

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS EFEITOS
DE IRRADIAÇÃO NOS SÓLIDOS IÔNICOS.

GILBERTO DE MATOS GUALBERTO

M

ORIENTADOR

Dr. HELION VARGAS

Tese apresentada no Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Uni -
versidade Estadual de Campinas ,
para a obtenção do
" GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS "

À minha esposa

IZOLDA

e aos meus filhos

ÉRICA, RICARDO e RAQUEL

pelo carinho e compreensão

A G R A D E C I M E N T O S

Ao professor Dr. Helion Vargas, que me orientou com dedicação e eficiência no decorrer deste trabalho.

Ao professor Dr. Carlos Alfredo Argüello, pelas discussões, sugestões e facilidades dispensadas para a utilização do laboratório de espalhamento de luz (RAMAN-I).

Aos colegas, professores Dr. A.F. Penna, Edson C. da Silva, Dr. C. Rettori, Dr. G.E. Barberis e L.S. Cancela, pelas discussões de algumas partes deste trabalho em ambiente saudável de trabalho.

Ao professor Dr. S. Caticha Ellis, Chefe do Departamento de Estado Sólido e Ciência dos Materiais, agradeço pelo apoio dispensado, e em particular pelas discussões e sugestões na parte referente à cristalografia.

Ao professor Dr. S.P.S. Porto, pela boa vontade nos esclarecimentos e sugestões prestadas.

Ao grupo de Raio-X do Departamento do Estado Sólido e Ciências dos Materiais, pela gentileza e ajuda prestada na parte referente a orientação das amostras.

Aos professores Dr. Milton Ferreira de Sousa e Máximo Siu Li (USP, S. Carlos), pela colaboração nas medidas de Absorção Óptica.

Ao professor Ademar Cervellini, Diretor do Centro de Energia Nuclear na Agronomia - CENA (Piracicaba - SP) e ao professor Virgílio F. Nascimento pela colaboração referente à irradiação das amostras.

Ao professor Dr. D.G. Pinatti, e seus técnicos pela ajuda dispensada à parte de baixas temperaturas.

Aos chefes da vidraria, oficina mecânica e seção de desenho, senhores José Cícero M. Brandão, Juvenal X. de Oliveira e Orlando Gilberto Feriani, e os respectivos quadros de auxiliares, a

gradeço pelos serviços gentilmente dispensados.

Ao Departamento de Eletrônica Quântica, que gentilmente nos permitiu usar suas aparelhagens, indispensáveis nas montagens das experiências; em particular aos professores Dr. A.F. Penna, Dr. Dimitrios Bozinis e Dr. Ram S. Katiyar.

Fico grato também a todos os colegas que direta ou indiretamente prestaram-me ajuda.

Campinas, novembro de 1976

Í N D I C E.

INTRODUÇÃO

1

P R I M E I R A P A R T E

ESPALHAMENTO RAMAN DOS CLORATOS

<u>CAPÍTULO 1 : ESTUDO DO CLORATO DE PRATA - $AgClO_3$.</u>	5
1.1. CRESCIMENTO, MORFOLOGIA E ORIENTAÇÃO	5
1.2. INFORMAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA CRISTALINA.	5
1.3. PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DO TIPO, NÚMERO E ATIVIDADE DOS FONONS	8
1.3.1. Obtenção da tabela de correlação	10
1.4. OBTENÇÃO E ANÁLISE DO ESPECTRO RAMAN	16
1.4.1. Considerações experimentais	16
1.4.2. Discussões dos resultados obtidos	18
<u>CAPÍTULO 2 : ESTUDO DO CLORATO DE BÁRIO MONOHIDRATADO - $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$.</u>	22
2.1. CRESCIMENTO, ORIENTAÇÃO E ESTRUTURA CRISTALINA	22
2.2. PREVISÃO DO TIPO, NÚMERO E ATIVIDADE DOS FONONS	24
2.3. ESTUDO DOS EIXOS ÓTICO DO CRISTAL	29
2.4. ESPECTRO RAMAN DO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	31
2.4.1. Escolha do sistema de coordenadas	31
2.4.2. O espectro à temperatura ambiente	31
2.4.3. Efeito da temperatura no espectro Raman	32
2.5. CLORATO DE BÁRIO ANÍDRICO - $Ba(ClO_3)_2$	32
2.6. DISCUSSÕES DOS RESULTADOS OBTIDOS	37
<u>CAPÍTULO 3 : MONOCRISTAL DE CLORATO DE SÓDIO - $NaClO_3$</u>	41
3.1. INFORMAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA CRISTALINA	41
3.2. OBTENÇÃO DO TIPO, NÚMERO E ATIVIDADE DOS FONONS	41
3.3. ASPECTOS FÍSICOS	47
<u>CAPÍTULO 4 : DISCUSSÕES GERAIS.</u>	48

S E G U N D A P A R T E

GENERALIDADES SOBRE A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

<u>CAPÍTULO 5 : INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA</u>	50
5.1. INTRODUÇÃO	50
5.2. MECANISMOS	50
5.3. PROPRIEDADES SENSÍVEIS À RADIAÇÃO	52
5.4. DOSIMETRIA	54
5.5. POSSÍVEIS MECANISMOS DE FORMAÇÃO E REAÇÃO DOS RADICAIS LIVRES	54
<u>CAPÍTULO 6 : RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA</u>	57
6.1. GENERALIDADES	57
6.2. A HAMILTONIANA DE SPIN	58
<u>CAPÍTULO 7 : ASPECTOS GERAIS OBSERVADOS NAS AMOSTRAS IRRADIADAS</u>	61
7.1. GENERALIDADES DOS EFEITOS OBSERVADOS POR RPE	61
7.2. EFEITOS OBSERVADOS NOS ESPECTROS RAMAN	63
7.2.1. Espectro Raman do $AgClO_3$ irradiado	63
7.2.2. Espectro Raman do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	66
7.2.3. Raman do $NaClO_3$ irradiado	66
7.3. GENERALIDADES SOBRE ABSORÇÃO ÓTICA ELETRÔNICA	66

T E R C E I R A P A R T E

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

<u>CAPÍTULO 8 : MEDIDAS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA</u>	72
8.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS E FUNCIONAMENTO	72
8.1.1. Calibração do campo e da frequência	72
8.1.2. Orientação do campo H.	75
8.2. IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS E NÚMERO DE DEFEITOS CRIADOS	75
8.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	76
8.4. IDENTIFICAÇÃO DA ESPÉCIE C	84
8.5. O RADICAL O_3^- NA MATRIZ $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	84
8.5.1. Descrição e interpretação dos espectros	84

8.6. O RADICAL O_3^- NO $NaClO_3$ IRRADIADO	87
<u>CAPÍTULO 9 : ESTUDO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA</u> <u>DO O_3^- NOS CLORATOS IRRADIADOS</u>	94
9.1. INTRODUÇÃO	94
9.2. IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISE DAS BANDAS DE ABSORÇÃO	96
9.2.1. O espectro de absorção ótica do ozônio no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	98
9.2.2. As bandas vibrônicas nos cloratos de sódio e potássio	100
9.3. ORIGEM DAS BANDAS VIBRÔNICAS	104
9.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE A SIMETRIA DO ESTADO EXCITADO ELETTRÔNICO	107
<u>CAPÍTULO 10 : RAMAN RESSONANTE DO O_3^- NOS CLORATOS IRRADIADOS</u>	109
10.1 INTRODUÇÃO	109
10.2 ESPECTRO RAMAN RESSONANTE DO O_3^- NO $AgClO_3$	109
10.2.1 Orientação do íon O_3^- no $AgClO_3$	114
10.3 RAMAN RESSONANTE DO O_3^- NO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	118
10.4 ESPALHAMENTO RAMAN DO O_3^- NO $NaClO_3$	125
10.5 CORRELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE CENTROS DETERMINADOS POR RPE e ERR.	127
<u>CONCLUSÕES</u>	129
<u>APÊNDICE A</u>	131
<u>APÊNDICE B</u>	134
<u>REFERÊNCIAS</u>	140

I N T R O D U Ç Ã O

O estudo dos defeitos produzidos por radiação γ ou X, nos sólidos iônicos, tem sido nos últimos anos objeto de numerosas pesquisas, conduzidas com o auxílio de várias técnicas. Em particular, a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), a Absorção Ótica (AO) e o Espalhamento Raman (ER), ocupam um lugar de destaque.

Nos cristais iônicos simples tais como os halogenetos alcalinos, os defeitos ou centros de cores podem ser:

- Eletrons ou buracos positivos armadilhados
- Lacunas iônicas
- Associação dos defeitos precedentes

Nestes cristais, onde o ânion é complexo, o efeito preponderante da irradiação, à temperatura ambiente, é a decomposição do ânion. Os defeitos assim produzidos, têm na maioria dos casos um caráter molecular: íons moleculares ou radicais livres estabilizados e orientados nas matrizes cristalinas. Dentre estes defeitos, o ozônio, O_3^- formado em compostos inorgânicos contendo oxigênio, tem recebido considerável atenção, através de numerosos estudos utilizando a RPE e a Absorção Ótica. Nestes compostos geralmente os espectros do O_3^- são difíceis de interpretação, devido à grande variedade de sítios e orientações que este defeito pode ocupar nas redes cristalinas.

O espectro Raman Ressonante do radical O_3^- , é pouco conhecido na literatura. O primeiro espectro foi recentemente obtido por Andrews e Spiker nas espécies $M^+O_3^-$ (M^+ = metal alcalino) isoladas em matrizes de argônio. Este trabalho mostrou que a progressão do ν_1 (modo normal de vibração) e seus "overtones" $n\nu_1$, $n = 1, 2, 3...$ ocorre quando a linha incidente de excitação está compreendida entre 5682 e 4579 $\overset{\circ}{\text{Å}}$.

O objetivo deste trabalho, é a apresentação dos resultados obtidos por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Efeito Raman Ressonante (ERR) e Absorção Ótica Eletrônica (AOE), do radical O_3^- , produzido pela ação da radiação ionizante nos monocristais irradiados de $AgClO_3$, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e $NaClO_3$. Para responder as questões concernentes a identificação, a formação e orientação do

O_3^- , comparamos nossos resultados obtidos entre os vários métodos experimentais. O Espectro RPE, foi usado para determinar o número de sítios cristalograficamente não equivalentes ocupados pelo íon O_3^- e sua orientação. As medidas do Espectro Raman Ressonante realizadas a baixas temperaturas e com alta resolução, tiveram como meta principal o fornecimento de informações adicionais, no que se refere as propriedades dinâmicas e estruturais do O_3^- .

Uma discussão dos resultados incluirá a determinação da estrutura vibracional observada, no espectro de Absorção Eletrônica, bem como a origem das múltiplas separações dos modos simétricos de vibrações ν_1 e seus "overtones", $n\nu_1$.

A exposição do trabalho que se segue, é composta de três partes. A primeira, contendo os capítulos 1, 2, 3 e 4, é destinada ao estudo por espalhamento Raman do $AgClO_3$, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e $NaClO_3$. O espectro Raman do $AgClO_3$, nunca fora estudado anteriormente; o do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ já fora estudado, mas de uma maneira incorreta. Finalmente o do $NaClO_3$, que é bastante conhecido na literatura. Este estudo completo, do ponto de vista Raman, que envolve antes um estudo cristalográfico e morfológico destas matrizes puras, constituirão nossas referências ou padrões que permitirão a comparação para o estudo destas mesmas matrizes, quando submetidas à radiação.

A segunda parte, contendo os capítulos 5, 6 e 7 trata dos efeitos da radiação nos cloratos.

No capítulo 5, apresentamos uma breve exposição da interação da radiação com a matéria, focalizando os mecanismos, propriedades sensíveis à radiação, dosimetria e radiólise.

No capítulo 6, apresentamos aspectos teóricos de RPE, indispensáveis para análise dos resultados obtidos.

No capítulo 7, fizemos uma análise superficial dos efeitos observados nos espectros Raman, RPE e Absorção Ótica das amostras irradiadas.

A terceira parte, compreendendo os capítulos 8, 9 e 10, é dedicada à apresentação e discussão dos resultados obtidos para o radical O_3^- , utilizando as técnicas de RPE, ERR e AO.

No capítulo 8, apresentamos as técnicas experimentais de RPE e um estudo detalhado da determinação do número de sítios e orientação do O_3^- nas matrizes por nós estudadas.

No capítulo 9, obtivemos o espectro vibrônico e eletrônico do O_3^- nos cloratos irradiados; estudamos os níveis vibracionais e determinamos as origens das bandas.

No capítulo 10, obtivemos experimentalmente o espectro Raman Ressonante do O_3^- no $AgClO_3$, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e $NaClO_3$, onde observamos o modo normal de vibração ν_1 do O_3^- e seus "overtones". Calculamos o tensor Raman do O_3^- que nos dá uma indicação sobre a sua orientação na rede, e comparamos estes resultados com os obtidos por RPE.

P R I M E I R A P A R T E

ESPALHAMENTO RAMAN DOS CLORATOS

O objetivo desta primeira parte, é a determinação do espectro Raman do clorato de prata - AgClO_3 , do clorato de bário monohidratado - $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do clorato de sódio - NaClO_3 . O espalhamento Raman do AgClO_3 nunca fora estudado anteriormente; o do bário já foi estudado, mas de uma maneira incorreta ⁽⁹⁾. Finalmente, o NaClO_3 , é bastante conhecido ^(15 a 17).

Os resultados obtidos nestas matrizes "puras", constituirão nossas referências ou padrões, que permitirão comparações com os efeitos resultantes da irradiação nestes mesmos compostos na segunda parte deste trabalho.

CAPÍTULO 1

ESTUDO DO CLORATO DE PRATA - AgClO_3

A única pesquisa que havia na literatura, do nosso conhecimento, sobre este composto inorgânico, era a medida de raio - X em pó, para determinar sua estrutura. Crescemos o monocristal, observamos sua forma morfológica e o orientamos. Em seguida, fizemos uma previsão teórica do número, tipo e atividade dos fonons óticos. Comprovamos esta previsão experimentalmente, obtendo e analisando os espectros Raman.

1.1 - CRESCIMENTO, MORFOLOGIA E ORIENTAÇÃO.

Os cristais de clorato de prata usados nesta experiência, foram crescidos à temperatura ambiente a partir de uma solução supersaturada. Dez gramas de pó foram dissolvidas em oitenta mililitros de água destilada. Conseguimos cristais de 0,5 a 1 cm de comprimento, com alturas de 1 a 2mm. O pó usado para fazer a solução, foi do laboratório K & K.

Através de análise com raio-X, usando o método de Laue (retro reflexão) e difratômetro de monocristal da Rigaku, com gerador Geigerflex, concluímos que o cristal cresce ao longo da direção $[110]$ de duas maneiras diferentes:

- a) na forma de paralelepípedo com as faces perpendiculares às direções $[110]$, $[\bar{1}10]$ e $[001]$ como mostra a figura 1-1(a).
- b) na forma trapezoidal com as faces perpendiculares aos eixos cristalográficos a, b e c; vide figura 1-1(b).

1.2 - INFORMAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA CRISTALINA

O clorato de prata, tem uma estrutura "tetragonal" pertencendo ao grupo espacial C_{4h}^5 ($I41m$), com oito moléculas por célula unitária, sendo os eixos $a_0 = b_0 = 8,468 \text{ \AA}$ e $c_0 = 7,894 \text{ \AA}$, com $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ (1).

A figura 1-2 mostra em (a), a célula unitária do AgClO_3 e em (b) o íon ClO_3^- .

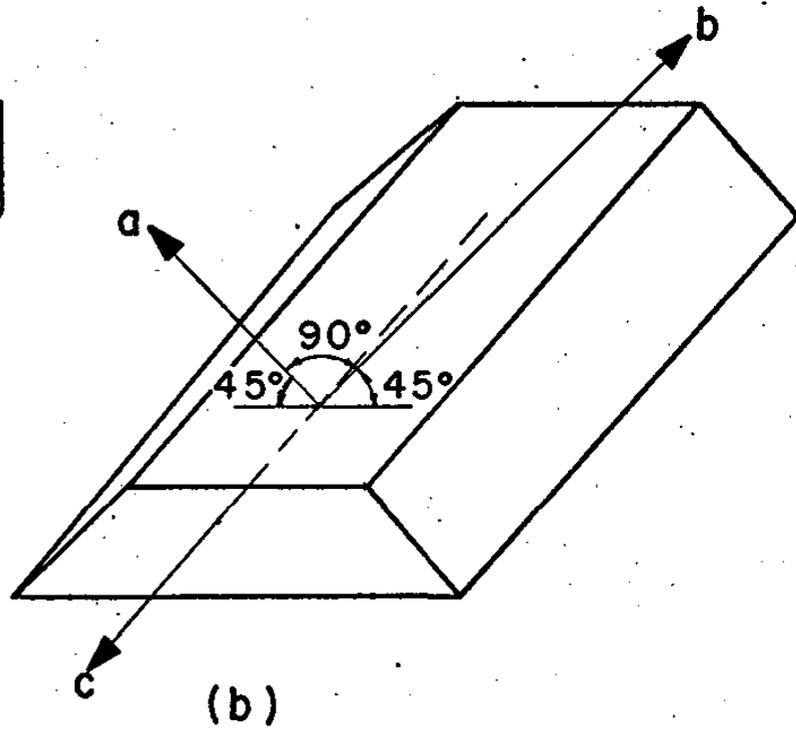
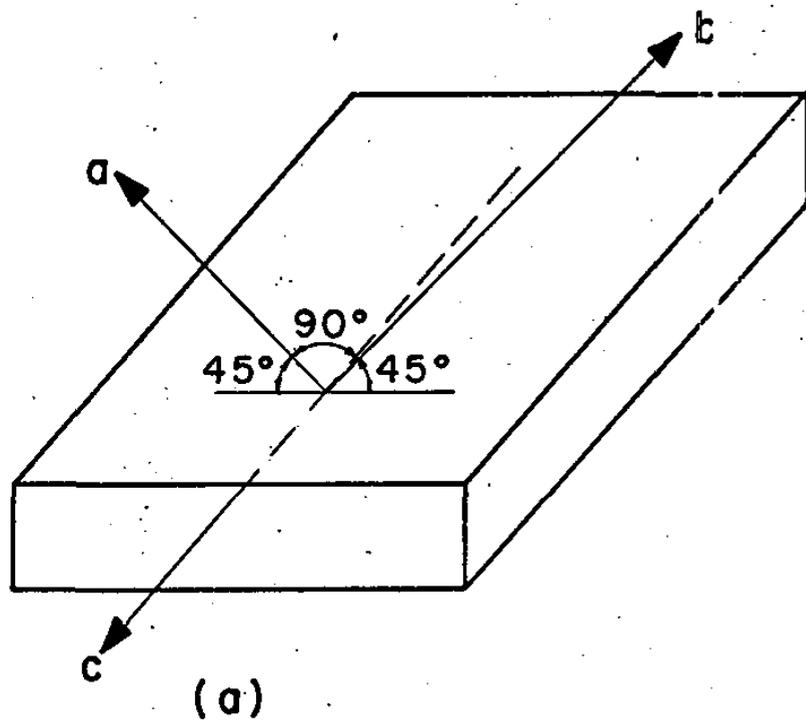


Fig.I-I. FORMA MORFOLÓGICA DO CRISTAL DE CLORATO DE PRATA (a) PARALELEPÍPEDO (b) TRAPEZÓIDE

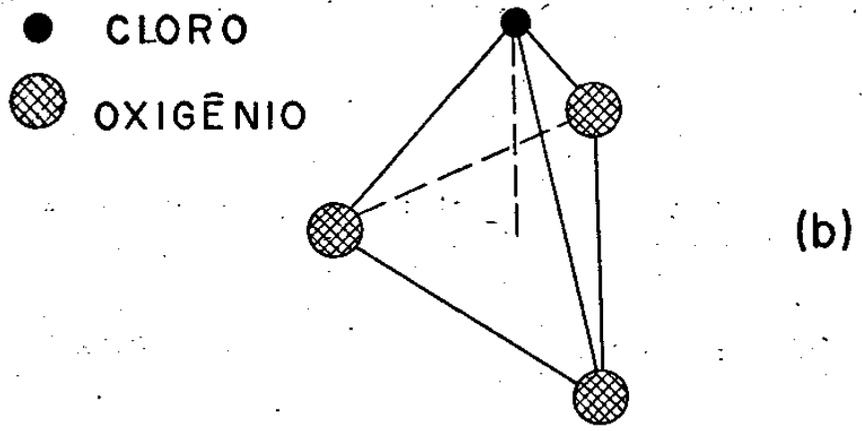
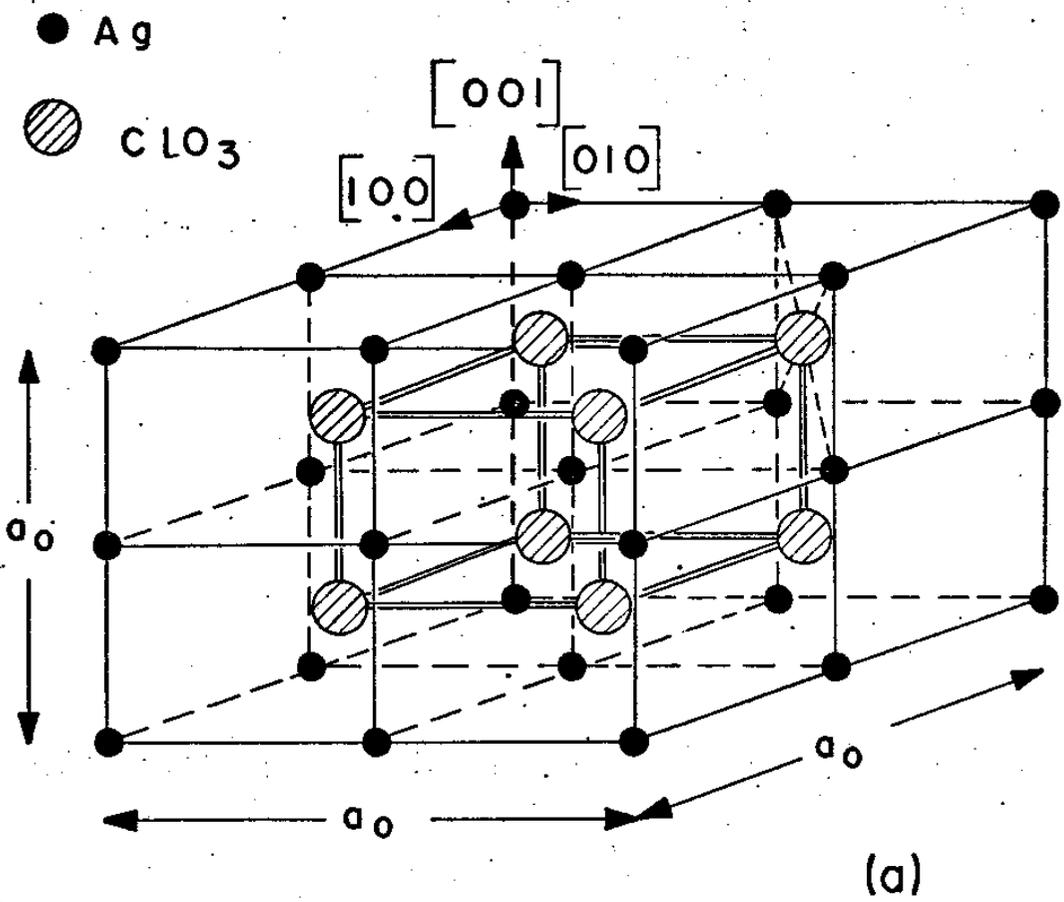


Fig.1-2 (a) CÉLULA UNITÁRIA DO $AgClO_3$ e (b) O ÍON ClO_3

A figura 1-3 mostra em (a), a estrutura projetada ao longo da direção [001] em (b) a estrutura projetada ao longo de [100].

Os átomos na célula ocupam as posições como se vê na tabela 1-1.

TABELA 1-1 RELAÇÃO DOS ÁTOMOS E SUAS POSIÇÕES

ÁTOMOS	Ag (1)	Ag (2)	Cl	O (1)	O (2)	NOTAÇÕES
POSIÇÕES	4d	4e	8h	8h	16i	Wyckoff
	$2S_4$	$2C_4$	$4C_8$	$4C_8$	$8C_1$	Schoenflies

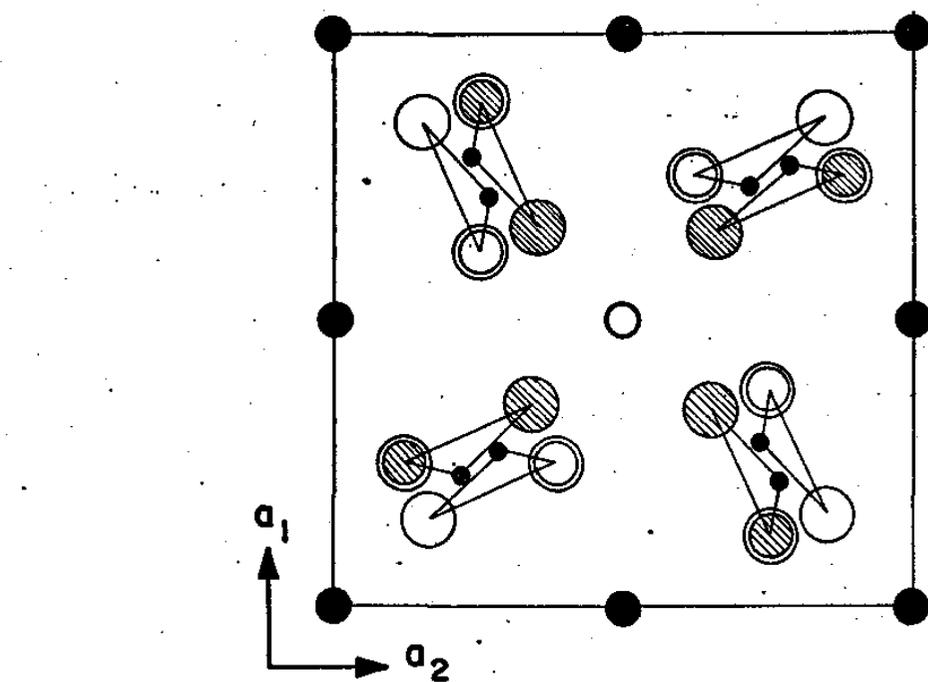
A notação de Wyckoff, refere-se à célula unitária, que possui oito moléculas; ao passo que a notação de Schoenflies, refere-se à célula primitiva ou de Bravais, que no caso, só contém quatro moléculas. Na célula primitiva, de acordo com a notação de Schoenflies, temos: dois átomos de prata Ag(1) no sítio de simetria S_4 , dois de Ag(2) no sítio C_4 , quatro Cl no sítio C_8 , quatro O(1) na posição de simetria C_8 e oito O(2) em C_1 .

1.3 - PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DO TIPO, NÚMERO E ATIVIDADE DOS FONONS.

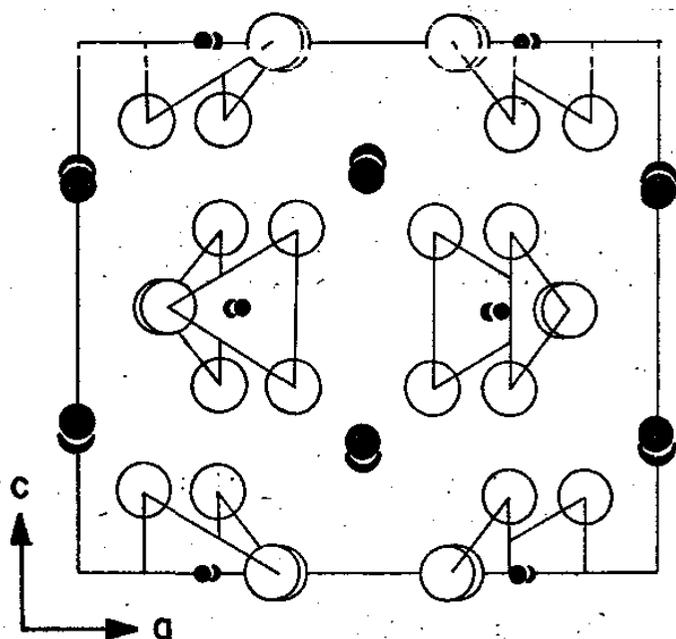
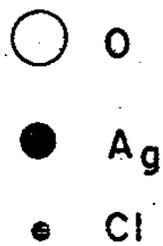
Hornig⁽²⁾, Winston e Halford⁽³⁾, Bhagavantam e Venkatarayndu⁽⁴⁾ foram os pioneiros em desenvolver métodos para a regra de seleção em estado-sólido com a finalidade de determinar que modos vibracionais são óticamente ativos. Aplicações destas regras, são trabalhosas e o procedimento além de difícil, é cheio de pontos de indecisões; entre eles, a escolha da célula primitiva e a correta simetria local de cada átomo, que são necessários para um método rápido, curto e de prova fácil, tal como o introduzido por Fateley⁽⁵⁾ o qual usaremos. Ele consiste em algumas regras práticas para o uso do método de correlação, com o objetivo de se encontrar as regras de seleção vibracional para cristais e moléculas.

A seguir, daremos um esquema a ser seguido, para se obter o número, o tipo e a atividade dos fonons (Raman e infravermelho):

A - Procurar informações sobre a estrutura cristalográfica (encon-



(a)



(b)

Fig. 1-3 (a) PROJEÇÃO AO LONGO DE $[001]$
E EM (b) PROJEÇÃO AO LONGO DE $[100]$
DO $AgClO_3$

trar o grupo pontual e espacial). Caso a estrutura não seja conhecida, podemos assumir uma. As previsões feitas para as vibrações podem assim serem comparadas com observações experimentais, para provar ou não a estrutura assumida. Segundo este método devemos inicialmente estudar a célula primitiva, para determinarmos se a aproximação de "cristal molecular" ou "gás orientado de moléculas" é possível. Resumidamente, conhecer o cristal do ponto de vista cristalográfico, quer dizer: (a) Conhecer o "grupo espacial" cristalino e (b) conhecer qual o "grupo local" para cada átomo ou íon da célula primitiva ou de Bravais.

B - Usar a célula primitiva ou de Bravais, para se obter as representações irredutíveis das vibrações da rede. A célula de Bravais e a unitária, só são idênticas para as estruturas cristalográficas designadas pelo símbolo contendo P. Estruturas cristalográficas designadas pelas outras letras (B, C, I, etc.) têm a célula unitária contendo 2, 3 ou 4 células de Bravais.

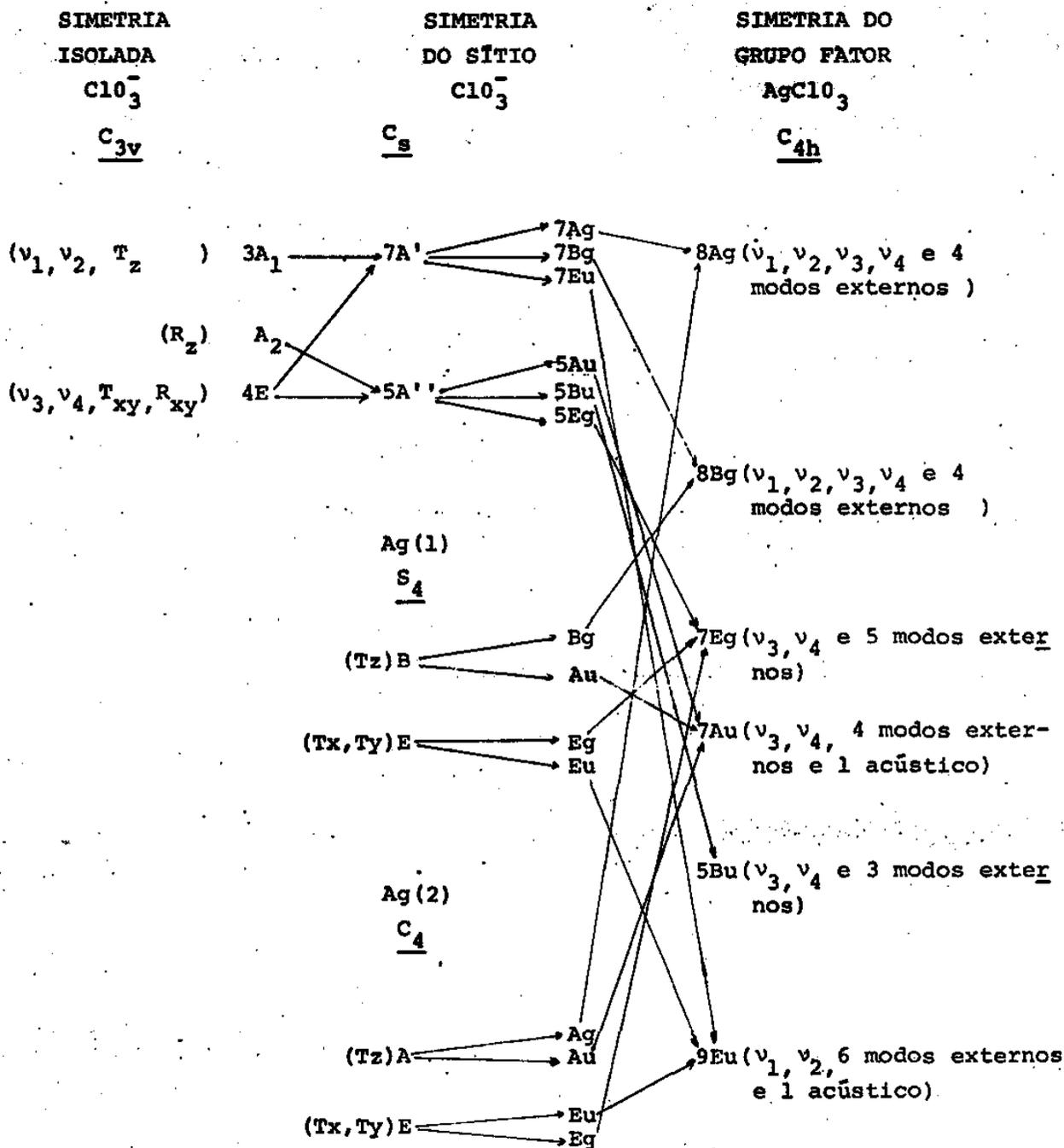
C - Descrever os graus de liberdade da célula primitiva, em função dos fonons. Isto pode ser feito empregando vários métodos. O que usaremos, consiste em partir das representações irredutíveis que descrevem os graus de liberdade dos íons (vibracionais e translacionais) e dos translacionais dos átomos. Conhecendo-se a simetria local para cada átomo e para cada íon, é possível fazer as correlações entre as representações irredutíveis citadas acima e as do grupo da célula primitiva. A vantagem deste método é que torna possível conhecer a origem de cada vibração cristalina, referida às vibrações moleculares (internas) ou às translações (externas).

D - Determinar a atividade de cada fonon e mediante o estudo do tensor Raman associado, estabelecer as geometrias experimentais, para a observação de determinada espécie de fonon.

1.3.1 - Obtenção da tabela de correlação.

Faremos, abaixo, um resumo de como se deve proceder para se obter a tabela de correlação, na qual está contido o número, tipo e atividade dos fonons previstos.

Na molécula de AgClO_3 , existem cinco átomos. A célula primitiva, possui quatro moléculas; portanto, na célula existem vin

FIGURA 1-4: TABELA DE CORRELAÇÃO PARA O $AgClO_3$

te átomos os quais possuem sessenta graus de liberdade. Estes 60 graus de liberdade correspondem a 57 fonons óticos e 3 acústicos.

A figura 1-4, mostra a tabela de correlação para o AgClO_3 , na qual encontramos as representações irreduzíveis associadas a estes 60 graus de liberdade das 4 moléculas na célula primitiva. Estas representações irreduzíveis dão uma indicação dos fonons óticos e acústicos. A seguir, daremos os passos seguidos para se chegar a esta Tabela:

A - Estudo do clorato isoladamente.

O ion ClO_3^- isoladamente, pertence ao grupo C_{3v} , cujos 12 graus de liberdade estão divididos nas seguintes representações irreduzíveis: $3A_1 + 1A_2 + 4E$; sendo que E, é duplamente degenerada. Os três modos pertencentes a representação A_1 , consistem das vibrações internas ν_1 e ν_2 como definidas por Herzberg⁽⁶⁾ e uma translação na direção z (T_z), veja Tabela de caracteres do grupo C_{3v} na figura 1-5. A vibração de simetria A_2 é uma rotação em torno de z (R_z), conforme tabela da figura 1-5. Os 4 modos de simetria E, são compostos das vibrações internas ν_3 e ν_4 como definidos por Herzberg⁽⁶⁾, vistos na figura 1-6; uma translação degenerada T_{xy} e uma rotação degenerada R_{xy} . Todos estes resultados descritos acima estão resumidos na primeira coluna da tabela de correlação.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}) (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$

FIGURA 1-5 TABELA DE CARACTERES DO GRUPO C_{3v}

B - Simetria do sítio

Compondo a célula primitiva do AgClO_3 , os quatro íons

ClO_3^- são equivalentes, ocupando o sítio de simetria $C_s^{(7)}$, os dois íons equivalentes de prata Ag^+ (1) no sítio S_4 , com os seus 6 graus de liberdades divididos nos modos $2B(T_z) + 2E(T_x, T_y)$, veja tabela de caracteres para o grupo S_4 na figura 1-7; os dois Ag^+ (2) no sítio C_4 e os seus 6 graus de liberdade estão subdivididos nos modos $2A(T_z) + 2E(T_x, T_y)$, veja tabela da figura 1-8

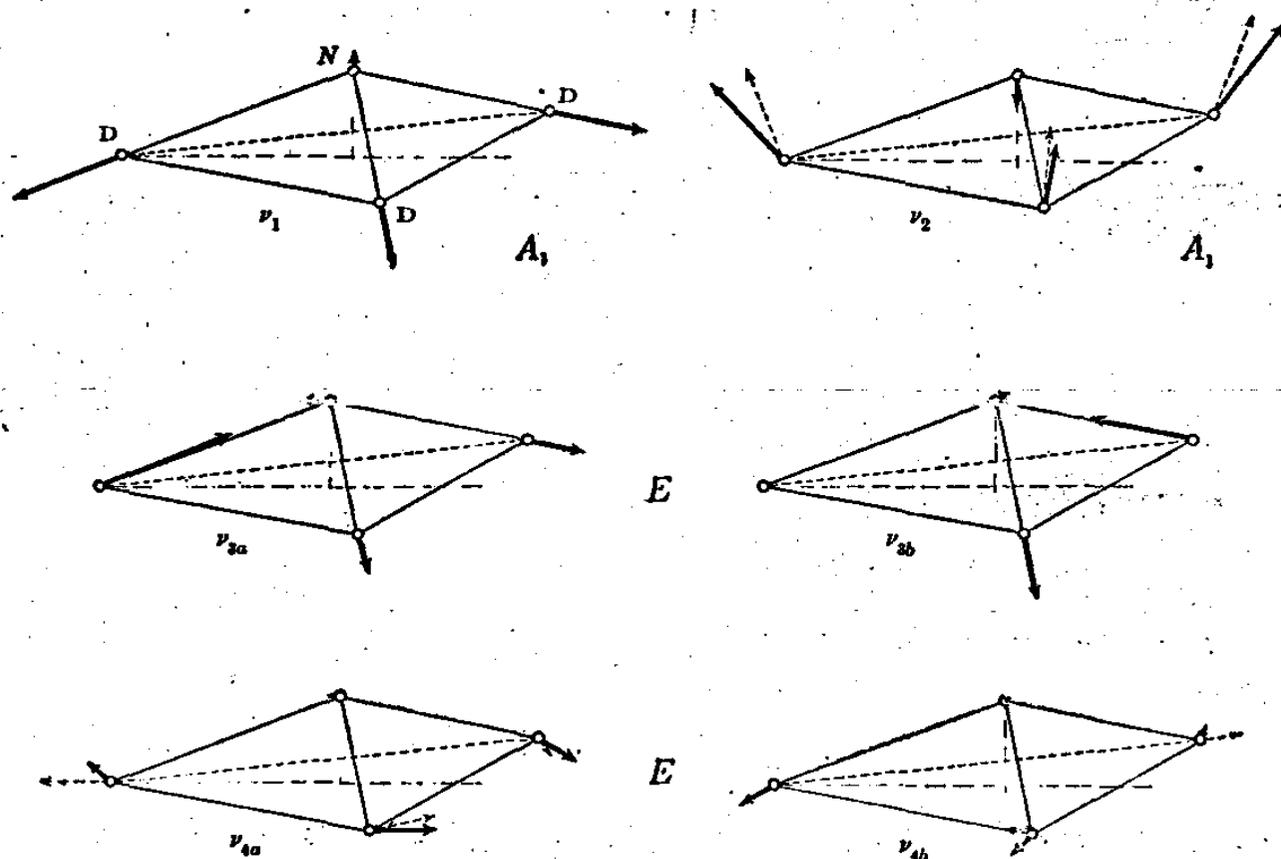


FIG. 1-6 MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÕES DO ClO_3^-

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	Rz	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B	1	-1	1	-1	Tz	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
E	1	1	-1	-1	(Tx, Ty); (Rx, Ry)	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
	1	-1	-1	1		

FIG. 1-7 : TABELA DE CARACTERES DO GRUPO S_4

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	Tz ; Rz	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B	1	-1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
E	1	1	-1	-1	(Tx, Ty); (Rx, Ry)	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
	1	-1	-1	1		

FIG. 1-8 TABELA DE CARACTERES DO GRUPO C_4

C - Correlações.

i) Correlacionando C_{3v} com C_s (sítio do ClO_3^-), temos que A_1 vai para A' , A_2 para A'' e E para $A' + A''$. Veja tabela de correlação para o grupo C_{3v} na figura 1-9

C_{3v}	C_3	C_s
A_1	A	A'
A_2	A	A''
E	E	$A' + A''$

FIG. 1-9 TABELA DE CORRELAÇÃO PARA O GRUPO C_{3v}

Levando-se em conta os 4 ions ClO_3^- da célula primitiva, teremos nos sítios de simetria C_s $28A' + 20A''$ modos. Veja segunda coluna da figura 1-4

ii) Correlacionando as simetrias dos sítios C_s , S_4 e C_4 com a simetria do grupo fator C_{4h} (do $AgClO_3$), teremos que: de C_s $28A'$ se transforma em $7Ag + 7Bg + 7Eu$ (Eu é duplamente degenerada) e $20A''$ em $5Au + 5Bu + 5Eg$; de S_4 , $2B$ se transforma em $Bg + Au$ e $2E$ em $Eg + Eu$; de C_4 , $2A$ vai para $Ag + Au$ e $2E$ para $Eg + Eu$. Ve

ja tabela de correlação para o grupo C_{4h} na figura 1-10.

C_{4h}	C_4	S_4	C_{2h}	C_2	C_s	C_i	C_1
Ag	A	A	Ag	A	A'	Ag	A
Bg	B	B	Ag	A	A'	Ag	A
Eg	E	E	2Bu*	2B*	2A''*	2Ag*	2A*
Au	A	B	Au	A	A''	Au	A
Bu	B	A	Au	A	A''	Au	A
Eu	E	E	2Bu*	2B*	2A''*	2Au*	2A*

* O coeficiente 2 não pode ser usado neste método de correlação.

FIG. 1-10 TABELA DE CORRELAÇÃO DO GRUPO C_{2h}

Finalmente, concluída a tabela de correlação para o clorato de prata, chegamos nas seguintes representações irredutíveis (correspondentes aos 60 graus de liberdade dos $4AgClO_3$ na célula primitiva):

$$8Ag + 8Bg + 7Eg + 7Au + 5Bu + 9Eu$$

Estas representações estão subdivididas da seguinte forma: 23 modos ativos no Raman ($8Ag + 8Bg + 7Eg$), 19 modos ativos no infravermelho ($6Au + 5Bu + 8Eu$) e os dois restantes são fonons acústicos ($1Au + 1Eu$).

Na coluna da direita da tabela de correlação do $AgClO_3$ estão entre parênteses, os modos vibracionais internos e externos que compõem o tipo de representação irredutível. Isto corresponde a um tipo de fonon com todas as suas frequências possíveis. Por exemplo: $8Ag$ ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ e 4 externos) significa um fonon Ag com 8 frequências, sendo 4 internas (ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4) com valores acima de 400 cm^{-1} que se originam das vibrações intramoleculares e 4 modos externos que vêm das vibrações intermoleculares (translações e librações).

Da tabela de caracteres do grupo C_{4h} (⁵) encontramos que os tensores Raman associados com cada simetria são dados por:

$$Ag = \begin{vmatrix} a & o & o \\ o & a & o \\ o & o & b \end{vmatrix}, \quad Bg = \begin{vmatrix} c & d & o \\ d & -c & o \\ o & o & o \end{vmatrix}, \quad e \quad Eg = \begin{vmatrix} o & o & e \\ o & o & f \\ e & f & o \end{vmatrix}$$

Com as componentes dos tensores acima, podemos montar uma

geometria experimental para comprovar portanto, as frequências previstas anteriormente.

1.4 - OBTENÇÃO E ANÁLISE DO ESPECTRO RAMAN

1.4.1 - Considerações experimentais

O espectro Raman, por nós obtido, foi de um cristal sem tratamento prévio, isto é, sem ter sido cortado ou polido. Tinha a forma morfológica de um paralelepípedo (vide fig. 1-1a), de 0,8 cm de comprimento por 0,4 cm de largura e 0,1 cm de altura.

A fonte de excitação para se obter as frequências, foi a linha 5145Å de um laser de argônio da CR e um sistema de detecção constituído por um duplo monocromador da SPEX modelo 1401, uma foto multiplicadora FW130 e registro DC. Veja esquema da figura 1-11a para uma geometria de espalhamento a 90° e o da figura 1-11b para uma de espalhamento em retro reflexão (0°).

Os dados foram obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de -80°C com o cristal dentro de um criostato de nitrogênio da Oxford. A temperatura foi registrada com uma precisão de 0,1°C usando um termopar de ferro-constantan e um voltímetro digital.

Para resolver o problema do escurecimento rápido da amostra com a luz (devido a precipitação da prata), fomos diminuindo a intensidade do laser até que a luz espalhada pelo cristal ficasse constante.⁽⁷⁾ Portanto, para obtermos os espectros, usamos um cristal recém crescido e a potência do laser com 35mW, o que torna difícil a experiência, devido a processos de alinhamento ótico, para obtenção do sinal.

A geometria de espalhamento por nós usada, é a indicada pela notação comum de Raman $K(ij)g$, onde (ij) são as componentes do tensor Raman. K indica a direção de incidência da luz (feixe de luz do laser) e i a polarização desta; g indica a direção da luz espalhada pela amostra (a qual esta sendo observada) e j a polarização desta.

O arranjo geométrico que utilizamos para obtenção dos espectros, foram : (a) a 90° visto na figura 1-12a, onde o \vec{K}_i (vetor de onda da luz incidente) = \vec{K}_s (vetor de onda da luz espalhada) + \vec{K} (vetor de onda do fonon) e (b) em retro-reflexão visto na figura 1-12b, também com $\vec{K}_i = \vec{K}_s + \vec{K}$.

