PROCESSOS DE MULTIFONONS NO SULFATO DE NÍQUEL HEXAHIDRATADO $NiSO_4.6H_2O$.

ORIENTADOR

PROF. DR. GILBERTO DE MATOS GUALBERTO

LUIZ SÉRGIO GUIMARÃES CANCELA

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin", da Universidade estadual de Campinas, para a obtenção do "TÍTULO DE DOUTOR EM FÍSICA".

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Gilberto de Matos Gualberto, pela dedicação e eficiência com que me orientou. Ao professor Dr. José Pisápia Galvão Ramos, pelo inestimável auxílio nas discussões deste trabalho. Aos professores Dr. F. Cerdeira, Dr. M. Cardona, Dr. J.H.Nicola, Dr. J.C.V. de Mattos e Dr. F.P.Missell pelas nossas conversas sobre o trabalho. Aos amigos C. Ferrari, P. Motisuke, F.E. Melo, R. Megusar e E. Lima pelos estímulos e incentivos durante estes últimos anos. A V.Stojanoff pela cessão das primeiras amostras.

A Universidade Fed. do Pará, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro tornando possível a realização deste trabalho.

Agradeço também, a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram de formas distintas durante esta etapa de minha vida.

Í N D I C E

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	- GENERALIDADES	6
II - 1.	- Estrutura e propriedades do $NiSO_4.6H_2O$	7
II - 2.	- Estudo teórico dos fonons	11
II-2.1.	- Aplicação do método para o $NiSO_4.6H_2O$	12
II-2.2.	- Tabelas de correlação	14
CAPÍTULO III	- PARTE EXPERIMENTAL	24
III - 1.	- Preparação das amostras	25
III-1.1.	- Crescimento	25
III-1.2.	- Orientação	26
III-1.3.	- Corte e polimento	29
III-1.4.	- Resfriamento da amostra	30
III - 2.	- Equipamento utilizado	32
III - 3.	- Absorção óptica	33
III-3.1.	- Separação dos termos devido a vizinhança química	35
III-3.2.	- Experiências sobre absorção	38
III-3.3.	- Discussão dos resultados da absorção	39
III - 4.	- Espectro Raman do $NiSO_4.6H_2O$	44
III-4.1.	- Resultados experimentais	44
III-4.2.	- Discussão dos resultados	46

CAPÍTULO IV - ANARMONICIDADE E PROCESSOS DE MULTIFONONS 53

IV - 1. - Anarmonicidade 54

IV-1.1. - Cálculo do potencial 54

IV-1.2. - Determinação da frequência υ_1' e gráficos 57

IV - 2. - Processos de multifonons 58

IV-2.1. - Dependência teórica das bandas de multifonons com a temperatura 58

IV-2.2. - Dependência experimental das bandas de multifonons com a temperatura 65

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES 77

Referências 84

C A P Í T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

Efeitos paramagnéticos no sal hidratado $\alpha NiSO_4.6H_2O$, (a seguir denominado simplesmente de αSNH), têm sido extensivamente estudados (1). A influência do campo magnético sôbre as propriedades dielétricas e a influência do campo elétrico sôbre as propriedades magnéticas foi uma importante questão de Mecânica Quântica (2). Análise Termo-Diferencial e Termo-Gravimétrica tem possibilitado definir as transições cristalográficas do αSNH (3). Até o momento êste cristal é considerado um bom exemplo para a aplicação do método do campo molecular usando a Hamiltoniana de Spin. Este sal, por apresentar uma grande variedade de órdens magnéticas e por ser de crescimento relativamente fácil, possibilita o estudo de novos problemas em magnetismo. No laboratório de Física da USP, este sal vem sendo estudado a algum tempo através de vários métodos: Susceptibilidade magnética (4), EPR(5) e mais recentemente através de meios acústicos. A dependência com a temperatura e pressão das constantes elásticas do αSNH, usando técnicas de Pulso-Eco, foi obtida por Stojanoff e Missell (6). A variação da susceptibilidade χ de um paramagneto de Van Vleck em função da pressão está relacionada com a compressibilidade e com os níveis do campo cristalino (7). Desta forma usando-se os resultados obtidos por Stojanoff e determinando-se os níveis através da espectroscopia Raman, seria possível estabelecer uma comparação entre a teoria e a experiência. Estes resultados levaram-nos ao estudo do espalhamento Raman do αSNH em um grande intervalo de

temperatura sob a influência de pressão externa, na tentativa de correlacionar as constantes elásticas com as frequências dos fonons. Entretanto pressões uni-axiais maiores que 1,2kbar destruiram as amostras. Pressão hidrostática também foi utilizada,mas os resultados são inconclusivos. Isto acontece devido ao fato do espectro Raman de pequenas amostras usando o método de retro-reflexão, ter intensidade muito fraca.

Antes de se fazer uso da pressão, nós estudamos o espalhamento Raman no intervalo de 77K à temperatura ambiente. Uma análise preliminar dos dados encontrados mostrou que a linha a $42cm^{-1}$(300K)(8) com simetria B_2 tem uma dependência com a temperatura, que concluimos ser característica de uma combinação de dois outros fonons. Uma dependência anômala em função da temperatura dos picos $75cm^{-1}$ e $115cm^{-1}$, com simetria A_1 também foi observada.

Usando como fonte de excitação uma lâmpada de mercúrio, Krishnamurti (9) foi o primeiro a registrar o espectro Raman a temperatura ambiente do monocristal αSNH. O espalhamento Raman (10) e o espectro de absorção infravermelho (11-14) do αSNH havia sido estudado anteriormente em intervalos selecionados de frequência dos fonons. Stekanov (10) estudou o espectro Raman na região das vibrações das moléculas de água entre... 2800 e 3700 cm^{-1}. Ele mostrou a influência da rede cristalina no espectro vibracional das linhas do hidrogênio. Jager e G. Schaak

(15) registraram abaixo de 1200cm^{-1} os espectros — Raman usando como fonte um Laser, e o infravermelho usando o método de reflexão especular — do cristal de αSNH e seu análogo deuterado a diferentes temperaturas;Entretanto a análise por eles realizada apresenta-se discordante dos dados cristalográficos conhecidos.Finalmente, Jain et al.(16) fizeram a classificação correta dos fonons preditos pela teoria de grupo, entretanto a confirmação experimental de suas experiências não obteve completo sucesso, devido provavelmente ao fato de que essas medidas, foram realizadas a temperatura ambiente. Abaixo de 800cm^{-1} e na região entre 3000 e 3600 cm^{-1}(onde os modos vibracionais da água aparecem) o espectro a temperatura ambiente da grande maioria dos cristais hidratados apresenta linhas largas, quase planas, quando relacionadas com os espectros registrados a temperaturas mais baixas.

Neste trabalho apresentamos inicialmente no capítulo II, a estrutura e as propriedades do αSNH assim como o estudo teórico completo para determinar o tipo, número e atividade dos fonons ópticos, usando a teoria de grupo.Este estudo foi realizado, analisando-se separadamente os grupos moleculares que compõem o cristal, após o que eles são relacionados entre si. Em seguida no capítulo III, descrevemos pormenorizadamente as técnicas usadas na preparação, crescimento, orientação, corte, polimento e resfriamento das amostras e o equipamento utilizado.

Um estudo teórico-experimental da absor

ção óptica do cristal foi realizado conseguindo-se através dele, otimizar a região de frequência de excitação da amostra para o espalhamento Raman. As frequências determinadas experimentalmente, através deste espalhamento concordam com as previsões teóricas do capítulo II.

O comportamento anômalo de algumas linhas do espectro Raman induziu-nos ao estudo da anarmonicidade do potencial do cristal. O modelo clássico apresentado para o potencial das moléculas de água em torno do átomo de níquel é estudado no capítulo IV. A presença de termos anarmônicos no potencial da molécula de água indicam o aparecimento de combinações e sobretons no espectro. A dependência das bandas de multifonons com a temperatura é extensamente analisada ainda no capítulo IV, onde apresentamos os resultados teóricos e experimentais. Os processos de multifonons favorecidos pela anarmonicidade do potencial do complexo hidratado constituem a parte principal deste trabalho. Finalmente, no capítulo V apresentamos as conclusões.

C A P Í T U L O II

G E N E R A L I D A D E S

Neste capítulo apresentamos as propriedades do Sulfato de Níquel Hexahidratado,(abreviadamente α SNH), relacionadas com a estrutura da cela e a seguir usando-se o Método de Fateley e outros (17), fazemos um estudo geral para determinar o número,tipo e atividade dos fonons ópticos deste cristal.

II. 1 - ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO $NiSO_4.6H_2O$

O Sulfato de Níquel Hexahidratado possui estrutura cristalina conhecida desde 1932.Ele foi analisado por Beevers e Lipson (18) usando técnicas de raio X. Este sal paramagnético cristaliza em duas formas, uma pertence ao sistema tetragonal e a outra ao sistema monoclínico, as quais são respectivamente chamadas α e β .

A forma α ,a qual este trabalho se dedica, cristaliza no grupo D_4^4 (P_{4121}), com quatro moléculas na cela unitária, cujos parâmetros são:

$$a_o = 6,80 \text{ Å}$$

$$c_o = 18,3 \text{ Å}$$

Os oxigênios do sulfato formam um tetraedro em tôrno do átomo de enxofre enquanto que as seis moléculas de água situam-se nos vértices de um octaédro que possui no centro um átomo de níquel. As vinte e quatro moléculas de água, os quatro átomos de níquel e os quatro radicais sulfato que compõem a cela unitária são apresentadas na figura II-1.As posições dos

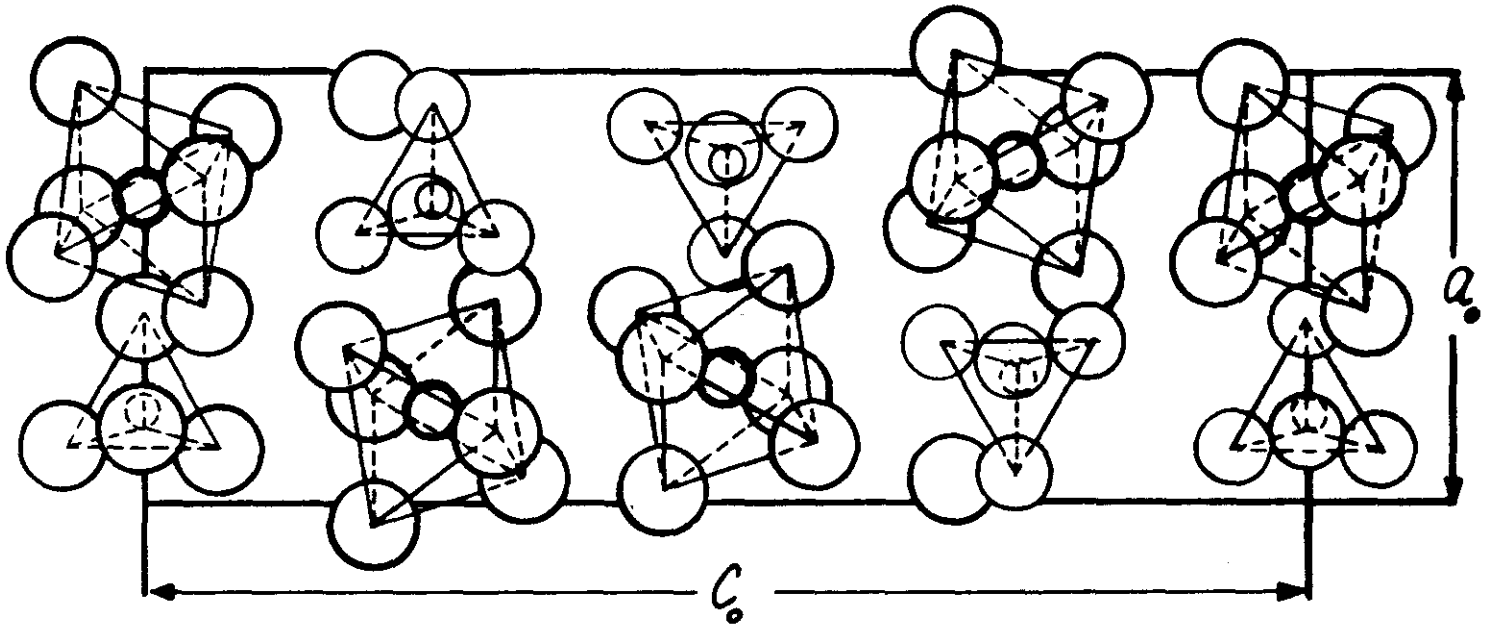
átomos são dadas na tabela II-1 (19).

TABELA II - 1: Posições dos átomos do αSNH

ÁTOMO	POSIÇÃO	X	Y	Z
Ni	4a	0,71	0,71	0
S	4a	0,21	0,21	0
O(1)	8b	0,12	0,12	0,068
O(2)	8b	0,43	0,17	0
$H_2O(1)$	8b	0,67	0,45	0,054
$H_2O(2)$	8b	0,97	0,75	0,054
$H_2O(3)$	8b	0,56	0,86	0,077

Como pode ser visto na figura II-1 a cela unitária é composta por quatro conjuntos, cada um deles constituido por um octaédro $Ni(H_2O)_6^{++}$ e um tetraedro SO_4^{--}. Entretanto suas posições diferem uma das outras, resultando em uma estrutura não muito simples. A simetria dentro da cela unitária é C_4, conforme se observa na figura II-2, na qual apenas os octaedros são mostrados. A conexão entre eles se faz através de rotações de ¶/2 e translações de C/4 ao longo do eixo C_4, o qual coincide com o eixo óptico do cristal.

Os grupos $Ni(H_2O)_6^{++}$ e SO_4^{--} são unidos através de ligações hidrogenadas sendo as ligações pertencentes aos planos perpendiculares a C_4 mais fortes que aquelas entre esses mesmos planos. Cada complexo de $Ni(H_2O)_6^{++}$ possui quatro radicais



○ - S

● - Ni

○ - O

○ H_2O

FIG II.1 - Projeção do $NiSO_4\ 6H_2O$ sobre a face A.

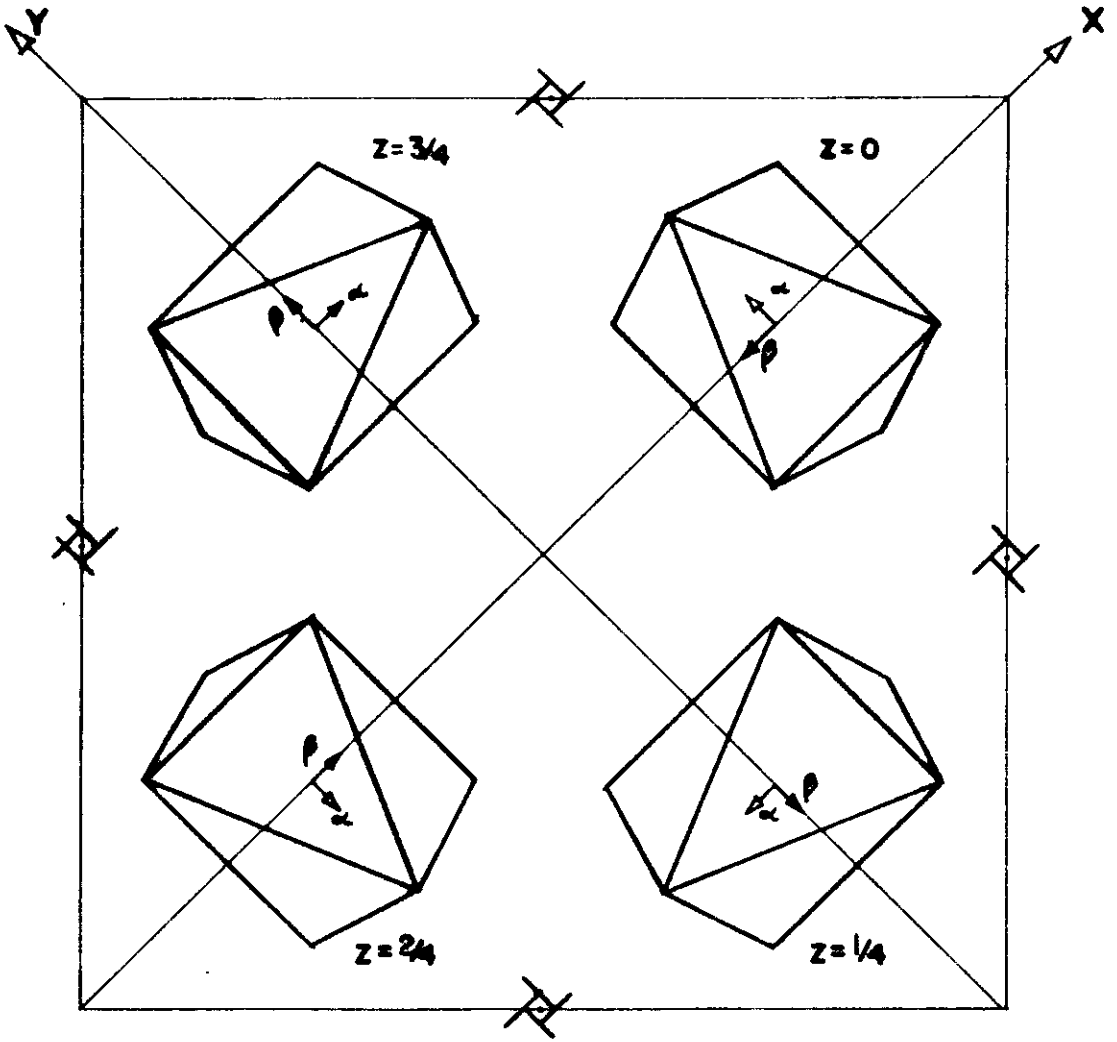


FIG II.2 Complexos octaédricos $Ni(H_2O)_6$. O eixo z coincide com o eixo óptico.

SO_4^{--} como vizinhos próximos dos quais, dois na sua própria camada e dois em camadas adjacentes(20). As deformações sofridas pelas moléculas de água devidas a estas ligações fazem com que o complexo $Ni(H_2O)_6^{++}$ passe a ter simetria C_2, a mesma do campo cristalino no sítio do íon Ni^{++}. Por sua vez os octaédros em si, praticamente não são afetados pelas intensidades destas ligações no que diz respeito as distâncias interatomicas e os ângulos que elas formam.

II. 2 - ESTUDO TEÓRICO DOS FONONS

Quando uma molécula encontra-se em um cristal ela está em princípio, submetida as restrições que se originam de sua vizinhança cristalina. Obviamente, a molécula não pode ser tratada rigorosamente como uma entidade discreta; Um estudo mais aprofundado deve levar em conta o arranjo inteiro das moléculas na rede cristalina. Entretanto, uma análise deste tipo é essencialmente impossível por razões práticas e desnecessária para muitos propósitos. Para isto, aproximações no tratamento das moléculas em um cristal são plenamente justificáveis.

A aproximação que tem sido frequentemente usada é a do Método de Correlação. Este método, que já tem sido discutido em muitos trabalhos e livros que tratam das vibrações da rede (21) é explicado em detalhes com numerosos exemplos por Fateley e outros (17). A aplicação deste método consiste em relacionar os elementos de simetria das moléculas isoladas com

os pontos da rede, os quais possuem sua simetria própria.Esta simetria local, a qual chamamos de simetria do sítio é um sub-conjunto da simetria completa da cela de Bravais. A correlação entre as simetrias das moléculas isoladas, os pontos da rede e a simetria completa da cela é feita através da Teoria de Grupo,utilizando-se as tabelas de correlação já elaboradas(22).

II. 2 - 1. APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA O α SNH.

As posições dos átomos do α SNH são dadas na tabela II-1. Na notação de Shoenflies, o Níquel e o Enxofre ocupam as posições C_2 e as moléculas de água as posições C_1.Dos dados cristalográficos apresentados na secção precedente, verificamos que as moléculas do α SNH se dividem em dois radicais; Um complexo hidratado $Ni(H_2O)_6^{++}$ e o radical sulfato SO_4^{--}.No complexo hidratado as moléculas de água são consideradas como partículas simples, que situam-se no vértice do octaédro que tem o átomo de Níquel no centro. Desta forma o complexo possui simetria O_h, a qual possui as vibrações normais mostradas na figura II-3, No radical sulfato os átomos de oxigênio formam um tetraédro que tem em sua posição central o átomo de enxôfre. As vibrações normais de moléculas do tipo XY_4 com simetria T_d, são encontradas em vários livros textos, como por exemplo o livro do Herzberg " Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules".

