

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Tese de Mestrado

AYRTON ANDRÉ BERNUSSI

- 1984 -

" ESPALHAMENTO RAMAN DE MOLÉCULAS DE  $Cl_2$ ,  $Br_2$  e  $I_2$

ADSORVIDAS EM GRAFITE PIROLÍTICO, KBr e QUARTZO "

ORIENTADOR

PROF.DR. GILBERTO DE MATOS GUALBERTO

Auxílios provenientes da  
Fundação de Amparo à Pesquisa  
do Estado de São Paulo e do  
Conselho Nacional de Pesquisa  
que permitiram a realização  
deste trabalho.

*Este exemplar corresponde a versão final da tese  
defendida pelo aluno Ayrton André Bernussi e Apro-  
vado pela comissão Julgadora*

*13-07-84*

*Gilberto de Matos Gualberto*

A meus pais

José e Lolita

## AGRADECIMENTOS

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

Ao Sr. Rui Guerra pelo auxílio prestado durante a elaboração deste trabalho.

À Oficina Mecânica , à Vidraria e ao Setor de Desenho (Departamento de Estado Sólido e Ciências dos Materiais) .

A todos os amigos , pela dedicação e compreensão a mim atribuídas durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos meu  
Muito Obrigado.

# ÍNDICE

I.	<u>INTRODUÇÃO:</u> .....	1
II.	<u>CONSIDERAÇÕES GERAIS:</u>	
	II-1 O Efeito Raman.....	3
	II-2 Um Modelo para a Adsorção de Moléculas em Superfícies Metálicas.....	8
	II-3 Estrutura Cristalina, Grupo Espacial e Espectros Raman dos Halogênios $Br_2$ , $Cl_2$ e $I_2$ .....	17
	II-4 Estrutura Cristalina, Grupo Espacial e Espectros Raman dos Substratos Grafite Pirolítico, KBr e Quartzo.....	23
III.	<u>PARTE EXPERIMENTAL:</u>	
	III-1 Obtenção das Amostras.....	27
	III-2 Os Halogênios.....	27
	III-3 O "Dewar" .....	28
	III-4 Instrumentos, Detectores e Medidores Utilizados.....	28
	III-5 Procedimento para Realização das Medidas.....	30
IV.	<u>RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES:</u>	
	IV- 1 Espectros Raman do $Br_2$ Adsorvidos em Grafite Pirolítico , KBr e Quartzo.....	33
	IV- 2 Espectros Raman do $Cl_2$ Adsorvidos em Grafite Pirolítico , KBr e Quartzo.....	51
	IV- 3 Espectros Raman do $I_2$ Adsorvidos em Grafite Pirolítico , KBr e Quartzo.....	55
V.	<u>CONCLUSÕES:</u> .....	62
VI.	<u>APÊNDICE:</u> .....	64
VII.	<u>REFERÊNCIAS:</u> .....	69

## I. INTRODUÇÃO :

O intuito deste trabalho é o de estudar a interação de moléculas com superfícies e verificar quais os fatores que predominam nas ligações molécula-substrato.

Recentes trabalhos[1-5] têm dado ênfase ao aumento significativo na magnitude da seção diferencial de choque, com ordens de grandeza de até cem vezes maiores comparado com os valores típicos de moléculas na fase gasosa.

Um dos fatores relacionados a este aumento, é a rugosidade do material[6]. Quando a radiação eletromagnética incide sobre a superfície, esta rugosidade facilita o acoplamento do campo de radiação com o campo local próximo à superfície, aumentando desta forma o efeito. Este campo induz momentos de dipolos nas moléculas, as quais irradiam. Assim, os dipolos induzidos se acoplam mais fortemente ao campo de radiação aumentando portanto o efeito. Uma vez que estes dipolos são modulados pelas vibrações das moléculas, a radiação emitida dá origem a um sinal Raman. Assim, a física de adsorção em superfícies, a natureza da ligação química das moléculas com as superfícies e, os vários aspectos da química dos diversos tipos de moléculas, irão determinar o espectro Raman, que foi o método experimental utilizado no estudo da adsorção de moléculas em superfícies.

O presente estudo, visa fornecer alguns aspectos do formalismo teórico para moléculas adsorvidas em metais[7], utilizando basicamente a seção diferencial de choque como meio de comparação, para se obter uma estimativa da ordem de magnitude do efeito em questão.

Para os experimentos realizados neste trabalho, utilizamos três diferentes substratos: HOPG (Grafite Pirolítico Altamente Orientado), KBr (Brometo de Potássio) e Quartzo Fundido. Três diferentes gases foram usados para a adsorção:  $Br_2$ ,  $Cl_2$  e  $I_2$ .

Com uma comparação direta das frequências características Raman dos substratos com as dos gases, pudemos observar novas linhas Raman devido, às ligações das diferentes moléculas nos vários substratos dando origem assim, à mudanças nos modos vibracionais das moléculas [8-11]. Geralmente, o deslocamento do orbital eletrônico associado a adsorção química provoca uma mudança nas frequências vibracionais internas das moléculas. A existência de distintos sítios de adsorção

das moléculas dá origem à diversas frequências vibracionais para as moléculas ligadas.

Estes estudos apresentam os modos do  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{I}_2$  ligados ao grafite, KBr e quartzo fundido. O substrato iônico KBr permite a observação dos efeitos eletrostáticos da ligação, enquanto que o substrato amorfo, quartzo fundido, fornece uma aproximação para o efeito da adsorção física. Para o grafite temos uma situação intermediária, entre a adsorção química e física, além de fornecer uma comparação direta com o comportamento observado das moléculas de  $\text{Br}_2$  em materiais intercalados [12].

Os resultados obtidos para o iodo adsorvido nos diferentes substratos, demonstram que os espectros Raman são ressonantes contínuos (para os "harmônicos" do modo fundamental  $A_g$ ) e outras novas frequências, possivelmente ligadas ao efeito de adsorção ressonante nas superfícies, são observadas.

Dos resultados que obtivemos, pudemos observar que a "limpeza" dos substratos também desempenha um papel bastante importante na interpretação do fenômeno de adsorção em superfícies. Nos casos em que as pressões iniciais eram inferiores às descritas na seção III-5, o efeito não se torna evidente e, apenas os modos Raman dos gases são observados.

## II. CONSIDERAÇÕES GERAIS:

### II-1. O Efeito Raman.

Faremos agora uma descrição suscinta do efeito Raman normal e de uma forma mais detalhada, o processo de espalhamento Raman Ressonante contínuo.

#### (i) O Efeito Raman Normal:

O espalhamento de luz é uma técnica que fornece diretamente informações das características vibracionais dos sólidos, líquidos ou gases, envolvendo basicamente a interação de um campo eletromagnético externo e os átomos do sólido (líquido ou gás). Os elétrons destes átomos podem responder à radiação incidente, dando origem a momentos de dipolos elétricos induzidos. Esses dipolos, podem absorver energia do campo de radiação e reemitir na mesma frequência (Espalhamento Rayleigh).

Raman [13] observou que, quando certas moléculas são irradiadas com radiação monocromática de frequência  $\nu$ , a luz espalhada (observada perpendicularmente à direção da luz incidente) consiste de outras novas frequências  $\nu - \nu_1, \nu - \nu_2, \dots$ , e  $\nu + \nu_1, \nu + \nu_2, \dots$ , conhecidas respectivamente, como linhas Stokes e anti-Stokes, distribuídas simetricamente em torno da frequência de excitação  $\nu$ .

Assim, um fóton da radiação incidente pode perder parte de sua energia para a molécula, de tal forma que esta passe para um estado excitado, e então a frequência espalhada é diminuída. Não obstante, se a molécula já estava em um estado excitado, esta pode retornar ao estado fundamental perdendo parte de sua energia para o fóton, aumentando portanto a frequência espalhada. Uma vez que o estado fundamental é mais populado que os estados excitados, as linhas Stokes serão mais intensas que as anti-Stokes.

Quando tratamos de cristais, as oscilações dos dipolos induzidos podem ser moduladas pelas vibrações da rede, ou seja, fônons são criados ou destruídos durante o processo de espalhamento.

Em síntese, o processo de espalhamento Raman normal (em primeira ordem) pode ser resumido, utilizando-se a conservação do momento e da energia :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{k}$$

$$\omega_i = \omega_s \pm \omega(\vec{k}) \quad \text{onde,}$$

$\vec{k}_i$  = vetor de onda do fóton incidente.

$\vec{k}_s$  = vetor de onda do fóton espalhado.

$\vec{k}$  = vetor de onda do fônon.

$\omega_i$  = frequência do fóton incidente.

$\omega_s$  = frequência do fóton espalhado.

$\omega(\vec{k})$  = frequência do fônon.

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

(ii) O Efeito Raman Ressonante Contínuo :

Diferentes espectros podem ser obtidos se: a frequência de excitação estiver longe da ressonância, em ressonância com as transições para os estados discretos ou em ressonância com transições para os estados contínuos. Estes três processos são denominados: espalhamento Raman normal, fluorescência ressonante (ou espalhamento Raman ressonante discreto) e espalhamento Raman ressonante contínuo. O esquema da Fig.II-1, abaixo, ilustra estes três diferentes processos de acordo com a frequência de excitação:

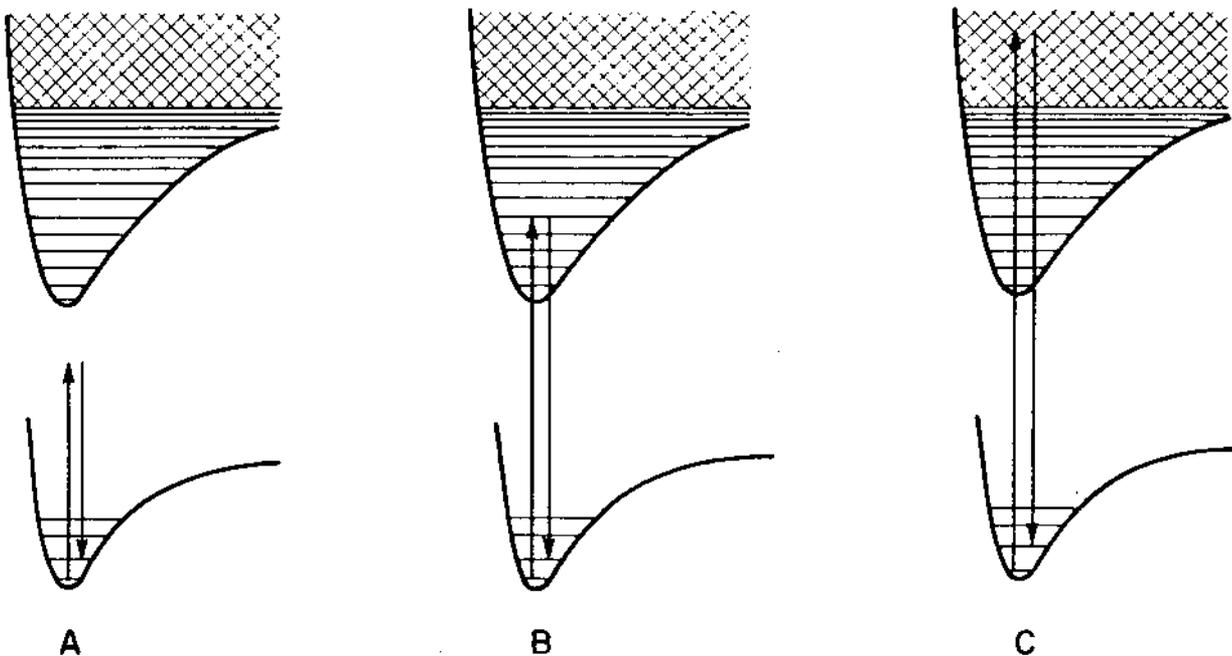


Fig.II-1 : Diagrama esquemático para o Espalhamento Raman Normal(A), Espalhamento Raman Ressonante Discreto(B) e Espalhamento Raman Ressonante Contínuo(C).

Para o espalhamento Raman ressonante contínuo são observados vários "harmônicos" comparáveis em intensidade com a linha Rayleigh. A intensidade destes varia de forma regular [14] e sistemática à medida que a frequência de excitação é variada e, a banda envolvida para cada "harmônico" é relativamente larga, com considerável estrutura.

A intensidade de espalhamento total  $I_s$  (fótons/moléc.seg.) para uma transição do estado fundamental  $|G\rangle$  para o estado final  $|F\rangle$  é dada pela expressão [15]:

$$I_s = \frac{8\pi\omega_s^4 I_L}{9c^4} \sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{GF}|^2 \quad \text{onde,} \quad (1)$$

$c$  = velocidade da luz.

$I_L$  = intensidade incidente.

$\omega_s$  = frequência espalhada.

$(\alpha_{\rho\sigma})_{GF}$  = tensor de polarizabilidade elétrica para a transição do estado  $|G\rangle$  para o estado  $|F\rangle$  com polarizações incidente e espalhada denotadas por  $\rho$  e  $\sigma$ , respectivamente.

Utilizando-se teoria de perturbação de segunda ordem (vide Apêndice) obtemos a expressão para  $(\alpha_{\rho\sigma})_{GF}$ :

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{GF} = \frac{1}{\hbar} \sum_I \left[ \frac{\langle F | p_\rho | I \rangle \langle I | p_\sigma | G \rangle}{\omega_{GI} - \omega_L} + \frac{\langle I | p_\rho | G \rangle \langle F | p_\sigma | I \rangle}{\omega_{IF} + \omega_L} \right] \quad (2)$$

onde,

$\omega_{GI}$  = espaçamento de energia entre o estado excitado  $|I\rangle$  e o estado fundamental  $|G\rangle$ .

$\omega_{IF}$  = espaçamento de energia entre o estado excitado  $|I\rangle$  e o estado final  $|F\rangle$ .

$p$  = operador momento eletrônico.

$\omega_L$  = frequência incidente.

Uma vez que estamos trabalhando próximo à ressonância, o segundo termo da eq. (2) pode ser desprezado frente ao termo ressonante. Desta forma:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{GF} = \frac{1}{\hbar} \sum_I \left[ \frac{\langle F | p_\rho | I \rangle \langle I | p_\sigma | G \rangle}{\omega_{GI} - \omega_L} \right] \quad (3)$$

Separando a função de onda vibracional, utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, obtemos:

$$\psi_{e,v} = \theta_e(r,R)\phi_{e,v}(R) \quad (4)$$

onde,  $\psi_{e,v}$  é a função de onda vibracional total,  $\theta_e(r,R)$  é a função de onda eletrônica que depende das coordenadas do elétron e da coordenada nuclear  $\underline{R}$  e,  $\phi_{e,v}(R)$  é a função de onda vibracional de estado eletrônico  $\underline{e}$  com número quântico vibracional  $\underline{v}$ .

Utilizando a aproximação dada pela eq.(4) podemos escrever :

$$\langle F|p|I \rangle = \langle \phi_{e_F,f}(R)\theta_{e_F}(r,R) | p | \theta_{e_I}(r,R)\phi_{e_I,i}(R) \rangle \quad (5)$$

Definindo a matriz eletrônica  $M(R)$  na forma:

$$M(R) = \langle \theta_{e_F}(r,R) | p | \theta_{e_I}(r,R) \rangle \quad (6)$$

e, fazendo a seguinte mudança de variável:

$$\xi = R[\mu\omega_0/\hbar]^{1/2} \quad (7)$$

sendo  $\mu$  a massa reduzida do oscilador e  $\omega_0$  sua frequência harmônica. Uma vez que os elementos da matriz  $M(R)$  variam lentamente com  $\underline{R}$ , podemos expândi-la em série de Taylor na forma :

$$M(R) = M(\xi_0) + \left( \frac{\partial M}{\partial \xi} \right)_{\xi_0} \Delta\xi + \dots \quad (8)$$

Nesta equação,  $M(\xi_0)$  é o elemento de matriz eletrônica avaliado na separação internuclear de equilíbrio  $\xi_0$ , e  $\Delta\xi$  é o desvio desta separação.

Utilizando a definição (6), podemos reescrever (5) na forma:

$$\langle F|p|I \rangle = \langle \phi_{e_F,f}(R) | M(R) | \phi_{e_I,i}(R) \rangle \quad (9)$$

Considerando agora apenas os estados vibracionais, denota-

dos por  $|g\rangle, |f\rangle$  e  $|i\rangle$ , que correspondem, respectivamente, às funções de onda para os estados eletrônico fundamental, final e excitado, podemos escrever :

$$\langle f|p|i\rangle = \langle f| \left[ M(\xi_0) + \left( \frac{\partial M}{\partial \xi} \right)_{\xi_0} \cdot \Delta \xi \right] |i\rangle \quad (10)$$

$$\langle i|p|g\rangle = \langle i| \left[ M(\xi_0) + \left( \frac{\partial M}{\partial \xi} \right)_{\xi_0} \cdot \Delta \xi \right] |g\rangle \quad (11)$$

Substituindo (10) e (11) em (3) obtemos :

$$\begin{aligned} (\alpha)_{gf} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \left\{ [M(\xi_0)]^2 \frac{\langle f|i\rangle \langle i|g\rangle}{\omega_{gi} - \omega_L} + M(\xi_0) \left( \frac{\partial M}{\partial \xi} \right)_{\xi_0} \cdot \frac{\langle f|i\rangle \langle i|\Delta \xi|g\rangle}{\omega_{gi} - \omega_L} + \right. \\ \left. + M(\xi_0) \left( \frac{\partial M}{\partial \xi} \right)_{\xi_0} \cdot \frac{\langle i|g\rangle \langle f|\Delta \xi|i\rangle}{\omega_{gi} - \omega_L} + \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial \xi} \right)_{\xi_0} \right]^2 \cdot \frac{\langle f|\Delta \xi|i\rangle \langle i|\Delta \xi|g\rangle}{\omega_{gi} - \omega_L} + \dots \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

onde por simplicidade omitimos os subscritos de polarização  $\rho$  e  $\sigma$ . Desprezando os termos de segunda ordem (e ordens superiores) temos :

$$\begin{aligned} (\alpha)_{gf} = [M(\xi_0)]^2 \cdot \frac{1}{\hbar} \cdot \sum_i \frac{\langle f|i\rangle \langle i|g\rangle}{\omega_{gi} - \omega_L} + \\ + M(\xi_0) \left( \frac{\partial M}{\partial \xi} \right)_{\xi_0} \cdot \frac{1}{\hbar} \cdot \sum_i \frac{\langle f|\Delta \xi|i\rangle \langle i|g\rangle + \langle f|i\rangle \langle i|\Delta \xi|g\rangle}{\omega_{gi} - \omega_L} \quad (13) \end{aligned}$$

Devido à rápida convergência da série de Taylor, o segundo e o terceiro termos são tipicamente três ordens de grandeza inferiores ao primeiro [15] assim, a intensidade Raman resultará apenas do primeiro termo :

$$(\alpha)_{gf} = [M(\xi_0)]^2 \cdot \frac{1}{\hbar} \sum_i \frac{\langle f|i\rangle \langle i|g\rangle}{\omega_{gi} - \omega_L} \quad (14)$$

Como estamos trabalhando próximo à região do contínuo, podemos assumir o limite de estados infinitamente estreitos e não é necessário incluir os termos de amortecimento. Para este caso, todos os níveis po

pulados rotacional-vibracional do estado eletrônico fundamental, estão em ressonância com algum estado contínuo. A re-emissão observada para um dado harmônico não é composta de uma única transição rotacional-vibracional (como é o caso do espalhamento Raman ressonante discreto) mas sim, de uma soma de linhas resultantes de transições Raman de todos os níveis populados. Este grande número de bandas superpostas tem um efeito médio, em cada harmônico, na intensidade e na dependência com a frequência e, o espectro observado varia de forma contínua e sistemática à medida que a frequência de excitação é variada.

## II-2. Um Modelo para a Adsorção de Moléculas em Superfícies Metálicas :

Através de um modelo teórico para a seção diferencial de choque para moléculas adsorvidas em superfícies metálicas, faremos uma estimativa de sua ordem de grandeza comparando-a com os resultados obtidos para moléculas na fase gasosa.

### (i) A Seção Diferencial de Choque para Moléculas na Fase Gasosa :

Considere um raio incidente em um átomo cujo campo elétrico  $\vec{E}$ , na posição em que o átomo está localizado, é dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad \text{onde,} \quad (15)$$

$\vec{E}_0$  = amplitude do vetor campo elétrico.

$\omega$  = frequência do raio incidente.