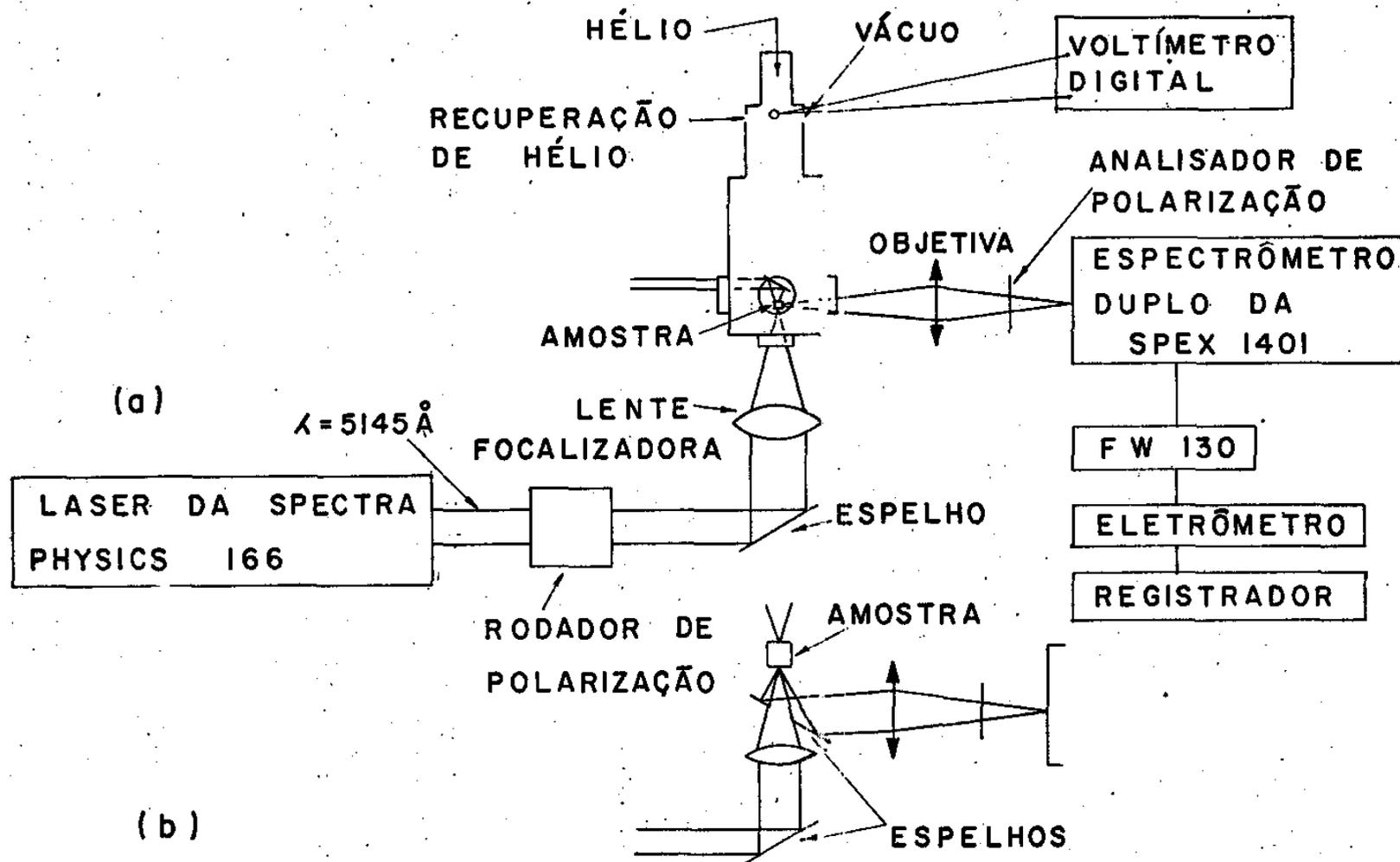


Fig. I-II: MONTAGEM EXPERIMENTAL (a) ESPALHAMENTO A 90° E (b) ESPALHAMENTO EM RETRO REFLEXÃO

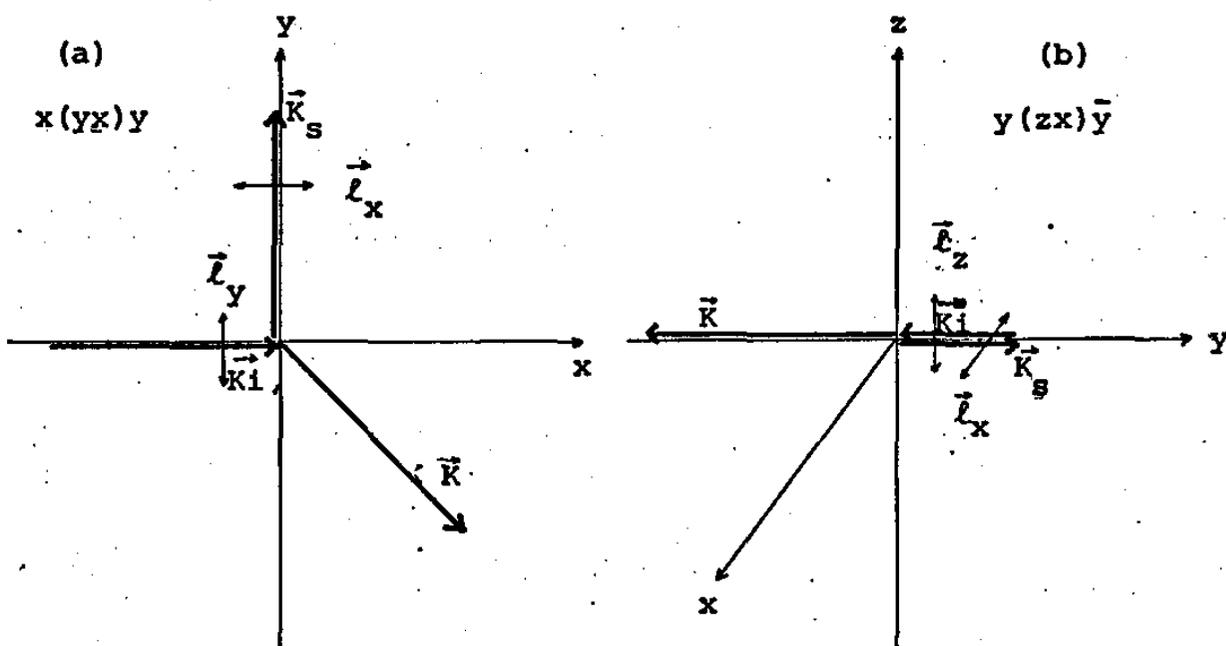


FIG.1-12 (a) GEOMETRIA DE ESPALHAMENTO A 90° , e (b) GEOMETRIA EM RETRO-REFLEXÃO (0°)

1.4.2 Discussões dos resultados obtidos.

De maneira usual, é conveniente separar os modos vibracionais em duas regiões distintas: (a) a região dos modos internos originados do íon clorato, cujas frequências estão no range de 400 a 1100cm^{-1} e (b) a região dos modos externos, originados das translações e librações, cujas frequências estão abaixo de 400cm^{-1} .

A figura 1-13 mostra o espectro Raman do AgClO_3 para várias geometrias de espalhamento. Todos os dados, foram obtidos à 25°C , porém uma das medidas $z(xy)\bar{z}$ foi feita a -80°C , para melhor separar duas frequências muito próximas (quando abaixamos a temperatura, a largura da linha se estreita). Os fonons encontrados estão na tabela 1-2, onde as frequências são dadas em cm^{-1} .

A figura 1-13b correspondendo a configuração $x(zz)\bar{x}$, mostra os fonons Ag. Ao invés de oito fonons previstos pela teoria de grupo para este modo como se vê na tabela de correlação para o AgClO_3 na figura 1-4, somente cinco foram detectados; apesar da nossa resolução ser maior que 1cm^{-1} . Os fonons ausentes, são um modo interno ν_3 e dois externos. O espectro foi repetido à baixa temperatura (-80°C) para melhor definir as linhas, no entanto, nenhum fonon adicional foi encontrado. Isto nos leva a acreditar

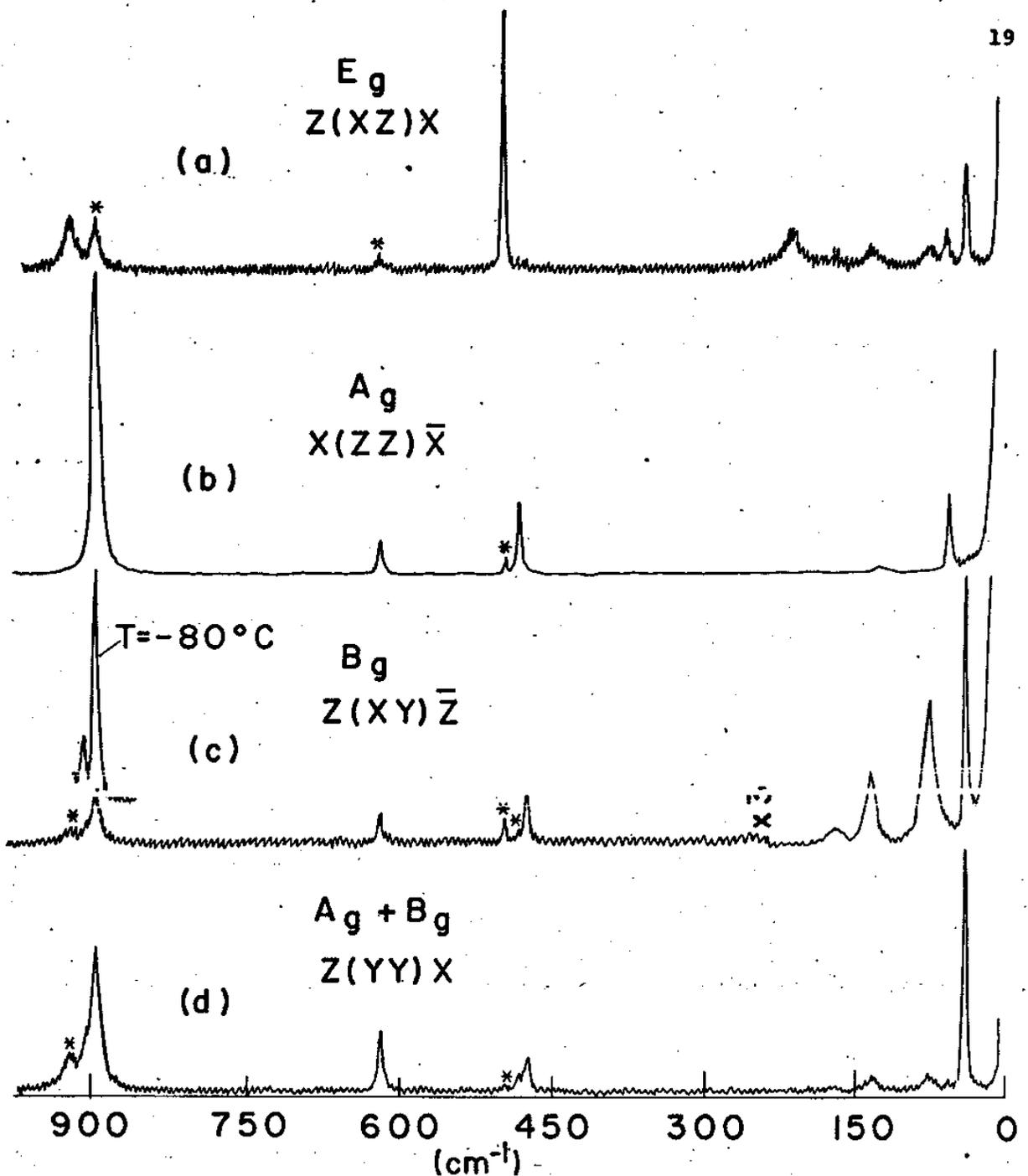


Fig. 1-13 ESPECTROS RAMAN OBSERVADO DO $AgClO_3$. A* indica linhas que aparecem no espectro que pertencem a outra simetria mas que aparecem devido a ligeira desorientação e efeito de polarização. (a) Espectro $Z(XZ)X$ mostrando os fonons E_g . (b) Espectro $X(ZZ)\bar{X}$ mostrando os fonons A_g . (c) Espectro $Z(XY)\bar{Z}$ os fonons B_g . (d) Espectro $Z(YY)X$ no qual ambos os fonons A_g e B_g estão presentes

que estes fonons ausentes, são bastantes fracos para serem observados.

Na figura 1-13a foi tomada a geometria $z(xz)x$, onde todos os sete fonons esperados de simetria E_g foram observados (veja fig. 1-4). Contudo, vimos um pico em 895cm^{-1} , que é a frequência ν_1 de A_g , que é muito intensa na geometria $x(zz)\bar{x}$, como mostra a fig. 1-13b. Isto ocorre, devido a uma pequena desorientação nas polarizações.

Os oito fonons B_g previstos pela teoria de grupo conforme a tabela de correlação para o AgClO_3 , são mostrados na figura 1-13c. O ombro na linha 474cm^{-1} e os picos em 494cm^{-1} e 920cm^{-1} pertencem aos fonons A_g e E_g respectivamente, aparecem devido a um pequeno desalinhamento durante as medidas. O ombro da linha 895cm^{-1} é outro fonon em 905cm^{-1} que fica bem separado à baixa temperatura (-80°C), como mostrado na fig. 1-13c (superpostos as linhas obtidas à temperatura de 25°C).

Na figura 1-13d mostramos os espectros dos fonons A_g e B_g simultaneamente obtidos através da geometria de espalhamento $z(yy)x$. Devido a fraca seção de choque associada a componente do tensor Raman (yy) , não vimos dois fonons em 126 e 173cm^{-1} (?). No entanto, este espectro separa os três picos em torno de 480cm^{-1} como também os picos em torno de 900cm^{-1} ; sendo que as linhas 494 e 920cm^{-1} são pertencentes ao fonon E_g , aparecendo aí, devido a desalinhamento da medida.

Nossas medidas, mostram uma forma assimétrica do fonon em 618cm^{-1} . Dos modos internos do ion clorato, previmos somente um pico em torno desta frequência para A_g e B_g ; portanto, não podemos atribuir esta assimetria como proveniente da superposição de dois fonons próximos. Este tipo de deformação segundo Bates (6) existe e é devida à presença dos isotopos (Cl^{35} e Cl^{37}) na malha cristalográfica da amostra.

O AgClO_3 possui centro de simetria porque pertence ao grupo C_{4h}^5 , o qual possui o elemento i (centro de inversão). Por isto ele não tem propriedade piezoelétrica e nenhum dos seus fonons se divide em modo longitudinal e transversal.

Nenhuma atividade ótica foi encontrada neste material. Verificamos que a luz polarizada quando passa através dele, não sofre alteração.

Assim, chegamos à conclusão, de que as nossas previsões teóricas foram satisfatórias com relação aos resultados obtidos experimentalmente.

No capítulo 7, veremos quais as alterações ocorridas nesta matriz, quando submetida aos efeitos da radiação.

TABELA 1-2

FONONS ÓTICOS DO AgClO_3 . TODOS OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM CM^{-1}

E_g Z(XZ)X	A_g X(ZZ) \bar{X}	B_g Z(XY) \bar{Z}	$A_g + B_g$ Z(YY)X
41	-	41	41
58	58	-	58
77	-	77	77
-	126	-	-
134	-	134	134
-	-	173	-
211	-	-	-
-	-	474 (ν_4)	474
-	481 (ν_4)	-	481
494 (ν_4)	-	-	-
-	618 (ν_2)	618 (ν_2)	618
-	895 (ν_1)	895 (ν_1)	895
-	-	905 (ν_3)	905
920 (ν_3)	-	-	-

CAPÍTULO 2

ESTUDO DO CLORATO DE BÁRIO MONOHIDRATADO - $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

O espectro Raman e infravermelho, em cristais de $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ foi recentemente estudado por Bertie⁽⁹⁾. Este pesquisador, não conseguiu em seus estudos, separar os modos vibracionais. Seus resultados da experiência mostraram assim uma mistura de simetria. Tais falhas são devidas, como veremos, à grande atividade ótica que este cristal apresenta. Para corrigir as falhas encontradas no trabalho de Bertie, fizemos inicialmente uma previsão teórica do número, tipo e atividade dos fonons, e em seguida um estudo para determinação dos eixos óticos. Os resultados experimentais encontrados por nós, foram comparados e discutidos com base nas previsões desenvolvidas.

Utilizando nossas facilidades experimentais para observação, do comportamento do espectro Raman com a temperatura, uma extensão de nossos estudos e previsões teóricas à malha anídrica $Ba(ClO_3)_2$, foi realizada. O clorato de bário anídrico é obtido quando a água de cristalização H_2O do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ é eliminada.

Recentemente, H. Vargas utilizando amostras policristalinas, fez um estudo sistemático dos efeitos de uma desidratação controlada^(10 e 11) nos espectros da Ressonância Nuclear Quadrípolar, Raman e Raio-X. Segundo este trabalho, a matriz anídrica pode ser considerada como sendo ortorrômbica de face centrada, pertencendo ao grupo espacial C_{2v}^{19} (Fdd2).

Assim, ao lado da obtenção e análise dos espectros do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, fizemos também um estudo teórico, dos possíveis fonons que a matriz anídrica pode possuir.

2.1 - CRESCIMENTO, ORIENTAÇÃO E ESTRUTURA CRISTALINA.

As amostras foram obtidas a partir de solução saturada. A forma morfológica encontrada, está na figura 2-1.

Pelo método de Laue e com o difratômetro de monocristal, verificamos que os cristais crescem segundo a direção $[110]$, como mostra a figura 2-1. O eixo b faz um ângulo $\theta = 48^\circ 40'$ com a face natural (110) e o a um ângulo $\phi = 41^\circ 20'$ com a mesma. O eixo c é pa

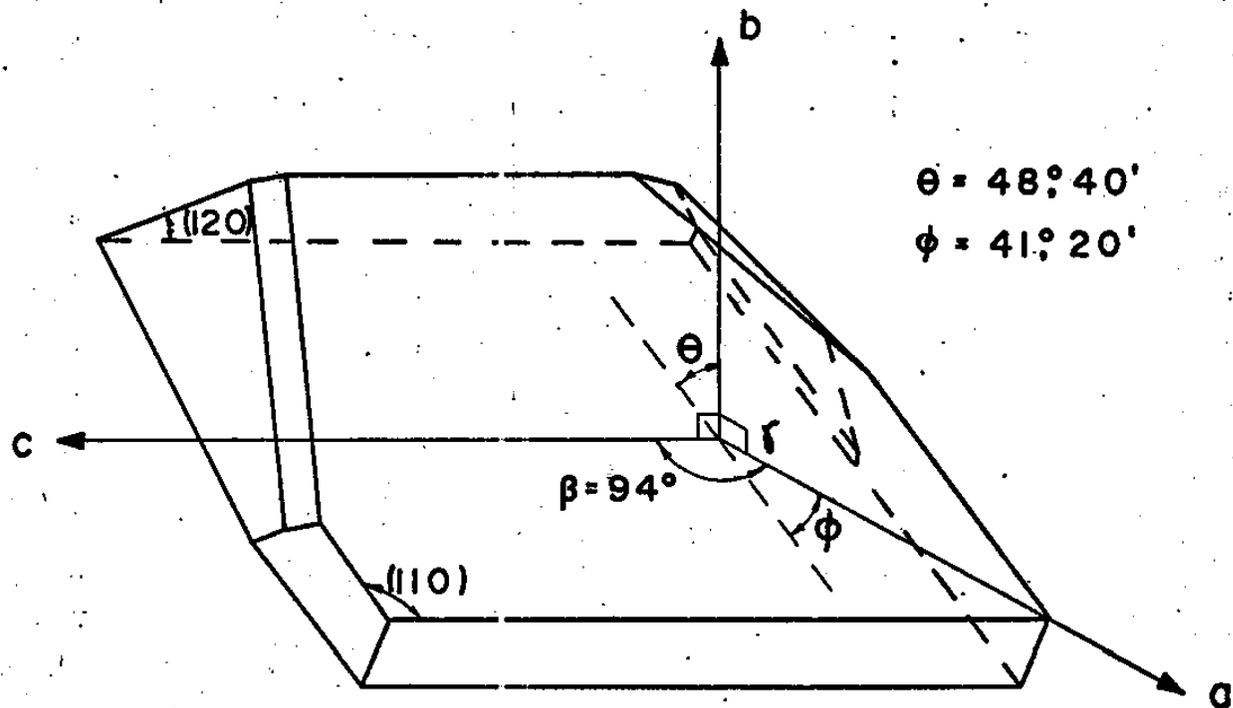


Fig. 2-1 FORMA MORFOLÓGICA DO $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
E OS RESPECTIVOS EIXOS CRISTALOGRÁFICOS

ralelo às arestas do cristal, como mostra a figura.

A estrutura do clorato de bário monohidratado, é monoclinica com 4 moléculas na célula unitária de dimensões $a=8,86\text{\AA}$, $b=7,80\text{\AA}$, $c=9,35\text{\AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$ e $\beta=94^\circ$ (1). O grupo espacial deste cristal é o C_{2h}^6 ($C_{2/c}$) com os átomos ocupando as posições, como se vê na tabela 2-1.

ÁTOMO	Ba	Cl	O (1)	O (2)	O (3)	H ₂ O	NOTAÇÃO
POSIÇÃO	4e	8f	8f	8f	8f	4e	WYCKOFF
	$C_2(2)$	$C_1(4)$	$C_1(4)$	$C_1(4)$	$C_1(4)$	$C_2(2)$	SCHOENFLIES

TABELA 2-1. POSIÇÕES DOS ÁTOMOS NA CÉLULA DO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

A notação de Wyckoff refere-se à célula unitária e a de Schoenflies à célula primitiva ou de Bravais, que no caso, possui a metade dos átomos da unitária.

A figura 2-2, mostra a estrutura monoclinica do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ em três dimensões.

2.2 PREVISÃO DO TIPO, NÚMERO E ATIVIDADE DOS FONONS

Como as idéias de base já foram desenvolvidas no item 1-3, focalizaremos somente os aspectos essenciais para a previsão dos fonons.

A seguir, faremos uma análise considerando isoladamente a molécula de H_2O o íon ClO_3^- e finalmente o átomo de bário.

A molécula de água pertence ao grupo C_{2v} com 9 graus de liberdade. Pela tabela de caracteres para o grupo C_{2v} , na figura 2-3 (5), vemos que a representação A_1 vem da translação em z (T_z), A_2 da rotação em z (R_z), B_1 de T_x e R_y , e B_2 de T_y e R_x . Estes correspondem aos modos vibracionais externos. Os modos internos, que possuem frequências maiores, segundo Herzberg (6), são: ν_1 e ν_2 pertencendo ao modo A_1 e ν_3 ao B_1 , como mostra a figura 2-4. Resumidamente, a água possui isoladamente, os seguintes modos:

$$3A_1(\nu_1, \nu_2 \text{ e } T_z) + 1A_2(R_z) + 3B_1(\nu_3, T_x, R_y) + 2B_2(T_y, R_x)$$

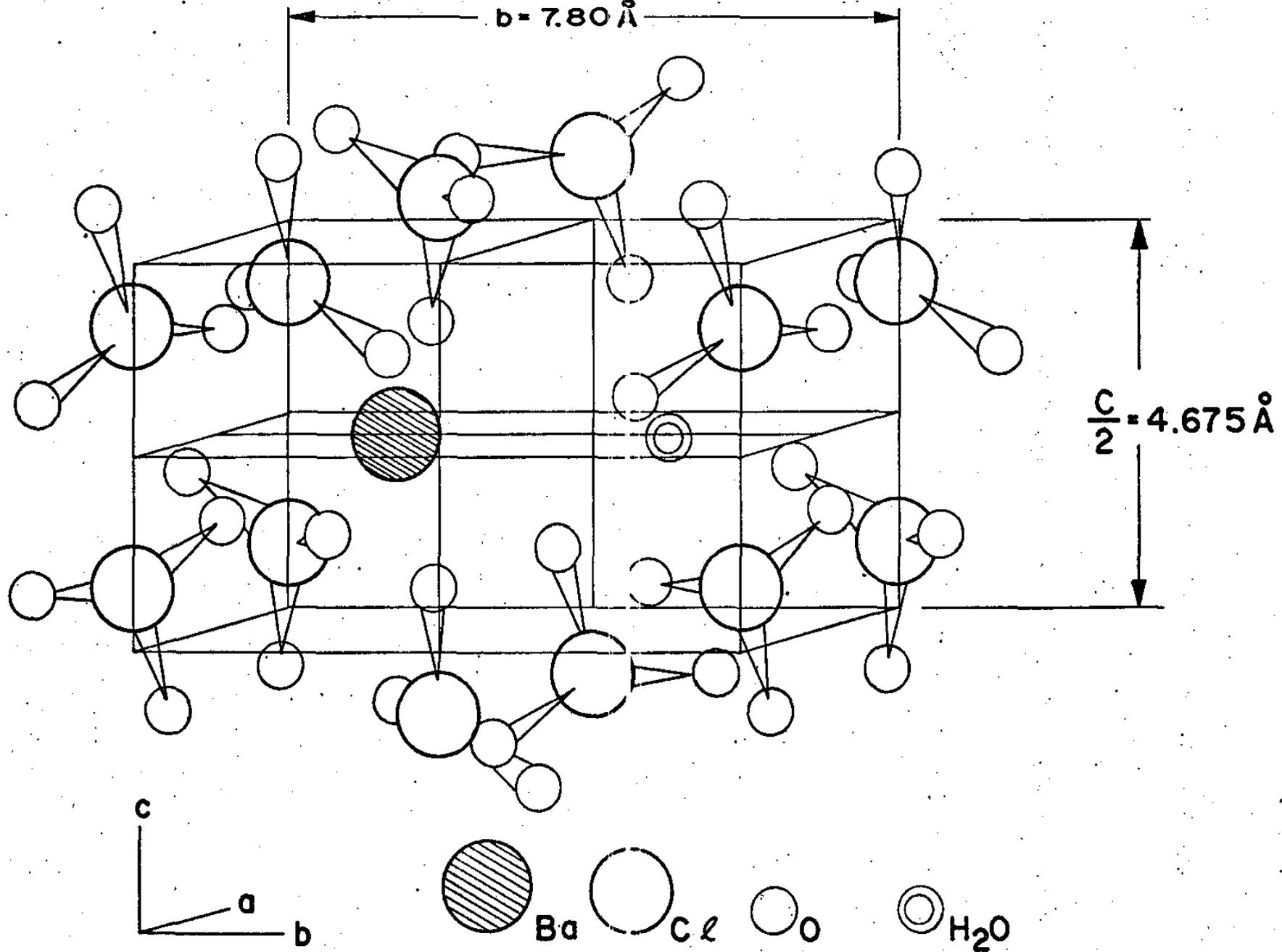
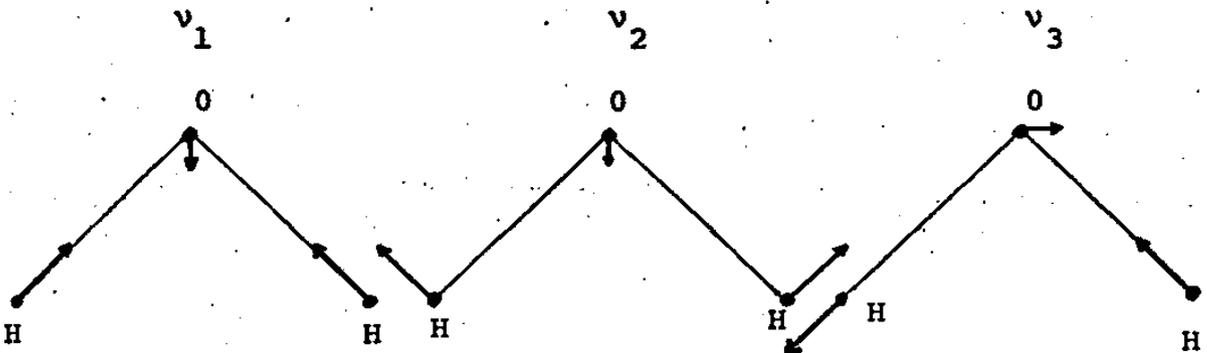


Fig. 2-2 Esquema da malha cristalina do $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Kantha)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	$T_x ; R_y$	α_{xz}
B_2	1	-1	-1	1	$T_y ; R_x$	α_{yz}

FIG. 2-3 : TABELA DE CARACTERES DO GRUPO C_{2v} FIG. 2-4: VIBRAÇÕES NORMAIS DA ÁGUA - H_2O

O íon ClO_3^- , como vimos no ítem 1-3, possui os seguintes modos: $3A_1(v_1, v_2, T_z) + 1A_2(R_z) + 4E(v_3, v_4, T_{xy}, R_{xy})$ que correspondem aos seus 12 graus de liberdade isoladamente. O modo E é duplamente degenerado.

O átomo de bário Ba, com seus três graus de liberdade, está no sítio C_2 , com os modos $A(T_z) + 2B(T_x, T_y)$, vindos das translações em x, y e z. Veja tabela de caracteres do grupo C_2 na figura 2-5

C_2	E	C_2		
A	1	1	$T_z ; R_z$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
B	1	-1	$T_x, T_y ; R_x, R_y$	α_{xz}, α_{yz}

FIG. 2-5 : TABELA DE CARACTERES DO GRUPO C_2

Na célula primitiva, a molécula de água H_2O e o átomo de bário, estão no sítio C_2 e o ClO_3 no sítio C_1 . Veja segunda coluna da tabela de correlação para o $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ na figura 2-6

Fazendo a correlação de $C_{2v}(H_2O$ isolada) com C_2 (sítio de H_2O na primitiva) com o emprego da tabela de correlação para o C_{2v} na figura 2-7, teremos que $3A_1(\nu_1, \nu_2, Tz) + A_2(Rz)$ se transformam em $4A$ e que $3B_1(\nu_3, Tx, Ry) + 2B_2(Ty, Rx)$ se transformam em $5B$. Veja as duas primeiras colunas da figura 2-6, para H_2O .

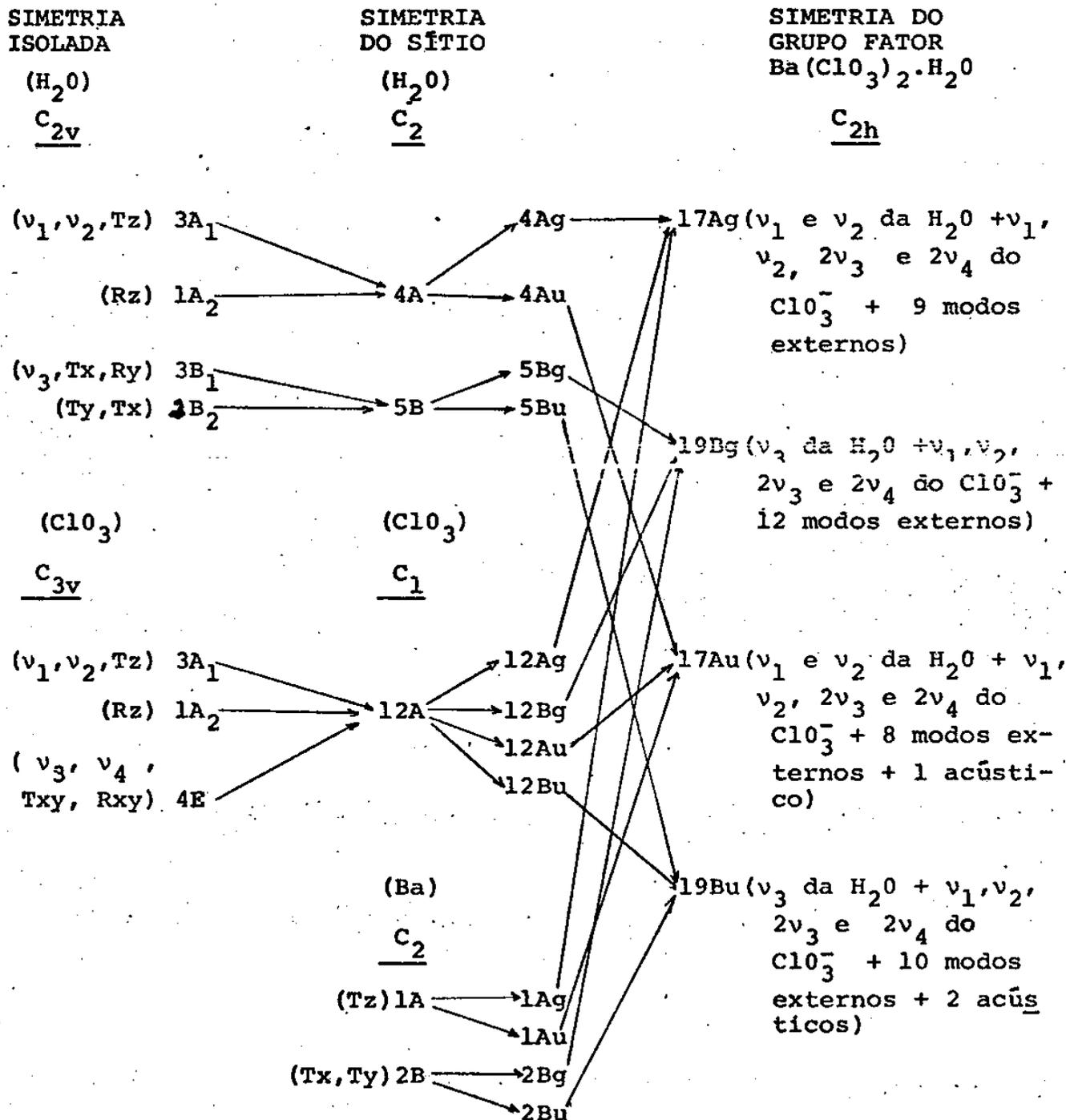


FIG. 2-6 TABELA DE CORRELAÇÃO PARA O $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

C_{2v}	C_2	$\sigma(zx)$	$\sigma(yz)$
		C_s	C_s
A_1	A	A'	A'
A_2	A	A''	A''
B_1	B	A'	A''
B_2	B	A''	A'

FIG. 2-7: TABELA DE CORRELAÇÃO PARA C_{2v}

Correlacionando C_{3v} (simetria isolada do ClO_3^-) com C_1 (simetria do sítio do ClO_3^- na primitiva), temos que $3A_1(\nu_1, \nu_2, Tz) + 1A_2(Rz) + 4E(\nu_3, \nu_4, Txy, Rxy)$ vão todos para $12A$. Isto porque C_1 é um elemento identidade. Temos aí, um caso de degenerescência. Veja a primeira e segunda coluna da figura 2-6, para o ClO_3^- .

Fazendo agora a correlação destas simetrias locais C_2 e C_1 com o grupo fator C_{2h} (levando em conta a existência de 2 moléculas por células primitiva), obteremos o número, o tipo e a atividade das formas do monocristal $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$. De acordo com a tabela de correlação na figura 2-8 (para o grupo C_{2h}), temos que na água, $8A$ se transformam em $4Ag + 4Au$ e os $10Bg$ em $5Bg + 5Bu$. No bário, $2A$ se transformam em $1Ag + 1Au$ e os $4B$ em $2Bg + 2Bu$. No íon ClO_3^- os $48A$ se transformam em $12Ag + 12Bg + 12Au + 12Bu$.

C_{2h}	C_2	C_s	C_1
Ag	A	A'	Ag
Bg	B	A''	Ag
Au	A	A''	Au
Bu	B	A'	Au

FIG. 2-8 : TABELA DE CORRELAÇÃO PARA O C_{2h} .

As previsões teóricas obtidas acima, estão na tabela de correlação do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ na figura 2-6. A seguir, faremos algumas observações sobre esta tabela.

(a) As representações irredutíveis:

$$17Ag + 19Bg + 17Au + 19Bu$$

estão distribuídas

em 36 modos ativos no Raman ($17Ag + 19Bg$), 33 ativos no infravermelho ($16Au + 17Bu$) e 3 acústicos ($1Au + 2Bu$).

(b) Apesar da degenerescência ocorrida quando da correlação de C_{3v} com C_1 para o íon ClO_3^- ($3A_1 + 1A_2 + 4E$ se transformando em $12A$), é possível, mesmo assim, se identificar experimentalmente os modos internos, porque as frequências ν_1, ν_2 e ν_3 da H_2O estão acima de 1500cm^{-1} e as frequências ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 do ClO_3^- estão entre 400 e 1.000cm^{-1} . A partir da tabela de caracteres para o grupo C_{2h} na figura 2-9, temos que os tensores Raman associados a cada simetria são dados por:

$$Ag = \begin{vmatrix} a & d & o \\ d & b & o \\ o & o & c \end{vmatrix} \quad e \quad Bg = \begin{vmatrix} o & o & e \\ o & o & f \\ e & f & o \end{vmatrix}$$

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
Ag	1	1	1	1	Rz	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
Bg	1	-1	1	-1	Rx, Ry	α_{xz}, α_{yz}
Au	1	1	-1	-1	Tz	
Bu	1	-1	-1	1	Tx, Ty	

FIG. 2-9 . TABELA DE CARACTERES DO GRUPO C_{2h}

2.3 - ESTUDO DOS EIXOS ÓTICOS DO CRISTAL

O $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ é biaxial e tem uma atividade ótica muito grande. Assim, torna-se necessário, para que não haja uma mistura de simetria, isto é, para que no espectro Raman não apareça simultaneamente as frequências de Ag e Bg, um estudo bem detalhado da localização dos eixos óticos do cristal. O plano ótico axial é o (010) e a bissetriz aguda, para a linha D do sódio, está a $23,75^\circ$

do eixo C ⁽⁹⁾, como mostra a figura 2-10.

Através dos índices de refração $n_x=1,5622$, $n_y=1,5777$ e $n_z=1,6350$ encontrados por Kartha ⁽¹²⁾, achamos o ângulo ótico $2V$, que é o ângulo menor (agudo) entre os eixos óticos (veja fig.2-10). Para isto, utilizamos a expressão abaixo ⁽¹³⁾:

$$\tan^2 V = \frac{1/n_x^2 - 1/n_y^2}{1/n_y^2 - 1/n_z^2}$$

Substituindo-se os valores de n_x , n_y e n_z , teremos que $\tan V=0,5417$. Portanto, $2V=56,88^\circ$.

Usando um microscópio de luz polarizada e a teoria desenvolvida por Ernest ⁽¹³⁾, poderemos localizar a posição dos dois eixos óticos e relacioná-los com os eixos cristalinos, como mostra a figura 2-10.

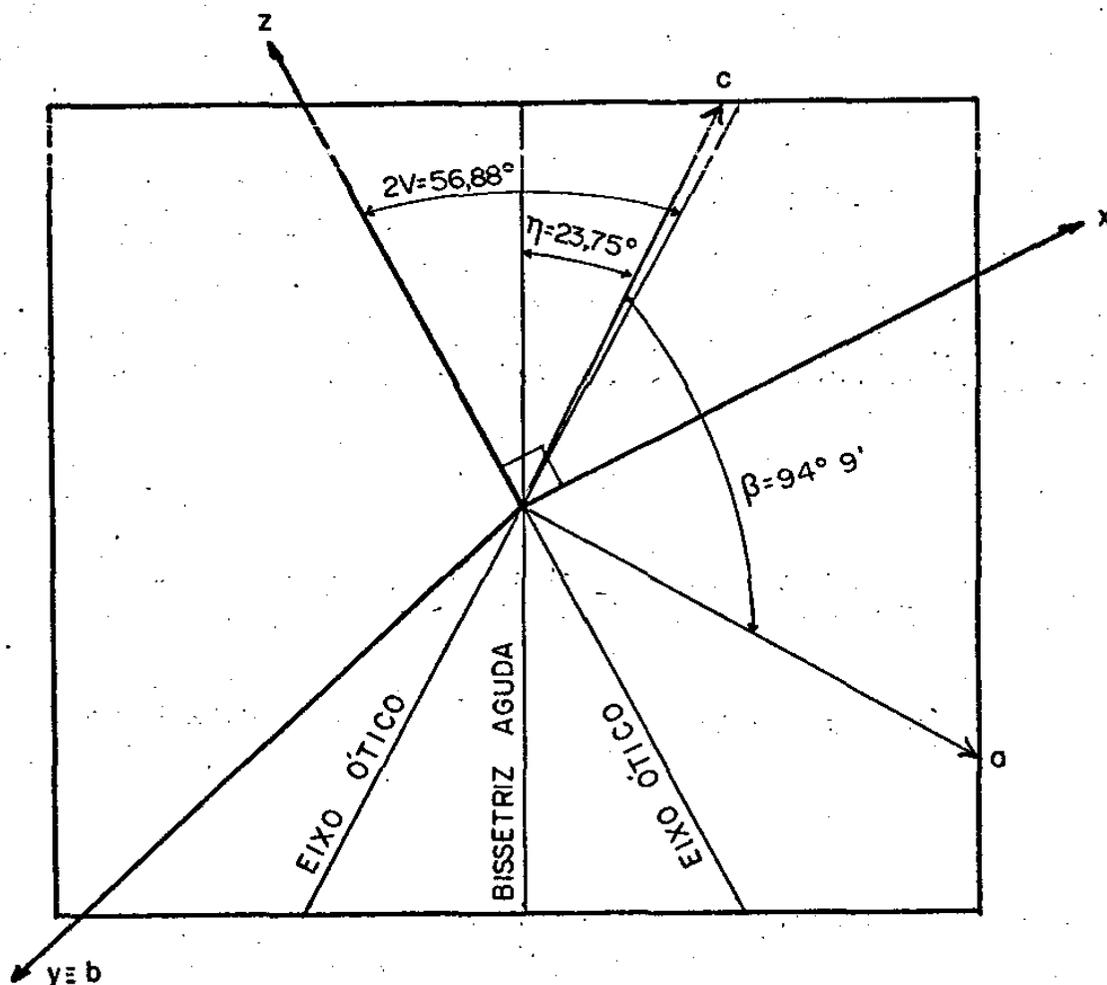


FIG. 2-10 PLANO ÓTICO PERPENDICULAR AO EIXO b DO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

2.4 - ESPECTRO RAMAN DO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2.4.1 - Escolha do sistema de coordenadas

Para obtermos os espectros Raman, usaremos as informações do ítem anterior. Para tanto, definiremos nosso sistema ortogonal x y z, da seguinte maneira: o eixo y coincidindo com b, o eixo z coincidindo com um dos eixos óticos e o x perpendicular a z e b como mostra a figura 2-10. O motivo pelo qual definimos z paralelo ao eixo ótico é porque a luz se propagando ao longo desta direção não sofre mudança na sua polarização.

Fazendo-se a luz incidir em x polarizada em y e observando-a de volta em x polarizada em y, que representamos por $x(yy)\bar{x}$, teremos a componente $b=(yy)$ de A_g . Nesta geometria de espalhamento não teremos mistura de simetria, porque a polarização da luz incidente e da espalhada sendo perpendicular ao plano ótico não sofre influência dos dois índices de refração do plano. De maneira idêntica, teremos as outras componentes de A_g e de B_g

2.4.2 - O espectro à temperatura ambiente.

Usando a figura 2-10 que mostra o sistema ortogonal definido no ítem anterior, a linha 5145Å do laser de argônio, um duplo espectrômetro da Spex e detecção DC, obtivemos o espectro Raman da figura 2-11a, registrado a $T=25^\circ\text{C}$. Este espectro pertence a simetria A_g , sendo que a componente observada foi a (bb) . A geometria experimental usada foi $x(bb)z$.

De acordo com a tabela de correlação para o $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ encontrada no ítem 2-2, foi previsto 17 frequências para o A_g , sendo: $2(v_1$ e v_2 de $\text{H}_2\text{O}) + 6(v_1, v_2, 2v_3$ e $2v_4$ do $\text{ClO}_3^-) + 9$ externos.

Na figura 2-11a, temos a frequência $v_1(A_g)$ da molécula d'água H_2O em 3515cm^{-1} com a intensidade ampliada por um fator de 10. A frequência $v_2(A_g)$ da H_2O em torno de 1600cm^{-1} não apareceu, devido a sua intensidade ser muito baixa. Para observá-la, teremos que esfriar a amostra segundo Haes⁽¹⁴⁾. As frequências internas vindas do ClO_3^- , apareceram em $987(v_{3a})$, $933(v_{3b})$, $916(v_1)$, $623(v_2)$, $500(v_{4a})$ e em $486(v_{4b})\text{cm}^{-1}$. Em $623\text{cm}^{-1}(v_2)$ apareceu um ombro que vem do modo $(v_2)B_g$. Ele apareceu, devido a um pequeno desalinhamento da amostra na hora de registrar o espectro. Os modos externos estão abaixo de 400cm^{-1} . Dos 9 previstos, só observamos 8, como mostra o espectro. Estas frequências estão na primeira coluna da tabela 2-2.

2.4.3 - Efeito da temperatura no espectro Raman

Para estudarmos o comportamento do espectro Raman, acima da temperatura ambiente, o espectro do ítem anterior foi registrado com a amostra dentro de um forno por nós construído e ligado a uma fonte com um sistema de realimentação, de tal forma a manter a temperatura desejada estável, com uma precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Veja na figura 2-12 o diagrama de bloco, da montagem experimental.

Mantendo a geometria experimental $x(bb)z$, (que nos dá o fonon A_g) registramos os espectros subindo a temperatura de 10 em 10°C . A partir de 90°C pequenas alterações começaram a ser observadas no espectro, tal como a variação relativa das intensidades das linhas. A 135°C , registramos um espectro bastante interessante, que se encontra na figura 2-11b. Podemos observar, que a frequência (ν_1) devido a água, desapareceu; isto indica que a quantidade de água existente na malha, já não é mais suficiente para dar origem ao correspondente pico, nestas condições experimentais. Frequências completamente novas apareceram na região dos modos externos e na região dos modos internos em 1060, 1020, 903, 613, 508 e 479 cm^{-1} , que se encontram na segunda coluna da tabela 2-2. A partir de 140°C os espectros registrados ficaram idênticos. Isto é uma indicação de que a perda da molécula de água, leva a matriz a uma nova estrutura estável. Com efeito, estes fatos já foram observados anteriormente por H. Vargas e outros utilizando amostras policristalinas.

A figura 2-11c, apresenta um espectro registrado a 150°C , completamente diferente do da figura 2-11a. Outros modos internos surgiram nas mesmas regiões, com excessão na região da água. Vide resultados na tabela 2-2. Este mesmo espectro foi obtido, depois de desligarmos o forno e a amostra atingir a temperatura ambiente. Decorrido algum tempo, registramos o espectro da figura 2-11d, que mostra uma mistura de fonons. Este fato nos indica uma mistura das duas fases cristalográficas.

2.5 - CLORATO DE BÁRIO ANÍDRICO - $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$

A estrutura do $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ é ortorrômbica de face centrada, com 8 moléculas na célula unitária e 2 na primitiva ou de Bravais. O grupo espacial deste cristal é o C_{2v}^{19} (Fdd2) segundo a referência ⁽¹⁰⁾, o que foi confirmado por nós. Oito átomos de Ba estão lo

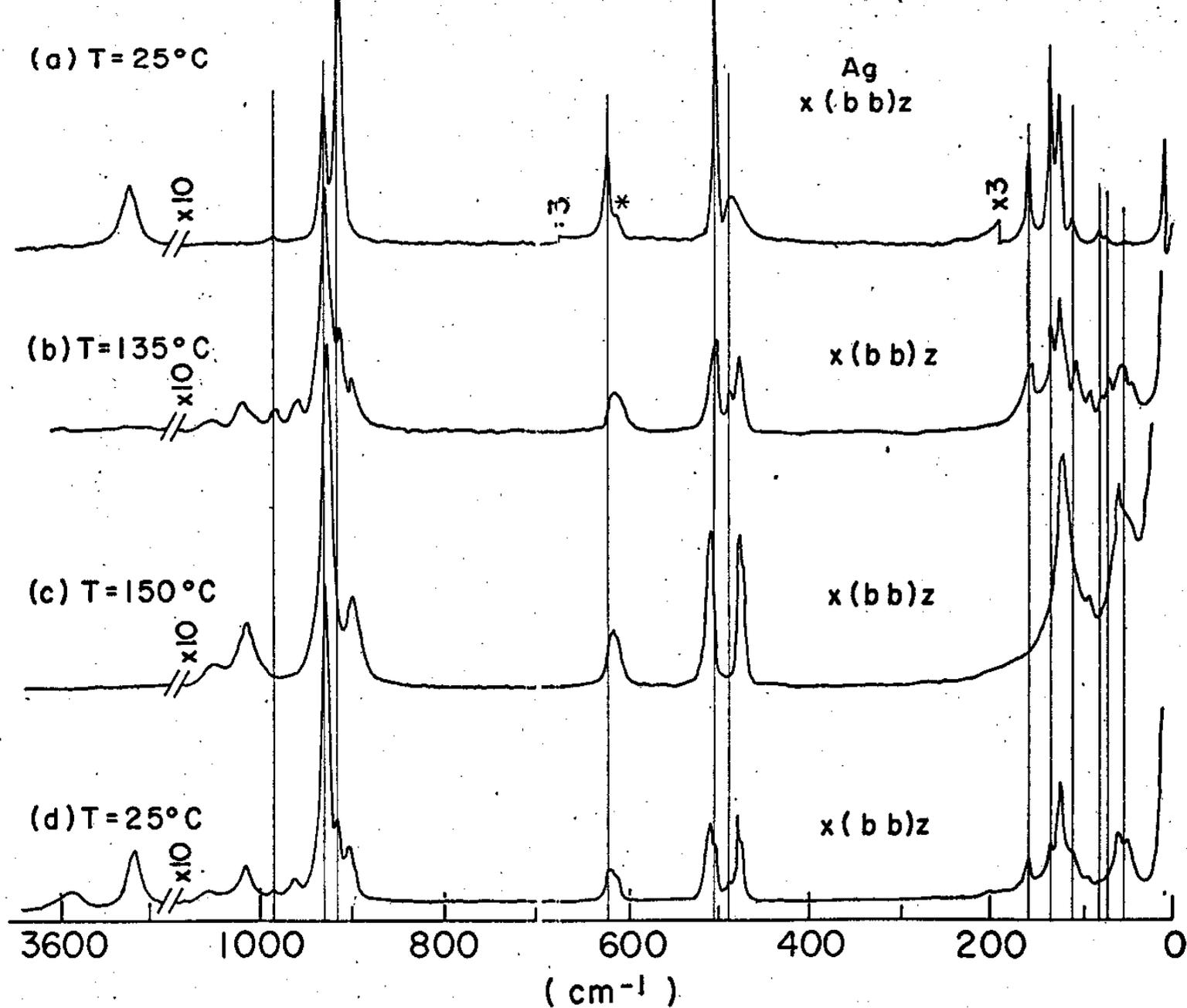


Fig: 2-II ESPECTROS RAMAN DO MONOCRISTAL $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
A DIFERENTES TEMPERATURAS.