Na aplicação do método de Correlação, usamos a cela de Bravais para obter a representação irredutível das

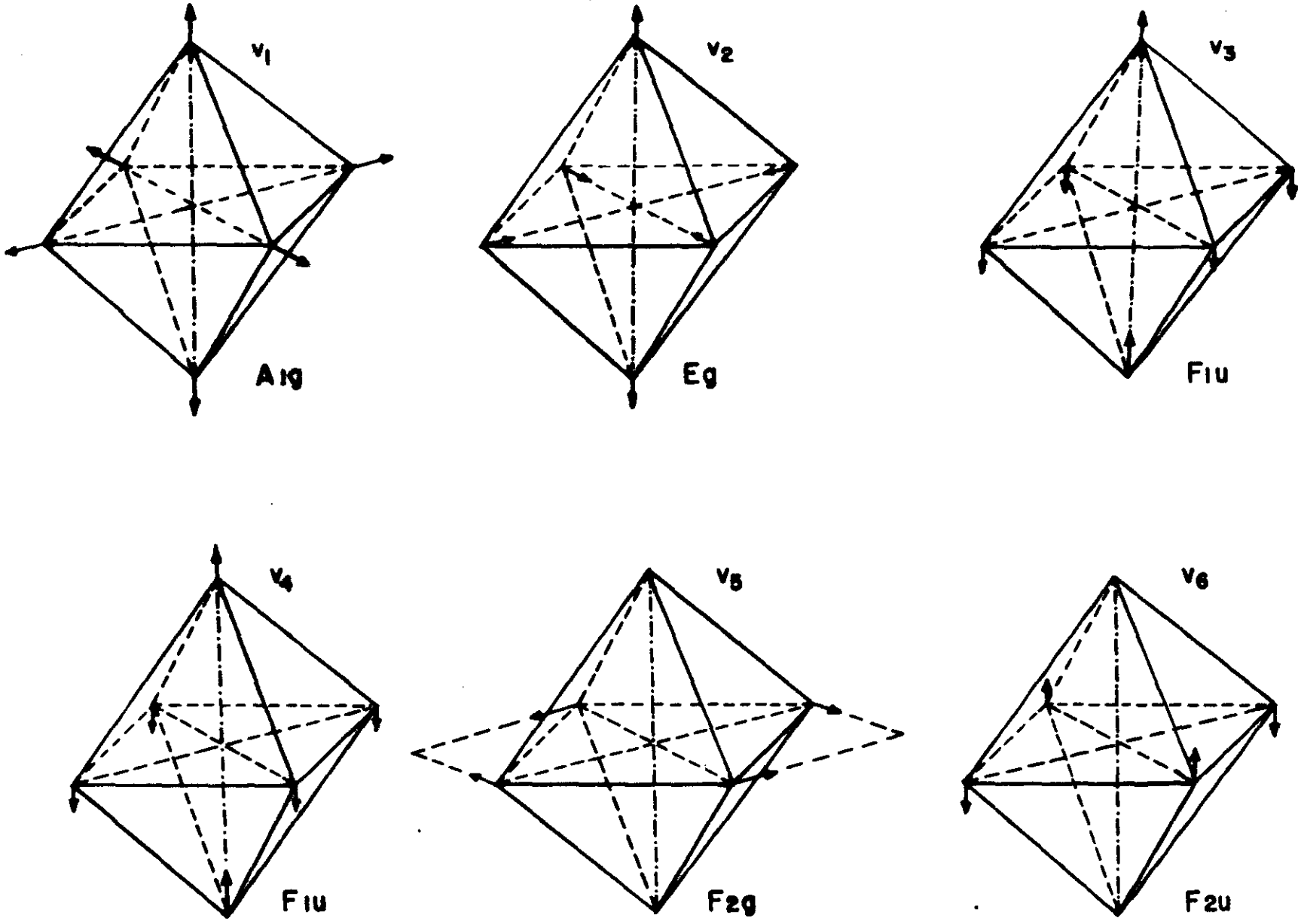


FIG II.3 VIBRAÇÕES NORMAIS DE UMA MOLÉCULA OCTAEDRAL.

vibrações da rede. Esta cela pode ser igual ou menor do que a cela unitária usada pelos cristalógrafos. Para o α SNH elas são idênticas. Temos então quatro moléculas na cela de Bravais. O número de átomos na molécula deste cristal é 24, possuindo portanto 288 fonons distribuidos pelos diferentes modos normais das moléculas de água H_2O do íon SO_4^{--} e do complexo $Ni(H_2O)_6^{++}$.

II. 2 - 2. TABELAS DE CORRELAÇÃO

a) $Ni(H_2O)_6^{++}$

O complexo $Ni(H_2O)_6^{++}$ possui simetria O_h e o níquel encontra-se na posição C_2 na cela de Bravais. Para este complexo as representações irredutiveis da translação e rotação encontram-se na Tabela II-2.

TABELA II-2

TRANLAÇÕES

		Simetria do sítio	Grupo Fator		
$f\gamma$	$t\gamma$	C_2	D_4	$C\xi$	$a\xi$
			A_1	1	1
4	$1(T_z)$	A	A_2	1	2
			B_1	1	2
8	$2(T_{xy})$	B	B_2	1	1
			E	2	3

ROTAÇÕES

$f\gamma$	$R\gamma$	C_2	D_4	$C\xi$	a_ξ
			A_1	1	1
4	$1(R_z)$	A	A_2	1	2
			B_1	1	2
8	$2(R_{xy})$	B	B_2	1	1
			E	2	3

Nesta tabela e nas que se seguem os símbolos que aparecem têm os significados dados abaixo:

f^{γ} - nº de vibrações livres em cada sítio da espécie γ

t^{γ} - nº de translações da espécie γ

R^{γ} - nº de rotações da espécie γ

C_{ξ} - é a degenerescência da espécie ξ no cristal

a_{ξ} - nº de vibrações da espécie ξ

Da tabela II-2 tiramos que as representações para as translações e rotações são dadas por:

$$\Gamma^{Trans.} = A_1 + 2\,A_2 + 2\,B_1 + B_2 + 3\,E \qquad (II\text{-}1)$$

$$\Gamma^{Rot.} = A_1 + 2\,A_2 + 2\,B_1 + B_2 + 3\,E \qquad (II\text{-}2)$$

Consideremos agora o complexo como uma molécula livre e passemos a determinar as vibrações moleculares. Na molécula, o Níquel tem simetria O_h enquanto que as águas tem simetria C_{4v}. A tabela II-3 mostra a correlação entre a simetria de cada partícula com a simetria da molécula.

TABELA II-3

Niquel		Simetria do sítio	Simetria molecular		
f^{γ}	t^{γ}	O_h	O_h	C_{ξ}	a_{ξ}
3	$3(T_{xyz})$	F_{1u} ———	F_{1u}	3	1
H_2O					
		C_{4v}	O_h		
			A_{1g}	1	1
6	$1(T_z)$	A_1	E_g	2	1
			F_{1g}	3	1
			F_{2g}	3	1
12	$2(T_{xy})$	E	F_{1u}	3	2
			F_{2u}	3	1

Pela tabela II-3 determinamos para a representação das vibrações moleculares a equação II-3:

$$\Gamma^{\text{Vib. Mol.}} = A_{1g} + E_g + F_{2g} + 2\,F_{1u} + F_{2u} \qquad \text{(II-3)}$$

Passemos agora a correlação da simetria molecular com a simetria do sítio que ela possui na cela e desta com a simetria do grupo fator.

TABELA II-4

		Simetria molecular	Simetria do sítio	Grupo fator		
f^γ	υ^γ	O_h	C_2	D_4	C_ξ	a_ξ
4	1	A_{1g}		A_1	1	8
8	2	E_g	A	A_2	1	7
12	3	F_{2g}		B_1	1	7
24	6	F_{1u}	B	B_2	1	8
12	3	F_{2u}		E	2	15

A representação para as vibrações intra moleculares é dada por:

$$\Gamma^{\text{Vib.Intra Mol}} = 8\,A_1 + 7\,A_2 + 7\,B_1 + 8\,B_2 + 15\,E \qquad \text{(II-4)}$$

Somando-se as rotações, translações e vibrações intramoleculares do complexo, temos a representação:

$$\Gamma = 10\,A_1 + 11\,A_2 + 11\,B_1 + 10\,B_2 + 21\,E \qquad \text{(II-5)}$$

b) SO_4^{--}

O radical SO_4^{--} possui simetria T_d e o enxofre encontra-se em posição C_2 na cela. Determinemos as representações das translações e rotações do SO_4^{--}.

TABELA II-5

Translação		Simetria do sítio	Grupo fator		
f^{γ}	t^{γ}	C_2	D_4	C_ξ	a_ξ
			A_1	1	1
4	$1(T_z)$	A	A_2	1	2
			B_1	1	2
8	$2(T_{xy})$	B	B_2	1	1
			E	2	3

Como a tabela das rotações é análoga, temos:

$$\Gamma^{Trans} = A_1 + 2\,A_2 + 2\,B_1 + B_2 + 3\,E \qquad \text{(II-6)}$$

$$\Gamma^{Rot.} = A_1 + 2\,A_2 + 2\,B_1 + B_2 + 3\,E \qquad \text{(II-7)}$$

Vibrações moleculares do radical SO_4^{--} :

Na molécula, o enxofre possui simetria T_d e os átomos de Oxigenio, simetria C_{3v}. A tabela II-6 mostra a correlação entre a simetria de cada elemento da molécula com a simetria molecular.

TABELA II-6

Enxofre		Simetria do sítio	Simetria molecular		
f^{γ}	t^{γ}	T_d	T_d	C_ξ	a_ξ
3	3	F_2	F_2	3	1
Oxigênio					
		C_{3v}	T_d		
			A_1	1	1
4	$1(T_z)$	A_1	A_2	1	0
			E	2	1
8	$2(T_{xy})$	E	F_1	3	1
			F_2	3	2

A representação para as vibrações moleculares é:

$$\Gamma^{Vib.Mol.} = A_1 + E + 2\,F_2 \qquad \text{(II-8)}$$

Na tabela II-8 mostramos a correlação entre a simetria da molécula, a simetria do sítio e a simetria da cela.

TABELA II-7

		Simetria molecular	Simetria do sítio	Grupo fator		
f^{γ}	v^{γ}	T_d	C_2	D_4	C_{ξ}	a_{ξ}
4	1	A_1	A	A_1	1	5
				A_2	1	4
8	2	E		B_1	1	4
			B	B_2	1	5
24	6	F_2		E	2	9

$$\Gamma_{\text{Intra. Mol.}} = 5\ A_1 + 4\ A_2 + 4\ B_1 + 5\ B_2 + 9\ E \qquad \text{(II-9)}$$

A representação irredutível para o sulfato levando-se em consideração as tranlações, rotações e vibrações é dada por:

$$\Gamma = 7\ A_1 + 8\ A_2 + 8\ B_1 + 7\ B_2 + 15\ E \qquad \text{(II-10)}$$

c) H_2O

As translações das moléculas de água foram consideradas, quando estudamos o complexo aquoso, no qual a molécula de água foi admitida como um bloco que sofria as mesmas translações do complexo. Resta-nos, portanto, determinar as rotações e vibrações destas moléculas. Estas estão em posições de simetria C_1 na cela. A tabela II-8 nos mostra a representação / das rotações:

TABELA II-8

		Simetria do sítio	Grupo fator		
f^{γ}	R^{γ}	C_1	D_4	C_ξ	a_ξ
72	$3(R_{xyz})$	A	A_1	1	9
			A_2	1	9
			B_1	1	9
			B_2	1	9
			E	1	18

$$\Gamma^{Rot.} = 9\ A_1 + 9\ A_2 + 9\ B_1 + 9\ B_2 + 18\ E \qquad \text{(II-11)}$$

Consideremos agora a água como uma molécula livre e determinemos as vibrações moleculares. Na molécula o oxigênio possui simetria C_{2v} e hidrogênios simetria C_s. A simetria da molécula é C_{2v}. A correlação entre os átomos e a molécula se encontra na tabela II-9.

TABELA II-9

Hidrogênio		Simetria do sítio	Simetria molecular		
f^{γ}	t^{γ}	C_s	C_{2v}	C_ξ	a_ξ
4	$2(T_{xy})$	A'	A_1	1	2
			A_2	1	1
			B_1	1	2
2	$1(T_z)$	A''	B_2	1	1
Oxigênio					
f^{γ}	t^{γ}	C_{2v}	C_{2v}		
1	$1(T_z)$	A_1	A_1	1	1
1	$1(T_x)$	B_1	B_1	1	1
1	$1(T_y)$	B_2	B_2	1	1

$$\Gamma^{Vib.Mol.} = 2\ A_1 + B_1 \qquad \text{(II-12)}$$

A correlação entre a simetria da molécula de água livre , o sítio que ela ocupa na cela e a simetria da cela é mostrada na tabela II-10:

TABELA II-10

		Simetria molecular	Simetria do sítio	Grupo fator		
f^{γ}	υ^{γ}	C_{2v}	C_1	D_4	C_ξ	a_ξ
48	2	A_1	A	A_1	1	9
				A_2	1	9
				B_1	1	9
				B_2	1	9
24	1	B_1		E	2	18

$$\Gamma^{\text{Intra.Mol.}} = 9\ A_1 + 9\ A_2 + 9\ B_1 + 9\ B_2 + 18\ E \qquad \text{(II-13)}$$

O espectro vibracional total é dado pela soma das equações (II-5),(II-10),(II-11) e (II-13).

$$\Gamma\ Ni(H_2O)_6^{++} = 10\ A_1 + 11\ A_2 + 11B_1 + 10\ B_2 + 21\ E$$

$$\Gamma\ SO_4^{--} = 7\ A_1 + 8\ A_2 + 8B_1 + 7\ B_2 + 15\ E$$

$$\Gamma\ H_2O = 18\ A_1 + 18\ A_2 + 18B_1 + 18\ B_2 + 36\ E$$

$$\Gamma\ \text{Cristal} = 35\ A_1 + 37\ A_2 + 37B_1 + 35\ B_2 + 72\ E$$

Este resultado mostra que existem 288 fonons distribuidos pelas simetrias A_1, A_2, B_1, B_2, E. Da tabela de caracteres do grupo pontual D_4 (Tabela 11), as tres translações puras da rede pertencem as espécies A_2 e E, sendo uma das espé

cies A_2 e duas das espécies E. Para o espectro Raman nos estamos interessados apenas nas vibrações ópticas, e as translações puras correspondem a modos acústicos. Nós devemos portanto subtrair os modos acústicos da representação do cristal.

As atividades Raman e Infravermelho indicadas na última coluna da figura II-4, são determinadas verificando-se as propriedades de transformação dos vetores unitários e seus produtos diretos listados na tabela II-11. Nesta observase que a espécie A_2 é ativa no Infravermelho enquanto as espécies A_1, B_1 e B_2 são ativas no Raman. Nota-se também que a espécie E é simultaneamente ativa no Infravermelho e no Raman.

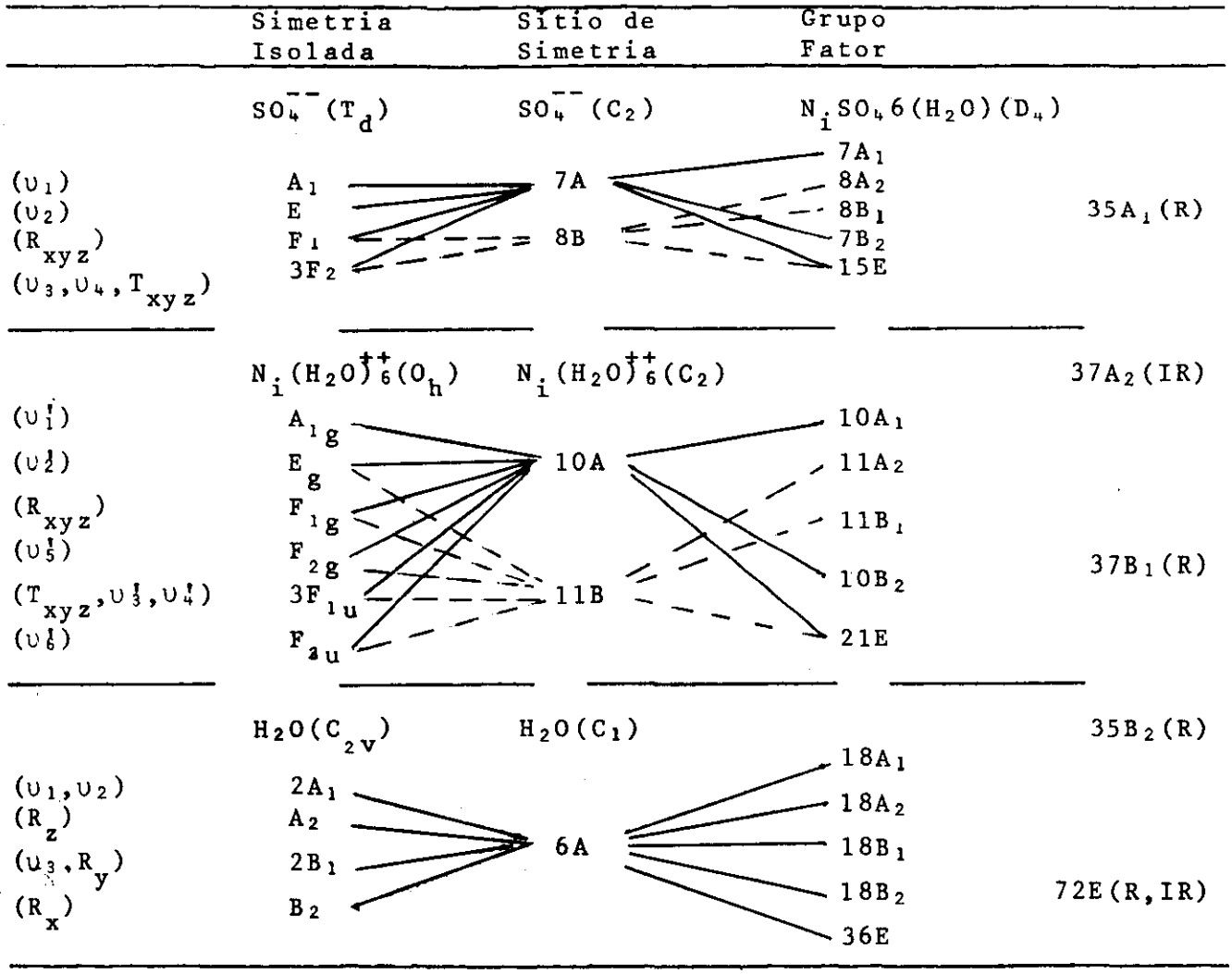
Pelo estudo que acabamos de fazer verifica-se que os graus de liberdade do íon livre SO_4^{--} são distribuidos pela representação irredutível $A_1 + E + F_1 + 3\ F_2$. De acordo com Herzberg (23) eles consistem dos modos internos $\upsilon_1, \upsilon_2, \upsilon_3$, e υ_4, das rotações R_{xyz} e das translações T_{xyz}. O Complexo aquoso $N_i(H_2O)_6^{++}$ tem seus graus de liberdade divididos através da representação irredutível $A_{1g} + E_g + F_{1g} + F_{2g} + 3\ F_{1u} + F_{2u}$. A simetria do modo A_{1g} consiste do modo interno υ_1'; o duplamente degenerado E corresponde a υ_2'; o triplamente degenerado F_{1g} às rotações R_{xyz}; os tres modos F_{1u} correspondem às translações - T_{xyz} e às vibrações υ_3' e υ_4' e finalmente o modo F_{2u}, também triplamente degenerado, corresponde às vibrações υ_6'. O diagrama da figura II-4 mostra o desenvolvimento dos sítios e dos grupos

fatores do sulfato de níquel hexahidratado de forma compacta.

TABELA II-11

Caracteres do grupo D_4

D_4	E	$2C_4$	$C_4^2 = C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}$, α_{zz}
A_2	1	1	1	-1	-1	T_x, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_2	1	-1	1	-1	1		α_{xy}
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y)(R_x R_y)$	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$



$35A_1\{\upsilon_1, 2\upsilon_2, \upsilon_3, \upsilon_4$ do $SO_4^{--} + \upsilon_1', \upsilon_2', \upsilon_3', \upsilon_4', 2\upsilon_5', 2\upsilon_6'$ do $N_i(H_2O)_6^{++} + \upsilon_{1abc}, \upsilon_{2abc}$ υ_{3abc} do H_2O + 13 modos externos$\}$

$37A_2\{2\upsilon_3, 2\upsilon_4,$ do $SO_4^{--} + \upsilon_2', 2\upsilon_3', 2\upsilon_4', \upsilon_5', \upsilon_6'$ do $N_i(H_2O)_6^{++} + \upsilon_{1abc}, \upsilon_{2abc}, \upsilon_{3abc}$ + 16 modos externos + 1 acústico$\}$

$37B_1\{2\upsilon_3, 2\upsilon_4,$ do $SO_4^{--} + \upsilon_2', 2\upsilon_3', 2\upsilon_4', \upsilon_5', \upsilon_6'$ do $N_i(H_2O)_6^{++} + \upsilon_{1abc}, \upsilon_{2abc}, \upsilon_{3abc}$ do H_2O + 17 modos externos$\}$

$35B_2\{\upsilon_1 2\upsilon_2, \upsilon_3, \upsilon_4$ do $SO_4^{--} + \upsilon_1', \upsilon_2', \upsilon_3', \upsilon_4', 2\upsilon_5', 2\upsilon_6'$ do $N_i(H_2O)_6^{++} + \upsilon_{1abc}, \upsilon_{2abc}$ υ_{3abe} do H_2O + 13 modos externos$\}$

$72E\{\upsilon_1, 2\upsilon_2, 3\upsilon_3, 3\upsilon_4$ do $SO_4^{--} + \upsilon_1', 2\upsilon_2', 3\upsilon_3', 3\upsilon_4', 3\upsilon_5', 3\upsilon_6'$ do $N_i(H_2O)_6^{++} + 2\upsilon_{1abc}$ $2\upsilon_{2abc}, 2\upsilon_{3abc}$ do H_2O + 29 modos externos + 1 acústico$\}$

Fig. II- 4 - Tabela de Correlação do αSNH.

C A P Í T U L O III

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Este capítulo encontra-se dividido em quatro partes.Na primeira descrevemos a preparação das amostras usadas nas experiências, isto é, falamos sôbre a técnica e material necessário para o crescimento, orientação, corte e polimento. Na segunda falamos sobre o equipamento utilizado nas experiências do espalhamento Raman do monocristal $N_iSO_4.6H_2O$. A terceira parte do capítulo trata da absorção óptica da amostra onde se expõe sobre a parte teórica qualitativa assim como a parte experimental. A quarta parte se constitui da experiência sobre o efeito Raman, onde são mostrados os gráficos e analisados os resultados obtidos.