A radiação incidente dará origem às vibrações das cargas dos átomos (ou moléculas) que irradiarão em várias direções, como mostra a Fig.II\_2 abaixo:

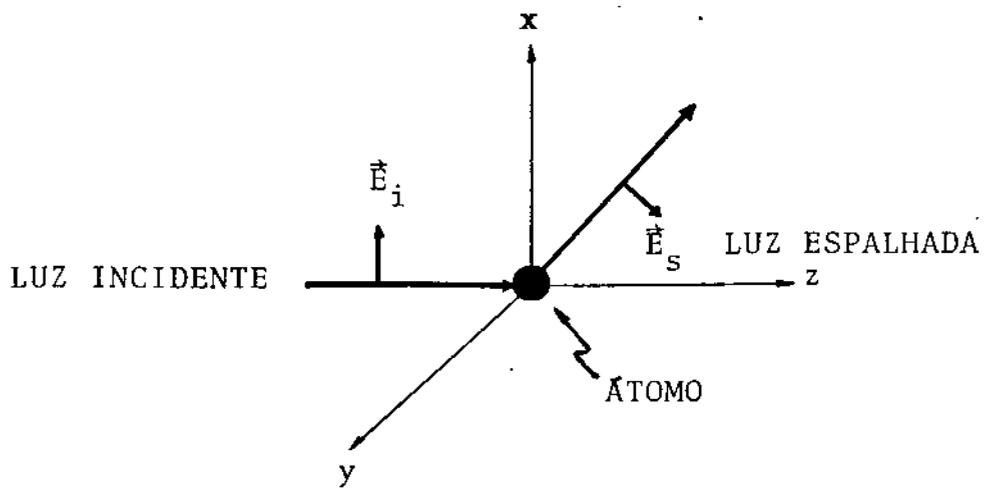


Fig.II-2 : Diagrama para o espalhamento de luz em um átomo.

A amplitude de vibração das partículas pode ser obtida através da solução da equação diferencial:

$$\left[ \frac{m d^2 x}{dt^2} + a \frac{dx}{dt} + kx \right] \hat{e}_x = e \vec{E} \quad (16)$$

onde, por motivos de simplificação, consideramos o movimento apenas em uma dimensão, sendo que:

- m = massa do elétron.
- e = carga do elétron.
- k = constante de força.
- a = constante de amortecimento.
- $\hat{e}_x$  = versor unitário na direção x.

Reescrevendo (16) de outra forma, temos:

$$\left( \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x \right) \hat{e}_x = \frac{e \vec{E}}{m} \quad (17)$$

onde,  $\gamma = \frac{a}{m}$  e  $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ .

A solução da eq.(17) é dada por :

$$\vec{x} = \frac{e\vec{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (18)$$

A aceleração correspondente é dada por :

$$\ddot{\vec{x}} = \frac{-e\omega^2\vec{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (19)$$

A intensidade média da radiação incidente pode ser escrita na forma[16]:

$$\bar{I} = \frac{1}{2}\epsilon_0 c |\vec{E}_i|^2 \quad \text{onde,} \quad (20)$$

$\epsilon_0$  = constante dielétrica do vácuo.

$c$  = velocidade da luz.

Considerando que a luz espalhada está distribuída em todas as direções do espaço, vamos supor que na posição  $\vec{r}$ , esta possua um vetor campo elétrico  $\vec{E}_s$ , cuja intensidade média é dada por :

$$\bar{I}_s = \frac{1}{2}\epsilon_0 c |\vec{E}_s|^2 \quad (21)$$

A equação acima é válida apenas para um único átomo espalhador . Para  $N$  átomos ( ou moléculas ), basta multiplicar a relação(21) por  $N$  , assim :

$$\bar{I}_s = \frac{N}{2}\epsilon_0 c |\vec{E}_s|^2 \quad (22)$$

A seção diferencial de choque é obtida, considerando-se a razão da energia eletromagnética total espalhada, em um diferencial de ângulo sólido  $d\Omega$ , dividido pela energia incidente que atravessa uma unidade de de área perpendicular à direção de propagação da onda, que é expressada na forma :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\bar{I}_s}{\bar{I}} r^2 \quad (23)$$

Uma vez que a velocidade de oscilação  $\dot{\vec{x}}$  das cargas é pequena, comparada com a velocidade da luz, o campo elétrico da radiação emitida na

posição  $\vec{r}$  é dada por [16] :

$$\vec{E}_s = \left( \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3} \right) \vec{r} \times (\vec{r} \times \ddot{\vec{r}}) \quad (24)$$

Sendo  $\vec{e}$  e  $\vec{e}_s$  os versores unitários de polarização paralelos a  $\vec{E}_i$  e a  $\vec{E}_s$ , respectivamente, teremos que [17] :

$$|\vec{E}_s| = \left( \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \right) \vec{e} \vec{e}_s |\ddot{\vec{x}}| \quad (25)$$

Substituindo então, (20), (21), (19) e (25) em (23) temos :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) \frac{\omega^4}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2]} \quad (26)$$

Podemos reescrever (26) em função do raio clássico do elétron, dado na forma :

$$r_e = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) (\approx 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}) \quad (27)$$

Assim temos que :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \omega^4}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2]} (\vec{e} \vec{e}_s) \quad (28)$$

Considerando os valores típicos para frequências de onda na região do visível, para a frequência natural de vibração para moléculas diatômicas homonucleares [18] e, desprezando o termo de amortecimento, obtemos que a ordem de grandeza da seção diferencial de choque para moléculas na fase gasosa é :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{moléc.}$$

Uma vez que estas dimensões são pequenas comparadas com qualquer comprimento de onda óptico do problema, a seção diferencial de choque de espalhamento, na região considerada, é dada por[7] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{3} (\pi \rho^2 \Delta\chi)^2 k_s^4 \quad (30)$$

Para estimarmos  $\Delta\chi$ , vamos assumir que :

$$\Delta\chi \cong \frac{\partial\chi}{\partial q} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \Delta r \quad (31)$$

Podemos calcular  $\Delta r$ , utilizando o formalismo da Mecânica Quântica, considerando um potencial harmônico de ligação com constante  $k_0$  de força e massa atômica  $M$ . Sejam  $a^+$  e  $a$  os operadores de criação e aniquilação, respectivamente, operando nos vetores da base ortonormal  $|\phi_n\rangle$  tal que[20] :

$$a^+ |\phi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\phi_{n+1}\rangle \quad (32)$$

$$a |\phi_n\rangle = \sqrt{n} |\phi_{n-1}\rangle \quad (33)$$

O desvio quadrático médio  $\Delta r$  pode ser obtido através da expressão :

$$(\Delta r)^2 = \langle \phi_n | r^2 | \phi_n \rangle - \langle \phi_n | r | \phi_n \rangle^2 \quad (34)$$

como,

$$\langle \phi_n | r | \phi_n \rangle = 0$$

e[20],

$$r^2 = \frac{\hbar}{2M\omega} (a^+ + a)(a^+ + a)$$

temos que (34) toma a forma :

$$(\Delta r)^2 = \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{M\omega} \quad (35)$$

Sabemos que  $\omega = \left(\frac{k_0}{M}\right)^{1/2}$  e, para o estado fundamental, obtemos que:

$$\Delta r \cong \left(\frac{h}{2\sqrt{Mk_0}}\right)^{1/2} \quad (36)$$

A constante de força  $k_0$  pode ser estimada utilizando-se valores típicos (vide ref. [18]) e, para moléculas adsorvidas quimicamente nas suas superfícies é da ordem de [18]  $4\text{ev}/\text{Å}^2$ . Utilizando-se  $M$  como aproximadamente vinte vezes a massa do próton temos que  $\Delta r \cong 0,1 \text{ Å}$ .

As distâncias nas quais ocorrem as ligações são tipicamente da ordem de  $1 \text{ Å}$  e, um valor típico para  $dq/dr$  é [7] da ordem de  $0,2 \text{ eletr./Å}$ .

Para estimarmos a quantidade  $d\chi / dq$ , vamos utilizar o modelo de elétrons livres para a transferência de carga. Supondo que as relações (15) e (16) sejam válidas e, desprezando os efeitos de amortecimento obtemos:

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x\right) \hat{e}_x = \frac{q_e \vec{E}}{m} \quad \text{onde,} \quad (37)$$

$q_e$  é a carga do elétron.

Resolvendo a equação acima vem:

$$\vec{x} = \frac{q_e \vec{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (38)$$

O momento de dipolo de um átomo é dado por:

$$\vec{p} = q_e \vec{x} = \frac{q_e^2 \vec{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (39)$$

Entretanto sabemos que:

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E} \quad \text{onde,} \quad (40)$$

$\alpha$  é a polarizabilidade do átomo. Das eqs. (39) e (40) obtemos:

$$\alpha = \frac{q_e^2}{\epsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{4\pi e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (41)$$

Para  $N$  átomos espalhadores (ou moléculas) em uma unidade de volume, a polarização  $\vec{P}$  é dada por :

$$\vec{P} = N\vec{p} = N\alpha\epsilon_0\vec{E} \quad (42)$$

e, a constante dielétrica é escrita como [16] :

$$\epsilon - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (43)$$

Então, de (40), (41) e (42) temos :

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (44)$$

Para elétrons livres ( $\omega_0=0$ ) e  $\omega_p = \frac{4\pi Ne^2}{m}$ , temos :

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (45)$$

Colocando um elétron extra por  $\text{cm}^2$  na profundidade  $\delta$  temos uma variação na densidade superficial de carga  $\Sigma$  da suscetibilidade ( $\Delta\chi$ ) do metal, que pode ser expressada na forma :

$$\frac{d}{d\Sigma} (\Delta\chi\delta) = \frac{e^2}{m\omega^2} \cong 1,8 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 / \text{elétron} \quad (46)$$

Se agora identificarmos a variação em (46) com  $(\partial\chi/\partial q)$  na eq. (31) obtemos que :

$$\frac{d}{d\Sigma} (\Delta\chi\delta) = \left( \pi\rho^2\delta \frac{\partial\chi}{\partial q} \right) = \frac{e^2}{m\omega^2} \quad (47)$$

Assim, a seção diferencial de choque, calculada para o modelo de elétrons livres pode ser escrita na forma :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{3} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)^2 (\Delta r)^2 \quad (48)$$

e, utilizando as estimativas para  $\partial q/\partial r$  e  $\Delta r$  obtemos :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \cong 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{moléc.}$$

Desta forma as espécies quimicamente ligadas, em adição a todos os efeitos de campos locais devido às rugosidades das superfícies, etc. podem possuir uma polarizabilidade intrínseca que é da ordem de cem vezes maior do que a adsorção física ou adsorção química fracamente ligada.

O ponto importante neste estudo não é apenas o tamanho do efeito, mas sim, que o movimento do átomo ligado ao substrato pode dominar a seção de espalhamento de choque e, este fato, é essencialmente importante na interpretação dos espectros Raman de espécies quimicamente adsorvidas em superfícies.

Em nosso caso específico, este modelo de adsorção química em metais é particularmente útil ao tratarmos com o grafite pirolítico (que é um dos substratos utilizados neste trabalho). Devido à sua anisotropia, o grafite pode ser considerado como condutor no plano basal(ab) e isolante ao longo do eixo  $c$  (vide Fig.II-7).

A tabela II-1 abaixo, apresenta valores típicos da condutividade [21] para alguns materiais (medidos à temperatura ambiente) :

TABELA II-1 : Condutividade elétrica de alguns materiais e do grafite pirolítico.

<u>MATERIAL</u>	<u>CONDUTIVIDADE (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}</math>)</u>
Prata	$6,14 \times 10^5$
Cobre	$5,80 \times 10^5$
Alumínio	$3,54 \times 10^5$
Grafite( $\sigma_a$ )	$2,26 \times 10^4$
Grafite( $\sigma_c$ )	5,90
Quartzo Fundido	$2,00 \times 10^{-17}$
Vidro	$1,00 \times 10^{-12}$

Desta maneira, podemos utilizar o modelo de adsorção química em metais, discutido nesta seção, e aplicá-lo para o caso do grafite pirolítico. Utilizando então, a eq. (48) para os valores típicos do grafite, obtemos uma seção diferencial de choque da mesma ordem de grandeza comparada com a que obtivemos para um metal típico, onde utilizamos como molécula a ser adsorvida a de  $Br_2$ .

II-3. Estrutura Cristalina, Grupo Espacial e Espectros Raman dos Halogênios :  $Br_2$ ,  $Cl_2$  e  $I_2$ .

(i) Grupo Espacial e Estrutura Cristalina :

Os halogênios possuem uma estrutura ortorrômbica com duas moléculas por célula unitária[22], como mostra a Fig.II-4 abaixo, e pertence ao grupo espacial  $D_{2h}^{18} - Cmca$ . Para estes cristais, a distância intermolecular mais próxima é [23] 3,3, 3,3 e 3,5 Å para o  $Cl_2$ ,  $Br_2$  e  $I_2$ , respectivamente.

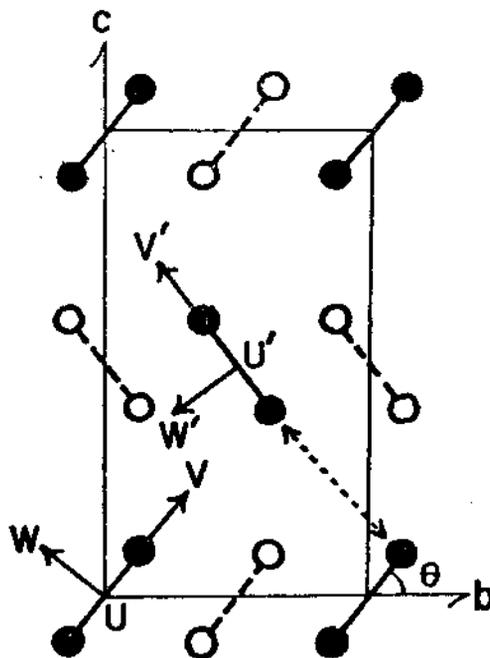


Fig.II-4 : Estrutura cristalina do cristal  $Cl_2$  ( $Br_2$  ou  $I_2$ ). As moléculas representadas por linhas cheias estão no plano separadas por uma distância  $a/2$  das moléculas representadas por linhas tracejadas ( $a$ , é o eixo perpendicular a  $b$  e  $c$ ).

Uma vez que estes cristais possuem simetria de inversão, as vibrações da rede opticamente ativas, podem ser estritamente divididas em modos de rede translacionais e rotacionais. De acordo com a teoria de grupo, existem quatro modos rotacionais opticamente ativos no espectro Raman e três modos translacionais, que dão origem aos modos acústicos e ativos no infra-vermelho. Todos estes modos encontram-se esquematizados na Fig. II-5 anexa. Os modos rotacionais Raman ativos na região intermolecular são [24] :  $A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$  e, os modos translacionais são [24]:  $A_u + B_{1u} + B_{2u}$ , sendo que os modos  $B_{1u}$  e  $B_{2u}$  são ativos no infra-vermelho e o modo  $A_u$  é inativo tanto no espectro Raman como no infra-vermelho.

Na região intramolecular a teoria de grupo prevê duas componentes [24]  $A_g$  e  $B_{3g}$  no cristal e, ambas são ativas no espectro Raman.

(ii) Espectros Raman do  $Br_2$ ,  $Cl_2$  e  $I_2$  :

Os espectros Raman do  $Cl_2$ ,  $Br_2$  e  $I_2$  cristalinos [24-25] a 77K estão mostrados nas Figs. II-6(a), (b) e (c) respectivamente e, as frequências observadas estão listadas na tabela II-2 abaixo, juntamente com as frequências do espectro no infra-vermelho:

TABELA II-2 : Frequências Raman e infra-vermelho (I.V.) do  $Cl_2$ ,  $Br_2$  e  $I_2$  a 77K.

Simetria	$Cl_2$		$Br_2$		$I_2$	
	Raman	I.V.	Raman	I.V.	Raman	I.V.
$A_g$	538		301		180	
	113		96		74	
$B_{1g}$	77		70		38	
$B_{2g}$	94		82		54	
$B_{3g}$	538		294		189	
	138		110		83	41
$B_{1u}$	62	62	49			65
$B_{2u}$	90	90				

Obs. : As frequências são dadas em  $cm^{-1}$ .

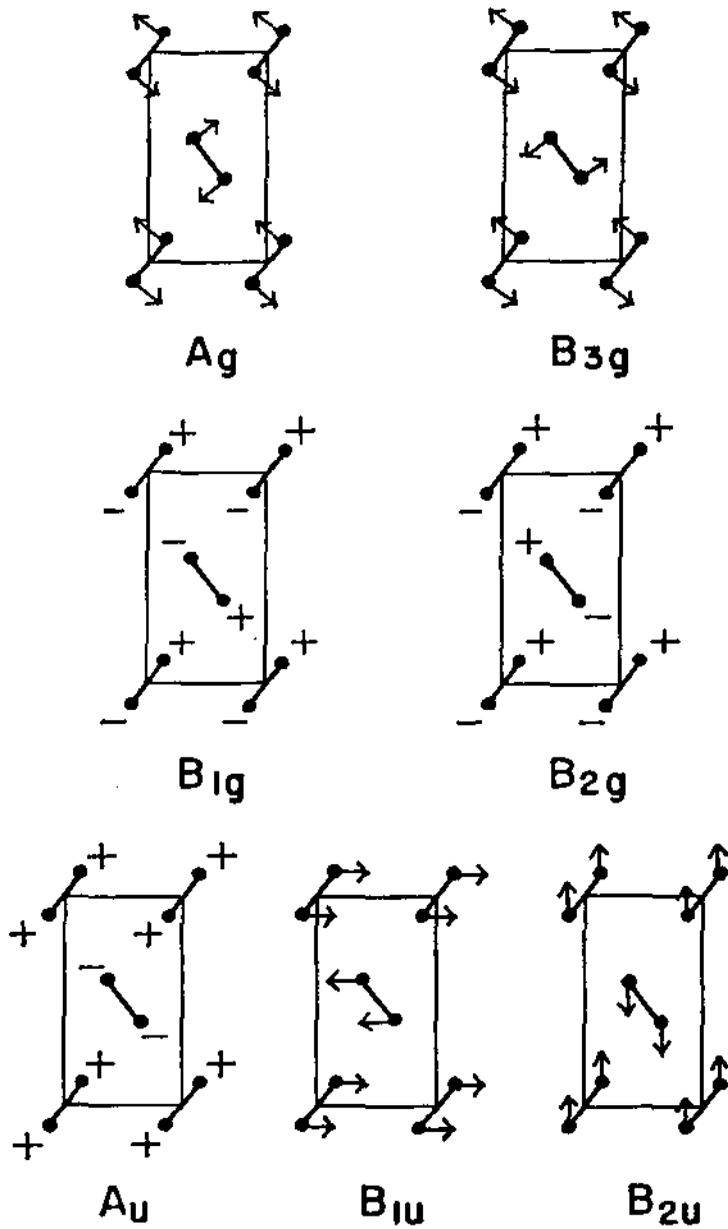


Fig.II-5 : Modos ópticos permitidos para os cristais halogênios.

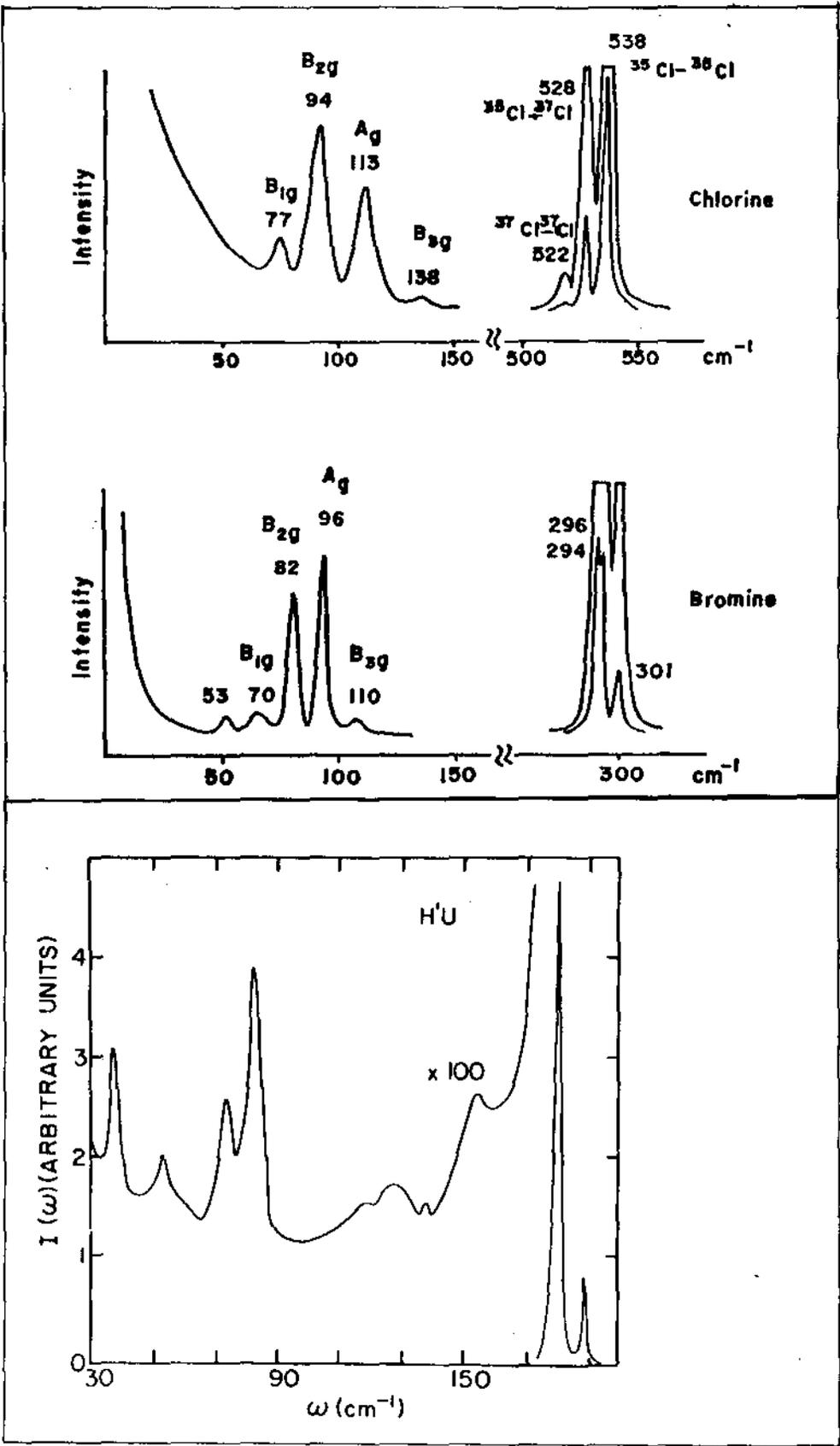


Fig.II-6 : Espectros Raman do Cl<sub>2</sub> (a) , Br<sub>2</sub> (b) e I<sub>2</sub> (c) a 77K.