FREQUÊNCIAS DOS ESPECTROS $\chi(\text{bb})z$ MOSTRANDO OS FONONS DO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 A DIFERENTES TEMPERATURAS. OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM cm^{-1}

	T=25°C	T=135°C	T=150°C	T=25°C
-	-	43	-	-
48	-	-	48	48
-	-	54	-	-
-	-	-	58	-
-	-	-	-	60
-	-	69	-	-
72	-	-	-	72
80	-	80	-	80
-	-	91	91	91
-	-	106	-	-
112	-	-	-	112
-	-	-	123	-
-	-	126	-	-
128	-	-	-	128
-	-	135	-	-
137	-	-	-	137
-	-	157	-	-
159	-	-	-	159
-	-	-	184	-
202	-	-	-	202
-	-	-	474	474
-	-	-	477	477
-	-	479	-	-
486 (ν_{4b})	486	-	-	-
500 (ν_{4a})	500	-	-	500
-	508	508	508	508
-	613	613	613	613
623 (ν_2)	-	-	-	623
-	-	900	-	-
-	903	-	-	903
916 (ν_1)	916	-	-	916
-	-	928	-	-
-	930	-	-	930
933 (ν_{3b})	-	-	-	-
987 (ν_{3a})	987	-	-	987
-	-	1018	-	-
-	1020	-	-	1020
-	-	1050	-	-
-	1060	-	-	1060
3515 (ν_1)	-	-	-	3515
-	-	-	-	3540

calizados na posição (a) e os átomos de Cl e O na posição (b), veja tabela 2-3, com as duas notações como descrito no ítem 1-2.

TABELA 2-3

POSIÇÕES DOS ÁTOMOS NA CÉLULA DO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$

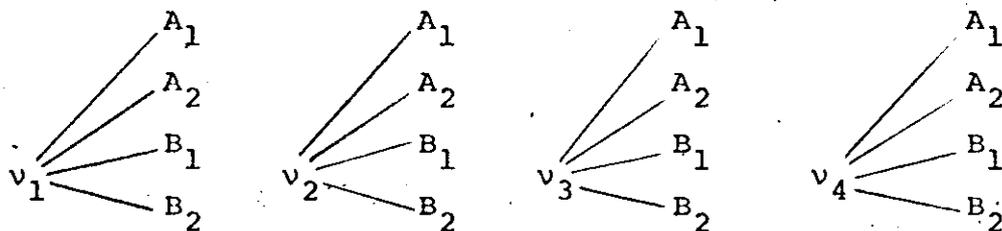
ÁTOMOS	Ba	Cl	O(1)	O(2)	O(1)	NOTAÇÃO
POSIÇÕES	8a	16b	16b	16b	16b	Wyckoff
	$C_2(2)$	$C_1(4)$	$C_1(4)$	$C_1(4)$	$C_1(4)$	Schoenflies

Na figura 2-13 está a tabela de correlação para o $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ por nós obtida, a qual apresenta as seguintes representações irreduzíveis:

$$13A_1 + 13A_2 + 14B_1 + 14B_2$$

Destas representações, temos que : $12A_1 + 13A_2 + 13B_1 + 13B_2$ são fonons ativos no Raman e $1A_2 + 1B_1 + 1B_2$ são fonons acústicos.

Devido à degenerescência na correlação de C_{3v} (simetria i solada ClO_3^-) com o C_1 (simetria de sítio), isto é, $3A_1 + 1A_2 + 4E$ se transformando em $12A_1$, todos os modos A_1 , A_2 , B_1 e B_2 terão simultaneamente as frequências (ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4) vindas do ClO_3^- . Em outras palavras, temos que ν_1 se divide em A_1 , A_2 , B_1 e B_2 , o mesmo ocorrendo com ν_2, ν_3 e ν_4 . Veja esquema abaixo:



Da tabela de caracteres para o grupo $C_{2v}^{(5)}$, temos que os tensores Raman, associados às representações irreduzíveis, são dados por:

$$A_1 = \begin{vmatrix} a & o & o \\ o & b & o \\ o & o & c \end{vmatrix}, \quad A_2 = \begin{vmatrix} o & d & o \\ d & o & o \\ o & o & o \end{vmatrix}, \quad B_1 = \begin{vmatrix} o & o & e \\ o & o & o \\ e & o & o \end{vmatrix} \quad \text{e} \quad B_2 = \begin{vmatrix} o & o & o \\ o & o & f \\ o & f & o \end{vmatrix}$$

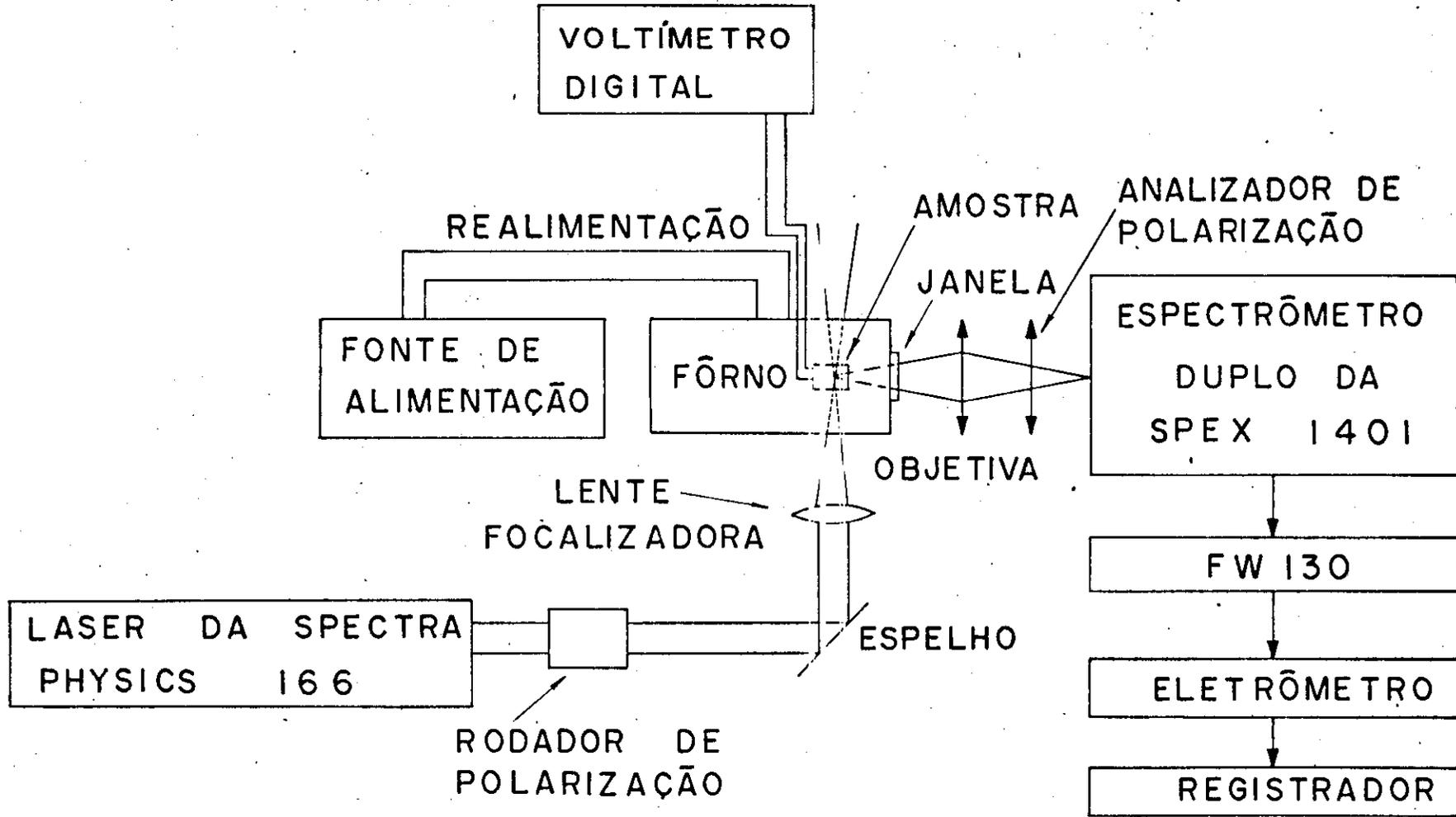


Fig. 2-12 DIAGRAMA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL

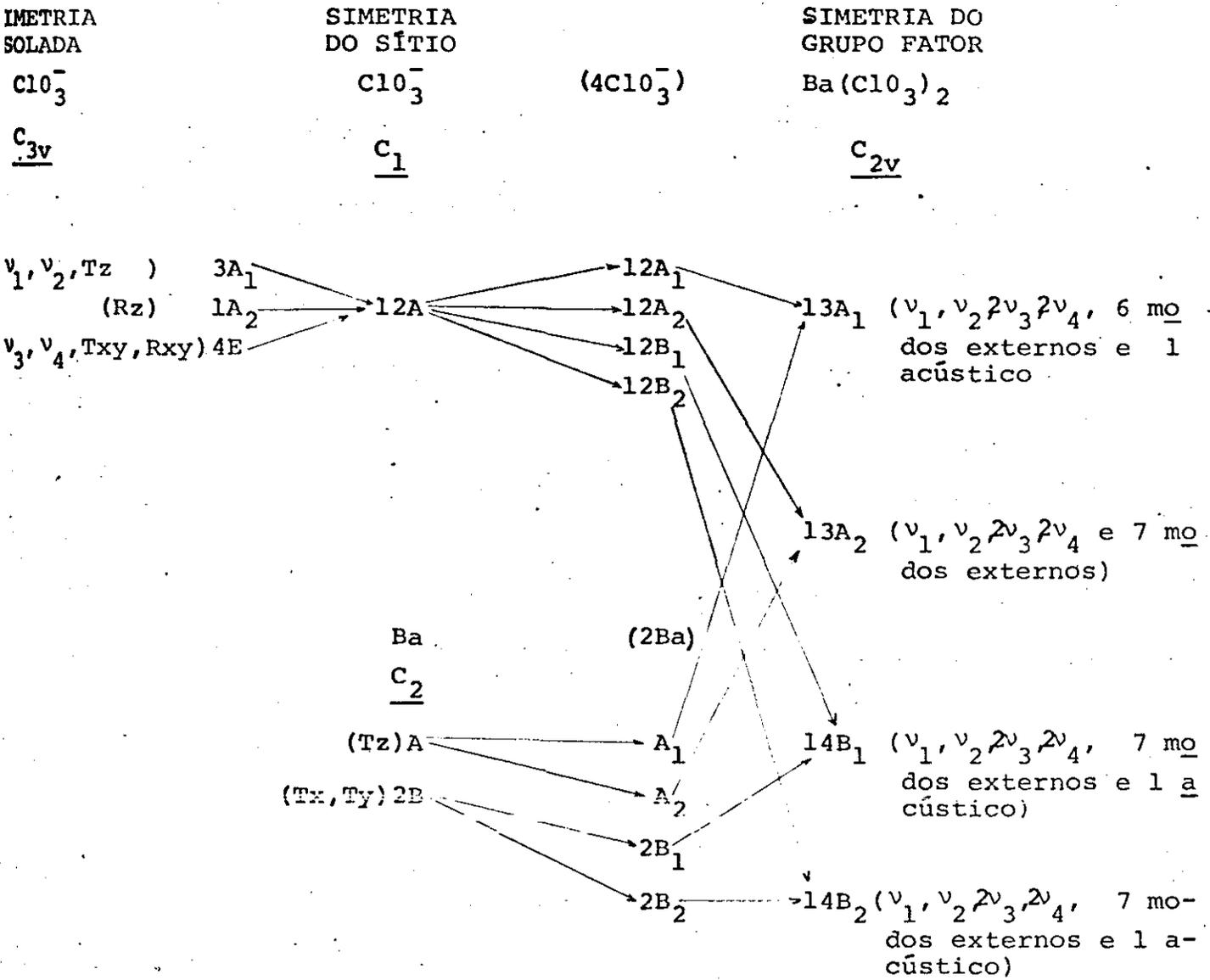


FIG. 2-13 TABELA DE CORRELAÇÃO PARA O $Ba(C_{10\bar{3}})_2$

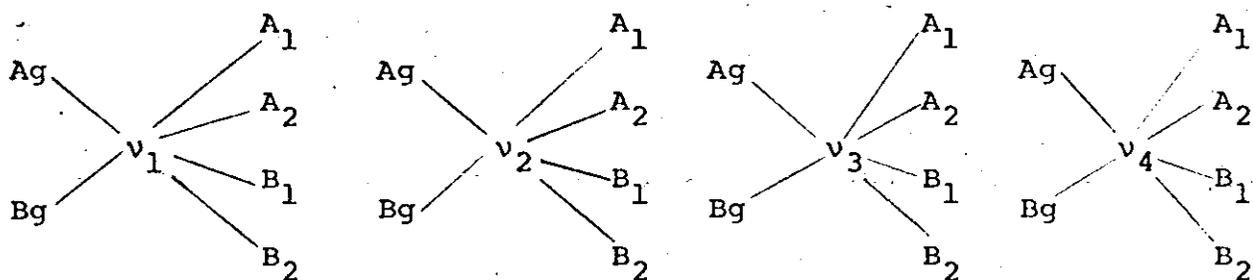
Com a tabela de correlação para o $Ba(C_{10\bar{3}})_2$ (fig. 2-13) e com os tensores Raman, podemos obter experimentalmente todos os modos previstos. Para tanto, só é preciso orientar a amostra, para definirmos um sistema de eixo ortogonal xyz conveniente, segundo ao qual, referimos os componentes do tensor Raman. Tentativa para a execução desta experiência está sendo feita, cujos resultados pretendemos divulgar num futuro próximo.

2.6 - DISCUSSÕES DOS RESULTADOS OBTIDOS

Na figura 2.9, onde se encontra a tabela de caracteres pa

ra o grupo C_{2h} , consta a existência do elemento i (centro de inversão). Podemos concluir disto, que o $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ não apresenta piezoelectricidade e nenhum dos seus fonons Ag , Bg , Au e Bu se subdividem em longitudinal ótico (LO) e transversal ótico (TO). Esta amostra quando aquecida, começa a ficar anídrica, e a partir de $100^\circ C$, o processo se acelera rapidamente como mostra a figura 2-14, na qual encontra-se as medidas de análise termogravimétrica, mostrando o comportamento percentual da perda de água com a temperatura. Como vimos, as medidas Raman coincidiram plenamente com este comportamento. A $140^\circ C$ a nova estrutura anídrica, ortorrômbica de face centrada⁽¹⁰⁾, fica completamente estável, pertencendo ao grupo espacial C_{2v}^{19} (Fdd2). Ao contrário da estrutura hídrica, esta não apresenta centro de simetria, o que é confirmada pela tabela de caracteres para o grupo C_{2v} na figura 2-3. Portanto, esta nova estrutura, pode ter propriedades piezoelétrica. O que torna um problema aberto para averiguação. Inclusive, se realmente ele muda de fase quando anídrico.

A seguir, faremos um esquema mostrando como as frequências internas (ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4) do ClO_3^- se partem diferentemente para o $Ba(ClO_3)_2$ cujos modos são: A_1, A_2, B_1 e B_2 , e para $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ cujos modos são: Ag e Bg .



Como vimos, segundo este esquema, cada modo interno deste dará origem a 2 frequências no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e 4 no $Ba(ClO_3)_2$. Portanto, no registro dos espectros vai aparecer o dobro de frequência para o $Ba(ClO_3)_2$.

Os resultados obtidos por efeito Raman no clorato de bário monohidratado estão de acordo com as previsões teóricas no que diz respeito ao número, tipo e atividade ótica dos fonons. Por outro lado, os efeitos da temperatura no espectro Raman mostraram que a desidratação provoca uma variação da rede cristalina. Em particular as frequências dos modos externos abaixo de 400 cm^{-1} são deslocadas para as baixas energias. Este comportamento provavel -

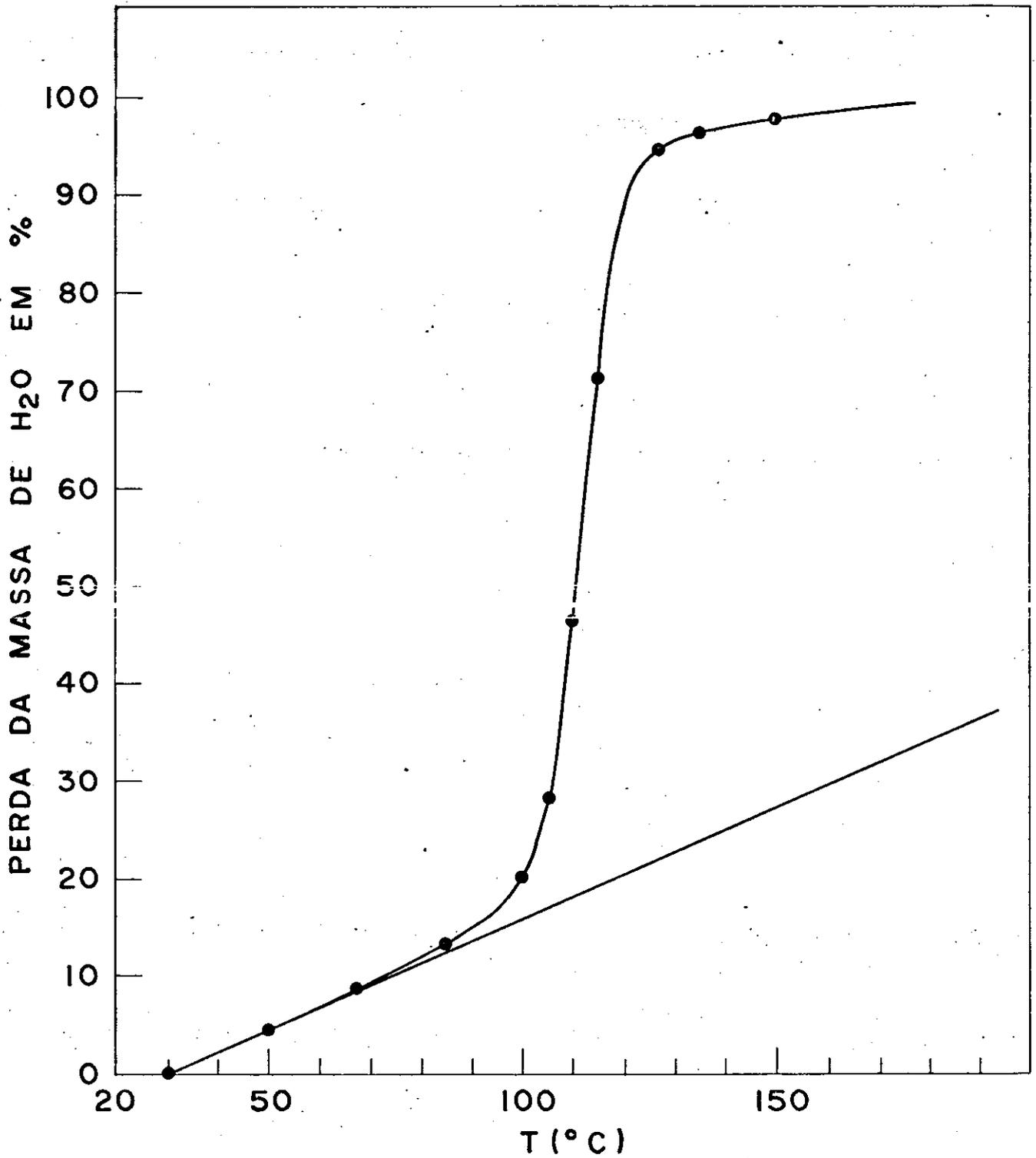


Fig. 2-14 Análise termogravimétrica do $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

mente corresponde a constantes de forças menores entre cations e a nions, e provavelmente a uma energia da rede maior o que explicaria a grande tendência do clorato de bário anídrico a reidratar-se.

CAPÍTULO 3

MONOCRISTAL DE CLORATO DE SÓDIO - NaClO_3

Este cristal, já foi bastante estudado, por vários pesquisadores^(15 - 19). Neste capítulo faremos um apanhado geral sobre a estrutura cristalográfica, sobre os fonons óticos e aspectos físicos. Quase todos os resultados descritos aqui, foram confirmados por nós e são importantes para a segunda parte deste trabalho, referente aos efeitos da radiação nesta matriz.

3.1 - INFORMAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA CRISTALINA

A estrutura do clorato de sódio (NaClO_3) é cúbica, pertencendo ao grupo espacial $T^4(P2_13)$ com 4 moléculas por célula primitiva (o mesmo para a unitária). Os eixos nas três direções é $a_0 = 6,575\text{Å}$, à temperatura de $T=25^\circ\text{C}$. Veja figura 3-1 que mostra a célula.

Os átomos na célula, ocupam os sítios conforme Tabela 3-1.

TABELA 3-1

POSIÇÃO DOS ÁTOMOS NA CÉLULA DO NaClO_3

ÁTOMOS	Na	Cl	O	NOTAÇÃO
POSIÇÕES	4a	4a	12b	Wyckoff
	$C_3(4)$	$C_3(4)$	$C_1(12)$	Schoenflies

Segundo esta tabela, todos os 4 sódios e os 4 cloros estão no sítio de simetria C_3 e os 12 oxigênios no sítio C_1 .

3.2 - OBTENÇÃO DO TIPO, NÚMERO E ATIVIDADE DOS FONONS.

No NaClO_3 temos 5 átomos por molécula e 4 moléculas por célula primitiva. Portanto 20 átomos por célula, responsáveis por 60 graus de liberdade.

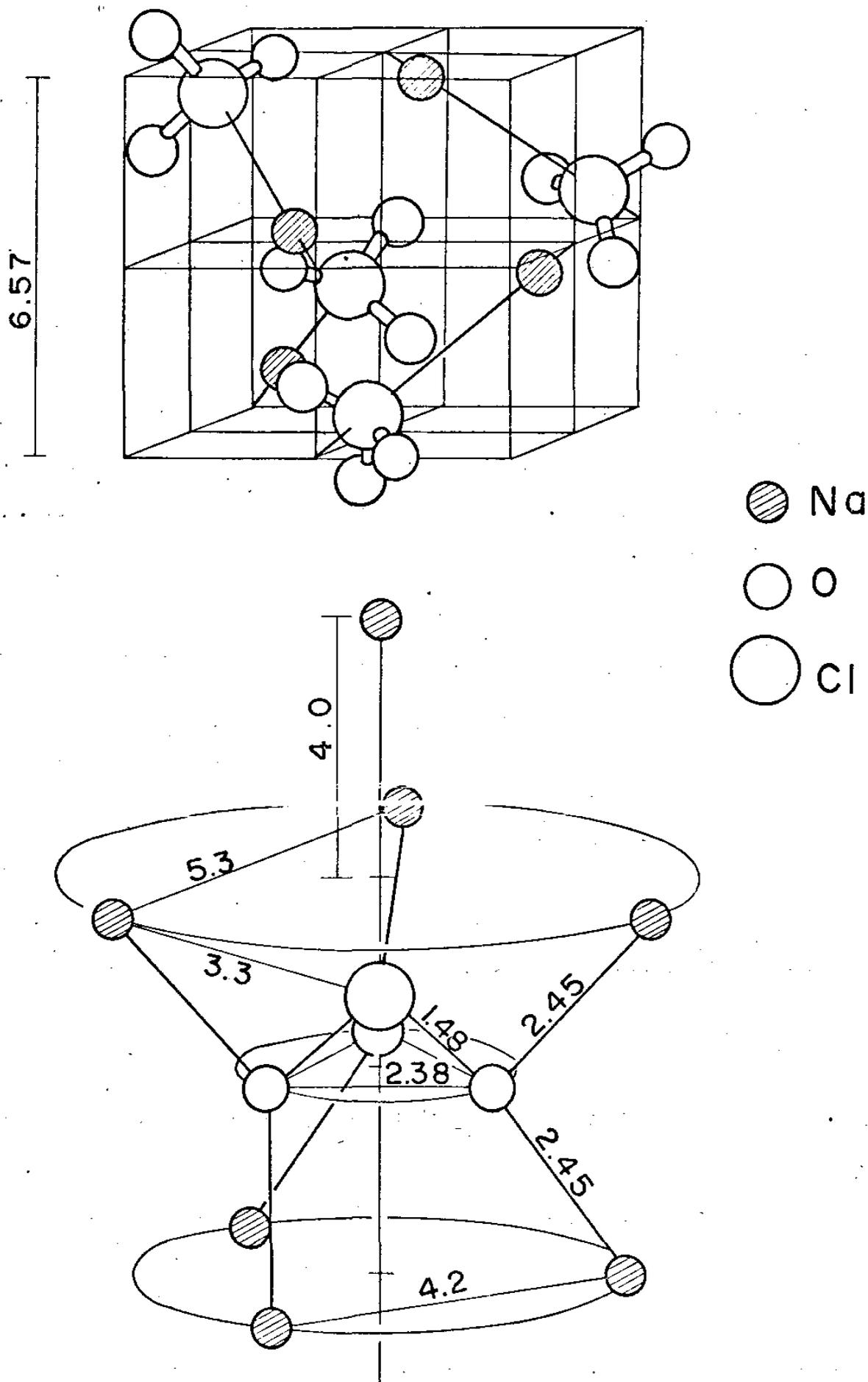


Fig. 3-1 ESTRUTURA CRISTALINA DO NaClO_3

Seja a tabela de caracteres na figura 3-2, para o grupo T_4 . Somando-se as contribuições das duas famílias de simetria C_3 (sódio e cloro) e uma de simetria C_1 (oxigênio), teremos as seguintes representações irredutíveis para o NaClO_3 : $5A + 5E + 15F$ ($5 \times 1 + 5 \times 2 + 15 \times 3 = 60$ graus de liberdade) vindas dos 20 átomos que formam a célula. O modo A não é degenerado o E é duplamente degenerado e o F é triplamente.

Os 12 graus de liberdade do íon ClO_3^- isoladamente, podem ser expressos como $3A_1(\nu_1, \nu_2, Tz) + A_2(Rz) + 4E(\nu_3, \nu_4, Txy, Rxy)$, veja tabela de correlação para o NaClO_3 na figura 3-3. Correlacio -

$(P2_13) T^4$	1T	3D ₂	4C ₃	6C ₂	12C ₁	
A	0	0	1	1	3	$x^2+y^2+z^2$
E	0	0	1	1	3	$(x^2+y^2-2z^2), (x^2-y^2)$
F	1	3	3	5	9	Rxyz xy, xz, yz

FIG. 3-2 TABELA DE CARACTERES PARA O GRUPO $T^4 (P2_13)$

nando esta simetria isolada do ClO_3^- , com sua simetria do sítio (C_3) na célula e em seguida correlacionando esta simetria do sítio ClO_3^- e a do $\text{Na}(C_3)$ com a simetria do grupo fator T, teremos as seguintes representações irredutíveis (vistas acima por outro processo): $5A + 5E + 15F$. Sendo os modos $5A + 5E + 14F$ ativos no Raman e o 1F acústico. Os fonons pertencentes a representação F, são também ativos no infravermelho, tendo uma separação em suas frequências em modo longitudinal e transversal, causado pelo processo de acoplamento com o campo pelo modo longitudinal (que possui frequência maior que a transversal).

Os modos de simetria A e E são inativos no infravermelho e conseqüentemente, não têm polarização associada a eles. A polarização associada aos fonons de simetria F é indicada entre parênteses, isto é, F(x) significa fonon F polarizado na direção x, F(y) em y e F(z) em z.

Da tabela de caracteres para o grupo T^4 na figura 3-2, encontramos que os tensores Raman associados com cada uma dessas representações são dados por

$$A = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix}, \quad E = \begin{vmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$F(x) = \begin{vmatrix} o & o & o \\ o & o & c \\ o & c & o \end{vmatrix}, \quad F(y) = \begin{vmatrix} o & o & c \\ o & o & o \\ c & o & o \end{vmatrix}, \quad F(z) = \begin{vmatrix} o & c & o \\ c & o & o \\ o & o & o \end{vmatrix}$$

Os espectros Raman associados a estes fonons estão na figura 3-4, encontrados por Porto e outros⁽¹⁵⁾ e confirmados por nós. Na tabela 3-2, encontram-se os valores destas frequências. Observe a separação das frequências em LO e TO nas duas últimas colunas. O índice b significa frequências isotópicas devido ao Cl^{35} e Cl^{37} .

TABELA 3-2

FONONS ÓTICOS DO $NaClO_3$. TODOS OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM cm^{-1} . (b FREQUÊNCIAS ISOTÓPICAS)

A	E	F (TO)	F (LO)
65	-	72	78
-	86	-	-
-	-	95	97
-	-	124	125
-	-	131	133
134	134	-	-
-	180	-	-
-	-	183	183
-	482 (ν_4)	-	-
-	-	489 (ν_4)	490
618 (ν_2)	-	-	-
-	-	623 (ν_2)	629
932 ^b	-	931 ^b	932 ^b
-	-	936 (ν_1)	940
937 (ν_1)	-	-	-
-	957 (ν_{3b})	-	-
-	-	965 (ν_{3b})	983
-	-	988 (ν_{3a})	1030

SIMETRIA
ISOLADA

ClO_3^-

$\underline{C_{3v}}$

SIMETRIA
DO SÍTIO

ClO_3^- (4ClO_3^-)

$\underline{C_3}$

SIMETRIA DO
GRUPO FATOR

NaClO_3

\underline{T}

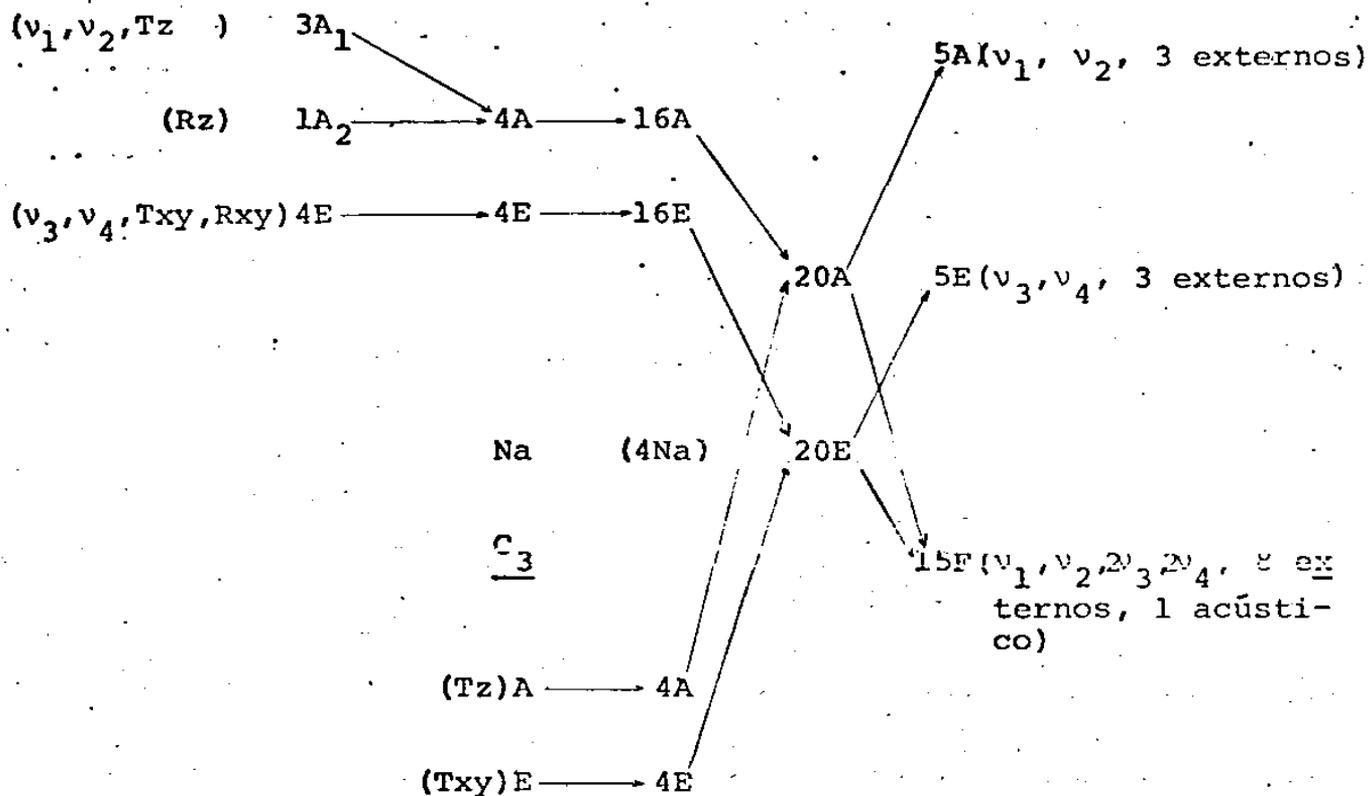


FIG. 3-3 TABELA DE CORRELAÇÃO PARA O NaClO_3

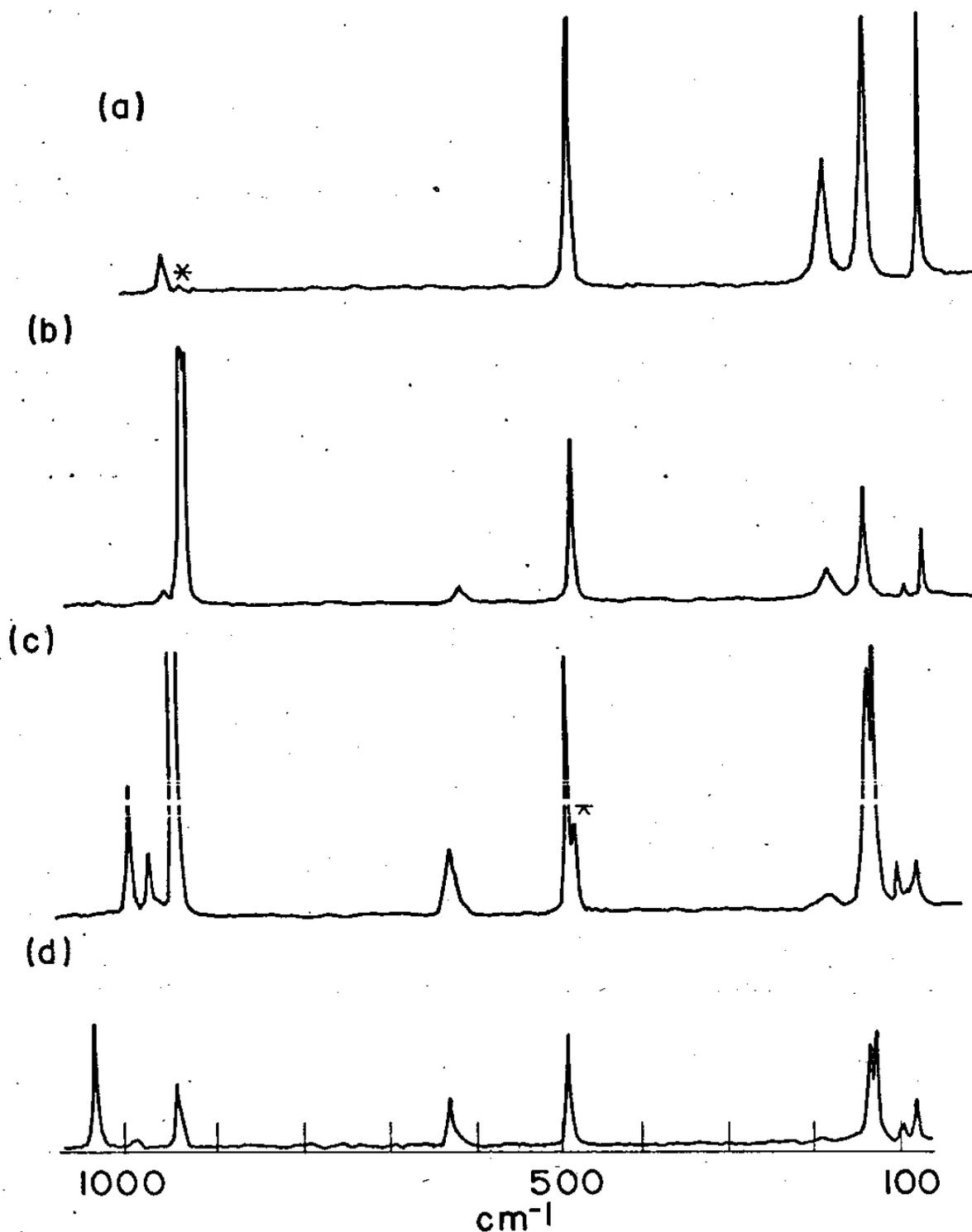


Fig.3-4 ESPECTROS RAMAN DO NaClO₃ (a) Z(Y' ∞ ')Y' ESPECTRO MOSTRANDO OS FONONS E (b) Z(∞ ∞)Y ESPECTRO EM QUE AMBOS OS FONONS A + E ESTÃO PRESENTES (c) Z(∞ ' Z) ∞ ESPECTROS DOS MODOS F_{To} (d) Z(Y ∞) \bar{Z} ESPECTRO MOSTRANDO OS FONONS F_{Lo}.

3.3 - ASPECTOS FÍSICOS

O NaClO_3 possui bastante atividade ótica, isto é, quando um feixe de luz polarizada passa através dele, a polarização é girada. Por exemplo: para a linha $5145\overset{\circ}{\text{Å}}$, a polarização da luz gira $4,1^\circ$ por milímetro ao longo do cristal. Quando não se tem conhecimento deste fato, uma aparente quebra na regra de seleção é apresentada, devido a uma mistura de simetria no espectro observado. Este problema é resolvido com técnicas experimentais. Procura-se fazer as medias em amostras bem finas, da ordem de 1mm e focalizar na mesma região para todas as medidas, usando fendas bem estreitas no espectrômetro duplo, etc.

Os fonons A e E não são polares, são ativos apenas no Raman, como visto no item anterior.

O fonon F é polar; ativo no Raman e infravermelho, apresentando desdobramento em LO (fonon ótico longitudinal) e em TO (fonon ótico transversal) pelo campo macroscópico associado ao fonon longitudinal. O campo elétrico associado ao LO, torna a sua constante de força (associada ao movimento das cargas) maior que aquela do TO, portanto $\omega_{\text{LO}} > \omega_{\text{TO}}$. Isto traz mais linhas para nosso espectro. Quando se quer mais características de um certo tipo de fonon (LO ou TO) é necessário montar a geometria de espalhamento de tal forma que este fonon apareça separadamente, como vimos na figura 3-4 do item anterior.

CAPÍTULO 4

DISCUSSÕES GERAIS

Para concluir esta primeira parte do nosso trabalho, na ta bela 4-1, apresentamos um levantamento de todos os fonons óticos vistos nos cloratos estudados por nós: AgClO_3 , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e NaClO_3 .

Na região dos modos externos (menor do que 400cm^{-1}), em to das as amostras, apareceram um número menor de fonons do que aqueles previstos pela teoria, isto é explicado, como sendo devido a fraca secção de choque associada à componente do tensor Raman.

Na região dos modo internos, apareceram todas as frequên-
cias previstas à temperatura ambiente, com excessão da frequência ν_3 em 924cm^{-1} do modo Ag do AgClO_3 .

Existe uma remarcável semelhança entre algumas das fre-
quências do AgClO_3 com as do $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do NaClO_3 (veja tabe-
la 4-1). A razão destas semelhanças é confusa, se considerarmos a
existência das diferentes estruturas cristalinas e presuaivelmente
os diferentes campos de fôrças nos diferentes cristais. No entan-
to, o acôrdo entre as frequências é muito acentuado, para ser
coincidência. Entretanto, estas frequências possivelmente cor-
respondem às vibrações predominantes do íon ClO_3^- .

TABELA 4-1

FONONS ÓTICOS DOS CLORATOS DE PRATA, BÁRIO e SÓDIO.
OS VALORES ESTÃO EM cm^{-1} .

AgClO ₃			Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O		NaClO ₃			
Eg	Ag	Bg	Ag	Ag+Bg	A	E	F (TO)	F (LO)
41	41	41	48	48	65	-	-	-
58	58	-	-	53	-	-	72	78
77	-	77	72	72	-	86	-	-
-	126	-	-	77	-	-	95	97
134	-	134	80	80	-	-	124	125
-	-	173	-	107	-	-	131	133
211	-	-	112	112	134	134	-	-
			126	126	-	180	-	-
			137	137	-	-	183	183
			159	159				
			202	202				
	-	474	486	486	-	482	-	-
	481	-	500	486	-	-	489	490
v ₄	494	-		500				
	-	618	623	623	618	-	-	-
v ₂					-	-	623	629
	-	895	916	916	932 ^b	-	931 ^b	932 ^b
v ₁				933	-	-	936	940
					937	-	-	-
	-	905	933	933	-	957	-	-
v ₃	920	-		965	-	-	965	983
	-	924*	987	987	-	-	988	1030

SEGUNDA PARTE

GENERALIDADES SOBRE A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

CAPÍTULO 5

INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

5.1 - INTRODUÇÃO

Nos capítulos que vão se seguir, iremos examinar as consequências físico-químicas da interação da radiação com cristais inorgânicos.

A literatura concernente ao estudo dos efeitos da irradiação sobre os cristais iônicos inorgânicos é abundante. Podemos citar^(38 a 41) alguns trabalhos referentes aos cloratos e outras substâncias que geram produtos semelhantes quando submetidos à radiação X ou γ (por exemplo: percloratos, bromatos, nitratos).

O estudo dos efeitos químicos produzidos pela radiação de alta energia ionizante em sua passagem através da matéria, é chamado de "radiação química". O termo "radiação de alta energia", é usualmente aplicado a aquelas partículas tendo energia acima de 10 Kev. Estas radiações podem ser eletromagnéticas tais como: raio X e γ , partículas beta, prótons, deutérons ou partículas pesadas carregadas.

5.2 - MECANISMOS

Quando a radiação eletromagnética passa através da matéria ela provoca movimento nas partículas dentro do material, dando assim energia para o meio.

A interação da radiação ionizante neste sistema é complexa e é usualmente descrita sobre as bases de : (1) "Interações primárias" que envolvem transições eletrônicas nas moléculas, produzindo íons, espécies excitadas, radicais, etc., e em certas circunstâncias deslocamentos atômicos; e (2) "Interações secundárias" que usualmente envolvem as reações dos íons, espécies excitadas, radi-

cais, etc.; de tal forma, a chegar aos produtos finais. Na maior parte dos casos, somente os produtos finais (estáveis) são observados e a natureza dos intermediários ou espécies primárias, que são os precursores do produto final, são na maioria das vezes especulativos.

O número de eventos primários (excluindo processos de deslocamento atômico) ocorrendo ao longo da trajetória de uma partícula ionizante é usualmente descrito em termos de "Linear Energy Transfer-LET". Isto significa que a perda de energia da partícula ionizante por unidade de comprimento da trajetória é usualmente estipulada em termos de eV/Ångström.

O efeito da transferência linear de energia é estudado, para estabelecer um discernimento no mecanismo da reação. A alta transferência linear de energia causará um aumento na densidade da população local de todas as espécies intermediárias e então há um aumento na probabilidade de certas reações que podem ou não afetar a distribuição do produto final. Alta transferência linear de energia em sólidos, produz altas temperaturas locais que causam expansões locais (ou eventualmente fusão local) ao longo da trajetória da partícula ionizante.

Efeitos da radiação em sólidos podem ser vistos como produzindo defeitos, os quais são principalmente deslocamentos atômicos e configurações eletrônicas alteradas. Estas duas categorias de danos não são independentes um do outro; quando uma configuração eletrônica é alterada, certamente afeta a posição dos átomos vizinhos e vice versa. Contudo, em alguns materiais, tais como os metais, o dano da radiação causa primeiramente o deslocamento atômico, depois, as cargas das configurações eletrônicas são rapidamente ajustadas.

No domínio de energia que estudamos ($\approx 1,2$ Mev), podemos considerar praticamente três tipos de interações da radiação X e γ com a matéria (a produção de pares sendo desprezada).

(a) Absorção fotoelétrica.

Neste processo, um elétron geralmente de uma das camadas mais internas, é ejetado com energia cinética ($h\nu - \phi$), onde $h\nu$ é a energia do foton incidente e ϕ é a energia de ligação dos elétrons. A probabilidade de um foton ser absorvido por este processo é máxima quando a energia do foton é ligeiramente maior que a energia de ligação do elétron e ela decresce com o aumento da energia do foton. A probabilidade da absorção fotoelétrica aumenta

com o aumento do número atômico do absorvedor (elemento), lembrando que a energia do foton é sempre maior que a energia da ligação do eletron ligado mais fortemente.

(b) Espalhamento Compton

No espalhamento Compton, um foton colide com um eletron em movimento e ele próprio é espalhado com energia mais baixa. Este foton espalhado pode em seguida interagir por outro processo Compton ou por absorção fotoelétrica. A probabilidade do espalhamento Compton é uma função complexa da energia do foton, atingindo o máximo valor para valores de energia em torno de 0,5Mev. O processo Compton predomina para energias mais altas dos fotons que aquelas do efeito fotoelétrico.

(c) Efeito Varley

Este método de produzir defeitos foi postulado por Varley⁽²⁰⁾, com aplicação em sólidos iônicos. Múltipla ionização do anion, resulta no próprio anion se encontrar numa posição altamente instável em virtude do potencial cristalino (estando envolto de cargas positivas). Este mecanismo de Varley, no entanto, só ocorre em anions simples, tais como os halogêneo⁽⁶⁶⁾.

5.3 - PROPRIEDADES SENSÍVEIS À RADIAÇÃO

As propriedades sensíveis aos danos criados pela radiação de maior interesse são: térmica, eletromagnética e elétrica. Propriedades mecânicas, são certamente afetadas nos sólidos irradiados. Um significativo efeito mecânico em cristais iônicos, é a destruição das forças do cristal produzindo mudanças na densidade, em cujo caso, significantes mudanças químicas ocorrem.

A seguir, faremos uma breve descrição sobre estas propriedades:

(a) Propriedade térmica.

A presença de grande quantidade de defeitos pontuais, causa um decréscimo na condutividade térmica. O calor, é transferido através do cristal por fonons (quantuns vibracionais associados às

oscilações de um átomo com relação a posição de equilíbrio, para produzir ondas na rede); e, se existe um grande número de defeitos os fonons serão espalhados provocando um decréscimo na condutividade térmica.

(b) Propriedades eletromagnéticas

O potencial elétrico é alterado na vizinhança dos defeitos pontuais e estes defeitos, podem atuar como centro de espalhamento de eletrons que produzem um aumento na resistividade elétrica.

O efeito sobre o potencial elétrico pelos defeitos, frequentemente resulta na introdução de estados eletrônicos localizados, produzindo bandas de absorção (centros F, F', V, etc) que são manifestadas pelo colorido do cristal (luminescência e fotocondutividade).

(c) Propriedades elétricas

A condutividade (ou resistividade) e a fotocondutividade dão uma boa indicação do número de portadores de carga livre (indicativa do número de eletrons que escapam do íon positivo), o número e distribuição de energia do eletron armadilhado localmente, profundidade do armadilhamento e a habilidade dos portadores de carga livre em transferir energia para as moléculas vizinhas.

(d) Outras propriedades

Em quase todos os materiais inorgânicos irradiados que sofrem decomposição química (incluindo halogêneos alcalinos), uma mudança na densidade é observada. Tais mudanças de densidade, são observadas com técnicas de raio-X e absorção infravermelha. Espectro Raman tem também sido usado na identificação da nova fase do material e defeitos criados.

Pode existir mudanças nas propriedades tais como solubilidade, ponto de fusão e características superficiais. Qualquer propriedade ou medida física que é dependente da difusão no sólido pode ser afetada, porque a difusão no cristal é sensível à concentração de defeitos.