III. 1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

III. 1 - 1. CRESCIMENTO

As amostras de Sulfato de Níquel hexahidratado utilizadas em nossas experiências, foram obtidas por evaporação lenta de uma solução saturada, a qual foi mantida a 38C. A solução saturada foi colocada em um becker, o qual possuia um lastro de cimento preso ao fundo pelo lado externo, este lastro evitava que o becker pudesse flutuar na água mantida em um recipiente de isopor. Neste recipiente colocamos um volume de água calculado de forma que, a altura da mesma não ultrapassasse a altura do becker que continha a solução e que também devido a sua evaporação, o seu nível não viesse a ser menor que o da solução. Dentro da água do isopor colocamos uma resistência,

a qual estava ligada a um controlador de temperatura "ASTRONIX" conforme se vê na figura III-1. Este aparelho funciona como um termopar colocado na região em que se quer controlar a temperatura. Neste caso o termopar é constituido de cromel-alumel. Um outro termopar do mesmo material ligado diretamente a um multímetro digital fornece a leitura da temperatura da água dentro do isopor. Desta forma, a voltagem no controlador foi aumentada gradativamente até que a temperatura lida indiretamente no multímetro digital atingisse 38C. A partir desse ponto, através de um sistema de retorno, o controlador de temperatura age automaticamente variando a voltagem para mais ou para menos, de forma a manter a temperatura da água em 38C, com um desvio de décimos de graus centígrados.

Quando nenhum acidente ocorre, tal como falta de energia,etc. amostras de até 2 cm foram conseguidas no espaço de uma semana. A forma morfológica desses cristais é vista na figura III-2.

III. 1 - 2. ORIENTAÇÃO

A orientação das amostras foi realizada usando-se técnicas de raios X. Usamos o método de retro-reflexão de Laue e o método de Difratômetro, para o qual o monocristal produz reflexão, apenas quando sua orientação é tal que um certo conjunto de planos refletores está inclinado em relação ao feixe incidente de um ângulo θ, que satisfaz a lei de Bragg pa

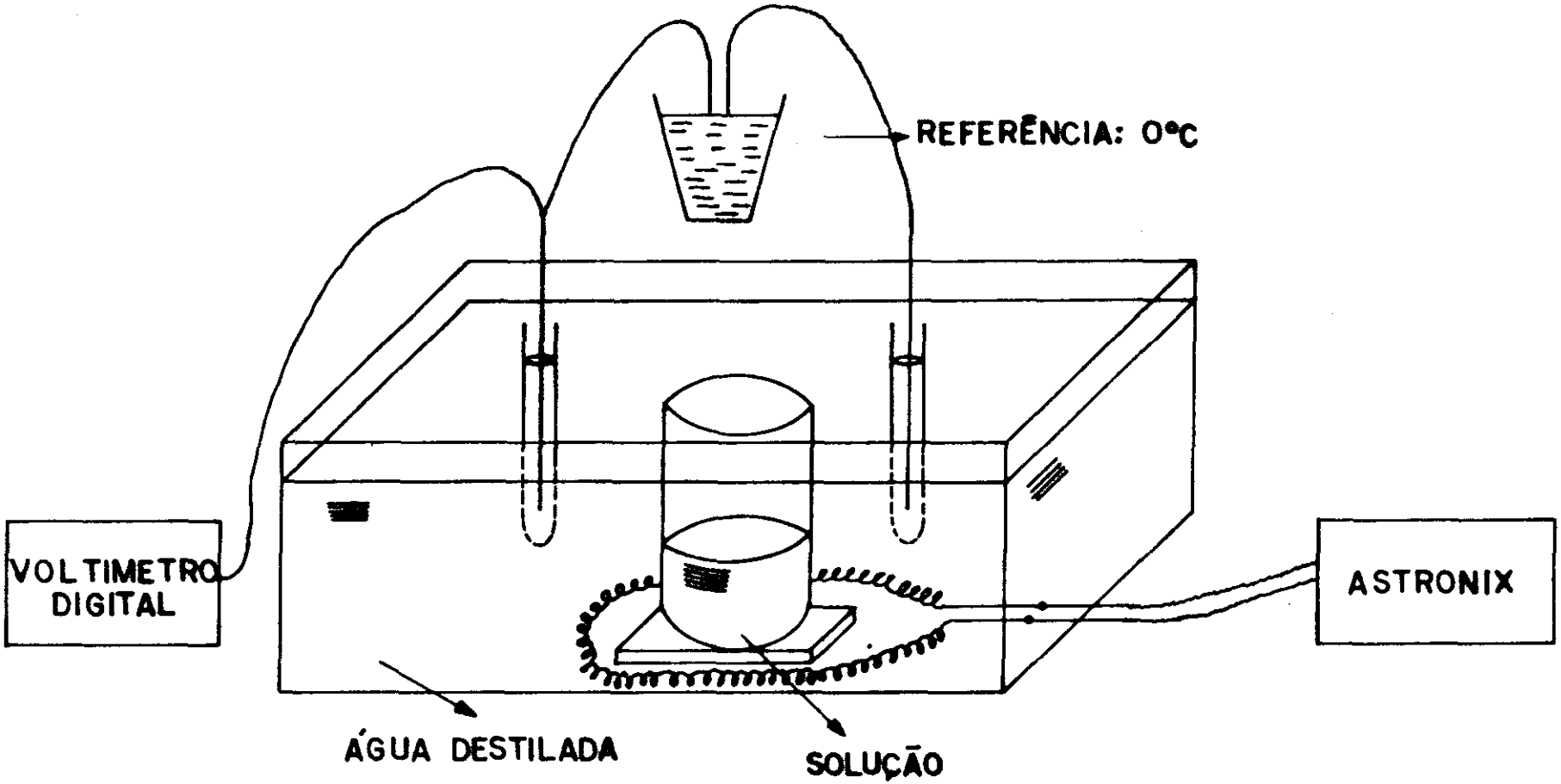


FIG III.1 - Montagem experimental para crescimento das amostras.

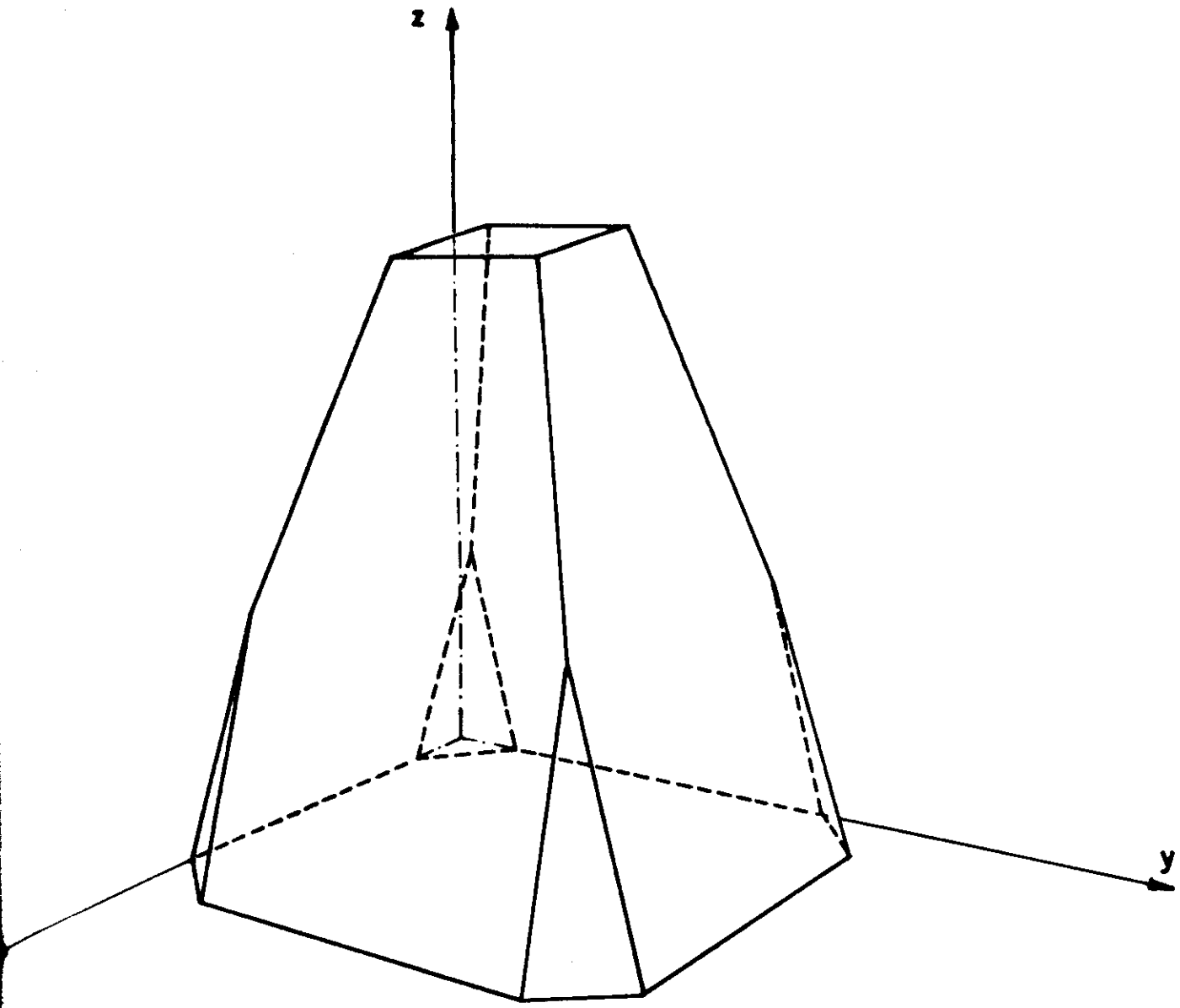


FIG III.2 - Forma morfológica do $NiSO_4\ 6H_2O$.

ra aquele conjunto de planos e para a radiação característica empregada (24).

Os cristais crescem na direção [001] e apresentam clivagem ao longo do plano (001), o que é útil na fixação do eixo c das amostras estudadas. Os eixos a e b foram fixados usando-se o conhecimento da morfologia do cristal (25) e a confirmação, obtida através de nossas experiências com técnicas de raios X.

III. 1 - 3. CORTE E POLIMENTO

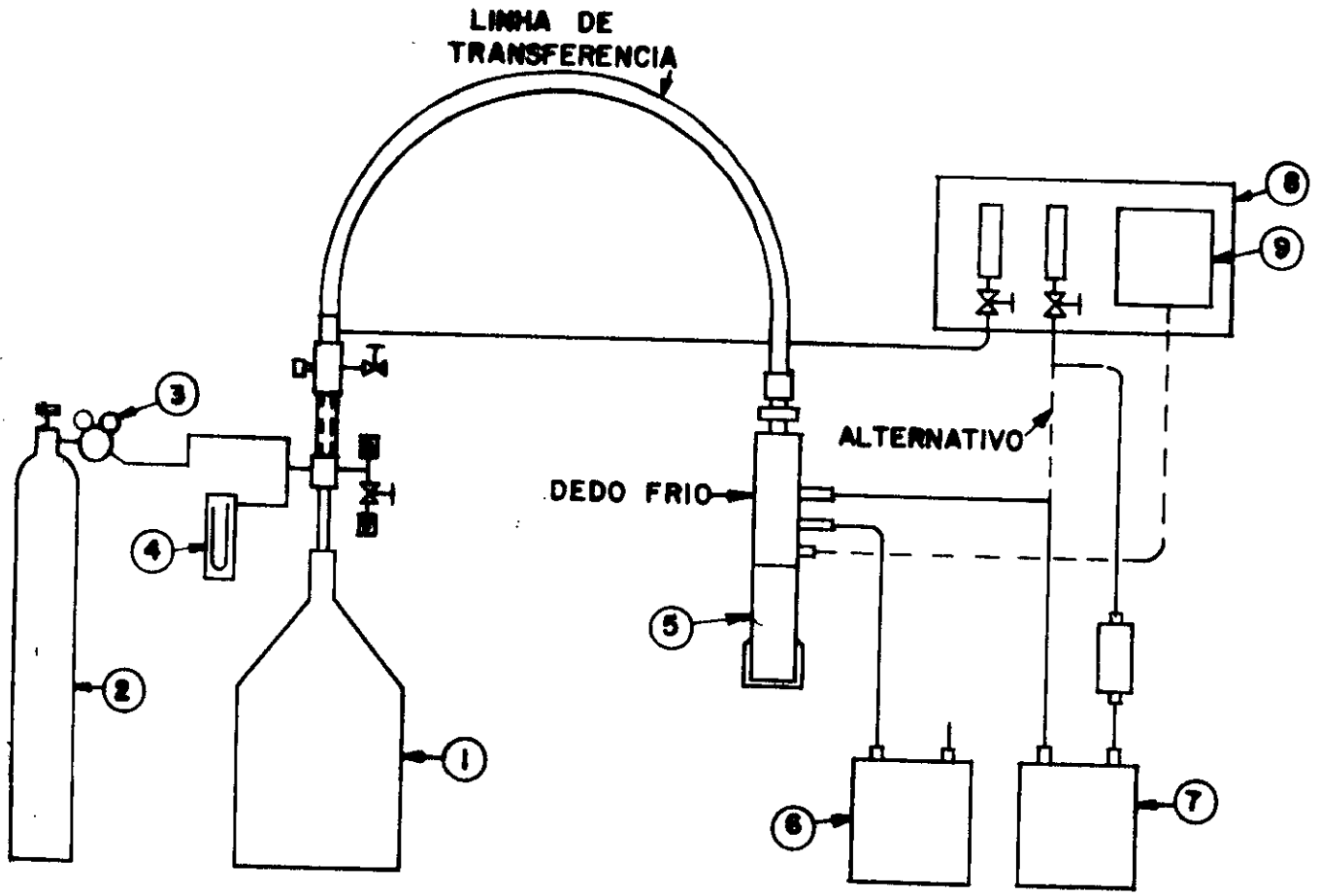
Para o estudo do espalhamento Raman dos monocristais do αSNH necessitamos cortar as amostras segundo os planos (xy), (xz) e (yz). Para isto, as amostras foram montadas em um suporte de alumínio, através do uso de cola. Para evitar que a amostra se decompusesse em virtude de sua higroscopicidade, a mesma era envolvida antes com uma camada fina de verniz e depois colocada no suporte. Os cortes foram realizados em uma máquina que utiliza um fio de aço de expessura 0,1mm. Durante os cortes, gotas de Nujol eram depositadas sobre a amostra, para evitar qualquer deteriorização da mesma. Realizados os cortes a amostra passa então para a fase de polimento. Inicialmente este é feito atritando-se levemente a amostra, que ainda se encontra no suporte, com um pano umedecido com uma mistura de Nujol e pó de Carbeto de Silício de expessura de 100 mícrons. Este polimento inicial retira da amostra as arestas causadas pelos cortes.

O refinamento é feito usando-se pó de óxido de Cério misturado novamente com Nujol, o qual no polimento possui duas finalidades: a primeira é como no caso do corte, evitar que a amostra se desidrate e a segunda é lubrificar as partes em contato, diminuindo dessa forma o atrito.

As faces (xy) das amostras não eram polidas em vista da grande facilidade que essas faces mostram ao processo de clivagem. As amostras, assim preparadas, chegam a este estágio com dimensões médias de 5 x 2 x 1 mm.

III. 1 - 4. RESFRIAMENTO DA AMOSTRA

Como nossas amostras são higroscópicas , todas as experiências , mesmo aquelas à temperatura ambiente foram realizadas com o cristal ora dentro de um dedo frio ora dentro de um dewar de imersão. O dedo frio usado é o modelo LT3110 da Air Products and Chemicals que se vê na figura III-3. Após a colocação da amostra no dedo frio, o mesmo é evacuado até uma pressão de 10^{-2}torr através de uma bomba de vácuo mecânica. Essa pressão é suficiente para evitar a condensação do vapor d'água sôbre as janelas do dedo frio. Um fluxo de nitrogênio líquido resfria a amostra. O controle de temperatura é realizado por dois dispositivos que podem ser acionados simultâneamente:O primeiro consiste de uma válvula que controla o fluxo de nitrogênio que passa através do dedo frio. O segundo é uma resistência colocada próxima à amostra, a qual dissipa quantidades de calor de



1. DEWAR DE HÉLIO OU NITROGÊNIO
2. CILINDRO DE HÉLIO OU NITROGÊNIO
3. REGULADOR DE PRESSÃO
4. MANÔMETRO DE MERCÚRIO
5. CÂMARA DE VÁCUO
6. BOMBA DA CÂMARA DE VÁCUO
7. BOMBA DE VÁCUO PARA OPERAR ABAIXO DE 4,2 °K
8. PAINEL DE CONTROLE
9. CONTROLADOR DE TEMPERATURA, MANUAL OU AUTOMÁTICO.

FIG III . 3 - Diagrama do Dedo Frio.

acordo com a corrente enviada até ela. A temperatura é medida por intermédio de um termopar (cromel-ouro 7% e ferro) colocado junto a amostra. Desta forma podemos manter a temperatura constante com um desvio de $\pm$0,5C.

O dewar de imersão foi usado para experiências realizadas à temperatura ambiente e à 77K. Neste caso o termopar utilizado era de niquel-cromo.

III. 2 - EQUIPAMENTO UTILIZADO

Para a obtenção do espectro Raman de uma amostra o equipamento necessário consta essencialmente de tres partes:

a) A fonte e o sistema óptico

b) O analisador espectral ou monocromador

c) O sistema de deteção da radiação

a) As amostras foram excitadas com um laser de Argônio, modelo CR 8, da Coherent Radiation. De acordo com os dados obtidos da absorção óptica, a linha utilizada foi a 4880Å com a potência de 100mW. A linha 5145Å também foi utilizada para evitar qualquer possibilidade de confundir o espalhamento Raman com fluorescência ou fantasmas da grade. Usamos filtros, para eliminar linhas não desejadas. Ao sair do laser a luz passa por um sistema de prismas para deslocar o máximo possível, a fluorescência do laser da linha principal. Um rodador de polarização é colocado logo após o sistema de prismas afim de nos permitir liberdade na

orientação da polarização do feixe que incide no cristal.Um sistema de espelhos nos possibilita conduzir o feixe até a posição onde se encontra o cristal. A uma determinada distância da amostra, colocamos uma lente que focaliza o feixe.

b) Uma parte da luz espalhada pelo cristal atinge outra lente cuja função é focalizar essa luz na primeira fenda do espectrômetro. Entre a fenda e a lente coloca-se um polarizador que seleciona a polarização da luz que entra no espectrômetro. Em nossas experiências usamos um monocromador duplo, modelo 1401 da Spex com distância focal 0,75m. Este se encontra atualmente suprido com um par de redes de 1800 linhas por milimetro e "blaze" para comprimento de onda 5000Å. O movimento das grades esta calibrado diretamente em comprimento de onda. A velocidade de varredura pode ser controlada dentro dos limites de 2 a 1000cm^{-1}/min.

c) A deteção da radiação é feita através de uma foto multiplicadora ITT FW 130, a qual converte o sinal que vem do monocromador numa série de pulsos de corrente. Este sinal é amplificado em um eletrômetro modelo 610 da Keithley Instruments após o que ele é registrado por um registrador de dois canais da Hewlett-Packard, o qual esboça um gráfico da intensidade versus número de onda. O esquema desta montagem experimental é visto na figura III-4.

III. 3 - ABSORÇÃO ÓPTICA

Muitos trabalhos, tanto experimentais

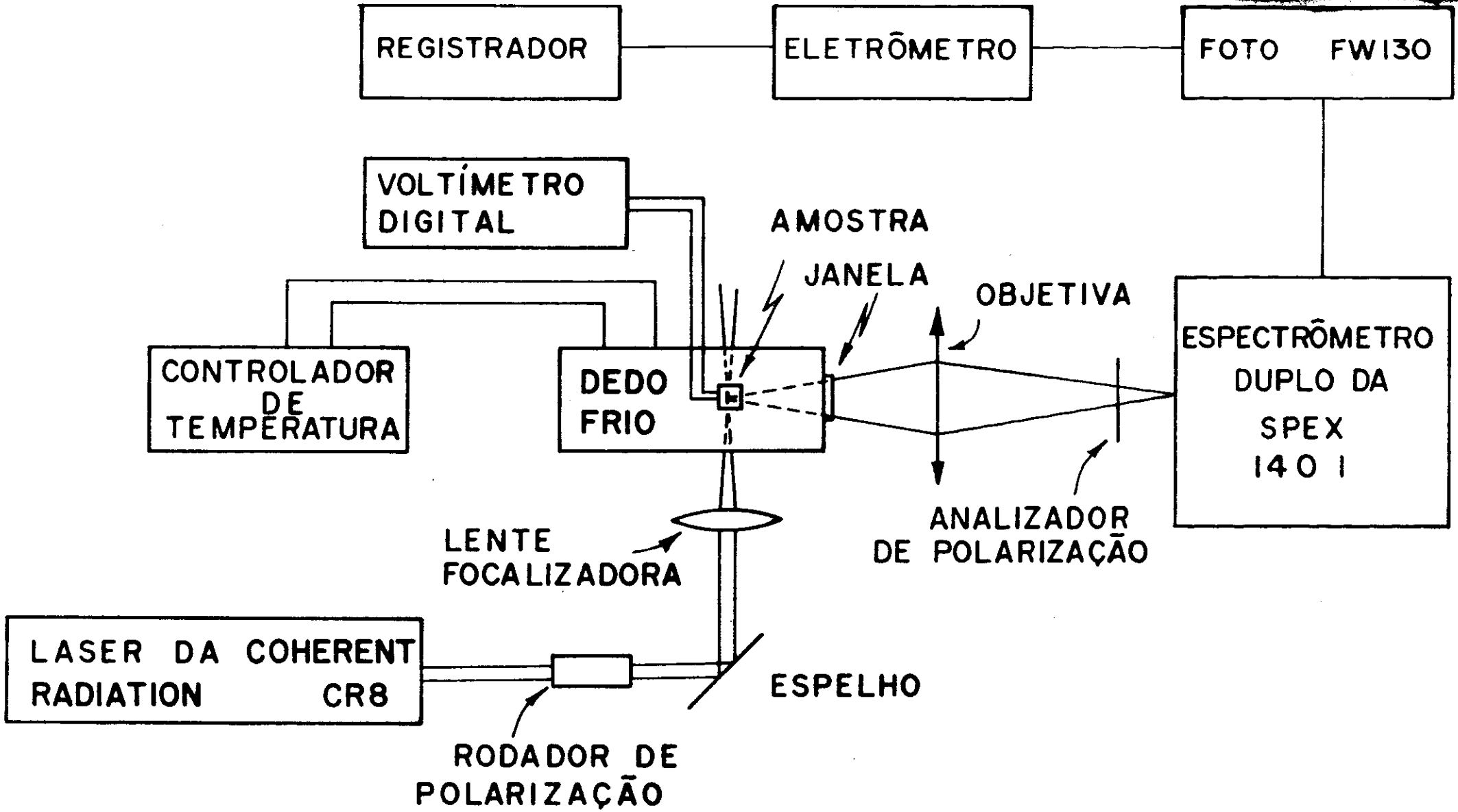


Figura III.4 DIAGRAMA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL

quanto teóricos têm sido realizados acêrca do estado fundamental de íons complexos do tipo $(XY_6)^{++}$ onde X representa um elemento do grupo do ferro e Y um ligante tal como H_2O, NH_3, etc. Em nossas experiências de absorção óptica do αSNH, visamos determinar as tres bandas características de substâncias coloridas com o íon Ni^{++} e também analisar através do espectro de absorção qual a energia de excitação mais apropriada para ser usada nas experiências de espectroscopia Raman.

