923, que estudou o espalhamento de luz por um sistema de dois níveis e encontrou a existência de bandas laterais no espectro espalhado. Posteriormente, em 1928, Raman e Krishnan^(12,13)

observaram o efeito pela primeira vez e, quase ao mesmo tempo, Landsberg e Mandelstam⁽¹⁴⁾ descobriram um efeito similar no quartzo. Usualmente a intensidade da luz espalhada é distribuída através de um espectro de frequências como mostrado na Fig. 1.

As linhas com frequências superiores às da radiação incidente são chamadas linhas Raman anti-Stokes e as de frequência inferiores Raman Stokes.

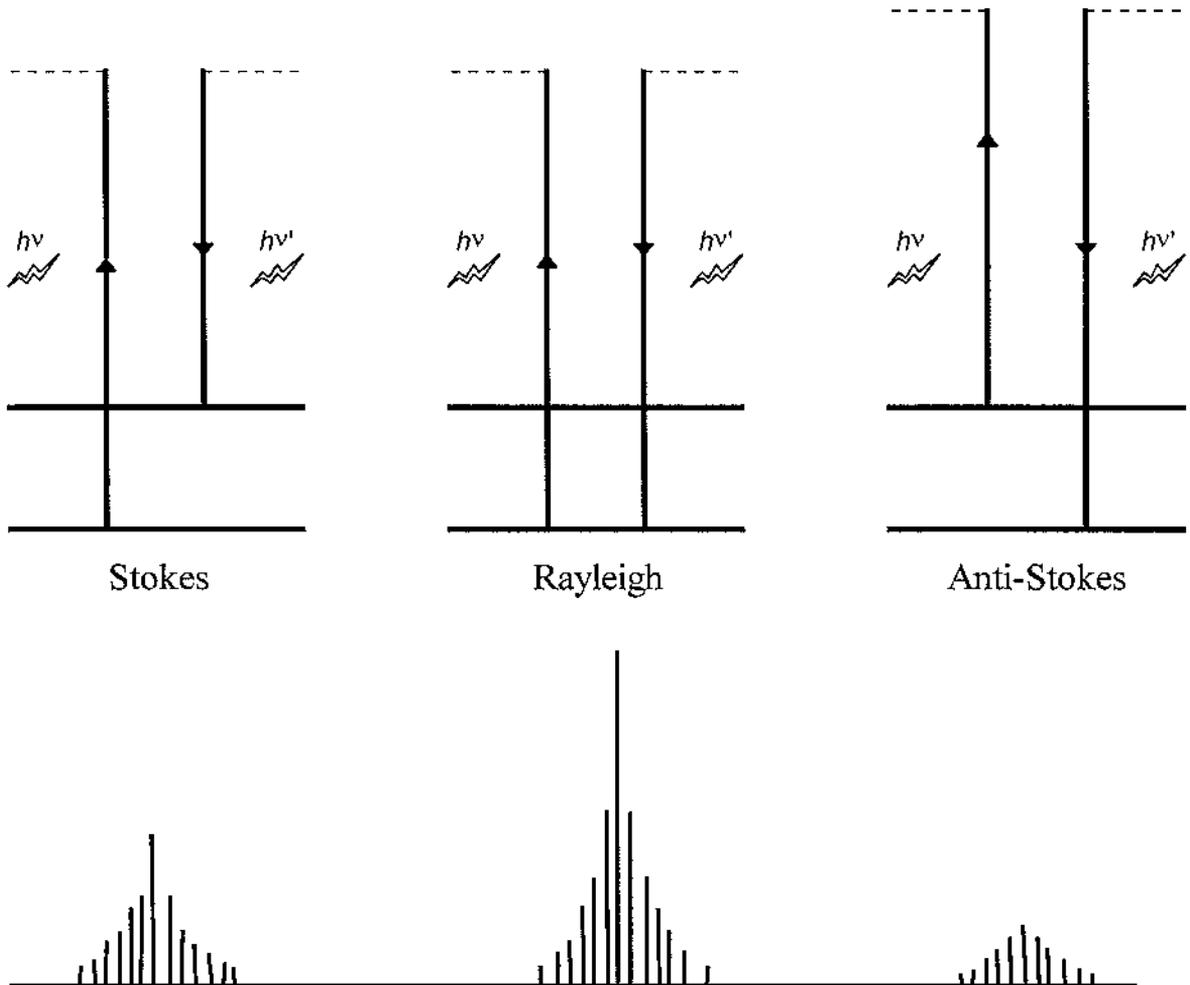


FIG. 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EFEITO RAMAN

Em síntese, o processo de espalhamento Raman normal (em primeira ordem) pode ser resumido, usando-se as leis de conservação do momentum e da energia:

$$\begin{aligned}\pm\omega &= \omega_I - \omega_S \\ \pm\vec{k} &= \vec{k}_I - \vec{k}_S\end{aligned}$$

onde:

\vec{k}_I = vetor de onda do fóton incidente

\vec{k}_S = vetor de onda do fóton espalhado

\vec{k} = vetor de onda do fóton (momentum ganho pelo meio)

ω_I = frequência do fóton incidente

ω_S = frequência do fóton espalhado

ω = frequência do fóton

e o sinal (-) refere-se à linha Stokes e o sinal (+) à linha anti-Stokes.

A grandeza de interesse é a intensidade da luz, espalhada em uma dada frequência ν_s , espalhada por uma molécula por segundo. Como as dimensões atômicas ou moleculares são geralmente da ordem de angstroms e o comprimento de onda da onda eletromagnética é da ordem de milhares de angstroms, a aproximação de Born (campo elétrico constante sobre muitas dimensões moleculares) é quase sempre satisfeita. Além disto se o estado eletrônico da amostra é o estado $^1\Sigma$ (singleto sigma), condição satisfeita pela grande maioria das moléculas, então a intensidade é dada pela teoria das intensidades Raman de Placzek⁽¹⁵⁾. Se a molécula em um estado vibracional \underline{m} é perturbada por um campo elétrico oscilante de frequência ν_o (luz do laser) de tal modo que a molécula passa para o estado vibracional \underline{n} enquanto espalha luz de frequência $\nu_o + \nu_{mn}$ ($\nu_{mn} = \nu_n - \nu_m$), a intensidade total da luz espalhada sobre todas as orientações é dada por:

$$I_{mn} = \frac{2^7 * \pi^5}{3^2 * c^4} \cdot I_0 \cdot (\nu_0 + \nu_{mn})^4 \cdot \sum |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2 \quad (3)$$

onde ρ , σ são independentemente x, y ou z, e

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum \left[\frac{(M_\rho)_m \cdot (M_\sigma)_m}{\nu_m - \nu_0} + \frac{(M_\rho)_{mr} \cdot (M_\sigma)_m}{\nu_m - \nu_0} \right] \quad (4)$$

sendo \underline{r} um estado vibracional da molécula. A quantidade $(M_\rho)_{mn}$ é definida como

$$(M_\rho)_{mn} = \int \psi_i \cdot \mu_\rho \cdot \psi_j d\sigma \quad (5)$$

com

$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$ onde, $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo da molécula e α a polarizabilidade molecular.

As equações acima fornecem informações relevantes como:

- 1) Para qualquer substância, a diferença entre as freqüências da excitação e espalhada (linha Raman) é constante e independente da freqüência de excitação;
- 2) A intensidade espalhada é diretamente proporcional à quarta potência da freqüência de excitação;
- 3) Medidas de concentração molecular são diretas, visto que a intensidade é linear com a concentração.

CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DA MOLÉCULA Br_2

A estrutura cristalina do Br_2 está ilustrada na Fig. 2. O Br_2 pertence ao grupo espacial $D_{2h}^{18} - \text{Cmca}$ com duas moléculas por célula unitária. A distância intermolecular mais próxima é de 3,3 Å.

As principais características do Br_2 podem ser resumidas na forma:

Temperatura de fusão = $-7,2^\circ\text{C}$

Temperatura de vaporização = $58,78^\circ\text{C}$ (a 760 mm de Hg)

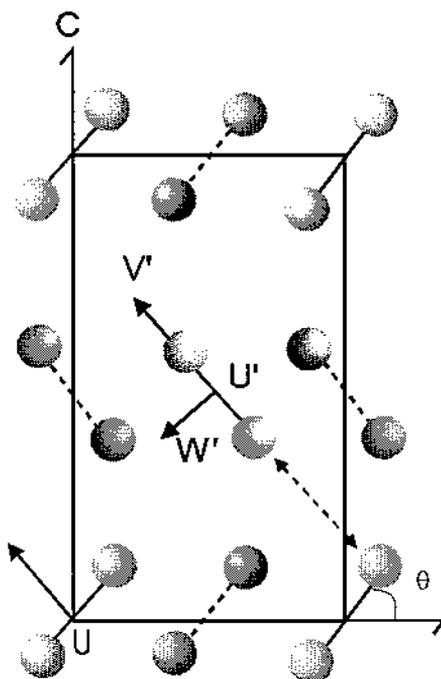
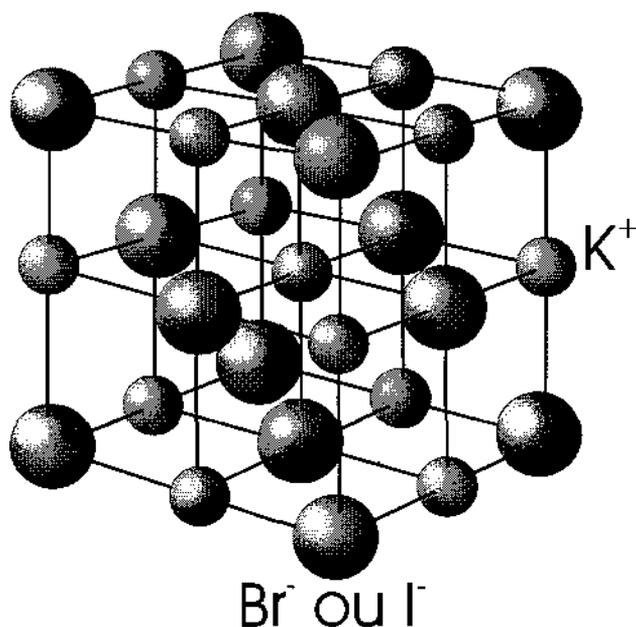


FIG. 2: ESTRUTURA CRISTALINA DO Br_2 (REF.1)

ESTRUTURA DOS CRISTAIS KBr E KI

Pelo exame da Fig. 3, vemos que no brometo de potássio existem planos formados por íons de potássio que se alternam com íons de brometo. O KBr e o KI pertencem ao grupo de cristais cúbicos com dois átomos por célula unitária. O número máximo de modos fundamentais ativos Raman e infravermelho é igual a $3n-3$ (onde n é o número de átomos por célula unitária). Assim, tanto para o KBr como para o KI, o número máximo de modos ativos é igual a três. Devido à natureza cúbica destes cristais as vibrações podem ocorrer em qualquer direção do espaço resultando em um modo triplamente degenerado com uma única frequência de absorção característica. Como o único modo de vibração do KBr (e do KI) é Raman inativo⁽¹⁾, estes materiais não apresentam espectro Raman de primeira ordem.



ESTRUTURA E LIGAÇÕES DO GRAFITE

Em todos os cristais existem planos que são constituídos de íons, átomos ou moléculas de um determinado tipo. Quando a energia de ligação dentro de um dado plano é apreciavelmente maior do que entre os planos, a estrutura é dita ser lamelar, isto é, mesmo submetido a algum processo físico ou químico a estrutura de cada plano permanece intacta mesmo que as distâncias entre eles sejam alteradas.

Na tabela periódica existem cinco elementos que formam estruturas lamelares: (C, P, As, Tb e Bi), sendo o carbono responsável pela estrutura do grafite: o grafite tem forte ligação sp^2 no plano de átomos de carbono, sendo que a distância internuclear de 1,42 Å é intermediária entre a distância de uma ligação simples e a distância de uma ligação dupla. Estes planos de carbono são interligados por uma fraca interação de Van der Waals, produzida pelo orbital π deslocalizada devido ao fato dos sistema de elétrons π estarem deslocados sobre os dois lados do plano, a interação entre o sistema de elétron π é responsável pelo empilhamento planar. A seqüência planar forma uma estrutura hexagonal abab... ou ligeiramente menos estável abcabc..., romboédrica.

Na estrutura hexagonal⁽¹⁶⁾ três átomos de carbono de cada hexágono do plano A estão sobre os átomos do plano B adjacente e os outros três átomos sobre os centros dos hexágonos adjacentes do plano B, tendo 4 átomos por célula unitária (Fig. 4).

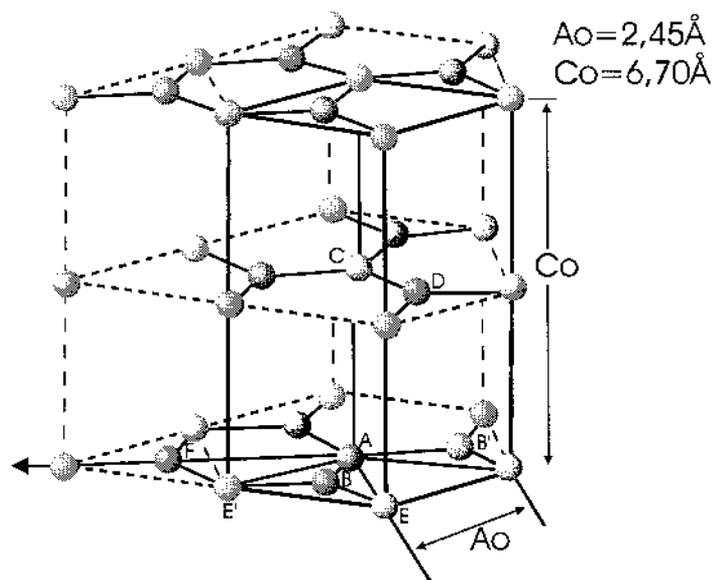


FIG. 4: ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFITE PIROLÍTICO (REF.16)

Na estrutura romboédrica de cada hexágono do plano C, três átomos são coincidentes com átomos do plano A e três com os do plano B.