5.4 - DOSIMETRIA

Na literatura, encontramos diversas unidades para a dose. As mais corretas são (para a energia absorvida expressa em ergs) :

- (a) r (ROENTGEN) = 83,8 erg. g⁻¹ (ar)
 (b) rep = 93 erg. g⁻¹ (água)
 (c) rad = 100 erg.g⁻¹ (matéria irradiada)
 (d) ev. g⁻¹ (matéria irradiada)

Evidentemente, as duas últimas unidades, são as que mais facilitam comparações entre diferentes resultados. Temos que 1 rad = 6,24 x 10¹³ ev.g⁻¹.

No nosso estudo, exprimimos nossos resultados em Mrad.

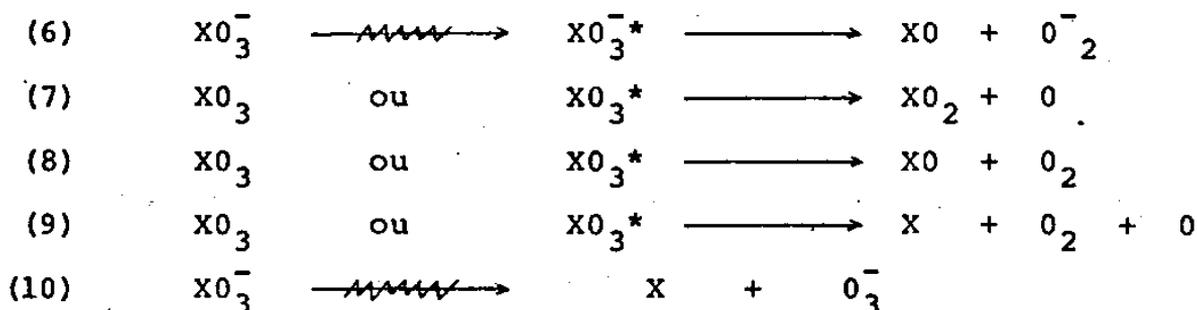
A radiação química produzida, é usualmente citada como o número de moléculas do produto formado por 100ev de energia absorvida. A este valor, associamos o símbolo G, que é chamado " fator G", isto é: G = número de fragmentos criados pela radiação /100ev de energia absorvida pela amostra.

5.5 - POSSÍVEIS MECANISMOS DE FORMAÇÃO E REAÇÃO DOS RADICAIS LIVRES

Como vimos anteriormente, a radiação cria espécies primitivas, geralmente no estado excitado, que são em seguida decompostas em produtos primários. Os produtos primários, por sua vez reagem entre si, ou com as cargas positivas ou negativas capturadas na matriz, para darem os produtos secundário. Para o caso em particular dos cloratos; a consequência inicial da fragmentação é a quebra da ligação halogêneo-oxigênio.

Assumindo que a energia dos raios γ ou X absorvida divide igualmente os íons em estados de excitação e ionização, as seguintes reações químicas têm sido sugeridas^(23 e 24):

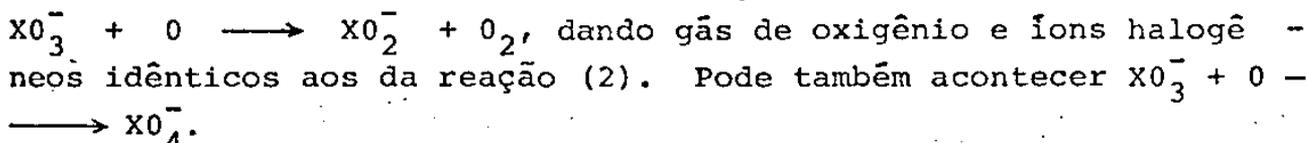
- (1) $XO_3^- \xrightarrow{\text{irradiação}} XO_3 \quad \text{ou} \quad XO_3^* + e^-$
- (2) $XO_3^- \xrightarrow{\text{irradiação}} XO_3^{*-} \longrightarrow XO_2^- + O$
- (3) $XO_3^- \xrightarrow{\text{irradiação}} XO_3^{*-} \longrightarrow XO^- + O_2$
- (4) $XO_3^- \xrightarrow{\text{irradiação}} XO_3^{*-} \longrightarrow X^- + O_2 + O$
- (5) $XO_3^- \xrightarrow{\text{irradiação}} XO_3^{*-} \longrightarrow XO_2 + O^-$



em que a (1) assume a ionização do ânion halogênio XO_3^- e em (2) a excitação. Nas reações químicas acima, X é o halogênio (Cl, Br e I)

Algumas das reações sugeridas seguramente não ocorrem, e vários produtos são altamente instáveis não existindo na rede cristalina dos halogênios à temperatura ambiente. Por exemplo, ClO^- e BrO^- indicados na reação (3) não foram determinados experimentalmente. Centros paramagnéticos do tipo XO_2 , O_3^- e $(\text{X}^- - \text{XO}_2)$ que são estáveis acima de 25°C , foram identificados nos cloratos.^(25, 32 e 33). As reações (5) e (6) também não são favoráveis, porque a eletronegatividade das espécies XO_2 (2,8 eV) e XO (2,6 - 2,9 eV) são bem maiores que as eletro-afinidades para o O (1,5 eV) e O_2 (0,9 eV) respectivamente. A espécie O_2^- em (6) é paramagnética, já identificada por RPE. Os radicais livres produzidos pelas reações em (1), (7) e (8) com excessão do ClO_2 , são instáveis, só existem à baixas temperaturas nos sólidos inorgânicos.

O recuo dos átomos de oxigênio produzidos nas reações (2), (4), (7) e (9) provoca a seguinte reação:



O mecanismo para a formação do íon ozônio O_3^- que encontra-se na reação (10) foi sugerido por Cosgrove e Collins⁽²⁷⁾.

O armadilhamento de elétrons produzidos pela ionização no sólido também deve ser considerado. Assim, a captura de elétrons por radicais livres, pode levar a íons altamente excitados como $\text{XO}_3 + e^- \longrightarrow \text{XO}_3^{*-}$ o qual se decompõe porque a eletronegatividade excede substancialmente as forças de ligação. Pode também se dar o armadilhamento de elétrons por vacâncias de ânions na rede e por íons halogêneos, $\text{XO}_3^- + e^- \longrightarrow \text{XO}_3^{2-}$.

Decomposição térmica dos produtos da radiólise ocorre nos cloratos e bromatos. A distribuição dos produtos formados nos metais bromatos alcalinos, por exemplo, são fortemente dependentes da temperatura na qual se encontrava a amostra quando irradiada. Nas temperaturas próximas do ponto de fusão do cristal somente ha logêneos e gás de oxigênio são produzidos.

CAPÍTULO 6

A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A técnica da Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.) descoberta por Zavoisky⁽⁶⁷⁾, tem sido nos dias atuais um método de investigação rotineira para os físicos e químicos. O número de publicações e livros especializados neste domínio é extremamente grande^(23, 28, 29, 30, 37, 38, 40, 43, 44 e 64). Daremos abaixo, somente algumas noções, que serão utilizadas para interpretação dos nossos resultados.

6.1 - GENERALIDADES

Um eletron desemparelhado, tal como o de um radical livre, tem dois valores possíveis para o número quântico de spin S , $+1/2$ e $-1/2$. Na região livre do campo magnético, estes dois níveis são degenerados, tendo a mesma energia. Porém, se um campo magnético externo fôr aplicado, o vetor spin do eletron, pode ser paralelo ou anti-paralelo a este campo. Estas duas orientações terão diferentes energias, e o nível de energia original, é portanto partido em dois níveis de Zeeman, diferindo em energia por $g\beta H$ onde g é a "constante espectrocópica de separação", que tem o valor teórico de 2,0023 para o eletron livre, β é o magneton de Bohr ($\beta = eh/4\pi mc$) e H é o campo magnético externo.

Quando a energia radiante de frequência ^{conveniente} é aplicada à amostra, a absorção ocorrerá se

$$h\nu = g \beta H \quad (6-1)$$

que corresponde a condição de ressonância para a transição entre as duas componentes Zeeman, isto é, a transição da energia do nível mais baixo para um mais alto.

Se a órbita do eletron desemparelhado envolve um núcleo que tem momento magnético e spin, existirá uma interação entre o núcleo e o eletron, que resulta na separação dos níveis de energia do eletron, isto é, aparecem subníveis. Estas separação dos níveis de energia do eletron devido a interação com o núcleo é chamada de "Separação hiperfina" que aparecem como picos adicionais de absorção separados pela característica diferença do campo magnético ΔH .

Em muitos radicais livres o eletrón move-se numa órbita molecular envolvendo vários núcleos, cada um tendo spin, os quais interagem com a "Separação hiperfina". O espectro resultante, é provavelmente bastante complicado. Contudo, o número de níveis produzidos e suas separações são característicos de um particular radical e podem ser usados para identificá-lo. Existe, um número de limitações práticas para o uso destas técnicas.

Particularmente, em sólidos, outras complicações aparecem quando os radicais armadilhados interagem com as espécies vizinhas próximas. Se o radical tem uma especial orientação dentro do cristal ou se os compostos cristalinos são anisotrópicos, tais interações podem produzir componentes anisotrópicas nos níveis de energia dos eletróns. Isto é, a "separação hiperfina" mudará com a orientação do cristal, variando com respeito ao campo magnético. Esta complicação adicional, tem sido usada para tirar algumas conclusões sobre a orientação dos radicais armadilhados em sólidos.

Quanto aos espectros de RPE, eles mostram a absorção da energia pela amostra (ou a 1^{a} derivada) como função do campo magnético aplicado. Estes consistem de uma simples linha de absorção. A detecção de muitas linhas no espectro, leva-nos à conclusão de que o campo magnético H experimentado pelo eletrón desemparelhado é:

$$H = H_0 + H' \quad (6-2)$$

onde H_0 é o campo devido ao imã do espectrômetro e H' o campo originado na própria amostra. Usualmente, H' é uma medida da "interação hiperfina" entre o eletrón desemparelhado e o núcleo magnético mais próximo. No caso de radicais armadilhados no cristal matriz, H' é anisotrópico com respeito a orientação do cristal no campo magnético principal H_0 .

Em geral, a perturbação H' é tensorial e a extração dos elementos da componente do tensor e sua interpretação é a principal tarefa da espectroscopia RPE.

6.2 - A HAMILTONIANA DE SPIN

A explicação da relação entre a estrutura molecular do radical e o espectro de ressonância do spin eletrônico será feita mais qualitativamente.

O espectro RPE, mede a energia absorvida durante a inversão estimulada de um spin eletrônico num campo magnético. É por-

tanto natural, discutir as energias dos níveis envolvidos, como auto-valores do Hamiltoniana envolvendo operadores - spin; o qual é chamada de "Hamiltoniana de spin"

Nas experiências de RPE para se interpretar os espectros obtidos, usa-se o seguinte hamiltoniano de spin:

$$\mathcal{H}_s = \underbrace{\beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H}}_{1\phi} + \underbrace{\beta_n \vec{I} \cdot \vec{g}_n \cdot \vec{H}}_{2\phi} + \underbrace{\vec{S} \cdot \vec{D}_e \cdot \vec{S}}_{3\phi} + \underbrace{\vec{I} \cdot \vec{N}_n \cdot \vec{I}}_{4\phi} + \underbrace{\vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}}_{5\phi} + \underbrace{Q \cdot \vec{\Delta} \cdot \vec{E}}_{6\phi} \quad (6-3)$$

o qual representa os termos principais das energias observadas neste tipo de espectroscopia.

O primeiro termo corresponde a interação entre um spin eletrônico e o campo magnético externo (interação Zeeman).

O segundo termo corresponde a interação entre o spin nuclear e o campo magnético externo.

O terceiro e quatro termo, representam as interações entre dois spins (eletrônicos e nucleares) respectivamente.

O quinto termo corresponde à interação entre um spin eletrônico e o nuclear (interação hiperfina).

O sexto é uma interação quadrupolar elétrica.

Na equação (6-3) que descreve a Hamiltoniana de spin, são o primeiro e quinto termo são significativos no nosso estudo⁽³⁰⁾, isto é, a hamiltoniana de spin que efetivamente descreve a interação entre o núcleo e um eletron num campo magnético H é:

$$\mathcal{H} = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (6-4)$$

De especial interesse para o nosso estudo, será o caso particular em que o fragmento não possui separação hiperfina. Neste caso a hamiltoniana de spin é dada pela expressão:

$$\mathcal{H} = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g}_e \cdot \vec{H} \quad (6-5)$$

que representa a energia de interação do momento magnético $\mu_s = -g\beta S$ (associado com o spin do eletron) com o campo magnético externo H. A solução desta equação tem a forma

$\Delta E = g\beta H$, onde $g = (L^2 g_{xx}^2 + M^2 g_{yy}^2 + N^2 g_{zz}^2)^{1/2}$ e L, M e N são os cossenos diretores do campo magnético com respeito as direções dos valores principais do tensor g, g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} . Os valores de g, são medidos com referência aos eixos cristalográficos. Uma vez obtidos estes valores, estes serão usados para calcular os elementos do tensor g. O método por nós utilizado, foi o de Schonland⁽³¹⁾, que se encontra no apêndice A.

Numa experiência de RPE o que medimos diretamente, são os valores dos campos de ressonância, as frequências de ressonância e as separações entre as linhas adjacentes (parâmetro hiperfino em Gauss). Destes valores, podemos obter através dos cálculos, outros parâmetros, tais como os componentes dos tensores \vec{g} e \vec{A} .

CAPÍTULO 7

ASPECTOS GERAIS OBSERVADOS NAS AMOSTRAS IRRADIADAS

A literatura referente ao estudo dos efeitos da radiação utilizando a técnica RPE, em particular nos cloratos, percloratos e nitratos é bastante grande ⁽³²⁻⁴¹⁾. Estes estudos revelaram uma série de espécies tais como: ClO , ClO_2 , $\text{NO}_3^{\cdot\cdot-}$, NO_2 , ClO_3 , ClO_3^{2-} , $(\text{ClO}_2 - \text{Cl})$, O_2^- , O_3^- . Alguns destes radicais tendo características muito próximas ou semelhantes, tornam algumas vezes muito difícil suas identificações.

Recentemente outras técnicas tais como Efeito Raman e Absorção Ótica têm contribuído de uma maneira crescente para dissiparem dúvidas existentes na identificação dos fragmentos. Um acoplamento entre as técnicas acima, juntamente com RPE, podem levar a caracterização e identificação dos defeitos, sem ambiguidade.

7.1 - GENERALIDADES DOS EFEITOS OBSERVADOS POR RPE

A figura 7-1 mostra os espectros em pó, dos cloratos de prata e bário monohidratado irradiados, que estudamos. As medidas foram feitas à temperatura ambiente. A dose utilizada foi de 3 Mrad. Doses maiores, simplesmente aumentam a densidade destes defeitos. O número de defeitos presentes, é da ordem de 10^{16} centros/g.

Os espectros dos cloratos monovalentes, como por exemplo o da figura 7-1a, são muito semelhantes entre si. Este fato também é verdadeiro para os cloratos divalentes, veja figura 7-1b. Tanto os monovalentes como os divalentes apresentam uma linha particularmente intensa, que é assimétrica para bivalentes e simétrica para monovalentes, veja espectros na figura 7-1. As linhas A e C na figura, são originadas de defeitos diferentes.

A figura 7-1c e d, mostra os mesmos espectros tomados 60 dias após a irradiação. Podemos verificar que o defeito C nos monovalentes é muito estável. No entanto, o defeito A apresenta uma estabilidade menor.

Uma particularidade bastante interessante, pode ser observada. Nos cloratos monovalentes, à medida que os outros defeitos se recozem, a amplitude da linha central aumenta. O mesmo não o-

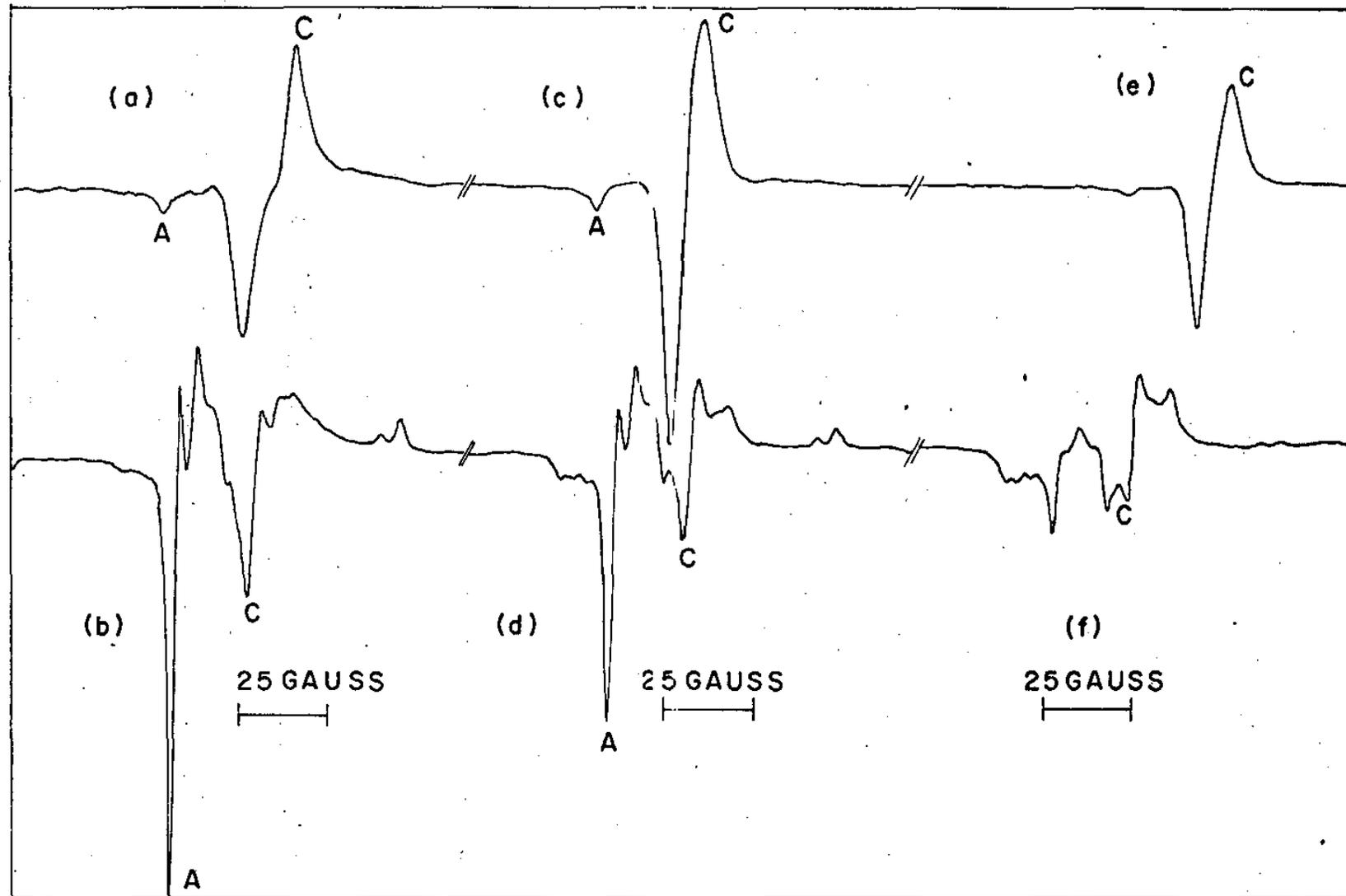


Fig.7-1 ESPECTROS RPE EM PÓ DE CLORATOS IRRADIADOS COM 3Mrad A TEMPERATURA AMBIENTE (a) AgClO_3 (b) $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c) AgClO_3 60 DIAS DEPOIS DA IRRADIAÇÃO (d) $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 60 DIAS APÓS (e) AgClO_3 RECOZIDO A 100°C (f) $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ RECOZIDO A 100°C

corre com os bivalentes. Como veremos mais tarde, isto é uma propriedade das matrizes cúbicas (³³ e ³⁷).

NAS figuras 7-le e 7-lf, temos as mesmas amostras, ainda em pó, irradiadas à temperatura ambiente e aquecidas a 100°C. A identificação da linha C, de grande estabilidade térmica, por RPE Absorção Ótica e Raman, constituirá em essência o tema central do nosso trabalho. As mesmas particularidades observadas nos espectros em pó, são também notadas nos monocristais, como veremos.

7.2 - EFEITOS OBSERVADOS NOS ESPECTROS RAMAN

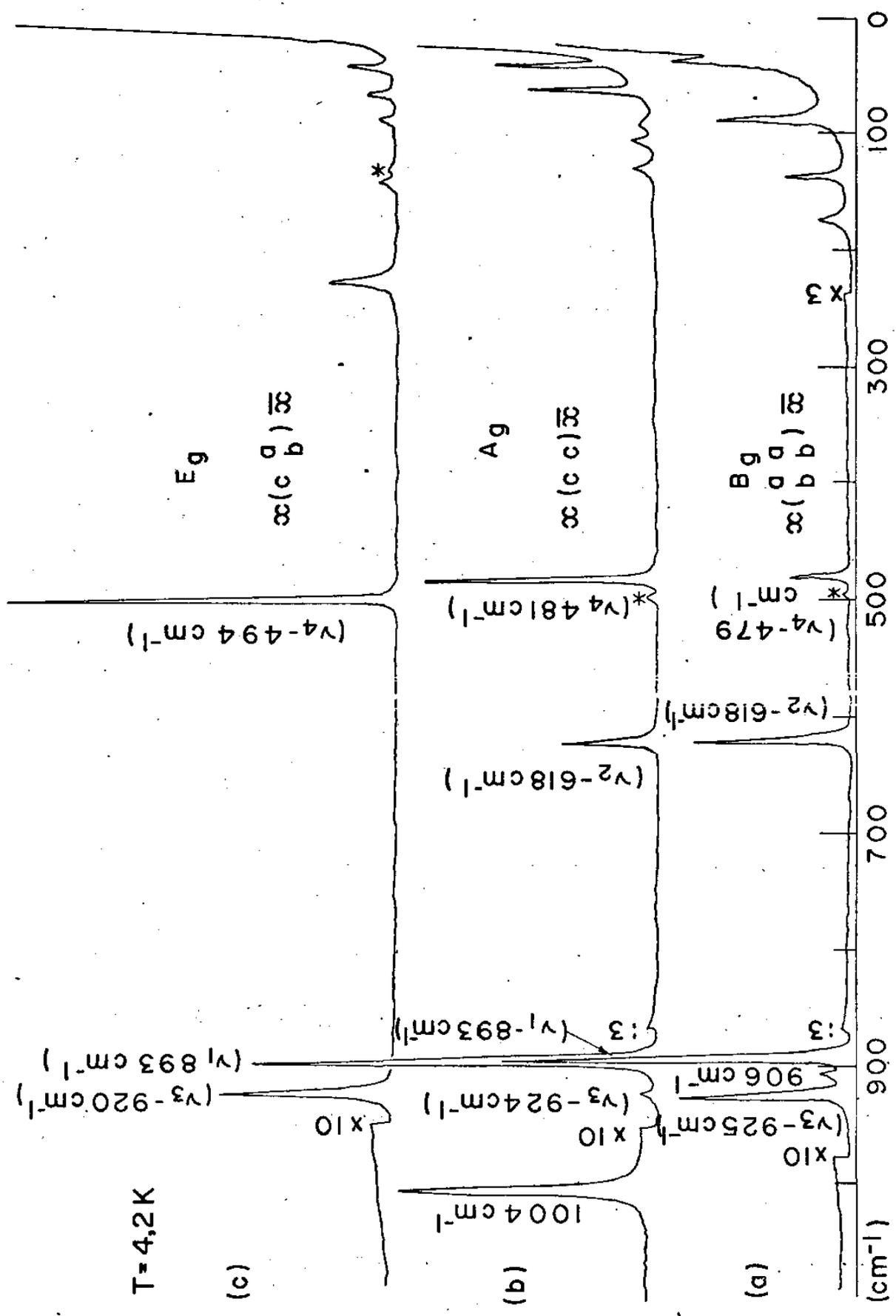
Neste ítem, faremos uma explanação do ponto de vista Raman sobre as modificações ocorridas nas amostras irradiadas. As observações foram feitas em monocristais.

7.2.1 - Espectro Raman do AgClO_3 irradiado.

Na figura 7-2, temos os espectros Raman do clorato de prata irradiado com 10Mrad, tomados a 5°K. Comparando estes espectros com os da figura 1-13 no ítem 1-4 (obtidos da matriz "pura") observamos algumas diferenças. As frequências destes espectros foram colocadas na tabela 7-1, tanto para a matriz pura como para a irradiada, para ficar mais fácil de se comparar. No modo Eg não apareceu nenhuma frequência adicional. No modo Ag na região dos modos externos ($<400\text{cm}^{-1}$) apareceu uma frequência em 38cm^{-1} e outra em 103cm^{-1} , que podem ser os modos externos não vistos na matriz pura à temperatura ambiente. Como vimos na dedução da tabela de correlação (figura 1-4), são previstos 4 frequências externas para o modo Ag (das quais somente 2 foram vistas à temperatura ambiente) e mais 4 internos (das quais vimos 3). Em 924cm^{-1} aparece uma frequência interna que deve ser a ν_3 não vista à temperatura ambiente. A linha ν_1' em 1004cm^{-1} , e seus respectivos overtones $2\nu_1$, $3\nu_1$, etc., correspondem como veremos, ao centro paramagnético C, visto no ítem anterior. Este radical C é um dos pontos mais importantes da nossa tese. A frequência em 906cm^{-1} do modo Bg, acreditamos pertencer ao ClO_2 que também é um centro paramagnético e tem frequência interna nesta região, ou um efeito isotópico devido ao Cl^{35} e Cl^{37} , que achamos pouco provável, levando em conta a distância entre esta linha e a mais próxima (⁸ e ¹⁵).

Pela tabela 7-1, podemos verificar que o efeito da radia-

Fig.7-2: ESPECTROS RAMAN DO AgClO₃ IRRADIADO COM γ A UMA DOSE



T=4,2K

TABELA 7-1

VALORES DAS FREQUÊNCIAS DOS FONONS ÓTICOS DO AgClO_3 PURO E IRRADIADO. TODOS OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM cm^{-1} .

E_g		A_g		B_g	
PURO	IRRADIADO	PURO	IRRADIADO	PURO	IRRADIADO
41	38	-	38	41	38
58	58	58	56	-	-
77	80	-	-	77	87
-	-	-	103	-	-
-	-	126	126	-	-
134	134	-	-	134	134
-	-	-	-	173	173
211	220	-	-	-	-
-	-	-	-	474 (ν_4)	479 (ν_4)
-	-	481 (ν_4)	481 (ν_4)	-	-
494 (ν_4)	494 (ν_4)	-	-	-	-
-	-	618 (ν_2)			
-	-	895 (ν_1)	893 (ν_1)	895 (ν_1)	893 (ν_1)
-	-	-	924 (ν_3)	905 (ν_3)	925 (ν_3)
920 (ν_3)	920 (ν_3)	-	-	-	-
-	-	-	-	-	906
-	-	-	1004	-	-

ção, é de introduzir na rede, novas linhas Raman. Comparando-se as frequências da amostra "pura" com as da irradiada, que se encontram na tabela 7-1, nota-se muitas divergências. Alguns valores permaneceram iguais, porém, outros aumentaram e alguns diminuíram. Apesar dos dois espectros serem registrados à temperaturas diferentes, isto não é resposta para o caso. Como sabemos, o aumento da temperatura, provoca uma variação na largura e intensidade das linhas, como também uma diminuição nos valores das frequências. Estes fatores, podem ser qualitativamente entendidos, em termos de forças anarmônicas na rede cristalina⁽³¹⁾. Só as larguras das linhas tiveram o comportamento esperado com a variação da temperatura, isto é, elas ficaram bem mais estreitas com a diminuição da temperatura.

7.2.2 - Espectro Raman do $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Na figura 7-3 encontram-se os espectros Raman do $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Em (a) o modo Ag da amostra "pura" e em (b) e (c) os modos Ag e Ag + Bg respectivamente da amostra irradiada. Olhando estes espectros e a tabela 7-2 onde estão os valores das frequências observadas, chamamos a atenção para os seguintes fatos: os espectros das amostras irradiadas, apresentaram em 316cm^{-1} uma linha que *deve* pertencer ao centro paramagnético ClO_2 que tem frequência nesta região; em 702cm^{-1} outra que provavelmente, pertence ao radical C e em 792cm^{-1} que deve vir do ClO_4 . A frequência em 1030cm^{-1} pertencendo ao centro C, e inclusive os seus overtões foram observados, cujo espectros e considerações mais detalhadas serão dadas nos próximos capítulos.

7.2.3 - Raman do NaClO_3 irradiado

Apresentamos a seguir, mais um espectro Raman, mostrando o efeito da radiação sobre o NaClO_3 . Na figura 7-4, temos em (a) o espectro da amostra "pura" e em (b) o da amostra irradiada com 10 Mrad. Ambos foram obtidos com a geometria experimental $z(vv)x$ que apresenta simultaneamente as frequências dos modos A + E. Esta foi a geometria que apresentou melhores resultados. Todas as frequências dos dois espectros, estão contidas na tabela 7-3, para tornar mais fácil a comparação. Como vemos, uma série de novas linhas surgiram devido aos fragmentos criados pela radiação. Em 300 e 370cm^{-1} apareceram linhas que tudo indica pertencerem ao ClO_2 . Outras linhas em 562, 675, 750 e 817cm^{-1} provavelmente pertencem ao ClO_4 . As linhas em 1030, 1040 e 1060cm^{-1} pertencem aos quatro sítios inequivalentes do radical C. Em capítulo mais à frente apresentaremos os valores dobrados (ou overtões) destas frequências, que serão muito importantes para uma análise mais completa deste radical C, envolvendo técnicas de RPE, Absorção Ótica e Raman Ressonante.

7.3 - GENERALIDADES SOBRE ABSORÇÃO ÓTICA ELETRÔNICA

O espectro de absorção eletrônica da linha C, observada por RPE, tem uma característica especial. Seu pico de absorção bastante acentuado, geralmente se encontra na região do visível. À temperatura ambiente, o espectro não apresenta nenhuma estrutura fina vibracional. À temperatura do hélio a estrutura fina vibracio-

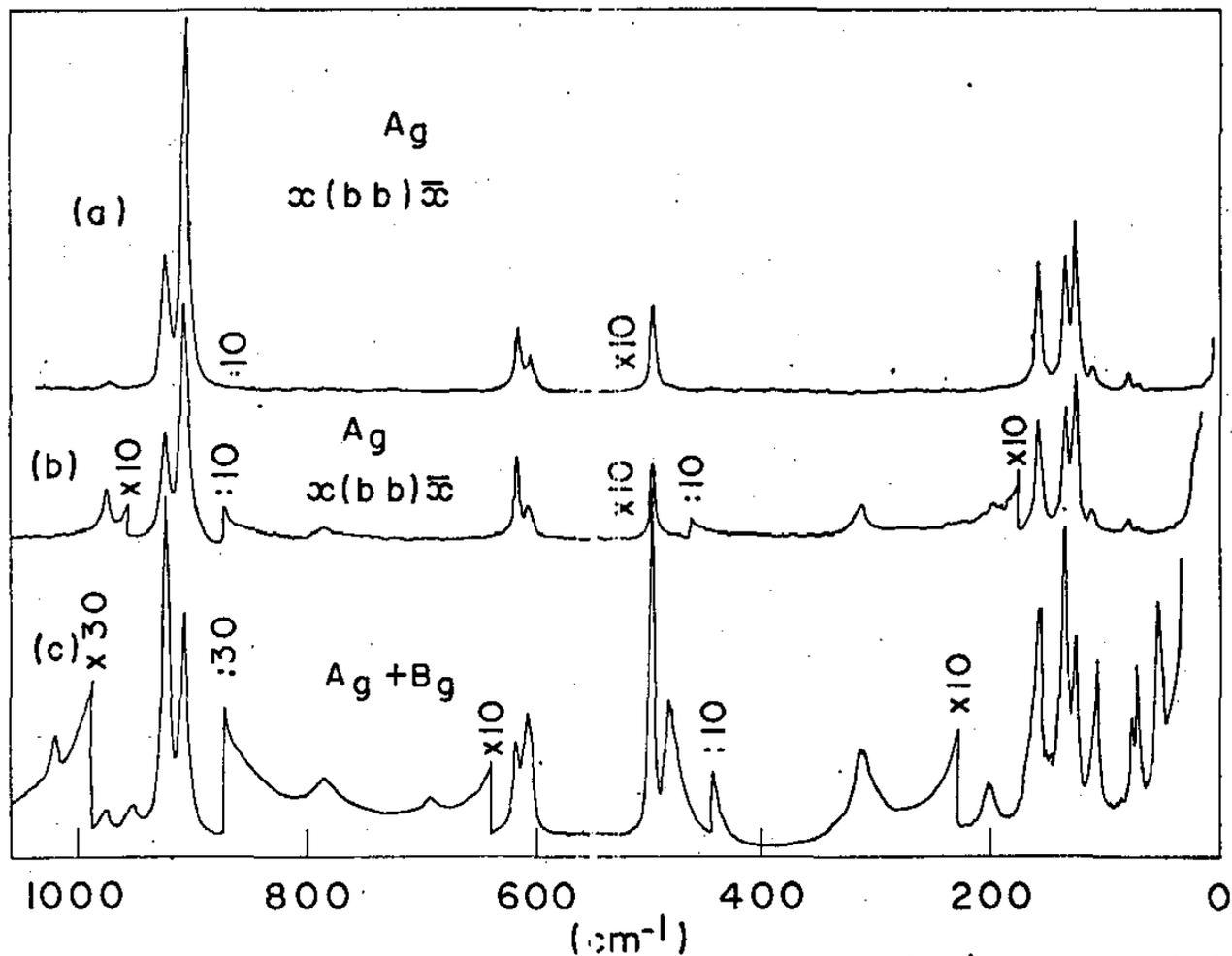


Fig. 7-3 ESPECTROS RAMAN DO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (a) FONON Ag DA AMOSTRA "PURA" (b) FONON Ag DA AMOSTRA IRRADIADA COM 10 Mrad (c) MODOS $\text{Ag} + \text{Bg}$ DA MESMA AMOSTRA IRRADIADA

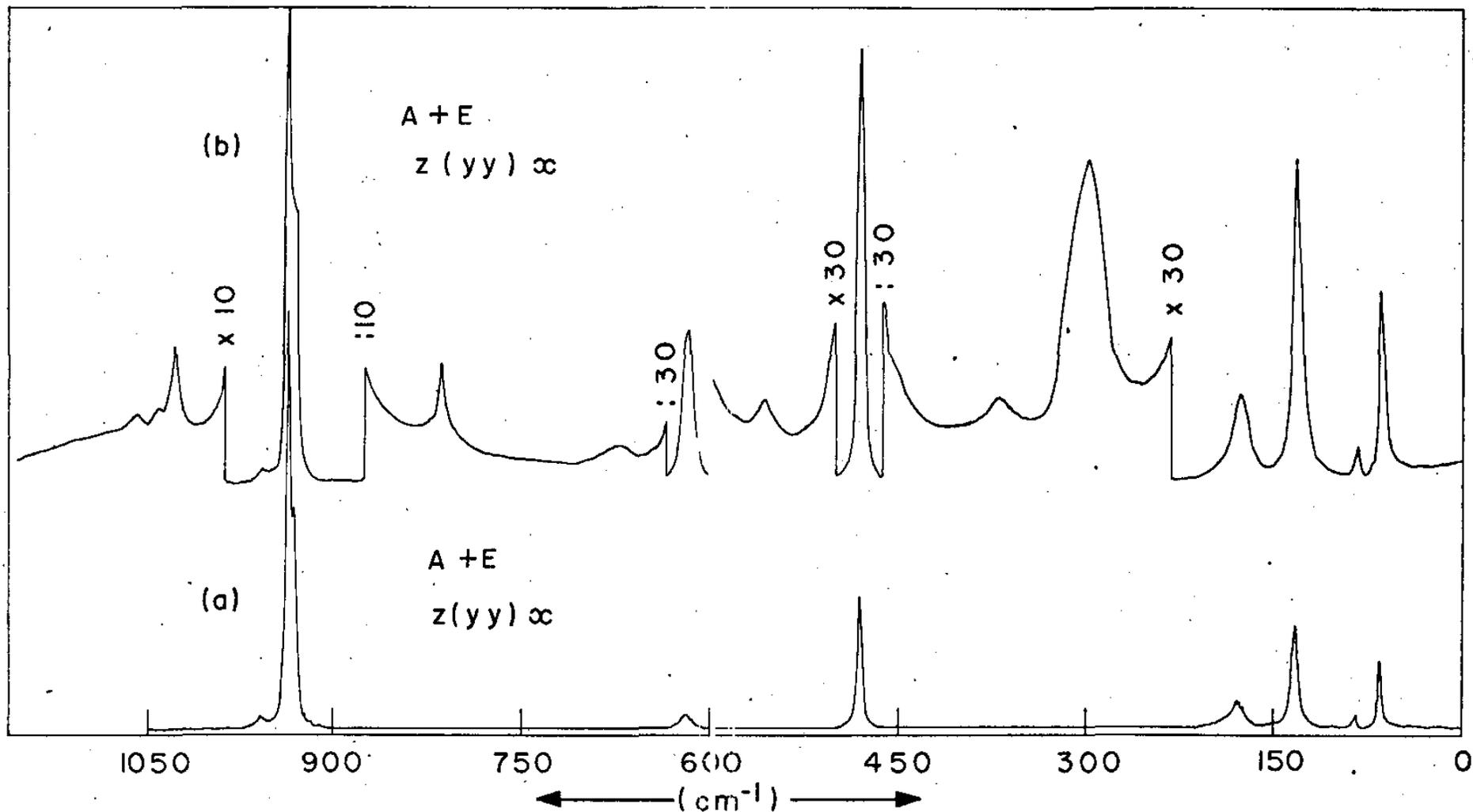


Fig. 7-4: ESPECTROS RAMAN DO NaClO_3 NA GEOMETRIA EXPERIMENTAL $z(yy)\infty$ EM (a) ESPECTRO DOS MODOS A+E, ESTANDO A MATRIZ "PURA". E EM (b) OS MESMOS MODOS ESTANDO A MATRIZ IRRADIADA COM 10 Mrad.

TABELA 7-2

FÓNONS ÓTICOS DO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ "PURO E IRRADIADO". TODOS OS VALORES ESTÃO EXPRESSOS EM cm^{-1}

PURO	I R R A D I A D O	
Ag	Ag	Ag + Bg
-	-	53
72	72	72
-	-	77
80	80	80
-	-	107
112	112	112
126	126	126
137	137	137
159	159	159
202	202	202
-	316	316
-	-	486 (ν_4)
500 (ν_4)	500 (ν_4)	500 (ν_4)
-	-	611 (ν_2)
623 (ν_2)	623 (ν_2)	623 (ν_2)
-	-	702
-	792	792
916 (ν_1)	916 (ν_1)	916 (ν_1)
933 (ν_3)	933 (ν_3)	933 (ν_3)
-	-	964 (ν_3)
989 (ν_3)	989 (ν_3)	989 (ν_3)
-	-	1036

cional é nítida. A figura 7-5 mostra um exemplo típico desta estrutura fina, obtida na matriz de NaClO_3 irradiada com 10Mrad.

A Absorção Ótica Eletrônica, é muito importante como técnica complementar, para se poder caracterizar e identificar os centros criados pela radiação. Por exemplo, para se obter linhas Raman destes centros, é de fundamental importância, o conhecimento

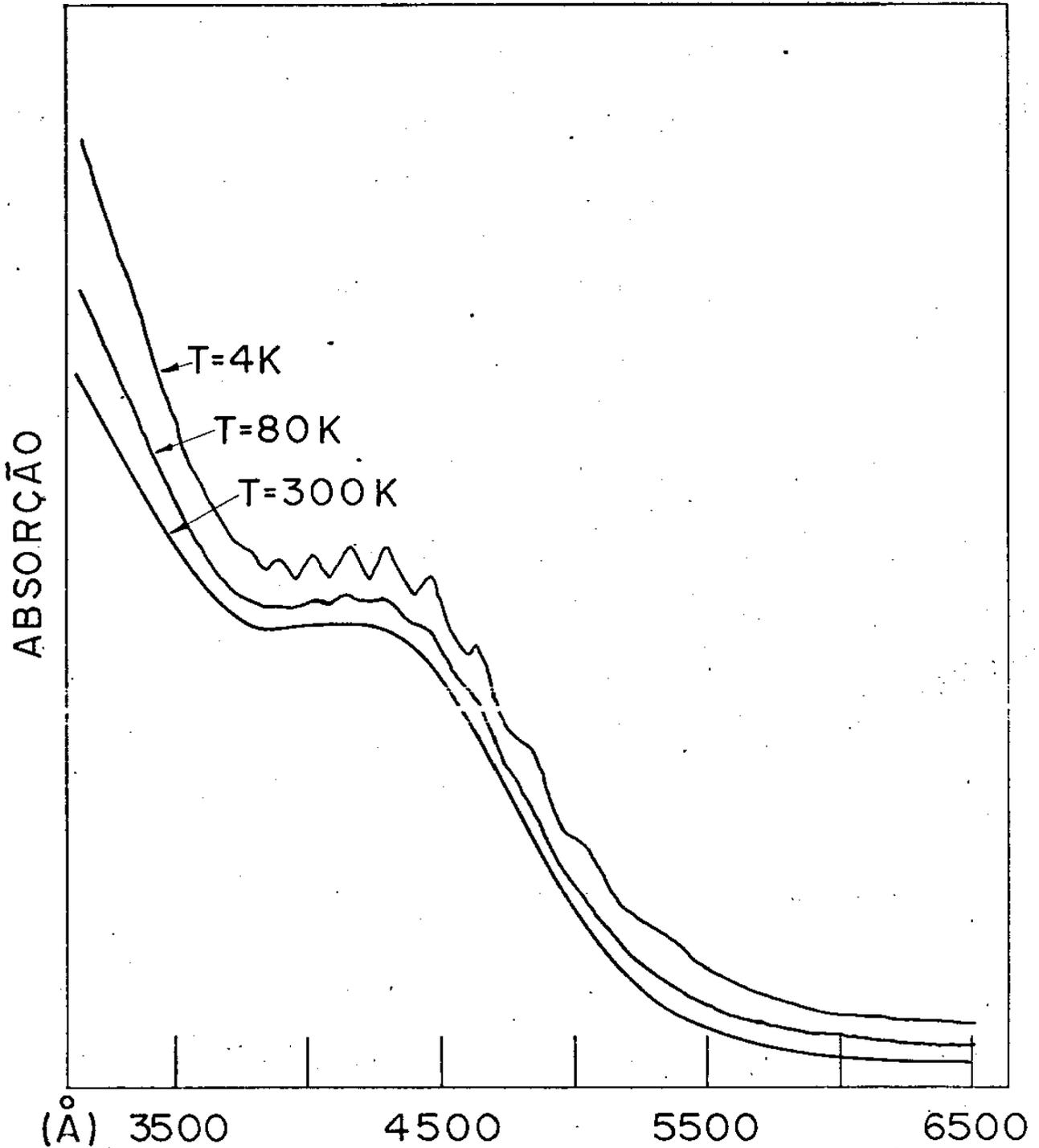


Fig. 7-5: ESTRUTURA FINA VIBRACIONAL DO NaClO₃ IRRADIADO COM 10Mrad

das localizações das bandas de absorção. Com isto, escolhemos a linha conveniente do laser para excitar a amostra. Neste caso devemos esperar o efeito Raman Ressonante que produz progressões nas frequências fundamentais. Como veremos mais tarde, as bandas de absorção dos correspondentes fragmentos, caem dentro de uma dada região bem específica, variando de acordo com a matriz, na qual ele se encontra isolado. Segundo Jacox⁽⁵⁰⁾ a banda do radical C, encontra-se entre 3.700 e 5.100Å.

TABELA 7-3

FREQUÊNCIAS DO NaClO₃ "PURO E IRRADIADO".
OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM cm⁻¹

PURO A + E	IRRADIADO A + E
67	67
85	85
132	132
-	300
-	370
483 (v ₄)	483 (v ₄)
-	562
620 (v ₂)	620 (v ₂)
-	675
-	750
-	817
933* (v ₁)	933* (v ₁)
937* (v ₁)	937* (v ₁)
	1030 (Γ _{L0} v ₃)
	1040
	1060

* Separação de v₁ devido aos isotopos
Cl³⁵ e Cl³⁷

TERCEIRA PARTE

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO 8

MEDIDAS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA

8.1 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS E FUNCIONAMENTO

A seguir, daremos uma breve descrição dos equipamentos utilizados nas nossas experiências de RPE. Maiores detalhes serão encontrados na Tese de E.C. da Silva⁽³⁰⁾.

Os espectrômetros Varian E-12 e Varian Centuries foram utilizados para nossas medidas de RPE em bandas X e Q. Nestes aparelhos, a amostra é colocada numa cavidade onde recebe energia de microondas vindas de um Klystron de uma ponte de microondas.

O campo magnético pode ser modulado em alta frequência (25kHz ou 100kHz) ou em baixa frequência (35Hz, 270Hz, 1kHz ou 10kHz), através de um sistema seletor. Vide figura 8-1, que mostra um diagrama de bloco dos espectrômetros empregados. Este campo é produzido por eletroímãs da Varian com peças polares tronco-cônicas e a homogeneidade do campo é de 15mG ao longo do volume da amostra quando operando a 3400G. O campo máximo para a linha E-12, é de 15kG e para a E-Centuries é de 21kG. Os intervalos de campo que se pode percorrer vão desde 200mG até 10kG no E-12 e até 20kG no Centuries, em tempos que vão desde 0,5 minutos até 16 horas⁽⁴²⁾. A intensidade dos campos de modulação (alta ou baixas frequências) variam entre 50mG e 40G p-p.

A detecção é realizada mediante a ajuda de um diodo detector provido de um padrão de frequência adaptado a cada uma das bandas (X e Q). Um pré-amplificador, um detector síncrono e o registrador XY, compõem o sistema de detecção homódino.

8.1.1.- Calibração do campo e da frequência

Utilizamos as ressonâncias do próton e do deutério para calibrar o campo magnético. As medidas de RMN foram realizadas

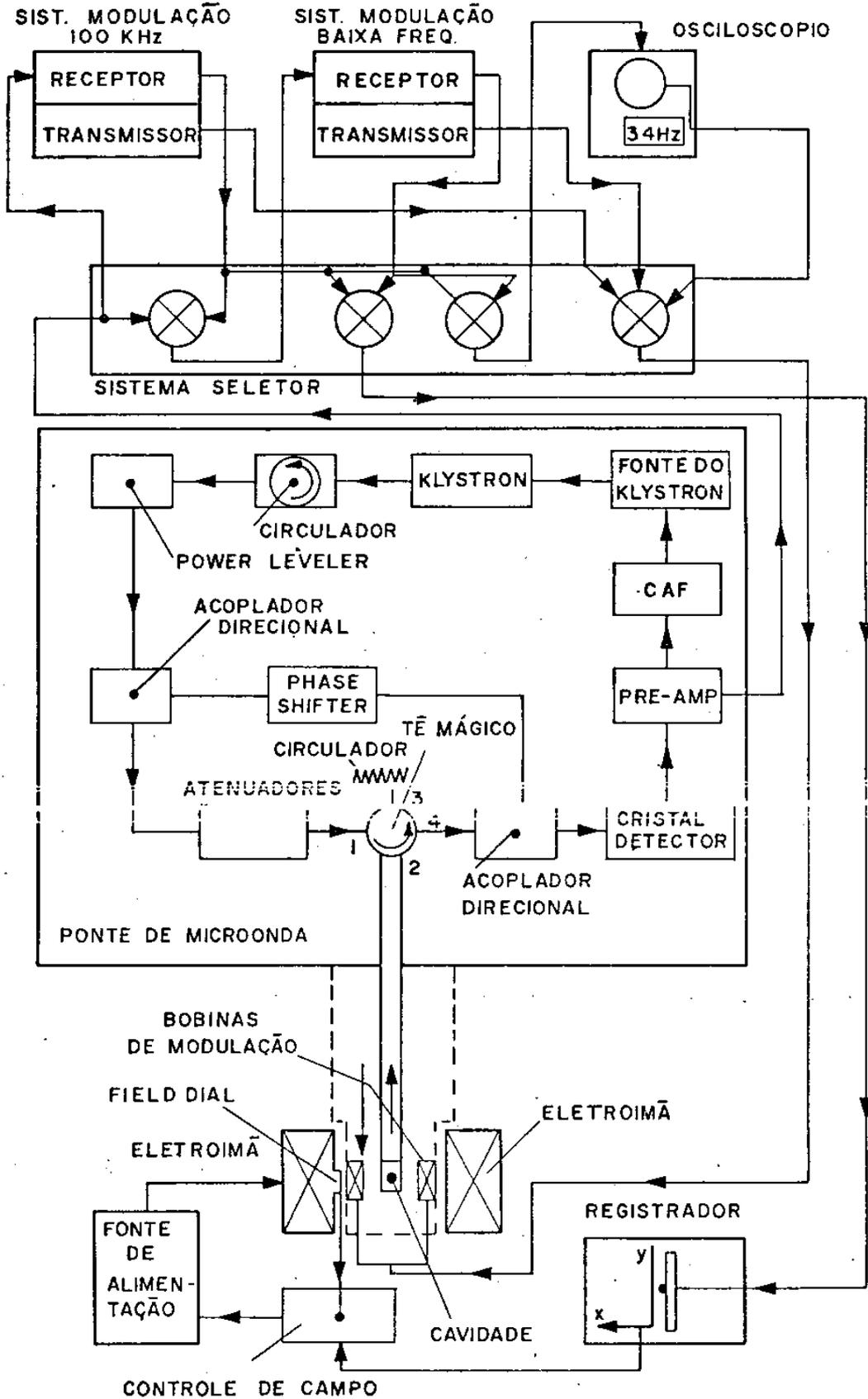


Fig. 8-1: DIAGRAMA DO ESPECTRÔMETRO DE RPE

com o acoplamento de um "kit" Varian WL-210 à estrutura básica do espectrômetro E-Line. A frequência de ressonância foi medida num frequencímetro da HP-5360A com precisão de 10^{-6} . O campo pode ser então medido através da expressão:

$$h\nu = g\beta_n H \quad (8-1)$$

sendo $h = (6,626196 \pm 0,000050) \times 10^{-27}$ erg.s e

$$\beta_n = (5,050951 \pm 0,000050) \times 10^{-21} \text{ erg/G,}$$

$$\text{temos que } H(\text{Gauss}) = 1311,871 \times \frac{\nu(\text{MHz})}{g} \quad (8-2)$$

Para a banda X, onde o campo magnético é da ordem de 3,3 kG, utilizamos o RMN do próton, com o g do próton igual $5,585564 \pm 0,000017$ (⁴³). A relação (8-2) fica:

$$H = 234,868\nu \quad (8-3)$$

onde a frequência é dada em MHz, obtendo-se o campo em Gauss.