III. 3 - 1. SEPARAÇÃO DOS TERMOS DEVIDO A VIZINHANÇA QUÍMICA

A configuração eletrônica de um átomo com 8 eletrons na camada 3d, pode originar os seguintes estados:

$$^1S_0 \ , \ ^3P_{012} \ , \ ^1D_2 \ , \ ^3F_{234} \ , \ ^1G_4$$

O íon de níquel Ni^{++}, cuja configuração é $3d^8$ tem o estado $^3F_4$ como estado fundamental(26).Na rede do Sulfato de Níquel Hexahidratado, o octaédro formado pelas águas produz sobre o íon de níquel situado em seu centro, um campo elétrico de simetria O_h. Nosso objetivo agora é determinar a influência desta simetria sobre o estado fundamental do íon Ni^{++}.

Como trata-se de um orbital d, vamos determinar uma representação para a qual o conjunto de funções de onda d formam uma base; Determinemos inicialmente os elementos de matrizes que expressam o efeito de cada operação do grupo de simetria sobre as funções de onda. Os traços destas matrizes são os caracteres da representação que estamos procurando. Com a in

tenção de simplificar nossa tarefa, lembramos que em vez de estudarmos o grupo O_h, podemos trabalhar com o grupo O acrescentando a este a inversão i. Alem disso os orbitais d são pares para a inversão i, logo as operações puramente rotacionais do grupo O são suficientes para nos revelar todas as informações que precisamos.

As funções de onda d podem ser especificadas pela equação abaixo(22):

$$\Psi = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)\,\phi_s \qquad \text{(III-1)}$$

Como a função radial não envolve variáveis direcionais,ela é invariante para todas as operações do grupo pontual.A função $\Theta(\theta)$ depende apenas do ângulo θ. Portanto, se todas as rotações são efetuadas em torno do eixo em relação ao qual θ é medido (o eixo Z por exemplo), $\Theta(\theta)$ será invariante. Alem disso admitindo-se que a função spin ϕ_s é totalmente independente das funções orbitais, podemos escolher os eixos de forma que apenas a função $\Phi(\phi)$ seja alterada pelas rotações.

A forma explícita da função $\Phi(\phi)$ é a menos de uma constante dada pela expressão:

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \qquad \text{(III-2)}$$

Para o termo F, m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3. Se uma rotação α é realizada sobre uma função $e^{im\phi}$ ela passa a ser $e^{im(\phi+\alpha)}$. Logo

no nosso caso temos:

$$\begin{bmatrix} e^{3i\phi} \\ e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^{o} \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \\ e^{-3i\phi} \end{bmatrix} \xrightarrow[\alpha]{\text{rotação}} \begin{bmatrix} e^{3i(\phi+\alpha)} \\ e^{2i(\phi+\alpha)} \\ e^{i(\phi+\alpha)} \\ e^{o} \\ e^{-i(\phi+\alpha)} \\ e^{-2i(\phi+\alpha)} \\ e^{-3i(\phi+\alpha)} \end{bmatrix}$$

A matriz que produz esta transformação é:

$$\begin{bmatrix} e^{3i\alpha} & & & & & & \\ & e^{2i\alpha} & & & & 0 & \\ & & e^{i\alpha} & & & & \\ & & & e^{o} & & & \\ & & & & e^{-i\alpha} & & \\ & 0 & & & & e^{-2i\alpha} & \\ & & & & & & e^{-3i\alpha} \end{bmatrix}$$

A soma dos elementos da diagonal é dada por

$$X(\alpha) = 2\cos 3\alpha + 2\cos 2\alpha + 2\cos\alpha + 1 \qquad \text{(III-3)}$$

Agora voltemos ao grupo O. Sua tabela de caracteres é (22):

O	E	$6C_4$	$3C_2 = C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	1	-1
E	2	0	2	-1	0
F_1	3	1	-1	0	-1
F_2	3	-1	1	0	1

Observando a tabela verificamos que os traços que nos interessam para construir uma representação redutível para este grupo são aqueles em que α toma os valores 0, ¶, 2¶/3 e 2¶/4. Usando-se a equação III-3 temos:

$$\chi(0) = 7 \qquad \chi(2\P/3) = 1$$

$$\chi(\P) = -1 \qquad \chi(2\P/4) = -1$$

A representação procurada Γ, é então:

0	E	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2$
Γ	7	-1	-1	1	-1

a qual reduz-se facilmente a:

$$\Gamma \longrightarrow A_{2g} + F_{1g} + F_{2g}$$

Verificamos assim que as funções de onda degeneradas no íon de níquel livre não permanecem degeneradas quando este é colocado em uma vizinhança de simetria O_h. As funções de onda são separadas em um singleto A_2 e dois tripletos F_1 e F_2.

III. 3 - 2. EXPERIÊNCIAS SÔBRE ABSORÇÃO

O espectro de absorção de monocristais de α SNH foram realizados a 77K e a temperatura ambiente. As variações da radiação trasmitida foram observadas através de um espectrômetro Cary 14. Placas da amostra com espessura de 0,8mm clivadas perpendicularmente ao eixo óptico foram utilizadas nesta experiência. Estas placas quebram-se ao longo do plano de clivagem quando esfriadas rapidamente, para evitar este problema o

resfriamento deve ser feito vagarosamente. O processo consiste em colocar a amostra inicialmente em vapor de nitrogênio ligeiramente acima do líquido, deixando-a neste estado durante um certo intervalo de tempo (meia hora por exemplo), após o que a amostra é imersa no líquido, evitando-se desta forma a danificação da mesma.

Os espectros são típicos daquelas substâncias que possuem o íon Ni^{++}(27). A figura III-5 nos mostra a existência de tres bandas largas na região observada (7.000 a 40.000 cm^{-1}), aparecendo um duplo pico à temperatura ambiente, na região do visível a qual vamos chamar de banda II; Uma outra entre a região do visível e do ultravioleta, banda III; e finalmente uma na região do infravermelho, banda I. Quando a amostra é esfriada a 77K estas tres bandas permanecem, figura III-6, havendo no entanto um deslocamento do espectro no sentido dos comprimentos de ondas menores como se observa na tabela III-1,onde aparecem os valores correspondentes às tres bandas mais intensas e também aquelas correspondentes às bandas mais fracas que se pronunciam a 77K.

III. 3 - 3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA ABSORÇÃO

No espectro de absorção do Sulfato de Níquel hexahidratado sólido registrado por Hartmann e outros (28) foram observadas as bandas II e III. A banda de absorção I que corresponde a comprimentos de onda maiores não foi vista na ex

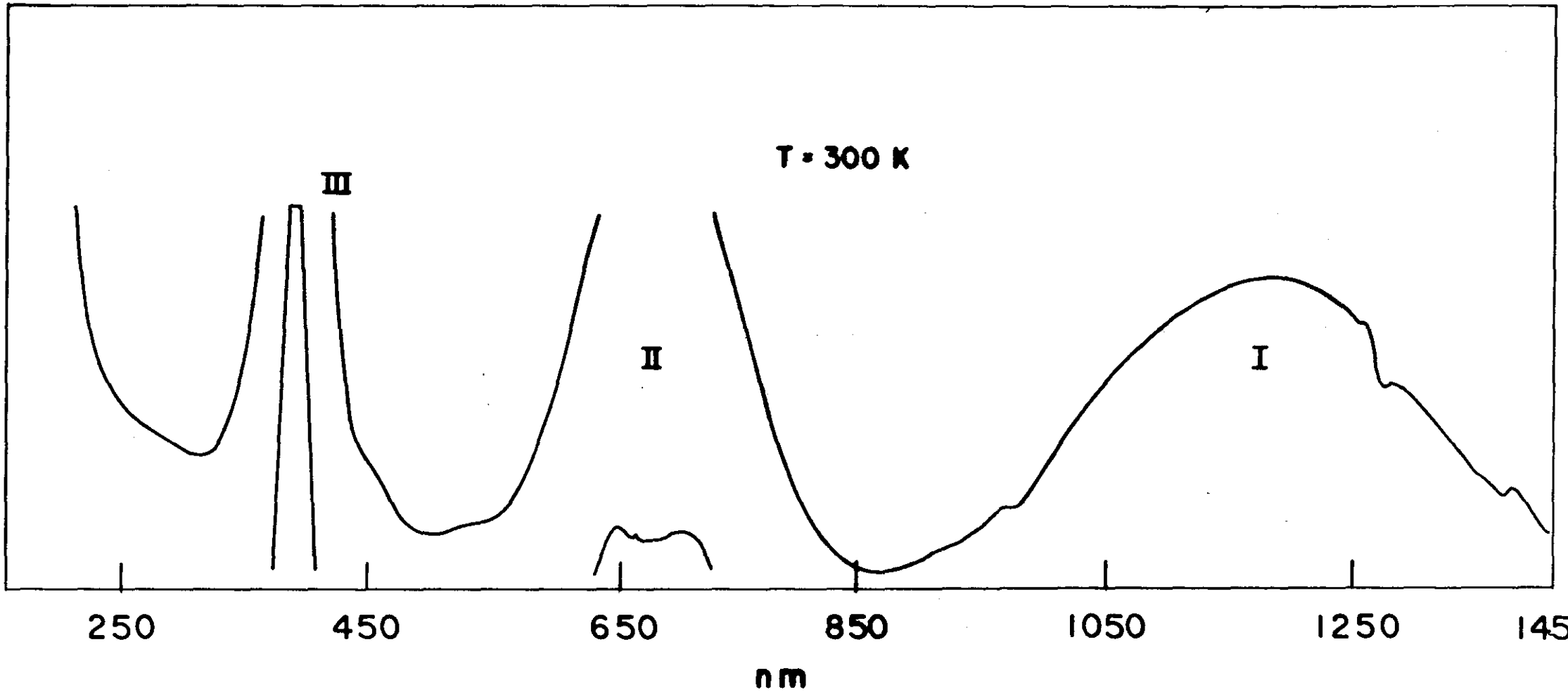


FIG III.5 - Espectro de absorção do α SNH a temperatura ambiente.

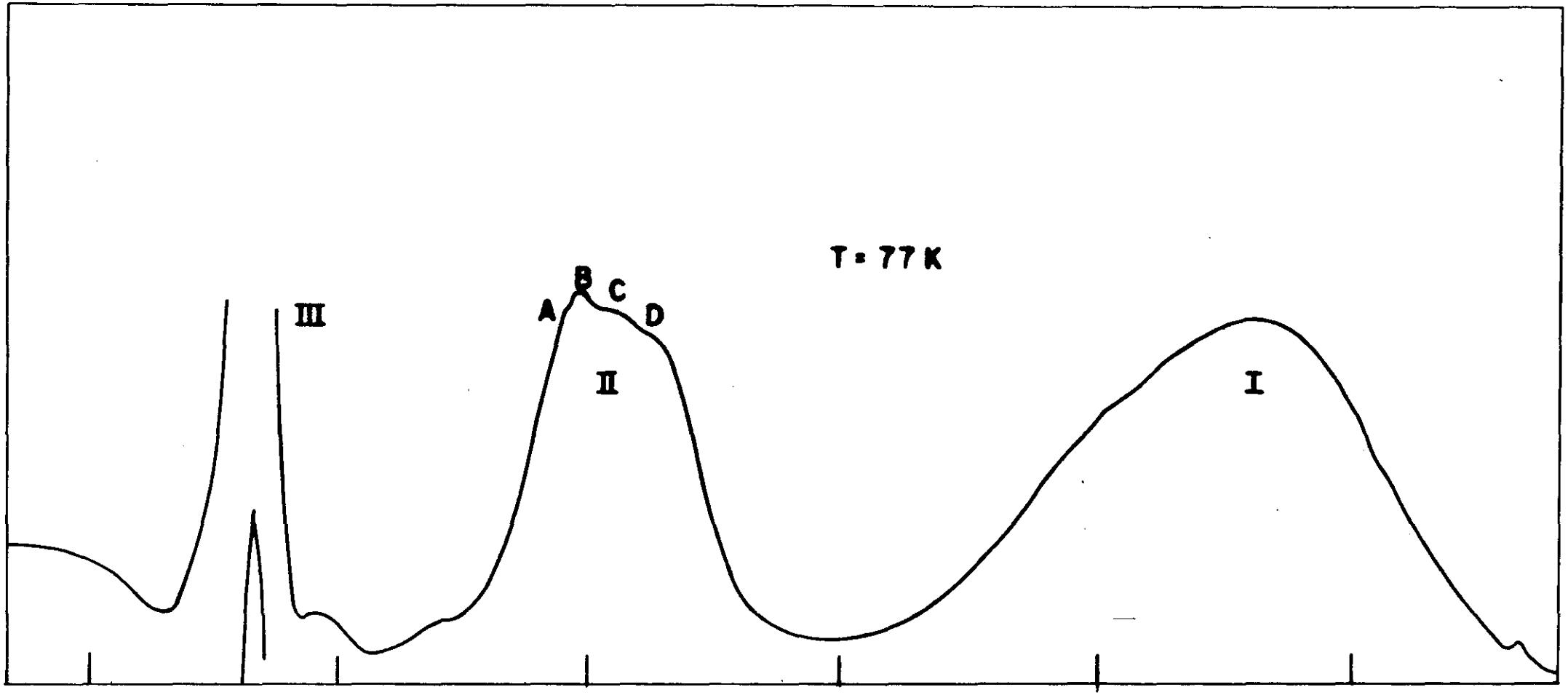


FIG III.6 - Espectro de absorção do ∝ SNH a 77K.

periência de Hartmann em virtude das técnicas experimentais por ele utilizadas. Entretanto a existência desta banda é mencionada em seu trabalho.

A existência da banda I já havia sido prevista teoricamente por Schlapp e Penney (26) os quais mostraram em seu trabalho através de uma análise quantitativa que em um campo cristalino de simetria O_h o estado fundamental do íon Ni^{++} (d^8 ^3F) separa-se em tres componentes $^3A_2$, $^3F_2$ e $^3F_{1a}$ como foi observado quando do estudo qualitativo feito na parágrafo III.3 1. anterior. As bandas I e II são devidas as transições $^3A_2 \rightarrow {}^3F_2$ e $^3A_2 \rightarrow {}^3F_{1a}$ respectivamente, enquanto que a banda III é proveniente da transição $^3A_2 \rightarrow {}^3F_{1b}$ (^3P), figura III-7. Os valores determinados teoricamente para essas bandas, concordam satisfatoriamente com os determinados experimentalmente por Hartmann para as bandas I e II, as quais se encontram em torno de $15.000cm^{-1}$ e $26.000cm^{-1}$. Nossos resultados se ajustam a estes e acrescentam a parte do espectro correspondente a região do infravermelho, a qual chamamos de banda I e que se encontra em torno de $8.500cm^{-1}$ o que está de acordo com os cálculos de Schlapp.

Com relação a janela óptica que estavámos procurando com esta experiência, é fácil observarmos pela análise do espectro de absorção que a linha do laser de Argônio mais indicada para o nosso objetivo é a 4880Å, pois a mesma se encontra na região de menor absorção da amostra, figuras III-5,III-6.

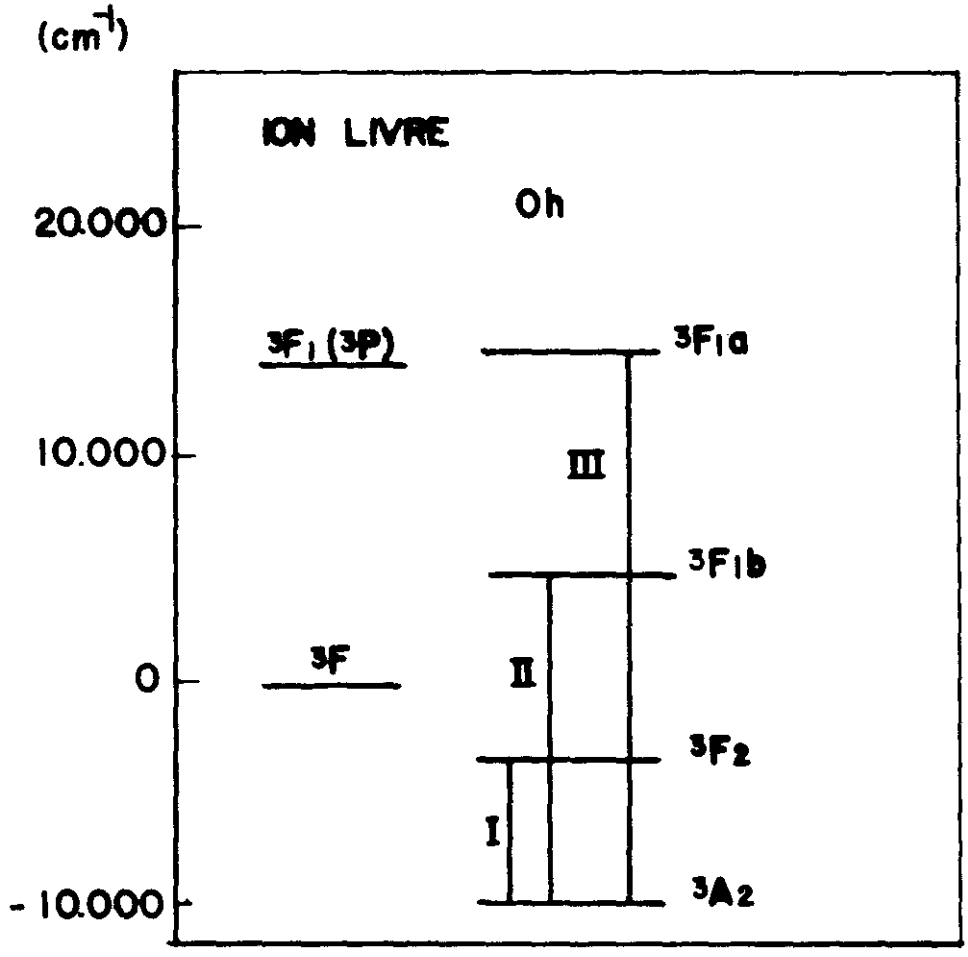


FIG III.7 - Separação dos níveis do ion Ni^{++}, sob a influência do campo cristalino.

TABELA III-1

Bandas de absorção (em cm^{-1}) do $NiSO_4.6H_2O$

300K	77K
8429	8503
14140	14347
15342	15015
	15625
	15925
25766	26041

III. 4 - ESPECTRO RAMAN DO αSNH

Em uma experiência de espalhamento de luz (o efeito Raman é um espalhamento inelástico da luz), um feixe monocromático coerente e de polarização bem definida incide sobre uma amostra, excitando a mesma. A luz espalhada é então analisada por um espectrômetro ao mesmo tempo que nos é permitido seletividade em direção e polarização da luz espalhada. Os resultados obtidos tem que ser compatíveis com a previsão dos cálculos teóricos visto no capítulo II.

III. 4 - 1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Sabemos do estudo realizado teóricamente que as espécies ativas no Raman, para o Sulfato de Níquel Hexahidratado, são: A_1, B_1, B_2 e E. Os tensores Raman associados a essas espécies são dados abaixo(29):

$$A_1 = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \qquad B_1 = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad B_2 = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$E(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix} \qquad E(-y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

De acordo com as componentes destes tensores, o arranjo das polarizações da luz incidente e espalhada vai selecionar o espectro da espécie que se deseja registrar. Por exemplo, para a espécie A_1 o arranjo a ser utilizado deve ser x(zz)y (30), isto é: a luz incide na direção x polarizada em z e é espalhada na direção y polarizada em z. Para a espécie B_2 usamos o arranjo z(xy)x. Para a E o arranjo usado foi z(yz)y. Para a espécie B_1, verifica-se que as duas componentes do tensor que possibilitam a determinação do espectro, também ocorrem para a espécie A_1, significando que em qualquer dos dois arranjos possíveis vão aparecer simultaneamente no espectro as espécies A_1 e B_1. Para contornar este problema, procedemos da forma seguinte: Registramos inicialmente o espectro de A_1 usando-se o arranjo x(zz)y e depois o espectro de $A_1 + B_1$ usando-se z(xx)y. De posse dos dois espectros fazemos uma triagem classificando-se os fonons que aparecem em z(xx)y e não aparecem em x(zz)y, como da espécie B_1.

Na figura III-8 mostramos o espectro Ra

man do αSNH obtido usando-se diferentes geometrias e polarizações discutidas acima. A parte a da figura foi registrada a 300K e a parte b a 77K, usando-se um "dewar" de imersão. Nesta figura mostramos somente a região do espectro compreendida entre 0 e 1200 cm^{-1}. A classificação dos fonons desta figura é dada na tabela III-2 para as respectivas temperaturas. A figura III-9 mostra a região de 2900 a 3600 cm^{-1} que compreende os modos υ_1 e υ_3 da molécula de água (10). Na região do modo υ_2 da água nada foi observado. A tabela III-3 mostra as frequências dos modos da água registrados a 300K e 77K.