Nestas duas formas de estrutura, temos a mesma distância entre os planos de $3,354 \text{ \AA}$, mas se a ordem de empilhamento torna-se aleatória a distância cresce para $3,44 \text{ \AA}$. Pauling⁽¹⁷⁾ sugeriu que somente as lâminas com maior separação tem estrutura ressonante simétrica com todas as ligações de igual comprimento: $1,42 \text{ \AA}$. Aquelas com menor espaçamento tem uma estrutura quinóide, com uma ligação dupla e duas simples em cada átomo de carbono. Isto, enfatiza Pauling, permite melhor compactação das lâminas superimpostas e também de acordo com a compressibilidade do grafite em uma direção paralela aos planos.

Sabemos também que o ângulo de ligação da estrutura lamelar do grafite é de 120° .

PROPRIEDADES DA REDE DO GRAFITE

O grafite monocristalino pertence ao grupo espacial D_{6h}^4 e possui 12 modos vibracionais (em $\bar{q} = 0$). Estes modos estão ilustrados na Fig.4 e são classificados como⁽¹⁰⁾ 03 modos acústicos ($A_{2u} + E_{1u}$), 03 modos ativos no infravermelho ($A_{2u} + E_{1u}$), 04 modos ativos no Espalhamento Raman ($E_{2g1} + E_{2g2}$) e 2 modos silenciosos ($B_{1g1} + B_{1g2}$).

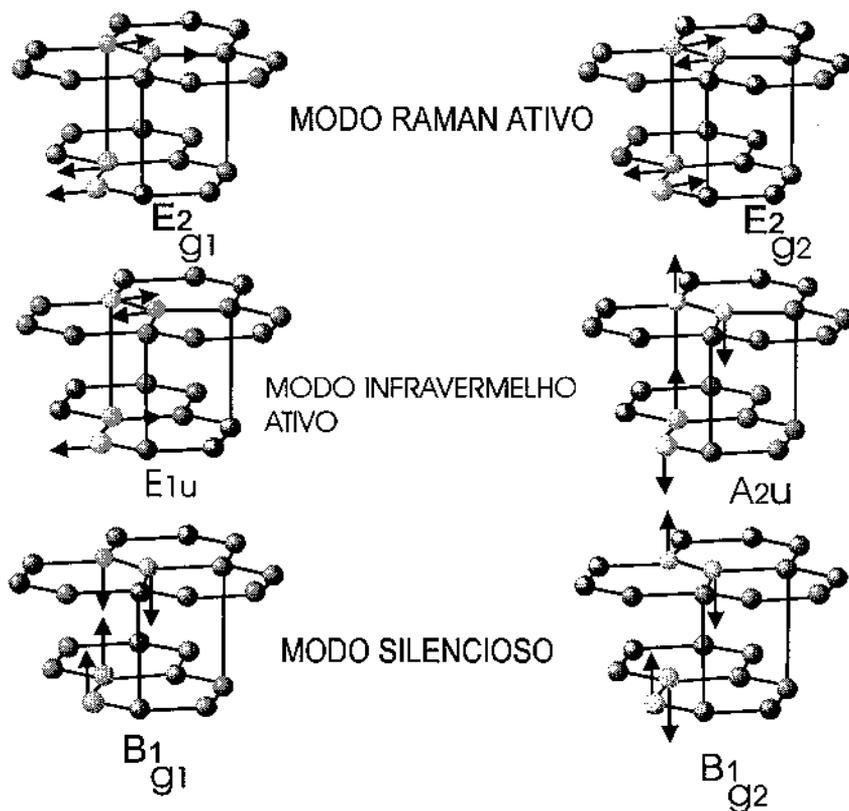


FIG. 5: MODOS ÓPTICOS PERMITIDOS PARA O HOPG (REF.8)

As frequências características dos modos ativos Raman e do modo ativo no infravermelho no plano E_{2g2} , $\omega = (1582 \pm 1) \text{cm}^{-1}$ ⁽¹⁶⁾ e como $\omega = (1588 \pm 2) \text{cm}^{-1}$ ⁽¹⁸⁾, respectivamente.

O modo infravermelho ativo fora do plano A_{2u} foi reportado situando-se em $\omega=(868\pm 1)\text{cm}^{-1}$ ⁽¹⁰⁾. As identificações do modo E_{2g1} (Raman) em $\omega=48\text{cm}^{-1}$ e do modo B_{1g1} (Modo "silent" fora-do-plano) em $\omega=128\text{cm}^{-1}$ foram feitas através de espalhamento inelástico de neutrons no ramo do fônon de baixa frequência ($<470\text{cm}^{-1}$) ⁽¹⁹⁾. Os espectros Raman do grafite monocristalino para diferentes polarizações estão ilustrados na Fig. 6.

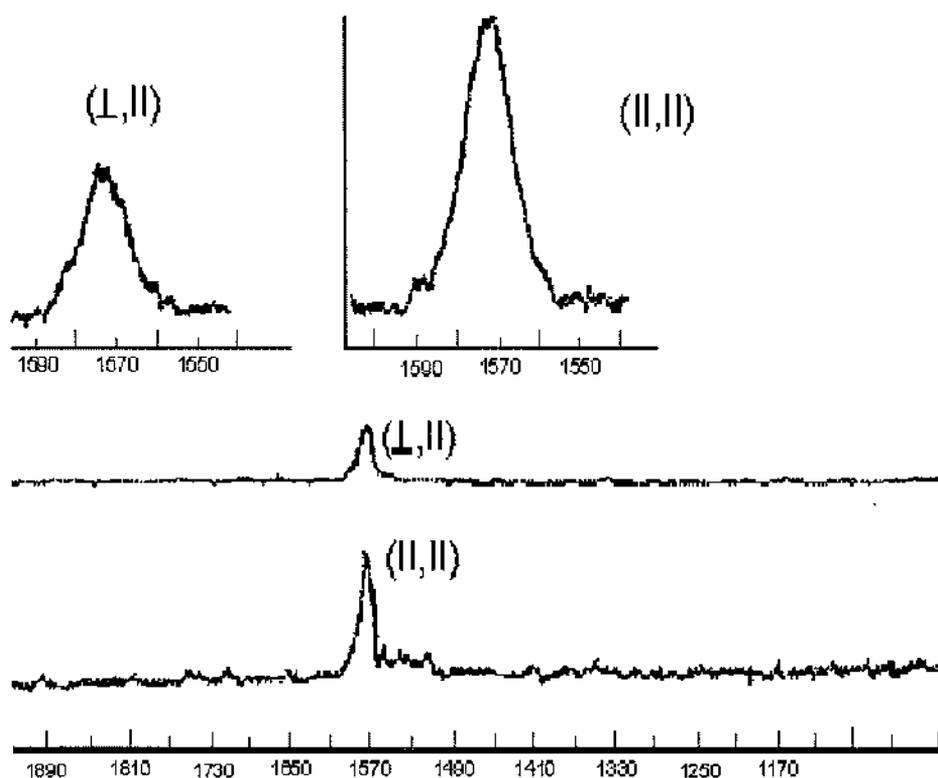


FIG. 6: ESPECTROS RAMAN DO HOPG, OBSERVADOS COM POLARIZAÇÕES (REF.16)

CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADO

Os átomos intra-planares no grafite monocristalino estão fortemente ligados através de ligação eletrônica σ e os átomos das camadas inter-planares são fracamente ligados através da ligação eletrônica π . Este comportamento anisotrópico das ligações químicas permite a introdução de átomos (ou moléculas) entre os planos de grafite. O processo de intercalação no grafite é de natureza Física e Química. A natureza da ligação entre os átomos de carbono e do intercalante depende fortemente deste último. Dependendo do caráter da ligação, os compostos de grafite intercalados podem ser classificados em dois grupos.

i) ligação é covalente: inclui óxido de grafite, monofluoreto de carbono e monofluoreto de tetracarbono. Este tipo de ligação é favorecido pela presença de ligações duplamente conjugadas dentro dos planos de carbono. Os planos das camadas tomam uma forma ondulante, devido às mudanças das ligações da forma trigonal (sp^2) para a forma tetragonal (sp^3). Esta mudança estrutural reduz significativamente o caráter semi-metálico do grafite.

ii) ligações parcialmente iônicas (ou polares): sais de grafite (nitrato de grafite, sulfato de grafite), compostos metálicos grafite-alcalino, compostos grafite-halogênios, compostos grafite-metal-cloro, etc. O grau de ionicidade nos compostos deste grupo é muito baixo. No entanto, muitos dos intercalantes deste grupo retêm sua identidade molecular na rede do grafite. A natureza das ligações iônicas são muito mais complicadas do que em muitos sólidos totalmente iônicos, onde íons simples são envolvidos.

As propriedades eletrônicas do grafite são afetadas pela presença dos intercalantes. Ligações iônicas com os átomos intercalantes envolvem troca de elétrons com os átomos de C dos planos do grafite. Em outras palavras, os átomos intercalantes podem atuar como dopantes (doadores ou aceitadores) no composto de grafite. O efeito da dopagem sobre as propriedades eletrônicas do grafite faz deste tipo de composto intercalados, bastante interessantes tanto para aplicações como para a pesquisa fundamental. Esta dissertação envolve o estudo de compostos intercalados com ligações iônicas.

PREPARAÇÃO E INTERCALAÇÃO: Grafite - Bromo

No processo de intercalação os átomos de carbono no HOPG permanecem nos planos e, em primeira aproximação, mantêm suas distâncias internucleares de $1,42\text{\AA}$ (ligações sp^2). Entretanto, algumas ou todas as distâncias interplanares são mais ou menos dobradas e estes espaços contém a substância intercalada, que nós chamaremos de intercalante.

A razão entre o número de átomos de carbono e do intercalante é, em geral, um número inteiro.

O método de preparação do HOPG- Br_2 consiste em manter os reagentes sob temperatura e pressão controladas, em ampolas seladas.

As curvas de absorção possuem geralmente mudanças de inclinação na região de determinadas composições e por difração de raio-X são verificados serem os vários estágios. Lembrando que o estágio n é determinado pelo número n de camadas de grafite entre duas camadas do intercalante (Fig. 7).

Para o Br_2 , o estágio próximo à pressão de saturação é $n=2$ e para pressão mais baixa é possível obter estágios $n=3, 4$ ou 5 (dependendo das condições de pressão e temperatura).

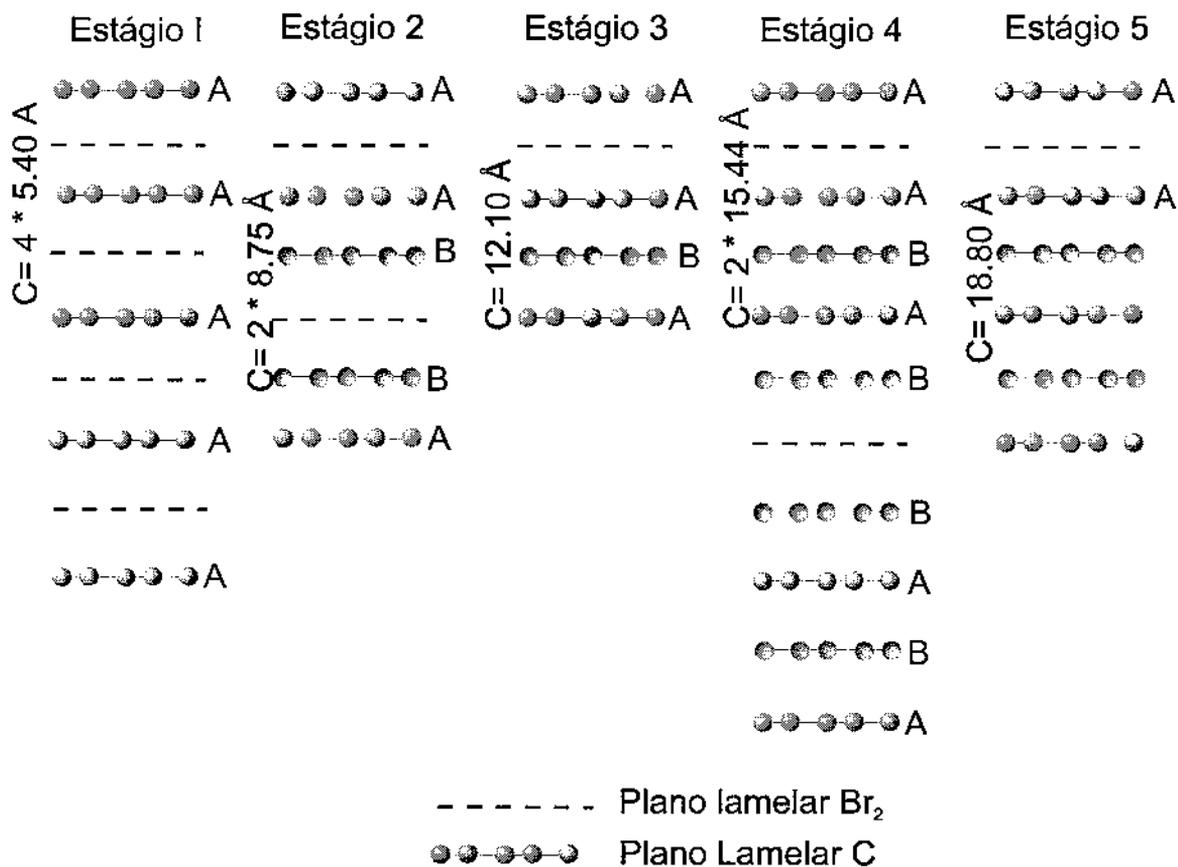


FIG. 7: ESTÁGIOS DO GRAFITE INTERCALADO (REF.8)

PROPRIEDADES OPTICAS

Devido ao fato de que a espectroscopia inelástica Raman⁽¹⁶⁾ e de neutrons⁽¹⁹⁾ são fenômenos de espalhamento, a mudança na energia entre os vetores de onda incidentes e espalhadas (fótons ou neutrons) é medida para sabermos a energia do fóton emitido ou absorvido. No caso de espectroscopia Raman como os vetores de onda dos fótons são pequenos (em relação as ondas de Brillouin) os espectros de 1ª ordem são essencialmente limitadas a observação de modos de rede próximos ao centro da zona de Brillouin.

