

USP / IFQSC / SBI



8-2-000595

de

"ESPECTROSCOPIA ENTRE 10 E 4000 CM^{-1} .
APLICAÇÃO AOS MODOS VIBRACIONAIS
DA SODALITA NATURAL BRASILEIRA"

Sérgio Carlos Zilio

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos,
para obtenção do título de Doutor
em Ciências (Física Básica).

Orientador: Prof. Milton Ferreira de Souza

Departamento de Física e Ciências dos Materiais

São Carlos - 1983

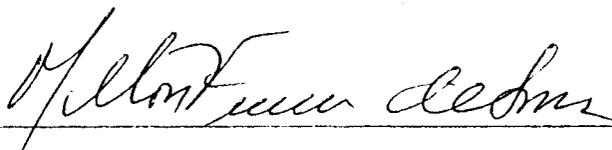
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

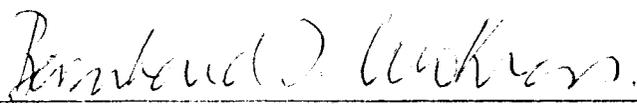
SERGIO CARLOS ZILIO

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20 DE abril DE 1983.

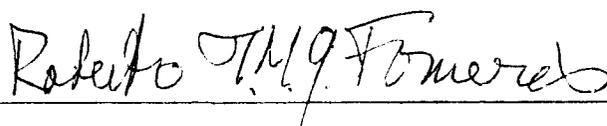
COMISSÃO JULGADORA:



Dr. Milton Ferreira de Souza - Orientador



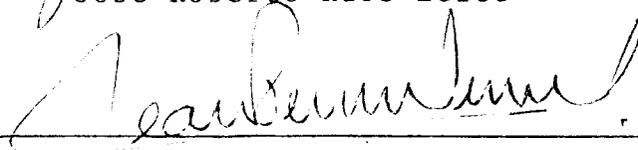
Dr. Bernhard J. Mokross



Dr. Roberto Ignácio M.G. Forneris



Dr. José Roberto Rios Leite



Dr. Jean Pierre Van der Weid

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Milton Ferreira de Souza pela orientação e amizade ao longo dos anos em que estive ligado ao grupo de cristais iônicos. Espero no futuro continuar merecedor de tal estima.

Aos demais membros do grupo, Jarbas, Vanderlei e Máximo, também agradeço pela amizade e pelas sugestões e contribuições à esta tese.

Aos colegas José Roberto e Lidério, com quem partilhei o início de minha formação acadêmica.

Ao Prof. Jan Slaets, pela montagem e aperfeiçoamento do sistema de aquisição de dados.

Sou grato aos técnicos: Domingos Aiello, pela montagem do sistema de vácuo; Edson Dias, pelo fornecimento de líquidos criogênicos; José Menegazzo, pela confecção da parte mecânica do interferômetro de Michelson e ao Carlos Trombela, pelas medidas de raios X.

O Prof. Paulo S. Pizani foi quem me deu ciência deste problema e gostaria de agradecer a ele pelas informações, sugestões e fornecimento das amostras de sodalita.

Aos demais técnicos, professores e pessoal administrativo, com que tem sido agradável conviver.

À minha esposa, pelo amor e paciência, dedico este trabalho.

ÍNDICE

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	iv
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I - PROPRIEDADES DA SODALITA	
1.1- Estrutura cristalográfica.....	5
1.2- Defeitos.....	7
1.3- Formação de centros de cor.....	14
1.4- Fonons $\vec{k} = 0$	16
1.5- Interação fonon-fonon.....	22
1.6- Modos ressonantes.....	26
CAPÍTULO II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
2.1- Espectroscopia com transformada de Fourier (ETF)	
a) Introdução.....	29
b) Teoria da ETF.....	31
c) Truncagem, apodização e resolução.....	34
d) Intervalos de amostragem.....	38
e) Reprodutibilidade de espectros.....	42
2.2- Detalhes do espectrômetro construído	
a) Parte óptica.....	46