Sabemos que os dados espectroscópicos registrados até esta data (31) mostram que o espectro de cristais hidratados com estrutura molecular apresentam uma forte dependência com a temperatura quando comparados com cristais ionicos anidros. Esta dependência é observada no αSNH.

III. 4 - 2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Observando-se as figuras III-8 e III-9 verifica-se que as formas de linha mostram uma mudança significante entre as duas temperaturas registradas, particularmente, podemos observar essas diferenças na região das frequências devidas às vibrações internas do ânion SO_4^{--} (em torno de 450cm^{-1}), como também na região dos modos rotacionais das moléculas de água (~860 cm^{-1}), os quais apresentam um efeito mais pronunciado mostrando que à temperatura ambiente, as linhas apresentam-se mais

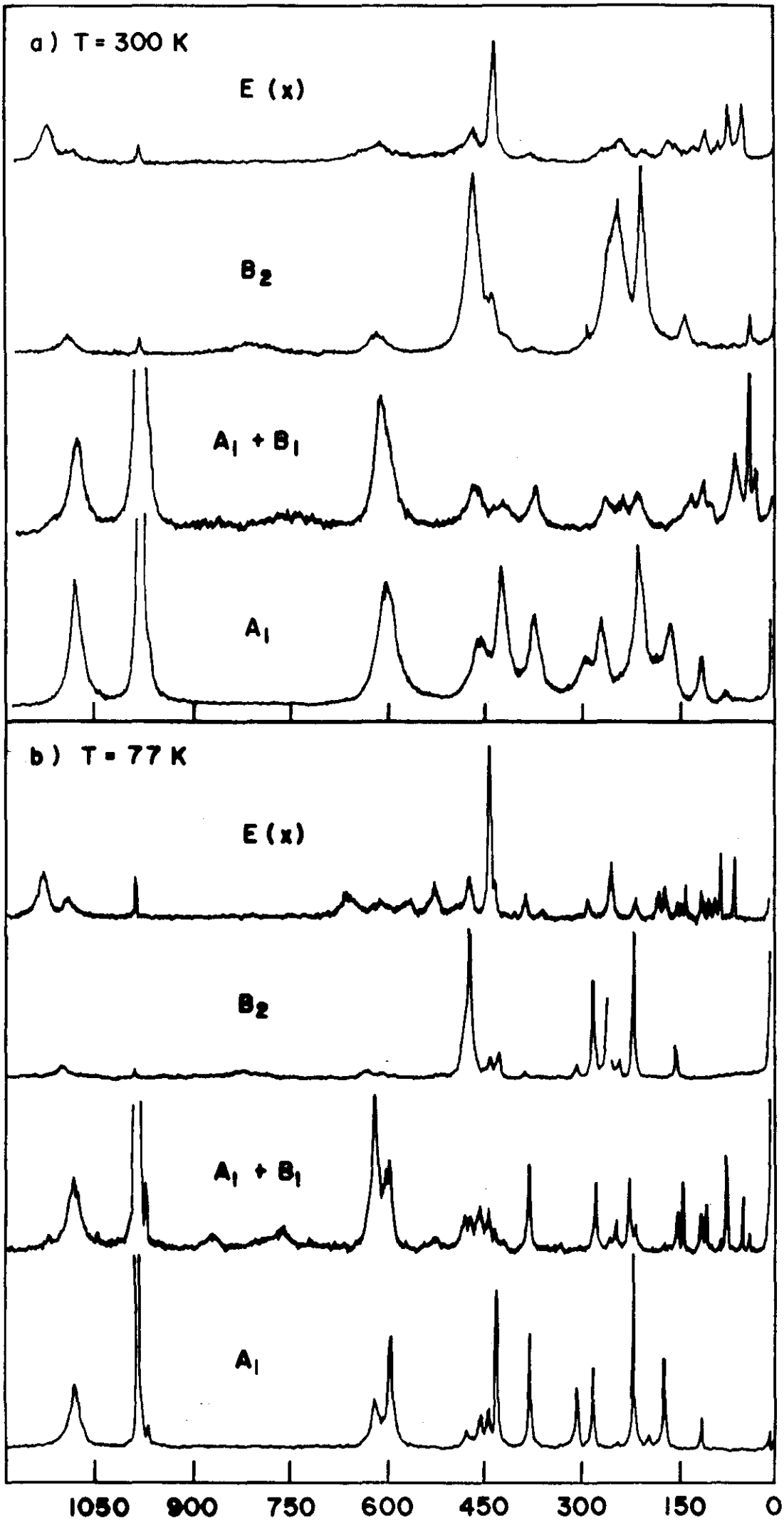


FIG III.8 - ESPECTRO RAMAN DO MONOCRISTAL $NiSO_4\,6\,H_2O$
(Região de 0 a 1200 cm^{-1})

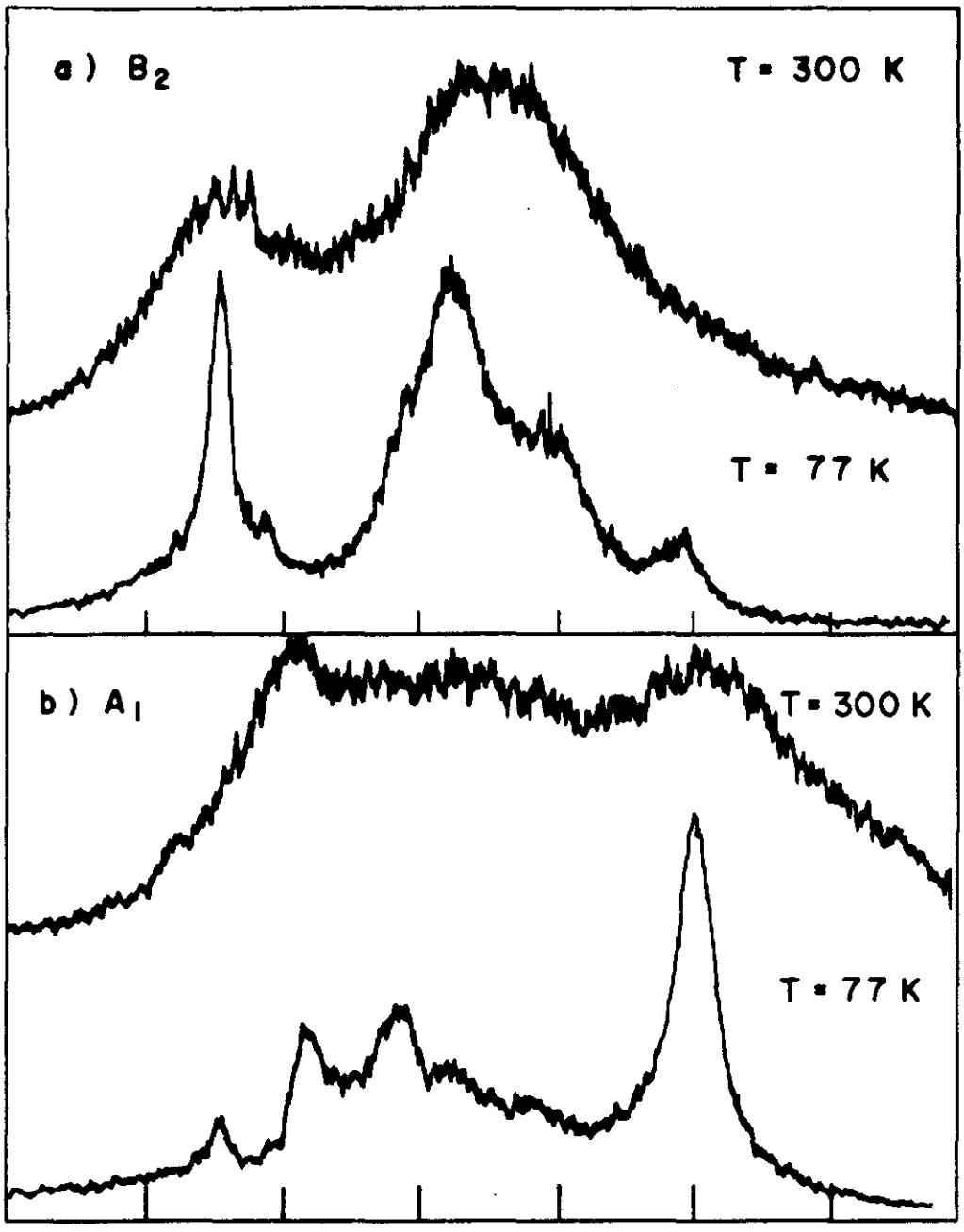


FIG III.9 - ESPECTRO RAMAN DO MONOCRISTAL $NiSO_4 6H_2O$
(Região de 3000 a 3600 cm^{-1})

TABELA III-2 - CLASSIFICAÇÃO DAS FREQUÊNCIAS EM CM^{-1}

A_1 x(zz)y		A_1+B_1 z(xx)y		B_2 z(xy)x		E(x) x(yz)y	
300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K
75	80	34	35	42	46	54	55
115	111	44	49	140	146		67
164	169	67	73	208	213	74	79
	194	82	82	245	235	89	88
211	216	102	95		253		95
	241		103		275	107	106
270	279	114	107	294	300	125	130
295	303		110	379	382		139
375	379	130	137	417	424	142	145
425	430		146	439	436	154	163
	442		160	468	469	166	175
457	469		167	617	607	205	208
	473	217	210		629	239	247
603	594		220	806	766	266	283
	619	237	239		821	376	353
972	972		250		885		380
987	987	262	274	987	987	436	428
1088	1087	292	298	1100	1100		437
		322	328			466	466
		375	377				520
			392				559
		423	415			613	604
			430				655
		436	439			987	987
		463	455			1090	1090
			467			1129	1129
			474				
			521				
			568				
		613	595				
			616				
		743	758				
		865	867				
		972	972				
		987	987				
		1088	1088				
		1123	1123				

TABELA III-3 - FREQUÊNCIAS EM CM^{-1} DAS LINHAS RAMAN DO αSNH NA REGIÃO DOS MODOS INTERNOS DA ÁGUA.

A_1 x(zz)y		B_2 z(xy)x	
300K	77K	300K	77K
3101	3101		3113
	3220	3257	3289
	3325		3322
3400	3393		3421
	3457	3458	3458

largas e quase planas comparadas às suas formas a 77K.

A melhor resolução obtida a temperatura do nitrogênio permite-nos então observar, excluindo-se os modos internos da água, 18 dos 26 modos previstos para a simetria A_1, 18 dos 26 previstos para B_2 e 26 dos 62 previstos para simetria E. Para a geometria z(xx)y onde a superposição das espécies A_1 e B_1 ocorre, observa-se que as frequências 194 cm^{-1} e 303 cm^{-1} da simetria A_1 tiveram sua intensidade diminuida a ponto de serem invisíveis nesta escala; entretanto considerando-se estas frequências, conseguimos registrar 25 dos 28 modos previstos para B_2.

Da distribuição das moléculas de água na cela unitária(19), nos notamos que elas estão divididas em tres grupos de oito moléculas. Assim nos esperamos que na região dos modos υ_1 e υ_3 apareçam seis picos, correspondentes aos tres modos υ_1 a aos tres modos υ_3. Estes resultados aparecem na figura III-9 mostrando os seis picos cujas frequências são apresentadas na tabela III-3.

Como se verifica nas figuras III-8 e III-9 o efeito da redução da temperatura foi fundamental para uma determinação mais precisa das frequências. Os modos de A_1, x(zz)y e B_2, z(xy)y mostram 13 frequências a 300K e 18 a 77K; Os da espécie E(x), z(yz)y mostram 18 frequências a temperatura ambiente e 26 a 77K; Finalmente para os modos $A_1 + B_1$ o número cresce

de 23 para 37 a 77K. Para os modos internos da água (Fig III-9) o efeito da temperatura é muito pronunciado. À temperatura ambiente a superposição das linhas resulta em dois picos para a espécie A_1 (3101 e 3400 cm^{-1}) e dois para a espécie B_2 (3257 cm^{-1} e 3458 cm^{-1}) os quais subsequentemente separam-se em seis a 77K.

C A P Í T U L O IV

A N A R M O N I C I D A D E

E

P R O C E S S O S D E M U L T I F O N O N S

Na primeira parte deste capítulo fazemos um estudo do potencial visto pela molécula de água no complexo hidratado $Ni(H_2O)_6^{++}$. Verificamos que o potencial é assimétrico e anarmonico. Em seguida na segunda parte, analisamos os processos de multifonons e mostramos os resultados experimentais obtidos para as linhas que se encontram em torno de $42cm^{-1}$ e $142cm^{-1}$.

IV. 1 - ANARMONICIDADE

Processos de combinação de bandas, sobretons, alargamento de linhas, expansão térmica dos sólidos indicam a presença de termos de órdem superior a dois no potencial da rede cristalina. O aparecimento de combinações de bandas no espectro Raman do Sulfato de Níquel Hexahidratado nos levou a verificar a anarmonicidade da rede deste cristal.

As fôrças de curto alcance como as de grande alcance governam as vibrações externas da rede que são razoavelmente descritas por potenciais harmônicos. Entretanto, quando estamos lidando com cristais hidratados, a este potencial devemos acrescentar outras contribuições as quais incluem por exemplo: interações das moléculas de água com o íon, repulsão mútua entre dipolos etc.(32). Estas interações extras fazem com que o potencial seja fortemente anarmonico, como veremos a seguir.

IV. 1 - 1. CÁLCULO DO POTENCIAL

No nosso cristal, um complexo bastante hidratado está presente, temos o átomo de Níquel rodeado por se

is moléculas de água,as quais através de interações com o cátion determinam a anarmonicidade do potencial conforme veremos a seguir. As ligações entre as moléculas de água e o cátion no octaédro podem ser estudadas considerando-se o movimento radial que elas executam em direção ao centro. Para estas ligações podemos utilizar um modelo clássico do potencial que, embora tenha significação limitada nos leva a resultados plenamente satisfatórios, como é por exemplo o caso do cálculo da frequência de vibração das moléculas que se ajusta muito bem ao valor experimental.

Consideremos então, a molécula de água interagindo com o cátion e vamos negligenciar a sua interação com as outras moléculas de água que compõem o octaédro, a não ser aquelas interações entre dipolos. Teremos que considerar dessa forma os seguintes termos para o potencial(33):

1 - Interação entre a molécula de água e o campo produzido pelo íon.

2 - Energia de dispersão entre as moléculas de água.

3 - Energia de repulsão mútua entre dipolos.

4 - Energia de repulsão entre o cátion e a água.

Para o primeiro termo determinamos a expressão(34):

$$-\frac{\mu z e}{r^2} - \frac{\alpha z^2 e^2}{2r^4}$$

onde,

μ - é o momento de dipolo da água.

z - é a valência do íon α - polarizabilidade da água

e - é a carga elétrica do eletron

r - é a distância média entre as moléculas de água e o íon

A energia de dispersão, calculada pelo método de Slater e Kirkwood(35) com correções feitas por Fowler(36) é dada por:

$$\frac{1,58 \times 10^{-24} \ \alpha^{3/2} \ s^{1/2}}{r^6}$$

onde,

α - é a polarizabilidade da molécula de água.

s - é o número de eletrons na camada mais externa da molécula.

Quando mais de uma molécula de água está coordenada com um íon, uma correção deve ser feita devido a interação entre estas moléculas. A energia de repulsão mútua que sempre atua no sentido de reduzir o potencial negativo devido ao íon será maior ou menor de acordo com o número de coordenação. O valor desta energia (36) é dado por:

$$(\sqrt{2}/4) \ \frac{\mu^2 \ D_n}{r^3}$$

onde,

D_n - é um fator puramente geométrico que depende de n(nº de coordenação).

A energia de repulsão entre o cátion e a água é do tipo:

$$K / r^m$$

z - é a valência do íon α - polarizabilidade da água

e - é a carga elétrica do eletron

r - é a distância média entre as moléculas de água e o íon

A energia de dispersão, calculada pelo método de Slater e Kirkwood(35) com correções feitas por Fowler(36) é dada por:

$$\frac{1,58 \times 10^{-24} \; \alpha^{3/2} \; s^{1/2}}{r^6}$$

onde,

α - é a polarizabilidade da molécula de água.

s - é o número de eletrons na camada mais externa da molécula.

Quando mais de uma molécula de água está coordenada com um íon, uma correção deve ser feita devido a interação entre estas moléculas. A energia de repulsão mútua que sempre atua no sentido de reduzir o potencial negativo devido ao íon será maior ou menor de acordo com o número de coordenação. O valor desta energia (36) é dado por:

$$(\sqrt{2}/4) \; \frac{\mu^2 \; D_n}{r^3}$$

onde,

D_n - é um fator puramente geométrico que depende de n(nº de coordenação).

A energia de repulsão entre o cátion e a água é do tipo:

$$K / r^m$$

onde,

K, é uma constante a determinar e m = 6 segundo Mathieu(32)

Somando-se esses termos, encontramos para o potencial da molécula de água a seguinte expressão:

$$U = -(\mu z e)/r^2 - (\alpha z^2 e^2)/2r^4 - (1{,}58\times10^{-24}\ \alpha^{3/2}\ s^{1/2})/r^6 + (\sqrt{2}\,\mu^2 D_n)/4r^3 + K/r^6 \qquad \text{IV-1}$$

IV. 1 - 2. DETERMINAÇÃO DA FREQUÊNCIA υ_1' e GRÁFICOS

Passemos agora a aplicação deste potencial na determinação da frequência do modo totalmente simétrico da molécula de água em relação ao centro do octaédro. Nestas condições as moléculas vibram em torno de sua posição de equilibrio alterando somente o valor de r. O uso da primeira derivada na equação IV-1, nos permite determinar o valor de K. Fazendo-se os cálculos encontramos para K o valor $2{,}94\times10^{-58}$erg.cm. Derivando-se novamente, chega-se ao seguinte resultado:

$$\left(\frac{\partial^2 \dot{U}}{\partial r^2}\right)_{r=r_o} = f = 153.860 \text{erg/cm}^2$$

De onde facilmente podemos determinar a frequência de vibração a partir da expressão

$$\Delta\upsilon = (\sqrt{f/m})/2\P$$

o que dá para $\Delta\upsilon$ o valor 380cm^{-1}.

O objetivo principal destes cálculos é exatamente o de verificar a anarmonicidade do potencial conforme

frisamos anteriormente. Esta anarmonicidade pode ser observada através de gráfico do potencial e das suas duas primeiras derivadas. Considerando-se a energia térmica das moléculas de água à temperatura ambiente, é possível avaliar-se a amplitude do movimento radial destas moléculas. Nestas condições a amplitude deste movimento é da órdem de 0,1A. Fazendo-se dessa forma r variar de ±0,1A nas expressões de U e suas derivadas, podemos determinar os diagramas destas grandezas (figuras IV-1, IV-2, IV-3). Os valores determinados para U, $\partial U/\partial r$ e $\partial^2 U/\partial r^2$ se encontram na tabela IV-1.

IV. 2 - PROCESSOS DE MULTIFONONS

Quando se estuda os sólidos usando-se a aproximação harmônica, apenas os modos fundamentais das vibrações são possíveis. Combinações desses modos, assim como sobretons não se apresentam. A inclusão da anarmonicidade na teoria geral do espectro vibracional dos cristais não apenas permite combinações e sobretons, como também mostra muito poucas restrições para as regras de seleção aplicáveis a estas transições(37).

IV. 2 - 1. DEPENDÊNCIA DAS BANDAS DE MULTIFONONS COM A TEMPERATURA.

Os mesmos fatores que determinam a largura e a dependência com a temperatura dos modos fundamentais são aplicados às bandas de multifonons. De acordo com Hopfield (38), as bandas de combinação tornam-se mais favorecidas a altas tempe

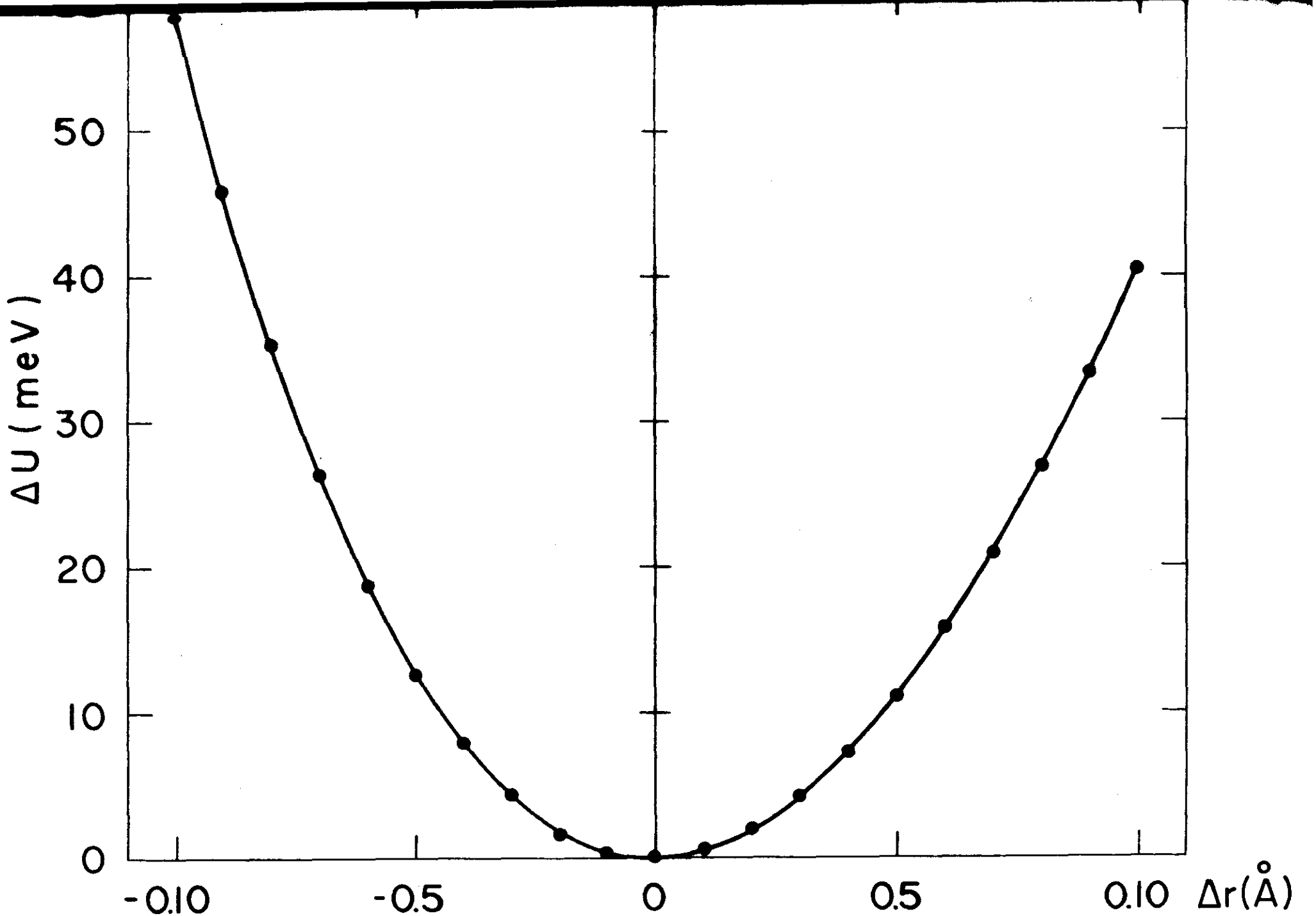


FIG IV.1 – Potencial de uma molécula de água devido aos seus vizinhos próximos.