Para o grafite prístina, por exemplo, os espectros Raman de 1ª ordem fornecem somente informações sobre fônons de $\vec{q} \cong 0$.

A informação sobre relações de dispersão de fônons para outros pontos na zona de Brillouin é obtida da análise dos espectros Raman de 2ª ordem, onde as contribuições são feitas por pares de fônons com vetores de onda $+\vec{q}$ e $-\vec{q}$. Assim, linhas Raman de 2ª ordem são geralmente largas, devido a contribuição de muitos pares de fônons. Entretanto uma grande ênfase é dada aos fônons nas regiões da zona de Brillouin devido à alta densidade de estados. Para os compostos de grafite intercalado o fenômeno de dobramento de zona é de grande interesse. Através deste outros pontos da zona de Brillouin podem contribuir para espectros Raman de 1ª ordem. Estes fenômenos de dobramento de zona ocorrem devido a alta simetria da rede do grafite que é muito similar a dos compostos de intercalação. Assim, as considerações das simetrias da rede do grafite e dos seus compostos de intercalação são importantes para a interpretação dos processos físicos envolvidos no processo de intercalação. Devido à alta absorção óptica

do grafite, e dos seus compostos intercalados, experimentos de espalhamento Raman são convenientemente efetuados em superfícies fase-c clivadas usando-se uma geometria de retro-espalhamento e ângulo de Brewster.

Fótons incidentes são fornecidos por laser contínuo de Ar⁺ e a radiação espalhada é analisada por monocromador duplo. Para prevenir instabilidade e dessorção do intercalante, as medidas Raman são realizadas a baixa temperatura ($T \cong 77\text{K}$) e com baixa excitação.

ESPECTROS RAMAN DO GRAFITE INTERCALADO

Os espectros Raman dos compostos de grafite intercalados^(20,8,21), tais como $C_{36}Rb$, PG/ICl, PG/IBr e PG/Br₂ exibem uma estrutura de duplete em frequências próximas ao pico singlete E_{2g_2} encontrado no grafite prístina (Fig. 8). A estrutura duplete mostra uma separação de $\approx 20\text{cm}^{-1}$ em relação ao pico de frequência mais baixa, próxima ao singlete do grafite puro.

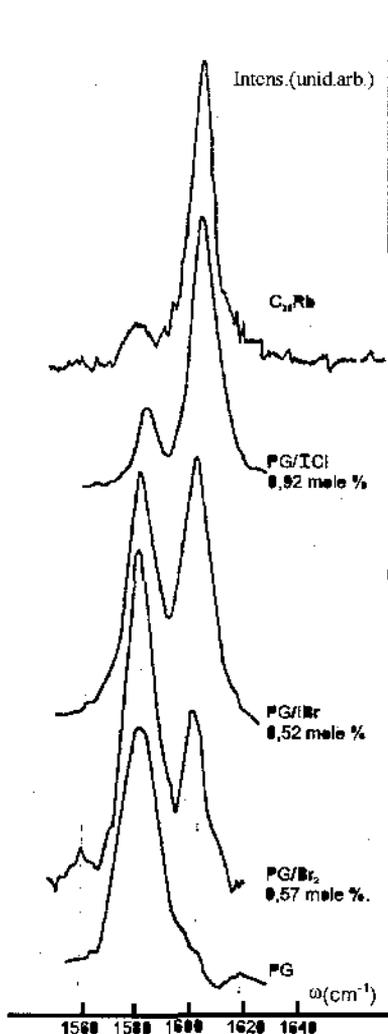


FIG.8: ESPECTROS RAMAN DE COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADO (REF. 20)

Se os intercalantes são halogênicos, o deslocamento de frequência de ambos os picos em relação ao pico do grafite puro cresce ligeiramente com a concentração do intercalante. Porém, a diferença de frequência entre os picos é essencialmente independente da concentração⁽²⁰⁾. Por outro lado, a intensidade relativa dos picos do dubleto apresentam uma forte dependência com a concentração de intercalante. O aumento da concentração, reduz a intensidade relativa da componente de frequência mais baixa e aumenta a intensidade relativa da outra componente. A intensidade dos modos pode depender da energia de excitação do laser através de um efeito de intensificação de ressonância envolvendo os níveis eletrônicos do sistema, conforme espectro obtido por M. Dresselhaus e outros na Fig. 9.

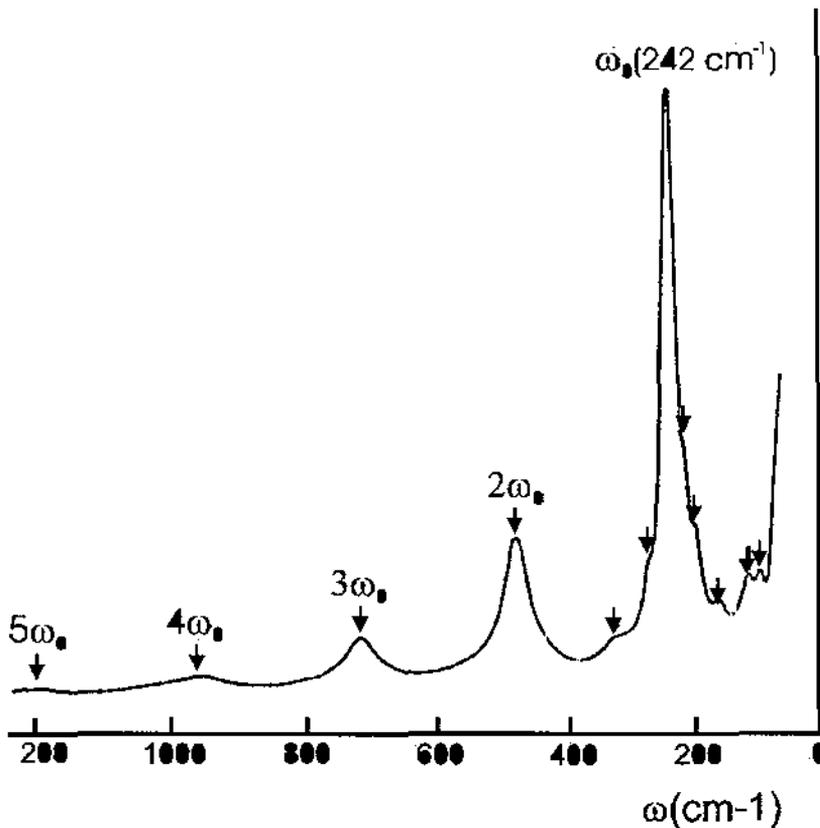


FIG. 9.- ESPECTRO RAMAN HOPG-BR₂, INTERCALADO (REF. 8)

II - OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

OBTENÇÃO

O grafite pirolítico (HOPG) foi obtido da Union Carbide (E.U.A.). Ele foi cortado paralelo ao eixo C, com uma serra de fio de diamante, estando preso a uma lâmina de vidro com cera, previamente derretida. Após ser retirado da lâmina, ele foi clivado paralelo ao plano basal, usando fita adesiva mágica da 3M, que foi descolada com tricloretileno, ficando as amostras com aproximadamente $(4,0 \times 4,0) \text{mm}^2$ com espessura da ordem de 1,0mm.

O KBr e o KI foram crescidos no IFQSC-USP-São Carlos. Utilizamos cristais de $(4,0 \times 4,0) \text{mm}^2$ com espessura de aproximadamente 1,0mm.

O bromo utilizado foi adquirido do Grupo Química Br₂-pa-acs.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Fig. 10 mostra o esquema experimental utilizado na preparação do HOPG-Br₂: este sistema é composto de tubos, conexões, válvulas de vidro e uma bomba de vácuo. O sistema é inicialmente evacuado ($P \approx 10^{-2}$ torr) e o reservatório (tubo de vidro) no qual se encontra o bromo é isolado (válvula V₁ fechada) e resfriado à temperatura do nitrogênio líquido. Depois do sistema devidamente limpo (com V₂, V₃ e V₄ abertas), com o Br₂ à temperatura ambiente, a quantidade de gás (Br₂) a ser introduzida na ampola onde se encontra o HOPG é controlada através das válvulas V₁ e V₂ (com V₃ e V₄ fechadas). Após

tempo necessário para a intercalação do grafite pelo bromo a ampola contendo o HOPG- Br_2 foi selada e transferida para o criostato onde foram realizadas as medidas.

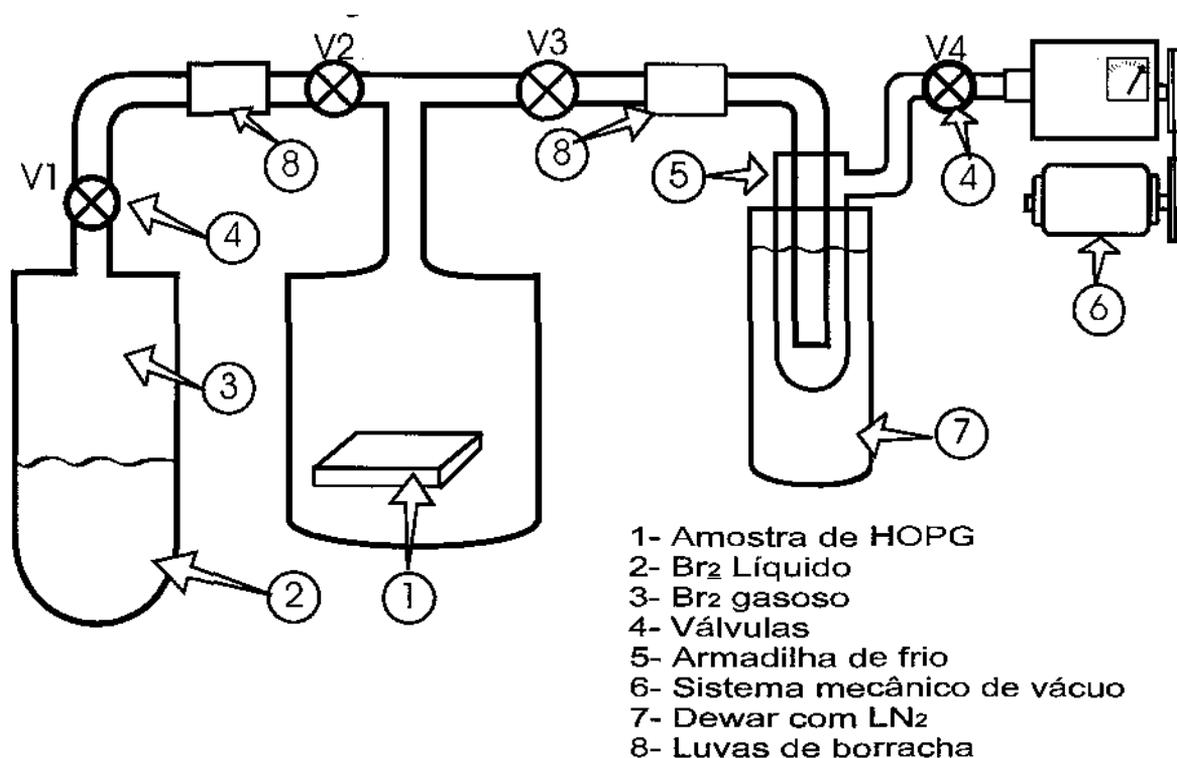


FIG. 10: MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE HOPG- Br_2

As amostras de KBr-Br_2 e KI-Br_2 , após a clivagem nas dimensões de aproximadamente $4,0 \times 4,0 \times 1,0\text{mm}^3$, são limpas com metanol e imersas em recipiente de vidro pirex com tampa esmerilhada contendo bromo líquido. Este sistema permanece à temperatura ambiente, (ou a 0°C). As amostras são mantidas no bromo líquido por um tempo mínimo de 16 horas e por um tempo máximo de 7 dias, sendo então removidas do Br_2 e rapidamente transportadas para o criostato cheio de N_2 líquido para evitar a saída do Br_2 .

III - MONTAGEM EXPERIMENTAL DE ESPALHAMENTO RAMAN

A fonte de radiação utilizada foi um laser de Argônio (Spectra Physics, 166), com aproximadamente 4W de potência de saída em todas as linhas(L= 5145Å, 4965Å, 4880Å, 4765Å e 4579Å).