Para a banda Q onde o campo magnético é da ordem de 12,3kG, utilizamos o RMN de ^2H (deutério). Para tal relação a expressão (8-2) fica.

$$H = 1529,99\nu \quad (8-4)$$

Usando as relações (8-3) e (8-4), calculamos os diversos campos dentro das regiões de utilização, com uma precisão de 0,1G. Calibramos ainda, os intervalos de variação do campo (200 e 400G) produzindo variações na frequência da RMN.

Para as medidas da frequência da RPE em banda X, utilizamos diretamente um frequencímetro da HP composto de um Counter 5360A e um conversor de frequência 5256A para as medidas entre 8GHz e 18GHz.

Para medidas em banda Q não dispunhamos de um frequencímetro. O que fizemos foi corrigir diretamente a escala do controle de frequência da ponte. Para isto usamos uma amostra de KCl com um "pitch" como padrão, com um valor g de $2,0028 \pm 0,0002$ fornecido pela Varian.

Com o valor de g conhecido e medindo-se o campo de ressonância, podemos através da expressão $h\nu = g\beta H$, encontrar a frequência EPR.

$$\text{Para } h = (6,626196 \pm 0,000050) \times 10^{-27} \text{ erg.s}$$

$$e \beta = (9,274096 \pm 0,000065) \times 10^{-21} \text{ erg/G}$$

obtemos $v = 2,8031H$

(8-5)

que dá a frequência em MHz para o campo em Gauss.

8.1.2 - Orientação do campo H

Para fazer a variação da orientação do campo magnético com relação a um determinado eixo cristalográfico, adotamos os procedimentos abaixo:

- a - Para as medidas em banda X, foi acoplado à cavidade retangular um goniômetro E-229 da Varian. A amostra foi colocada na extremidade de um bastão de quartzo; o qual é fixado ao goniômetro. Procedede-se então a rotação da amostra. A leitura no goniômetro é facilitada, pela presença de uma lente sobre a escala. Os ângulos são lidos com precisão de 1,0 grau.
- b - Para as medidas em banda Q, a amostra permaneceu fixa na cavidade, enquanto giramos a base do eletroimã. Esta possui uma escala graduada em graus com precisão de 0,5 graus.

8.2 - IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS E NÚMERO DE DEFEITOS CRIADOS

Nossas amostras foram irradiadas à temperatura ambiente com uma fonte de Cobalto-60, modelo CAMMABEAM-650 da Atomic Energy of Canada Limited, instalada no Centro de Energia Nuclear na Agronomia - CENA em Piracicaba - SP. As doses finais foram aproximadamente de três, cinco ou dez Mrads.

Efetuamos um cálculo aproximado do número de centros para magnéticos presentes em amostras de AgClO_3 , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e NaClO_3 irradiados com diferentes doses. Utilizamos uma amostra de DPPH como padrão, para a qual assumimos uma concentração aproximada de 10^{18} spins por grama⁽⁴⁴⁾. Espectros RPE, em idênticas condições foram obtidos para as amostras irradiadas e para a amostra de DPPH. As áreas das linhas RPE foram duplamente integradas por um computador Varian acoplado ao registrador. Comparando as áreas obtidas para o cristal e o padrão obtivemos uma concentração aproximada de 10^{15} a 10^{16} centros por grama, para as amostras irradiadas com 3Mrad.

8.3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Realizamos medidas em cristais de AgClO_3 , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e NaClO_3 em bandas X e Q. As experiências foram feitas à temperatura ambiente. As doses utilizadas, foram da ordem de 3,5 e 10Mrad.

Os centros paramagnéticos estudados, foram submetidos a um tratamento térmico rigoroso. Portanto, os mecanismos de formação e destruição das espécies presentes bem como suas estabilidades, puderam ser verificadas. As informações resultantes, constituem um método preciso para uma melhor compreensão dos mecanismos de recombinação, evolução e formação das espécies presentes.

Em particular, como frisamos no capítulo anterior, a identificação da espécie denominada C, na figura 7-1, constituirá o tema central deste estudo. A identificação dos outros defeitos já foram objeto de trabalhos que podem ser encontrados nas seguintes referências ⁽³³⁻⁴⁰⁾.

Para os cristais de AgClO_3 , foram feitas variações angulares de θ sobre os planos (110), ($\bar{1}\bar{1}0$) e (001) a cada 1° ou 2° nas regiões singulares e a cada 3° ou 5° nas regiões onde os espectros são melhor resolvidos.

A figura 8-2 mostra o espectro de AgClO_3 em banda X. As linhas presentes estão agrupadas em famílias pertencentes a três espécies diferentes, as quais designamos por (A,B), C e D.

Podemos observar, que no espectro, há uma linha central de grande intensidade sem estrutura hiperfina. Esta linha é cerca de 34 vezes mais intensa que as linhas da espécie (A e B).

A figura 8-3, mostra um espectro obtido ainda em banda X, porém com um ganho menor, para uma posição do campo magnético perpendicular ao eixo [001] e fazendo um ângulo de 33° com o eixo [110]. Podemos observar que a estrutura C apresenta duas linhas no plano (001), as quais denominamos de C_1 e C_2 . Na banda X, a separação destas linhas, não é bem resolvida. Quando utilizamos a banda X com o campo magnético sobre os planos (110) e ($\bar{1}\bar{1}0$), não observamos a separação da linha C em duas. Todavia, em banda Q, a quebra da linha apresenta-se bem nítida, para diversas orientações do campo magnético.

A figura 8-4 nos mostra espectros tomados em banda Q, com o campo magnético sobre o plano (001). Sendo que em (a), o campo magnético está fazendo um ângulo de 78° com o eixo [110] e em (b) o campo fazendo um ângulo de 38° com o eixo [110]. Para a situação em que o campo magnético faz um ângulo de 78° com o eixo [110],

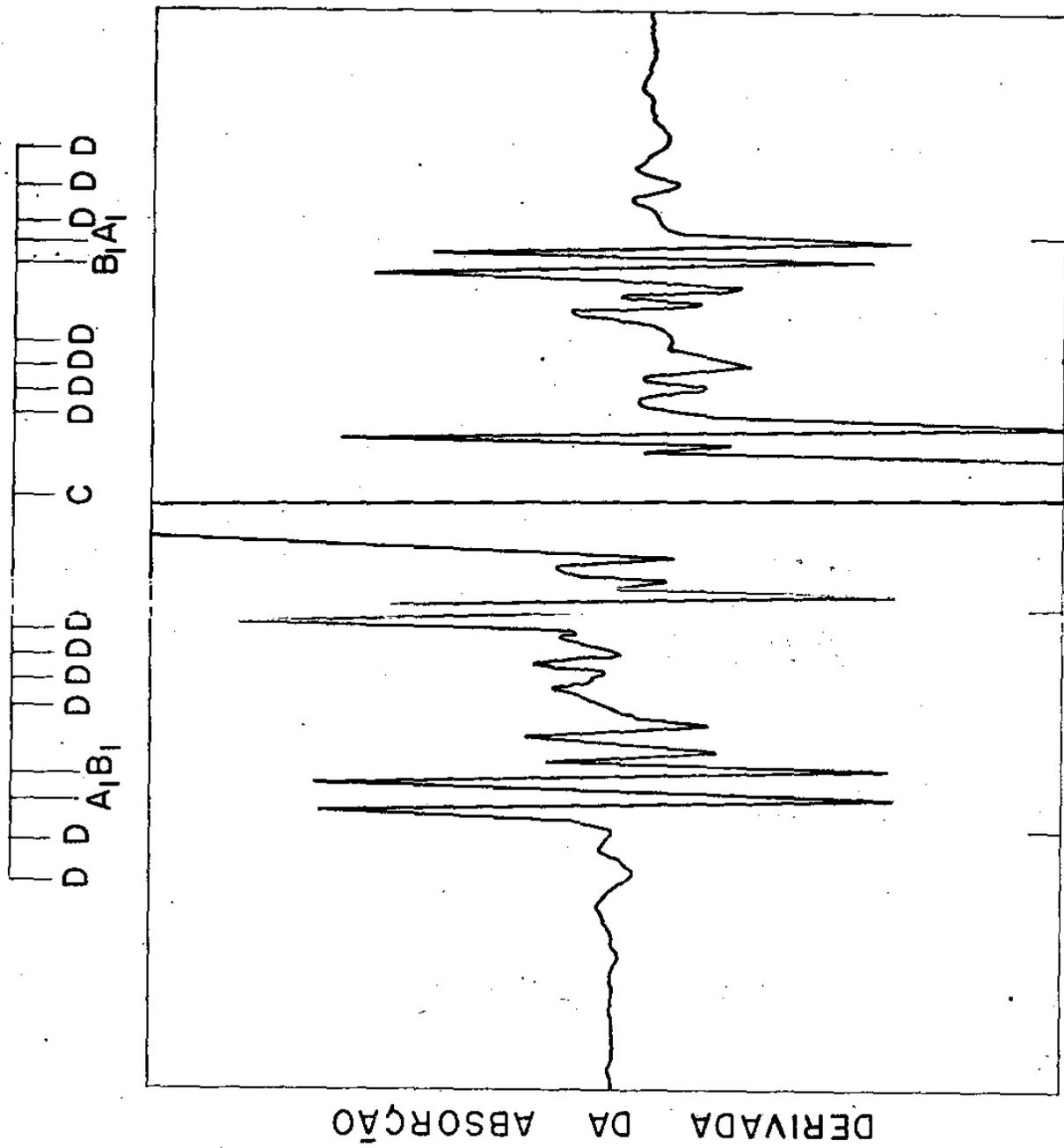


Fig. 8-2 Espectro RPE: do AgClO₃ em banda X.

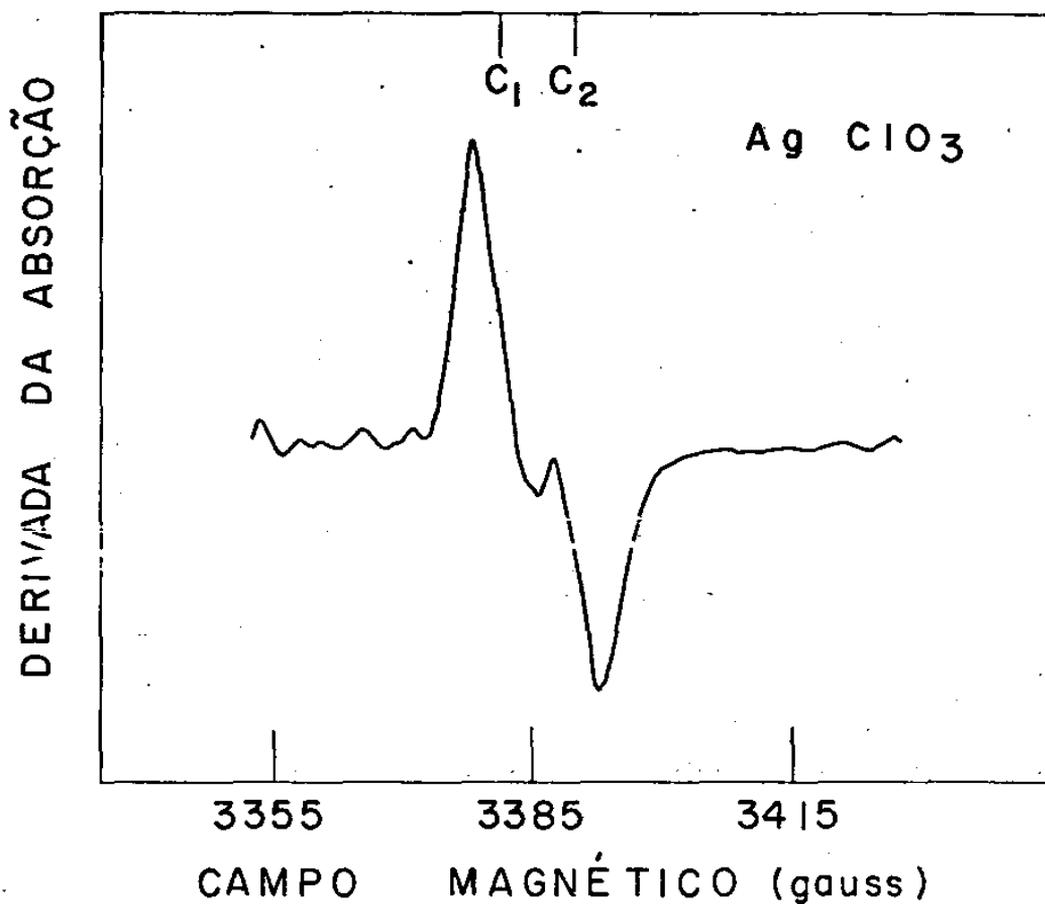


Fig. 8-3: ESPECTRO RPE EM BANDA X COM $H \perp$ AO EIXO $[001]$ FAZENDO UM ÂNGULO DE 33° COM $[110]$

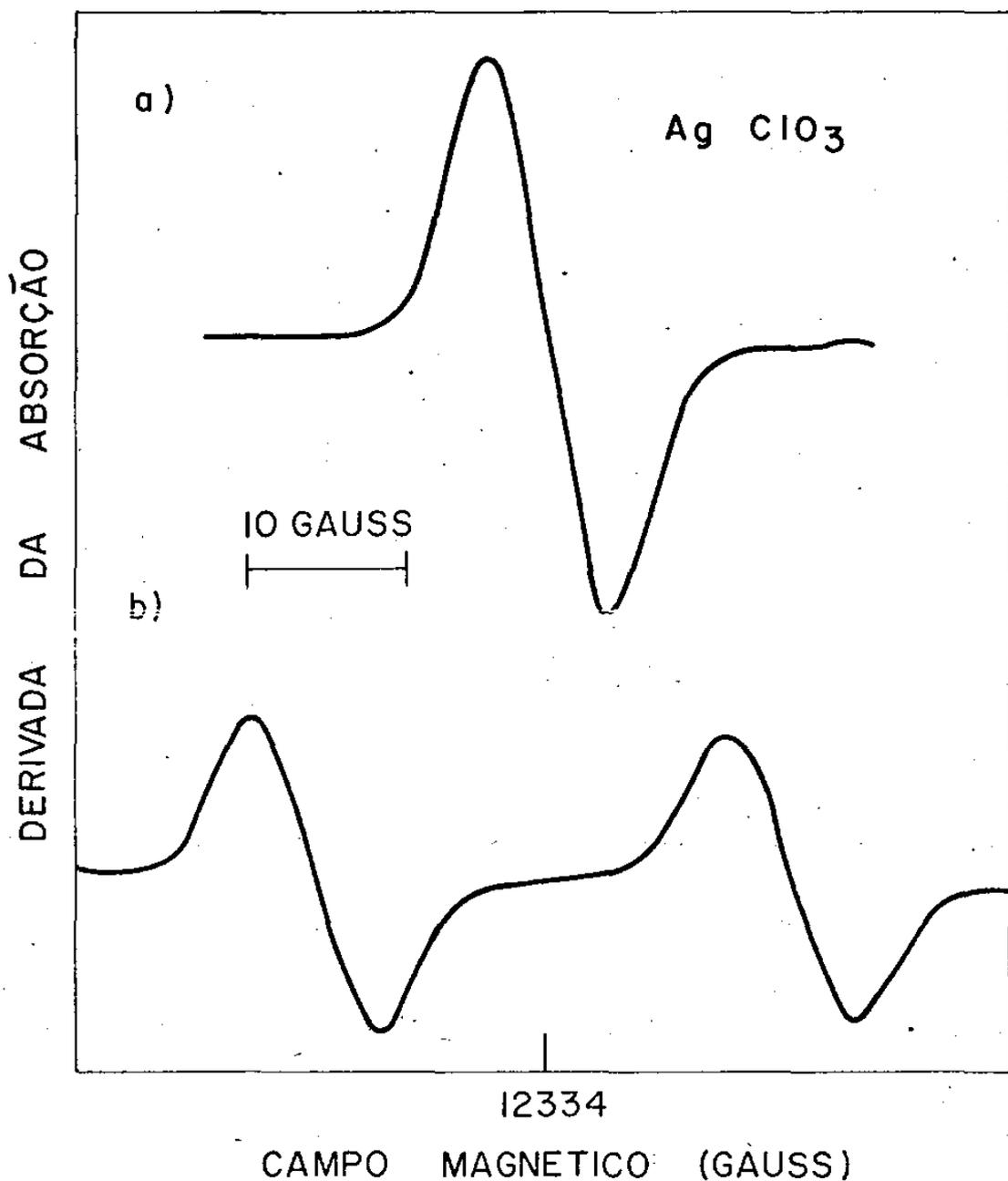


Fig. 8-4: ESPECTRO RPE A TEMPERATURA AMBIENTE PARA 2 SÍTIOS EM BANDA Q. (a) EQUIVALENTES (b) ORIENTAÇÃO INEQUIVALENTE QUANDO O CAMPO MAGNÉTICO É RODADO NO PLANO (001)

observamos a superposição das linhas (figura 8-4a), e quando ele faz 38° , temos a situação em que obtemos a máxima separação das linhas.

A figura 8-5, mostra-nos uma variação angular do campo magnético ressonante, quando este está sobre o plano (001), correspondendo as medidas feitas para as linhas C_1 e C_2 . As medidas, foram feitas em banda Q. Podemos concluir imediatamente, que as linhas C_1 e C_2 , correspondem a duas posições de rede magneticamente inequivalentes da estrutura C. Variações angulares do campo de ressonância feitas sobre os planos (110) e ($1\bar{1}0$) confirmam a antisimetria do fator g e a existência de dois sítios inequivalentes para a espécie C. Podemos observar também, segundo a figura 8-4, que as intensidades das duas linhas (C_1 e C_2) são iguais e correspondem a metade da intensidade da linha na posição de equivalência. Ainda da figura 8-5, podemos observar, que os dois sítios estão defasados de 90° .

Pelo método de Schonland (vide apêndice A), calculamos os valores principais e os respectivos cossenos diretores das direções principais do tensor g para os dois sítios da espécie C. Os resultados encontram-se na tabela 8-1

TABELA 8-1

VALORES PRINCIPAIS E COSSENO DIRETORES DO TENSOR g PARA AS DUAS POSIÇÕES DO CENTRO C NA REDE DE $AgClO_3$

SÍTIOS	VALORES PRINCIPAIS DO TENSOR g	COSSENO DIRETORES		
		[100]	[010]	[001]
C_1	$g_{xx} = 2,0059$	0,191	0,982	0,000
	$g_{yy} = 2,0130$	0,000	0,000	1,000
	$g_{zz} = 2,0105$	0,982	-0,191	0,000
	$g_{md} = 2,0098$			
C_2	$g_{xx} = 2,0061$	0,985	-0,174	0,000
	$g_{yy} = 2,0130$	0,000	0,000	1,000
	$g_{zz} = 2,0103$	-0,174	-0,985	0,000
	$g_{md} = 2,0098$			

OBS.: $\Delta g_{xx} = \Delta g_{yy} = \Delta g_{zz} = 6 \times 10^{-4}$

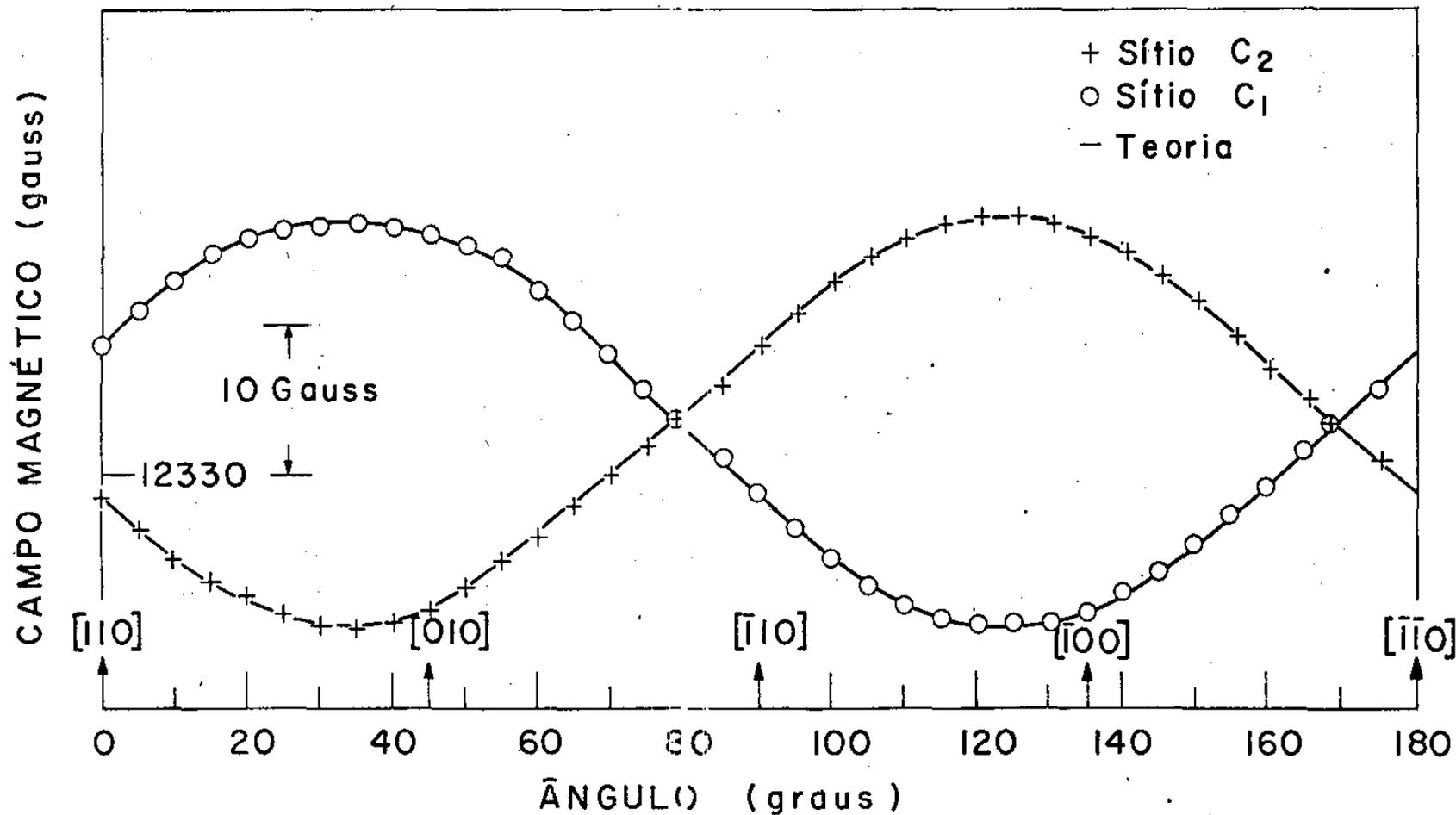


Fig. 8-5 Variação do campo ressonante no plano (001) para dois sítios inequivalentes C no AgClO_3 em banda Q.

Pelos valores contidos na referida tabela, vemos que as linhas C_1 e C_2 , correspondem evidentemente a mesma espécie química. Os cálculos foram efetuados utilizando os resultados da banda Q, uma vez que em banda X, a resolução dos espectros para este centro paramagnético é muito pobre.

8.4 - IDENTIFICAÇÃO DA ESPÉCIE C

Como vimos nos parágrafos anteriores a espécie C ocupa dois sítios magneticamente não equivalentes, por célula unitária. Porém quimicamente equivalentes.

Identificamos este fragmento como sendo o radical O_3^- , já detectado em outras matrizes^(27, 36, 41 e 45). De acordo com estas referências, os valores do tensor g, por nós medidos, são típicos deste radical.

Outros argumentos, nos dão a certeza da identificação do radical O_3^- . Uma das bandas de absorção ótica (vide figura 9-1c) situada a aproximadamente 4900\AA é uma das características principais deste fragmento. Finalmente, sua grande estabilidade térmica (vide figura 7-1) e seu comportamento ante à irradiação ultravioleta⁽³³⁾, são fatos experimentais, que nos levam a identificação deste defeito sem ambiguidade⁽³⁷⁾.

8.5 - O RADICAL O_3^- NA MATRIZ $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

O procedimento para a identificação do radical O_3^- no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ foi idêntico aquele do $AgClO_3$.

A estrutura cristalográfica deste composto encontra-se no capítulo 2.

Com uma simples inspeção da simetria do cristal, podemos verificar a priori, a existência de dois sítios magneticamente inequivalentes, para uma orientação qualquer do campo magnético.

As experiências foram feitas à temperatura ambiente. Os cristais foram submetidos a radiação da ordem de 3 a 6Mrad.

Como os espectros permitem por simples análise uma boa resolução do O_3^- , isto é, uma boa separação e intensidade entre as linhas, utilizamos a banda X, ao invés da Q.

8.5.1. Descrição e interpretação dos espectos.

Os espectros foram tomados com variações angulares de H sobre os planos (110), ($\bar{1}10$) e (001*) do cristal a cada 4° nas regiões singulares e a cada 10° nas regiões onde os espectros são melhor resolvidos.

A figura 8-6 mostra um espectro típico para um cristal irradiado com 3Mrad. O espectro foi tomado com o campo magnético ao longo da direção [100]. Ele consiste de 3 tipos de defeitos paramagnéticos; uma linha central C sem separação hiperfina e duas outras A e B com separação hiperfina, características de um spin nuclear $I = 3/2$.

Os dois centros A e B, foram identificados por vários pesquisadores^(25, 39, 41, 46). O centro B, corresponde ao radical ClO_2 e o A ao radical $(ClO_2-H_2O)^-$.

A figura 8-7 mostra a variação angular para a linha C, quando o campo magnético está no plano (001*), inicialmente paralelo ao plano (110). Podemos observar que há duas linhas que correspondem a dois sítios magneticamente inequivalentes na rede.

A figura 8-8 mostra-nos a variação angular de H no plano (110) partindo da posição paralela a ($\bar{1}10$).

TABELA 8-2

VALORES PRINCIPAIS E COSSENNOS DIRETORES DOS TENSORES g PARA AS DUAS POSIÇÕES DO CENTRO O_3 NA REDE DO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$

SÍTIOS	VALORES PRINCIPAIS DO TENSOR g	COSSENNOS DIRETORES		
		$[110] \equiv x$	$[\bar{1}10] \equiv y$	$[001^*] \equiv z$
C_1	$g_{xx} = 2,0025$	0,555	0,813	0,178
	$g_{yy} = 2,0153$	0,681	-0,321	-0,658
	$g_{zz} = 2,0101$	0,478	-0,487	0,732
	$g_{md} = 2,0093$			
C_2	$g_{xx} = 2,0033$	0,977	0,201	-0,069
	$g_{yy} = 2,0158$	-0,116	0,776	0,621
	$g_{zz} = 2,0098$	0,178	-0,598	0,781
	$g_{md} = 2,0096$			

Utilizando o método de Schonland (vide apêndice A), calcu

DERIVADA DA ABSORÇÃO

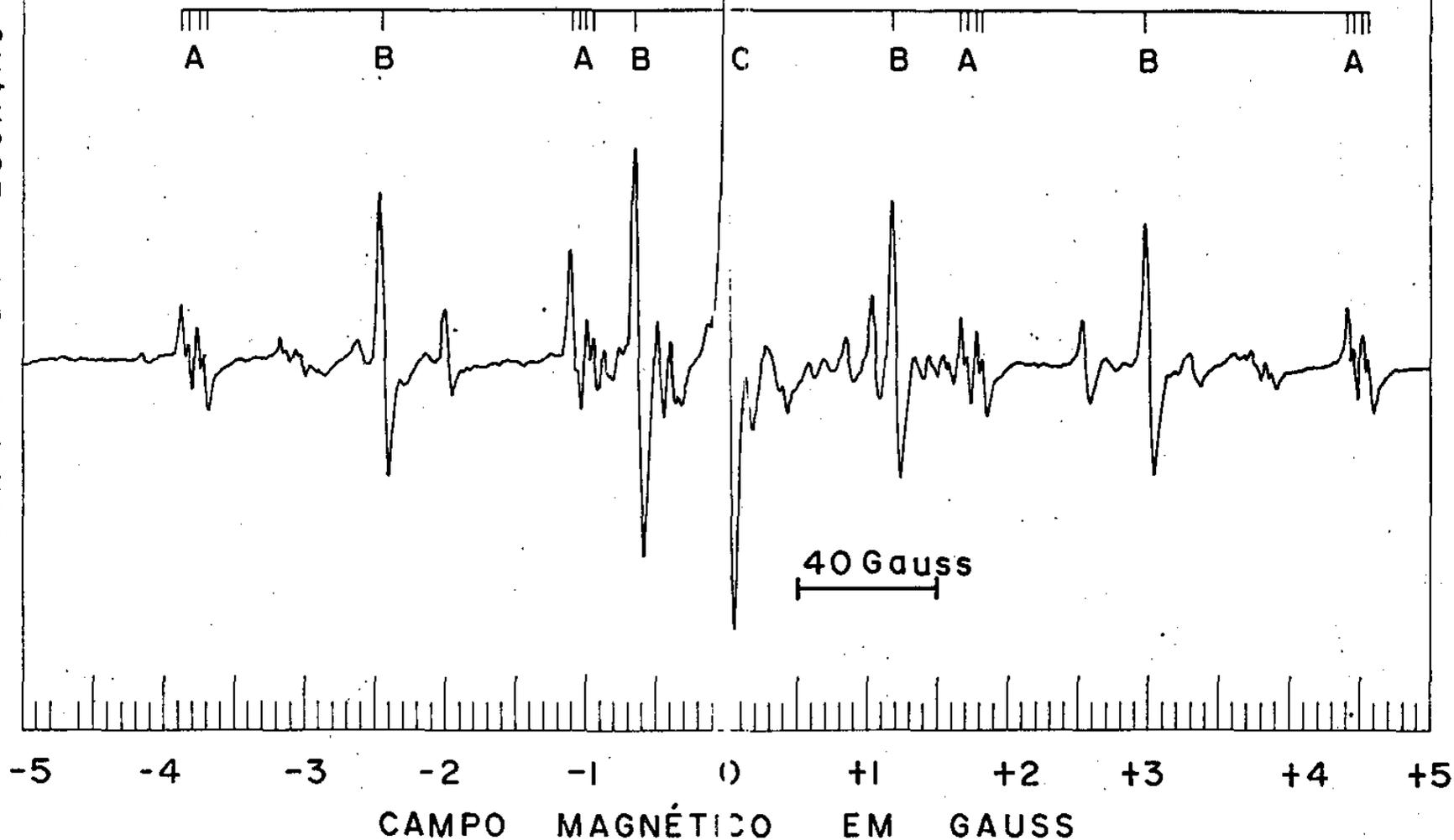


Fig.8-6: ESPECTRO RPE EM BANDA X DO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ COM 3Mrad COM O CAMPO MAGNÉTICO PARALELO A DIREÇÃO $[100]$

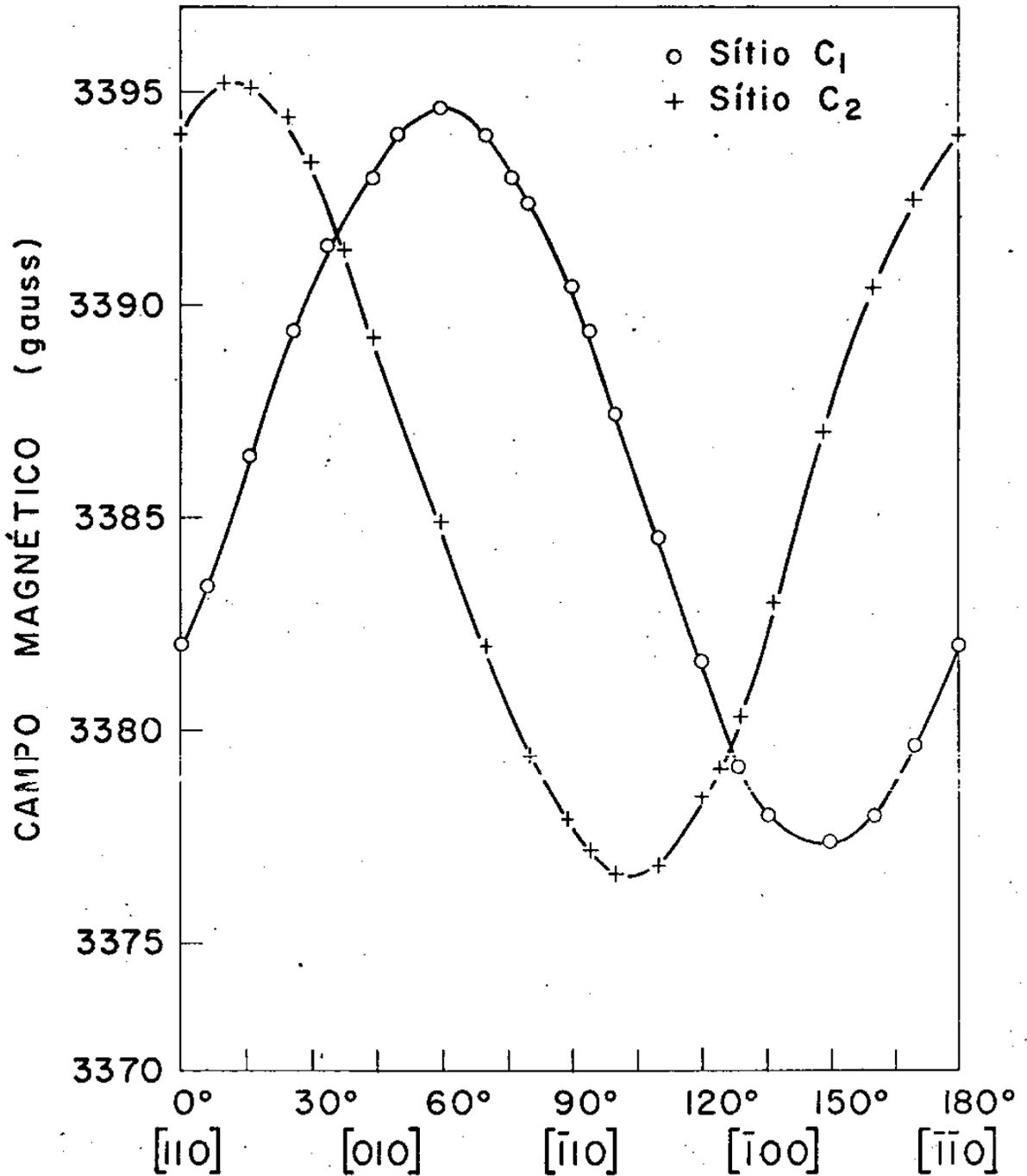


Fig. 8-7 Variação angular do campo ressonante no plano (001*) para os dois sítios inequivalentes C no $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em banda X.

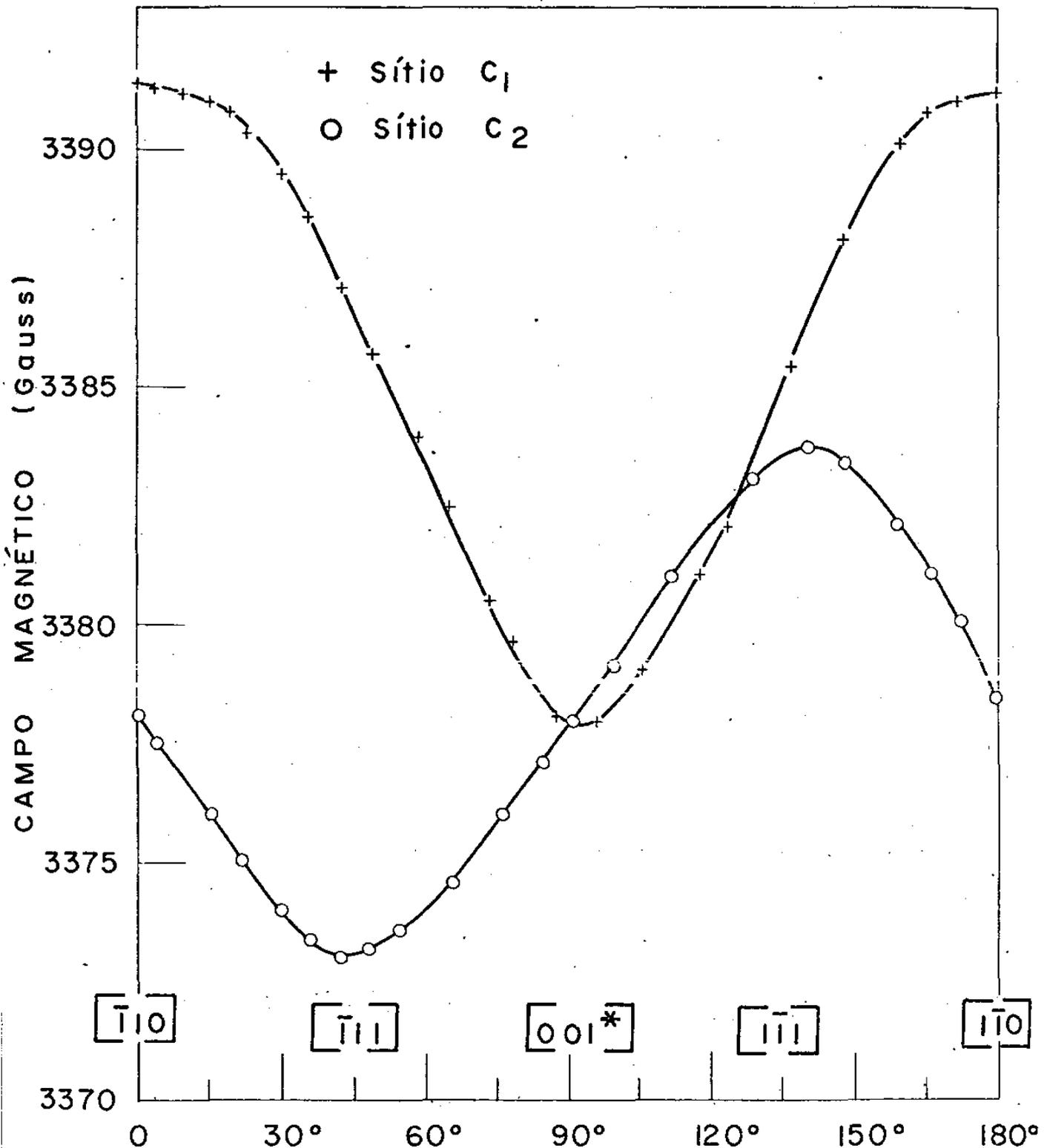


Fig. 8-8: VARIACÃO ANGULAR DO CAMPO RESONANTE NO PLANO (110) PARA OS DOIS SÍTIOS INEQUIVALENTES C NO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ EM BANDA X

lamos os valores principais e os respectivos cossenos diretores das direções principais do tensor g para os dois sítios da espécie C. Os resultados encontram-se na tabela 8-2, os quais nos indicam que as linhas C_1 e C_2 , correspondem à mesma espécie química.

Os valores por nós obtidos para o radical O_3^- , podem ser comparados com outros resultados existentes na literatura⁽³³⁻⁴⁰⁾. As pequenas discrepâncias, podem ser atribuídas as diferentes matrizes em que este defeito é armadilhado. A figura 9-2 mostra o espectro de absorção ótica deste defeito. A banda situada à 3700\AA na figura 9-2, é uma das características deste defeito.

Para terminar com o estudo do radical O_3^- na matriz de $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, chamamos a atenção para um fato extremamente interessante. O espectro em pó à temperatura ambiente mostrado na figura 7-1f é idêntico, ao espectro que deve ser observado para um radical com momentum magnético nuclear nulo, mas possuindo três valores distintos para o valor g . Os três valores encontrados são 2,0158, 2,0033 e 2,0098, tendo como média 2,0096.

8.6 - O RADICAL O_3^- NO $NaClO_3$ IRRADIADO

Para determinar a natureza dos defeitos responsáveis pelo espectro RPE, variações angulares de H , sobre os planos (100), (010) (001) e (111) foram feitas a cada 3 ou 5 graus nas regiões singulares e 10° em 10° nas regiões onde os espectros eram melhor resolvidos. As medidas foram realizadas nas bandas X e Q.

A figura 8-9, mostra um espectro típico para um cristal irradiado com uma dose de 2Mrad. Neste caso, o campo magnético externo está ao longo da direção $[100]$ do cristal. O grupo de linhas $A_1 A_2$, $A_1 A_2$, $A_2 A_1$ e $A_2 A_1$ são resultantes das interações hiperfinas do Cl^{35} e Cl^{37} . O defeito responsável pelo conjunto de linhas acima, foi identificado como sendo o radical ClO_2 . Este fragmento tem sido objeto de muitos estudos em diferentes matrizes⁽³³⁻³⁸⁾. A linha C inicialmente de baixa intensidade e submersa no centro do espectro é devido ao radical O_3^- .

A figura 8-10 mostra o mesmo espectro após um tratamento térmico de 10 horas, à temperatura de 180°C , e reajustado à temperatura ambiente. Podemos observar, que o espectro residual consiste de uma linha simples, com uma largura da ordem de 10 Gauss. O desaparecimento do conjunto de linhas A e o conseqüente aumento da linha C, foi estudado por H. Vargas⁽³⁷⁾. Rotações em torno dos

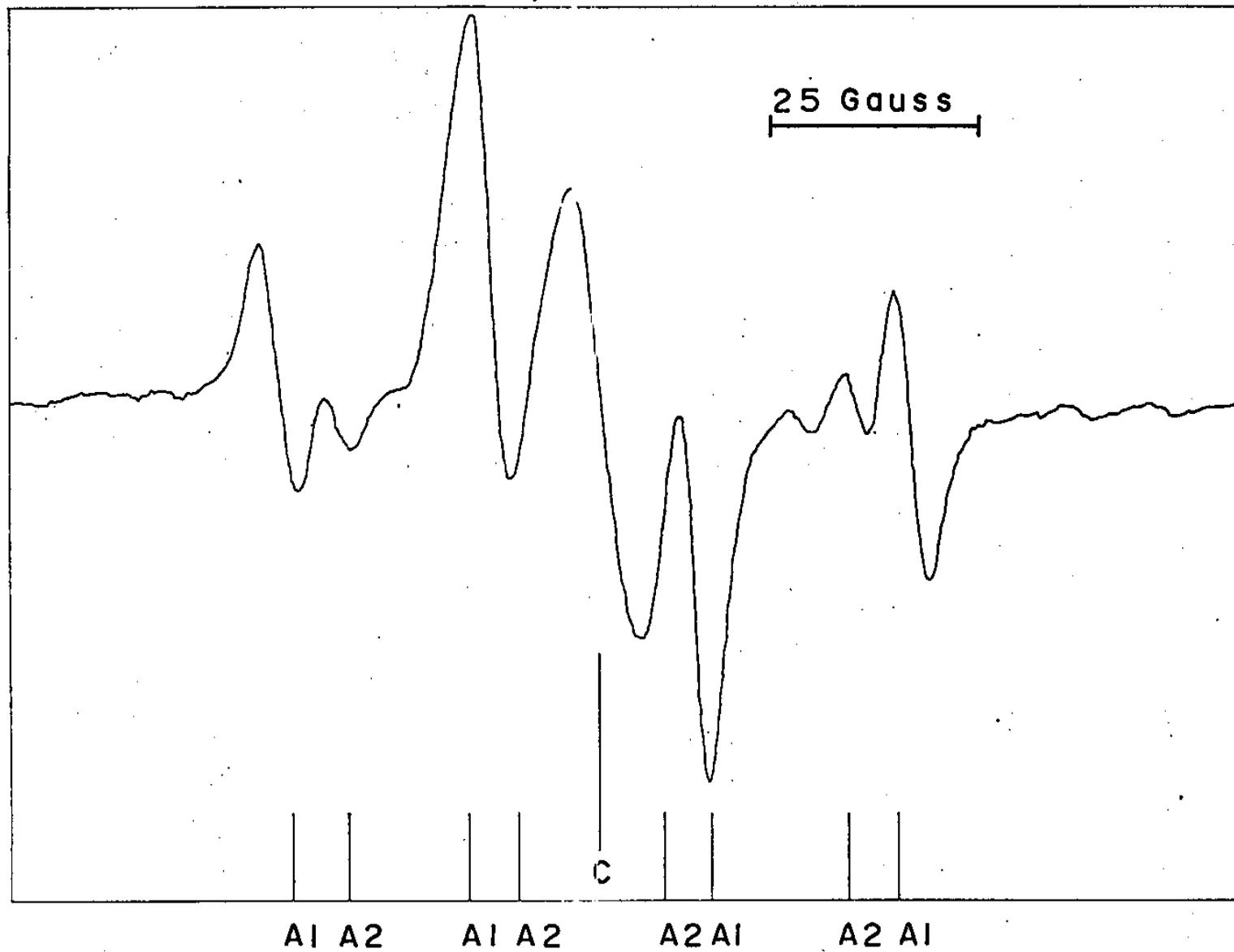


Fig. 8-9 : ESPECTRO RPE A TEMPERATURA AMBIENTE EM BANDA X DO NaClO₃ COM 2Mrad

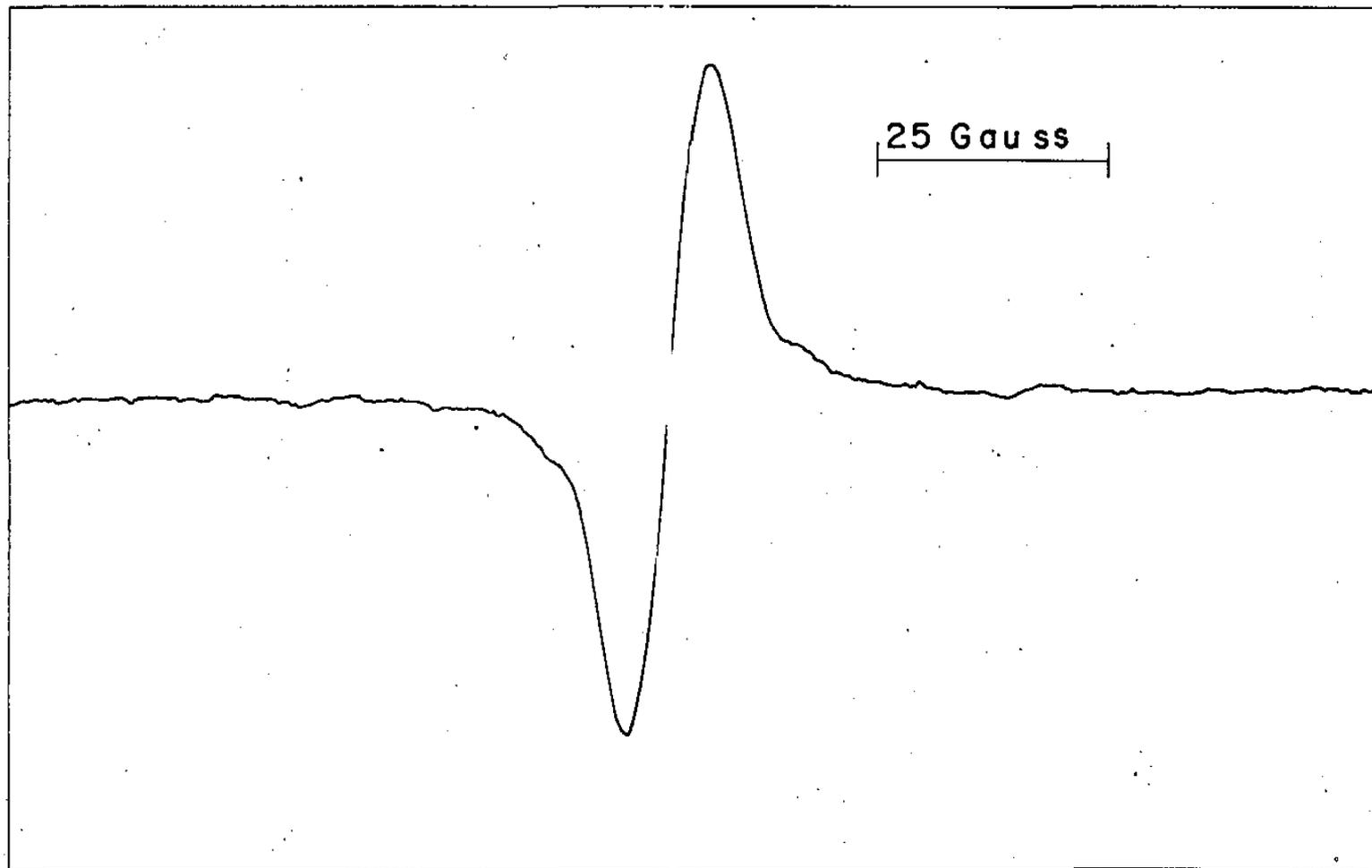


Fig. 8-10 : ESPECTRO RPE EM BANDA X DO NaClO_3 A PÓS UM TRATAMENTO TÉRMICO DE 10 HORAS A TEMPERATURA DE 180°C

planos (100), (010) e (001) mostraram que a linha isolada responsável pelo radical O_3^- , era anisotrópica, com um valor médio, $g_{md} = 2,0106$.