Para o espectro da Fig.II-6(a) ( $\text{Cl}_2$ ) as frequências observadas na região intermolecular (77,94,113 e  $138 \text{ cm}^{-1}$ ) estão de acordo com as previsões teóricas. As três linhas observadas na região intramolecular (522,529 e  $538 \text{ cm}^{-1}$ ) possuem frequências e intensidades relativas coincidentes com aquelas esperadas das três moléculas isotópicas do  $\text{Cl}_2$ . Assim, as frequências acima são atribuídas aos isótopos  $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ , respectivamente.

No espectro Raman do  $\text{Br}_2$  sólido (Fig.II-6(b)) cinco linhas foram observadas na região intermolecular : 110, 96, 82, 70 e  $53 \text{ cm}^{-1}$ , sendo que as quatro primeiras coincidem com a previsão teórica e a frequência em  $53 \text{ cm}^{-1}$  está possivelmente associada a defeitos cristalinos [23]. Na região intramolecular foram observadas três linhas em 301, 296 e  $294 \text{ cm}^{-1}$  que foram associadas, analogamente ao caso do  $\text{Cl}_2$  cristalino, às moléculas isotópicas  $^{79}\text{Br}-^{79}\text{Br}$ ,  $^{79}\text{Br}-^{81}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}-^{81}\text{Br}$ , respectivamente.

Comparando agora os espectros do  $\text{Cl}_2$  e do  $\text{Br}_2$  cristalinos vemos que o "splitting" isotópico ocorre em torno de no máximo  $3 \text{ cm}^{-1}$  e assim, as linhas em 294 e  $296 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a um "splitting" isotópico incompleto.

Na Fig.II-6(c), as quatro frequências do  $\text{I}_2$  na região intermolecular [25] (83, 74, 54 e  $38 \text{ cm}^{-1}$ ) e os dois modos referentes à região intramolecular [25] (180 e  $189 \text{ cm}^{-1}$ ) estão em concordância com a previsão teórica

Devemos salientar neste ponto, que os três espectros da Fig. II-6 foram obtidos com frequências de excitação ( $6328 \text{ \AA}$  para o  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Br}_2$ , e  $7525 \text{ \AA}$  para o  $\text{I}_2$ ) que estão longe da região de ressonância. Um caso particular mas de grande importância, deve ser considerado : quando a frequência de excitação estiver em ressonância com a frequência natural de vibração da molécula de  $\text{I}_2$ .

A Fig.II-7 anexa exibe o espectro Raman ressonante discreto (a) e contínuo (b), respectivamente, para o iodo na forma gasosa à temperatura ambiente, utilizando como frequência de excitação as linhas  $5145 \text{ \AA}$  e  $4880 \text{ \AA}$  para os espectros das Figs.II-7(a) e (b), respectivamente. Observando o espectro ressonante contínuo (Fig.II-7(b)) vemos que este varia de forma regular e sistemática, como previsto na seção II-1(ii), enquanto que o espectro ressonante discreto (Fig.II-7(a)) varia de forma irregular.

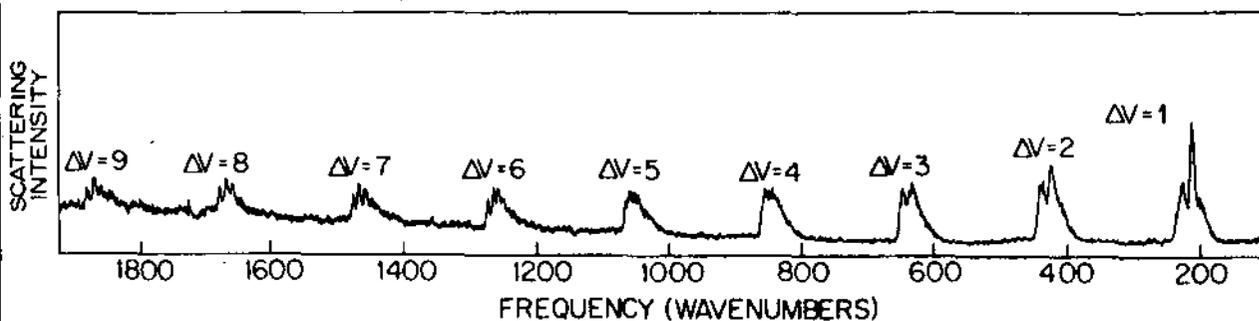
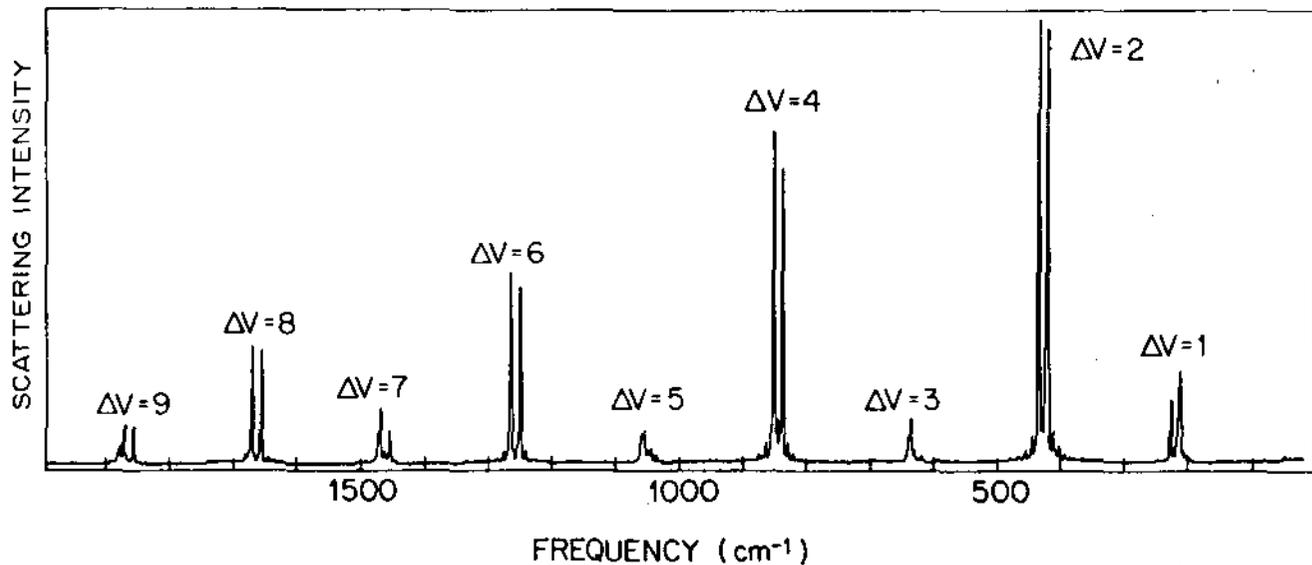


Fig.II-7 : Espectros Raman ressonantes discreto(a) e contínuo(b) do I<sub>2</sub> gasoso à temperatura ambiente, com frequências de excitação 5145 Å e 4880 Å , respectivamente.

II-4. Estrutura Cristalina, Grupo Espacial e Espectros Raman dos Substratos : HOPG, KBr e Quartzo.

(i) Grafite Pirolítico(HOPG) :

O grafite pirolítico possui quatro átomos por célula unitária e sua estrutura cristalina é do tipo hexagonal e encontra-se esquematizada na Fig.II-8 anexa[26].

O grafite pertence ao grupo espacial  $D_{6h}^4$  e possui doze modos vibracionais. Estes modos[27], estão representados na Fig.II-9 anexa e são divididos em : três modos acústicos( $A_{2u}+E_{1u}$ ), três modos ativos no infra-vermelho( $A_{2u}+E_{1u}$ ), quatro modos Raman-ativo( $2E_{2g}$ ) e dois modos silenciosos( $2B_{1g}$ ). O espectro Raman do grafite encontra-se esquematizado[26]na Fig.II-10 anexa, donde podemos observar os modos  $\omega(E_{2g_2})=1582\text{ cm}^{-1}$  e  $\omega(E_{2g_1})=42\text{ cm}^{-1}$  que coincidem com a previsão teórica da da pela teoria de grupo.

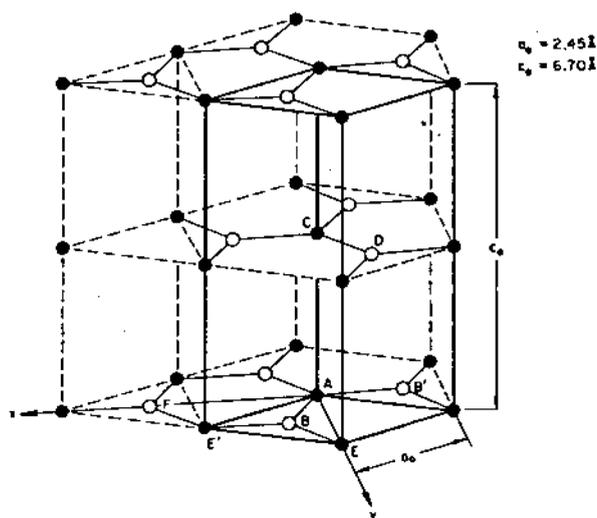


Fig.II-8 : Estrutura cristalina do grafite pirolítico.

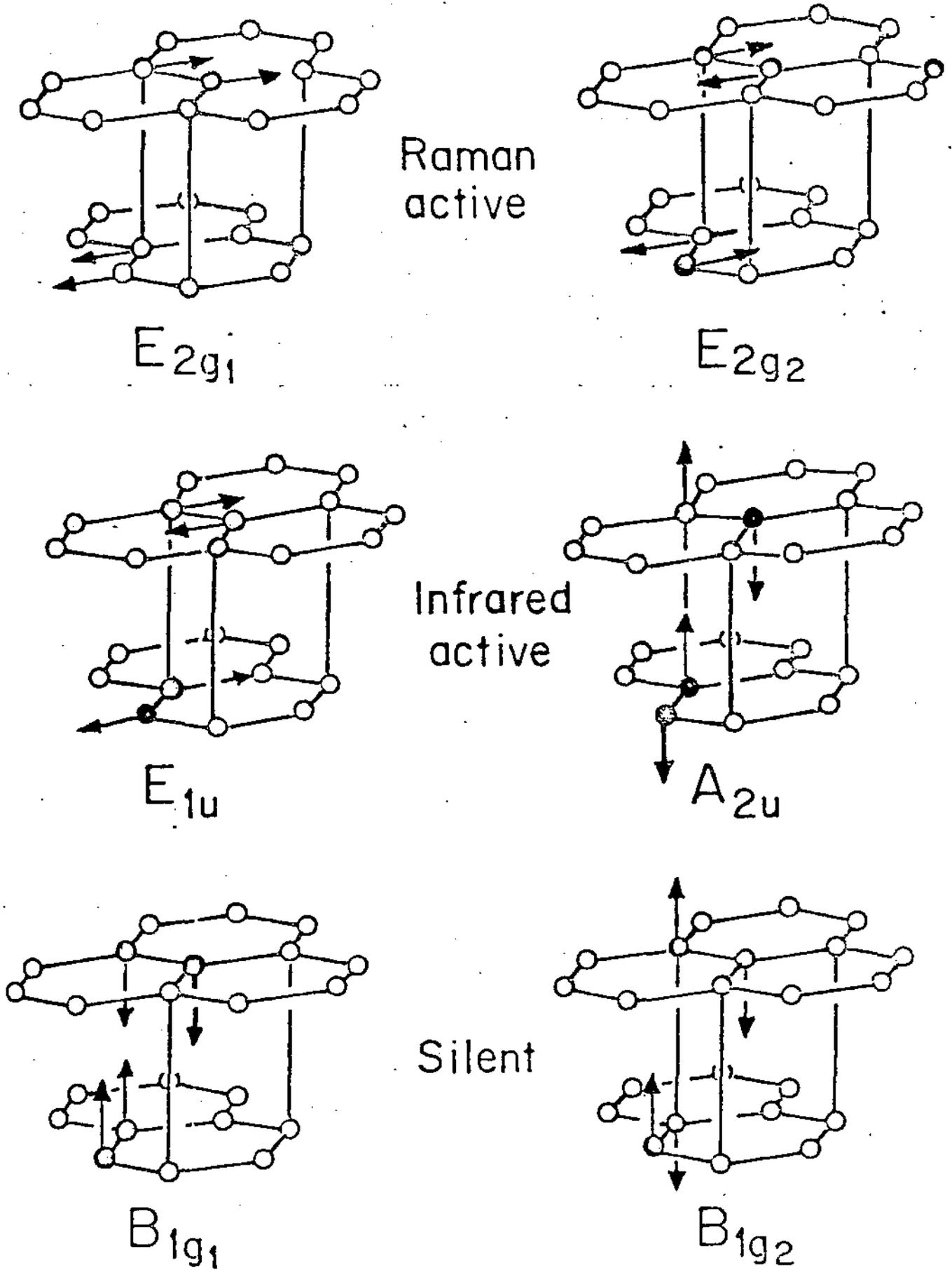


Fig.II-9 : Modos ópticos permitidos para o grafite pirolítico .

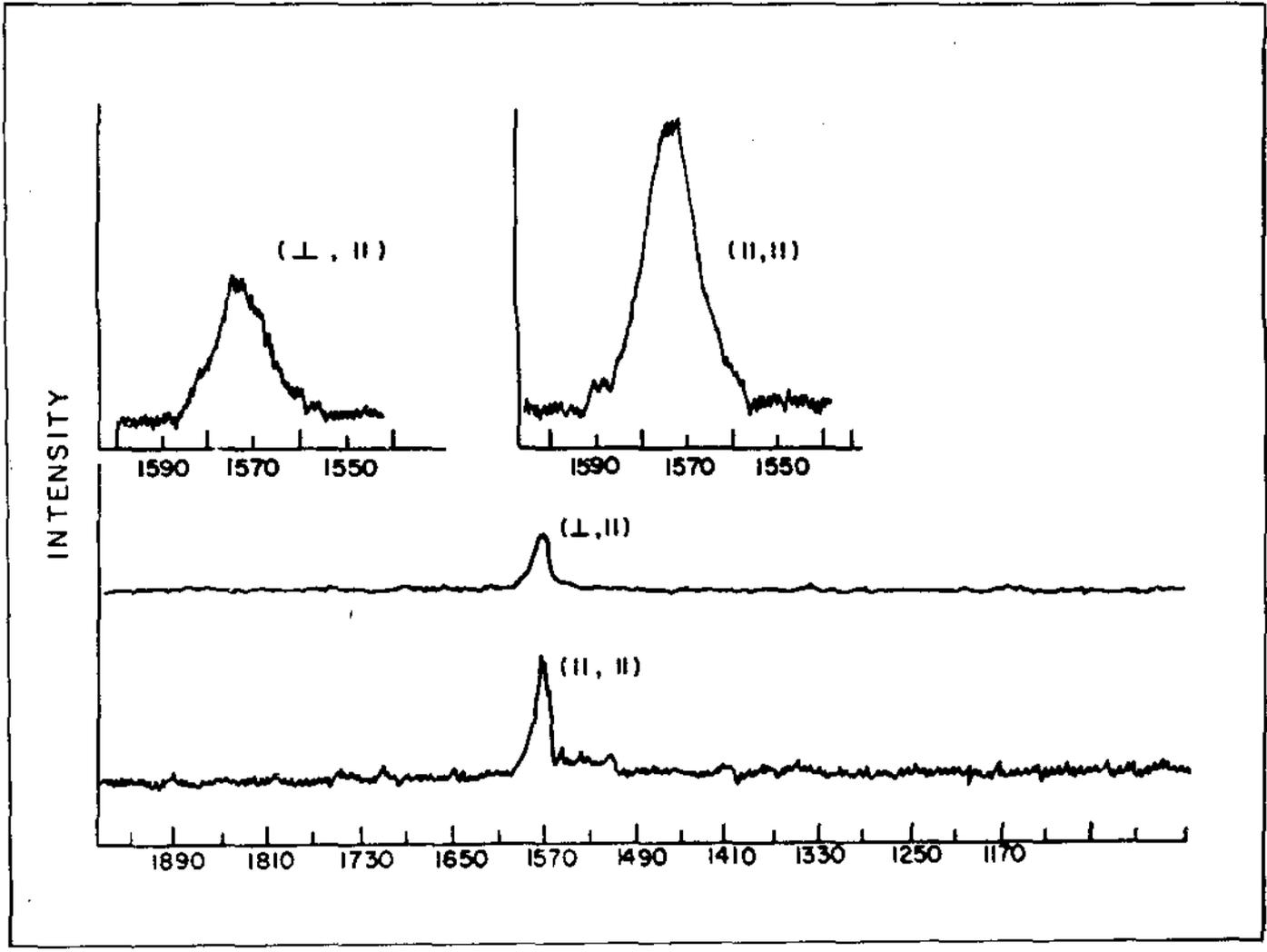


Fig.II-10 : Espectros Raman do grafite pirolítico, observados com polarizações (⊥, II) e (II, II) .

(ii) Brometo de Potássio(KBr) :

O KBr pertence ao grupo dos cristais cúbicos com dois átomos por célula unitária. Como, o nº máximo de modos fundamentais ativos Raman e infra-vermelho será  $3n-3$  (onde  $n$  é o número de átomos por célula unitária) teremos para o caso do KBr, que o número máximo de modos ativos é igual a três. Entretanto, desde que as vibrações podem ocorrer em qualquer direção do espaço, este modo é triplamente degenerado e, somente uma frequência de absorção é observada. Uma vez que o único modo de vibração do KBr é Raman inativo [28], o cristal não apresenta espectro Raman de primeira ordem.

(iii) Quartzo :

O substrato por nós utilizado é uma mistura de quartzo fundido com vidro e pertence ao grupo dos amorfos. Sendo assim, não podemos associar uma simetria cristalina e, nenhum modo Raman (ou infra-vermelho) ativo é permitido. Consequentemente, nenhuma frequência é observada tanto no espectro Raman como no infra-vermelho.

### III. PARTE EXPERIMENTAL :

#### III-1 Obtenção das amostras :

Para o KBr, utilizamos cristais de 7,0 x 5,0 mm<sup>2</sup> com espessura de aproximadamente 1,5 mm. A clivagem destes cristais foi feita paralela ao plano (100) utilizando lâmina de aço inox.

Os compostos de grafite pirolítico por nós utilizados, foram obtidos da Union Carbide (E.U.A.). Para o corte das amostras de HOPG, paralelo ao eixo c (vide Fig. II-8), fez-se necessária a utilização de uma serra de "fio-de-diamante" onde, o grafite foi preso a uma lâmina de vidro com cera previamente derretida. Após o corte destas amostras é feita a clivagem paralela ao plano basal, utilizando-se uma lâmina de aço inox (para amostras mais espessas) e, fita adesiva plástica comum (que é dissolvida posteriormente em metanol) para a obtenção de amostras mais finas. Assim, as amostras obtidas possuem aproximadamente 4,0 x 5,0 mm<sup>2</sup> com espessura variável entre 0,1 a 1,0 mm.

Para o substrato amorfo quartzo fundido, as amostras utilizadas foram de 4,0 x 4,0 mm<sup>2</sup> a partir de placas de 1,0 mm de espessura.

#### III-2 Os Halogênios :

O gás Cl<sub>2</sub> por nós utilizado, foi obtido através da "Sabarã Cloro" em cilindros de 50kg onde o gás é mantido sob alta pressão. Antes de ser utilizado, o Cl<sub>2</sub> é submetido a um sistema de purificação que é composto basicamente de dois recipientes que contêm ácido sulfúrico.

Para o bromo, utilizamos frascos de 100 ml. da "Grupo Química" - Br<sub>2</sub>-pa-acs, na forma líquida. Como o Br<sub>2</sub> tem uma pressão-de-vapor de aproximadamente 200 mm de Hg (a 24,6°C) podemos introduzir o gás diretamente no sistema onde se encontram as amostras (vide seção III-5).

O iodo utilizado é proveniente da "Reagentes Ecibra" na forma sólida em frascos de 100 mg. Para a utilização do iodo em nossas medidas, faz-se necessário o aquecimento do recipiente onde se encontra, a fim de obtermos o I<sub>2</sub> vapor, que será introduzido no sistema onde se encontram as amostras.