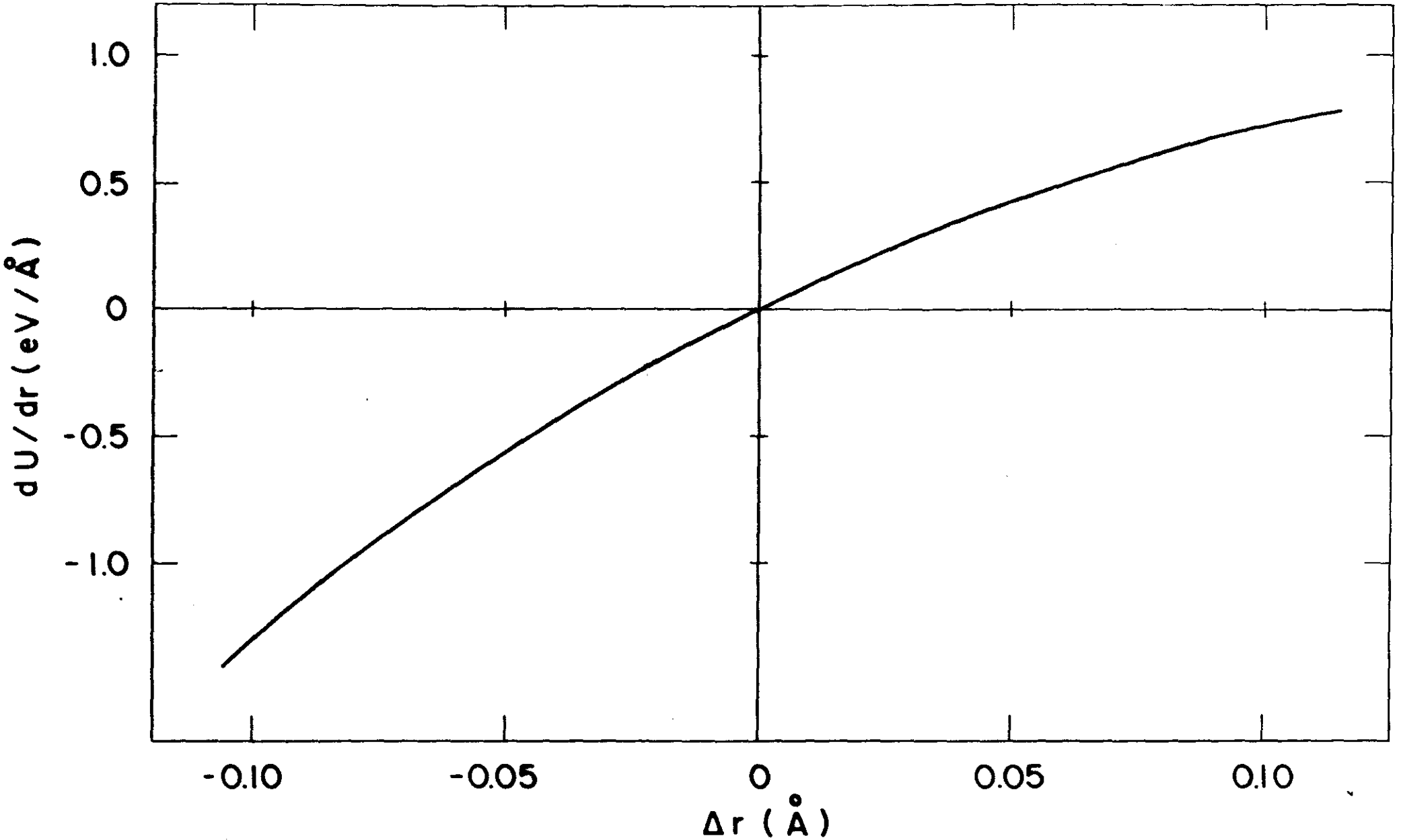


FIG IV.2 – Primeira derivada do potencial de uma molécula de água devido aos seus vizinhos próximos.

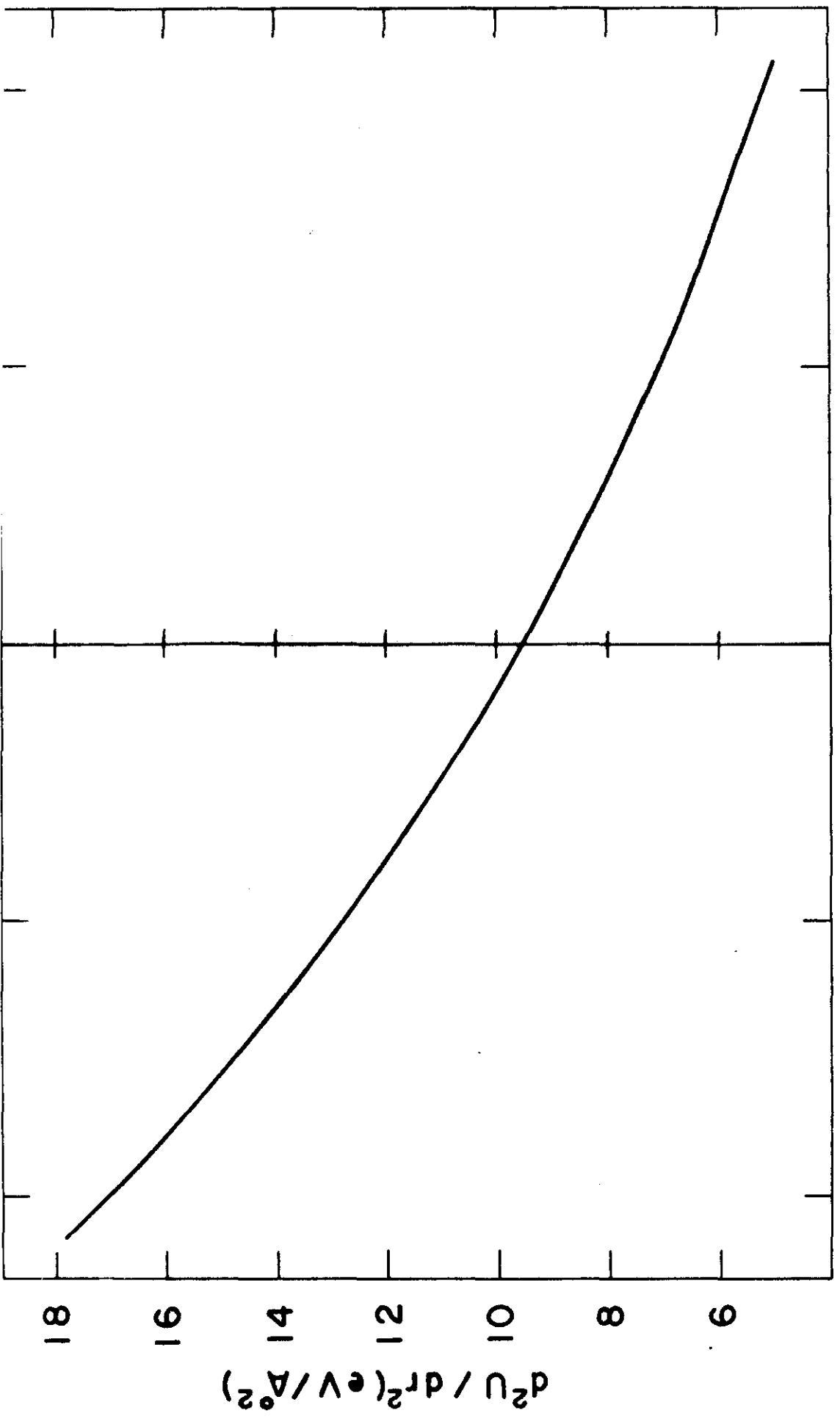


FIG IV.3 - Segunda derivada do potencial de uma molécula de água devido aos seus vizinhos próximos.

TABELA IV-1 - VALORES DO POTENCIAL U E DE SUAS DUAS PRIMEIRAS DERIVADAS EM FUNÇÃO DE r.

r(A)	U(erg) $x10^{-12}$	U(ev)	U(mev)	dU/dr(mev/A) $x10^{3}$	d^2U/dr^2(mev/A^2) $x10^{3}$
1,94	-3,9808	-2,4846	58,1	-1,2947	17,0356
1,95	-4,0002	-2,4967	46,0	-1,1291	16,1026
1,96	-4,0170	-2,5072	35,5	-0,9725	15,2181
1,97	-4,0313	-2,5161	26,6	-0,8246	14,3796
1,98	-4,0433	-2,5236	19,1	-0,6847	13,5846
1,99	-4,0532	-2,5298	12,9	-0,5527	12,8308
2,00	-4,0610	-2,5346	8,1	-0,4280	12,1159
2,01	-4,0669	-2,5383	4,4	-0,3103	11,4379
2,02	-4,0709	-2,5408	1,9	-0,1992	10,7949
2,03	-4,0733	-2,5423	0,4	-0,0943	10,1848
2,04	-4,0739	-2,5427	0,0	0,0000	9,6041
2,05	-4,0731	-2,5422	0,5	0,0979	9,0570
2,06	-4,0708	-2,5407	2,0	0,1859	8,5361
2,07	-4,0671	-2,5384	4,3	0,2687	8,0418
2,08	-4,0621	-2,5353	7,4	0,3468	7,5727
2,09	-4,0559	-2,5314	11,3	0,4203	7,1275
2,10	-4,0486	-2,5266	16,1	0,4894	6,7050
2,11	-4,0402	-2,5217	21,0	0,5545	6,3040
2,12	-4,0308	-2,5158	26,9	0,6156	5,9234
2,13	-4,0205	-2,5094	33,3	0,6730	5,5621
2,14	-4,0092	-2,5023	40,4	0,7269	5,2192

raturas devido a maior presença de fonons térmicos no cristal, o que leva a um acréscimo das interações fonon-fonon. Entretanto a contribuição máxima é proveniente das singularidades na distribuição de frequências dos fonons, isto significa que as combinações e sobretons são devidos aos pontos críticos na dispersão dos fonons. Até o presente momento não existem dados experimentais através de espalhamento de neutrons ou cálculos teóricos para a curva de dispersão de fonons do αSNH, o que nos impossibilita a identificação de seus pontos críticos para o espectro Raman(37).

O número médio de fonons em uma vibração da rede de frequência υ, isto é, o número de quanta $h\upsilon$ algumas vêzes chamado de número de ocupação é dado por(39):

$$n = \left(\exp(-h\upsilon/K_b T) - 1 \right)^{-1}$$

onde se observa a dependência com a temperatura. A probabilidade de absorção ou emissão de um desses fonons é proporcional ao quadrado do elemento de matriz do operador de criação a^+ ou destruição a^- do fonon, respectivamente (40). Se a transição do estado $\Psi(n)$ para $\Psi(n+1)$ é considerada, a qual envolve a criação de fonons, o elemento de matriz para o cálculo da probabilidade de transição pode ser escrito como:

$$\langle \Psi(n) | a^+ | \Psi(n+1) \rangle = (n+1)^{1/2}$$

De maneira análoga, para a transição do estado $\Psi(n)$ para o estado $\Psi(n-1)$ que envolve a destruição de fonons o elemento de ma

triz pode ser escrito:

$$\langle \Psi(n) | a^{-} | \Psi(n-1) \rangle = n^{1/2}$$

A probabilidade de absorção de um fonon é assim proporcional a n_i enquanto que a probabilidade de emissão é proporcional a $1 + n_i$. Consideremos agora o caso em que a banda é proveniente de um processo de dois fonons. Desta forma podemos registrar tres tipos de combinações diferentes:

a - ambos os modos pertencem a mesma representação irredutível do mesmo grupo espacial, temos os sobretons.

b - os modos pertencem a representações irredutíveis diferentes e somam-se.

c - os modos pertencem a representações irredutíveis diferentes, e subtraem-se.

A probabilidade destes processos descritos acima, é mostrada na tabela abaixo:

TABELA IV-2 - DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DO PROCESSO RAMAN DE DOIS FONONS.

COMBINAÇÃO	STOKES	ANTI-STOKES
υ	$1 + 2n + n^2$	n^2
$\upsilon_a + \upsilon_b$	$1 + n_a + n_b + n_a n_b$	$n_a n_b$
$\upsilon_a - \upsilon_b$	$n_a n_b + n_b$	$n_a n_b + n_a$

Da tabela, observa-se que o comportamen

to da intensidade com a temperatura da linha Stokes que corresponde à diferença de dois fonons é:

$$I_S \alpha n_b(n_a + 1) \qquad \text{IV-2}$$

onde, $$n_{ab} = (\exp(-h\upsilon_{ab}/k_B) - 1)^{-1} \qquad \text{IV-3}$$

enquanto que o comportamento da linha anti-Stokes é:

$$I_{aS} \alpha n_a(n_b + 1) \qquad \text{IV-4}$$

As equações IV-2 e IV-3 mostram um acréscimo proeminente da intensidade com a elevação de temperatura. Este tipo de comportamento foi observado para uma linha do espectro Raman do α SNH, como veremos a seguir.

Para a combinação de dois fonons quando se considera a soma verifica-se na tabela IV-2 que a intensidade é dada por:

$$I_S \alpha (n_a + 1)(n_b + 1) \qquad \text{IV-5}$$

para a parte Stokes e:

$$I_{aS} \alpha n_a n_b \qquad \text{IV-6}$$

para a antiStokes.

IV. 2 - 2. DEPENDÊNCIA EXPERIMENTAL DAS BANDAS DE MULTIFONONS COM A TEMPERATURA.

A observação do espectro Raman do α SNH à temperatura ambiente e a 77K mostra de modo surpreendente um pro

eminente decréscimo na intensidade da linha que se apresenta em torno de $42cm^{-1}$, quando a temperatura do sistema decresce. Este fato nos levou a examinar esta região do espectro, tanto na parte Stokes como na anti-Stokes de maneira mais lenta e gradual. Várias velocidades de varredura foram utilizadas, assim como a velocidade de registro. A evolução do espectro da temperatura ambiente até 77K foi observada em várias temperaturas. Na figura IV-4 mostramos a região do espectro entre $+150cm^{-1}$ e $-150cm^{-1}$ em relação à linha de excitação (4880Å) com as seguintes condições experimentais: velocidade de varredura $5cm^{-1}/min$, velocidade de registro 2,5cm/min, potência do laser 100mW. As experiências foram realizadas de modo contínuo, sem alterar as condições experimentais, a não ser evidentemente a temperatura da amostra. Para isto procedemos da seguinte forma: Registrado o espectro a uma dada temperatura, alterava-mos o fluxo de nitrogênio líquido abrindo suavemente a válvula, esperavamos que a temperatura estabilizasse novamente e registravamos o espectro seguinte. Este procedimento foi realizado em várias experiências sendo que a figura IV-4 retrata os dados registrados em uma delas.

As duas linhas principais que ocorrem nesta região do espectro passamos a chamar de linhas A e B. O comportamento da linha A com a temperatura sugere que ela seja uma combinação da diferença entre dois fonons, devido ao seu extraordinário aumento de intensidade quando a temperatura se eleva.

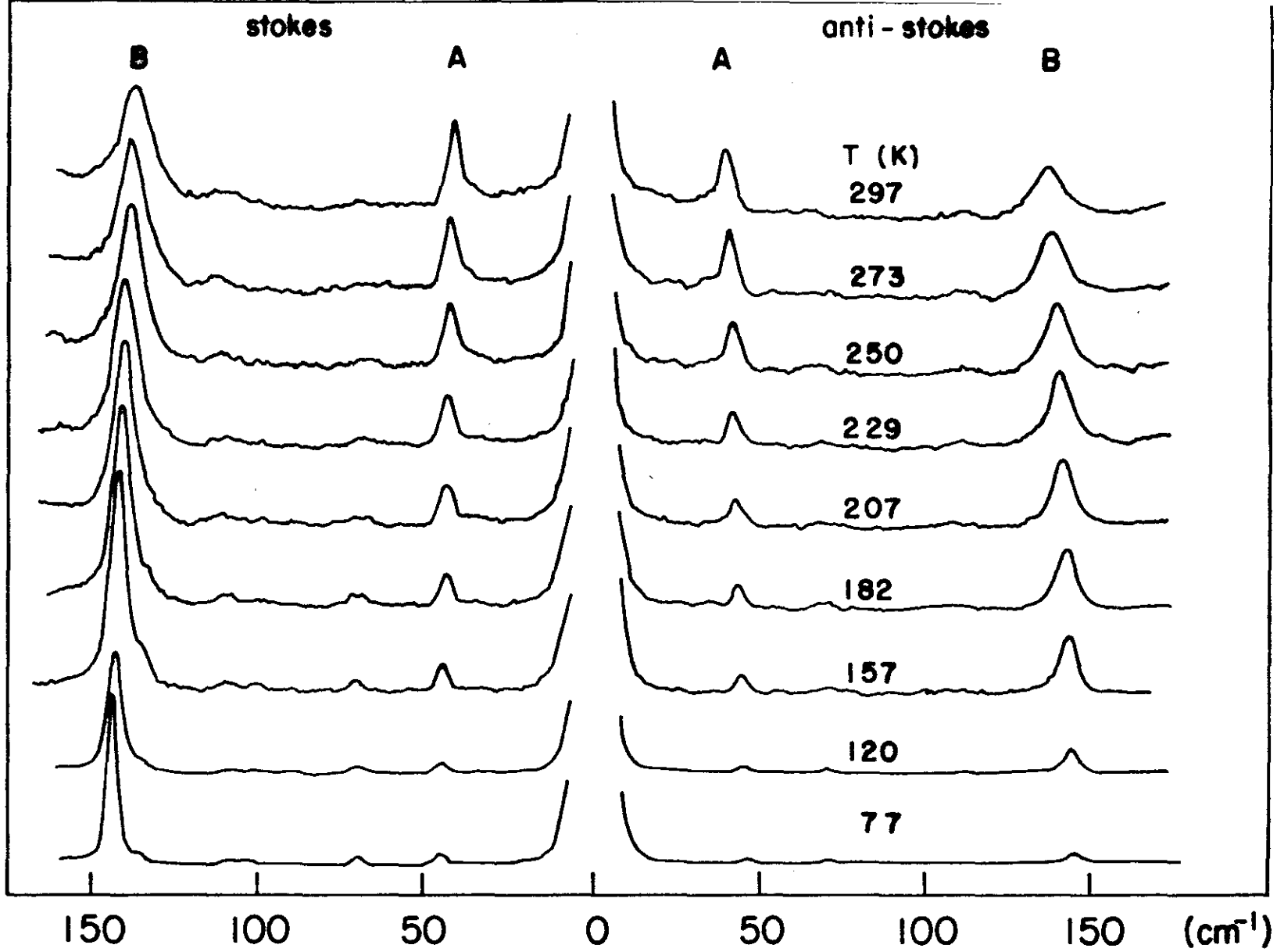


FIG IV. 4 - Comportamento das linhas A e B em função da temperatura

Usando-se os dados experimentais da figura IV-4, podemos calcular as intensidades relativas das linhas A e B, no lado Stokes e no anti-Stokes. Estes dados são mostrados na tabela IV-3 onde a intensidade é medida através do produto da altura do pico pela sua largura média.

TABELA IV-3 - VARIAÇÃO DAS INTENSIDADES DAS LINHAS A e B COM A TEMPERATURA.

	STOKES		ANTI-STOKES	
T(K)	A*	B*	A*	B*
297	1134	4340	1050	1929
273	855	5115	882	2211
250	910	5160	810	2196
229	717	5086	421	1877
207	630	4934	342	1652
182	418	4558	296	1376
157	316	4500	250	1164
120	220	4082	91	690
77	90	3590	51	252

*Intensidade em unidades arbitrárias.