A análise da radiação espalhada é feita através de um espectrometro duplo (Spex, modelo 1401-3/4 m.), uma fotomultiplicadora refrigerada modelo FW-130, um eletrômetro (Keithley Instruments 610-C), um registrador (HP 7100-BM). Os detalhes do arranjo experimental utilizado estão ilustrados na Fig11.

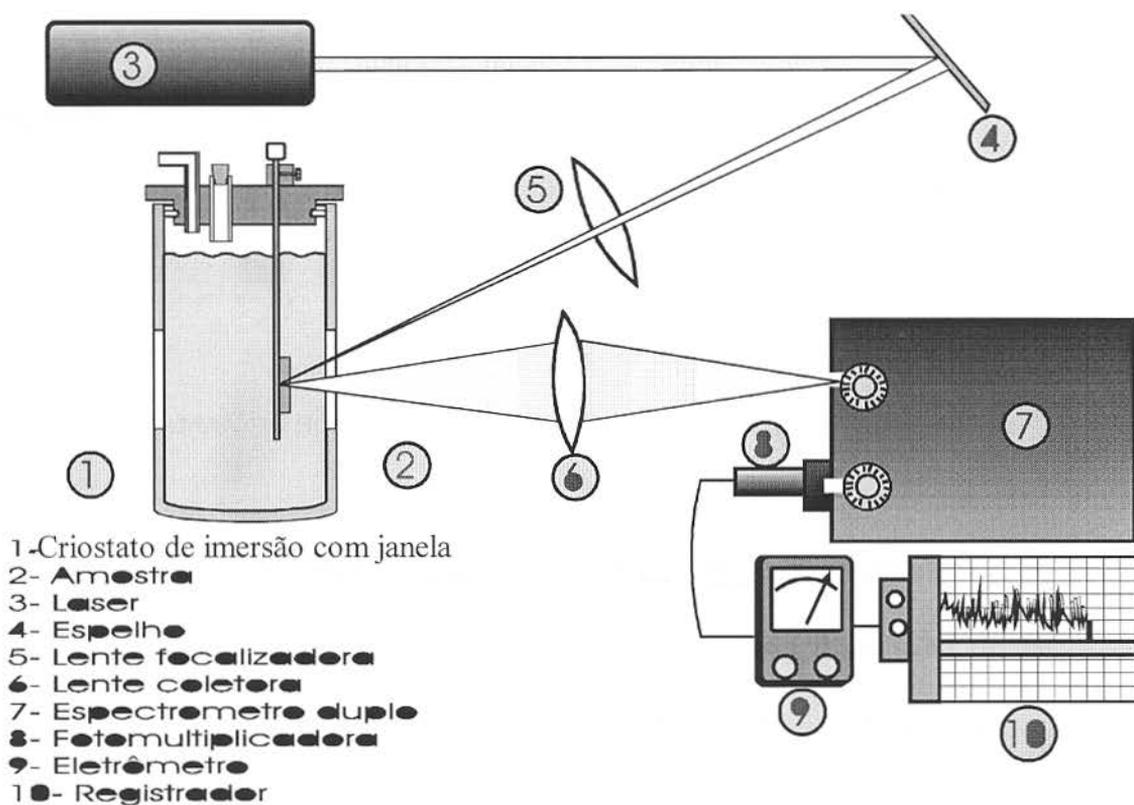


FIG. 11: MONTAGEM EXPERIMENTAL DE AQUISIÇÃO RAMAN

IV - RESULTADOS OBTIDOS

ESPECTRO RAMAN DO HOPG INTERCALADO COM O BROMO

A característica de baixa-freqüência mais pronunciada no espectro Raman do HOPG-Br₂ (vide Fig.12) é o pico intenso em $\omega_0=244\text{cm}^{-1}$, e seus respectivos harmônicos $2\omega_0$, $3\omega_0$ e $4\omega_0$.

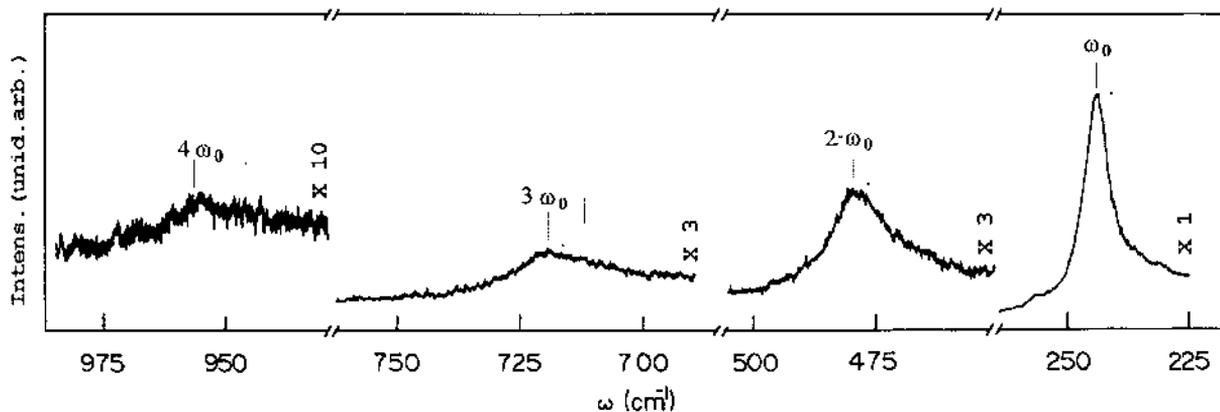


FIG.12:-ESPECTRO RAMAN DO HOPG-Br₂ A 77K COM A LINHA DE EXCITAÇÃO $\lambda=5145 \text{ \AA}$

A correspondência da principal característica espectral ω_0 no HOPG-Br₂, deslocada de 56 cm^{-1} da linha associada com o modo de distensão do Br₂ sólido em $\omega=300\text{cm}^{-1}$ (vide Fig. 13), fornece forte suporte experimental para a identidade do composto C_{8n}Br₂, estágio n=2, concordando portanto com o resultado obtido por M. Dresselhaus conforme Fig. 9.

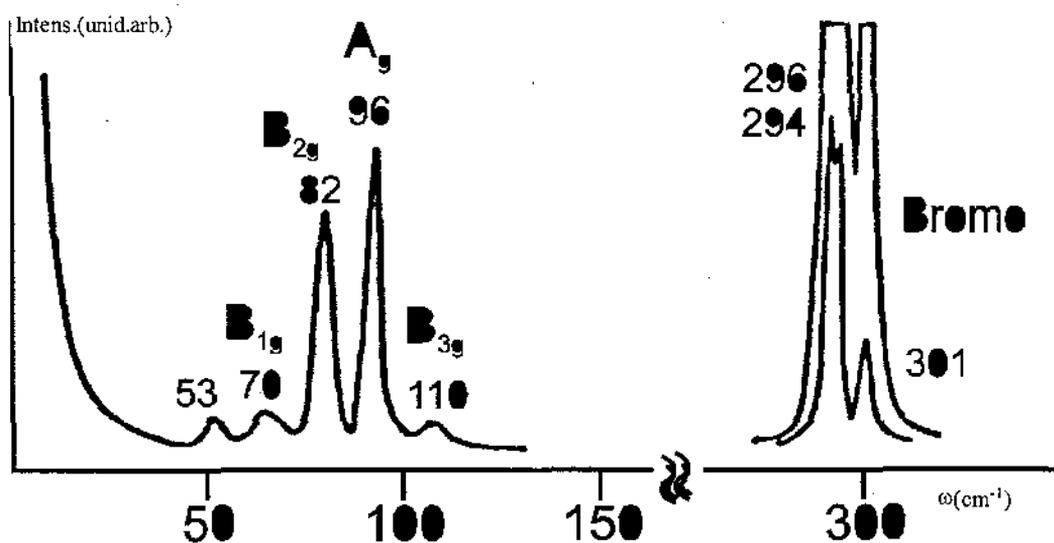


FIG. 13: ESPECTRO RAMAN DO BR₂ (REF. 6)

Um suporte adicional para a identidade molecular do Bromo no composto C_{8n}Br₂ provém da observação dos efeitos Raman ressonantes associados com um rápido acréscimo na intensidade de uma linha Raman quando a energia de excitação do laser é próxima da transição eletrônica⁽⁸⁾. A observação de um forte efeito de intensidade ressonante para a linha intercalante $\omega_0=244\text{cm}^{-1}$ (Fig. 12) e a ausência de tais efeitos para a linha do grafite $E_{2g2}\approx 1600\text{cm}^{-1}$ (vide Fig. 6) nas lâminas de grafite limítrofes, indicam que a transição eletrônica responsável pelo fenômeno de intensificação ressonante é uma transição eletrônica envolvendo "níveis" do bromo. - Além disso, um número de estruturas menores são observadas principalmente em fonons de baixas energias, os quais observados com maior resolução, provavelmente exibiriam também resultados semelhantes aos que P.C. Eklund e outros descrevem para o estágio 2. Na figura 14 podemos observar resultados de uma investigação mais detalhada da vizinhança de ω_0 . O

espectro, na região $90 < \omega_0 < 300 \text{ cm}^{-1}$ é exibido em escala expandida para o estágio $n=2$ da amostra saturada de bromo. No intervalo de frequência na vizinhança de 300 cm^{-1} são vistas linhas largas e pouco intensas devidas à presença de pequenas regiões de bromo sólido no composto intercalado. O resumo das análises está apresentado na Tabela I.

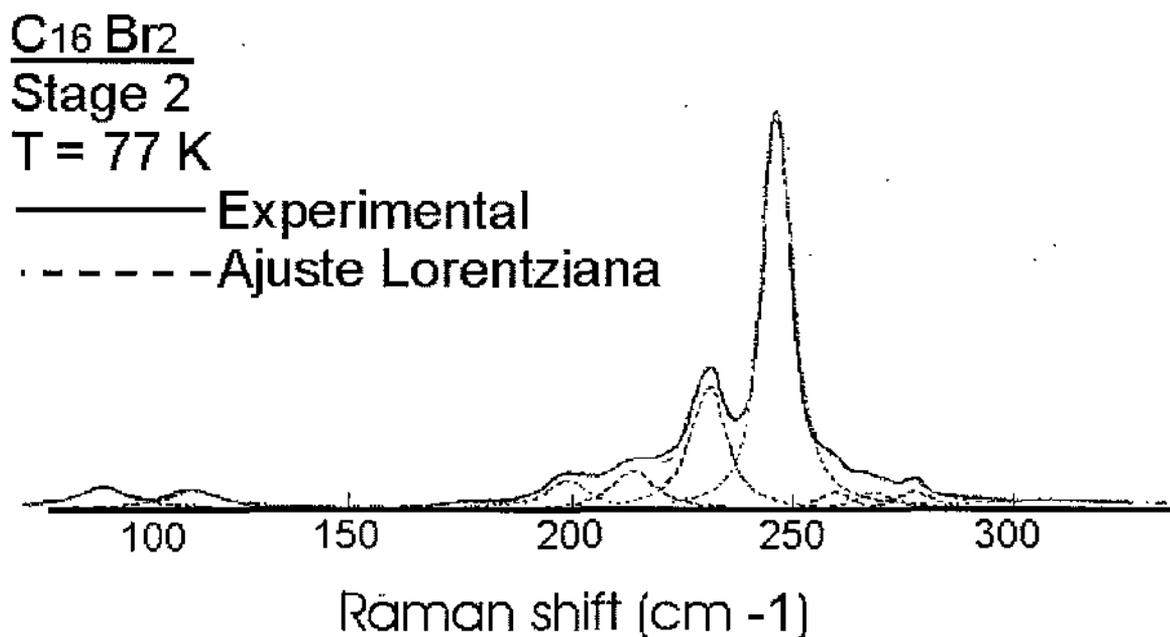


FIG. 14 - ESPECTRO RAMAN E AJUSTE DO C₁₆BR₂ (REF. 1)

TABELA I

HOPG - Br ₂		
$\omega(\text{cm}^{-1})$	$\omega(\text{cm}^{-1})$	$\omega(\text{cm}^{-1})$
Este Trabalho	Ref. 1	Ref. 2
244	242	213.5
480	484	230.5
715	726	246.5
954	968	259
1197	1210	269.5
		277
		310

1 - M. S. Dresselhaus et al, Mater. Sci. Eng. 1977

2 - P. C. Eklund et al, Phys. Rev. B 1978

RESULTADOS OBTIDOS PARA O KBr-Br₂

Para o KBr-Br₂ foram feitos espectros Raman, a 77K, com diferentes frequências de excitação (5145Å, 4965Å, 4880Å, 4765Å e 4579Å) e os resultados obtidos estão mostrados na Fig. 15.