### III-3 O "Dewar" :

Os experimentos realizados somente foram possíveis devido à construção, por nós, de um "dewar" de inox, cujo esquema encontra-se representado na Fig.III-1 anexa. Este, possui um "dedo frio" de cobre (onde são colocados os substratos) o que possibilita a realização de medidas à baixa temperatura.

Na flange(1) da Fig.III-1, está conectada uma torneira que está ligada a um "cold trap"(a fim de evitar que os gases danifiquem a bomba de vácuo) e este conectado a um sistema de alto vácuo.

Na flange(2)(Fig.III-1) é conectada uma torneira, que está ligada a um medidor de vácuo para controlarmos a pressão no interior do "dewar".

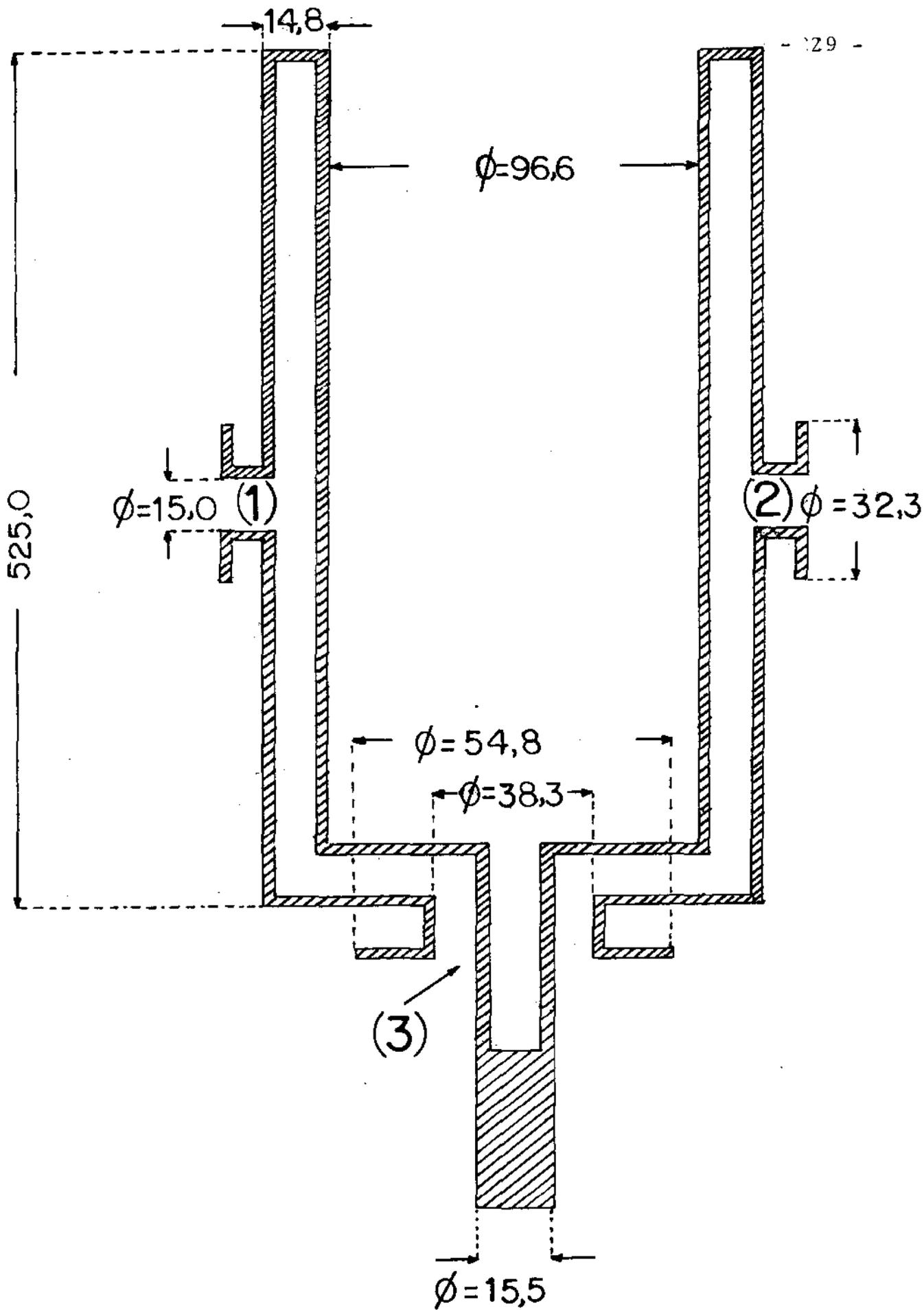
Conectada à flange(3)(Fig.III-1) temos um "copo" com janelas planas de pirex onde, numa de suas faces, está ligada uma torneira que estará em contato com os reservatórios de  $Cl_2$ ,  $Br_2$  ou  $I_2$  (vide Fig.III-2).

Antes de iniciarmos qualquer experiência o "dewar" é previamente aquecido a uma temperatura em torno de  $100^\circ C$ , utilizando-se para este fim uma "fita térmica" onde, a voltagem é controlada por um "variac". Paralelamente a este aquecimento, é feito vácuo no sistema da ordem de  $10^{-7}$  torr, a fim de eliminarmos os possíveis gases residuais existentes dentro do "dewar".

### III-4 Instrumentos, Medidores e Detectores Utilizados :

Como fonte de radiação, foi utilizado um LASER de argônio da Spectra Physics, modelo 166, com aproximadamente 4W de potência de saída em todas as linhas sendo que, as principais linhas por nós utilizadas foram :  $5145 \text{ \AA}$ ,  $4965 \text{ \AA}$ ,  $4880 \text{ \AA}$ ,  $4765 \text{ \AA}$ ,  $4579 \text{ \AA}$ . A fonte de alimentação do LASER foi o modelo 265 da Spectra Physics.

Para o sistema de detecção foram utilizadas : um espectrômetro duplo da Spex modelo 1401-3/4 metro, uma fotomultiplicadora modelo FW-130 da Products for Research Inc., uma câmara para refrigeração da fotomultiplicadora modelo TE 104 da Products for Research Inc., um eletrômetro modelo 610-c da Keithley Instruments, um registrador da Hewlet-Packard modelo 7100-BM, uma fonte de alta tensão da Keithley Instruments modelo 246, uma lente coletora da CANNON 55mm 1:1,2 e ou-



tros dispositivos ópticos tais como espelhos, lentes, filtros, prismas, etc.

Para o sistema de vácuo, foram utilizados: uma bomba mecânica da Edwards, uma bomba difusora da Leybold-Heraeus modelo 226 25 Br1, um medidor de vácuo NCR-801 da Varian, um medidor de alto vácuo Penning -8 e duas válvulas "Speedvalves" da Edwards.

### III-5 Procedimento para a Realização das Medidas :

Para o espalhamento Raman do  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ou  $\text{I}_2$  adsorvidos em KBr, HOPG e Quartzo, utilizamos o esquema da Fig.III-2 anexa. Após o aquecimento e pré-vácuo (vide seção III-3) do sistema (que se encontrava à temperatura ambiente) o "dewar" é resfriado à temperatura do nitrogênio líquido (77K).

Cada um dos substratos foi colocado no mesmo nível do "dedo frio" do "dewar", de tal maneira que são submetidos às mesmas condições para a adsorção do cloro, bromo ou iodo.

Antes de utilizar o gás  $\text{Br}_2$  no sistema, o reservatório no qual se encontra é resfriado à temperatura do nitrogênio líquido e, em seguida com as válvulas (2) e (3) abertas e a (1) fechada (vide Fig.III-2) é feito vácuo no reservatório a fim de eliminarmos possíveis impurezas ainda existentes. Agora, com as três válvulas fechadas e o bromo retornando à sua forma líquida (temperatura ambiente), controlamos a quantidade de gás  $\text{Br}_2$  que irá entrar na câmara onde se encontram as amostras, através da válvula (2). Então, utilizando a válvula (1) e o medidor (M), controlamos a pressão de bromo a ser adsorvida nas amostras.

Para o caso do iodo (que se encontra na forma sólida à temperatura ambiente) não há necessidade de se congelar o reservatório no qual se encontra. Assim, é feito vácuo no reservatório, mantendo a torneira (1) fechada e as (2) e (3) abertas (vide Fig.III-2). Para introduzir o gás  $\text{I}_2$  no sistema é necessário aquecer o reservatório em torno de  $50^\circ\text{C}$  onde, obtemos vapor de iodo, que é introduzido no sistema através da válvula (1) com o controle da pressão registrado pelo medidor (M).

Para o gás  $\text{Cl}_2$ , o procedimento para introduzi-lo no sistema é diferente dos dois outros gases discutidos anteriormente. Como o gás

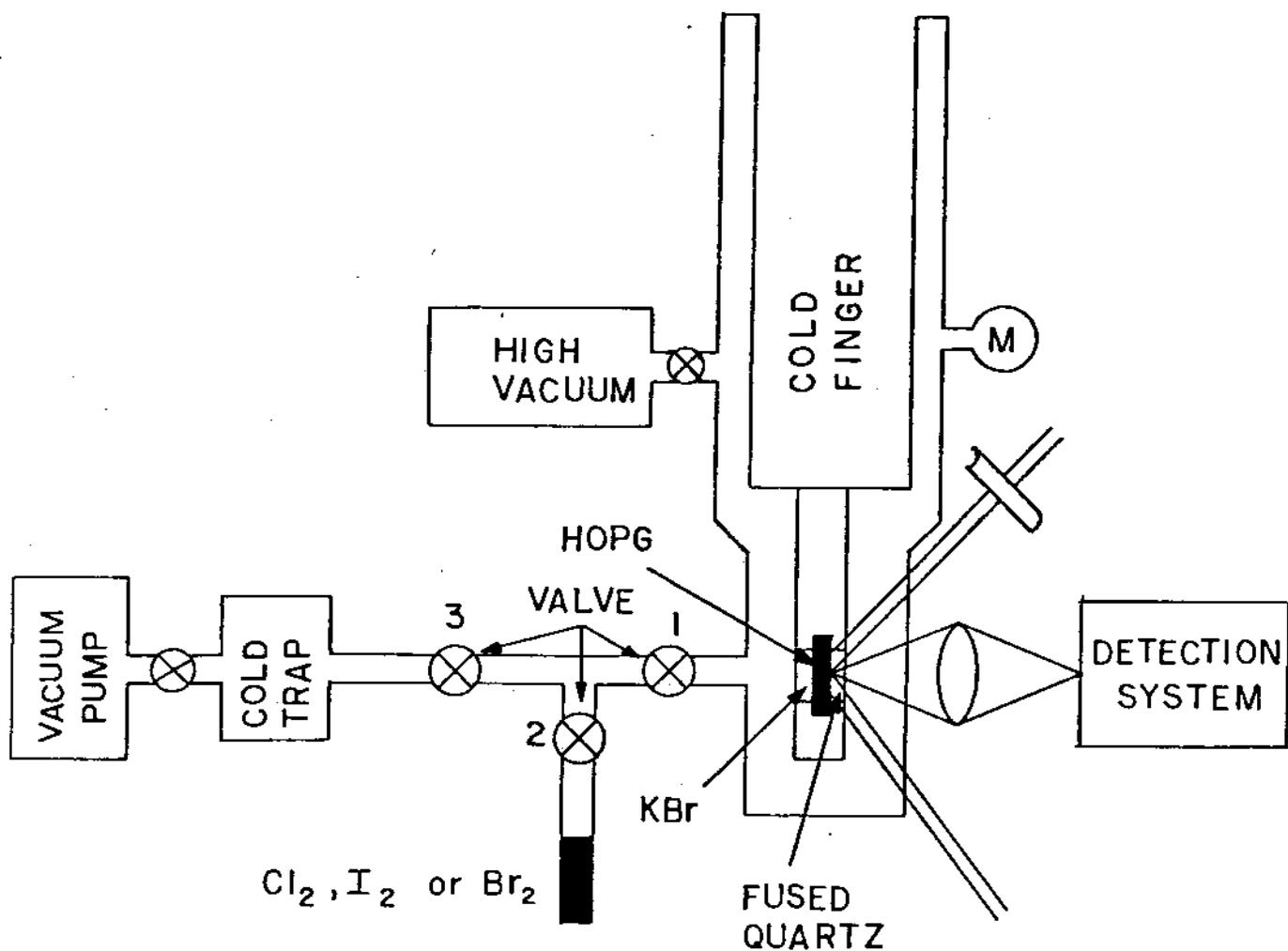


Fig.III-2 : Esquema para a obtenção dos espectros Raman dos gases Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> adsorvidos nos diferentes substratos.

$\text{Cl}_2$  já está purificado (vide seção III-2) , o vácuo é feito no reservatório antes de introduzir o cloro. Em seguida, através da válvula (1), controlamos a quantidade de  $\text{Cl}_2$  que será introduzida na câmara.

Vários espectros Raman foram tirados , para cada um dos diferentes gases adsorvidos, utilizando-se diferentes frequências de excitação e diferentes temperaturas para o caso do  $\text{Br}_2$  e, mesmas temperaturas para o  $\text{Cl}_2$  e  $\text{I}_2$  , os quais passamos a discutir a seguir.

#### IV. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES :

##### IV-1 Espectros Raman do Br<sub>2</sub> Adsorvido em KBr, HOPG e Quartzo :

Com uma pressão residual inicial de  $1,0 \times 10^{-7}$  torr, o gás Br<sub>2</sub> é introduzido no sistema até atingir uma pressão de  $3,5 \times 10^{-3}$  torr. Um espectro Raman é tirado, utilizando como substrato o grafite, e nenhuma linha à baixa frequência foi observada como mostra a Fig. IV-1(a) anexa. Aumentando a pressão de bromo até  $5,0 \times 10^{-3}$  torr o espectro da Fig. IV-1(b) foi observado, com duas linhas intensas em 297 e 302 cm<sup>-1</sup> e, uma linha mais fraca em 94 cm<sup>-1</sup>. Após um dia, com uma pressão de bromo de  $1,5 \times 10^{-2}$  torr, observamos o espectro da Fig. IV-1(c) que mostra uma diminuição na intensidade do pico em 302 cm<sup>-1</sup> e um aumento na intensidade das baixas frequências e da linha em 297 cm<sup>-1</sup>. No segundo dia, onde mantivemos a mesma pressão ( $1,5 \times 10^{-2}$  torr), o espectro da Fig. IV-1(d) foi observado. Novamente, pudemos observar a diminuição quase completa da intensidade da linha em 302 cm<sup>-1</sup>, enquanto que em 297 cm<sup>-1</sup> ocorreu um aumento significativo.

A "pequena elevação" observada à baixa frequência se torna mais intensa na região de 272 cm<sup>-1</sup> enquanto que as frequências mais baixas tornam-se mais pronunciadas. Nestes espectros, atribuímos às linhas em 80, 94, 297 e 302 cm<sup>-1</sup> à presença do bromo sólido na superfície da amostra de grafite (vide Tabela II-2). As outras linhas em 156, 164, 175, 211 e 272 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à adsorção do bromo sólido na superfície do substrato.

Na Fig. IV-1(c), vemos que as três linhas em 156, 164 e 175 cm<sup>-1</sup> são alargadas para uma única linha em 165 cm<sup>-1</sup> na Fig. IV-1(d) e a frequência em 211 cm<sup>-1</sup> na Fig. IV-1(c) é deslocada para 217 cm<sup>-1</sup> na Fig. IV-1(d).

A Tabela IV-1 anexa, sumariza os resultados obtidos para os quatro espectros da Fig. IV-1, juntamente com os resultados obtidos para o bromo intercalado no grafite [12].

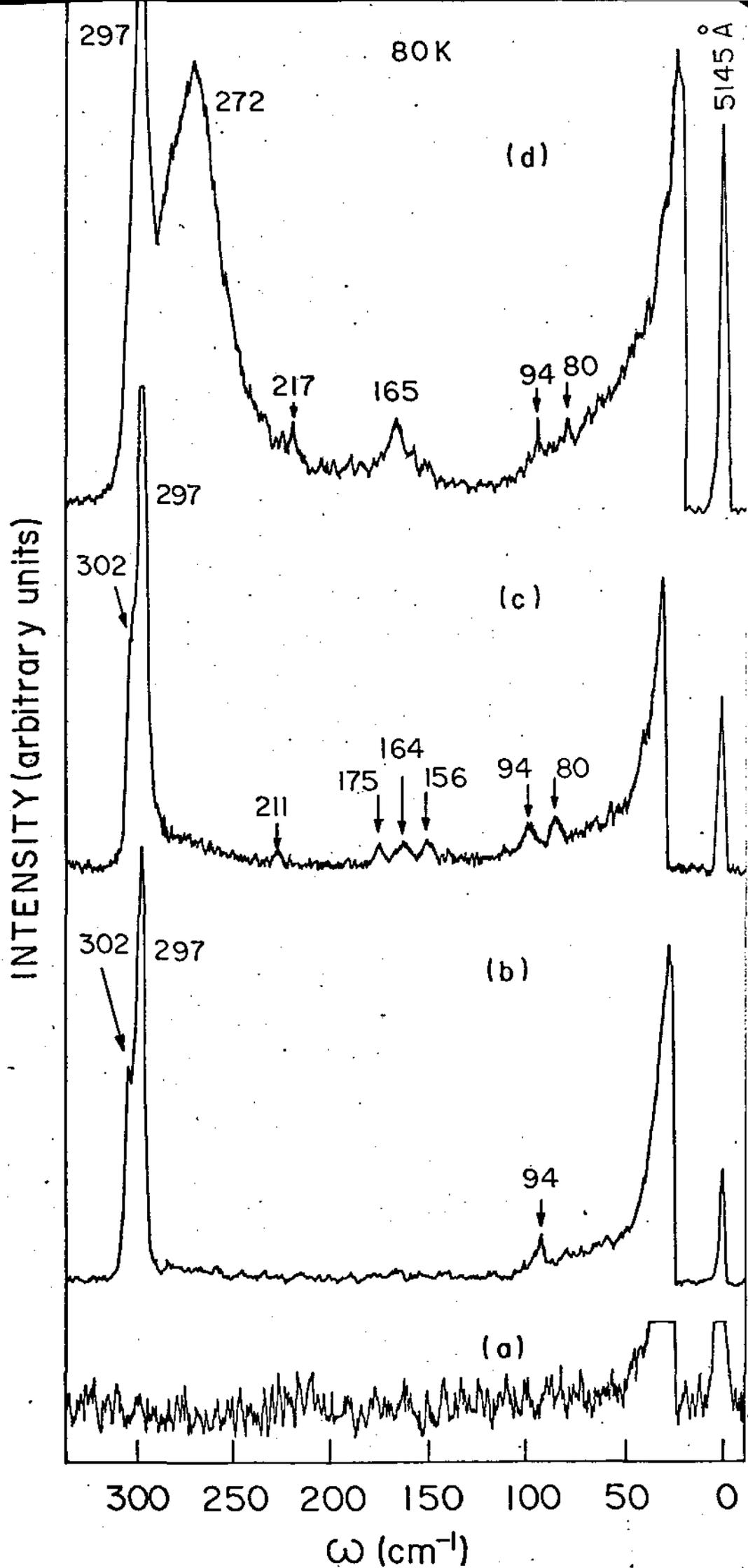


Fig.IV-1 :

Espectro Raman do  $\text{Br}_2$  adsorvido no grafite em função do tempo. A linha de excitação foi a 5145 Å e, a temperatura de 80K.

Tabela IV-1 : Espectro Raman do  $\text{Br}_2$  adsorvido no grafite e do  $\text{Br}_2$  intercalado no grafite[12] :

1º Dia	1º Dia	2º Dia	3º Dia	( * )
$3,5 \times 10^{-3}$ torr	$5,0 \times 10^{-3}$ torr	$1,5 \times 10^{-2}$ torr	$1,5 \times 10^{-2}$ torr	—————
		80	80	83
	94	94	94	94,5
		156		115
		164	165	
		175		
		211	217	213,5
	"ombro"	"ombro"	272	230,5
	297	297	297	246,5
	302	302	—	259
				269,5
				277
				310

( \* ) : Modos para o grafite intercalado[12].

Obs. : As frequências na tabela acima são dadas em  $\text{cm}^{-1}$  , a linha de excitação utilizada foi a 5145 Å e a amostra estava à temperatura de 80K .

Para verificar se as linhas em 156, 175, 211 e 272  $\text{cm}^{-1}$  são devidas à adsorção do bromo na superfície do grafite, foram tirados espectros Raman para os outros substratos. Na Fig. IV-2, é apresentado os espectros do  $\text{Br}_2$  adsorvidos em KBr(a), HOPG(b) e Quartzo Fundido(c) a uma pressão de  $1,5 \times 10^{-2}$  torr. Para o espectro de cada substrato, a pressão de bromo e a temperatura foram controladas de tal forma que as três amostras estivessem nas mesmas condições (vide Fig. III-2). Na Fig. IV-2(a), a adsorção das moléculas de bromo no substrato KBr é mostrado exibindo as linhas em 80, 297 e 302  $\text{cm}^{-1}$ , identificadas com o bromo sólido e, as linhas em 164 e 274  $\text{cm}^{-1}$ , identificadas com os modos referentes à adsorção na superfície do KBr. Na Fig. IV-2(b), temos o espectro do  $\text{Br}_2$  adsorvido na superfície do grafite, mostrando novamente os mesmos modos anteriormente obtidos (Fig. IV-1(d)). Porém se compararmos as razões de intensidades das linhas em 273 e 297  $\text{cm}^{-1}$  em ambos os espectros, vemos que a razão entre as intensidades  $[I_{273}/I_{297}] = 0,2$  para o grafite e  $[I_{273}/I_{297}] = 21$  para o KBr, um fator de cem vezes maior. Na Fig. IV-2(c) encontra-se o espectro para o quartzo fundido apresentando apenas uma linha em 297  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos do bromo sólido. Um sumário destes resultados encontra-se na tabela IV-2 abaixo :

Tabela IV-2 : Frequências Raman do  $\text{Br}_2$  adsorvido nos diferentes substratos a 80K.