A figura 8-11 mostra o mesmo espectro tomado agora em banda Q. A linha separa-se em duas componentes. A figura 8-12 mostra um gráfico de H em função do ângulo para o plano (100) na banda Q. Observamos na figura, nitidamente que os sítios se confundem dois a dois. Esta é a situação da figura 8-11 mostrada anteriormente. Para rotações em torno do eixo $[110]$ ou $[\bar{1}10]$ a linha separa-se em três e em torno do eixo $[111]$ em 4 componentes.

As análises acima, nos levam à conclusão, que o defeito responsável pela linha C, ocupa 4 sítios inequivalentes. Os eixos de simetria destes 4 sítios, são paralelos às diagonais da célula unitária do cubo. Os valores medidos para estes sítios estão na tabela 8-3. Assim, pelos valores de g obtidos, o espectro do radical O_3^- é característico de um defeito possuindo uma simetria axial.

Medidas em andamento no laboratório de ressonância do nosso grupo, mostra que a temperatura ambiente a simetria axial é apenas aparente. À temperatura ambiente, o radical O_3^- efetua rápidas reorientações em torno do eixo $[111]$. À baixas temperaturas o movimento rotacional do radical O_3^- é reduzido, e como consequência a separação do tensor g em 3 componentes distintos é possível.

A figura 9-3 mostra o espectro de absorção ótica para o radical O_3^- . Observamos que à baixas temperaturas, o espectro apresenta uma estrutura fina. A banda de absorção situada a 4300Å , é típica deste defeito.

TABELA 8-3

VALORES PRINCIPAIS DO TENSOR g PARA AS QUATRO POSIÇÕES DO O_3^-

SÍTIOS	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
A	2,0066	2,0119	2,0112
B	2,0071	2,0116	2,0113
C	2,0069	2,0115	2,0114
D	2,0067	2,0120	2,0111

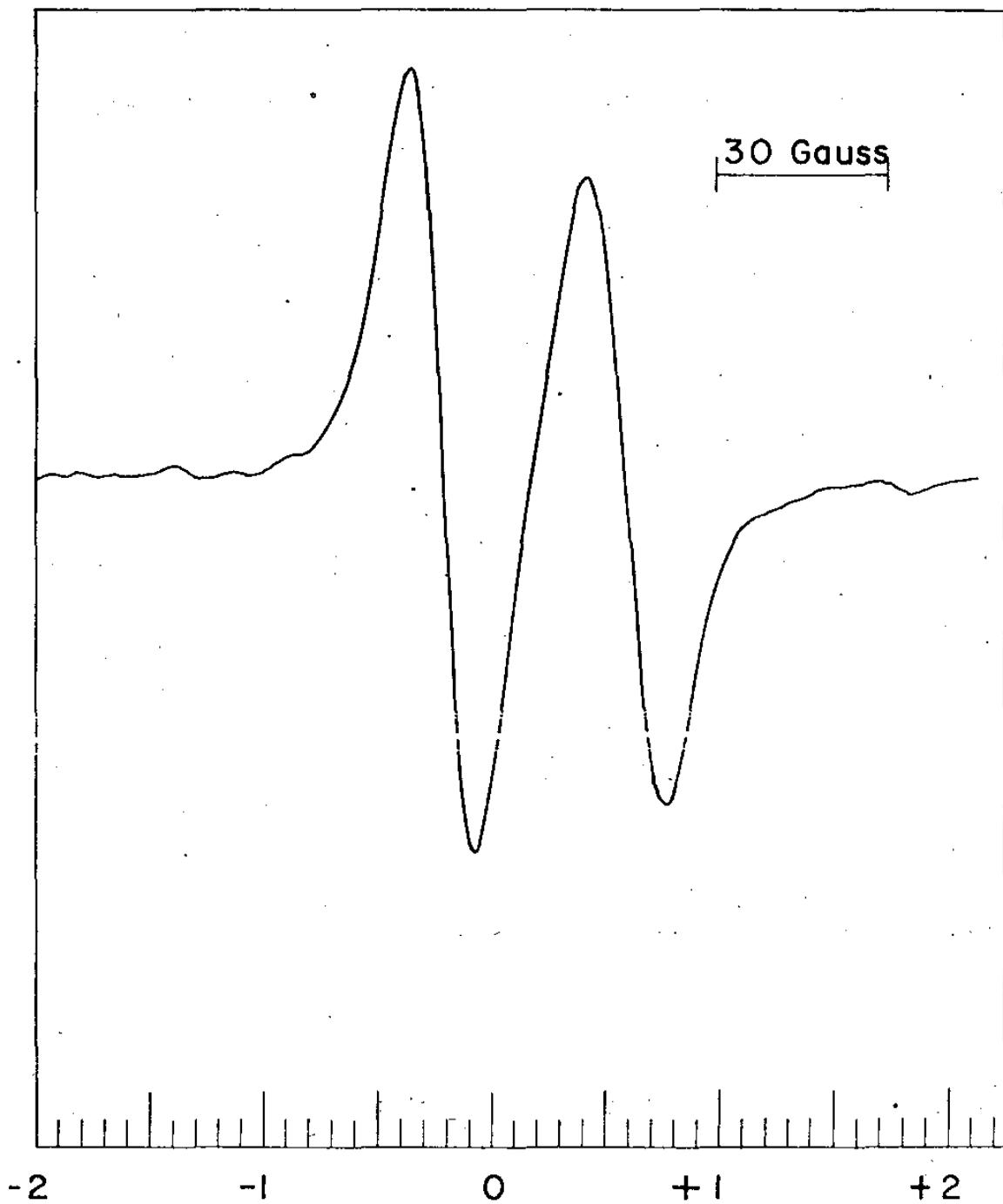


Fig. 8-II: ESPECTRO RPE EM BANDA Q DO
Na ClO₃

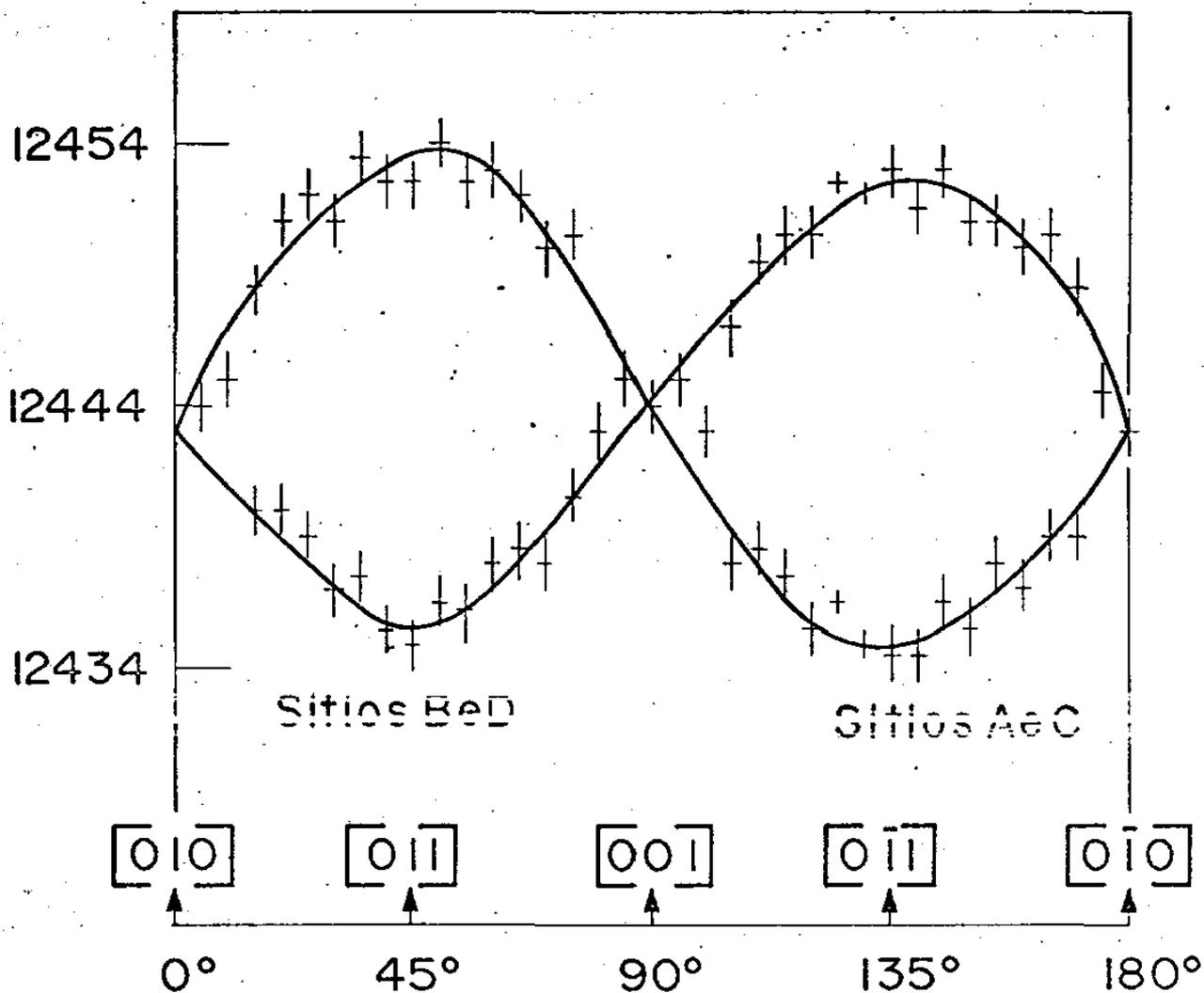


Fig.8-12: VARIACÃO ANGULAR DO CAMPO RESSONANTE NO PLANO (100) PARA OS QUATRO SÍTIOS INEQUIVALENTES (B,D) E (A,C) NO NaClO₃ EM BANDA Q.

Vimos pela tabela 8-3 acima, que os valores de g , praticamente se confundem. "Anomalia" semelhante, foi observada por Crosgove e Collins ⁽²⁷⁾ para o radical O_3^- produzido no $NaBrO_3$, que é um cristal isomorfo do $NaClO_3$.

Os resultados e interpretações parciais do O_3^- no $NaClO_3$ que apresentamos neste ítem 8-6, fazem parte do trabalho de tese de Nélio F. Leite, do nosso grupo, em andamento no laboratório de Ressonância Magnética.

CAPÍTULO 9

ESTUDO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA DO O_3^- NOS CLORATOS IRRADIADOS.

9.1 - INTRODUÇÃO

A literatura referente ao espectro de absorção ótica na região do visível do anion O_3^- é vasta. Em particular, nos sólidos iônicos e em solventes polares^(47,49).

Os trabalhos pioneiros, foram feitos em matrizes isoladas de $Na^+O_3^-$ produzidas por fotólises⁽⁵⁰⁾ e em matrizes de $K^+O_3^-$ dissolvidas em amônia líquida⁽⁴⁸⁾. Estes compostos apresentam-se com uma cor alaranjada. Estudos posteriores de Kazarnovskii⁽⁵¹⁾ Whaley e Kleinberg⁽⁵²⁾ demonstraram que o produto responsável pela cor alaranjada era o ozônio. Alguns anos mais tarde, Symons⁽⁵³⁾ obteve o primeiro espectro do anion ozônio em matrizes de amonia líquida, utilizando a técnica de RPE. Consistente com a cor alaranjada, Symons também observou que o espectro de absorção ótica consistia de uma linha muito intensa, sem estrutura fina, com um máximo perto de 4.350\AA . Seus espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

Solomon e colaboradores⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾, posteriormente estudaram os espectros de uma variedade de compostos inorgânicos. As bandas de absorção perto de 4300\AA , foram atribuídas ao O_3^- . Recentemente, Jacox e Milligan⁽⁵⁰⁾ determinaram os espectros vibrônico e eletrônico do anion O_3^- isolado em matriz de argônio.

Do ponto de vista teórico, as análises estruturais do O_3^- têm sido feitas utilizando-se a simples teoria de orbitais moleculares atribuída a Walsh⁽⁵⁷⁾. Segundo esta teoria a adição do décimo nono elétron de valência ao O_3^- , leva-o a um ligeiro decréscimo no ângulo de valência, e como consequência, a um enfraquecimento da ligação O-O. Assim, o ângulo de valência do O_3^- deve ser um pouco inferior a $116,8^\circ$ e o comprimento da ligação O-O, maior que $1,27\text{\AA}$. Estes valores são atribuídos ao O_3^- no seu estado fundamental. Pauling⁽⁵⁸⁾ estimou os mesmos valores como sendo de 108° e $1,25\text{\AA}$, de acordo com previsões baseadas na teoria de orbitais moleculares. O acordo entre as previsões teóricas e a experiência são de um modo geral pobres.

A natureza das transições eletrônicas observadas para o O_3^- é de considerável interesse e têm sido ultimamente objeto de vários estudos^(6,49 e 50). As interpretações são feitas tendo como base a teoria de Walsh. Esta teoria prevê, para moléculas com 18 ou 19 elétrons de valência, o estado fundamental

$$\dots (a_2)^2 (b_2)^2 (a_1)^2 (b_1) , \quad {}^2B_1$$

Por outro lado, a transição do estado fundamental 2B_1 , para o excitado é da forma

$$\dots (a_2)^2 (b_2)^2 (a_1) (b_1)^2 , \quad {}^2A_1$$

O espectro eletrônico do ClO_2 , que é isoeletrônico do íon O_3^- , tem sido estudado intensivamente. Assim, esta molécula que possui uma configuração de 19 elétrons, tem servido como modelo para discussões e interpretações do espectro eletrônico do íon O_3^- . As bandas de absorção da molécula ClO_2 , situam-se entre 2.700 e 5.100Å. A estas bandas, foi atribuída de acordo com a teoria de Walsh a transição ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_2$ entre estados simétricos na simetria C_{2v} ⁽⁵⁹⁾.

O íon O_3^- é uma espécie de simetria C_{3v} . O ângulo entre as ligações O-O-O é igual a 111° . A molécula ClO_2 , possui um ângulo de 116° , no seu estado fundamental⁽⁵³⁾. Assim, a analogia entre o ozônio e o ClO_2 é aparente. As bandas de absorção do O_3^- situadas entre 3.700 e 5.100Å, são bastante semelhante em posição e estruturas vibracionais às do ClO_2 , que estão situadas em 2.700 e 5.100Å.

Portanto, ainda de acordo com Walsh, as bandas correspondentes a transição ${}^2A_2 \rightarrow {}^2B_1$, devem apresentar progressões nos dois modos simétricos ν_1 e ν_2 . No caso particular do radical O_3^- isolado em matrizes de argônio, Jacox e Milligan⁽⁵⁰⁾ identificaram ν_1 como sendo o modo de valência simétrica e ν_2 como sendo o modo de deformação.

Do ponto de vista experimental, em particular, no que se refere aos cloratos, a localização exata das bandas, suas origens, seus comportamentos com a temperatura, a estrutura fina e separação entre os picos, nunca foram objeto de um estudo sistemático, sendo que Bates e Pigg, usando relação empírica, estimaram os números quânticos vibrônicos, para predizer as origens das bandas⁽⁴⁷⁾. Assim, como veremos nos parágrafos seguintes, ao lado da determinação da origem das bandas do O_3^- , nas diferentes matrizes, uma análise da separação das bandas, bem como suas intensidades foi realizada. Estes resultados, são importantes para nossas interpretações,

pois estão intimamente relacionadas com as medidas relativas das intensidades das linhas Raman.

9.2 - IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISE DAS BANDAS DE ABSORÇÃO.

Como vimos no capítulo anterior, o espectro R.P.E. do radical O_3^- , nas matrizes irradiadas de $AgClO_3$, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e $NaClO_3$, é constituído de uma linha intensa situada no meio do espectro, sem estrutura hiperfina. O espectro de absorção deste defeito na região do visível, está localizado em 4.800, 3.700 e 4.300Å respectivamente para o $AgClO_3$, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e $NaClO_3$. Estas bandas foram observadas com a luz despolarizada.

Na figura 9-1, vemos o espectro de absorção ótica do clorato de prata. Os cristais utilizados foram irradiados com 10Mrad. Os espectros foram registrados a 4°K, com um espectrômetro CARY14. A banda em torno de 4.800Å é atribuída ao O_3^- . Podemos observar na figura 9-1b, uma estrutura fina, que é uma das características deste defeito. À temperatura ambiente, esta estrutura vibracional não se apresenta. A banda situada em torno de 3.500Å, é atribuída ao $ClO_2^{(33)}$.

Podemos observar, que a banda responsável pelo O_3^- , é extremamente polarizada. Ela é máxima quando a luz é polarizada perpendicular a c e mínima quando polarizada paralela a c., vide figuras 9-1b e 9-1c. Estas figuras foram registradas com a luz incidindo ao longo da direção [110].

Os picos da estrutura fina são equidistantes, com espaçamentos de aproximadamente 900cm^{-1} . Esta separação caracteriza os níveis vibrônicos ~~provenientes dos diferentes estados eletrônicos~~ do O_3^- .

Na tabela 9-1, encontram-se as posições dos níveis vibrônicos com as respectivas frequências, as intensidades relativas e as diferenças entre os picos adjacentes. Os valores para E//c, não foram considerados.

Finalizando, podemos também observar o contorno bastante regular dos picos da estrutura fina do O_3^- . Este fato é uma clara indicação de que o modo v_2 não contribui para estrutura do O_3^- . Em outras palavras, somente a progressão em v_1 é responsável pela absorção eletrônica do defeito.

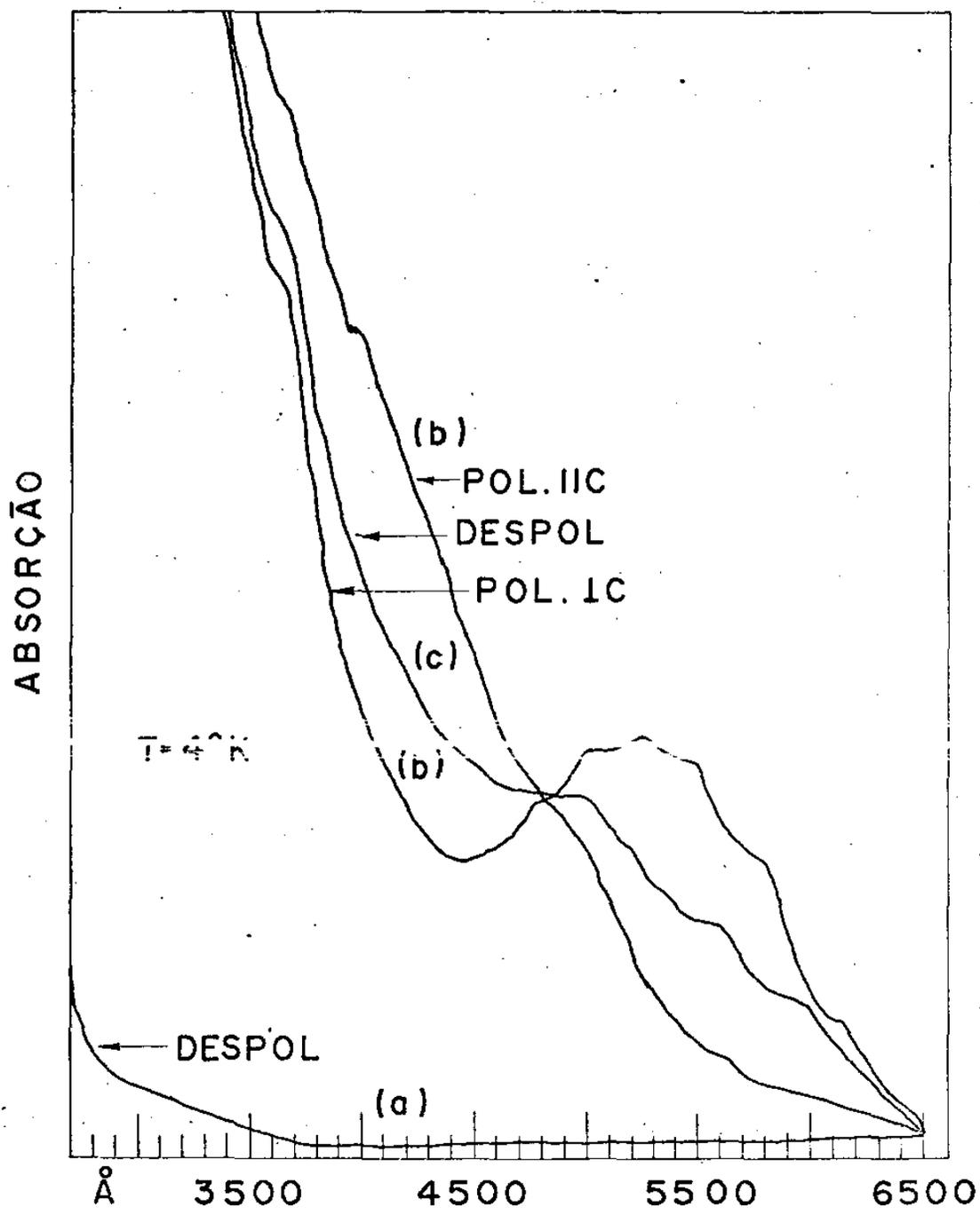


Fig. 9-I- ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓTICA
ELETTRÔNICA DO AgClO_3 IRRADIADO
COM 10 Mrad

TABELA 9-1

POSIÇÕES DAS BANDAS VIBRÔNICAS E SUAS INTENSIDADES RELATIVAS, OBSERVADAS PARA O 0_3^- NO AgClO_3 , COM ELC

TRANSIÇÕES $0 \rightarrow v_1'$	COMPRIMENTO DE ONDA EM \AA	FREQUÊNCIAS EM cm^{-1}	INTENSIDADE RELATIVAS	$\Delta v_1'$ EM cm^{-1}
$v_1' = 0$	6.500	15.385	-	-
1	6.100	16.393	0,27	1008
2	5.780	17.301	0,65	908
3	5.480	18.248	0,91	947
4	5.220	19.157	1,00	909
5	4.980	20.080	0,95	923
6	4.760	21.008	0,81	928

9.2.1 - O espectro de absorção ótica do ozônio no $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A figura 9-2 mostra o espectro registrado a 4°K , do radical 0_3^- na matriz monocristalina de $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ irradiada com uma dose de 10Mrad. Podemos observar, que a polarização é máxima quando a luz incidente é polarizada perpendicular ao eixo C (vide figura 9-2b) e mínima quando paralela a c (vide figura 9-2a). A intensidade máxima da banda de absorção do 0_3^- , situa-se em torno de 3.700\AA .

Com um procedimento idêntico aquele realizado para o AgClO_3 , nós determinamos as posições e intensidades relativas das bandas vibrônicas. Os resultados encontram-se na tabela 9-2. Podemos observar, que embora o número de transições verificadas, em número de 13 seja superior a aquelas do AgClO_3 , em número de 5, a resolução destas últimas, bem como seus espaçamentos, são melhor resolvidos.

Ao contrário do 0_3^- na matriz do AgClO_3 , os espaçamentos e os contornos dos picos são bastante irregulares. Estas anomalias são provavelmente devidas às superposições dos modos v_2' , com as transições ou progressões de v_1' . Em outras palavras, tais interferências são devidas à proximidade de outros defeitos, como por exemplo o ClO_2 . Assim, é possível que o modo v_2' , contribua também para a estrutura vibracional do defeito.

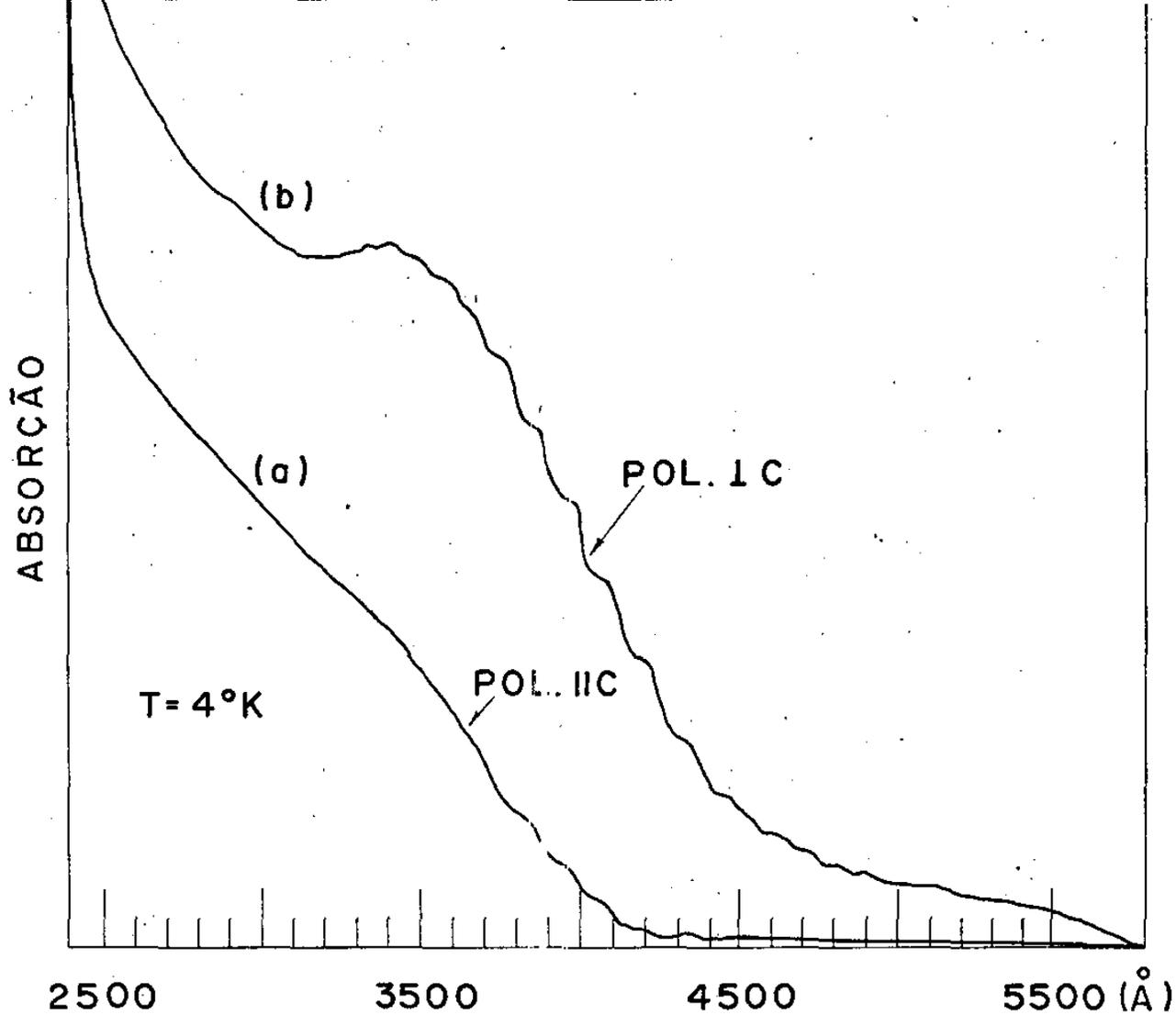


Fig. 9-2: ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓTICA DO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ IRRADIADO COM 10 Mrad. O ESPECTRO FOI REGISTREDO COM A LUZ INCIDINDO AO LONGO DA DIREÇÃO $[110]$

TABELA 9-2

POSIÇÕES DAS BANDAS VIBRÔNICAS E SUAS INTENSIDADES RELATIVAS
OBTIDAS PARA O $0 \rightarrow 0_3^1$ NO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

TRANSIÇÕES $0 \rightarrow v_1^1$	COMPRIMENTO DE ONDA EM (Å)	FREQUÊNCIA EM (cm^{-1})	INTENSIDADE RELATIVA	Δv_1^1 EM cm^{-1}
$v_1^1 = 0$	4.800	20.833	0,12	
1	4.600	21.739	0,16	906
2	4.450	22.472	0,22	733
3	4.320	23.148	0,29	676
4	4.180	23.923	0,41	775
5	4.050	24.691	0,53	768
6	3.940	25.381	0,64	690
7	3.820	26.178	0,75	797
8	3.720	26.882	0,84	704
9	3.625	27.586	0,91	704
10	3.530	28.329	0,96	740
11	3.450	28.986	0,98	657
12	3.375	29.630	1,00	644
13	3.300	30.303	0,99	673

9.2.2 - As bandas vibrônicas nos cloratos de sódio e potássio.

A figura 9-3, mostra o espectro na região do visível para o monocristal de NaClO_3 irradiado com 10Mrad. Aqui, podemos observar nitidamente, a influência da temperatura na estrutura fina. À temperatura ambiente (figura 9-3b) o espectro mostra uma banda bastante intensa, em torno de 4.300Å . À temperatura de 80°K (vide figura 9-3c), a estrutura começa a ficar parcialmente resolvida e a 4°K a resolução das bandas é nítida (vide figura 9-3d). Na figura 9-3a está o espectro da amostra sem sofrer radiação. A banda situada em torno de 3100Å é atribuída ao radical ClO_2 .

Como este cristal é cúbico, evidentemente nenhum efeito de polarização foi observado, isto é, os dipolos de absorção são idênticos ao longo de todas as direções. Na tabela 9-3, encontram-se as presentes medidas para esta matriz.

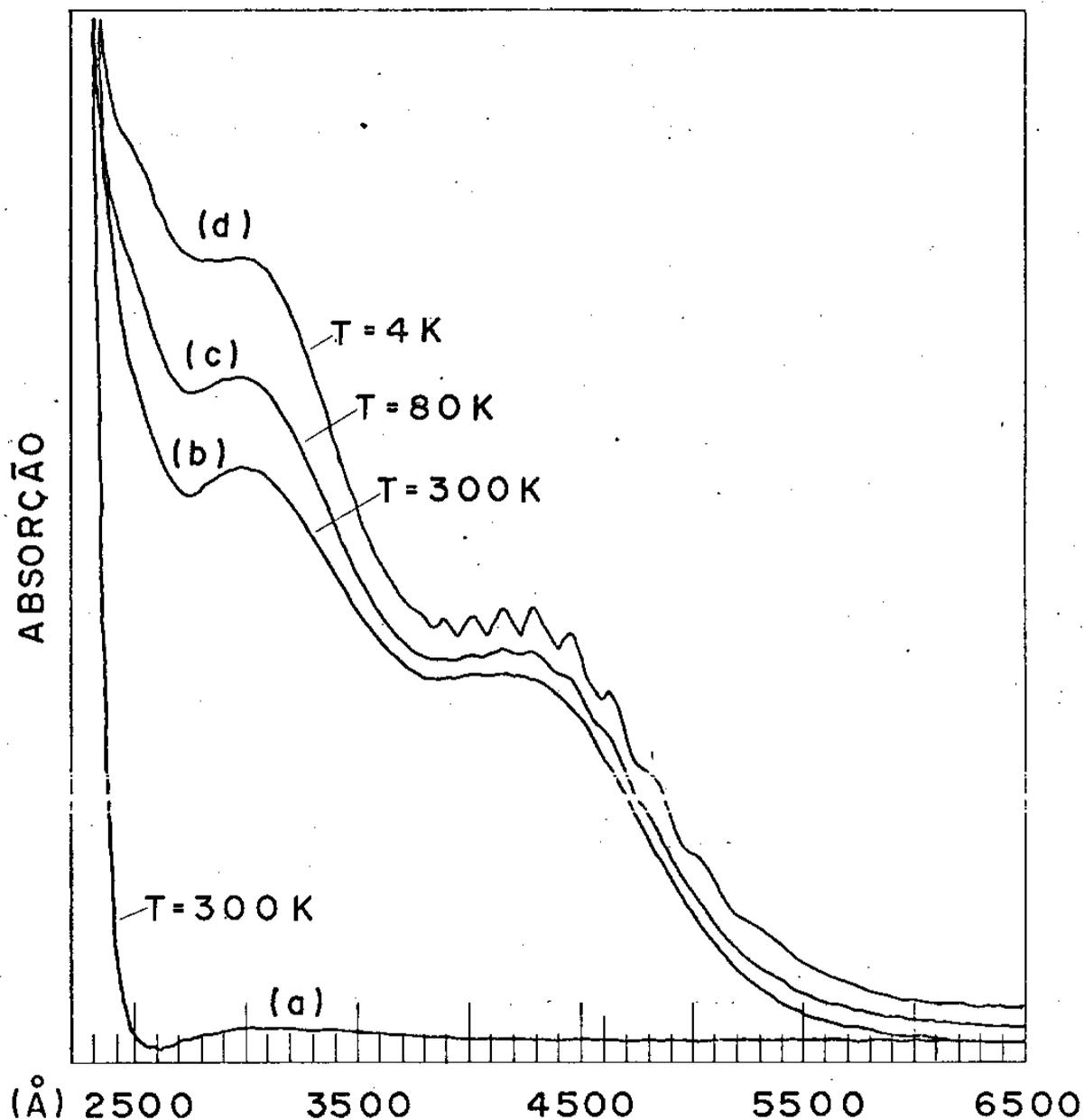


Fig. 9-3: ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓTICA ELETRÔNICA DO NaClO₃ EM (a) O CRISTAL "PURO" E EM (b), (c) E (d) IRRADIADO COM 10Mrad

TABELA 9-3

POSIÇÃO DAS BANDAS VIBRÔNICAS E SUAS INTENSIDADES RELATIVAS, OBTIDAS PARA O 0_3^- NA MATRIZ DE NaClO_3 IRRADIADA

TRANSIÇÕES $0 \rightarrow v_1'$	COMPRIMENTO DE ONDA EM $\overset{\circ}{\text{A}}$	FREQUÊNCIA EM (cm^{-1})	INTENSIDADE RELATIVA	$\Delta v_1'$ EM cm^{-1}
$v_1' = 0$	5.260	19.011	0,14	
1	5.020	19.920	0,32	909
2	4.800	20.833	0,56	913
3	4.610	21.692	0,77	859
4	4.450	22.472	0,93	780
5	4.280	23.364	0,99	892
6	4.150	24.096	1,00	732
7	4.010	24.938	0,97	842
8	3.880	25.773	0,96	835

Como vimos anteriormente, a estrutura vibracional de 0_3^- consiste de uma longa progressão em v_1' e de uma curta progressão em v_2' . Da figura acima, a partir dos espaçamentos entre os picos que são da ordem de 800 a 900cm^{-1} (vide tabela 9-3) observa-se que quando o número quântico aumenta a maior absorção produz uma intensa transição em v_2' . Podemos observar, em particular, que os espectros de 0_3^- no NaClO_3 são bastante irregulares, o que também indica uma clara interferência com o outro modo vibracional no estado excitado, como sugerido por Giguère e Herman⁽⁴⁸⁾. Esta interferência pode ser vista claramente no espectro da figura 9-3.

Finalmente, para completar nossos estudos, obtivemos o espectro de absorção do clorato de potássio, KClO_3 . Esta matriz é monoclinica com duas moléculas por célula unitária. Medidas de RPE mostraram que o radical 0_3^- ocupa três sítios inequivalentes na rede, com um, predominantemente populado⁽⁶⁰⁾. O espectro de absorção deste composto, foi recentemente estudado por Bates⁽⁴⁷⁾.

A figura 9-4 mostra os espectros de absorção ótica eletrônica do 0_3^- nesta matriz irradiada com γ a uma dose de 10Mrad . Ambos os espectros foram registrados à 4°K ; sendo em (a) a luz polarizada paralela ao eixo a e em (b) paralela ao eixo b. Na tabela 9-4 encontram-se os valores das frequências, intensidades relativas e respectivas transições das bandas vibrônicas.

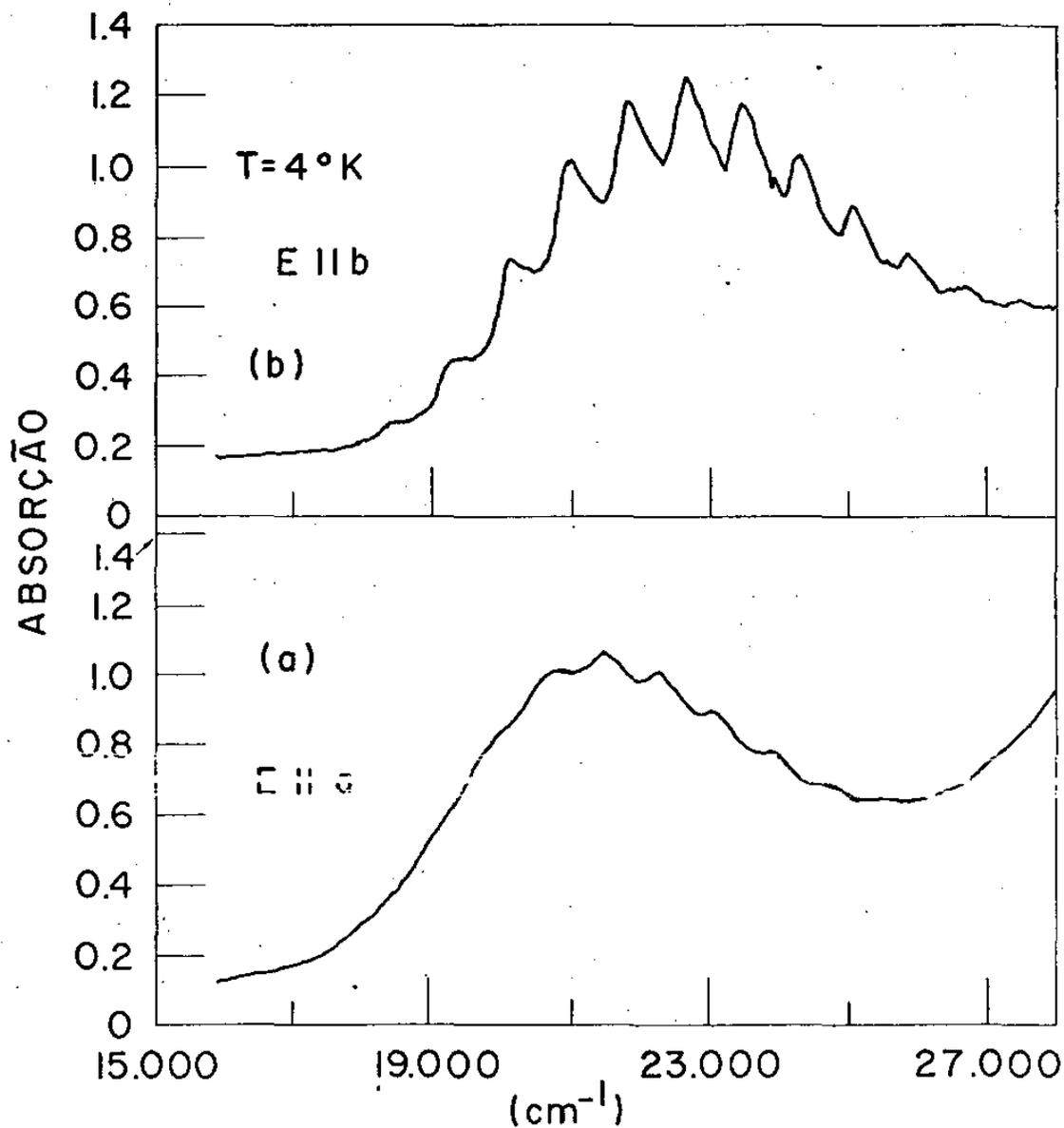


Fig.9-4 : ESPECTRO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA DO ÍON O_3^- NO KClO_3 IRRADIADO

TABELA 9-4

POSIÇÃO DAS BANDAS VIBRÔNICAS E SUAS INTENSIDADES RELATIVAS OBTIDAS PARA O 0_3^- NO $KClO_3$, COM DIFERENTES POLARIZAÇÕES

TRANSIÇÕES $0 \rightarrow v_1'$	E//b			Ela		
	FREQUÊNCIAS EM (cm^{-1})	INTENSIDADES RELATIVAS	$\Delta v_1'$ (cm^{-1})	FREQUÊNCIAS EM (cm^{-1})	INTENSIDADES RELATIVAS	$\Delta v_1'$ (cm^{-1})
$v_1' = 0$	18.550	0,09	-	-	-	-
1	19.400	0,26	850	-	-	-
2	20.180	0,52	780	-	-	-
3	21.050	0,77	870	20.000	0,78	-
4	21.850	0,93	800	20,800	0,95	800
5	22.675	1,00	825	21.500	1,00	700
6	23.500	0,93	825	22.300	0,95	800
7	24.300	0,80	800	23.040	0,84	740
8	25.090	0,66	790	23.850	0,74	810
9	25.860	0,55	770	24.700	0,65	850
10	-	-	-	25.505	0,61	805

9.3 - ORIGEM DAS BANDAS VIBRÔNICAS

Com o objetivo de se determinar a origem das bandas vibrônicas do 0_3^- , nas várias matrizes irradiadas, os resultados das tabelas 9-1, 9-2, 9-3 e 9-4, foram tratados graficamente.

Nos gráficos da figura 9-5, a ordenada representa a energia vibracional $|G(v_1') - G(0)|$ dividida pelo número quântico (v_1') e a abcissa o número quântico v_1' . Podemos observar que os gráficos traduzem uma relação linear que se verifica otimamente para o $AgClO_3$, $NaClO_3$ e $KClO_3$. Para o $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, a relação se verifica, mas somente para números quânticos maiores do que quatro. Tal fato é devido, como vimos anteriormente, à interferência de v_2' . Estas retas foram traçadas pelo ajuste dos mínimos quadrado, cujos coeficientes de correlação estão na tabela 9-5, indicando excel-

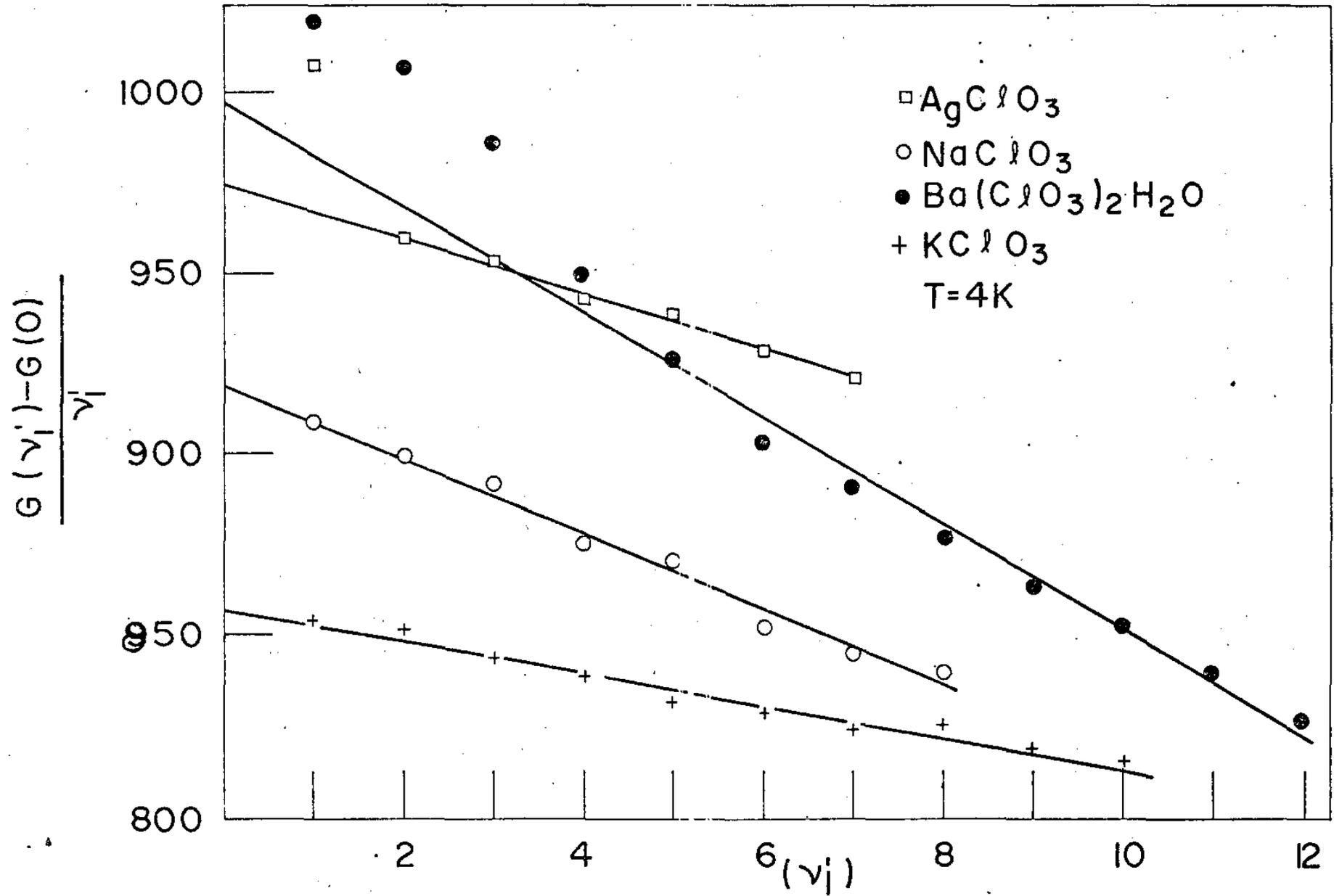


Fig:9-5 DETERMINAÇÃO GRÁFICA DO ESTADO VIBRACIONAL EXCITADO.

tes resultados. A inclinação destas retas, é proporcional ao termo anarmônico $\omega_1 x_1$ da função $G(v_1') = \omega_1 v_1' - (\omega_1 x_1) v_1'^2$ que dá a progressão dos níveis vibrônicos. As retas interceptam a ordenada em $(\omega_1 - \omega_1 x_1)$ sendo ω_1 a constante harmônica. Todos estes resultados com os respectivos erros, estão na tabela 9-5, juntamente com as respectivas origens das bandas, extraídas dos espectros das figuras 9-1, 9-2, 9-3 e 9-4.