b) Eletrônica.....	49
c) Software.....	51
d) Parâmetros experimentais.....	52
e) Bolometria.....	56
2.3- Outras técnicas utilizadas	
a) ITC.....	62
b) Espectroscopia dispersiva no IV.....	65
2.4- Preparação de amostras.....	66
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
a) Análises química e cristalográfica.....	69
b) Espectroscopia entre 4000 e 300 cm^{-1}	71
c) Espectroscopia abaixo de 170 cm^{-1} . Modos externos.....	80
d) Espectroscopia entre 15 e 80 cm^{-1} . Modos ressonantes devido à impurezas.....	86
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	89
CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
APÊNDICES	
I- Análise dos modos da sodalita	
a) Método da correlação.....	106
b) Aproximação super-rede.....	109
II- Software para ETF.....	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura	I.1 - Visão esquemática da estrutura da sodalita...	7
Figura	I.2 - Espectro da sodalita na região do IV mostrando a absorção das moléculas OH^- e H_2O	8
Figura	I.3 - Relações de dispersão para fonons e fótons...	16
Figura	I.4 - Transmissão IV da sodalita na região de modo interno.....	19
Figura	I.5 - Processo de dois fonons devido à anarmonicidade do momento de transição.....	23
Figura	I.6 - Processo de dois fonons devido à anarmonicidade do potencial.....	24
Figura	II.1 - Interferômetro de Michelson.....	32
Figura	II.2 - a) $\text{sinc } z$, $\text{sinc}^2(z/2)$	35
Figura	II.3 - Critério de Rayleigh para definir resolução..	36
Figura	II.4 - Espectro computado a partir de um interferograma discreto.....	40
Figura	II.5 - Esquema do interferômetro de Michelson construído.....	46
Figura	II.6 - Esquema da parte eletrônica.....	50
Figura	II.7 - Lógica da coleta de dados.....	53
Figura	II.8 - Interferograma típico obtido com o aparelho construído.....	55
Figura	II.9 - Espectro correspondente ao interferograma da Figura II.8.....	55
Figura	II.10- Esquema de bandas do bolômetro semiconductor..	57
Figura	II.11- Esquema de um bolômetro composto.....	58
Figura	II.12- Circuito elétrico para monitorar a voltagem do bolômetro.....	58
Figura	II.13- Visão geral do dewar que acomoda o bolômetro.	61

Figura II.14-	Detalhes das modificações realizadas no dewar da Janis para acomodar o bolômetro.....	62
Figura II.15-	Pico de ITC.....	64
Figura II.16-	Esquema óptico do espectrômetro PE-180.....	66
Figura III.1	- Padrão de difração de raios X da sodalita natural obtido pelo método de Debye-Scherrer...	70
Figura III.2	- Transmissão da sodalita entre 4000 e 1100 cm^{-1} ..	71
Figura III.3	- Divisão do pico localizado em 2020 cm^{-1}	73
Figura III.4	- Transmissão da sodalita tratada a 900 $^{\circ}\text{C}$ no vácuo na região 4000-1100 cm^{-1}	74
Figura III.5	- Variações no espectro da sodalita natural após incidência de raios X.....	74
Figura III.6	- Evolução das áreas dos picos em 1335 e 1395 cm^{-1} como função do tempo à temperatura de 395K.....	75
Figura III.7	- Transmissão da sodalita tratada a 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de oxigênio.....	76
Figura III.8	- Transmissão da sodalita tratada a 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio.....	77
Figura III.9	- Espectro na região de modo interno para a amostra tratada a 900 $^{\circ}\text{C}$ no vácuo.....	78
Figura III.10-	Transmissão da sodalita dopada com potássio na região de modo interno.....	79
Figura III.11-	Transmissão da sodalita dopada com potássio entre 2100 e 1200 cm^{-1}	79
Figura III.12-	Coeficiente de absorção da sodalita natural entre 80 e 260 cm^{-1}	80
Figura III.13-	Coeficiente de absorção da sodalita natural entre 70 e 170 cm^{-1}	81
Figura III.14-	Coeficiente de absorção da sodalita tratada a 900 $^{\circ}\text{C}$ no vácuo.....	82