HOPG	KBr	Quartzo
75		
88	80	
164	164	
273	274	
297	297	297
	302	

Obs. : As frequências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$  e, a linha de excitação utilizada foi a 4880 Å.

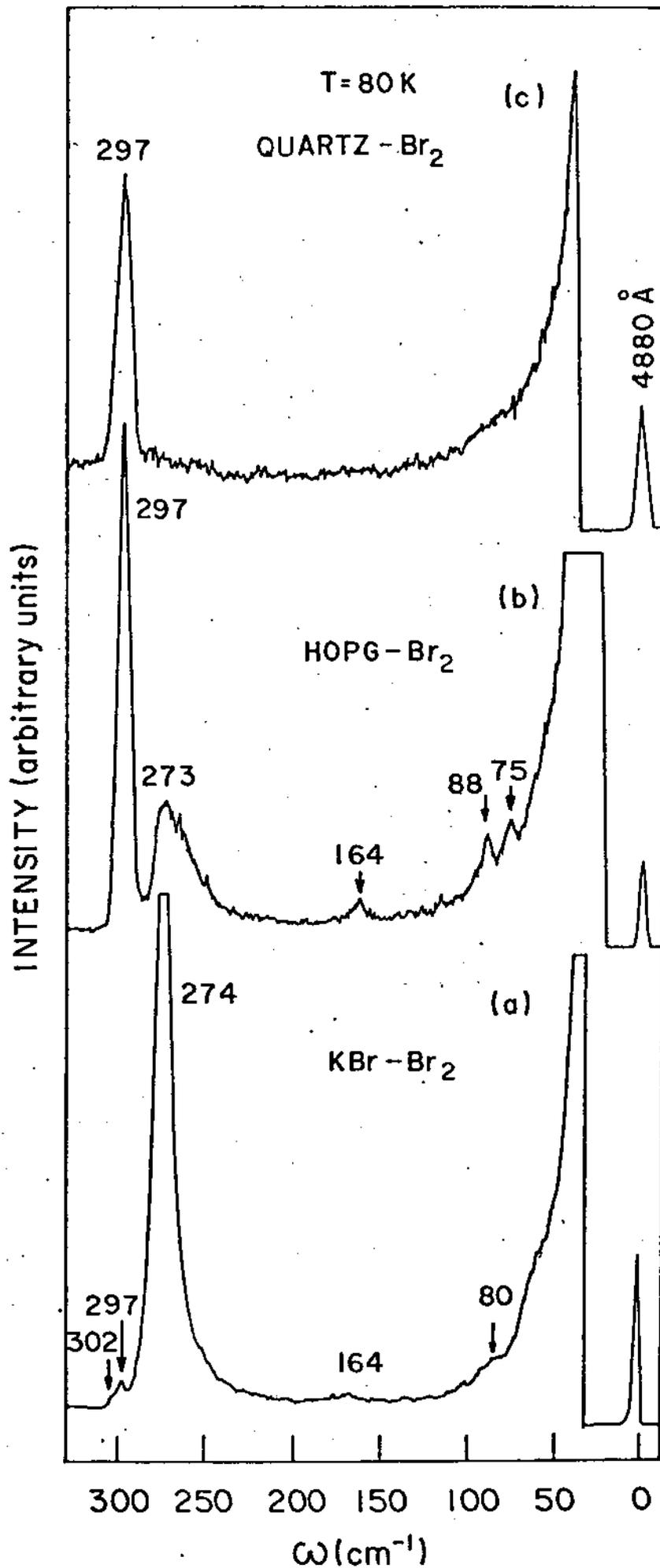


Fig.IV-2 :

Comparação do espectro Raman no KBr(a), HOPG(b) e Quartzo(c) a 80K, com a linha de excitação 4880  $\text{\AA}$ .

Podemos notar então que o substrato iônico KBr produz um aumento substancial na adsorção de moléculas de  $\text{Br}_2$  na superfície deste, enquanto que no substrato amorfo quartzo fundido temos uma inibição da adsorção do bromo na superfície. No caso do grafite, acredita-se [29] que a adsorção na superfície é intensificada pela presença de determinados "sítios" de adsorção.

Para investigarmos possíveis intensificações de efeitos ressonantes, espectros foram tirados com diferentes energias de excitação. Os mesmos espectros qualitativos foram obtidos (Fig. IV-3) para uma pressão de  $\text{Br}_2$  de  $5,0 \times 10^{-2}$  torr, no substrato HOPG, com as seguintes energias: 4579 Å(a), 4880 Å(b) e 5145 Å(c).

Os espectros obtidos (Fig. IV-3) exibem um decréscimo na razão das intensidades entre as frequências 273 e 297  $\text{cm}^{-1}$ , com o acréscimo da energia de excitação onde:  $[I_{273}/I_{297}] = 1,77$  ( $\lambda_0 = 5145$  Å),  $[I_{273}/I_{297}] = 0,59$  ( $\lambda_0 = 4880$  Å) e  $[I_{273}/I_{297}] = 0,28$  ( $\lambda_0 = 4579$  Å). Também pudemos observar uma variação da forma de linha na região  $270 < \omega < 290 \text{cm}^{-1}$ , como mostra a Fig. IV-3.

A informação na identidade da adsorção do bromo nas superfícies do KBr e do grafite, é fornecida pelo estudo da dependência dos espectros com o tempo, após a introdução do gás  $\text{Br}_2$  na célula onde estas se encontram. Após dois dias, obtivemos o espectro do  $\text{Br}_2$  adsorvido no KBr (com uma pressão de  $1,5 \times 10^{-2}$  torr) que está representado na Fig. IV-4 (a) donde, podemos observar os modos referentes à adsorção na superfície em 167 e 267  $\text{cm}^{-1}$  com uma razão entre as intensidades  $[I_{267}/I_{297}] = 4,7$ . Após seis dias, obtivemos que o modo referente à superfície em 167  $\text{cm}^{-1}$  diminui em intensidade enquanto que o modo em 267  $\text{cm}^{-1}$  aumenta, começando a exibir dois "ombros" em 257 e 275  $\text{cm}^{-1}$ , como mostra a Fig. IV-4(b). Também neste espectro observamos as frequências referentes ao bromo sólido em 55 e 84  $\text{cm}^{-1}$ . O efeito de maior significado é o aumento na razão entre as intensidades  $[I_{267}/I_{293}] = 8,8$  após seis dias.

Um resumo das frequências destes modos juntamente com as do quartzo estão listadas na Tabela IV-3 anexa.

O mesmo experimento mostrado nas Figs. IV-4(a) e (b), foi repetido para o quartzo fundido. O espectro obtido após dois dias é mostrado na Fig. IV-4(c) onde, observamos dois modos em 55 e 84  $\text{cm}^{-1}$ , associados ao  $\text{Br}_2$  sólido e, dois outros modos em 180 e 268  $\text{cm}^{-1}$ .

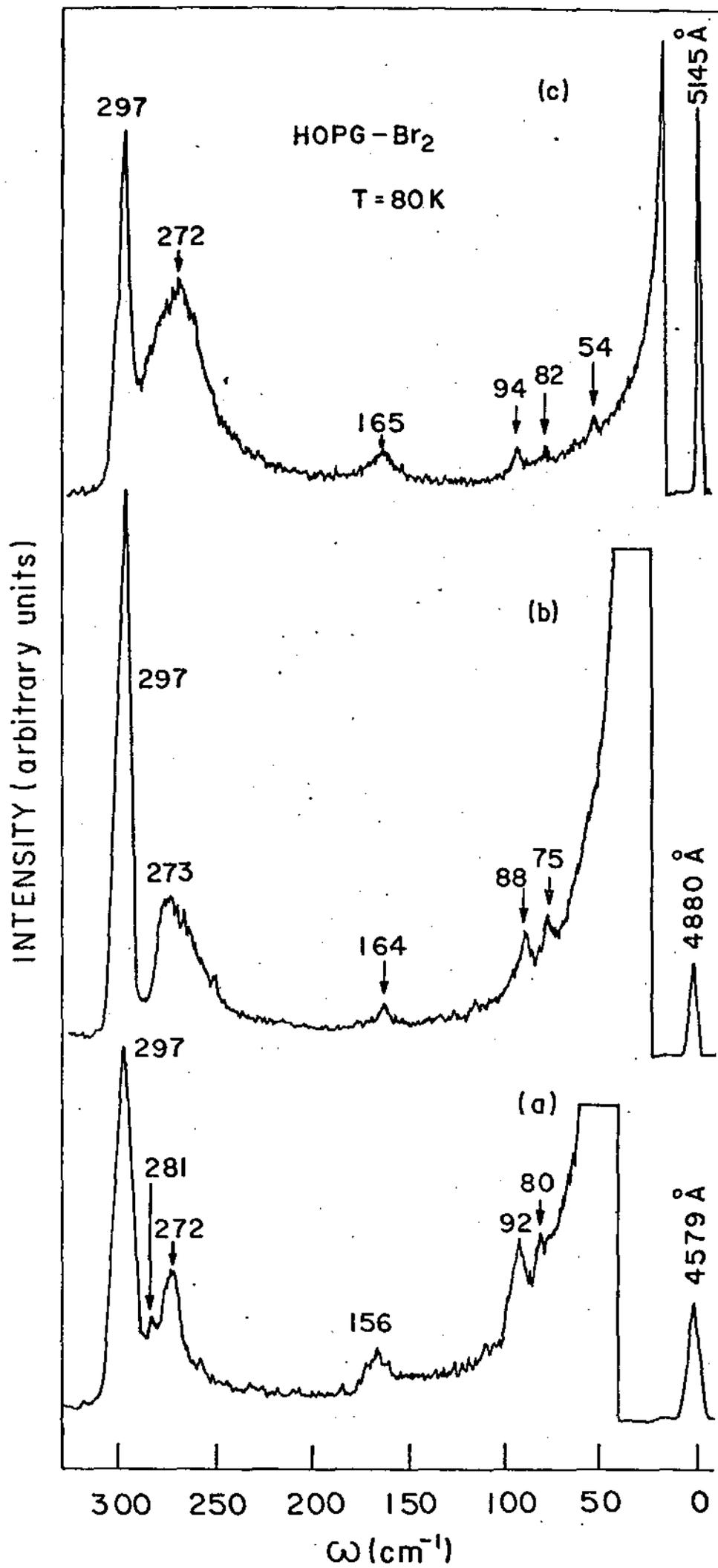
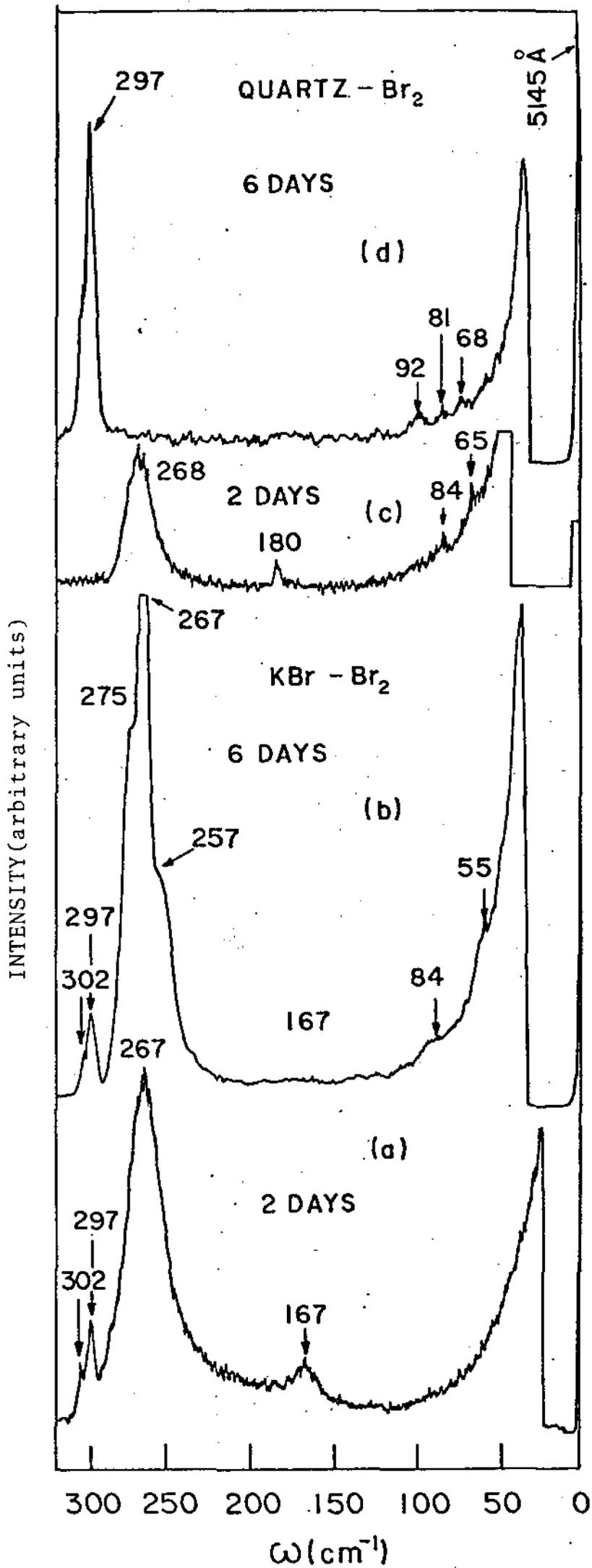


Fig. IV-3 :

Espectros Raman do Br<sub>2</sub> adsorvidos no HOPG com as linhas de excitação 4579 Å(a), 4880 Å(b) e 5145 Å(c), à temperatura de 80K.



**Fig.IV-4 :**

Espectros Raman do  $\text{Br}_2$ , no KBr em função do tempo (a) e (b). Espectros Raman do  $\text{Br}_2$ , no Quartzo em função do tempo (c) e (d). Todos os espectros foram tirados a 80K com a linha 5145  $\text{\AA}$ .

Tabela IV-3 : Modos Raman do  $\text{Br}_2$  adsorvidos no KBr e Quartzo em função do tempo(a 80K) com a linha de excitação 5145 Å .

KBr- $\text{Br}_2$		Quartzo- $\text{Br}_2$	
<u>2 Dias</u>	<u>6 Dias</u>	<u>2 Dias</u>	<u>6 Dias</u>
	55	65	68
	84	84	81
167	167	180	92
	257		
267	267		
	275	268	
297	297		297
302	302		302

Obs. : As frequências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$  .

A Fig. IV-4(c) não apresenta os modos em 297 e 302  $\text{cm}^{-1}$ . Isto é con transtante com o espectro obtido na Fig. IV-2(c) onde, somente observa mos os modos referentes ao bromo sólido. Após seis dias, o espectro da Fig. IV-4(d) é obtido. Neste espectro podemos notar que, as frequências anteriormente obtidas no espectro da Fig. IV-4(c) desaparecem e, somen te os modos associados com o  $\text{Br}_2$  sólido em 68, 81, 92, 297 e 302  $\text{cm}^{-1}$ , são observados.

Para uma identificação posterior dos modos nos espectros Raman, para o substrato HOPG, mantivemos o sistema à mesma temperatura (80K) e, com as válvulas (1) e (3) abertas e a (2) fechada (vide Fig. III-2), o sistema foi bombeado.

O efeito deste bombeamento, em diversos intervalos de tempo, é mostrado na Fig. IV-5 anexa. O espectro Raman inicial corresponde à Fig. IV-5(a); após uma hora e meia de bombeamento contínuo, obtemos o espec tro da Fig. IV-5(b) e, após quatro horas e meia, o espectro da Fig. IV-5(c). Este estudo serviu para observar o grande aumento na largura da frequência em 274  $\text{cm}^{-1}$  e, o forte decréscimo na intensidade de espa lhamento nas linhas em 297 e 302  $\text{cm}^{-1}$ . Continuando o bombeamento a pós aproximadamente cinco horas e dez minutos, o espectro todo desapa rece (Fig. IV-5(d)). Assim, o bombeamento do sistema resulta em uma redu ção das camadas mais externas de bromo sobre a superfície do grafite.

Os resultados mostram que o  $\text{Br}_2$  sólido está mais fracamente liga do à superfície e, é removido mais rapidamente do sistema. À medida que o bromo deixa a superfície, as moléculas que estão adsorvidas na superfície se tornam mais fracamente ligadas às camadas adjacentes de bromo sólido e, então, os modos vibracionais referentes às moléculas adsorvidas na superfície são intensificados. Também, se estas moléculas estão localizadas sobre uma monocamada adsorvida na superfície, a luz espalhada pelas moléculas sobre a superfície seriam absorvidas pela camada de bromo sólido. Portanto, a máxima superfície de espalhamento ocorre em uma monocamada, o que está de acordo com os resultados obti dos na Fig. IV-5.

O bromo adsorvido na superfície é preferencialmente localizado em determinados "sítios" de adsorção onde, as ligações são muito for tes. Após um intervalo de tempo suficientemente longo, as últimas mo nocamadas de bromo são removidas da superfície e, nenhuma linha Ra man devido à adsorção é observada.

INTENSITY (arbitrary units)

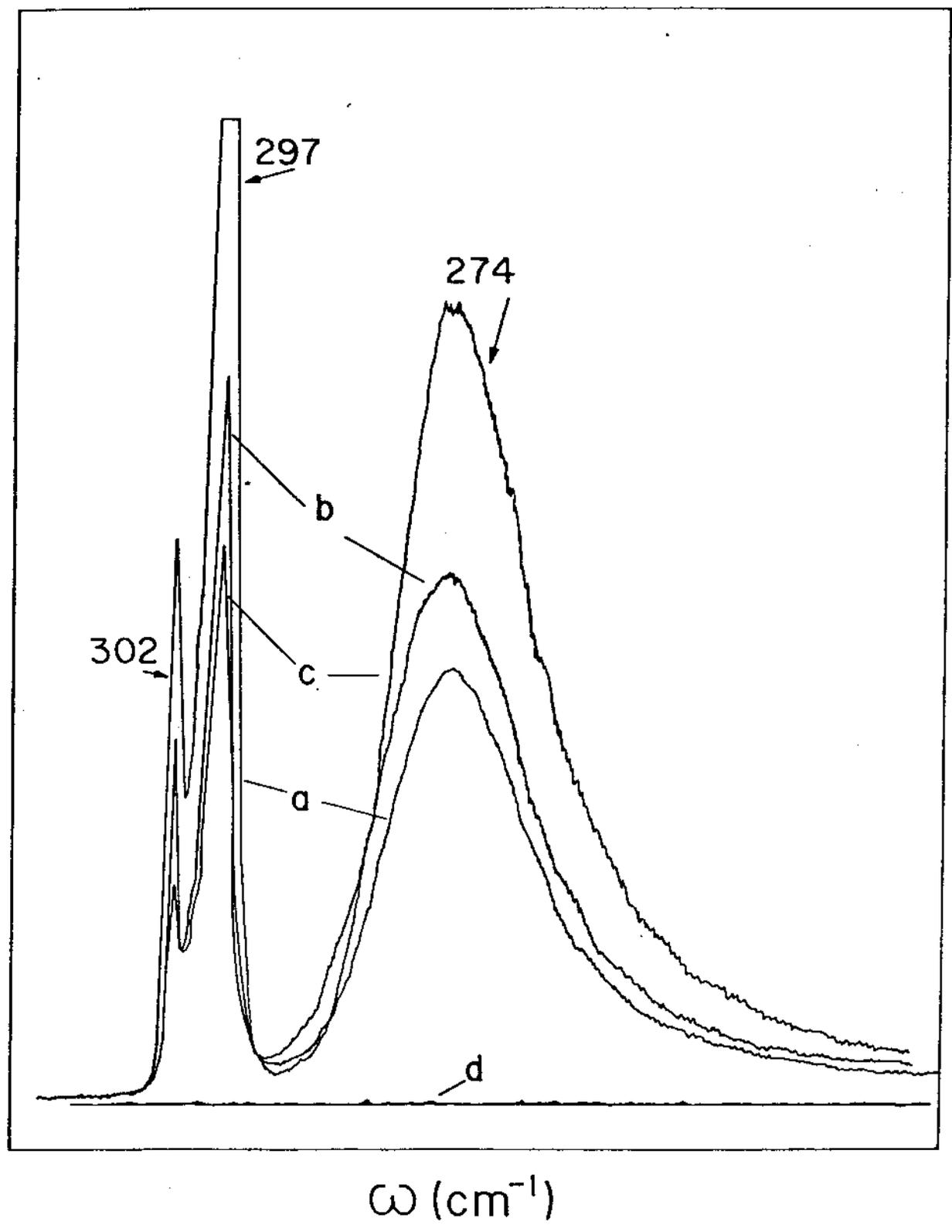


Fig. IV-5 : Espectro Raman do  $Br_2$  no grafite, mostrando a desorção do  $Br_2$  (através das linhas em  $302$  e  $297\text{ cm}^{-1}$ ) e o aumento da intensidade do modo de adsorção em  $274\text{ cm}^{-1}$ . A linha em  $5145\text{ \AA}$  foi utilizada e a temperatura da amostra foi  $80\text{ K}$ .