Na figura IV-5 mostramos o comportamento da intensidade destas linhas com a temperatura. Consideremos então a linha A Stokes da figura e façamos o ajuste usando a equação IV-2. Isto nos leva a:

$$n_b(n_a + 1) = e^{\alpha T}$$

onde $\alpha = 0{,}0078$ é determinado diretamente do gráfico da figura IV-5. Trabalhando com a equação acima, o melhor ajuste se da para

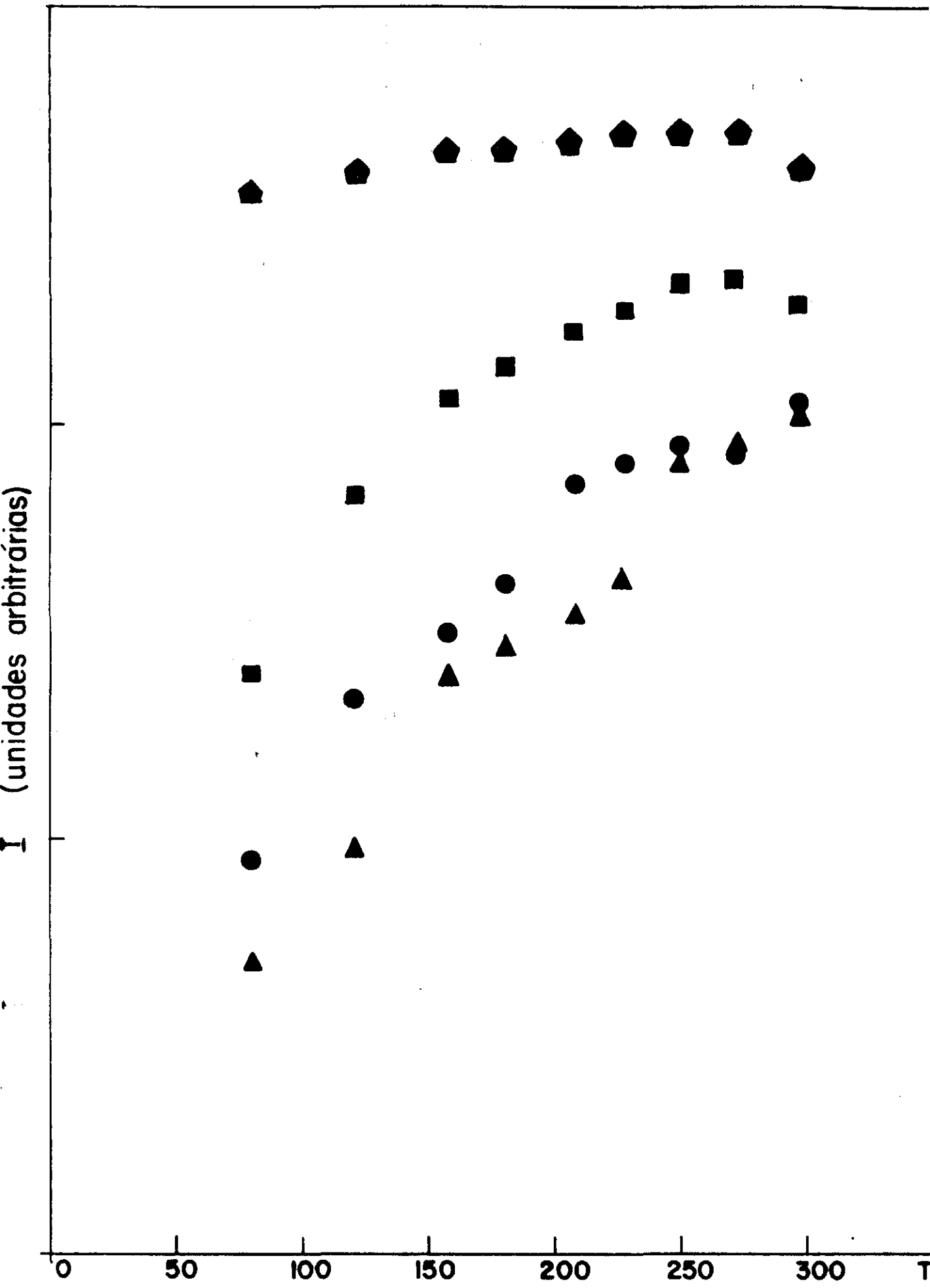


FIG IV.5 - Dependência com a temperatura da intensidade stokes e anti stokes das linhas A e B.

$\upsilon_a = 92cm^{-1}$ e $\upsilon_b = 50cm^{-1}$. Destes dados e da posição da linha B no espectro, somos levados a admitir que esta linha B corresponde a soma das frequências υ_a e υ_b. Usando-se este fato e os valores experimentais registrados para as linhas A e B podemos verificar a variação com a temperatura das frequências υ_a e υ_b. Estes valores são mostrados na tabela IV-4, onde verifica-se que a frequência υ_b é independente da temperatura e υ_a decresce ligeiramente com a temperatura como também é visto na figura IV-6.

TABELA IV-4 - FREQUÊNCIAS υ_a e υ_b E AS POSIÇÕES DOS PICOS DAS LINHAS A e B COM A TEMPERATURA.

	STOKES(cm^{-1})				ANTI-STOKES(cm^{-1})			
T(K)	A	B	υ_a	υ_b	A	B	υ_a	υ_b
77	47	146	96	49	47	146	96	49
120	46	146	96	50	46	146	96	50
157	45	145	95	50	45	145	95	50
182	44	144	94	50	44	144	94	50
207	44	143	93	49	44	143	93	49
229	43	142	92	49	43	142	92	49
250	43	142	92	49	43	142	92	49
273	42	141	91	49	42	141	91	49
297	41	140	90	49	41	140	90	49

Substituindo-se nas equações IV-2 e IV-4 os valores de υ_a e υ_b mostrados na tabela IV-4, determinamos a variação da intensidade da linha A com a temperatura. Nas figuras IV-7 e IV-8 fazemos um gráfico comparativo com a variação da in

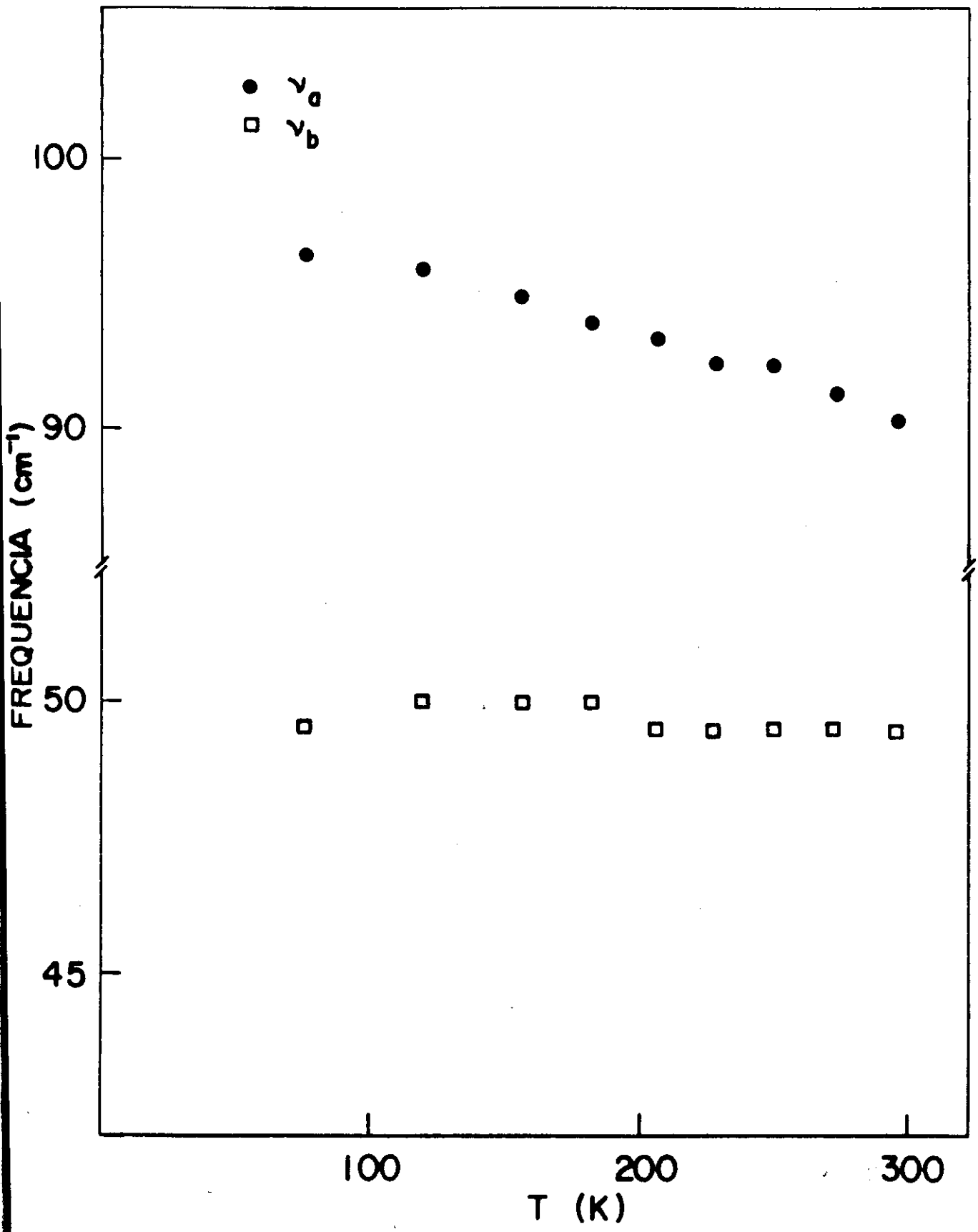


FIG IV.6 – Dependência com a temperatura das frequências ν_a e ν_b

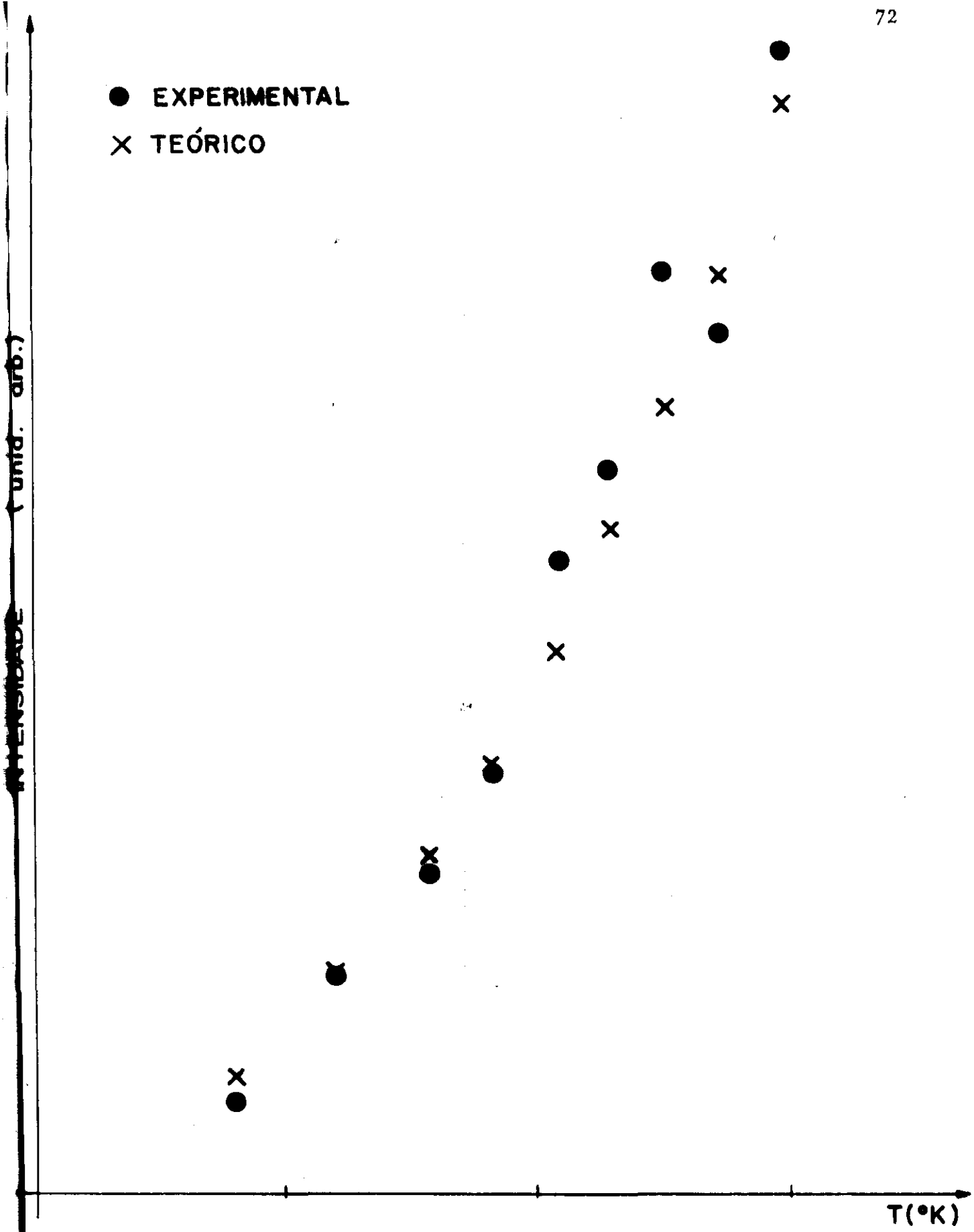


FIG IV.7 - Dependência com a temperatura da intensidade da linha A stokes comparada com o processo de diferença de dois fonons.

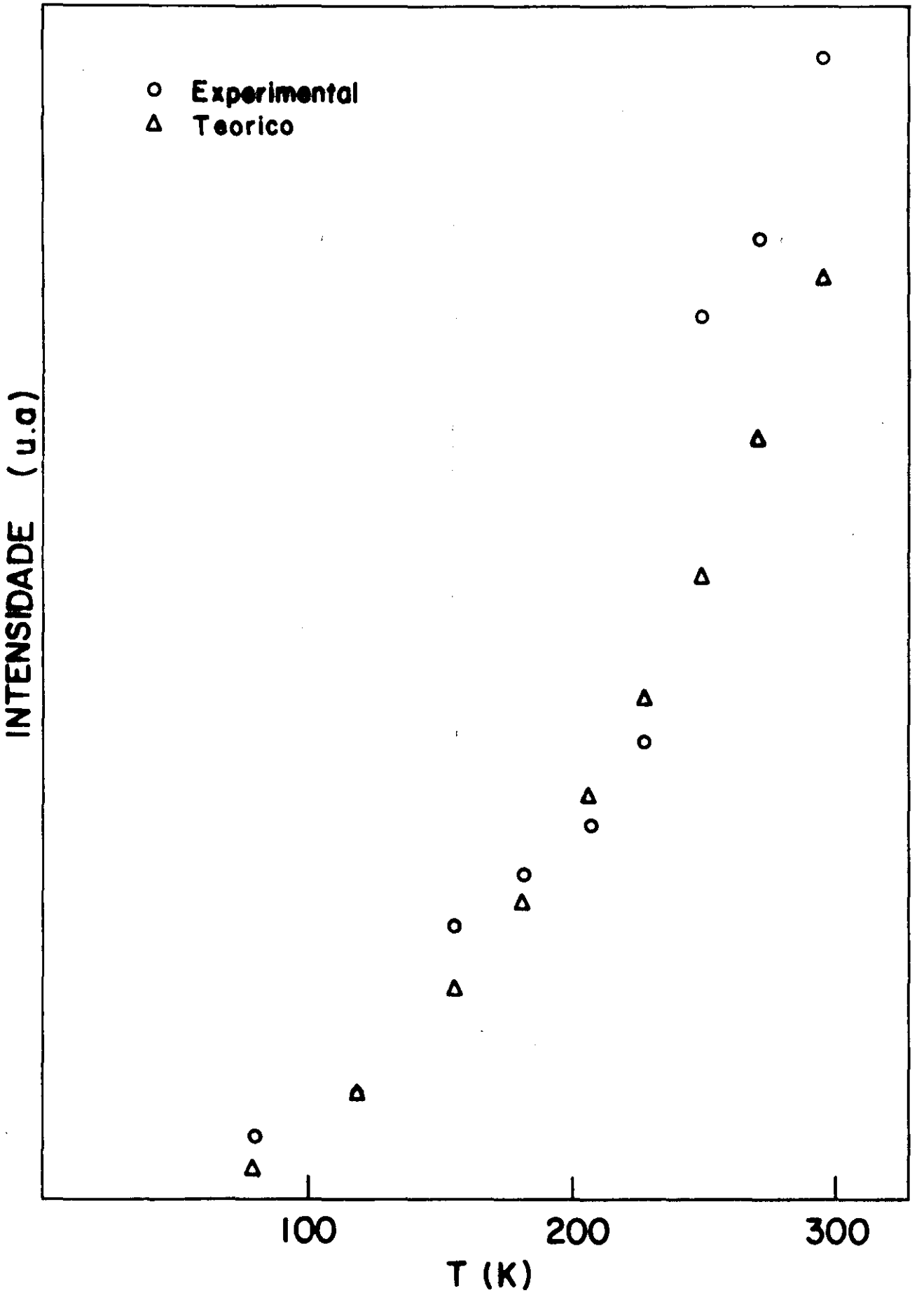


FIG IV.8 Dependência com a temperatura da intensidade da linha A anti stokes comparada com o processo de diferença de dois fonons.

tensidade encontrada experimentalmente para as linhas Stokes e anti-Stokes respectivamente.O mesmo procedimento foi realizado para a linha B. Desta forma observa-se nas figuras IV-9 e IV-10 a comparação entre o comportamento da intensidade desta linha com a temperatura obtido através dos dados experimentais e aquele obtido com a substituição dos valores de υ_a e υ_b nas equações IV-5 e IV-6. Nas figuras IV-9 e IV-10 foi também plotado o comportamento da intensidade de um processo normal de um fonon de frequência igual a soma de υ_a e υ_b.

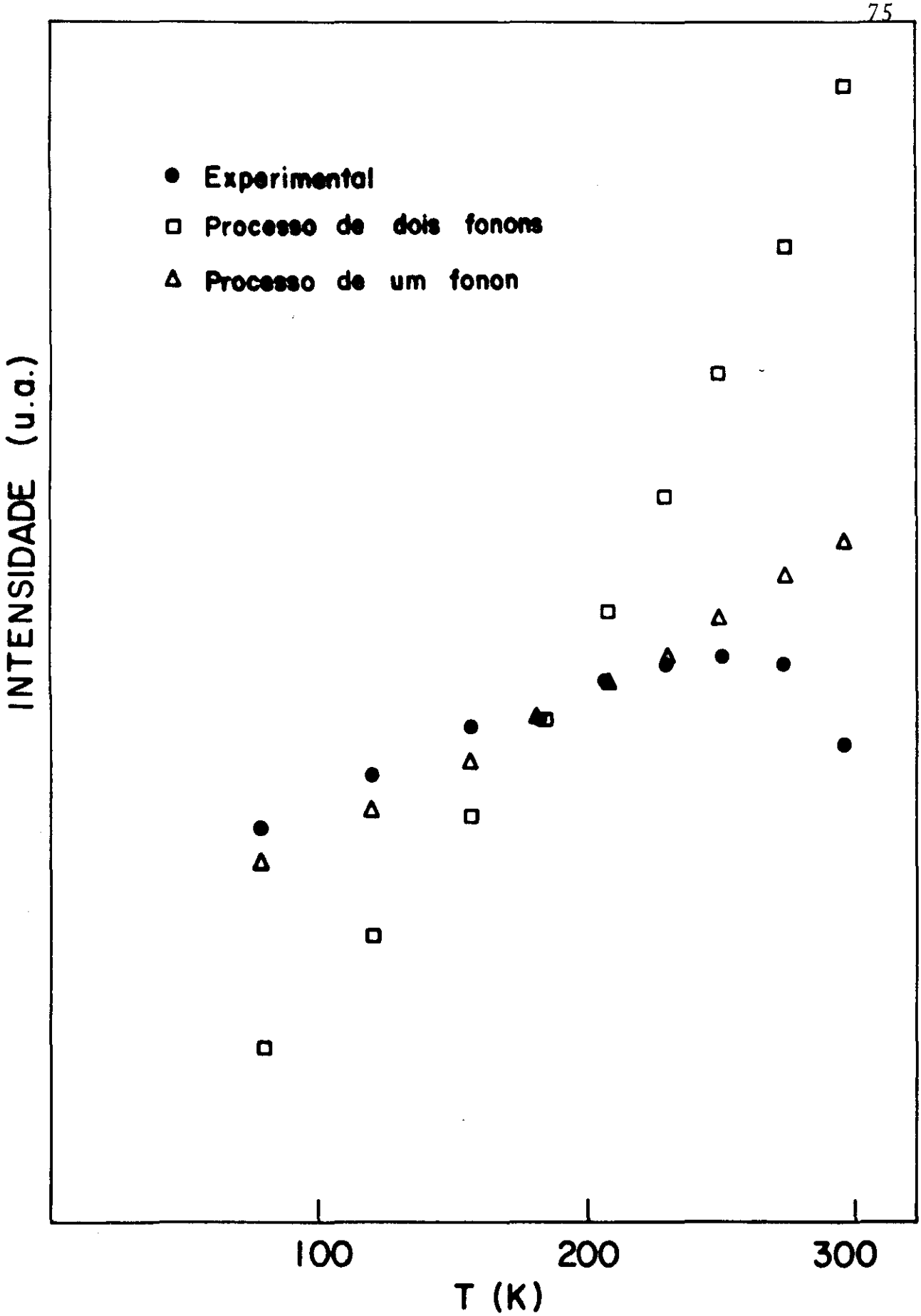


FIG IV. 9 - Dependência com a temperatura da intensidade da linha B stokes comparada com o processo de soma de dois fonons e com o processo de um fonon.