TABELA 9-5

ORIGENS DAS BANDAS (cm^{-1}) E CONSTANTES HARMÔNICAS E ANARMÔNICAS (cm^{-1}) PARA O O_3^- NOS CLORATOS IRRADIADOS

MATRIZES	ORIGEM DAS BANDAS	ω_1	$\omega_1 x_1$	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
AgClO_3	15.385	979 ± 2	$3,8 \pm 0,4$	-0,994
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20.833	1006 ± 6	$7,8 \pm 0,7$	-0,990
NaClO_3	19.011	923 ± 6	$4,2 \pm 0,5$	-0,992
KClO_3	18.550	860 ± 2	$2,5 \pm 0,2$	-0,986

Podemos observar pela tabela acima, que os valores dos termos anarmônicos ($\omega_1 x_1$) por nós obtidos, concordam de maneira satisfatória, com aqueles obtidos para o O_3^- isolado nos compostos $\text{M}^+ \text{O}_3^-$ (⁴⁹). Em particular para o NaClO_3 ($4,2 \pm 0,5$) e $\text{Na}^+ \text{O}_3^-$ ($4,3 \pm 0,6$) obtidos por Andrews (⁴⁹), o acordo é notável.

Para concluir nossos estudos, sobre as bandas vibracionais do O_3^- , vamos discutir outros efeitos que podem influenciar às intensidades relativas e separações dos picos vibracionais. Como vimos no item anterior, o radical O_3^- nas matrizes cúbicas AgClO_3 e NaClO_3 apresentam, intensidades relativas maiores do que o $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e KClO_3 , ambos monoclinicos, para uma mesma dose de irradiação. Como sabemos, no AgClO_3 e NaClO_3 o íon O_3^- é bastante estável (^{32, 33 e 37}). Além disso estudos por RPE mostram que, após um tratamento térmico conveniente a concentração do O_3^- aumenta, quando o seu predecessor, no caso o ClO_2 , se recose (^{32, 33, 37}). Assim, embora de uma maneira especulativa, podemos dizer que a

intensidade relativa do 0_3^- é maior para aquelas matrizes cuja forma cristalográfica é basicamente cúbica. Finalmente, é interessante notar, que entre as bandas vibrônicas por nós estudadas, as melhores resoluções (na separação dos picos e também em intensidade) foram aquelas onde a distância entre o ânion e o cátion eram menores (Na e Ag). Provavelmente a proximidade do cátion, "blinda" o modo ν_2' permitindo com isso uma progressão mais "limpa" do modo ν_1' . Observações semelhantes às nossas já foram vistas nos compostos $M^+O_3^-$, onde o modo ν_2' foi observado para o $K^+O_3^-$, $Rb^+O_3^-$ e $Cs^+O_3^-$. Por outro lado, compostos como o $Li^+O_3^-$ e $Ca^+O_3^-$, nos quais o cátion é muito próximo do ânion, o modo ν_1' apresenta progressões bem resolvidas (sem a influência do ν_2'). Quantitativamente e qualitativamente os nossos resultados estão na mesma direção que os obtidos por Andrews⁽⁴⁹⁾.

9-4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A SIMETRIA DO ESTADO EXCITADO ELETRÔNICO.

Desejamos discutir ainda, um fato bastante singular, referente a orientação do 0_3^- no $AgClO_3$. Nesta matriz os resultados experimentais mostram que este defeito ocupa uma orientação preferencial (vide capítulo anterior). Este fato, permite-nos discutir a simetria do estado excitado eletrônico do radical 0_3^- . Nossas conclusões, como veremos, estão em desacordo com vários autores, que previram para este radical a transição do tipo ${}^2B_1 \longrightarrow {}^2A_2$. Assim partimos da seguinte situação (vide figura abaixo, construída a partir dos valores de g da tabela 8-1, na qual desprezamos os 10 graus de desvio com relação ao eixo $[010]$). Nesta figura, o plano formado pelos três oxigênios do 0_3^- está no plano (100) . O aspecto importante é que o eixo y (eixo da molécula) é paralelo ao eixo $[001]$, que por sua vez é idêntico ao eixo Z do cristal, isto é, $y//[001] \equiv Z$ do cristal. Pelas regras de transições dipolares elétricas,⁽⁶⁾ onde M_x corresponde a $E//x$, M_y a $E//y$ e M_z a $E//z$ (sendo x, y e z os eixos da molécula), utilizando-se a tabela de caracteres da figura 9-7, concluímos o seguinte: se o estado fundamental é o estado de simetria B_1 , M_z deve terminar em B_1 , M_y em A_2 e M_x em A_1 . Para $E//y$ não devemos observar nada, isto é, $\langle M_y \rangle = 0$. Para E/z ($E//x$ ou $E//y$) vemos que a transição para o estado excitado deve ter a simetria A_1 ou B_1 . Experimentalmente, não podemos deci

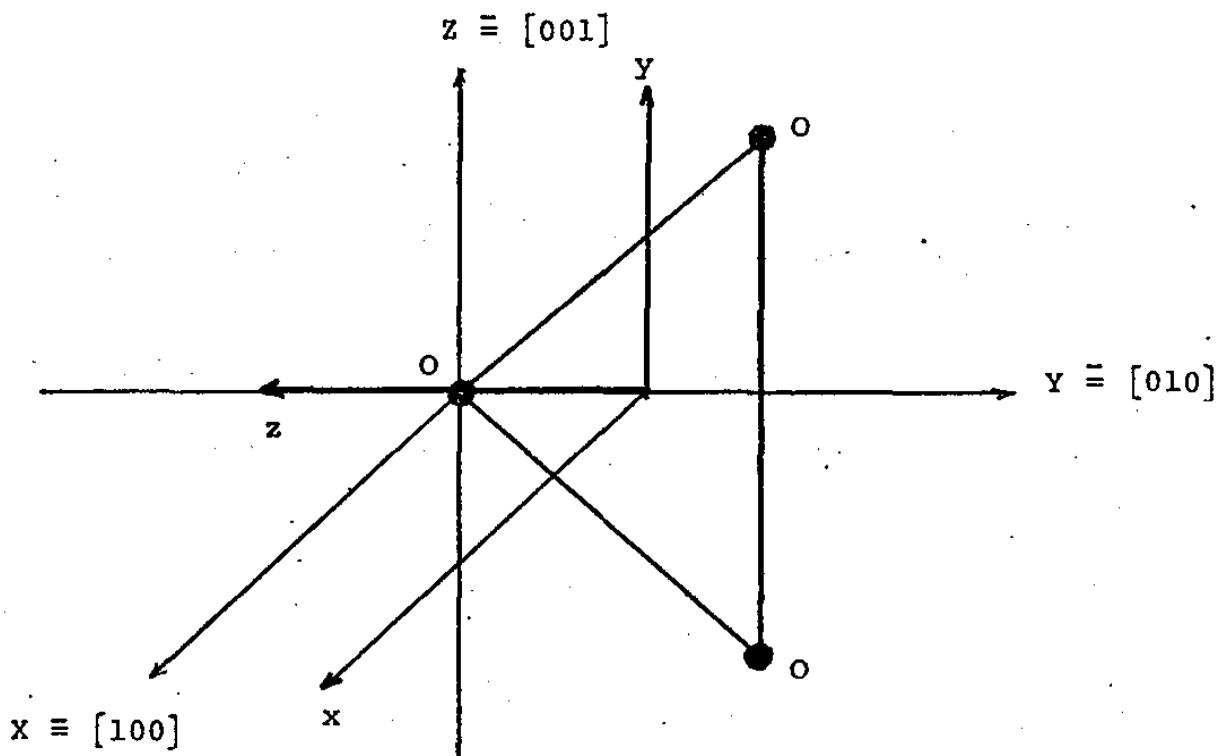


FIG. 9-6 ORIENTAÇÃO DO O_3^- NO $AgClO_3$ IRRADIADO

diferença entre A_1 e B_1 , porque há duas moléculas equivalentes, com a transformação de x em z . Segundo a tabela 9-6, vemos que a transição apareceu somente para $E1 [001]$. Tais fatos levam-nos à conclusão de que a transição termina em A_1 , estado excitado, em contradição com ${}^2B_1 \longrightarrow {}^2A_2$.

TABELA 9-6

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
M_z (A_1)	A_1	A_2	B_1	B_2
(A_2)	A_2	A_1	B_2	B_1
M_x (B_1)	B_1	B_2	A_1	A_2
M_y (B_2)	B_2	B_1	A_2	A_1

CAPÍTULO 10

ESPECTRO RAMAN RESSONANTE DO O_3^- NOS CLORATOS IRRADIADOS.

10.1 - INTRODUÇÃO

O propósito deste capítulo é o de apresentar e discutir os resultados obtidos para o ion O_3^- , utilizando a técnica do Efeito Raman Ressonante (ERR). Os espectros ERR do O_3^- nos cloratos irradiados, foram medidos com a intenção de fornecer dados adicionais a RPE e Absorção Ótica, no que se refere às propriedades dinâmicas e estruturais do O_3^- .

10.2 - ESPECTRO RAMAN RESSONANTE DO O_3^- NO $AgClO_3$.

A figura 10-1 mostra o comportamento da frequência ν_1 e seus "overtones" $2\nu_1$, $3\nu_1$ e $4\nu_1$ com a geometria de espalhamento experimental. Em (a) temos a geometria de espalhamento experimental $x(cc)\bar{x}$ que mostra o espectro do fonon Ag da matriz, sendo x a direção $[110]$. Aqui, vemos nitidamente uma quebra dos overtonecs em duas linhas a e b, cujos valores das frequências e respectivas intensidades (em unidade arbitrária), estão na tabela 10-1. Esta quebra das frequências, em duas componentes significa que os ions O_3^- produzidos pela radiolise do ClO_3^- estão:

(I) Armadilhados em dois sítios cristalográficos distintos.

(II) Arranjados em duas diferentes (isto é, simetricamente não equivalentes) orientações, no conjunto equivalente de sítios, possivelmente aqueles anteriormente ocupado pelos ClO_3^- antes da radiação; também, é possível que como resultado final da irradiação, os oxigênios O (8h) ocupem os buracos criados pela ausência do átomo de cloro. Neste caso o centro O_3^- terá seu plano rodado de -35° da orientação original do plano dos três oxigênios no ion ClO_3^- (33).

(III) Formando uma combinação de (I) e (II).

Na figura 10-1b é apresentada a geometria $x\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}\bar{x}$ que mostra o espalhamento do fonon Bg; neste espalhamento, só apareceu a componente b dos overtonecs de ν_1 , que significa a observação

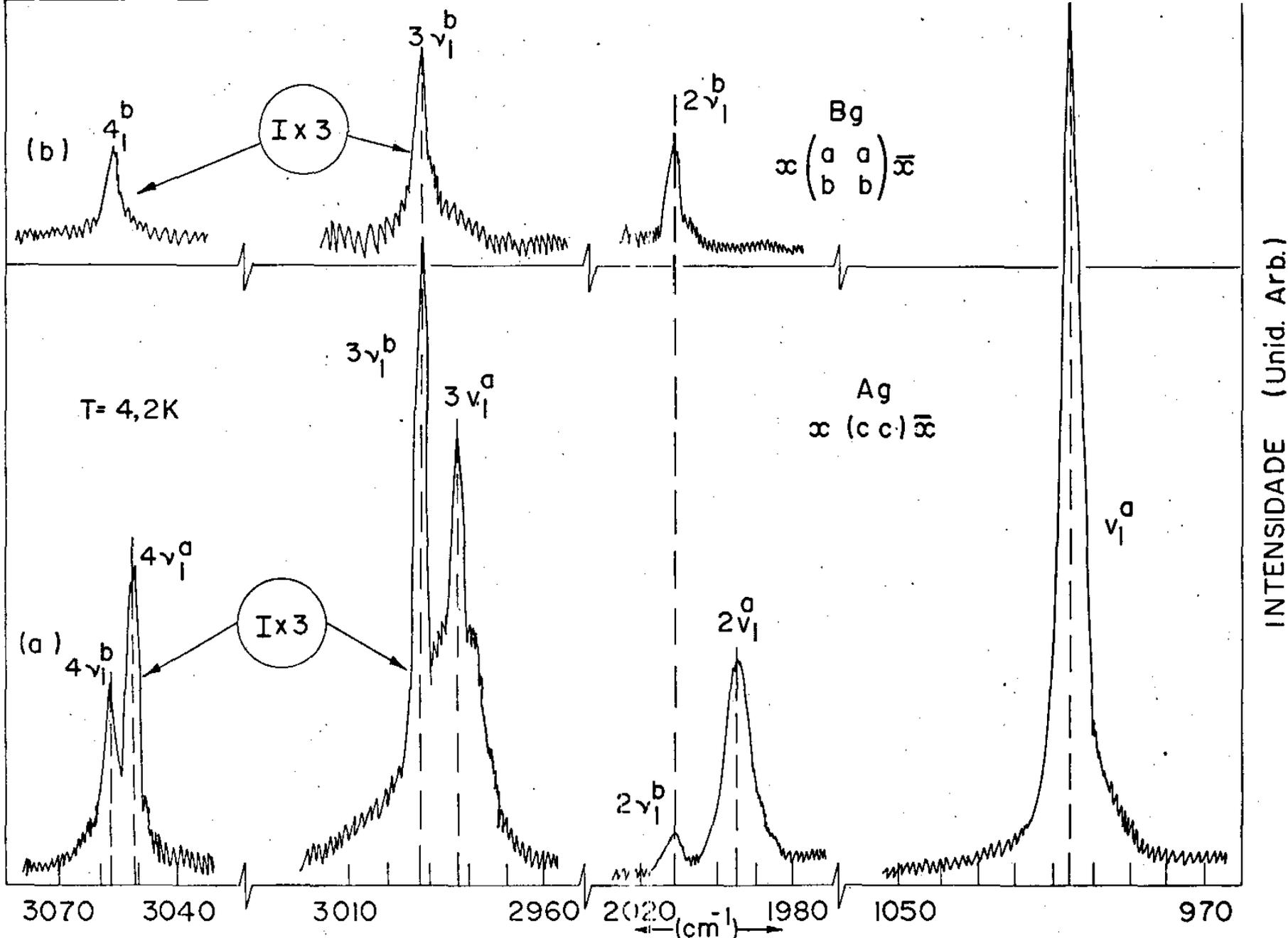


Fig. 10-1: RAMAN RESSONANTE DO O_3 NO $AgClO_3$

de somente um dos dois sítios do íon 0_3^- . No espalhamento $x(c \frac{a}{b})\bar{x}$, que mostra as frequências do fonon E_g , não apareceu ν_1 em nenhum dos seus overtones. As frequências $3\nu_1$ e $4\nu_1$ em (a) e (b) foram registradas experimentalmente com as intensidades multiplicadas por um fator de 3 com relação a ν_1 e $2\nu_1$ que estão na mesma escala. Os valores corretos das intensidades obtidas estão na tabela 10-1. A linha de excitação da amostra, foi a 5145\AA do laser de argônio com 35mW de potência. Esta linha está no máximo da banda de absorção ótica do 0_3^- , como mostra a figura 9-1. Se excitarmos a amostra com a linha 6328\AA do laser de hélio-neon, nenhuma destas frequências será vista. Não teremos mais o efeito ressonante, devido a que esta linha já está fora da região da banda de absorção. Portanto, foi de fundamental importância para nossas medidas o conhecimento da posição da banda de absorção ótica. Assim, a principal característica do ERR é formar um conjunto de linhas totalmente polarizadas (ν_a , I_a da tabela 10-1), que são atribuídas ao modo normal de vibração ν_1 (A_1) e seus overtones pertencentes aos íons 0_3^- na rede cristalina. A dependência da polarização observada somente permite orientações, onde os eixos x, y e z do 0_3^- são simultaneamente paralelos as direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$. Como este resultado é compatível com o da RPE, concluímos que os espectros de ERR e RPE são devidos aos mesmos íons 0_3^- nos mesmos sítios da rede, cujas orientações na rede serão discutidas no próximo item.

TABELA 10-1

FREQUÊNCIAS DAS COMPONENTES DE $n\nu_1$ DO 0_3^- NO AgClO_3 , COM SUAS RESPECTIVAS INTENSIDADES

COMPONENTES	FREQUÊNCIAS EM (cm^{-1})		INTENSIDADES (Unidade arbitrária)
	EXPERIMENT.	TEÓRICA	
ν_1^a	1004	1003,6	18,1
ν_1^b	-	1014,6	-
$2\nu_1^a$	1995	1986,4	4,1
$2\nu_1^b$	2012	2012,4	0,7
$3\nu_1^a$	2982	2978,4	2,2
$3\nu_1^b$	2992	2993,4	3,4
$4\nu_1^a$	3949	3949,6	1,7
$4\nu_1^b$	3956	3957,6	0,7

A separação dos dubletes de cada modo será designado de "separação orientacional". O valor da separação entre um dado par de componentes, é uma medida da diferença do campo estático das duas orientações não equivalentes do íon O_3^- . Da tabela 10-1, temos que a diferença entre os pares nv_1 produz uma expressão generalizada para a separação entre estas componentes em qualquer estado quântico, n:

$$\Delta(v_1^i - v_1^j) = (\omega_0^i - \omega_0^j)n - (\omega_0 X_0^i - \omega_0 X_0^j) n^2$$

onde $i = a, b$ e $j = a, b$ com ($i \neq j$) e $\Delta(v_1^i - v_1^j)$ é a separação em cm^{-1} entre as componentes i e j . Por exemplo, $2v_1^b - 2v_1^a = 17 cm^{-1}$

Na figura 10-2 temos o comportamento da intensidade (em unidade arbitrária) das componentes a e b das frequências nv_1 com o número quântico vibracional correspondente. O comportamento destas intensidades pode ser entendido quantitativamente a partir do modelo simples do oscilador harmônico para os estados vibracionais. A diferença entre o comportamento das duas intensidades pode ser explicada em termos de acoplamento forte (caso I_a) e fraco (I_b) do radical O_3^- com a rede.

Nesta figura, também apresentamos o comportamento dos níveis vibracionais (em cm^{-1}) com o número quântico vibracional. Como vemos, a medida que n aumenta os níveis vão se estreitando. Comportamento típico de um oscilador anarmônico. Para encontrar teoricamente os valores das frequências no estado fundamental vibracional (v_1 e dos overtones nv_1) empregamos a expressão⁽⁶⁾.

$$v_1(n) = \omega_0 n - (\omega_0 X_0) n^2$$

em que $v_1(n)$ dá a progressão nos níveis do estado fundamental vibracional, sendo n o número quântico e ω_0 e $(\omega_0 X_0)$ respectivamente as constantes harmônica e anarmônica. Os valores de $\omega_0 = 1009 cm^{-1}$ e $\omega_0 X_0 = 5,4 cm^{-1}$ para as componentes a, e $\omega_0 = 1023 cm^{-1}$ e $\omega_0 X_0 = 8,4 cm^{-1}$ para as componentes b foram encontradas por nós a partir das retas da figura 10-2⁽⁶²⁾ sendo $\omega_0 X_0$ a inclinação da reta traçada a partir dos pontos experimentais usando ajuste de mínimo quadrado, cujo coeficiente de correlação foi -0,980 que significa que

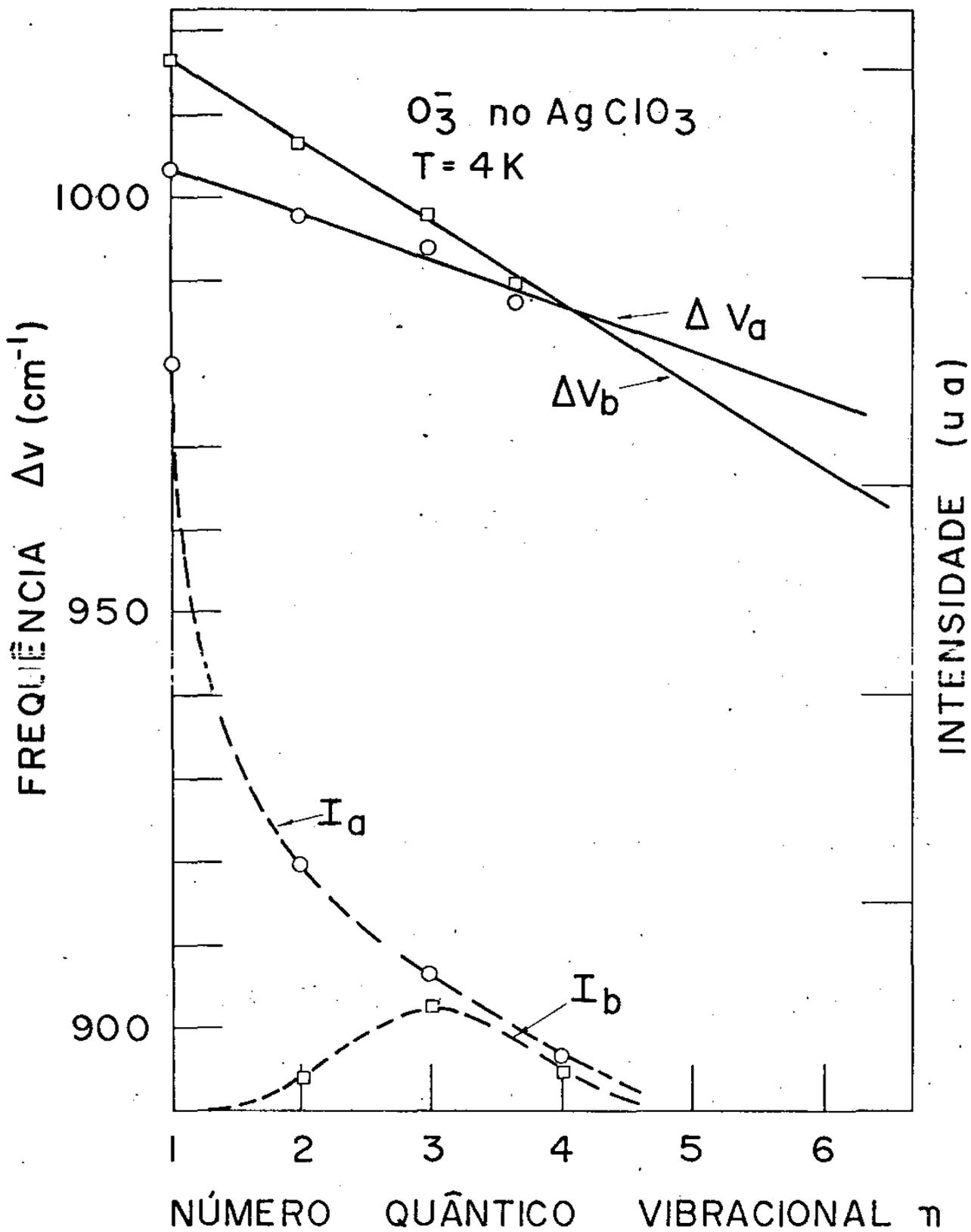


Figura 10-2

a probabilidade de ser uma reta é de 98%. A partir destes resultados, encontramos todos os outros valores com bastante precisão, os quais se encontram na tabela 10-1. Portanto, os efeitos orientacionais, que são causados pela anisotropia do campo estático nos sítios, são refletidos não somente na separação entre as componentes e entre os valores de ω_0 , mas também por pequenas diferenças entre os valores de $\omega_0 X_0$ (térmo anarmônico). A separação entre as bandas de absorção ótica para $E \parallel c$ e $E \perp c$ (vide figura 9-1), a separação entre as componentes de ν_1 e $n\nu_1$ e as diferenças entre os valores $\omega_0 X_0$ mostram que a anisotropia do campo estático afeta as propriedades do estado fundamental e excitado eletrônico do 0_3^- , bem como os estados fundamentais vibracionais. Tudo indica, que a separação entre as componentes de ν_1 e $n\nu_1$ é causada principalmente pelas interações interatômicas do 0_3^- com os íons vizinhos Ag^+ e ClO_3^- .

As progressões de ν_1 observadas no espectro ótico eletrônico mostraram que o espaçamento vibracional de ν_1 no estado eletrônico excitado é da ordem de 910 cm^{-1} . Este valor deve ser comparado com o espaçamento do estado fundamental que é da ordem de 1000 cm^{-1} .

10.2.1 - Orientação do íon 0_3^- no $AgClO_3$

A partir dos espectros Raman Ressonante e com os valores obtidos para o tensor g , é possível obter informações sobre a orientação do íon 0_3^- no $AgClO_3$.

Tomando como base os valores da tabela 8-1 para os cosenos diretores do tensor g , foi possível orientar os planos dos sítios C_1 e C_2 do 0_3^- como mostra a figura 10-3. Portanto, estão aí, as duas posições inequivalentes do 0_3^- , referidas aos eixos cristalográficos (a,b,c) do $AgClO_3$. A figura foi construída levando-se em conta os seguintes fatos: (i) que o menor valor principal do tensor g ($g_{xx} = 2,0059$) em princípio é perpendicular ao plano da molécula ⁽⁶⁰⁾xx (ii) que o máximo valor principal de g ($g_{yy} = 2,0130$) se encontra ao longo do eixo c e (iii) que o valor intermediário de g ($g_{zz} = 2,0105$) é paralelo ao eixo de simetria C_2 da molécula. Como vemos, os dois planos são perpendiculares entre si. Os eixos de simetria C_2 dos dois sítios C_1 e C_2 estão no plano ab , fazendo um ângulo de 11° (no sentido horário) com o eixo a e b respecti

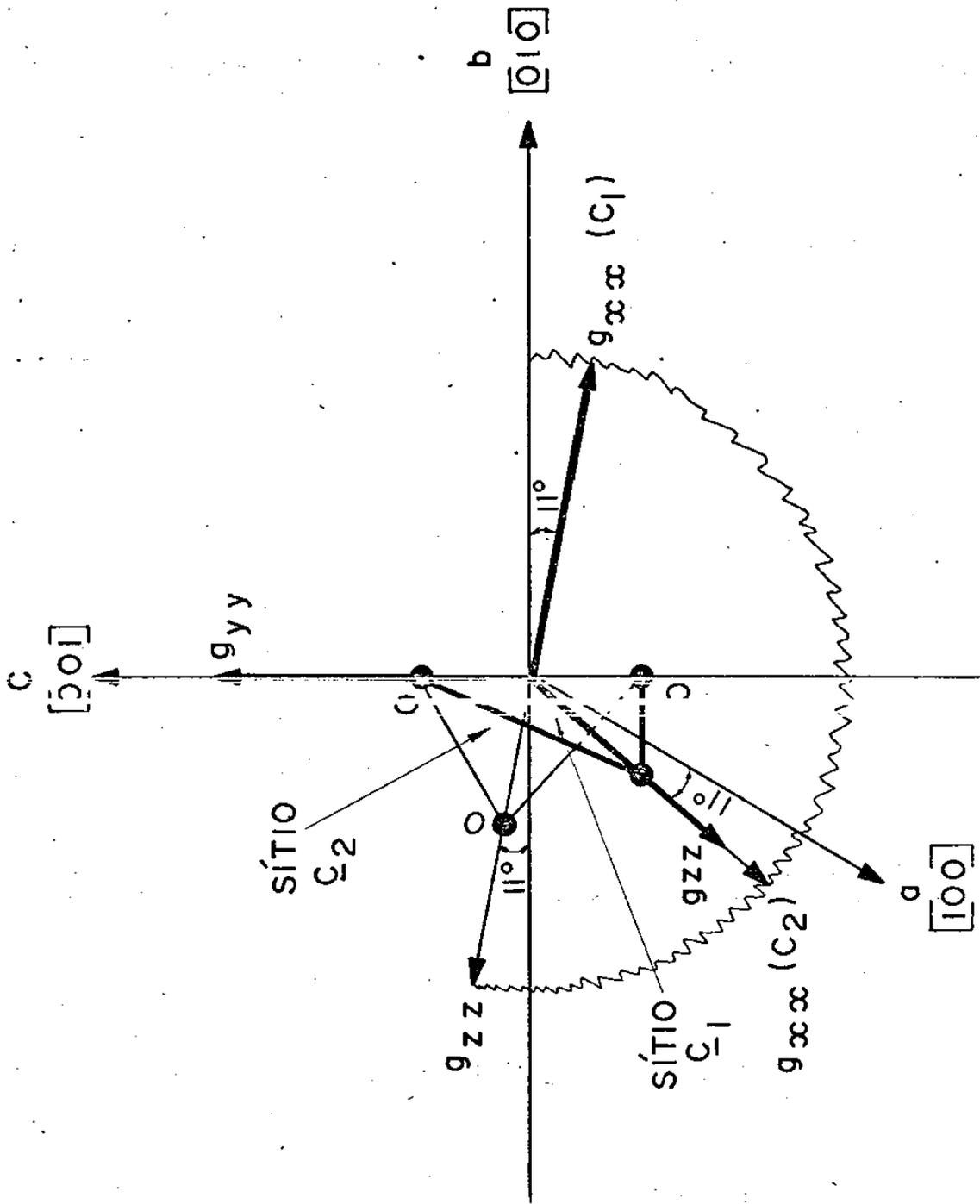


Fig. 10-3 POSIÇÕES OCUPADAS PELO O₃ NO AgClO₃

vamente. No eixo c estão dois átomos de oxigênio comuns aos dois sítios, em posições equidistantes da origem.

Com o objetivo de obter informações por espalhamento Raman, para confirmar estes resultados orientacionais, torna-se necessário o cálculo do tensor de espalhamento Raman para o 0_3^- . Seja,

$$\alpha_M = \{\alpha_{x'x'}, \alpha_{y'y'}, \alpha_{z'z'}\},$$

o tensor diagonal de espalhamento para o modo de simetria $\nu_1(A_1, g)$ do 0_3^- , referido ao sistema de eixo ortogonal $x'y'z'$ da molécula, onde z' é o eixo C_2 , y' no plano da molécula e x' perpendicular a molécula (veja figura B-1). Utilizando os cálculos por nós desenvolvidos no apêndice B, encontramos os valores dos elementos do tensor α_M dado a seguir, apresentando a seguinte relação esperada:

$$\alpha_M = \begin{vmatrix} \alpha_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & 1,76\alpha_{x'x'} & 0 \\ 0 & 0 & 1,30\alpha_{x'x'} \end{vmatrix}$$

$\alpha_{x'x'} < \alpha_{z'z'} < \alpha_{y'y'}$. Portanto, a intensidade resultante da polarização ao longo da direção perpendicular ao plano é menor que aquela da direção paralela ao eixo de simetria C_2 que por sua vez é menor que a direção $y' \perp C_2$ passando por dois oxigênios. Veja figura B-1.

Se os valores dos elementos de α_M forem precisos, a orientação de cada 0_3^- será determinada, encontrando-se a transformação de α_M para o tensor de espalhamento Raman α_C , referido aos eixos cristalográficos do $AgClO_3$, talque as intensidades previstas pelas componentes de α_C , concordem com as intensidades observadas experimentalmente, para cada polarização. A transformação é dada por

$$\alpha_C = A \alpha_M A^t$$

onde A é a matriz de transformação dos eixos da molécula (x'y'z') para os eixos do cristal (abc).

Desenvolvendo estes cálculos (Apêndice B), encontramos que o tensor de espalhamento Raman para o sítio C₁ referido aos eixos cristalográficos é dado por

$$\alpha_{C_1}^C = \alpha_{x'x'} \begin{vmatrix} 1,30 & 0 & 0 \\ 0 & 1,02 & 0,14 \\ 0 & 0,14 & 1,73 \end{vmatrix} \quad e$$

$$\alpha_{C_2}^C = \alpha_{x'x'} \begin{vmatrix} 1,02 & 0 & -0,14 \\ 0 & 1,30 & 0 \\ -0,14 & 0 & 1,73 \end{vmatrix} \quad \text{para o sítio } C_2$$

Convém observar, que depois da transformação, a componente mais intensa agora, é a (zz) para os dois α_C , concordando com a figura 10-3.

Estes resultados, estão em concordância com os espectros obtidos da figura 10-1. O espectro em (a) com a geometria experimental de espalhamento $x(cc)\bar{x}$ com a componente de polarização (cc), foi a que apresentou linhas mais intensas, que corresponde exatamente as maiores componentes dos tensores $\alpha_{C_1}^C$ e $\alpha_{C_2}^C$, isto é, $1,73\alpha_{x'x'}$, em ambos. No caso da geometria de espalhamento $x(c \begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix})\bar{x}$ não apareceu nenhuma das frequências ν_1 ; comparando estas componentes de polarização (ca) e (cb), em que tentamos observar o espectro, com as correspondentes componentes dos tensores $\alpha_{C_1}^C$ (i. é., 0 e $0,14\alpha_{x'x'}$) e $\alpha_{C_2}^C$ (i. é., $-0,14\alpha_{x'x'}$ e 0), vemos que são de menores intensidades ou nulas, o que torna difícil a detecção experimental. O caso da geometria $x(\begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix})\bar{x}$ do espectro em (b) cujas polarizações (aa), (bb) e (ab) apresentam intensidades intermediárias segundo os tensores $\alpha_{C_1}^C$ e $\alpha_{C_2}^C$. Neste caso foi possível observar somente um dos dois sítios.

O fato de não haver uma relação uniforme entre as intensidades de ν_1 e dos overtones ν_1 na figura 10-1, explica-se pelo fato que na ressonância, as componentes dos tensores $\alpha_{C_1}^C$ e $\alpha_{C_2}^C$ necessariamente não são constantes. Tal comportamento de intensidade, foi também observado no Cds e ZnTe por Scott, Leite e Damen;

veja referência (63). Os resultados dos cálculos mostram claramente, que podemos utilizar as intensidades das linhas do espectro Raman Ressonante para fornecerem qualitativamente informações sobre orientações de moléculas em sólidos inorgânicos. No caso do radical O_3^- as informações obtidas por ERR com relação a orientação deste radical concordam de uma maneira semiquantitativa com os resultados fornecidos por RPE.

10.3 - RAMAN RESSONANTE DO O_3^- NO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$.

A seguir, faremos um resumo dos resultados obtidos sobre o O_3^- no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, já que todo mecanismo de cálculo e apresentação do problema foram vistos nos itens anteriores deste capítulo. Trata-se, portanto, somente de uma generalização às idéias desenvolvidas.

A figura 10-4 apresenta o espectro Raman Ressonante do O_3^- no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ obtidos com a geometria experimental $x(zz)\bar{x}$, sendo x a direção $[110]$ e z a $[001^*]$, conforme a figura 10-5, na qual mostramos os dois sítios inequivalentes C_1 e C_2 construídos segundo os valores do tensor g da tabela 6-2. Esta separação dos overtones de ν_1 em duas linhas, é também uma comprovação como vimos, da existência dos dois sítios inequivalentes na rede, confirmando os nossos resultados obtidos por Ressonância Paramagnética Eletrônica. Os valores das frequências e suas respectivas intensidades estão na tabela 10-2. As frequências ν_1^a e ν_1^b estão sobrepostas à frequência ν_3 (Bg) do íon ClO_3^- que é bastante intensa nesta geometria de espalhamento empregada. A linha de excitação da amostra, foi a mais próxima do pico da banda de absorção ótica, isto é, a $4579\overset{O}{A}$ do laser de argônio com 70mW de potência. Todos os picos foram registrados na mesma escala. A resolução das linhas do $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ são melhores que aquelas do $AgClO_3$. Isto se deve ao fato de que a concentração do radical O_3^- no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, é muito maior do que aquela no $AgClO_3$. Por outro lado a detecção por RPE deste fragmento, devido a sua grande intensidade é bastante simples, não havendo, como vimos no capítulo 8, necessidade de se utilizar a banda Q, para separação dos dois sítios.

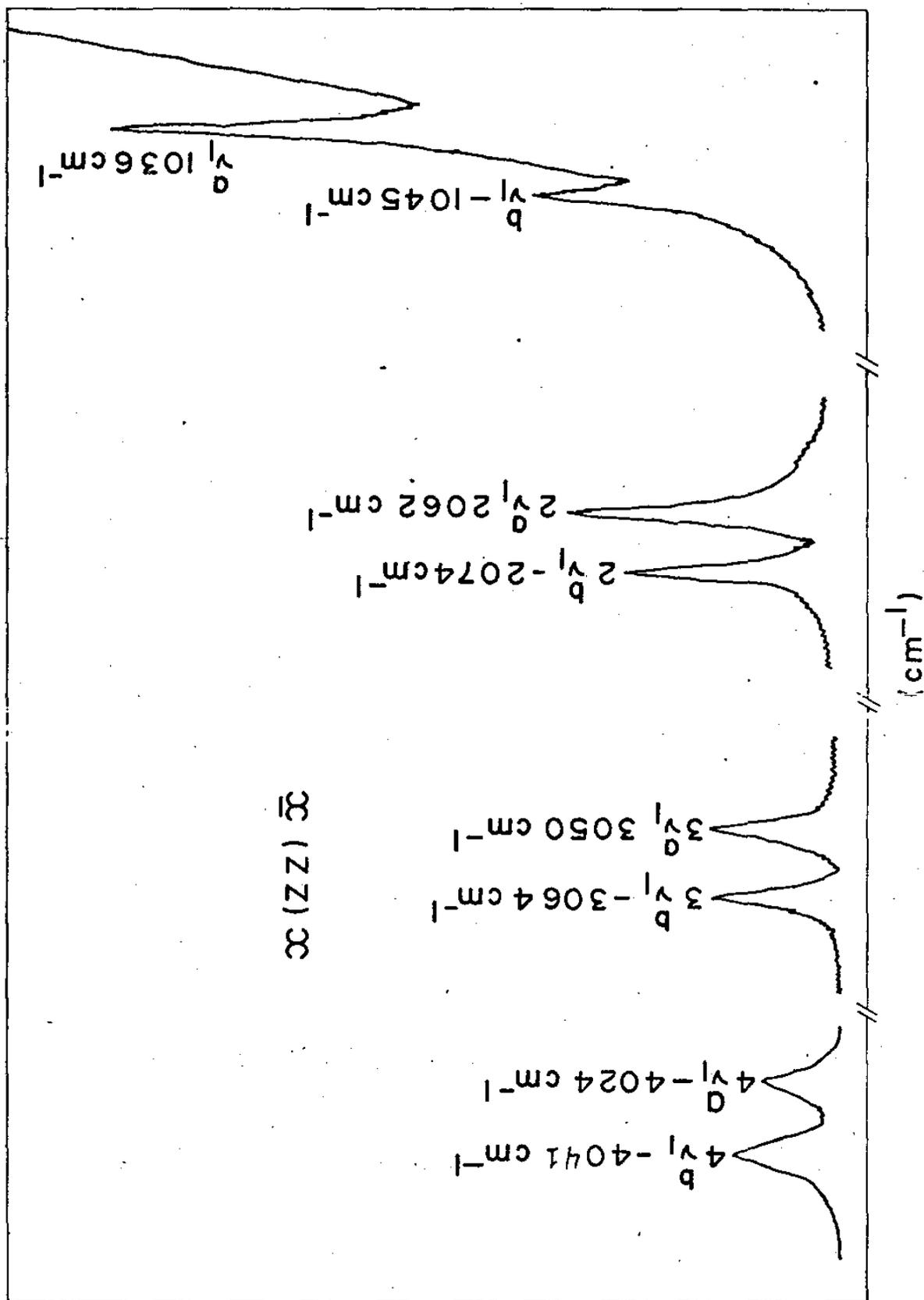


Fig. 10-4: ESPECTRO RAMAN RESSONANTE DO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

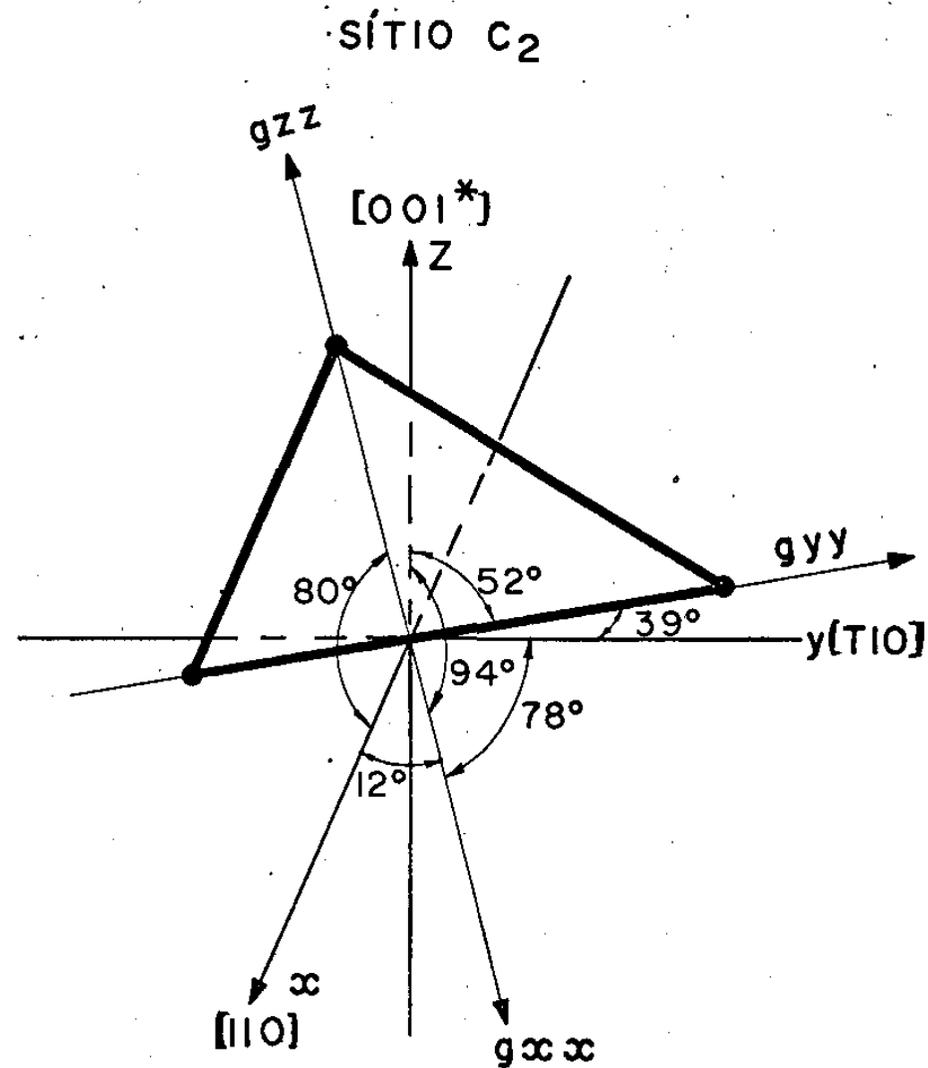
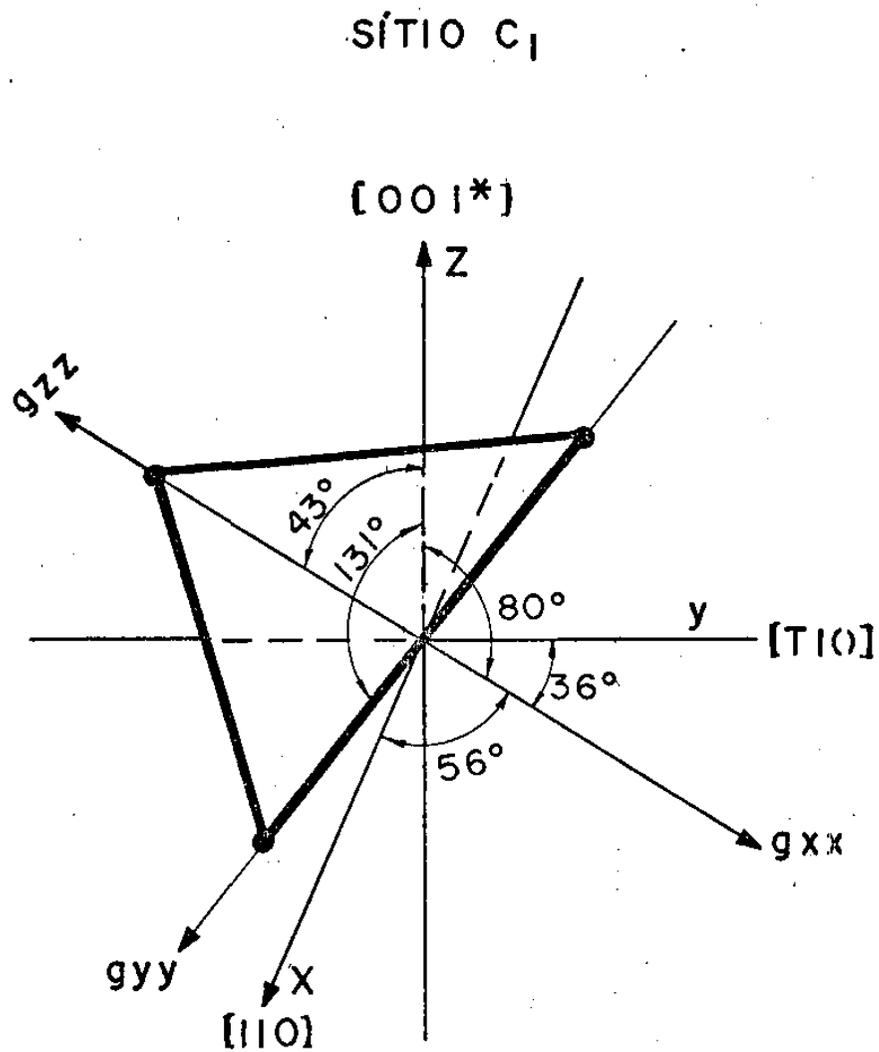


Fig. 10-5 POSIÇÕES OCUPADAS PELO O₃ NO Ba (ClO₃)₂ · H₂O

TABELA 10-2

FREQUÊNCIAS DAS COMPONENTES DE nv_1 DO 0_3^- NO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ COM SUAS RESPECTIVAS INTENSIDADES.

COMPONENTES	FREQUÊNCIA (cm^{-1})		INTENSIDADE (Unidade arbitrária)
	EXPERIMENTAL	TEÓRICO	
v_1^a	1036	1038	7,8
v_1^b	1045	1047	2,8
$2v_1^a$	2062	2056	4,9
$2v_1^b$	2074	2070	4,0
$3v_1^a$	3050	3049	2,6
$3v_1^b$	3064	3066	2,5
$4v_1^a$	4024	4021	1,4
$4v_1^b$	4041	4038	2,0

A figura 10-6, mostra o comportamento das intensidades das componentes de nv_1 (I_a e I_b) com os respectivos números quânticos vibracionais e também a variação energética dos níveis vibracionais (Δv_a e Δv_b) com os respectivos números quânticos. Ambos os comportamentos, são idênticos aos observados para o íon 0_3^- no $AgClO_3$ visto no item anterior. A partir deste gráfico encontramos para as componente a , $\omega_0 = 1050 \text{ cm}^{-1}$ e $(\omega_0 X_0) = 11,2 \text{ cm}^{-1}$ e para a componente b , $\omega_0 = 1060 \text{ cm}^{-1}$ e $(\omega_0 X_0) = 12,6 \text{ cm}^{-1}$. Empregando es valores na expressão:

$$v_1(n) = \omega_0 n - (\omega_0 X_0) n^2$$

encontramos os outros valores da progressão dos níveis fundamen -

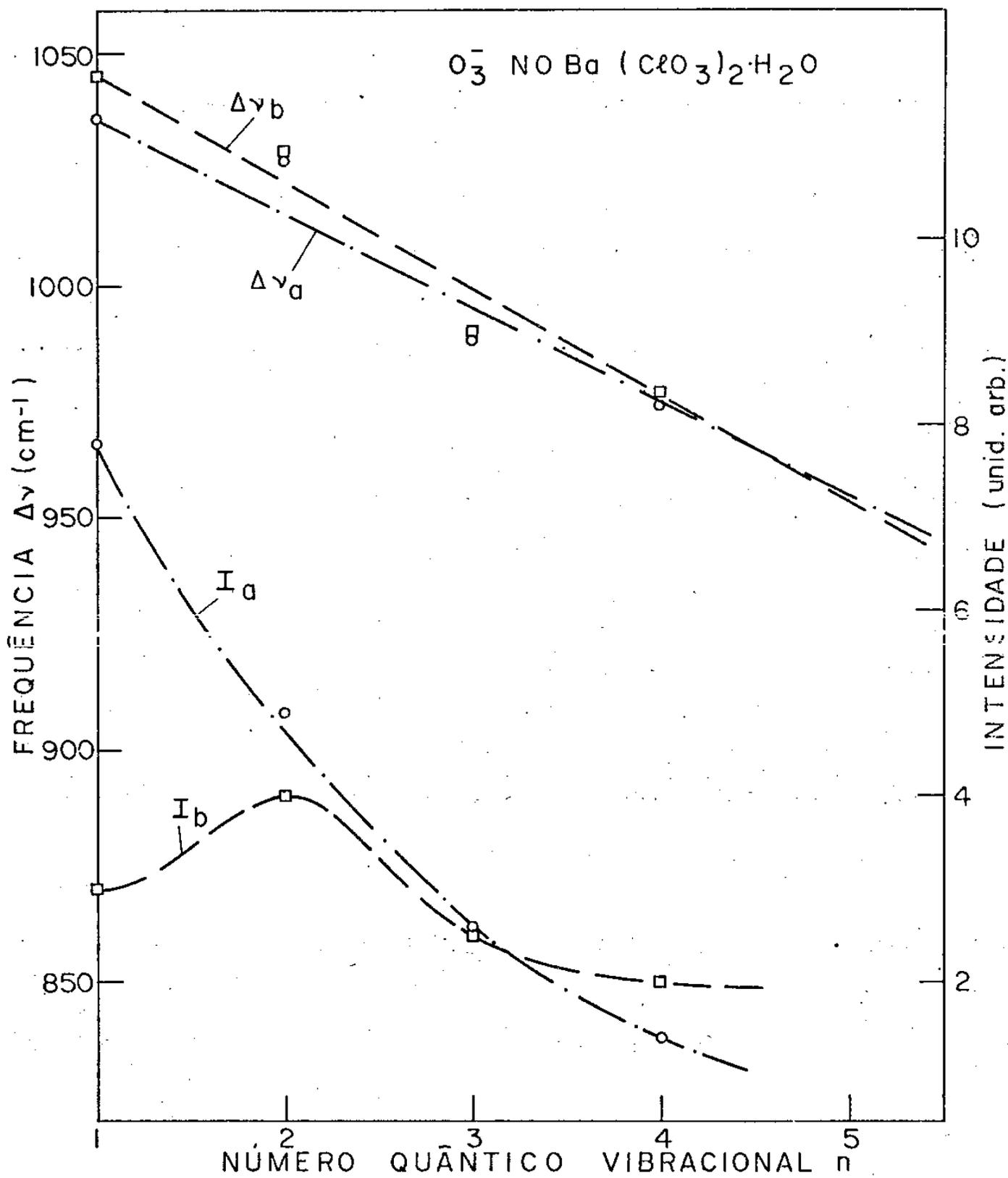


Figura 10-6

tais vibracionais. Estes resultados encontram-se na tabela 10-2 . Como vemos, estão bem próximos dos resultados experimentais.