Para uma melhor compreensão do efeito de adsorção do  $\text{Br}_2$  nos diferentes substratos, fizemos um estudo do comportamento deste efeito com a temperatura. Nestas medidas utilizamos basicamente o mesmo procedimento descrito na seção III-5 onde, além da temperatura do nitrogênio líquido ( $\approx 77\text{K}$ ), foram utilizadas outras duas novas temperaturas: 163K e 263K. O sistema é mantido nas mesmas condições para cada uma das três temperaturas, com uma pressão de  $\text{Br}_2$  em torno de  $1,0 \times 10^{-2}$  torr e, desta forma, vários espectros Raman foram tirados com as diferentes temperaturas e linhas de excitação.

A Fig. IV-6 anexa, mostra o espectro Raman do  $\text{Br}_2$  adsorvido no HOPG a 77K (Fig. IV-6(a)), 163K (Fig. IV-6(b)) e 263K (Fig. IV-6(c)) com a frequência de excitação 5145 Å. As frequências observadas em 83, 97, 297 e 302  $\text{cm}^{-1}$  são, como já vimos anteriormente, atribuídas à presença do bromo sólido na superfície do grafite e, a linha em 270  $\text{cm}^{-1}$ , à adsorção do  $\text{Br}_2$  na superfície. Dos espectros das fig. IV-6(a) e (b) observamos um aumento na largura de linha em 270  $\text{cm}^{-1}$  à medida que a temperatura aumenta. No espectro da fig. IV-6(c), verificamos a presença de novas linhas Raman em 310, 314, 319, 323, 327 e 335  $\text{cm}^{-1}$  e, nenhuma frequência referente ao bromo sólido ou à adsorção na superfície. Estas novas frequências são atribuídas [30] aos modos do bromo na fase gasosa e, este fato, pode ser interpretado tendo-se em vista que a potência do Laser utilizada (em torno de 80 mW) para irradiar as amostras, produz um aumento de temperatura nas moléculas de  $\text{Br}_2$  que se encontram na superfície, fazendo com que estas permaneçam na fase gasosa, inibindo desta forma o processo de interação das moléculas com a superfície.

Um sumário das frequências observadas para estes espectros e, para os do KBr e Quartzo, o comportamento da largura de linha (do modo 270  $\text{cm}^{-1}$ ) para as diferentes temperaturas e frequências de excitação estão representados nas Tabelas IV-4 e IV-5 anexas.

A adsorção do  $\text{Br}_2$  no substrato KBr, para diferentes temperaturas, encontra-se na Fig. IV-7 anexa onde, podemos observar novamente que as frequências em 83, 97, 297 e 302  $\text{cm}^{-1}$  referem-se ao bromo sólido, as frequências em 310, 314, 319 e 322  $\text{cm}^{-1}$  associados ao  $\text{Br}_2$  gasoso e, o modo em 270  $\text{cm}^{-1}$  à adsorção na superfície (vide Tabela IV-4).

Uma diferença significativa entre os espectros das fig. IV-7 (a)

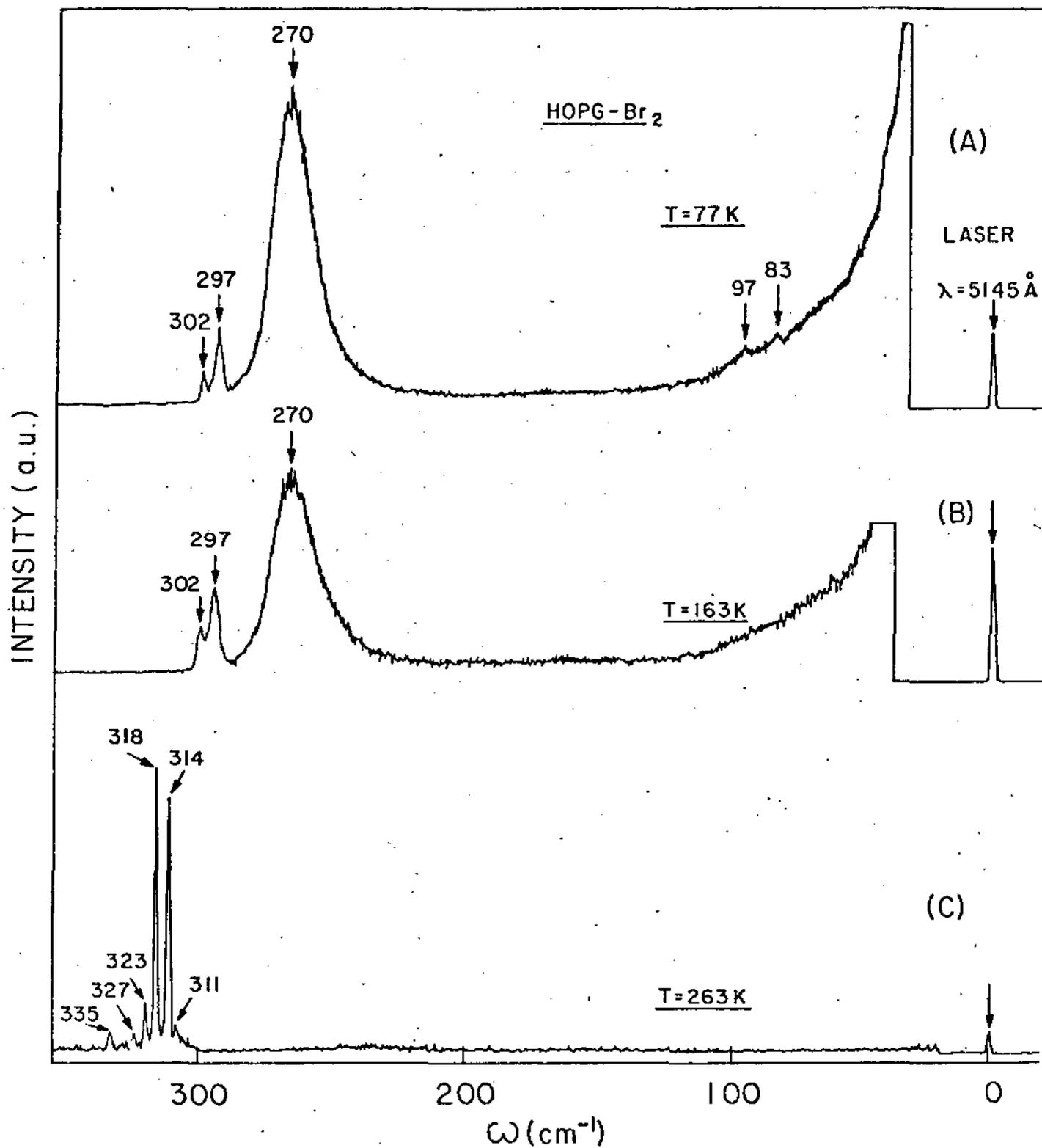


Fig.IV-6 : Espectro Raman do Br<sub>2</sub> adsorvido no HOPG a 77K(a), 163K (b) e 263K(c) com a linha de excitação 5145 Å .

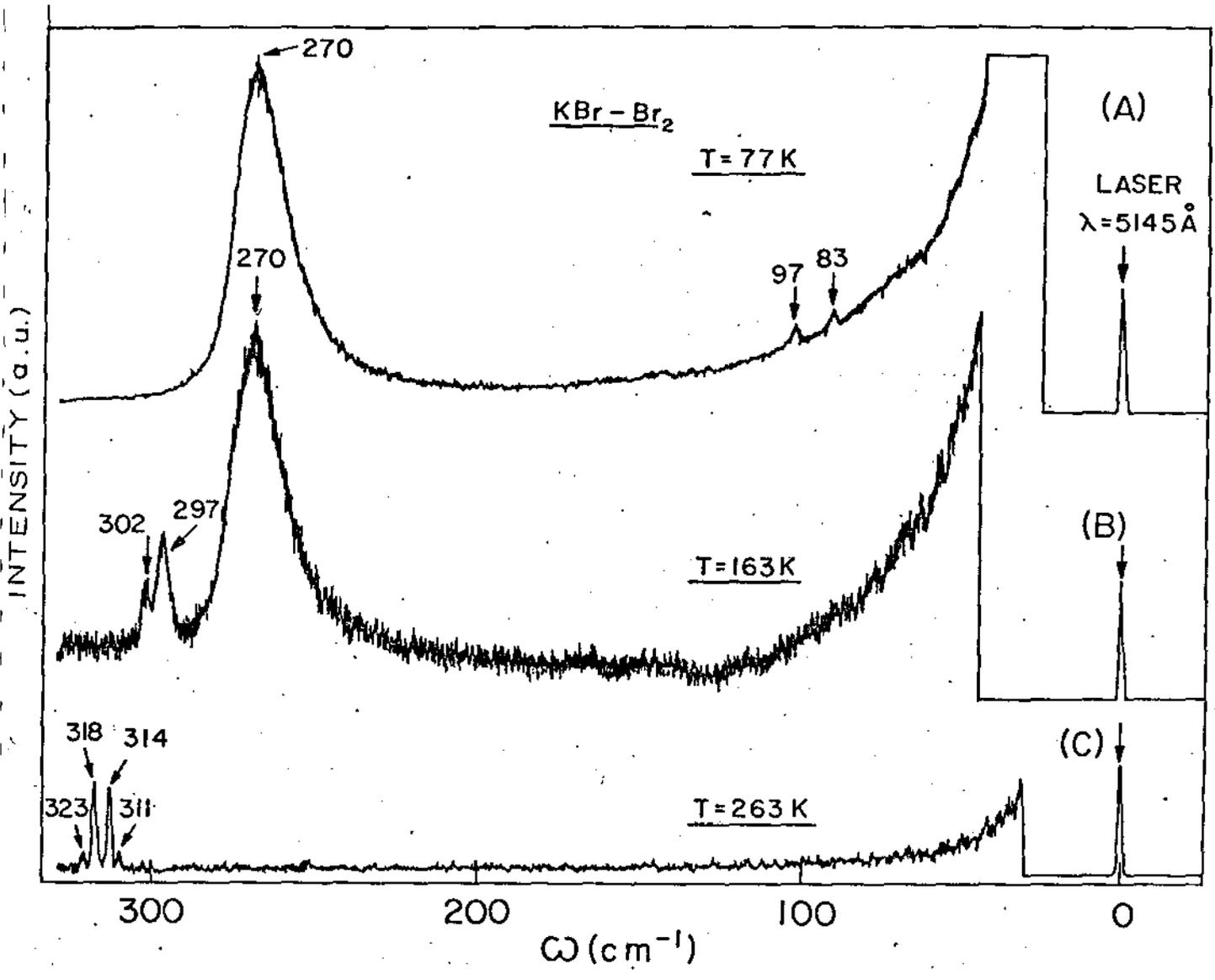


Fig.IV-7 : Espectro Raman do  $\text{Br}_2$  adsorvido no  $\text{KBr}$  a  $77\text{K}$ (a),  $163\text{K}$  (b) e  $263\text{K}$ (c) com a linha de excitação  $5145\text{ \AA}$ .

(77K) e IV-7(b)(163K) é a ausência dos modos referentes às frequências em  $297$  e  $302 \text{ cm}^{-1}$  (relativos ao bromo sólido) no espectro da Fig. IV-7(a). Este fato, é atribuído à presença de uma camada bastante delgada de  $\text{Br}_2$  na superfície do KBr de tal forma que apenas o modo referente à adsorção na superfície é observado. Analogamente ao caso do HOPG, observamos um aumento na largura de linha(em  $270 \text{ cm}^{-1}$ ) com o aumento da temperatura(vide Tabela IV-5).

Para a adsorção do  $\text{Br}_2$  na superfície do quartzo, à diferentes temperaturas(Fig.IV-8), vemos que os espectros obtidos são qualitativamente semelhantes aos da Figs.IV-6 e IV-7, exibindo os modos referentes ao bromo sólido( $297$  e  $302 \text{ cm}^{-1}$ ), o modo referente à interação com a superfície( $270 \text{ cm}^{-1}$ ) e as frequências referentes ao  $\text{Br}_2$  gasoso( $310$ ,  $314$ ,  $319$  e  $322 \text{ cm}^{-1}$ ).

As medidas por nós realizadas, que resultaram nos espectros das Figs.IV-6, 7 e 8, foram realizadas nas mesmas condições e, o sistema assim permaneceu, apenas durante o tempo necessário para a realização dos espectros, ao contrário da longa permanência do sistema nos resultados obtidos anteriormente(Figs.IV-1 a IV-5).Portanto, os espectros das Figs.IV-8(a) e IV-(b) apresentam um resultado qualitativo semelhante ao da Fig.IV-4(c) onde, o espectro obtido foi para uma permanência do sistema de apenas dois dias, após a introdução do gás  $\text{Br}_2$  na câmara onde se encontram as amostras.

Todos estes espectros, para diferentes temperaturas, foram realizados para outras frequências de excitação :  $4965 \text{ \AA}$ ,  $4880 \text{ \AA}$ ,  $4765 \text{ \AA}$  e  $4579 \text{ \AA}$ . Os resultados obtidos para estas novas linhas, foram similares ao da linha  $5145 \text{ \AA}$ .

Da Tabela IV-5, podemos observar que a largura de linha do modo referente à adsorção( $270 \text{ cm}^{-1}$ ), diminui à medida que a frequência de excitação aumenta.

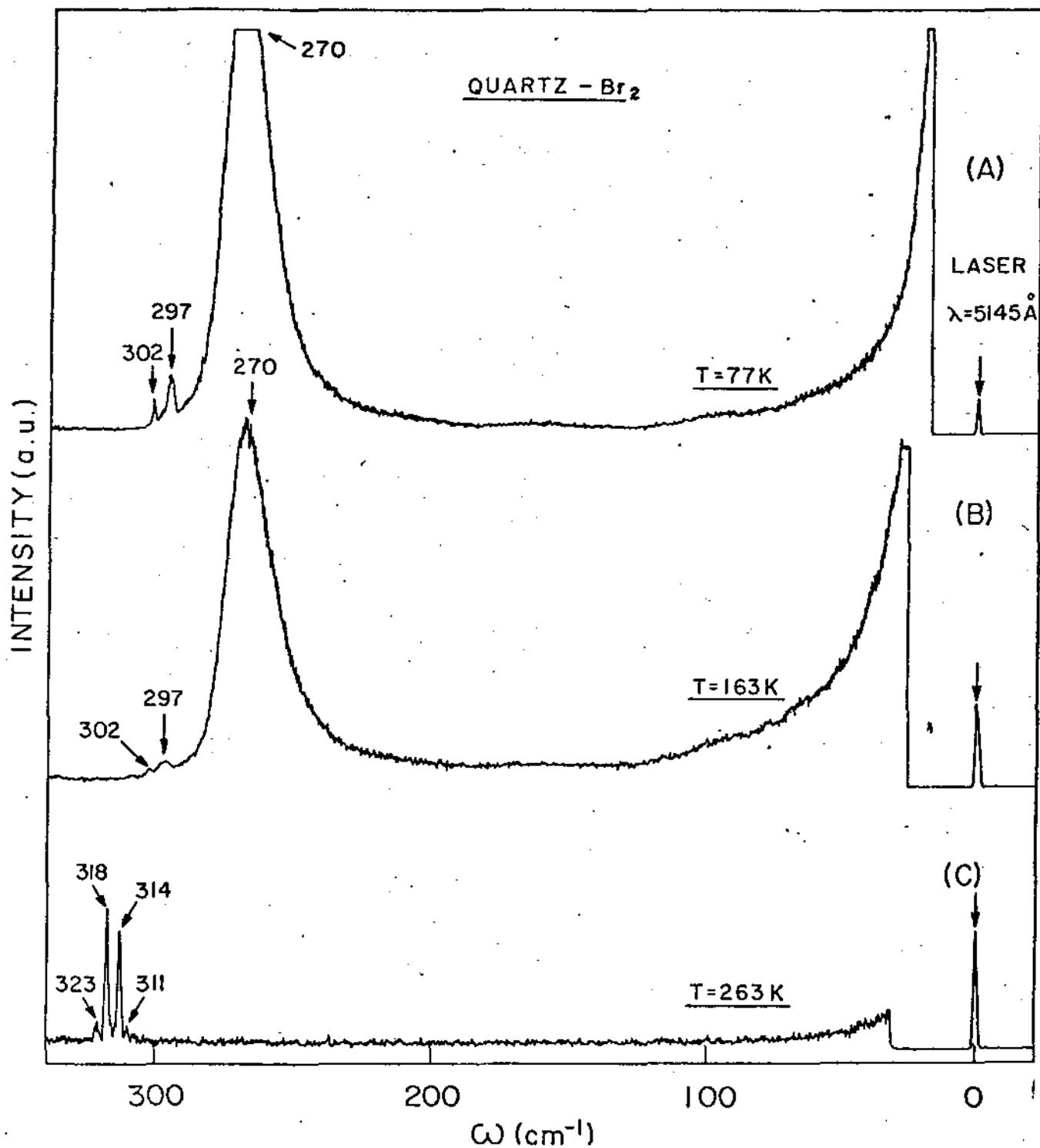


Fig.IV-8 : Espectro Raman do  $\text{Br}_2$  adsorvido no Quartzo a 77K(a), 163K (b) e 263K(c) com a linha de excitação  $5145\text{ \AA}$ .

Tabela IV-4 : Estudo do comportamento da adsorção do  $\text{Br}_2$ ,ã diferentes temperaturas, para os diferentes substratos com a linha de excitação 5145 Å.

$T = 77\text{K}$ $\omega (\text{cm}^{-1})$	$T = 163\text{K}$ $\omega (\text{cm}^{-1})$	$T = 263\text{K}$ $\omega (\text{cm}^{-1})$
<u>HOPG-Br<sub>2</sub></u>		
83	83	
97		
270	270	
297	297	
302	302	310
		314
		319
		323
		327
		335
<u>KBr-Br<sub>2</sub></u>		
83		
97		
270	270	
	297	
	302	310
		314
		319
		322
<u>Quartzo-Br<sub>2</sub></u>		
270	270	
297	297	
302	302	310
		314
		319
		322

Tabela IV-5 : Larguras de linha para o  $\text{Br}_2$  adsorvido no KBr, HOPG e Quartzo , à diferentes temperaturas , com diferentes energias de excitação, para o modo de interação em  $270 \text{ cm}^{-1}$  .

$\lambda_0$	HOPG- $\text{Br}_2$		KBr- $\text{Br}_2$		Quartzo- $\text{Br}_2$	
	T=77K	T=163K	T=77K	T=163K	T=77K	T=163K
5145 Å	17,4	20,4	19,5	22,4	16,5	19,8
4880 Å	14,1	22,5	17,1	22,1	17,1	20,7
4579 Å	14,1	24,6	21,9	22,5	19,2	25,2

#### IV-2 Espectros Raman do Cl<sub>2</sub> Adsorvido em KBr, HOPG e Quartzo :

Passamos a discutir agora, o efeito da adsorção do gás Cl<sub>2</sub> nos diferentes substratos. Utilizando o procedimento descrito na seção III-5, tiramos vários espectros com diferentes energias de excitação onde, o gás Cl<sub>2</sub> foi mantido no sistema com uma pressão de aproximadamente  $1,0 \times 10^{-2}$  torr e, à uma temperatura de 77K.

Na Fig. IV-9 anexa, podemos observar os espectros do Cl<sub>2</sub> adsorvidos em HOPG(a), quartzo(b) e KBr(c) com a frequência de excitação 5145 Å. Nestes espectros, as frequências em 78, 94, 112, 522, 530 e 538 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à presença do cloro sólido nos três substratos (vide Tabela II-2) e o modo em 503 cm<sup>-1</sup> à adsorção do Cl<sub>2</sub> na superfície. A Tabela IV-6 sumariza os resultados obtidos nos espectros da Fig. IV-9.

Para a adsorção do Cl<sub>2</sub> no grafite (Fig. IV-9(a)) temos que a intensidade relativa entre as frequências  $[I_{503}/I_{538}] = 0,4$ ; para o KBr (Fig. IV-9(c))  $[I_{503}/I_{538}] = 1,55$  e, para o quartzo (Fig. IV-9(b))  $[I_{503}/I_{538}] = 0,48$ . Portanto, vemos que a adsorção do Cl<sub>2</sub> é mais significativa no caso do KBr do que nos outros substratos.