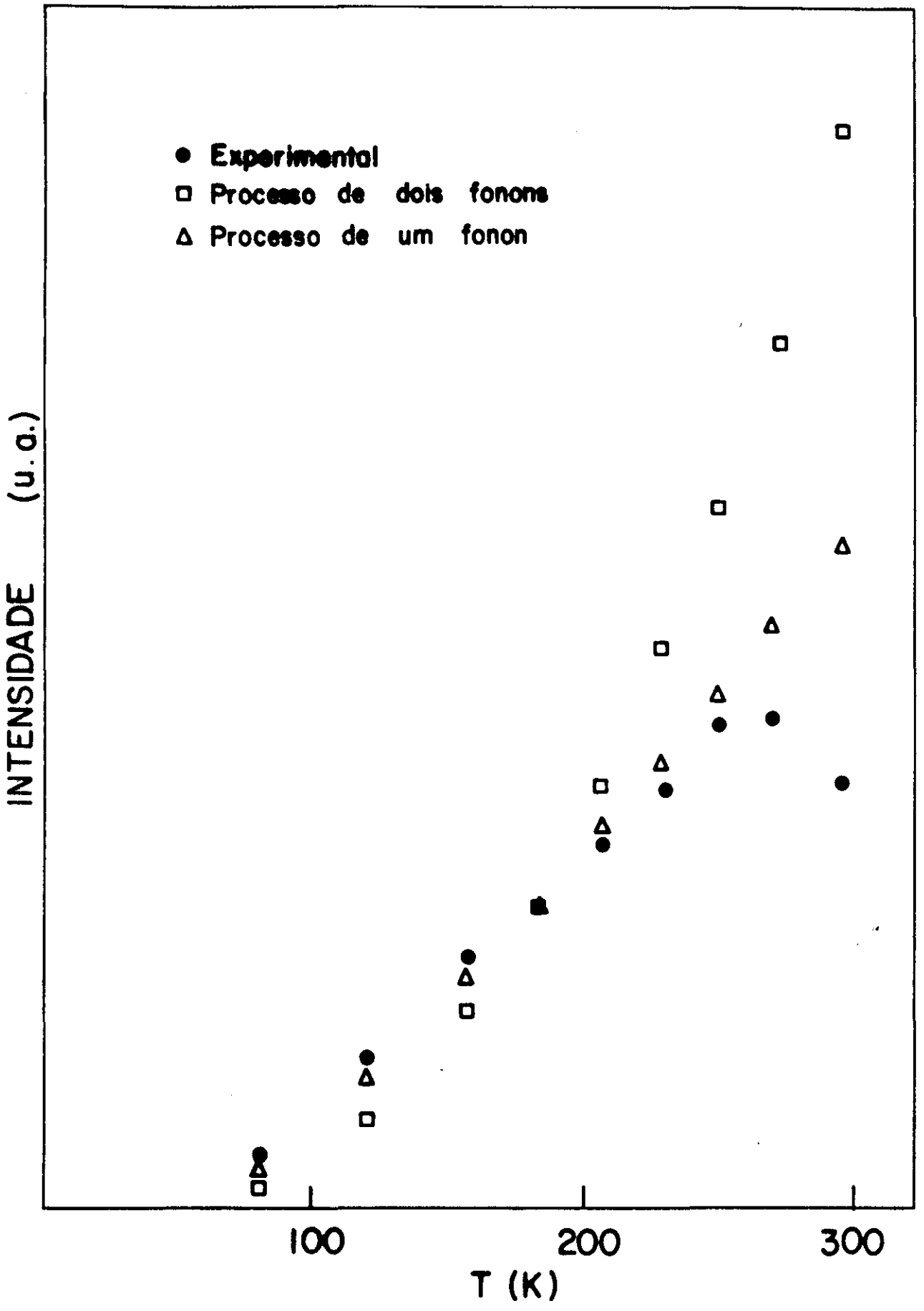


FIG IV.10 Dependencia com a temperatura da intensidade da linha B anti stokes comparada com o processo de soma de dois fonons e com o processo de um fonon.

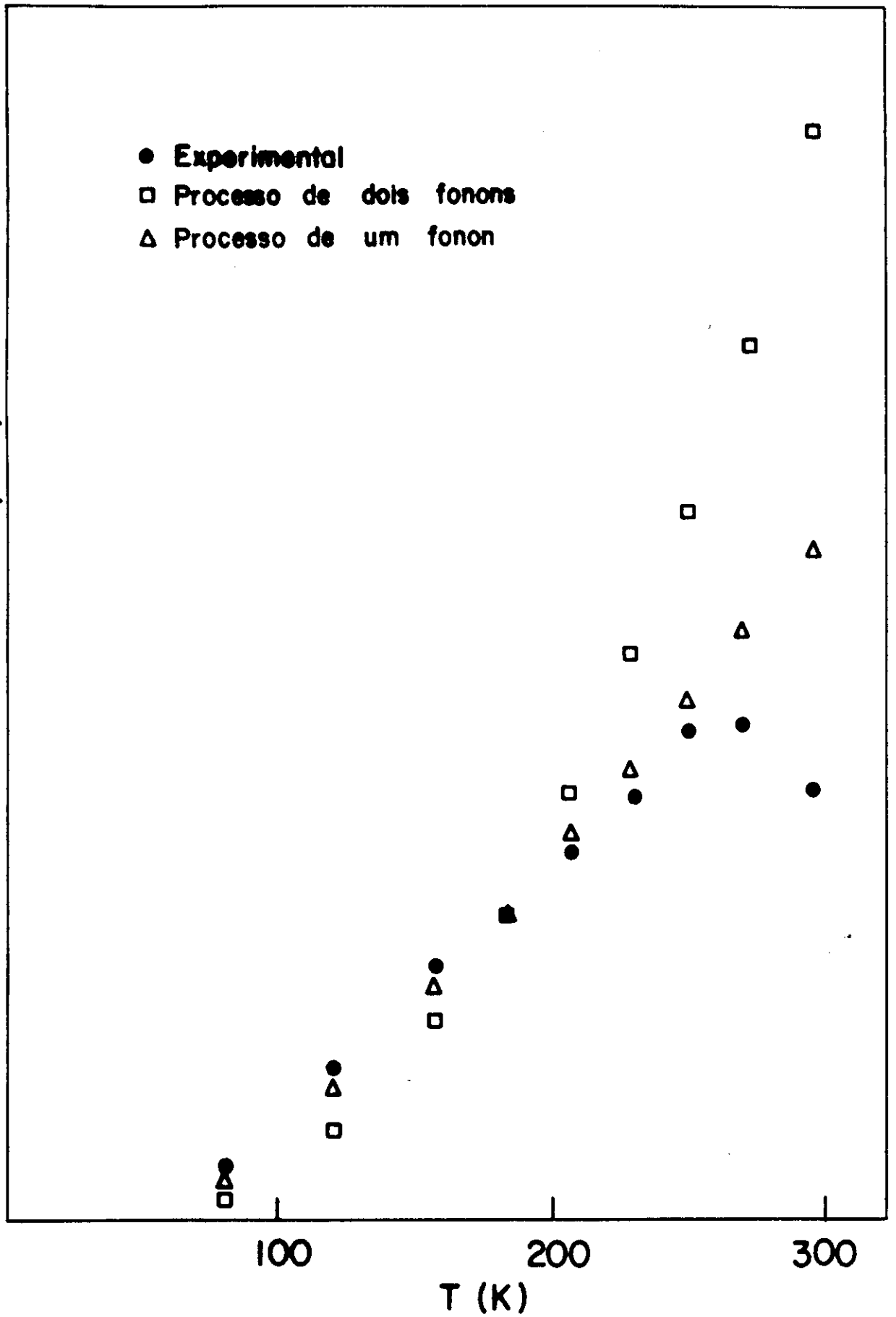


FIG IV.10 Dependencia com a temperatura da intensidade da linha B anti stokes comparada com o processo de soma de dois fonons e com o processo de um fonon.

C A P Í T U L O V

C O N C L U S Õ E S

A frequência do modo simétrico υ_1' do complexo hidratado registrada experimentalmente, é de $375cm^{-1}$ (Tabela III-2) a temperatura ambiente. O valor obtido para esta frequência usando-se os dados teóricos fornecidos pelo potencial do complexo foi de $380cm^{-1}$. A análise da figura IV-1 vem confirmar a assimetria deste potencial, a qual chega a atingir 30% para o afastamento máximo calculado. A curva exibe um crescimento mais rápido para valores de r menores do que o correspondente para a posição de equilibrio. Nas figuras IV-1,IV-2 e IV-3 onde são observados os comportamentos da função potencial e das suas duas primeiras derivadas, estão caracterizadas a assimetria e anarmonicidade do potencial do complexo.

Os efeitos da anarmonicidade na superposição de bandas é evidente no espectro do αSNH. A concordância apresentada nas figuras IV-7 e IV-8 — onde se faz a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos teóricamente, usando processos de multifonons — mostra-nos claramente, que as intensidades Stokes e anti-Stokes da linha A, tem uma dependência com a temperatura, característica do processo de diferença entre dois fonons υ_a e υ_b.

Substituindo-se as frequências υ_a e υ_b da tabela IV-4 nas equações IV-5 e IV-6 nós obtivemos os resultados que são mostrados comparativamente com os experimentais nas figuras IV-9 e IV-10. Os dados registrados nestas figuras nos levam

a concluir, que as intensidades Stokes e anti-Stokes da linha B, não tem uma dependência com a temperatura característica da soma dos fonons υ_a e υ_b. Na realidade, o comportamento com a temperatura da intensidade da linha B é característica do processo de um fonon, o que também é verificado nas figuras IV-9 e IV-10. Isto pode ser devido a uma degenerescência acidental da combinação do processo da soma de dois fonons com uma linha de fonon. Um modo de verificar esta degenerescência, é trocar o hidrogênio pelo deutério. Entretanto Jager e Schaak(15) mostraram que na simetria B_2, a linha a $148cm^{-1}$ (que corresponde a nossa linha B) à temperatura do hélio muda para $147cm^{-1}$ quando o deutério substitui o hidrogênio. Isto significa que a deuterização não resolve a degenerescência. Espectro Raman do cristal, também foi registrado com a amostra submetida a pressão uni-axial, contudo nenhuma modificação aparente na posição da linha B foi notada. Nestas experiências a pressão de 1,2kbar, foi a máxima utilizada, pressões superiores destroem as amostras.

A análise do espectro através de pressão hidrostática, requer amostras com espessura da órdem de 75 μ, as quais foram conseguidas pelo método de clivagem. Esta técnica foi tentada, a geometria de espalhamento para a câmara de pressão de que dispomos, necessariamente precisa ser de retro-reflexão; Os espectros registrados tem intensidade muito baixa, não permitindo resolução, o que tornou os resultados inconclusivos. Finalmente, ten

tamos registrar o espectro Raman à temperaturas superiores a ambiente. No entanto, para temperaturas em torno de 330K as amostras tornam-se embranquecidas, interceptando a passagem da luz através das amostras. Talvez esta modificação das amostras seja responsável pelo desvio sofrido na curva de intensidade em função da temperatura do processo de um fonon, mostrado nas figuras IV - 9 e IV - 10.

Na figura V - 1 o espectro Raman do αSNH na simetria B_2 a 10K é observado. Nota-se que enquanto a linha A está praticamente imersa no ruído, a linha B se apresenta proeminente e estreitada.

C O N C L U S Õ E S F I N A I S

O espectro Raman do αSNH pode ser interpretado usando o modelo proposto por P. Diem(31), no qual o espectro é uma superposição dos complexos isolados $Ni(H_2O)_6^{++}$ e SO_4^{--}. A simetria T_h assumida por Jager et al. para o complexo hidratado é inconsistente com a estrutura do αSNH o que ocasionou uma classificação errônea dos fonons. A classificação destes usando-se a simetria O_h para o complexo, prediz corretamente de forma mais detalhada, os resultados registrados em nossas experiências. O espectro Raman do αSNH observado em diferentes polarizações e temperaturas é perfeitamente entendido em termos de fonons que se originam dos modos das moléculas de água H_2O, do íon SO_4^{--} e do complexo hidra-

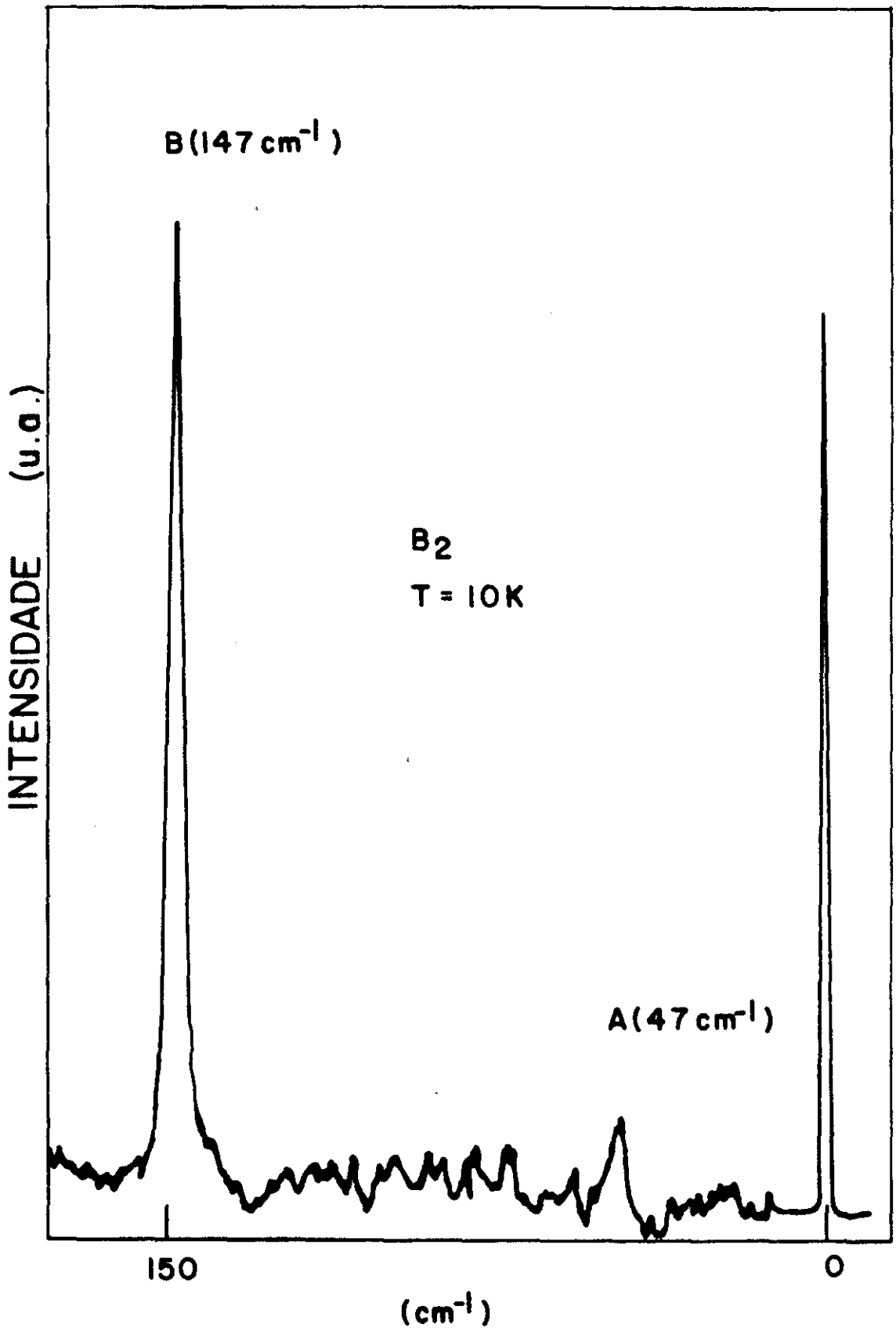


FIG V.1 - Espectro Raman do α SNH na região das linhas A e B a 10K.

tado $Ni(H_2O)_6^{++}$, os quais são ativos no Raman em seus estados livres(41).

Os resultados encontrados com o uso da absorção óptica, além de proporcionar condições de selecionar as melhores linhas de frequência de que dispomos em nosso laboratório para a excitação das amostras, permitiu-nos observar a região do infravermelho, determinando-se experimentalmente a banda em torno de $8500cm^{-1}$, que havia sido prevista teóricamente.

A forte dependência com a temperatura, do espectro Raman, característica de cristais iônicos com complexos hidratados, pode ser correlacionada com a anarmonicidade do potencial no complexo e permite por sua vez o aparecimento de bandas, que são combinações de dois ou mais fonons. O modelo proposto para o potencial no complexo, mostrou ser coerente com os resultados experimentais. Os efeitos da anarmonicidade na superposição de bandas é evidenciado no espectro do αSNH, através dos processos de multifonons, dos quais a banda A é um exemplo de combinação de dois fonons.

O estudo do processo de multifonons tem sido realizado em outros cristais hidratados, como é o caso do Sulfato de cálcio dihidratado(37) e do Cloreto de dimetil amina e manganês. Este último sendo alvo de nossas atuais investigações. Trata-se de um antiferromagneto quase unidimensional, crescido recentemente na USP, no qual Paduan Filho e outros realizam medidas de

susceptibilidade magnética. Sua estrutura cristalina assim como o αSNH, apresenta octaedros que formam uma cadeia infinita paralela ao eixo C de sua cela monoclínica. O espectro Raman deste cristal foi obtido em nosso laboratório às temperaturas de 77K e 273K(42). Posteriormente, a observação da evolução do espectro com a temperatura de 300K até 10K, mostrou que as linhas possuem um comportamento inabitual, tendo já sido identificado como um processo de multifonons. Os resultados destas últimas experiências serão publicados futuramente.

R E F E R Ê N C I A S

1 - T. Watanabe, J.Phys. Soc. Japan, 17, 1856 (1962); S.L. Hou and N. Bloemberg, Phys. Rev. 138, A1218 (1963); R.A.Fisher G.E. Brodali, E.W. Horning and W.G. Gianque, J. Chem. Phys 49, 4096 (1968); W.M. Pontuska, A.Piccini, C.J. Quadros and S. Isotani, Phys. Letters 44A, 57 (1973).

2 - Ver J. H. van Vleck, Theory of Electric and Magnectic Susceptibilities (Clarendon Press, Oxford, England, 1932), pp 113-118, 279-281.

3 - G. Pannetier, J.M. Bregeault, C. Lecouturer et G. Djega-Mariadassu, C.R. Acad. Sci, 258, 2832 (1964).

4 - N.F. Oliveira, Tese de Doutoramento IFUSP(1966).

5 - W.M. Pontudchka, Tese de Mestrado IFUSP (1973)

6 - V.Sojanoff and F.P. Missell, submitted to J. Chem. Phys.

7 - R.P. Guertin, J.E. Crow, L.D. Longinott, E. Bucher, L. Kupferberg, S. Foner, Phys. Rev. B12, 1005 (1975).

8 - L.S.G. Cancela, J.G. Ramos and G.M. Gualberto, Proc.Phonon in Metals, Semiconductors and Insulators, J. de Physique , Suppl. Vol. 12 C6-521 (1981).

9 - D. Krishnamurti, Proc. Ind. Acad. Sci. 48 nº6 A, 355(1958)

10 - A. I. Stekanov and Z.A. Gabrichidze, Optical and Spectrosc. 11, 193 (1961).

11 - C. Schofer and M. Schbert, Ann. Physik 50, 283 (1916).

12 - S.N. Andreev and T.G. Bolicheva, Dokl. Akad. Nauk SSSR,148 86 (1963).

13 - T. G.Bolicheva and S.N. Andreev, J. Struct. Chem. 5, 23 , (1964).

14 - Y.S. Jain and H.D. Bist, Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys (BARC) Chandigarh 15C, 483 (1972).

15 - J. Jager and G. Schaak, Z. Naturforsch 28ª, 738 (1973).

16 - Y.S. Jain, H.D. Bist and A.L. Verma, J. Raman Spectrosc.12 nº4, 327 (1974).

17 - W.G. Fateley and F.R. Dollish, Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method. Wiley-Interscience.

18 - C.A. Bewers and H.O. Lipson, Z. Kristallogr.83, 123 (1932)

19 - R.W.C. Wyckoff, Crystal Structure 3, Wiley-Interscience,NY ver pg.813.

20 - V.A. Kizel, Yu. I. Burkov, Sov. Phys, Usp 17755 (1975).

21 - J.C. Slater, Quantum Theory of Melecules and Solids,McGraw Hill, New York, Vol I, II e III.

22 - F.A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, Wiley-Interscience.

23 - G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure,Van Nostrand, Princeton, N.J. (1945).

24 - B.D. Cullity, Elements of X Ray Difraction,Addison-Wesley, 3ª edição pg. 177.

25 - M.B. Porter and R.C. Spiller, The Barker Index of Crystals Hafter and Sons, Cambridge, Vol I, T159 (1951).

26 - R.Schalapp and W.G. Penney, Physical Review, 42,666(1932).

27 - S.V. Grum Grzhimailo, L.K. Klimovskaya and V.N. Vishnevkii Sborn Lvov Geol Obshch, 6, 229 (1945).

28 - H. Hartmann and H. Muller, Disc.Faraday Soc. 26,49 (1958).

29 - R. Loudon, Adv. in Phys. 13, 423 (1964).

30 - T. C. Damen, S.P.S. Porto and B.Tell, Phys. Rev. 142, 570 (1966).

31 - P. Diem, K.G. Hellwege, J. Jager, G. Schaach and S.Schede wise, Phys. Kondens, Meterie 7, 52 (1968) and Phys.Kondens Materie 7, 76 (1968).

32 - J.P. Mathieu, C.R. Acad. Sci. Paris 231, 896 (1950).

33 - L.S.G. Cancela, J.G. Ramos and G.M. Gualberto, J. Science. of Japan, 52, 1 (1982).

34 - C.J.F. Buttcher, Theory of Electric Polariztion, Elsevier, Amsterdam, vol 1, pg. 109 (1973).

35 - J.C. Slater and J.G. Kirkwood, Phys. Review, 37 ,682(1931)

36 - J.D. Bernal and R.H. Fowler, Journal Chem. Physics. 1,515 (1933)

37 - S.S. Mitra " Optical Properties of Solids " Ed. by S.Nudelmman and S.S. Mitra , Plenum Press , (1969).

38 - J.J. Hopfield, Phys. Rev. 112, 1555 (1958) .

39 - C.Kitell, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, New York (1966).

- and Sons, New York (1966).

40 - J.M. Ziman, Eletrons and Fonons, Oxford University Press (1972).

41 - L.S.G. Cancela e G.M. Gualberto,Comunicações da XIV Reunião da SBF, 601-606 (1980).

42 - L.S.G. Cancela e G.M. Gualberto, Ciência e Cultura SP.,34 309 (1982).