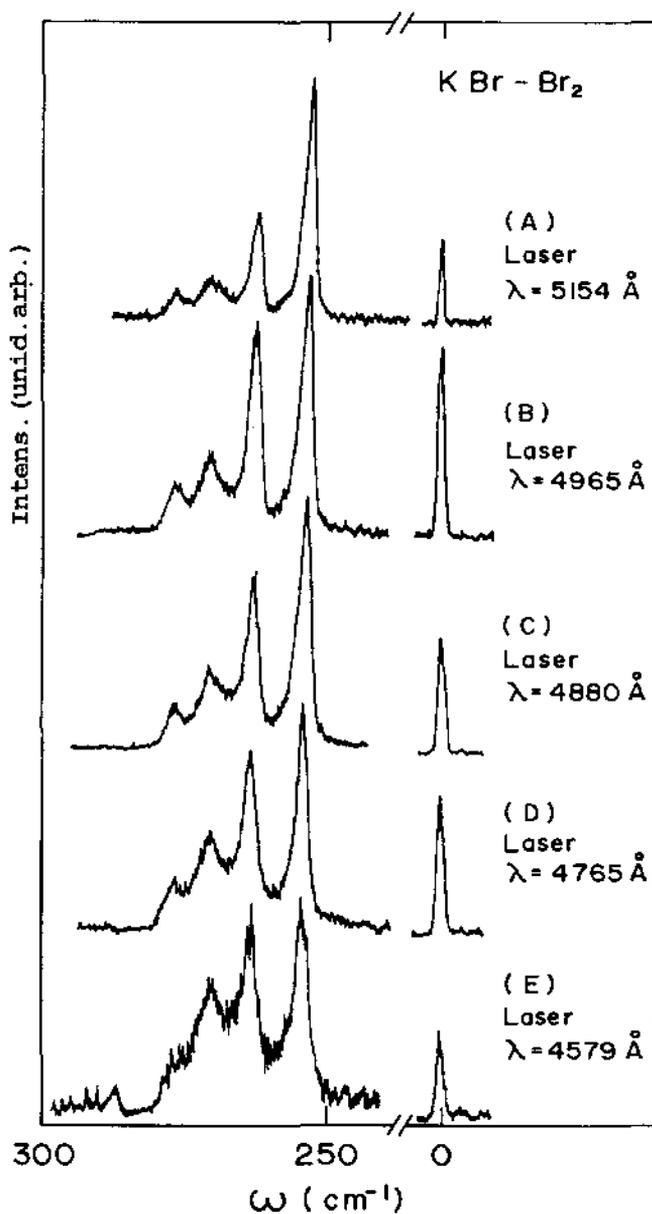


FIG. 15: - ESPECTROS RAMAN DO KBR-BR₂

Desta figura pode-se observar quatro linhas na região de alta frequência:

$\omega = 263, 273, 280$ e 285cm^{-1} (vide Tabela I I), segundo ajustes realizados com o pacote ASYST. Estes espectros apresentam linhas similares a de um componente típico do composto KBr_3 ⁽⁴⁾, conforme Fig. 16, que consiste de íons K^+ e de íons assimétricos Br_3^- que pode ser entendido como um complexo na forma Br_2-Br^- .

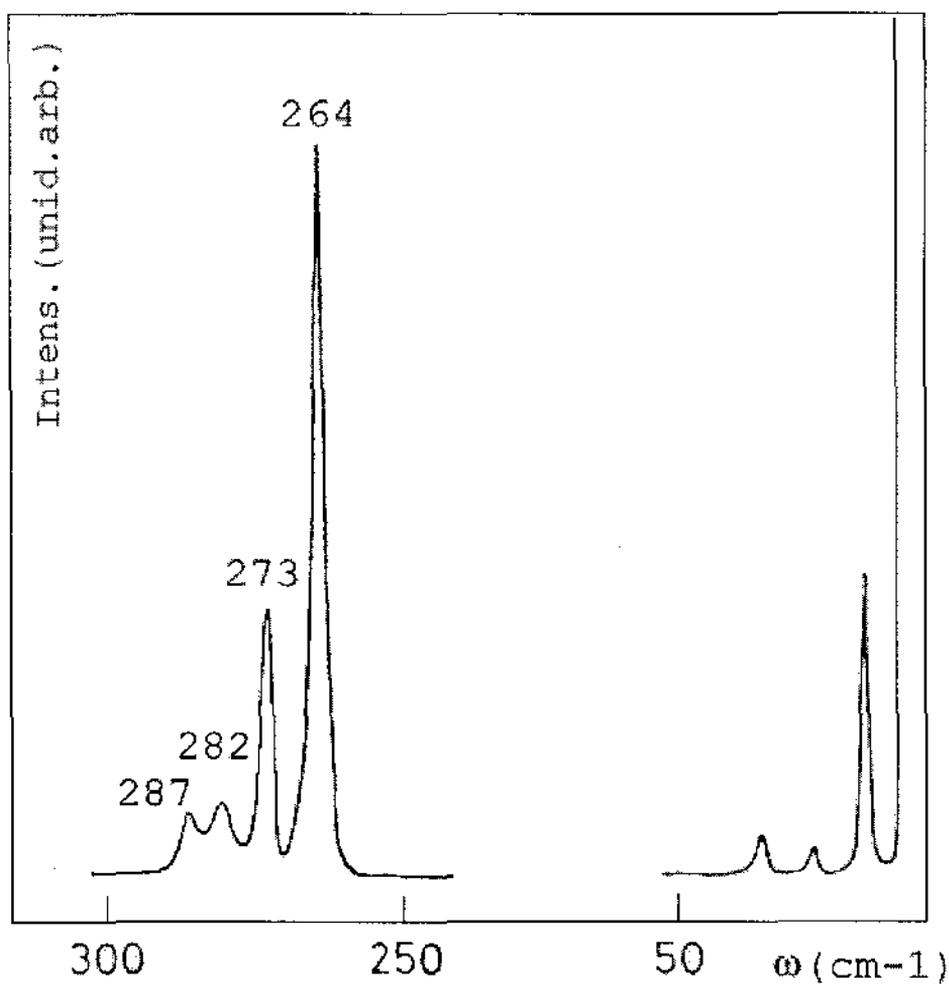


FIG. 16: - ESPECTRO RAMAN DO KBr_3 (REF. 4)

TABELA II

KBr - Br ₂			Br ₂ (Ref. 3)	
ω (cm ⁻¹) (Ref. 1)	ω (cm ⁻¹) KBr ₃ (Ref. 2)	ω (cm ⁻¹) (Ref. 4)	ω (cm ⁻¹)	Simetria
	19			
	27		53	
	35		70	B _{1g}
263	264	83	82	B _{2g}
272	273	97	96	A _g
280	282	270	110	B _{3g}
286	287		294	⁸¹ Br - ⁸¹ Br
			296	⁷⁹ Br - ⁸¹ Br
			301	⁷⁹ Br - ⁷⁹ Br

1 - Este trabalho

2 - Gabes and H. Gerdin, J. Mol. Structure, 14 (1972)

3 - Suzuki et all ,J. Chem. Phys. 51 (1969)

4 - Tese de Mestrado (Ayrton A. Bernussi , IFGW - UNICAMP, 1984)

A simetria molecular deste complexo pode ser assumida na forma de três átomos dispostos assimetricamente em um mesmo plano. Esta hipótese é feita baseando-se nos resultados obtidos por Evans e Lo⁽⁵⁾ onde foram observados duas freqüências em $\omega=160$ e $\omega=190\text{cm}^{-1}$ para o íon Br_3^- . A assimetria deste complexo pode dar origem aos diferentes modos Raman de acordo com sua disposição espacial. No caso de uma molécula simétrica XY_2 (planar) os modos vibracionais são designados segundo a configuração da Fig. 17.

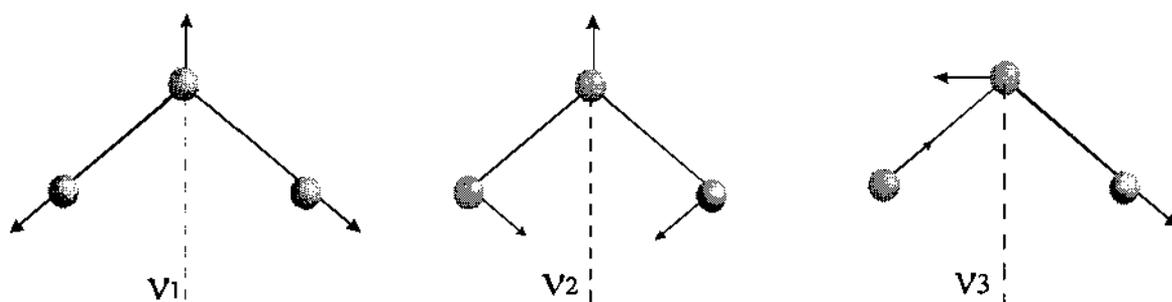


FIG. 17: MODOS VIBRACIONAIS DA MOLÉCULA SIMÉTRICA PLANAR $\text{XY}_2\text{-BR}_3$ (REF. 17)

Como os espectros Raman do complexo Br_3^- apresentam uma configuração assimétrica, (vide Fig. 18) esta pode ser linear ou não.

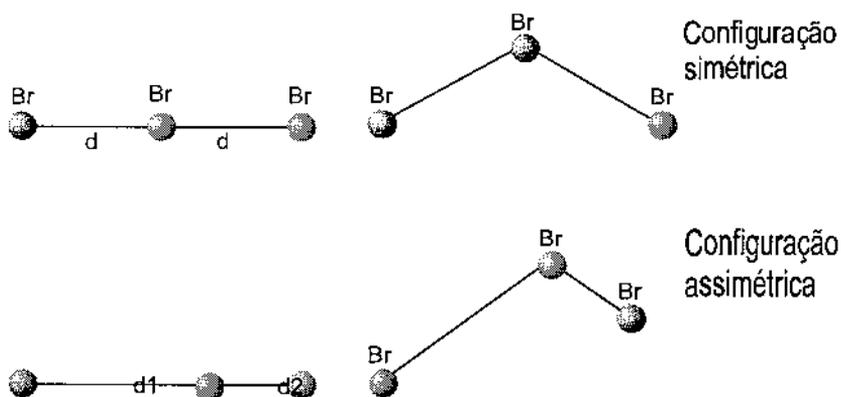


FIG. 18: CONFIGURAÇÃO DO $[\text{BR}_3]$

Do ponto de vista das ligações química os modos de vibração ν_1 e ν_2 podem ser agrupados e, os modos de extensão de vibração podem ser subdivididos em

quatro modos no grupo espacial D_{2h} , com dois modos Raman ativos e dois modos IV ativos de acordo ⁽⁴⁾ com a Fig. 19.

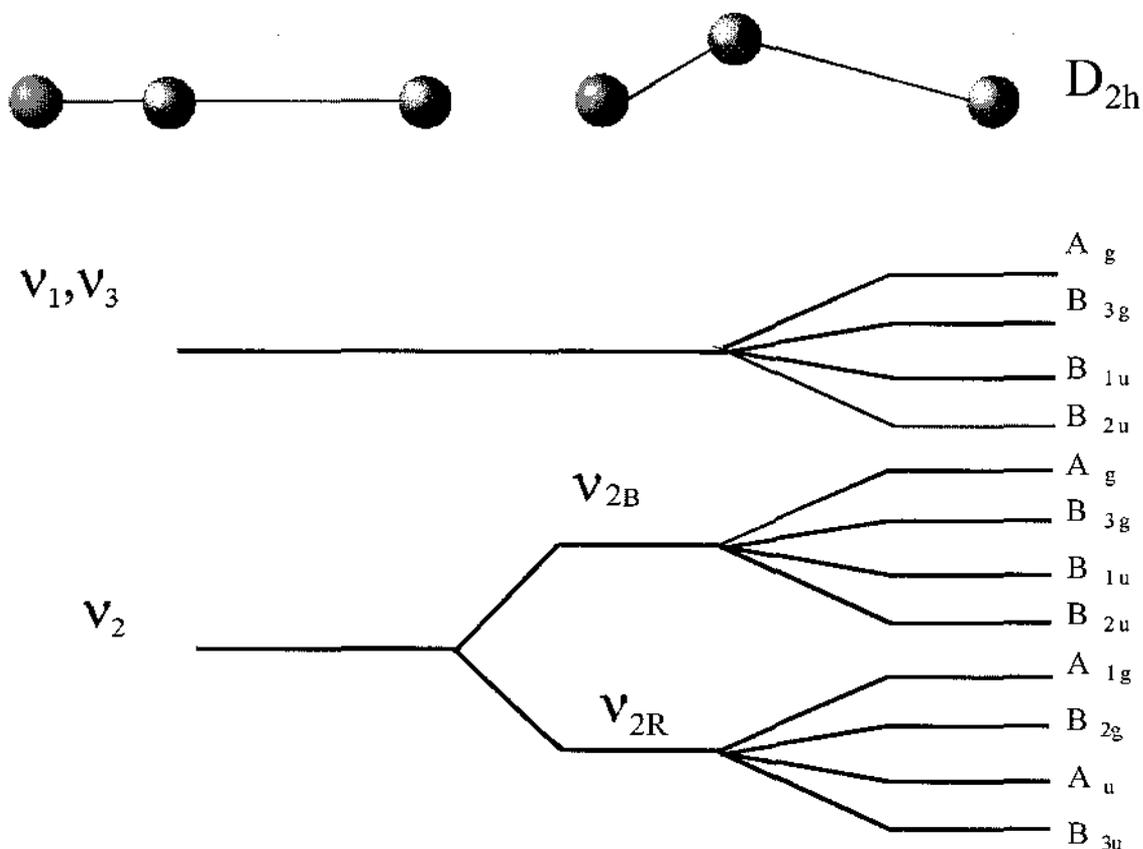


FIG. 19: MODOS VIBRACIONAIS DE CONFIGURAÇÃO ASSIMÉTRICA DO BR_3 (REF. 4)

De uma forma geral o modo extensão com maior frequência é atribuído a v_1 , e o de mais baixa frequência a v_3 . No caso do KBr_3 foram observados quatro linhas na região de alta frequência. Este único modo de extensão (v_1) possui quatro linhas no espectro Raman ($\omega=285, 280, 273, 263\text{cm}^{-1}$) que são um pouco mais baixo do que as frequências do bromo sólido ($\omega=301, 296, 294\text{cm}^{-1}$) ⁽⁶⁾(Fig. 13).