Com o propósito de se obter informações sobre a orientação o íon 0_3^- no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ idêntico estudo à aquela do $AgClO_3$ foi realizado. Encontramos, que o tensor de espalhamento Raman do modo ν_1 do 0_3^- referido aos eixos cristalográficos, definidos na figura 10-5, é dado por:

$$\alpha_{C1}^C = \alpha_{x'x'} \begin{vmatrix} 1,50 & -0,35 & 0,28 \\ -0,35 & 1,23 & 0,09 \\ 0,28 & 0,09 & 1,30 \end{vmatrix}, \text{ para o sítio } C_1 \text{ e}$$

$$\alpha_{C2}^C = \alpha_{x'x'} \begin{vmatrix} 1,02 & -0,13 & -0,01 \\ -0,13 & 1,70 & 0,03 \\ -0,01 & 0,03 & 1,28 \end{vmatrix}, \text{ para o sítio } C_2.$$

Os cálculos estão no Apêndice B. Para orientarmos os sítios com os resultados acima, torna-se necessário medir experimentalmente todas as componentes dos tensores acima, o que é desnecessário devido a indicação do espectro obtido, e pelo fato do método já haver sido testado no $AgClO_3$. Os valores das componentes dos tensores α_{C1}^C e α_{C2}^C indicam que os planos moleculares dos dois sítios não equivalentes do íon 0_3^- estão em concordância com a figura 10-5 obtida através de valores fornecidos por RPE.

A figura 10-7, mostra a importância do comportamento do aumento ressonante da intensidade de espalhamento Raman do 0_3^- no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, quando se varia o comprimento de onda da linha laser, que excita a amostra. Do espectro de absorção ótica para o 0_3^- no $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ na figura 9-2, fica bem claro este comportamento. Usando a linha 6328Å do laser Hélio-Neon para excitar a amostra, nenhuma linha Raman do 0_3^- será observada, porque esta linha de excitação está situada fora da região da banda de absorção. Para a linha de excitação 5145Å, que está no começo da banda de absorção (segundo a figura 9-2), observamos a linha Raman Ressonante correspondente, a menos intensa da figura 10-7 (detectada aliás com bastante dificuldade). Em seguida, mudamos a linha de excitação para 4880Å, o pico correspondente é bem maior que o anterior. Agora, para linha de excitação 4579Å, que atinge bem aci-

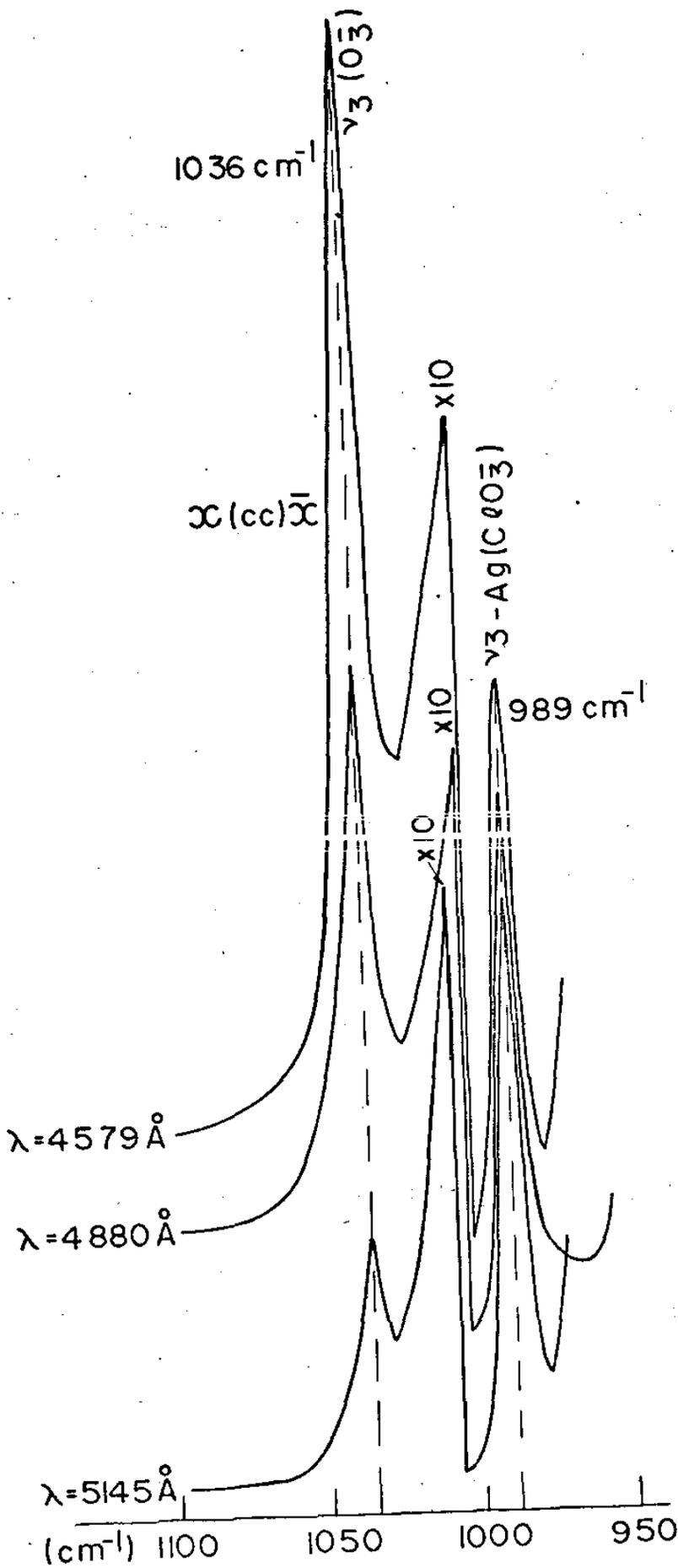


Fig. 10-7 RAMAN RESSONANTE DO O_3
 NO $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ PARA DIFEREN-
 TES LINHAS DE EXCITAÇÃO

ma na banda de absorção ótica, vamos observar um pico bastante intenso. A escala em que registramos estes picos, esta ampliada por um fator de 10 com relação a linha ν_3 -Ag (989cm^{-1}) pertencente ao ClO_3^- a qual apresenta intensidade constante para qualquer linha de excitação. Usamos este fato, para normalizar todas as linhas Ressonante do O_3^- por ela (ν_3 -Ag do ClO_3^-):

Este grande aumento na intensidade de espalhamento Raman ocorrido através do efeito ressonante, possibilita-nos estudar o O_3^- com baixas concentrações no cristal hospedeiro. Assim, concluímos que é possível realizar estudos quantitativos utilizando a técnica de ERR, mesmo para concentrações inferiores 10^{16} ions/ cm^{-3} .

10.4 - ESPALHAMENTO RAMAN DO O_3^- NO NaClO_3

Para completar a nossa sistemática, apresentamos na figura 10-8 o espectro Raman Ressonante do O_3^- no NaClO_3 , registrado a $4,2^\circ\text{K}$. A amostra estava irradiada com uma dose de 10Mrad. Como vimos por RPE, quatro sítios inequivalentes do O_3^- foram previstos nesta malha. Este espectro, apresenta a confirmação destes quatro sítios inequivalentes do O_3^- . Como vemos, o segundo $2\nu_1$ e terceiro $3\nu_1$ overtones de ν_1 são quebrados em quatro linhas; como já vimos, cada linha desta pertence a um dos sítios inequivalentes. Na região de ν_1 , não nos foi possível identificar suas quatro componentes, porque nesta região aparece também a frequência ν_3 - F_{LO} (1030cm^{-1}) pertencente ao ClO_3^- . Os valores das frequências observadas, estão na tabela 10-3. A variação da relação das intensidades e separação entre as componentes, é própria da anarmonicidade, como discutido amplamente no caso do clorato de prata. A geometria de espalhamento $z(x \frac{z}{x})y$, foi a mais favorável possível, para se observar os sítios. Nela, vemos também os fonons E_g , A_g e F_{TO} pertencente à matriz. A linha de excitação, foi a 4579Å com 80mW de potência. A escala de registro na região de ν_1 foi diferente da de $2\nu_1$ e $3\nu_1$ que foi igual. Não devemos levar em conta este fato, porque só estávamos interessados na confirmação do número de sítios.

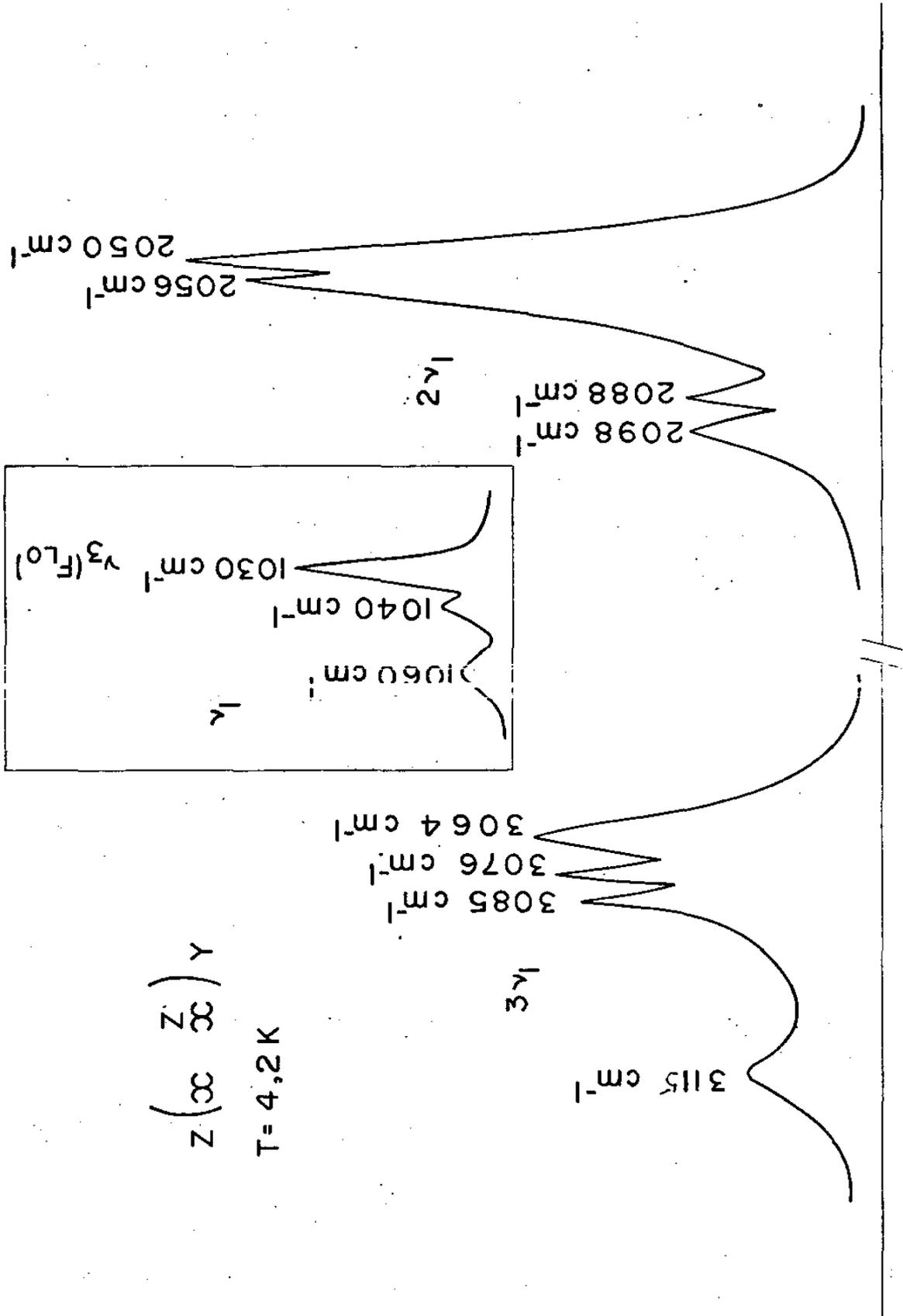


Fig.10-8: RAMAN RESSONANTE DO O₃ NO NaClO₃ IRRADIADO

TABELA 10-3

FREQUÊNCIAS DAS COMPONENTES DE $n\nu_1$ (em cm^{-1}) DO O_3^-
NO NaClO_3 IRRADIADO

	ν_1	$2\nu_1$	$3\nu_1$
a	-	2050	3064
b	-	2056	3076
c	1040	2088	3085
d	1060	2098	3115

10.5 CORRELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE CENTROS DETERMINADOS POR RPE e ERR

Finalmente, desejamos fazer algumas considerações sobre a concentração do íon O_3^- nas matrizes irradiadas. Como vimos, no capítulo 8, utilizando a RPE, encontramos para os cristais irradiados a dose de 3Mrad, concentrações da ordem de 10^{14} a 10^{16} centros/ cm^3 para nossas matrizes em observação. Naturalmente, este cálculo é aproximativo, e o número de defeitos encontrados, na realidade é a soma de todos centros paramagnéticos presentes (ClO_2 , $\text{ClO}_2 - \text{Cl}$), O_3^-).

Para as matrizes cúbicas, como o caso do NaClO_3 e AgClO_3 , nas quais, é possível isolar, por simples aquecimento térmico, ou luz ultra-violeta o radical O_3^- , (vide figura 8-4 e 8-10), o número de centros deste fragmento foi estimado em 10^{14} íons/ cm^3 . Naturalmente, para doses da ordem de 10Mrad o número aumenta consideravelmente, pois neste caso a área da curva de ressonância que é proporcional ao número de defeitos, também cresce. Para doses da ordem de 10Mrad, o número de radicais O_3^- , encontrado foi da ordem de 10^{15} a 10^{16} íons de O_3^- por cm^{-3} (ou g^{-1}), respectivamente para o NaClO_3 e AgClO_3 .

Por espectroscopia Raman, podemos também, estimar a concentração dos íons do O_3^- , nas matrizes irradiadas.

Para isso é necessário, conhecermos o valor de G (número de moléculas do produto formado, dividido por 100ev de energia absorvida) para nossos cristais. Infelizmente, para o AgClO_3 ,

NaClO_3 e $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este valor não é conhecido. Entretanto, para o caso do KClO_3 , o valor de G foi estimado em 0,2 quando este cristal é exposto a uma dose de 1.3×10^{23} ev/mol⁽²⁴⁾. Se este valor é considerado correto, para as nossas matrizes irradiadas com γ , então o espectro da figura 10-1, corresponde a uma concentração da ordem de 3×10^{16} O_3^-/cm^3 . Este valor foi estimado, observando que 1 mol de KClO_3 irradiado a uma dose de 4×10^{20} ev/g absorve da ordem de 4.9×10^{22} ev⁽²⁴⁾.

Agora se este valor, isto é, supondo que 1 mol de AgClO_3 se comporta da mesma maneira que o KClO_3 , então para $G = 0,2$ teremos da ordem de $1,5 \times 10^{20}$ O_3^- . Naturalmente estes valores são quase 3 ordens de grandeza, maior que aqueles calculados por RPE. Assim, mesmo considerando os erros introduzidos, e as imprecisões do valor G , nossos resultados indicam que medidas quantitativas podem ser feitas por espectroscopia Raman contendo da ordem de 10^{15} a 10^{16} íons de O_3^- por cm^3 (ou g).

CONCLUSÕES

O nosso trabalho mostrou a importância da utilização simultânea de vários métodos experimentais para a solução de um problema proposto.

Os métodos da Ressonância Paramagnética Eletrônica, Efeito Raman Ressonante e Absorção Ótica Eletrônica, foram aplicados ao estudo do radical O_3^- , produzido em cristais de $AgClO_3$, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e $NaClO_3$, por irradiação gama (γ).

As medidas de RPE foram realizadas à temperatura ambiente nas bandas X e Q; as do Efeito Raman Ressonante e Absorção Ótica à temperaturas ambiente, nitrogênio e hélio.

Com o emprego das técnicas acima, identificamos sem ambiguidade o radical O_3^- . Concluimos que este radical, ocupa duas posições não equivalentes na rede do $AgClO_3$ e $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e quatro na do $NaClO_3$.

As componentes do tensor g bem como as orientações deste defeito foram determinadas utilizando o método de Shonland.

As medidas por Efeito Raman Ressonante, apresentaram uma excelente concordância com a Ressonância Paramagnética Eletrônica no que diz respeito, ao número de sítios e orientações do O_3^- nas matrizes estudadas. Estes resultados, mostraram que o Efeito Raman Ressonante, é um excelente meio para se estudar os efeitos produzidos por irradiação nos sólidos inorgânicos.

As medidas de absorção ótica mostraram que a banda de absorção do O_3^- , está situada em 4800, 3700 e 4300 $\overset{\circ}{A}$ respectivamente para o $AgClO_3$, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e $NaClO_3$. Estas bandas apresentam à baixas temperaturas uma estrutura fina vibracional. A origem destas bandas as constantes harmônicas e anarmônicas para o estado eletrônico excitado e suas separações foram determinadas graficamente.

O aumento ressonante de ν_1 e seus "overtones", mostraram que as bandas vibrônicas observadas no espectro de Absorção Eletrônica do íon O_3^- são causadas pela progressão de ν_1 no estado excitado eletrônico. Os valores das frequências ν_1 entre os espaçamentos das bandas vibrônicas é da ordem de 910 cm^{-1} para o $AgClO_3$, 760 cm^{-1} para o $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ e 843 para o $NaClO_3$, que são comparáveis com os espaçamentos do estado fundamental vibracional que são respectivamente da ordem de 1000 cm^{-1} , 996 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} .

Finalmente, nas matrizes "puras", $AgClO_3$, $BaClO_3)_2 \cdot H_2O$ e $NaClO_3$ os espectros Raman foram encontrados experimentalmente, concordando com as previsões teóricas, quanto ao número, tipo e atividade dos fonons.

APÊNDICE A

MÉTODO DE SCHONLAND

De Weil e Anderson⁽⁶⁹⁾ sabemos que o quadrado do fator g depende da orientação do campo magnético, quando efetuamos uma variação angular num plano, da seguinte forma:

$$g = \sum_{i,j=1}^3 A_{ij} l_i l_j \quad (\text{A-1})$$

onde l_i, l_j são cossenos diretores do campo magnético em relação a um sistema de eixos de referência fixado no cristal; os coeficientes A_{ij} formam uma matriz simétrica ($A_{ij} = A_{ji}$), são dependentes da escolha do sistema de referência e determinarão os valores das componentes do tensor g .

A diagonalização da matriz A isto é, a resolução da equação,

$$\det (A - \lambda) = 0 \quad (\text{A-2})$$

fornece os auto-valores do tensor g através das relações $g_k = (\lambda_k)^{1/2}$, $k = 1, 2, 3$ onde os λ_k são as raízes da equação (A-2).

Os cossenos diretores dos eixos principais podem ser obtidos pelas relações:

$$\sum_{j=1}^3 A_{ij} l_{kj} = \lambda_k l_{ki}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A-3})$$

onde os l_{kj} ($j = 1, 2, 3$) são os cossenos diretores correspondentes à raiz λ_k de (A-2).

O método de SCHONLAND constitui-se numa maneira prática de calcular a matriz A .

O que se faz é medir variações angulares do campo de ressonância em três planos distintos, perpendiculares aos eixos de referência previamente fixados no cristal. Diversos métodos utilizam todas as medidas dessas variações angulares para efeito da obtenção das componentes da matriz A . SCHONLAND por outro lado ex

traí apenas 3 (três) parâmetros de cada plano para o mesmo fim.

Se fixamos os três eixos de referência no cristal, podemos conhecer os três cossenos diretores l_1, l_2, l_3 para uma direção do campo magnético relativos aos eixos 1, 2 e 3.

Nesse caso a equação (A-1) pode ser escrita como:

$$g^2 = A_{11} l_1^2 + 2 A_{12} l_1 l_2 + 2 A_{13} l_1 l_3 + A_{22} l_2^2 + 2 A_{23} l_2 l_3 + A_{33} l_3^2 \quad (A-4)$$

Para cada plano de medida escrevemos uma equação desse tipo a qual representa a variação angular de g no plano. Se, por exemplo, estamos medindo sobre o plano dois (plano perpendicular ao eixo de referência 2) o valor de l_2 é zero pois $l_2 = \cos 90^\circ$ e l_1 e l_3 vão depender de θ_2 , ângulo entre o campo e determinado eixo origem sobre o plano de medida. Se escolhermos o eixo 1 como origem das medidas no plano 2, então $l_1 = \cos \theta_2$ e $l_3 = \sin \theta_2$. Nesse caso é fácil ver que a equação (A-4) pode ser escrita como:

$$g_2^2 = \alpha_2 + \beta_2 \cos 2\theta_2 + \gamma_2 \sin 2\theta_2 \quad \text{onde}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} (A_{11} + A_{33})$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2} (A_{11} - A_{33}), \quad \gamma_2 = -A_{13}$$

Em geral, para cada plano, podemos escrever:

$$g_i^2 = \alpha_i + \beta_i \cos 2\theta_i + \gamma_i \sin 2\theta_i; \quad i = 1, 2, 3. \quad (A-5)$$

onde os α_i, β_i e γ_i contêm componentes da matriz A

Temos então um total de 9 (nove) parâmetros α, β, γ a determinar, com os quais podemos determinar as seis componentes distintas da matriz A .

Para a obtenção dos parâmetros $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ o método toma apenas tres medidas especiais em cada plano:

- o valor mínimo de g : g^- ;
- o valor máximo de g : g^+ ;
- o ângulo para o qual ocorre o valor máximo de g : θ_+

Com essas medidas obtemos para cada plano:

$$\alpha = \frac{g_+^2 + g_-^2}{2}$$

$$\beta = \frac{g_+^2 - g_-^2}{2} \cdot \cos 2\theta_+ ; \gamma = \frac{g_+^2 - g_-^2}{2} \cdot \sin 2\theta_+ \quad (\text{A-6})$$

Obtêm-se então nove equações relacionando os parâmetros $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$, $i = 1, 2, 3$ com as componentes A_{ij} da matriz A . Escolhe-se seis equações adequadas para obter as seis componentes distintas de A e as restantes três equações servem como uma boa comprovação da consistência dos resultados.

É necessário observar que a determinação dos parâmetros α, β, γ está condicionada ao sistema de eixos de referência adotado e também ao sistema de rotação que se dá para os ângulos θ_i .

Para obter o tensor hiperfino, processo semelhante pode ser usado.

APÊNDICE B

B-1 CÁLCULO DO TENSOR POLARIZABILIDADE PARA O_3 REFERIDO AOS EIXOS CRISTALOGRAFICOS DO $AgClO_3$.

Fixaremos a molécula planar O_3 nos eixos ortogonais x' y' z' , sendo x' perpendicular ao plano da molécula, y' no plano e z' coincidindo com o eixo de simetria C_2 passando pelo ângulo de ligação que é igual a 116° ⁽⁹⁾, como mostra a figura B-1

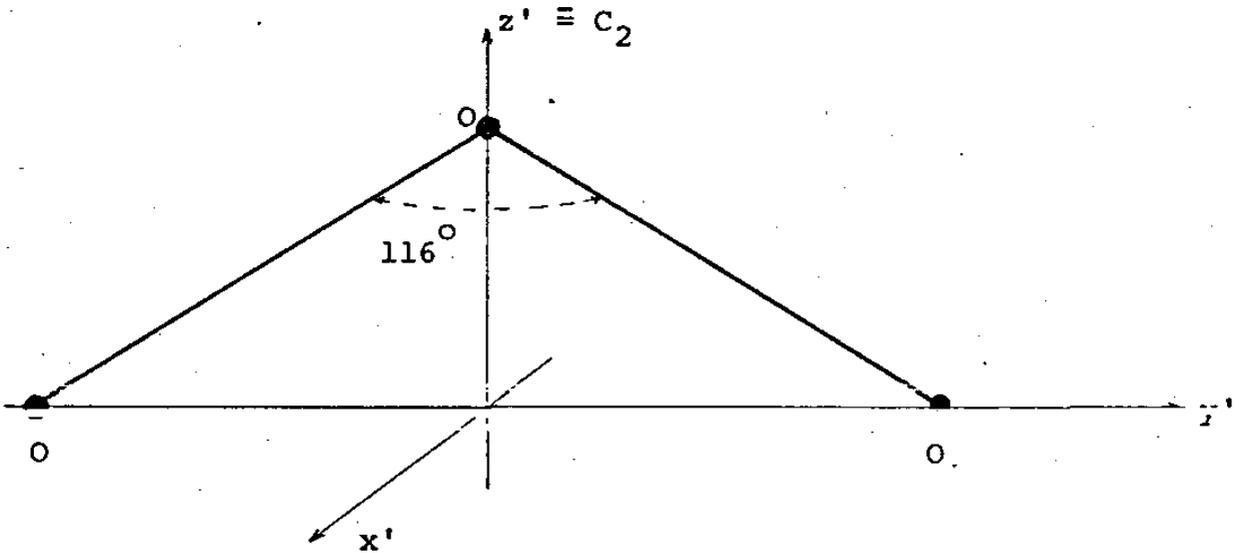


FIG. B-1 MOLÉCULA O_3 FIXA NO SISTEMA ORTOGONAL $x'y'z'$

Referindo a este sistem, temos o tensor diagonal $\alpha_M = [\alpha_{x'x'}, \alpha_{y'y'}, \alpha_{z'z'}]$ para o modo de simetria ν_1 mostrado na figura B-2, onde as setas indicam a direção do movimento harmônico do núcleo ⁽⁶⁾

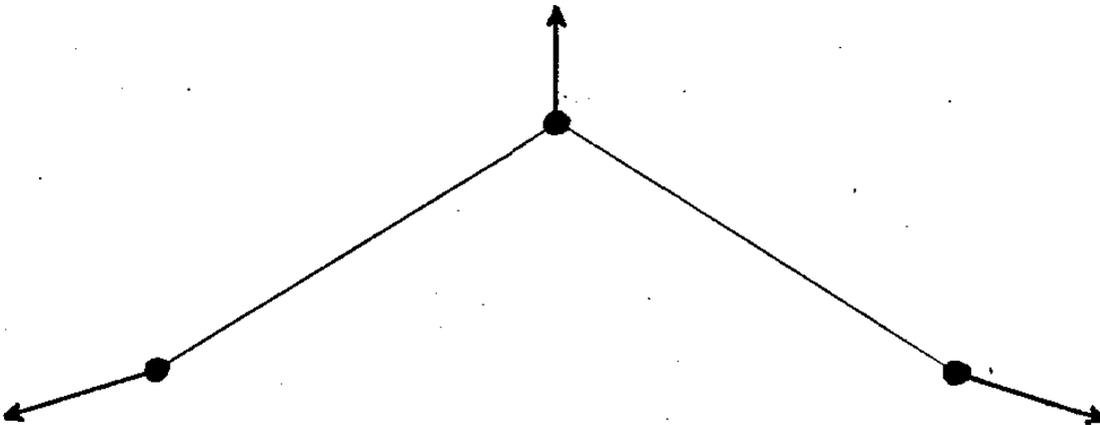


FIG. B-2 MODO VIBRACIONAL DE SIMETRIA ν_1

Uma estimativa dos valores dos elementos do tensor α_M é obtida pelo método descrito por Lippincott e Stutman⁽⁶⁵⁾, com as três condições seguintes:

(a) Fazendo o ângulo de ligação do O_3 aproximadamente igual a 116° ⁽⁶⁾, como mostra a figura B-1.

(b) Tomando os valores de $\alpha_{//}$ e α_{\perp} das componentes de polarizabilidade da molécula de NO dada na tabela VII da referência (65).

(c) As equações (71), (72) e (73) da referência (65), dadas abaixo:

$$\alpha_{xx} = \sum_i [(\alpha_{//i} \text{sen}^2 \theta_i + \alpha_{\perp i} \text{cos}^2 \theta_i) \text{cos}^2 \phi_i + \alpha_{\perp i} \text{sen}^2 \phi_i]$$

$$\alpha_{yy} = \sum_i [(\alpha_{//i} \text{sen}^2 \theta_i + \alpha_{\perp i} \text{cos}^2 \theta_i) \text{sen}^2 \phi_i + \alpha_{\perp i} \text{cos}^2 \phi_i] \quad (\text{B-1})$$

$$\alpha_{zz} = \sum_i [\alpha_{//i} \text{cos}^2 \theta_i + \alpha_{\perp i} \text{sen}^2 \theta_i]$$

onde $\alpha_{//i}$ é polarizabilidade ao longo da ligação e $\alpha_{\perp i}$ a polarizabilidade perpendicular à ligação; θ_i é o ângulo entre a i ésima ligação e o eixo z e ϕ_i é o ângulo entre a projeção da i ésima ligação do plano xy com o eixo x. As coordenadas xyz, são referidas a um sistema arbitrário na molécula.

Tomando como base o sistema de coordenadas definido na figura B-1 e os valores $\alpha_{//} = 26,93 \times 10^{25} \text{cm}^3$ e $\alpha_{\perp} = 13,12 \times 10^{25} \text{cm}^3$ citados na condição (b), temos:

$$\alpha_{x'x'} = [(\alpha_{//} \text{sen}^2 58^\circ + \alpha_{\perp} \text{cos}^2 58^\circ) \text{cos}^2 90^\circ + \alpha_{\perp} \text{sen}^2 90^\circ] \times 2$$

$$\alpha_{y'y'} = [(\alpha_{//} \text{sen}^2 58^\circ + \alpha_{\perp} \text{cos}^2 58^\circ) \text{sen}^2 90^\circ + \alpha_{\perp} \text{cos}^2 90^\circ] \times 2$$

$$\alpha_{z'z'} = [\alpha_{//} \text{cos}^2 58^\circ + \alpha_{\perp} \text{sen}^2 58^\circ] \times 2$$

Resolvendo temos:

$$\alpha_{x'x'} = 26,24 \times 10^{23} \text{cm}^3; \quad \alpha_{y'y'} = 46,08 \times 10^{25} \text{cm}^3; \quad \alpha_{z'z'} = 33,99 \times 10^{25} \text{cm}^3$$

Como vemos, estas componentes referidas ao sistema $x'y'z'$ apresen-

tam a seguinte relação esperada: $\alpha_{x'x'} < \alpha_{z'z'} < \alpha_{y'y'}$
 Dividindo $\alpha_{y'y'}$ e $\alpha_{z'z'}$ por $\alpha_{x'x'}$, temos,

$$\alpha_{y'y'} = 1,76\alpha_{x'x'} \quad \text{e} \quad \alpha_{z'z'} = 1,30\alpha_{x'x'}$$

Portanto, o tensor polarizabilidade diagonal para o modo ν_1 totalmente simétrico, segundo a figura B-2, referido ao sistema $x'y'z'$ da figura B-1, dado abaixo,

$$\alpha_M = \begin{vmatrix} \alpha_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & 1,76\alpha_{x'x'} & 0 \\ 0 & 0 & 1,30\alpha_{x'x'} \end{vmatrix} \quad (\text{B-2})$$

A seguir, escreveremos este tensor referido ao sistema de eixos cristalográficos a b c do AgClO_3 , sobre os quais nos baseamos para fazer as medidas experimentais.

O tensor generalizado de espalhamento para o modo ν_1 do 0_3^- na rede do AgClO_3 referido aos eixos cristalográficos a b c, tem a forma abaixo,

$$\alpha_C = \begin{vmatrix} \alpha_{aa} & \alpha_{ab} & \alpha_{ac} \\ \alpha_{ba} & \alpha_{bb} & \alpha_{bc} \\ \alpha_{ca} & \alpha_{cb} & \alpha_{cc} \end{vmatrix} \quad (\text{B-3})$$

onde $\alpha_{ab} = \alpha_{ba}$, $\alpha_{ac} = \alpha_{ca}$ e $\alpha_{bc} = \alpha_{cb}$. Temos portanto, um tensor simétrico com no máximo seis elementos diferentes.

Se os valores dos elementos de α_M , forem precisos, a orientação de cada 0_3^- será determinada, encontrando-se a transformação de α_M em α_C , tal que as intensidades preditas em α_C , concordem com as intensidades observadas experimentalmente para cada polarização. Esta transformação, é dada por

$$\alpha_C = A \alpha_M A^t \quad (\text{B-4})$$

onde A é a matriz transformação do eixo fixado na molécula $x'y'z'$ para o eixo cristalográfico a b c, veja figura 10-3. Nesta figura, temos que o eixo z' do sítio C_1 , faz um ângulo de 11° com o eixo cristalográfico a, y' é paralelo a c e x' faz 11° com b. Com estas informações faremos as seguintes operações:

1^a - Giramos o sistema $x'y'z'$ de $\phi = 11^\circ$ em torno do eixo c, atra-

vés da operação D.

2^a - Em seguida giramos o sistema resultante da 1^a operação de $\theta = 90^\circ$, em torno do eixo a, através da operação C.

3^a - Finalmente giramos o sistema resultante da 2^a operação de $\psi = 90^\circ$, em torno de b, através da operação B.

No final destas operações, temos que x' fica paralelo ao eixo a, y' // b e z' // c. Ficaremos, portanto, com o tensor de espalhamento α_{C1}^C , referido aos eixos cristalográficos.

A seguir, efetuaremos estas operações, que são feitas por A, que tem a seguinte forma:

$$A = BCD = \begin{vmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (B-5)$$

Substituindo os valores de ϕ , θ e ψ e efetuando o produto das matrizes, temos

$$A = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -0,98 & -0,19 & 0 \\ 0,15 & -0,50 & 0 \end{vmatrix}$$

Substituindo A e α_M na expressão para a transformação em α_C e operando, temos

$$\alpha_{C1}^C = \alpha_{x'x'} \begin{vmatrix} 1,30 & 0 & 0 \\ 0 & 1,02 & 0,14 \\ 0 & 0,14 & 1,73 \end{vmatrix} \quad (B-6)$$

que é o tensor de espalhamento para o sítio C₁ do 0₃⁻. Como vemos, depois da transformação houve uma mudança da intensidade das componentes, isto é, $\alpha_{bb} < \alpha_{aa} < \alpha_{cc}$, que é compatível com a figura 10-3.

Para encontrarmos o tensor de espalhamento (α_{C2}^C) para o sítio C₂ do 0₃⁻ referido ao sistema de eixos a b c, conforme mostra a figura 10-3, em que o eixo z' do 0₃⁻ faz um ângulo de 11° com o eixo b, em que y' é paralelo ao c e x' fazendo 11° com a; realizamos as seguintes operações:

1^a - Giramos o sistema $x'y'z'$ de $\phi \cong 11^\circ$, em torno do eixo c , através da operação D.

2^a - Em seguida giramos o sistema resultante de $\theta = 90^\circ$ em torno de a , através da operação Ç.

Com estas operações, teremos que x' fica paralelo a a , $y' // b$ e $z' // c$, o que implica termos o tensor espalhamento α_C^{C2} , referido ao sistema de eixos cristalográficos segundo a figura 10-3. A matriz transformação destas operações é dada por,

$$A = CD = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \text{sen}\theta \\ 0 & -\text{sen}\theta & \cos\theta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \cos\phi & \text{sen}\phi & 0 \\ -\text{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{B-7})$$

Substituindo-se os valores $\theta = 90^\circ$ e $\phi = 11^\circ$ e em seguida operando temos,

$$A = \begin{vmatrix} 0,98 & 0,19 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0,19 & -0,98 & 0 \end{vmatrix}$$

Substituindo-se A e α_M na expressão para a transformação,

$$\alpha_C^{C2} = A \alpha_M A^t$$

temos depois das operações que,

$$\alpha_C^{C2} = \alpha_{x'x'} \begin{vmatrix} 1,02 & 0 & -0,14 \\ 0 & 1,30 & 0 \\ -0,14 & 0 & 1,73 \end{vmatrix} \quad (\text{B-8})$$

é compatível com o resultado esperado; isto é $\alpha_{aa} < \alpha_{bb} < \alpha_{cc}$

B-2 CÁLCULO DO TENSOR POLARIZABILIDADE PARA O 0_3^- REFERIDO AOS EIXOS CRISTALOGRAFICOS DO $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Para encontrarmos o tensor polarizabilidade α_C^{C1} do sítio C_1 do 0_3^- no $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ referido aos eixos definido na figura 10-5, uma transformação do tipo feita no ítem anterior, se faz necessária, isto é,

$$\alpha_C^{C1} = A \alpha_M A^t \quad (\text{B-9})$$

sendo A, a matriz transformação e α_M o tensor polarizabilidade referido ao sistema da molécula $x'y'z'$ como definido na figura B-1, cuja forma foi encontrada pela expressão (B-2). Analizando a figura 10-5 para o sítio C_1 , chegamos à conclusão que A é dado pelas seguintes operações: (a) girando $x'y'z'$ em torno do eixo z de $\phi = -55^\circ$ e (b) em seguida girando de $\theta = 10^\circ$ em torno do eixo y. Com isto teremos x' paralelo a x , $y'//y$ e $z'//z$. A expressão para A é,

$$A = \begin{vmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\cos\theta \sin\phi & \cos\theta \cos\phi & \sin\theta \\ \sin\theta \sin\phi & -\sin\theta \cos\phi & \cos\theta \end{vmatrix} \quad (B-10)$$

Substituindo-se os valores de ϕ e θ e em seguida substituindo-se a expressão resultante juntamente com α_M dado por (B-2) na expressão (B-9), temos,

$$\alpha_C^{C_1} = \alpha_{x'x'} \begin{vmatrix} 1,50 & -0,35 & -0,28 \\ -0,35 & 1,23 & 0,09 \\ -0,28 & 0,09 & 1,30 \end{vmatrix} \quad (B-11)$$

que é o tensor de espalhamento Raman para o sítio C_1 do U_3 referido ao sistema xyz segundo a figura 10-5.

Para encontrar o tensor $\alpha_C^{C_2}$ do sítio C_2 do U_3 referido ao sistema de eixos na figura 10-5, análise semelhante à feita acima, leva-nos a concluir que a transformação A é dada pelas operações: (a) girando o sistema $x'y'z'$ de $\phi = -11^\circ$ em torno de z e (b) girando em seguida de $\theta = -4^\circ$ em torno de y. Com estas operações teremos x' paralelo a x , $y'//y$ e $z'//z$.

Substituindo $\theta = -4^\circ$ e $\phi = -11^\circ$ na expressão (B-10), temos

$$A = \begin{vmatrix} 0,98 & -0,19 & 0 \\ 0,19 & 0,97 & -0,07 \\ 0,01 & 0,07 & 0,99 \end{vmatrix} \quad (B-12)$$

Fazendo a transformação $\alpha_C^{C_2} = A \alpha_M A^t$, temos

$$\alpha_C^{C_2} = \alpha_{x'x'} \begin{vmatrix} 1,02 & -0,13 & -0,01 \\ -0,13 & 1,70 & 0,03 \\ -0,01 & 0,03 & 1,28 \end{vmatrix} \quad (B-13)$$

R E F E R Ê N C I A S

- (1) Wyckoff R.W.C., Crystal Structures, Wiley-Interscience, NY.
- (2) D.F. Horning, J. Chem. Phys. 16, 1063 (1948).
- (3) H. Winston and R.S. Halford, J. Chem. Phys, 17,607 (1949).
- (4) S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu, Theory of Groups and Its Application to Physical Problems, Bangalore Press , Bangalore City, India, 2nd. ed., 1951
- (5) Fateley W.G. & Dollish F.R., Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method. Wiley-Interscience.
- (6) Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure: II INfrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton, NJ (1945)
- (7) G.M. Gualberto, A.F. Penna, C.A. Argüello and H. Vargas, Sol. State Communications, 17, 1481 (1975)
- (8) Bates J.B., J. Chem. Phys. 55, 494 (1971)
- (9) John E. Bertie, Anton M. Heyns and Oscar Oehler, Can. J.Chem Vol. 51, 2275 (1973)
- (10) H. Vargas, J. Pelzl, J. Laugier, D. Dautreepp and J. P. Mattieu, Journal of Magnetic Resonance Vol. 20, 269 (1975)
- (11) J. Laugier, H. Vargas, A. Brandy e J. Pelzl, Phys. Status Solid (a) 24, K67 (1974).
- (12) G. Kartha, Proc. Indian Acad. Sci. Sec. A36,501 (1952).
- (13) Ernest E. Wahlstrom, Cristalografia Óptica, Ao Livro Técnico S.A. e Editôra da USP.
- (14) C. Haes and D.F. Horning, J. Chem. Phys. 32, 1763 (1960)
- (15) C.M. Hartwig, D.L. Rousseau and S.P.S. Porto, Phys. Rev. Vol. 188 nº 3, 1328 (1969).
- (16) J. D. Neufeld and G. Andermann, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 34, 1993 (1973)
- (17) M.M.A. Montaner et M. Galtier, J. Phys, Chem. Solids Vol.32, 55 (1971).

- (18) S.B.S. Sastry and C. Ramasastry, *J. Phys. Soc. Japan*, 18 1220 (1963).
- (19) J.A. Stepien, J. Auleytner, and K. Lukaszewi, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 10, 631 (1972).
- (20) J.H.O. Varley, *Nature* 174, 886 (1954)
- (21) ICRU Handbook 62, National Bureau of Standards, Washington, 1957, p.5.
- (22) Yu, A. Zaharov and V.A. Nevostruev, *Russ. Chem. Rev.* 37 (1), 61 (1968).
- (23) J. Cunningham, "Fragments in Irradiated Ionic Solids" "Radical Ions", E.T. Kaiser and L. Keven, Ed., Interscience, New York, N.Y. (1968), Cap. II.
- (24) G.E. Boyd and L.C. Brown, *The Journal of Phy. Chem.* Vol.74 Nº 19, (1970).
- (25) R.S. Eachus, P.R. Edwards, S. Subramanian and M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc., A*, 1704 (1968).
- (26) R.S. Eachus and M.C.R. Symons, *Ibid.*, 2433 (1968).
- (27) M.M. Crossgrove and M.A. Collins, *J. Chem. Phys.*, 52, 989 (1970).
- (28) C. Dimitropoulos, Tese de Doutorado, L'Université Scientifique e Medicale de Grenoble, França (1971).
- (29) A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press (1970).
- (30) E.C. da Silva, Tese de Mestrado, Instituto de Física-UNICAMP
- (31) R.A. Loudon, *Adv. Phys.*, 13, 423 (1964).
- (32) E.C. da Silva, G.M. Gualberto, H. Vargas and C. Rettori, *Chem. Phys. Letters*, Vol. 37, nº 1, 138 (1976).
- (33) E.C. da Silva, G.M. Gualberto, C. Rettori, H. Vargas, M.E. Foglio and G.E. Barberis, *J. Chem. Phys* (Aceito para publicação).
- (34) R.S. Eachus, P.R. Edwards, S. Subramanian and M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. A*, 1704 (1968)
- (35) D. Suryanarayana and J. Sobhanadri, *J. Chem. Phys.*, Vol. 61, Nº 7, 2827 (1974)

- (36) Kimihito Tagaya and Takeshi Nogaito, *J. Phys. Soc. of Japan*, 23, n^o 1, 70 (1967).
- (37) H. Vargas, C. Dimitropoulos, O. Constantinescu and D. Dautreppe, *Radiation Effects*, 18, 9 (1973).
- (38) T. Cole, *Proc. Nath. Acad. Sci. U.S.*, 46, 506 (1960).
- (39) P.W. Atkins et Al., *J.Chem. Soc.*, 4785 (1962).
- (40) J.C. Fayet et B. Thieblemont, *C.R.A.S.*, 261,1501 (1965)
C.R.A.S., 261,5420 (1965)
J.de Physique,27,C4-93 (1967)
- (41) Byberg, Jensen and Muns, *J. Chem. Phys.* 46, (1967)
- (42) Varian, E-Line EPR. System, Publicação N^o 87-125-012
- (43) J.E. Wertz and J.R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Mc Graw Hill (1972).
- (44) R.S. Alger, *Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications*, Interscience (1968).
- (45) T. Andersen, J.R. Byberg and K. Olesen, *Far. Soc.* 71, 12, 4129 (1967).
- (46) D. Suryanarayana and J. Sobhanadri, *J. Mag. Res.*, 16, 274 (1974).
- (47) J. B. Bates, *Chem. Phys. Letters* 26, N^o 1, 75 (1974).
- (48) P.A. Giguere and K. Herman, *Can. J. Chem.* 52, 3941 (1974).
- (49) L. Andrews, *J. Chem. Phys.* Vol. 63, n^o 10, 4465 (1975).
- (50) M.E. Jacox and D.E. Milligan, *J. Mol. Spectrosc.* 43, 148 (1972).
- (51) L.A. Kazarnovskii, G.P. Nikolskii, and T.A. Alletsova , *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 64, 69 (1949).
- (52) T.P. Whaley and J. Kleinberg, *J. Amer. Chem.Soc.* 73, 79 (1951)
- (53) A.D. McLachlan, M.C.R. Symons, and M.C. Townsend, *J.Chem. Soc.* 952 (1959).
- (54) I.J. Solomon and A.J. Kacmarek, *J.Phys. Chem.* 64, 168 (1960).
- (55) I.J. Solomon, A.J. Kacmarek, J.M. McDonauch, and K. Hattori, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 5640 (1960).

- (56) I.J. Solomon, K. Hattori, A. J. Kacmarek, G.M. Platz, and M.J. Klein, J. Amer. Chem. Soc. 84, 34 (1962).
- (57) A.D. Walsh, J. Chem. Soc. 2266 (1953).
- (58) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed.p.354, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960).
- (59) A.W. Richardson, R.W. Redding, and J.C.D. Brand, J. Mol. Spectrosc. 29, 93 (1969).
- (60) S. Schlick, J. Chem. Phys. 56, 654 (1972).
- (61) L. Andrews and R.C. Spiker, Jr., J. Chem. Phys. 59, 1863 (1973).
- (62) G.M. Gualberto, H. Vargas, C.A. Argüello and J. Pelzl, Fifth Intern. Conf. on Raman Spectroscopy, 2-8 Sep 1976 - Universität Freiburg - F.R, Germany
- (63) J.F. Scott, R.C.C. Leite, and T.C. Damen, Phys, Rev., Vol. 188, n^o 3, 1285 (1969).
- (64) J.E. Wertz and J.R. Bolton, Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, McGraw Hill (1972).
- (65) E.R. Lippincott and J.M. Stutman, J. Phys. Chem. 68,2926 (1964).
- (66) E.R. Johnson, The Radiation - Induced Decomposition of Inorganic Molecular Ions, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y.
- (67) E.J. Zavoisky, J. Phys. (R.S.S.R.), 9, 245 (1945).
- (68) P.W. Atkins and M.C.R. Symons, The Structure of Inorganic Radicals (Elsevier, Houston, 1967
- (69) J. A. Weil and J. H. Anderson, J. Chem. Phys. 28, 864 (1959)