Figura III.15- Coeficiente de absorção da sodalita irradiada...	82
Figura III.16- Coeficiente de absorção da sodalita dopada com Br^- entre 80 e 260 cm^{-1}	83
Figura III.17- Coeficiente de absorção da sodalita dopada com Br^- entre 70 e 170 cm^{-1}	84
Figura III.18- Coeficiente de absorção da sodalita dopada com K^+ entre 80 e 260 cm^{-1}	84
Figura III.19- Coeficiente de absorção da sodalita dopada com K^+ entre 70 e 170 cm^{-1}	85
Figura III.20- Coeficiente de absorção da sodalita natural entre 15 e 80 cm^{-1}	86
Figura III.21- Pico de ITC em 20K.....	87
Figura III.22- Pico de ITC em 49K.....	87
Figura III.23- Espectro entre 20 e 80 cm^{-1} da sodalita tratada a 900 °C no vácuo.....	88
Figura IV.1 - Duas possibilidades quanto à relação de dispersão $w = w(k)$ da sodalita.....	91
Figura IV.2 - Possíveis mecanismos de relaxação do Na^+	97
Figura IV.3 - Mecanismo de formação do pico em 545 cm^{-1}	98

LISTA DE TABELAS

Tabela	I.1-	Informações cristalográficas da sodalita.....	6
Tabela	I.2-	Atribuição da cor de algumas sodalitas ultramarinas à radicais contendo enxofre.....	12
Tabela	I.3-	Tabela de caracteres para o grupo Td.....	17
Tabela	I.4-	Modos vibracionais do grupo SiO ₄	18
Tabela	I.5-	Identificação dos modos vibracionais da sodalita.....	19
Tabela	I.6-	Classificação dos modos Raman e IV ativos da sodalita.....	21
Tabela	II.1-	Divisores de feixe disponíveis.....	47
Tabela	II.2-	Filtros disponíveis.....	48
Tabela	II.3-	Espessuras das amostras utilizadas neste trabalho.....	68
Tabela	III.1-	Tabela comparativa dos modos da sodalita sujeita a diversos tratamentos.....	85
Tabela	IV.1-	Sobretons dos modos da estrutura alumino-silicato.....	90
Tabela	IV.2-	Atribuição de alguns modos da região 4000-1100 cm ⁻¹ a radicais orgânicos.....	93
Tabela	IV.3-	Comparação entre picos Raman e IV na região de modo externo.....	99
	a.1-	Tabela parcial de correlação para o grupo Td..	107
	a.2-	Correlação da translação do cloro na simetria local com a pontual.....	107
	a.3-	Número e simetria dos modos para cada átomo da rede da sodalita.....	108
	b.1-	Representação das posições e vibrações de cada espécie atômica.....	109

b.2- Modos do complexo TO_4 na rede da sodalita.....	111
b.3- Classificação dos modos Raman ativos em termos da intensidade.....	113

RESUMO

As técnicas de espectroscopia interferométrica no infravermelho distante e espectroscopia dispersiva no infravermelho médio foram utilizadas para o estudo das propriedades vibracionais da sodalita natural. As medidas na região do infravermelho distante foram feitas com um espectrômetro com transformada de Fourier, que opera entre 10 e 400 cm^{-1} , e um bolômetro semicondutor composto, ambos desenvolvidos em nosso laboratório. Os fonons $\bar{k} = 0$ foram medidos abaixo de 260 cm^{-1} , permitindo a elaboração de uma crítica à aproximação "super rede", que possibilita a classificação dos modos Raman e infravermelho ativos como fortes ou fracos. Através da substituição química de Na^+ por K^+ e Cl^- por Br^- conseguimos analisar qualitativamente quais modos da região de modo externo correspondem às vibrações do tetraedro Na_4Cl . O estudo dos modos ressonantes associados às vibrações de impurezas moleculares nos deram indícios de que o defeito responsável por dois processos de relaxação dielétrica observados e pelo centro paramagnético visto em medidas anteriores de EPR é um carbonato complexo. Foram observados ainda modos na região do infravermelho médio que correspondem a processos de dois fonons.