A vibração que está principalmente centrada na interação da ligação entre Br_2 e Br^- tem uma intensidade de emissão muito baixa devido à baixa densidade de elétrons nesta ligação.

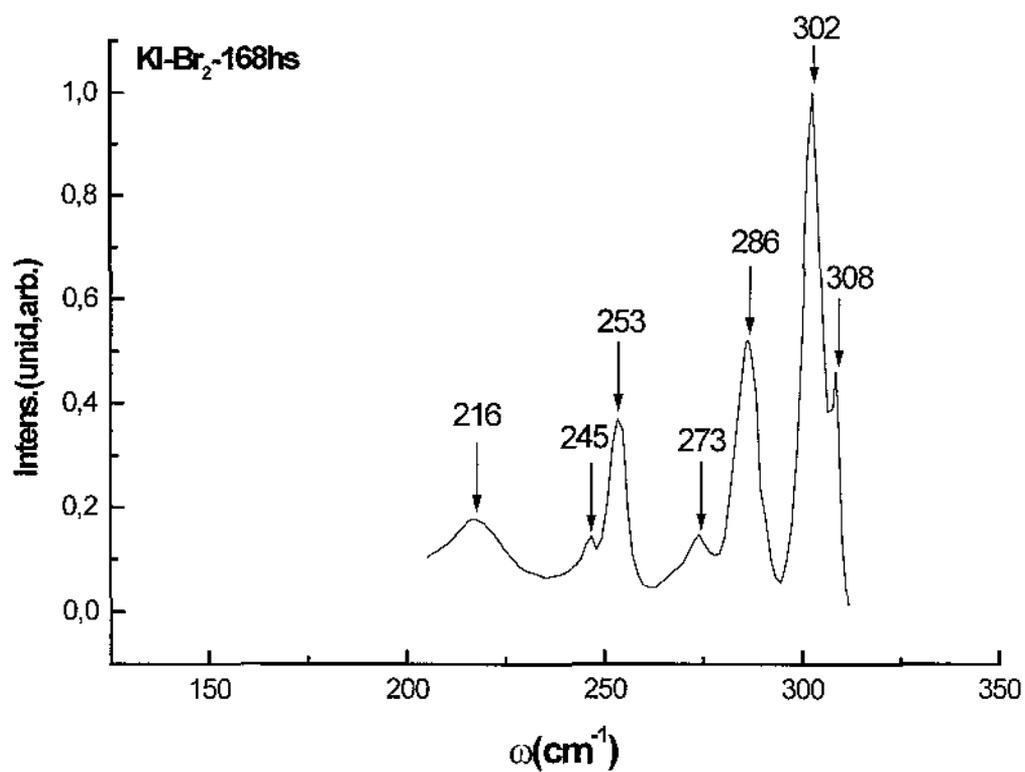
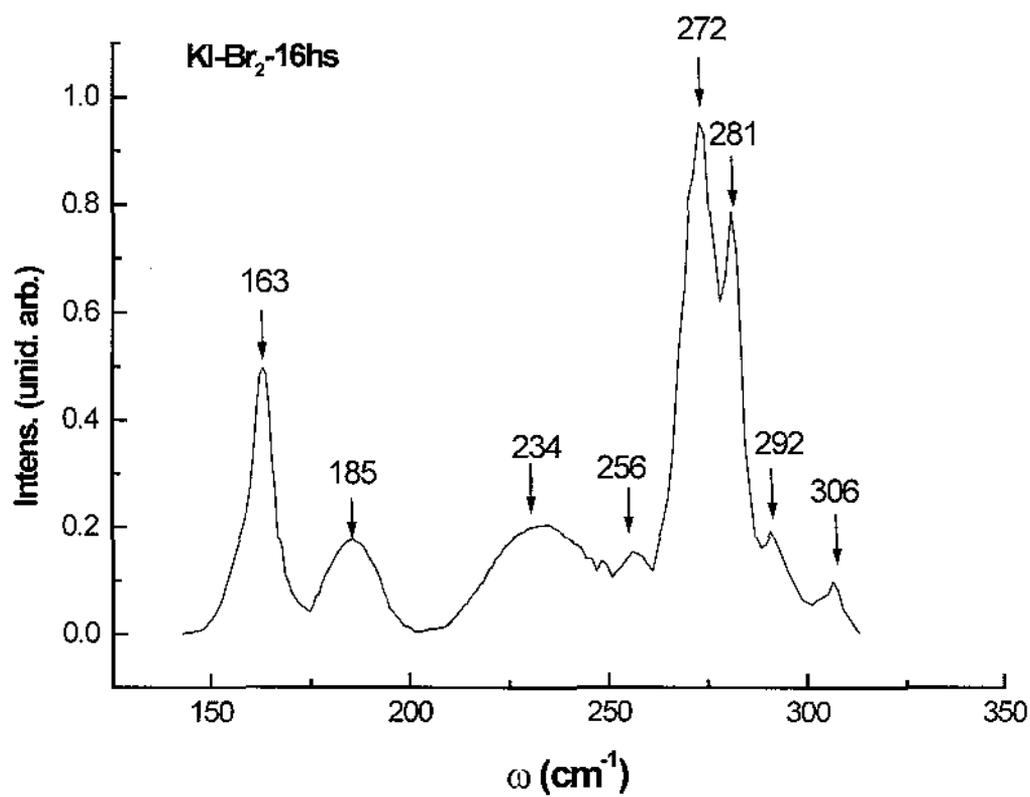
RESULTADOS OBTIDOS PARA O KI- Br_2

Analogamente ao caso do KBr, o cristal KI possui uma baixa energia de rede (vide Tabela III) permitindo uma dissociação deste composto com uma maior facilidade quando este é colocado em uma solução de bromo. No processo de dissociação pode haver uma interação não apenas cátion-ânion, mas também ânion-ânion. No caso da interação ânion-ânion podemos ter uma associação do tipo IBr ou IBr_2 . Como o cristal iônico KI está imerso em uma solução de bromo podemos também obter as estruturas características do Br_2 , Br_3^- e até mesmo do Br_5^- .

Foram obtidos dois diferentes espectros (ambos a 77K) com a linha de excitação 5145Å, (Fig. 20) sendo que o primeiro foi obtido após deixar o KI imerso, a 300 K, em Br_2 por 16 hs. e o segundo por 168 hs.

TABELA III

Energias de Redes (Kcal/mol)	
KBr	161
KI	152
KF	193

FIG. 20:- ESPECTROS EXPERIMENTAIS DO KI-BR₂

Comparando estes dois espectros (e seus ajustes com o Origin exemplo (Fig. 25), do apêndice), podemos identificar ^(5,7), no espectro de 16 hs, as frequências em $\omega=163\text{ cm}^{-1}$ (ν_7) e $\omega=185\text{ cm}^{-1}$ (ν_2) como devidas ao Br_3^- . No caso das frequências em $\omega=235\text{ cm}^{-1}$, e $\omega=280\text{ cm}^{-1}$ atribuímos à combinação dos modos ν_7 e ν_2 com as frequências do bromo sólido ou mais precisamente (vide Tabela II e IV); $\omega=235\text{ cm}^{-1}\rightarrow\nu_7+B_{1g}$; $\omega=280\text{ cm}^{-1}\rightarrow\nu_2+A_g$. A linha obtida em $\omega=290\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao modo B_{3g} do bromo sólido. No caso da banda em $\omega=251\text{ cm}^{-1}$ acredita-se que esta seja devida ao Br_5^- ⁽⁵⁾. A linha $\omega=272\text{ cm}^{-1}$, é atribuída à interação ânion-ânion na formação do complexo $\text{IBr}(\nu_7)$ ⁽³⁾.

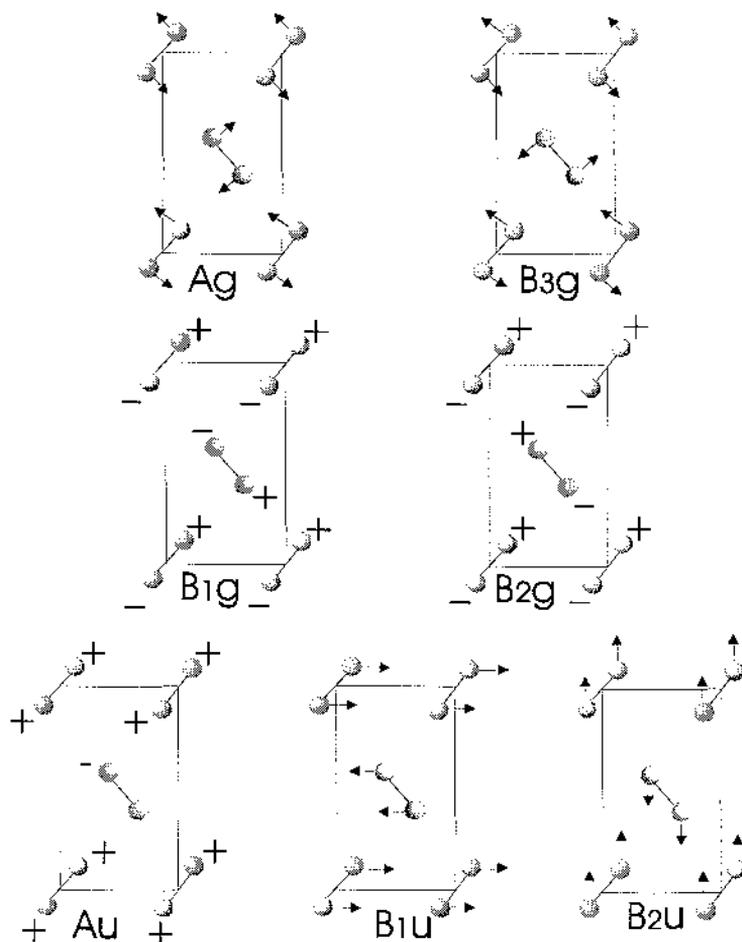


FIG. 21: MODOS ÓPTICOS PERMITIDOS PARA O BR_2 (REF. 6)

No segundo espectro, 168hs. a frequências em $\omega = 274\text{cm}^{-1}$ e $\omega = 251\text{cm}^{-1}$ são atribuídas ao IBr e Br_3^- respectivamente. Esta atribuição fica mais fortemente evidenciada com o aumento da intensidade desta banda no segundo espectro (Fig. 20). O maior tempo de exposição ao bromo líquido propiciou o aumento do complexo Br_3^- que, por sua vez, agregou-se com moléculas de Br_2 dando origem ao Br_5^- . Acredita-se que o Br_5^- é uma composição do tipo $[\text{Br}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br}_2]^-$ podendo ser linear ou não⁽⁵⁾. Também, neste espectro observou-se que os modos devido ao Br_3^- , ν_1 ou ν_2 não aparecem e, em contraposição, observamos os modos (bem intensificados) do bromo sólido em $\omega = 302\text{cm}^{-1}$ e do Br_3^- em $\omega = 286\text{cm}^{-1}$. Este fato está possivelmente associado a uma maior quantidade de bromo sólido existente na superfície do KI após o longo tempo em exposição. Os modos em $\omega = 217\text{cm}^{-1}$ e $\omega = 246\text{cm}^{-1}$ estão possivelmente associados^(3,2) a uma combinação do modo ν_1 do íon Br_3^- com os modos B_{1u} e B_{2g} , respectivamente, do bromo sólido⁽⁶⁾.

Para as outras linhas do laser, os espectros Raman foram muito semelhantes.

TABELA IV

KI - Br ₂			
16 Horas		168 Horas	
Experimental	Identificação	Experimental	Identificação
$\omega(\text{cm}^{-1})$		$\omega(\text{cm}^{-1})$	
163	Br ₃ ⁻ (v ₁)	216	Br ₃ ⁻ (v ₁) + B _{1u}
186	Br ₃ ⁻ (v ₂)	245	Br ₃ ⁻ (v ₁) + B _{2g}
232	Br ₃ ⁻ (v ₁) + B _{1g}	253	Br ₅ ⁻
256	Br ₅ ⁻	273	IBr (v ₁)
272	IBr (v ₁)	286	KBr ₃
280	Br ₃ ⁻ (v ₂) + A _g	302	⁷⁹ Br - ⁷⁹ Br
290	Br ₂	308	?
306	?		

CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos a influência das moléculas do Br_2 nos compostos KBr, KI e HOPG utilizando espectroscopia Raman.

No caso dos cristais iônicos KBr e KI, observou-se que estes, quando imersos em Br_2 líquido, podem dissociar e recombinar com o Br_2 dando origem aos compostos e formas alotrópicas KBr_3 , Br_3^- , Br_5^- , IBr , $^{81}\text{Br}-^{81}\text{Br}$ e outras, onde as freqüências de vibração dos íons não diferem muito das suas fases sólidas. De uma forma geral, o íon assimétrico Br_3^- é fracamente ligado, permitindo, desta maneira, uma recombinação com a molécula de bromo para dar origem ao composto Br_5^- (no caso do cristal KI). Esta recombinação não aparece no caso do KBr devido a energia de rede deste material ser maior do que a do KI, dificultando assim a recombinação.

Observamos que, principalmente, em relação ao cristal KI com o bromo, ainda pouco estudado, não existindo portanto informações suficientes na literatura.