Também, para estes espectros o sistema foi mantido nas mesmas condições apenas durante a realização dos espectros e daí, o fato de observarmos o modo referente à adsorção no substrato quartzo (503 cm<sup>-1</sup>)

Nas Figs. IV-10 obtivemos os espectros do Cl<sub>2</sub> adsorvido em KBr para as energias de excitação 5145 Å (a) e 4765 Å (b). Comparando os dois espectros, vemos que para a linha 4765 Å (Fig. IV-10(b)) as frequências relativas ao cloro sólido na região intramolecular não aparecem. Isto pode ser interpretado, analogamente ao caso do bromo, como sendo devido à presença de uma camada delgada de Cl<sub>2</sub> na superfície do KBr, dando origem assim apenas ao modo de interação com a superfície.

Devemos salientar nesta parte do trabalho, que a natureza da molécula a ser adsorvida é quem domina o efeito de adsorção, o que está de acordo com a previsão teórica da seção II-2(i). Assim, observamos diferentes modos de adsorção para o Br<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>.

Diferentes espectros foram obtidos para o cloro adsorvido nos diferentes substratos com as outras linhas de excitação (5145 Å, 4965 Å, 4880 Å e 4765 Å), sendo que os resultados obtidos foram similares ao da linha 4579 Å (exceto para a linha 4765 Å no KBr, discutido acima).

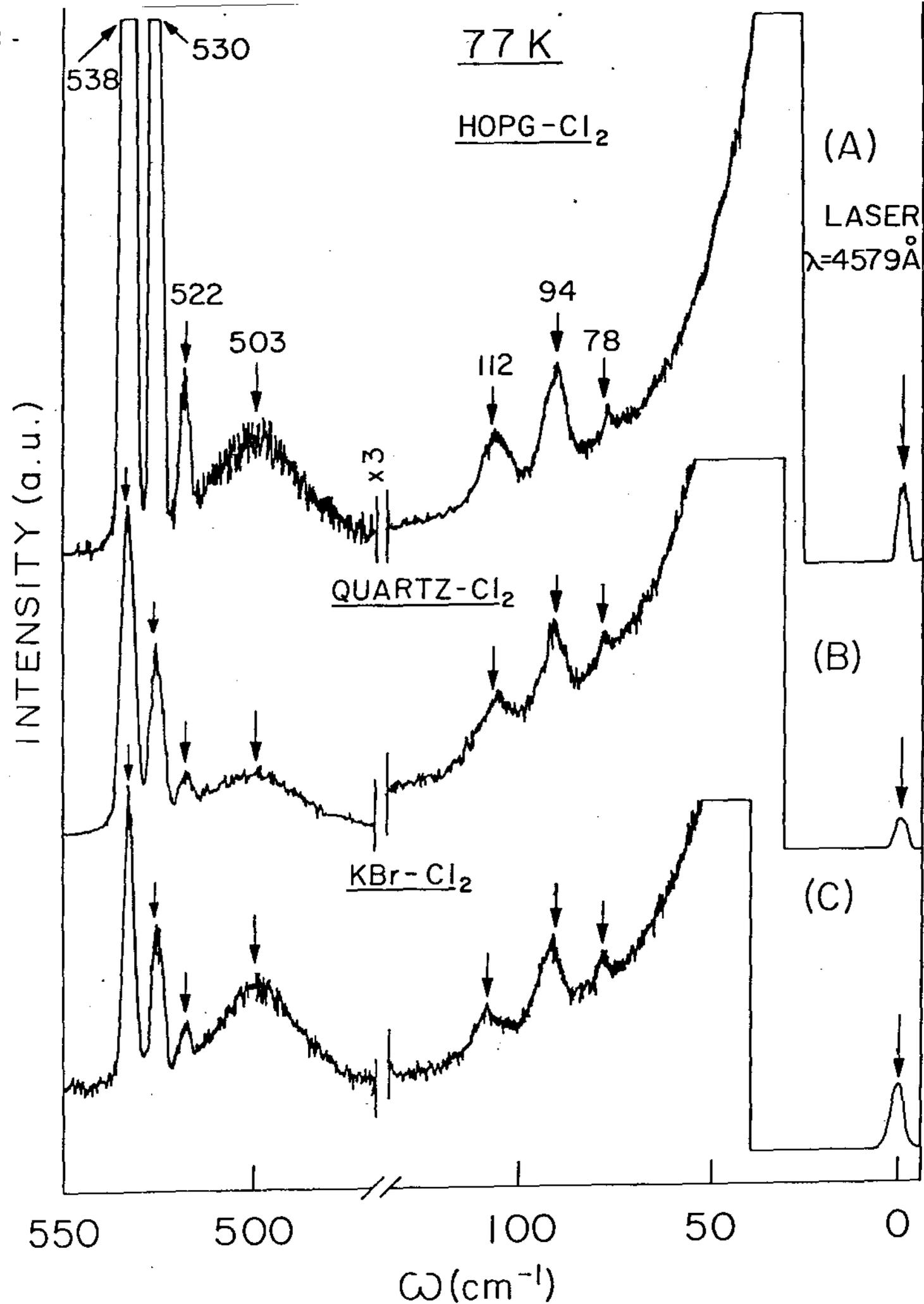


Fig. IV-9 : Espectro Raman do Cl<sub>2</sub> adsorvido em HOPG(a), Quartzo(b) e KBr(c), a 77K com a linha de excitação 4579 Å .

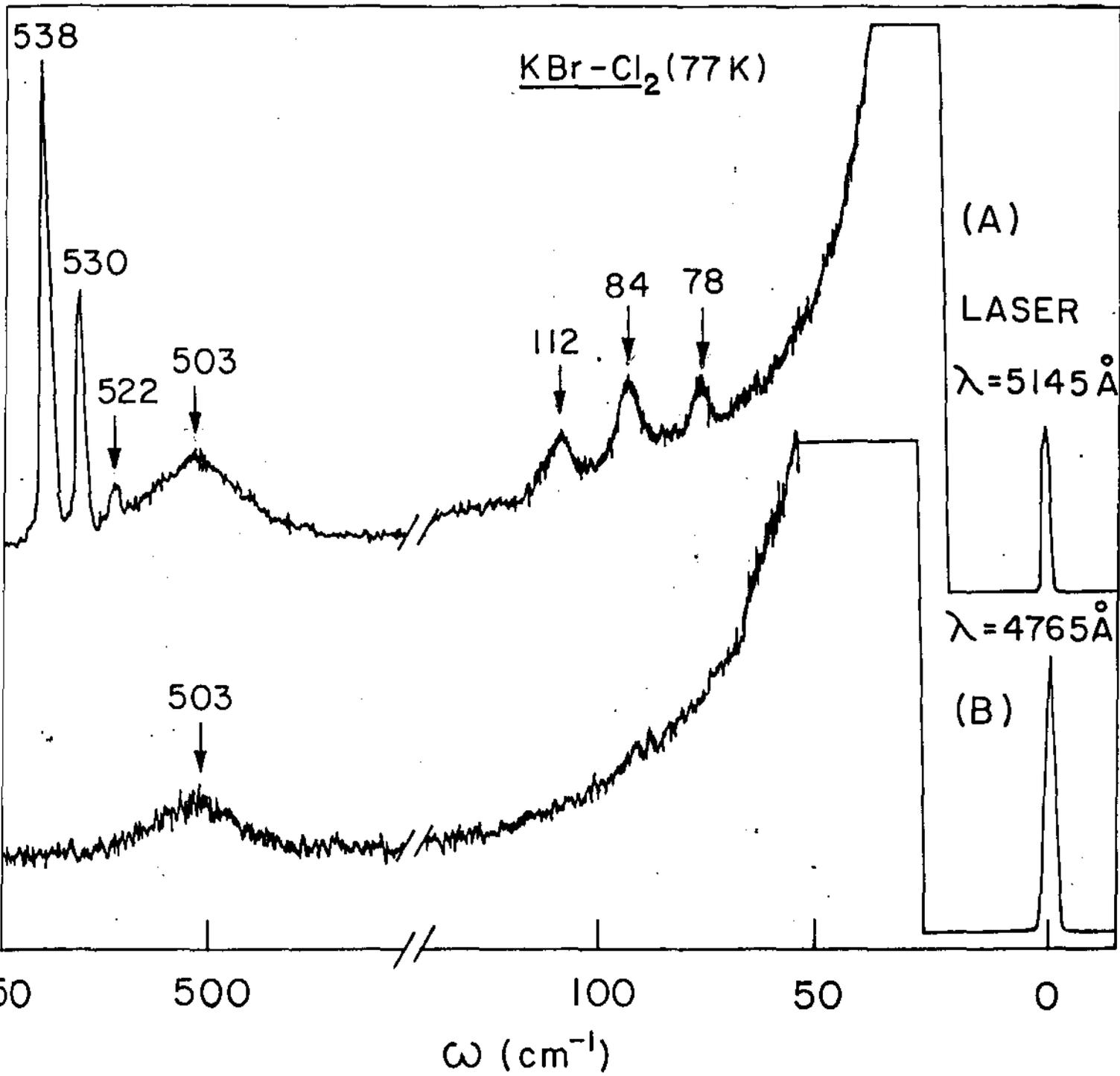


Fig.IV-10: Espectro Raman do Cl<sub>2</sub> adsorvido no KBr a 77K com as linhas de excitação 5145 Å(a) e 4765 Å(b).

Tabela IV-6 : Frequências relativas à adsorção do  $\text{Cl}_2$  no HOPG, KBr e Quartzo , a 77K com a linha de excitação 4579 Å .

HOPG- $\text{Cl}_2$	Quartzo- $\text{Cl}_2$	KBr- $\text{Cl}_2$
78		
94	94	94
112	112	112
503	503	503
522	522	522
530	530	530
538	538	538

Obs.: As frequências são dadas em  $\text{cm}^{-1}$  .

### IV-3 Espectros Raman do I<sub>2</sub> Adsorvido em KBr, HOPG e Quartzo :

A Fig.IV-11 anexa, exhibe os modos observados para a adsorção do iodo em HOPG(Fig.IV-11(a)),KBr(Fig.IV-11(b)) e Quartzo(Fig.IV-11(c)) a 77K, com a linha de excitação 5145 Å . Nestes espectros, podemos notar o efeito ressonante para o modo fundamental  $\omega(A_g)=180 \text{ cm}^{-1}$ , que é atribuído ao I<sub>2</sub> sólido(vide TabelaII-2) onde, é observado até o sexto harmônico(  $\omega_6= 1260 \text{ cm}^{-1}$ ) .

Para determinarmos se o espectro ressonante é contínuo ou discreto, utilizamos um programa para interpolação dos dados obtidos,para a adsorção do I<sub>2</sub> nos diferentes substratos,utilizando a linha 4880 Å.Este,consiste em determinar um polinômio interpolador ( $P'_g(\omega)$ ) que melhor se ajusta à curva de intensidade em função da frequência.

O problema principal consiste na escolha do grau do polinômio interpolador( $g$ ) e, para determiná-lo utilizamos o seguinte procedimento:

O polinômio interpolador é escrito na forma :

$$P'_g(\omega) = \sum_{n=0}^g a_n \omega^n \quad \text{onde,}$$

os  $a_n$  são os coeficientes do polinômio,fornecidos pelo computador.

Agora, se identificarmos o polinômio  $P'_g(\omega)$  com o desenvolvimento binomial do tipo

$$P_g(\omega) = A(\omega - \nu)^g \quad \text{onde,}$$

A e ν são constantes, podemos então expandir  $P_g(\omega)$  e, igualando os coeficientes deste com os de  $P'_g(\omega)$ , determinamos as constantes A e ν para cada grau desejado e os coeficientes do desenvolvimento binomial.Assim , para  $g=3,4$  e  $5$ , construímos as Tabelas IV-7,8 e 9 onde, os coeficientes  $a_n$  referem-se ao desenvolvimento binomial( $P_g(\omega)$ ) e os  $a'_n$  ao polinômio interpolador( $P'_g(\omega)$ ).

Fig. IV-11 : Espectros Raman do I<sub>2</sub> adsorvido em HOPG(a), KBr(b) e Quartzz(c), com a linha de excitação 5145 Å, à temperatura de 77K .

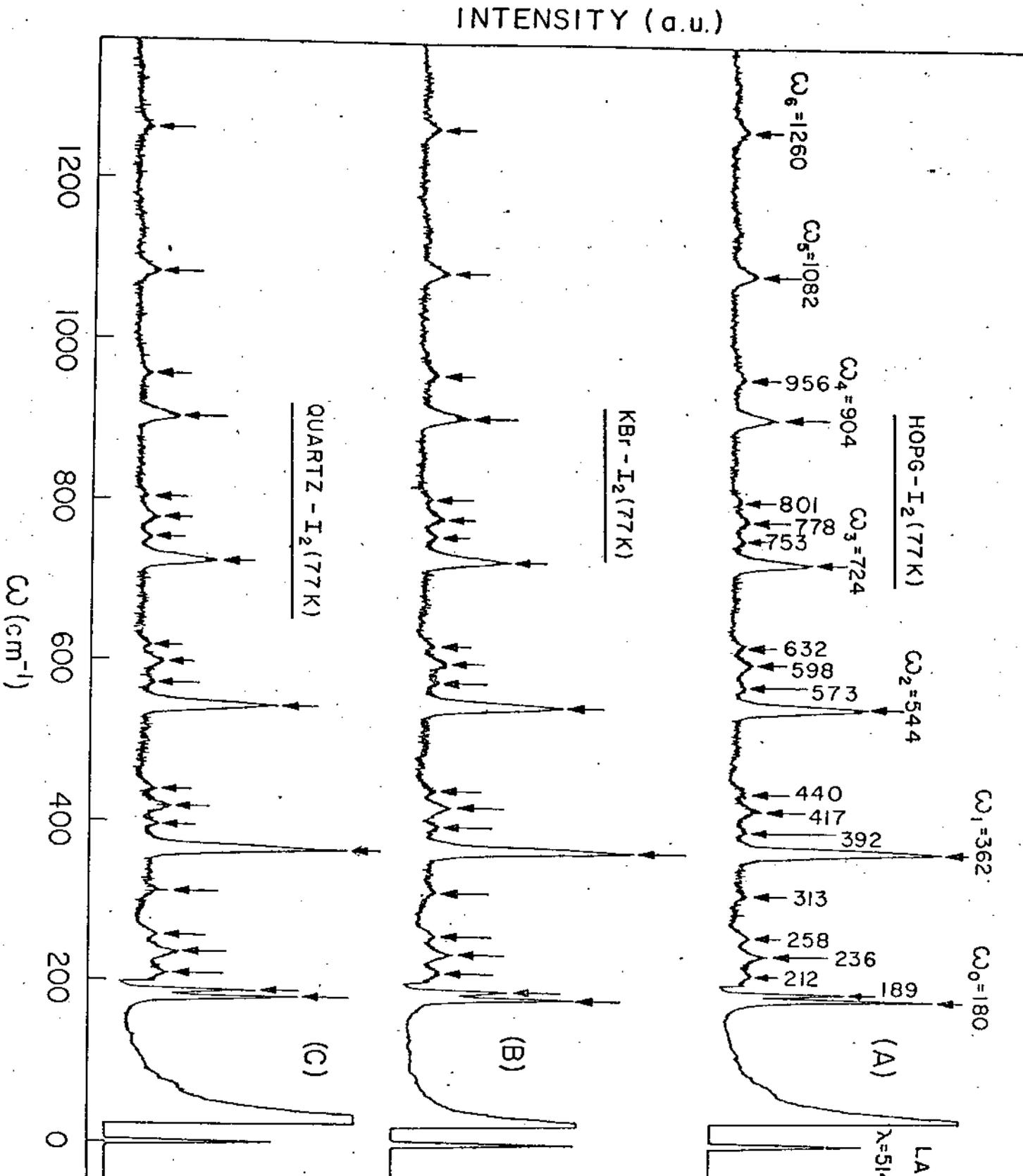


Tabela IV-7 : Coeficientes dos polinômios  $P_5(\omega)$  e  $P'_5(\omega)$ .

Coeficientes	$P_5(\omega)$	Coeficientes	$P'_5(\omega)$
$a_0$	$6,0 \times 10^3$	$a'_0$	$7,3 \cdot 10^4$
$a_1$	$-2,0 \times 10^1$	$a'_1$	$-1,4 \times 10^2$
$a_2$	$3,0 \times 10^{-2}$	$a'_2$	$1,0 \times 10^{-1}$
$a_3$	$-2,0 \times 10^{-5}$	$a'_3$	$-4,0 \times 10^{-5}$
$a_4$	$7,4 \times 10^{-9}$	$a'_4$	$7,5 \times 10^{-9}$
$a_5$	$-5,7 \times 10^{-13}$	$a'_5$	$-5,7 \times 10^{-13}$

Tabela IV-8 : Coeficientes dos polinômios  $P_4(\omega)$  e  $P'_4(\omega)$ .

Coeficientes	$P_4(\omega)$	Coeficientes	$P'_4(\omega)$
$a_0$	$5,7 \times 10^3$	$a'_0$	$4,5 \times 10^3$
$a_1$	$-20,4$	$a'_1$	$-18,9$
$a_2$	$3,0 \times 10^{-2}$	$a'_2$	$3,0 \times 10^{-2}$
$a_3$	$-0,2 \times 10^{-4}$	$a'_3$	$-0,2 \times 10^{-4}$
$a_4$	$0,5 \times 10^{-8}$	$a'_4$	$0,5 \times 10^{-8}$

Tabela IV-9 : Coeficientes dos polinômios  $P_3(\omega)$  e  $P'_3(\omega)$  .

Coeficientes	$P_3(\omega)$	Coeficientes	$P'_3(\omega)$
$a_0$	$5,0 \times 10^3$	$a_0$	$8,8 \times 10^2$
$a_1$	$-0,1 \times 10^2$	$a_1$	$-0,1 \times 10^{-1}$
$a_2$	$0,1 \times 10^{-1}$	$a_2$	$0,1 \times 10^{-1}$
$a_3$	$-0,5 \times 10^{-3}$	$a_3$	$-0,5 \times 10^{-3}$

Das Tabelas IV-7,8 e 9 podemos verificar que o polinômio  $P_g(\omega)$  se assemelha mais ao  $P'_g(\omega)$  para  $g=4$  . Este resultado implica que a intensidade é proporcional a  $\omega^4$  , o que está de acordo com a discussão da seção II-1(ii) . Portanto, os espectros obtidos na Fig.IV-11 são ressonantes contínuos. Para uma visualização melhor deste resultado, plotamos o gráfico de intensidade em função da frequência (Fig.IV-12) para o iodo adsorvido nos três substratos (para a linha de excitação  $4880 \text{ \AA}$  ) de onde, podemos verificar que as curvas variam de forma regular e sistemática.

Além das frequências para o modo  $A_g$  , observamos nos espectros da Fig.IV-11 a linha em  $189 \text{ cm}^{-1}$  , que corresponde ao modo  $B_{3g}$  (vide Tabela II-2) e, uma série de novas frequências que são atribuídas à interação das moléculas de  $I_2$  com as diferentes superfícies . Estes modos apresentam uma característica do espectro Raman ressonante contínuo (como no caso do  $I_2$  sólido) pois variam de forma regular e contínua . Todavia, podemos notar que existe um grau de anarmonicidade um pouco maior do que no caso do iodo sólido como está mostrado na Tabela IV-10, anexa.

Ao contrário do caso do  $Cl_2$  e  $Br_2$  onde apenas um modo referente à adsorção (o mais intenso) é observado para cada tipo de gás, para o  $I_2$  , temos três frequências fundamentais ( $212, 236$  e  $258 \text{ cm}^{-1}$ , vide Ta-

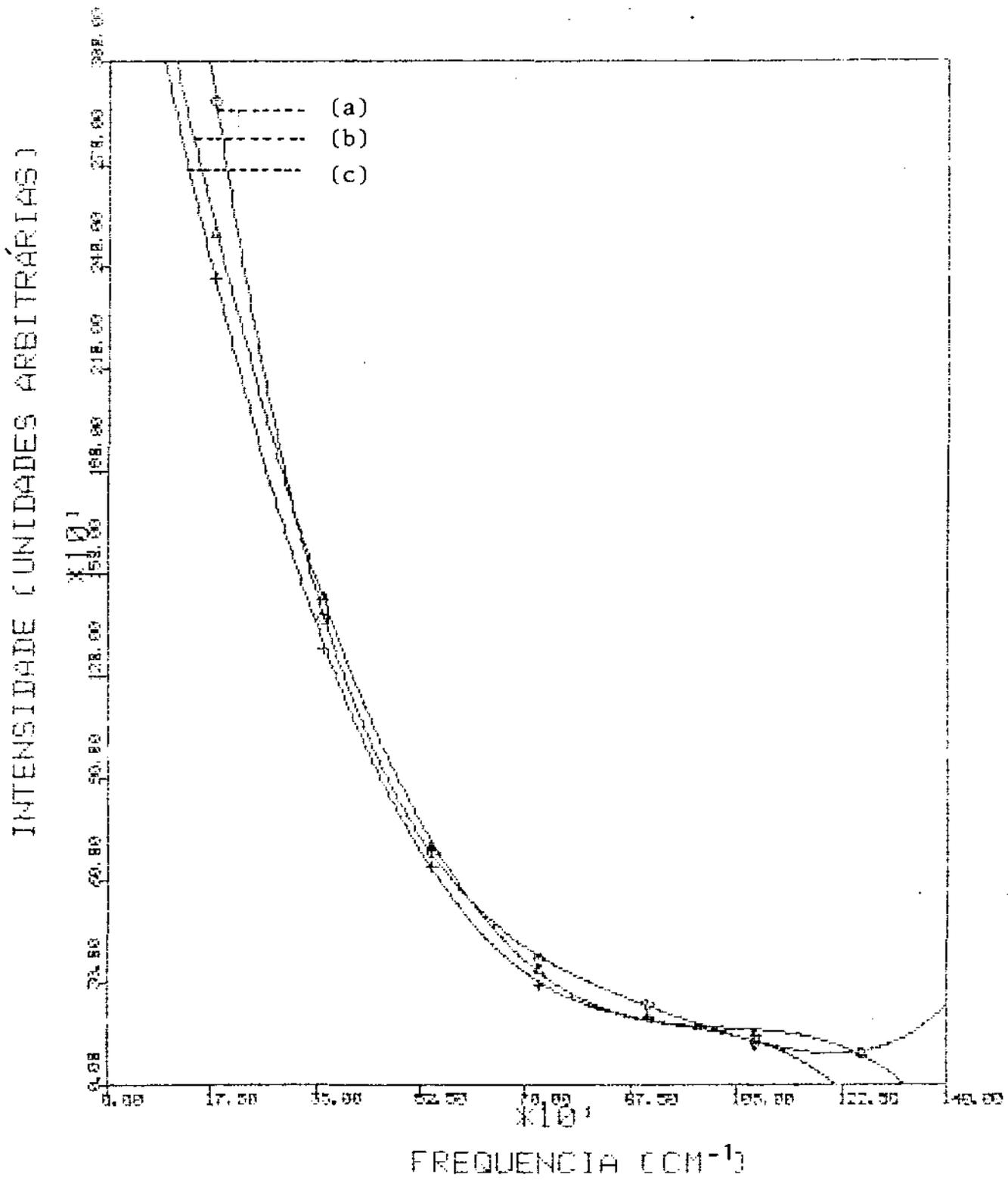


Fig.IV-12 : Curvas de intensidade em função da frequência, para o I<sub>2</sub> adsorvido em HOPG(a), KBr(b) e Quartzo(c) a 77K com a linha de excitação 4880 Å .

Tabela IV-10 : Frequências (em  $\text{cm}^{-1}$ ) relativas à adsorção do iodo no KBr, HOPG e Quartzo, para a linha de excitação 5145 Å a 77K .

	HOPG-I <sub>2</sub>	Quartzo-I <sub>2</sub>	KBr-I <sub>2</sub>
$\omega_0$	<u>180</u>	<u>180</u>	<u>180</u>
	189	189	189
	212	212	212
	236	236	236
	258	258	258
	313	313	313
$\omega_1$	<u>362</u>	<u>362</u>	<u>362</u>
	417	417	417
	440	440	440
	493	493	493
$\omega_2$	<u>544</u>	<u>544</u>	<u>544</u>
	573	573	573
	598	598	598
	622	622	622
$\omega_3$	<u>724</u>	<u>724</u>	<u>724</u>
	753	753	753
	778	778	778
	801	801	801
$\omega_4$	<u>904</u>	<u>904</u>	<u>904</u>
	956	956	956
$\omega_5$	<u>1082</u>	<u>1082</u>	<u>1082</u>
$\omega_6$	<u>1260</u>	<u>1260</u>	<u>1260</u>

1a IV-10) que exibem um aspecto ressonante.

Como a intensidade destas frequências é muito pequena, somente pu demos observar até o segundo harmônico.

Novamente, os modos referentes ao iodo adsorvido no espectro do Quartzo, deve-se ao fato do sistema permanecer nas mesmas condições apenas durante o tempo necessário para a realização dos espectros.

Diferentes espectros foram tirados para os três substratos à 77K com diferentes energias de excitação (4965 Å, 4880 Å, 4765 Å e 4579 Å) sendo que os resultados obtidos foram similares aos da linha 5145 Å .

## V. CONCLUSÕES :

Através do modelo de adsorção em superfícies metálicas, obtivemos uma seção diferencial de choque da ordem de cem vezes maior do que as das moléculas na fase gasosa e, o fator dominante neste efeito, é o movimento do átomo ligado à superfície.

Também, para as moléculas de  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{I}_2$  adsorvidas em Grafite Pirolítico, KBr e Quartzo, pudemos observar diferentes frequências Raman para os modos de adsorção (para cada tipo de molécula) e portanto, o movimento do átomo ligado à superfície, analogamente ao caso metálico, domina o efeito de adsorção.

Dos espectros por nós obtidos verificamos a importância da "limpeza" dos substratos e do tempo em que o sistema é mantido nas mesmas condições de temperatura e pressão. Assim, para pressões iniciais inferiores a  $10^{-3}$  torr não são observados os modos referentes à adsorção na superfície o que, nos leva a crer que gases residuais ainda existentes nas superfícies dos substratos inibem o efeito de adsorção.

Para o substrato Quartzo Fundido, os modos referentes à adsorção são observados apenas quando o sistema é mantido nas mesmas condições por um período de tempo relativamente curto. A interpretação destes resultados está relacionado com a existência de efeitos localizados no substrato, que possibilitam uma interação química das moléculas adsorventes com estas pequenas regiões.

Este efeito desaparece completamente quando o tempo de permanência é mais longo uma vez que, devido à sua natureza amorfa, existem diversos "sítios" de adsorção. Assim, passamos a observar um efeito global no substrato, sem a preferência de localizações, dominando desta forma no espectro Raman as frequências das moléculas de cloro, bromo e iodo sólidos.

No estudo do comportamento da adsorção com a temperatura (para o  $\text{Br}_2$ ), observamos um aumento na largura de linha à medida que a temperatura aumenta e que o efeito ocorre com maior intensidade para temperaturas em torno de 180K.

Para o substrato iônico KBr o efeito se apresenta mais significativo do que nos outros materiais onde, para o caso do bromo, observamos após um longo período de tempo que o modo de adsorção está re-

lacionado com uma modificação química no substrato. Estes modos , estão associados com centros de cores e podem representar moléculas do  $\text{Br}_2$  presas à defeitos da rede como vacâncias do  $\text{Br}^-$  .

Tanto para o  $\text{Cl}_2$  como para o  $\text{I}_2$  ,verificamos através da intensidade relativa dos modos de adsorção , que devido aos efeitos eletrotáticos da ligação substrato-molécula observa-se um aumento significativo neste tipo de material,comparado com os demais.

No caso do grafite pirolítico, os resultados revelam que as moléculas adsorvidas neste tipo de superfície se localizam em determinados sítios de adsorção.

A evidência experimental de que as moléculas adsorvidas, localizadas mais próximas à superfície do grafite, são as que dominam o efeito de adsorção é verificada no experimento no qual é feito um bombeamento contínuo do sistema.Com isto, as camadas mais externas das moléculas são removidas(o que é evidenciado com a diminuição da intensidade dos modos referentes à molécula na fase sólida) restando apenas as camadas mais próximas à superfície(onde o modo de interação é intensificado) e, após a remoção da última camada nenhuma linha Raman é observada.

Para as moléculas de bromo adsorvidas em grafite, estes modos estão relacionados com os modos do bromo intercalado,sendo que os deslocamentos das frequências Raman são menores no caso da adsorção.A ligação e a localização do sítio da molécula adsorvida é então similar ao da molécula intercalada no grafite.

A adsorção do iodo nos diferentes substratos nos possibilitou a observação do efeito Raman ressonante contínuo ,para o modo fundamental  $A_g$  . Além das frequências destes harmônicos foram observadas outras novas frequências que, apesar de uma certa anarmonicidade, sugerem que estes novos modos estão relacionados à modos de adsorção ressonantes nas superfícies .

VI. APÊNDICE :

Utilizando um tratamento semi-clássico, passamos a discutir agora a dedução que fornece a relação para o tensor de polarizabilidade elétrica, utilizando o método de Teoria de Perturbação.

Considere o hamiltoniano perturbativo na forma :

$$H' = -\vec{p} \cdot \vec{\epsilon}(t) \quad \text{onde,} \quad (1)$$

$\vec{p}$  = operador momento de dipolo elétrico.

$$\vec{\epsilon}(t) = \vec{\epsilon}^+ e^{i\omega t} + \vec{\epsilon}^- e^{-i\omega t} \quad , \quad (2)$$

é o campo elétrico (com  $(\vec{\epsilon}^+)^* = \vec{\epsilon}^-$  ).

As funções de onda dependentes do tempo, não perturbadas, do sistema são dadas por :

$$\psi_i(t) = \exp[-i(E_i/\hbar)t] \psi_i(0) \quad \text{onde,} \quad (3)$$

$E_i$  = energia do sistema não perturbado.

$\psi_i(0)$  é a solução da equação de autovalores :

$$H_0 \psi_i(0) = E_i \psi_i(0) \quad \text{onde,} \quad (4)$$

$H_0$  é o hamiltoniano não perturbado do sistema.

As funções de onda do sistema perturbadas ( $\psi_I(t)$ ) são soluções da equação :

$$\begin{aligned} H\psi_I(t) &= (H_0 + H')\psi_I(t) = \\ &= (H_0 - \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}^+ e^{i\omega t} - \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}^- e^{-i\omega t})\psi_I(t) = \\ &= i\hbar \frac{\partial \psi_I}{\partial t} \end{aligned} \quad (5)$$

Podemos escolher os  $\psi_I(t)$  da seguinte forma :

$$\psi_I(t) = \psi_i(0) \exp[-i(E_i/\hbar)t] + [\psi_i^+ e^{i\omega t} + \psi_i^- e^{-i\omega t}] \exp[-i(E_i/\hbar)t] \quad (6)$$

onde os  $\psi_i^\pm$  são funções a serem determinadas.

Substituindo (6) em (5) obtemos :

$$\begin{aligned} & H_0 \psi_i(0) \exp[-i(E_i/\hbar)t] + H_0 [\psi_i^+ e^{i\omega t} + \psi_i^- e^{-i\omega t}] \exp[-i(E_i/\hbar)t] - \\ & - [\vec{p} \cdot \vec{\epsilon}^+ e^{i\omega t} + \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}^- e^{-i\omega t}] \psi_i(0) \exp[-i(E_i/\hbar)t] = \\ & = E_i \psi_i(0) \exp[-i(E_i/\hbar)t] + (E_i - \hbar\omega) \psi_i^+ e^{i\omega t} \exp[-i(E_i/\hbar)t] + \\ & + (E_i + \hbar\omega) \psi_i^- e^{-i\omega t} \exp[-i(E_i/\hbar)t] \end{aligned} \quad (7)$$

Desta forma obtemos que :

$$\begin{aligned} & H_0 \psi_i^+ e^{i\omega t} + H_0 \psi_i^- e^{-i\omega t} - \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}^+ e^{i\omega t} \psi_i(0) - \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}^- e^{-i\omega t} \psi_i(0) = \\ & = (E_i - \hbar\omega) \psi_i^+ e^{i\omega t} + (E_i + \hbar\omega) \psi_i^- e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (8)$$

Assim temos que :

$$(H_0 - E_i \pm \hbar\omega) \psi_i^\pm = \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}^\pm \psi_i(0) \quad (9)$$

As funções de onda  $\psi_i^\pm$  podem ser expandidas em termos das funções de onda não perturbadas :

$$\psi_i^\pm = \sum_1 c_1^\pm \psi_1(0) \quad (10)$$

Substituindo (10) em (9) temos :

$$(H_0 - E_i \pm \hbar\omega) \cdot \sum_1 c_1^\pm \psi_1(0) = \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}^\pm \cdot \psi_i(0) \quad (11)$$

Podemos escrever então :

$$\sum_1 (E_1 - E_i \pm \hbar\omega) c_1^\pm \psi_1(0) = \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}^\pm \psi_i(0) \quad (12)$$

Multiplicando  $\psi_j^*(0)$  nos dois membros da equação acima e, integrando sobre todas as coordenadas das partículas obtemos :

$$c_j^\pm = \frac{1}{\hbar} \frac{\langle j | \vec{p} | i \rangle_{\vec{\epsilon}^\pm}}{\omega_{ji} \mp \omega} \quad \text{onde,} \quad (13)$$

$$|i\rangle = \psi_i(0) \quad ; \quad |j\rangle = \psi_j(0) \quad ; \quad \omega_{ji} = \frac{E_i + E_j}{\hbar}$$

Substituindo (13) em (6) e, utilizando o fato de que

$$\vec{p} \cdot \vec{\epsilon} = \sum_{\sigma} p_{\sigma} \epsilon_{\sigma} \quad \text{onde,}$$

$\sigma$  indica o estado de polarização, obtemos a expressão :

$$\begin{aligned} \psi_I(t) = & \psi_i(0) \exp[-i(E_i/\hbar)t] + \\ & + \frac{1}{\hbar} \sum_{j\sigma} \frac{\langle j | p_{\sigma} | i \rangle}{\omega_{ji} + \omega} \epsilon_{\sigma}^+ \exp[i(\omega - E_i/\hbar)t] \psi_j(0) + \\ & + \frac{1}{\hbar} \sum_{j\sigma} \frac{\langle j | p_{\sigma} | i \rangle}{\omega_{ji} - \omega} \epsilon_{\sigma}^- \exp[-i(\omega + E_i/\hbar)t] \psi_j(0) \end{aligned} \quad (14)$$

Para um outro estado perturbado teremos :

$$\begin{aligned} \psi_F^*(t) = & \psi_f^*(0) \exp[i(E_f/\hbar)t] + \\ & + \frac{1}{\hbar} \sum_{j\sigma} \frac{\langle f | p_{\sigma} | j \rangle}{\omega_{if} + \omega} \epsilon_{\sigma}^- \exp[-i(\omega - E_f/\hbar)t] \psi_j^*(0) + \\ & + \frac{1}{\hbar} \sum_{j\sigma} \frac{\langle f | p_{\sigma} | j \rangle}{\omega_{if} - \omega} \epsilon_{\sigma}^+ \exp[i(\omega - E_f/\hbar)t] \psi_j^*(0) \end{aligned} \quad (15)$$

O momento elétrico de transição induzida entre os estados  $|I\rangle$  e  $|F\rangle$  é dado por :

$$\int [\psi_F^* \vec{p} \psi_I + \psi_I^* \vec{p} \psi_F] d\tau \quad (16)$$

A componente  $\rho$  deste momento é (despeçando os termos de segunda ordem com respeito à perturbação) dada por :

$$\begin{aligned} & \int [\psi_F^* p_\rho \psi_I + \psi_I^* p_\rho \psi_F] d\tau = \\ & = \langle f | p_\rho | i \rangle \exp[-i(\omega_{if})t] + \langle i | p_\rho | f \rangle \exp[i(\omega_{if})t] + \\ & \quad + P_{\rho} (t)_{i \rightarrow f} + P_{\rho} (t)_{f \rightarrow i} \quad \text{onde,} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} P_{\rho} (t)_{i \rightarrow f} = & \frac{1}{\hbar} \sum_{j\sigma} \left\{ \left[ \frac{\langle i | p_\rho | j \rangle \langle j | p_\sigma | f \rangle}{\omega_{if} + \omega} + \frac{\langle i | p_\sigma | j \rangle \langle j | p_\rho | f \rangle}{\omega_{ji} - \omega} \right] \epsilon_\sigma^+ \exp[i(\omega + \omega_{if})t] \right. \\ & \left. + \left[ \frac{\langle f | p_\sigma | j \rangle \langle j | p_\rho | i \rangle}{\omega_{if} + \omega} + \frac{\langle f | p_\rho | j \rangle \langle j | p_\sigma | i \rangle}{\omega_{ji} - \omega} \right] \epsilon_\sigma^- \exp[-i(\omega - \omega_{if})t] \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} P_{\rho} (t)_{f \rightarrow i} = & \frac{1}{\hbar} \sum_{j\sigma} \left\{ \left[ \frac{\langle f | p_\sigma | j \rangle \langle j | p_\rho | i \rangle}{\omega_{if} - \omega} + \frac{\langle f | p_\rho | j \rangle \langle j | p_\sigma | i \rangle}{\omega_{ji} - \omega} \right] \epsilon_\sigma^+ \exp[i(\omega - \omega_{if})t] \right. \\ & \left. + \left[ \frac{\langle i | p_\rho | j \rangle \langle j | p_\sigma | f \rangle}{\omega_{if} - \omega} + \frac{\langle i | p_\sigma | j \rangle \langle j | p_\rho | f \rangle}{\omega_{ji} + \omega} \right] \epsilon_\sigma^- \exp[-i(\omega - \omega_{if})t] \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

Os dois primeiros termos da equação (17), estão relacionados com emissão espontânea do estado  $|f\rangle$  para o estado  $|i\rangle$ , o termo  $P_{\rho} (t)_{i \rightarrow f}$  está relacionado com o processo de espalhamento quando o sistema passa

do estado  $|i\rangle$  para o estado  $|f\rangle$  e, o termo  $P_{\rho}(\omega)_{f \rightarrow i}$  refere-se ao processo de espalhamento quando o sistema passa do estado  $|f\rangle$  para o estado  $|i\rangle$ .

Considerando a transição  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  podemos reescrever (17) como :

$$P_{\rho}(\omega) = \sum_{\sigma} \alpha_{\rho\sigma}^{if}(\omega) \epsilon_{\sigma}^{+} \exp[i(\omega + \omega_{if})t] + \sum_{\sigma} [\alpha_{\rho\sigma}^{if}(\omega)]^{*} \epsilon_{\sigma}^{-} \exp[-i(\omega + \omega_{if})t] \quad \text{onde,} \quad (20)$$

$$\alpha_{\rho\sigma}^{if} = \frac{1}{\hbar} \sum_j \left[ \frac{\langle i | p_{\rho} | j \rangle \langle j | p_{\sigma} | f \rangle}{\omega_{if} + \omega} + \frac{\langle i | p_{\sigma} | j \rangle \langle j | p_{\rho} | f \rangle}{\omega_{ji} - \omega} \right] \quad (21)$$

que é o tensor de polarizabilidade elétrica desejado.

VII. REFERÊNCIAS :

- [1] D.L.Mills, M.Weber; Phys.Rev. B 26, 1075(1982).
- [2] G.S.Agarwal, Sudhansu S. Jha; Phys.Rev. B 26, 482(1982).
- [3] F.J.Adrian; J.Chem.Phys., 77,5302(1982).
- [4] C.K.Chen, T.F.Heinz, D.Ricard, Y.R.Shen; Phys.Rev. B 27,1965(1983).
- [5] B.H.Loo; Sol.State Comm., 43,349(1982).
- [6] Horia Metiu; Proceedings in VII<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy, editado por W.F.Murphy, OTTAWA(1980).
- [7] S.L.McCall, P.M.Platzman; Phys.Rev. B 22,1660(1980).
- [8] D.S.Wang,M.Kerker; Phys.Rev. B 24,1777(1981)
- [9] K.Arya, R.Zeyher; Phys.Rev. B 24,1852(1981).
- [10] S.S.Jha, J.R.Kirtley; Phys.Rev. B 22,3973(1980).
- [11] B.L.Helflinger; Tese de Doutorado-M.I.T. Depto. E.E.& C.S.(1979).
- [12] P.C.Eklund, N.Kambe, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus; Phys.Rev.B 18,7068(1978).
- [13] C.V.Raman; Indian J.Phys. 2,387(1928).
- [14] D.L.Rousseau, P.F.Williams; J.Chem.Phys. 64,3519(1976).
- [15] A.C.Albrecht; J.Chem.Phys. 34, 1476(1961).

- [16] Panofsky, W.K.H. and Phillips M.; Classical Electricity and Magnetism (Addison-Wesley, 1955).
- [17] Loudon, R.; The Quantum Theory of Light (Oxford).
- [18] J.M. Cherlow and S.S. Porto; Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules; Topics in Applied Physics, editado por H. Walther (Springer, Berlin, 1976), Vol. 2 .
- [19] M.M. Sushchinski; Raman Spectra of Molecules and Crystals (Wiley, New York, 1972).
- [20] C. Cohen Tannoudji, B. Diu, Laloe F.; Quantum Mechanics (Wiley) Vol. I .
- [21] V.V. Nikolski; Electrodinámica y Propagación de Ondas de Radio (Editorial Mir Moscú, 1976).
- [22] R.L. Collin; Acta Cryst. 5, 431 (1952); 9, 537 (1956).
- [23] M. Suzuki, T. Yokoyama, M. Ito; J. Chem. Phys. 51, 1929 (1969).
- [24] M. Suzuki, T. Yokoyama, M. Ito; J. Chem. Phys. 50, 3392 (1969).
- [25] B.V. Shanabrook, J.S. Lannin; Sol. State Comm. 38, 49 (1981).
- [26] L.J. Brillson, E. Burstein, A.A. Maradudin, T. Stark; The Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors; editado por Carter and Baker.
- [27] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus; Light Scattering in Graphite Intercalation Compounds; Topics in Applied Physics Vol. 51; editado por M. Cardona and G. Guntherodt.
- [28] P.C. Eklund, N. Kambe, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus; Phys. Rev. B 18, 7068 (1978).

[29] A.A.Bernussi, G.M.Gualberto; J.Raman Spect. 15,10(1984).

[30] W.Holzer, W.F.Murphy, H.J.Barnstein; J.Chem.Phys. 52,399(1981).