No caso do HOPG- Br_2 , intercalado, o fato notável a se observar⁽¹⁶⁾ é que o estágio obtido é aproximadamente igual a 2, o que é evidenciado pelo forte pico largo em $\omega_0=244\text{cm}^{-1}$, e pelos seus harmônicos em $2\omega_0$, $3\omega_0$ etc. A freqüência do modo distensão para o bromo sólido é 300cm^{-1} ; o deslocamento de baixa freqüência, 56cm^{-1} , observado para o composto intercalado tem sido atribuído à transferencia de cargas das lâminas de carbono para as de bromo. Entretanto Chung⁽²²⁾ afirma que um deslocamento de freqüência tão grande deve ser explicado mais razoavelmente por uma estrutura

polimérica de cadeia longa do bromo em vez de uma estrutura molecular Br_2 no composto intercalado do grafite.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ P.C. Eklund, N.Kambe, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, Phys. Rev. B 18 (1978) p. 7068.
- ² Tese de Mestrado, Ayrton A. Bernussi, IFGW- UNICAMP(1984).
- ³ A. G. Maki and R. Forneris, Spectrochimica Acta, 1967 Vol. 23A pp. 867 a 880.
- ⁴ Gabes and H. Gerding, J. Mol. Structure, 14(1972).
- ⁵ J.C. Evans and G.Y.S.Lo, Inorganic Chemistry Vol. 6, n° 8, August 1967.
- ⁶ M. Suzuki, T. Yokoyama, M. Ito, J. Chem. Phys. 51 (1969) p. 1929.
- ⁷ W.B. Person, G.R. Anderson, J.N. Fordemwalt, H. Stammreich and R. Forneris, Spectrochim Acta 17 (1961) p. 908.
- ⁸ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund and D.D.L. Chung, Mater Sci Eng 31 (1977) p. 141.
- ⁹ R.Setton, Synthetic Metals, 23 (1988) pp.467 a -473
- ¹⁰ A. Erbil, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 25 (1982) p. 5451
- ¹¹ Smekal A., Naturwiss 11, (1923), p. 873.
- ¹² Raman Sir C.V. and Krishnan K.S., Ind. J. Phys. 2 (1928a) p. 387.
- ¹³ Raman Sir C.V. and Krishnan K.S., Nature 121 (1928b) p. 501.
- ¹⁴ Landsberg G. and Mandelstam L. , Naturwiss 16 (1928) p. 557.
- ¹⁵ Placzek G., (1934), Handbuch der Radiologie, Vol part 2,p. 205.
- ¹⁶ L.J. Brillson E.Burstein, A.A. Maradudin and T. Stark, in the Physics o Semi metals and Narrow Gap Semiconductors, Dallas, Texas, 1960.
- ¹⁷ Linus Pauling, Proc Nat Acad. Sci (USA) 56(1966) p. 1646.

- ¹⁸ S.A. Solin, R.J. Nemanich and G. Lucovsky Mater. Sc. Eng. 31 (1977) p. 159.
- ¹⁹ R. Nicklow, N. Wakabayashi and H.G. Smith, Physics Rev. B5(1972) p. 4951.
- ²⁰ S.S. Song, D.D.L. Chung, P.C. Eklund and M.S. Dresselhaus, Solids State Comm. 20 (1976) p. 1111.
- ²¹ R.J. Nemanich, S. A. Solin and D. Guérard, Phys. Rev. B16 (1977) p. 2965.
- ²² D. D. L. Chung, Phase Transitions, 8 (1986) p. 335

APÊNDICE I

Comentários sobre o tratamento dos dados e apresentação dos gráficos usando vários pacotes de software especiais: ASYST, SC4 (SuperCalc 4), HG (Harvard Graphics) e Origin (MicroCalc Origin).

ASYST

Inicialmente usamos o pacote ASYST, um ambiente que engloba toda a parte de aquisição de dados como também o tratamento dos mesmos, criando o arquivo de dados com o XYDPP.DMO ou com o XYDAP.DMO (partes de software do ambiente integrado) e montando um programa ao qual chamamos de VAVP.FIT (anexado na página 55), programa este que nos permite executar as seguintes tarefas:

1. - Ler dados referentes a cada arquivo (tarefa INICIO).
2. - Calcular a partir do espectro exibido na tela, chamado pela tarefa INICIO, dados relacionados com a altura, largura e centro de cada pico (tarefa GR).
3. - Os dados calculados, com o auxílio da tarefa GR, são usados como aproximação inicial (tarefa Chute) para o ajuste e "deconvolução" (tarefa FITE) com a precisão e o número de interações escolhidos em parâmetros apropriados definidos no início do programa VAVP.FIT. Para o ajuste das curvas (Lorentzianas) usamos a sub-rotina interna do Asyst que calcula o Jacobiano, o qual é necessário para a utilização do método de ajuste Gauss-Newton.
4. - Apresentar em forma gráfica os dados assim tratados com todos os parâmetros ajustados. Esta apresentação mostra: i) os pontos do arquivo, ou seja os

pontos experimentais, ii) as curvas relativas à contribuição de cada pico e iii) a curva fitada. Como temos limitações no software usado referentes ao número máximo de parâmetros para ajuste (no nosso caso 15 parâmetros). Tendo esta limitação em fizemos a tarefa FITE para um conjunto de quatro picos.

No caso do espectro apresentar mais de quatro picos, depois de obtidos todos os parâmetros necessários ajustados, usamos a tarefa JUNTPIC para a apresentação do espectro completo (Fig. 22).

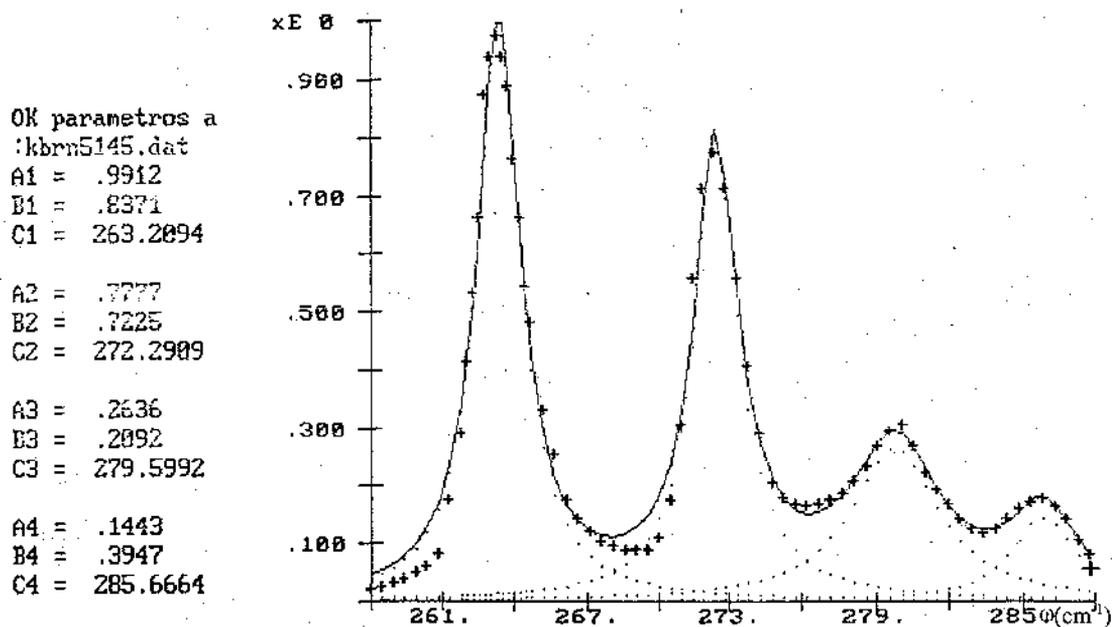


FIG. 22 - AJUSTE COM O ASYST DO KBR- BR_2

Além das tarefas já mencionadas foi criada mais uma tarefa, denominada CRIASUB, a qual divide um arquivo em subarquivos com número de pontos escolhido em NPTOS e o parâmetro inicial dado no NEWINIC.

SC4 (SuperCalc 4)

Com os parâmetros ajustados fornecido pelo ASYST, para uma melhor apresentação dos gráficos, resolvemos utilizar o programa de apresentações HG, porém

para a criação de novos arquivos utilizamos o SC4, (já que aqueles criados no ASYST não podem ser exportados). O SC4 oferece vantagens, tais como:

I) possibilidade de um mesmo arquivo com um número de séries numéricas maior do que 8 (que é o limite do HG) ser exibido em forma gráfica, pois por exemplo no caso do KI-Br₂ com 16 horas, temos: i) 8 picos, logo 8 séries; ii) os pontos experimentais, mais uma série, e iii) a curva ajustada (ou melhor dizendo a curva teórica), mais uma série. Precisaríamos, portanto, de 10 séries.

II) para a criação de cada série, seja ela resultante de cálculos, como a lorentziana relativa a cada pico, ou soma de todas as linhas lorentzianas, é extremamente fácil, pois a planilha eletrônica aceita expressões matemáticas de alto grau de complexidade e replica-se a expressão com ajustes para os outros termos quase automaticamente.

III) maior facilidade de exportação para outros programas, ou ambientes, e criação de cartas gráficas, mesmo que seja só com partes do arquivo, atendendo às limitações do programa destino.

Harvard Graphics (para DOS)

Para o KBr-Br₂, onde só temos 4 picos para cada linha do laser (cada espectro), só foram necessária 6 séries numéricas; para cada carta do tipo Bar/Line com números, criando as séries importando os dados de arquivos originados no SC4 (Fig. 23).

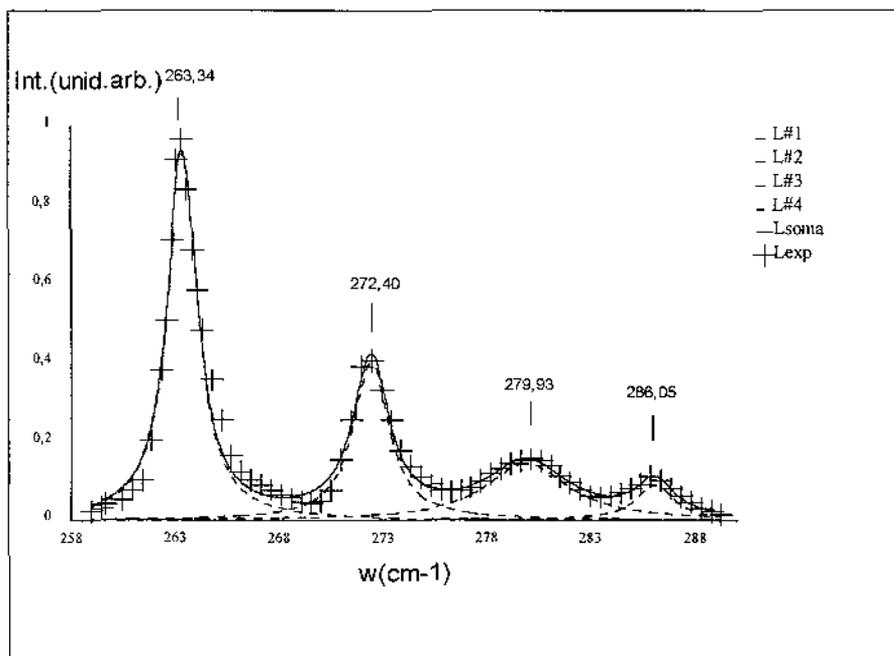


FIG. 23 - ESPECTRO RAMAN DO KBR-BR₂, L.LASER 5145Å

ORIGIN

Só para efeito de comprovação foram feitos ajustes usando o programa Origin nos espectros do KBr-Br₂, resultando na Fig. 24 e do KI-Br₂, obtendo a Fig. 25. Os resultados assim obtidos ficaram muito próximos daqueles obtidos com o auxílio do ASYST.

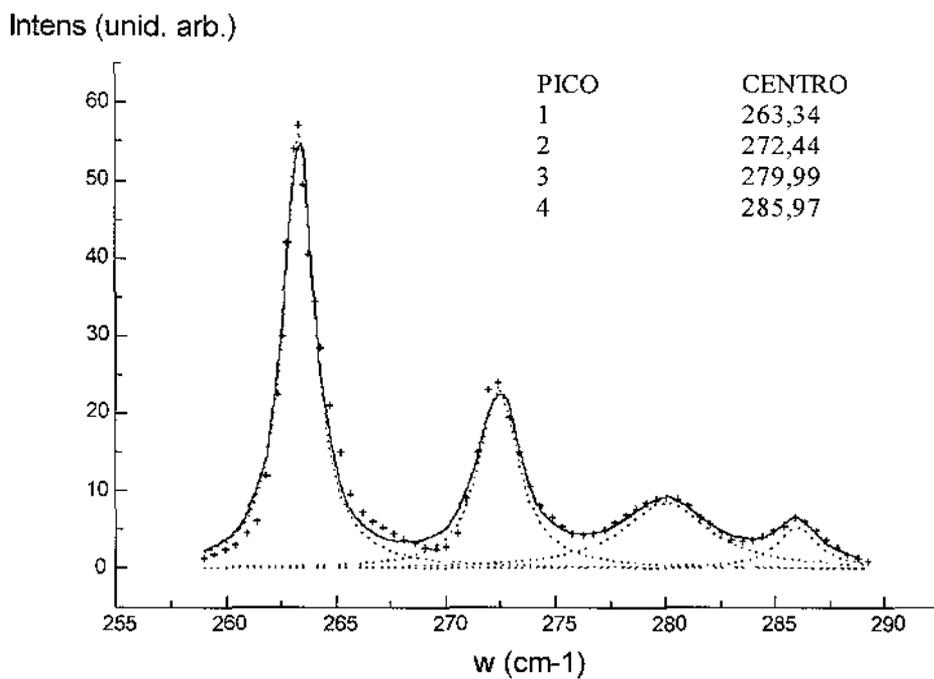


FIG. 24-KBR- BR_2 AJUSTE COM O ORIGIN, LINHA 5145Å

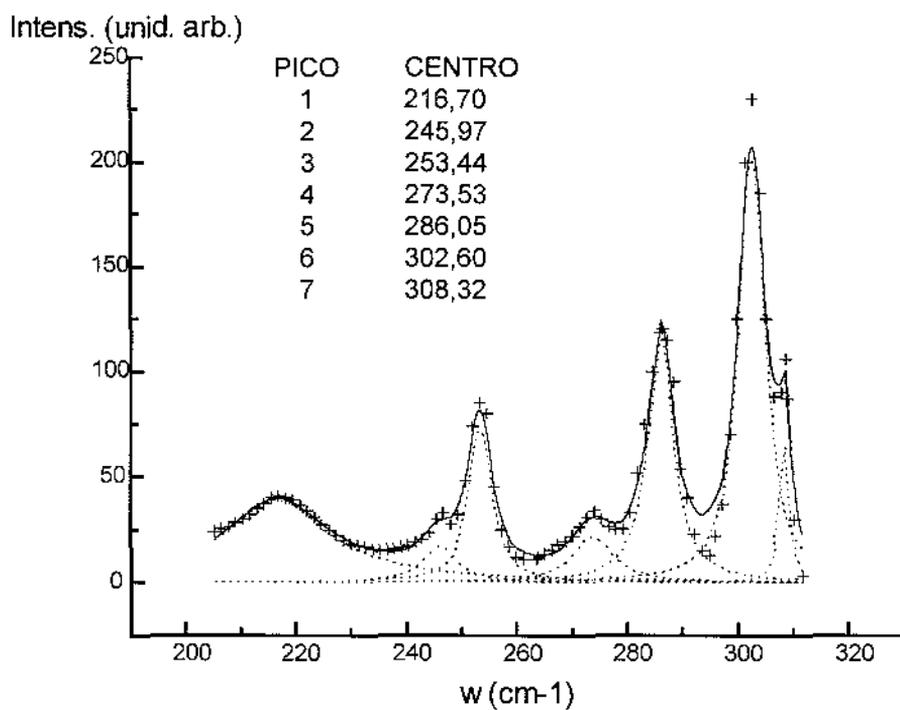


FIG. 25-AJUSTE DO KI- BR_2

ANÁLISE

Analisando-se a utilização dos pacotes acima mencionados é conveniente lembrarmos que: 1) os programas SC4 e HG for DOS, assim como o ambiente científico Asyst foram utilizados em época anterior ao advento do Windows 3.X e toda a gama de programas gráficos e científicos que surgiram após , 2) além do que aqueles pacotes, todos anteriores ao Windows 3.X, foram utilizados em um computador tipo IBM-PC modelo XT. - Dos quatro programas usados, ASYST, HG, SC4 e Origin, os que nos forneceu informações foi o ASYST e o Origin. Os demais foram utilizados apenas para apresentação gráfica. Atualmente o programa Origin é capaz de executar todas as funções que os demais programas executavam em conjunto.

PROGRAMA DO ASYST

```
8192 STACK V. STACK
```

```
14 STRING NOMEARQ
```

```
14 STRING NARQ1
```

```
INTEGER SCALAR #PONTOS
```

```
INTEGER SCALAR #PTOS
```

```
INTEGER SCALAR #INIC
```

```
06 MAX.#.ITERATIONS :=
```

```
1.E-2 FIT.TOLERANCE :=
```

```
: APAG
```

```
  DEF.STACK
```

```
  FORGET V.STACK
```

```
;
```

```
: NPONTOS
```

```
  CR
```

```
  ." Numero de pontos no 'array' = " # INPUT CR
```

```
  IF #PONTOS :=
```

```
  THEN
```

```
;
```

```
: NPTOS
```

```
  CR
```

```
  ." Numero de pontos no 'subarray' = " #INPUT CR
```

```
  IF # PTOS :=
```

```
  THEN
```

```
;
```

```
: NEWINIC
```

```
  CR
```

```
  ." Numero de pontos no 'subarray' = " #INPUT CR
```

```
  IF # INIC :=
```

```
  THEN
```

```
;
```

: INICIO

CR

." Nome do arquivo : " " INPUT

NOMEARQ ":=CR

." Lendo ... " NOMEARQ DEFER> FILE.OPEN

NOMEARQ DEFER> ?FILE

FILE.CLOSE

CR

." A dimensao acima e' o numero de pontos
necessario!" CR

NPONTOS CR

NPTOS CR

NEWINIC CR

;

INICIO

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY XD

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY YD

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY YFIT

REAL DIM[#PTOS] ARRAY VXD

REAL DIM[#PTOS] ARRAY VYD

REAL SCALAR A1 SCALAR B1 SCALAR C1

REAL SCALAR A2 SCALAR B2 SCALAR C2

REAL SCALAR A3 SCALAR B3 SCALAR C3

REAL SCALAR A4 SCALAR B4 SCALAR C4

REAL SCALAR A5 SCALAR B5 SCALAR C5

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY L1

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY L2

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY L3

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY L4

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY L5

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY LL1

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY LL2

REAL DIM[#PONTOS] ARRAY LL

```

: CHUTE
    CR
    ." A1 = " #INPUT
IF A1 := THEN CR
    ." B1 = " #INPUT
IF B1 := THEN CR
    ." C1 = " #INPUT
IF C1 := THEN CR
    ." A2 = " #INPUT
IF A2 := THEN CR
    ." B2 = " #INPUT
IF B2 := THEN CR
    ." C2 = " #INPUT
IF C2 := THEN CR
    ." A3 = " #INPUT
IF A3 := THEN CR
    ." B3 = " #INPUT
IF B3 := THEN CR
    ." C3 = " #INPUT
IF C3 := THEN CR
    ." A4 = " #INPUT
IF A4 := THEN CR
    ." B4 = " #INPUT
IF B4 := THEN CR
    ." C4 = " #INPUT
IF C4 := THEN CR
    ." A5 = " #INPUT
IF A5 := THEN CR
    ." B5 = " #INPUT
IF B5 := THEN CR
    ." C5 = " #INPUT
IF C5 := THEN CR CR
;
: PARAMETROS
    NOMEARQ "TYPE

```

```
CR
." A1 = " A1 .
CR
." B1 = " B1 .
CR
." C1 = " C1 .
CR CR
." A2 = " A2 .
CR
." B2 = " B2 .
CR
." C2 = " C2 .
CR CR
." A3 = " A3 .
CR
." B3 = " B3 .
CR
." C3 = " C3 .
CR CR
." A4 = " A4 .
CR
." B4 = " B4 .
CR
." C4 = " C4 .
CR CR
." A5 = " A5 .
CR
." B5 = " B5 .
CR
." C5 = " C5 .
CR CR
;
: LER
NOMEARQ DEFER> FILE.OPEN
2 SUBFILE XD FILE>ARRAY
3 SUBFILE YD FILE>ARRAY
```

```

    FILE.CLOSE
;
: SD
    STACK.DISPLAY
;
: SC
    STACK.CLEAR
;
: ND
    NORMAL.DISPLAY
;

: L1[X]
    C1 - DUP * B1 * 1 + A1 SWAP /
    L1 :=
;
: L2[X]
    C3 - DUP * B2 * 1 + A2 SWAP /
    L3 :=
;
: L3[X]
    C4 - DUP * B3 * 1 + A3 SWAP /
    L4 :=
;
: L4[X]
    C5 - DUP * B4 * 1 + A4 SWAP /
    L5 :=
;
: L5[X]
    C5 - DUP * B5 * 1 + A5 SWAP /
    L5 :=
;

:F1[X]
    DUP L1[X] SWAP L2[X] +
;

```

```

:F2[X]
  DUP L3[X] SWAP L3[X] +
;
:F3[X]
  DUP F1[X] SWAP F2[X] +
;
:F[X]
  DUP L5[X] SWAP F3[X] +
;
: J[X]
  DUP L1[X] L1 :=DUP L2[X] L2:=DUP L3[X] L3 :=DUP
L4[X] L4 := L5[X] L5:
  {L1 / A1 }
  { ( XD - C1 ) * L1 } DUP * A1 / NEG
LAMINATE
  { ( 2 / A1 ) * B1 * ( XD - C1 ) * L1 * L1} LAMINATE
  {L2 / A2 }
  { ( XD - C2 ) * L2 } DUP * A2 / NEG
LAMINATE
  { ( 2 / A2 ) * B2 * ( XD - C2 ) * L2 * L2} LAMINATE
  {L3 / A3 }
  { ( XD - C3 ) * L3 } DUP * A3 / NEG
LAMINATE
  { ( 2 / A3 ) * B3 * ( XD - C3 ) * L3 * L3} LAMINATE
  {L4 / A4 }
  { ( XD - C4 ) * L4 } DUP * A4 / NEG
LAMINATE
  { ( 2 / A4 ) * B4 * ( XD - C4 ) * L4 * L4} LAMINATE
  {L5 / A5 }
  { ( XD - C5 ) * L5 } DUP * A5 / NEG
LAMINATE
  { ( 2 / A5 ) * B5 * ( XD - C5 ) * L5 * L5} LAMINATE
;
: FITE
  GAUSS-NEWTON.FIT

```

```

CURVE.FIT[ XD , YD ; F[X] , J[X] ; A1 , B1 , C1 , A2
, B2 , C2 , A3 , B3 , C3 , A4 , B4 , C4 , A5 , B5 , C5 ]
YFIT :=
" + " SYMBOL
HORIZONTAL GRID.OFF VERTICAL GRID.OFF
XD UD XY.AUTO.PLOT
SOLID
XD YFIT XY.DATA.POOT
DOTTED
XD DUP L1[X] XY.DATA.PLOT
XD DUP L2[X] XY.DATA.PLOT
XD DUP L3[X] XY.DATA.PLOT
XD DUP L4[X] XY.DATA.PLOT
XD DUP L5[X] XY.DATA.PLOT
PARAMETROS

;
: CRIASUB
FILE.TEMPLATE
5 COMMENTS
INTEGER DIM[ 2 ] SUBFILE
REAL DIM[ # PTOS ] SUBFILE
REAL DIM[ # PTOS ] SUBFILE
END
CR
. " Nome do novo arquivo : " " INPUT
NARQ1 " := CR
." Criando ... " NARQ1 DEFER> FILE.CREATE
CR NARQ1 DEFER> FILE.OPEN
2 SUBFILE
XD
SUB[ # INIC , #PTOS ]
ARRAY>FILE
3 SUBFILE
YD
SUB[ # INIC , #PTOS ]

```

```

ARRAY>FILE
CR
FILE.CLOSE
;
: JUNTPIC
  HORIZONTAL GRID.OFF VERTICAL GRID.OFF
  " + " SYMBOL
  XD YD XY.AUTO.PLOT
  CHUTE
  DOTTED
  XD DUP L1[X] XY.DATA.PLOT
  XD DUP L2[X] XY.DATA.PLOT
  XD DUP L3[X] XY.DATA.PLOT
  XD DUP L4[X] XY.DATA.PLOT
  XD DUP L5[X] XY.DATA.PLOT
  L1 L2 + L3 + L4 + L5 + LL1 :=
  CHUTE
  DOTTED
  XD DUP L1[X] XY.DATA.PLOT
  XD DUP L2[X] XY.DATA.PLOT
  XD DUP L3[X] XY.DATA.PLOT
  XD DUP L4[X] XY.DATA.PLOT
  XD DUP L5[X] XY.DATA.PLOT
  L1 L2 + L3 + L4 + L5 + LL2 :=
  LL1 LL2 + LL :=
  SOLID
  XD LL XY.DATA.PLOT

```

APÊNDICE II

MÉTODO DE OBTENÇÃO DO KBr E DO KI

Os cristais KBr e KI utilizados no presente trabalho foram crescidos pelo Processo Czochralski, no Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Física e Ciências dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP.

No processo utilizado aquece-se um cadinho carregado do material do qual se deseja obter um monocristal até pouco acima do ponto de fusão do mesmo.

Abaixa-se uma vareta de puxamento com um mandril contendo a semente (pequeno monocristal), até que esta se posicione logo acima do nível do fundido. A seguir, mergulha-se parte da semente no fundido, regula-se a potência até o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico. Tal equilíbrio se dá ao se manter um menisco estável entre semente e fundido. Neste momento, rotaciona-se e levanta-se a vareta a uma dada taxa de puxamento, que é determinada pelo diâmetro requerido do cristal.

Sabe-se hoje sobre o processo Czochralski que:

- 1) a taxa de puxamento é inversamente proporcional ao diâmetro do cristal;
- 2) flutuações térmicas alteram a taxa de crescimento e, portanto, o diâmetro do cristal;
- 3) o coeficiente convectivo é desprezível e a radiação térmica é o fenômeno dominante;

- 4) no início do puxamento a taxa de crescimento pode aumentar com o diâmetro, pelo efeito da radiação;
- 5) quanto maior a emitância do cadinho, menor a taxa de crescimento;
- 6) a rotação do cadinho causa resfriamento do líquido do fundo, acentuando a taxa de crescimento;
- 7) o ângulo do menisco deve ser nulo;

Os componentes necessários para o crescimento dos cristais são: transformador de potencial; bomba de alto vácuo; quatro motoredutores realimentados, que são acoplados ao mecanismo de movimentação; uma torre de resfriamento para a água que refrigera as paredes da câmara; uma bomba para a água de refrigeração e um painel geral de controle do processo.