ABSTRACT

The techniques of far infrared interferometric spectroscopy and infrared dispersive spectroscopy have been used to study vibrational properties of natural brazilian sodalite. Measurements in the far infrared region were made with a Fourier transform spectrometer, which operates between 10 and 4000 cm^{-1} and a composite semiconductor bolometer, both of our own construction. Phonons $\bar{k} = 0$ were measured below 260 cm^{-1} , allowing a comparison to the "super-lattice" approximation, which enables the classification of the Raman and infrared active modes as either strong or weak. Upon chemical substitution of K^+ in place of Na^+ and Br^- for Cl^- , we were able to qualitatively identify which modes of the external mode region are related to vibrations of the Na_4Cl tetrahedron. Measurements of resonant modes associated to vibrations of molecular impurities, gave us an indication that the defect related to two observed dielectric relaxation processes and to a paramagnetic center seen in earlier EPR measurements is a complex carbonate. Modes in the mid infrared region, corresponding to two phonon process, were also observed.

INTRODUÇÃO

A sodalita é um alumino-silicato que recebeu muita atenção durante a última década devido às propriedades fotocromicas e catodocromicas associadas a centros F criados em vacâncias de halogêneos. Estas propriedades, que serão revistas adiante, fizeram-na candidata natural à tela persistente de traço escuro para tubos de raios catódicos (TRC)¹⁻³, nos quais o fósforo comumente usado é substituído por sodalita sintética. Ao incidir sobre a tela o elétron cria centros F, produzindo assim um ponto de coloração rósea na sodalita, que é inicialmente branca. Esta coloração persiste até o momento em que a tela é iluminada com luz visível, a qual destrói os centros de cor.

Com o intuito de se entender o mecanismo de formação do centro de cor e sua posterior destruição por radiação visível, várias técnicas experimentais foram empregadas. Em particular, espectros de espalhamento Raman (R)⁴⁻⁶ e absorção infravermelha (IV)^{7,8} foram obtidos, tanto para a amostra sintética como para a natural, numa tentativa de se entender os fonons da rede. Entretanto, como este material possui estrutura cristalográfica complexa, com 46 átomos por célula unitária, tal entendimento é difícil e está ainda incompleto. A maneira tradicional de se calcular o número e simetrias dos fonons do centro da zona de Brillouin ($\vec{k}=0$) para um cristal qualquer é através do método da correlação, que será revisto brevemente no Apêndice I-a. Numa tentativa de se obter mais informações do que este método permite, Ariai e Smith⁶ propuseram uma aproximação denominada "super-rede", que possibilita a classificação dos modos infravermelho e Raman ativos como fortes ou fracos. Este procedimento é razoavelmente bem sucedido em explicar qualitativamente o espectro Raman da sodalita obtido por eles, bem como os dados de infravermelho disponíveis na época (aci

ma de 300 cm^{-1}).

A rede da sodalita apresenta átomos cujas ligações tem carácter covalente (Si, Al, O), enquanto que outros ligam-se ionicamente (Na, Cl). As vibrações internas do complexo TO_4 (onde T=Si ou Al) ocorrem no intervalo de frequências que se estende de 350 a 1100 cm^{-1} e que é denominado, por motivos óbvios, de região de modo interno. Através da substituição de Si por Ge e Al por Ga, Stroud et al⁸ puderam identificar quais modos desta região correspondem à vibrações do tipo estiramento e flexão deste complexo.

Para frequências abaixo de 300 cm^{-1} (região de modo externo), onde Na e Cl (ou Br no caso da bromo-sodalita) desempenham papel importante concernente aos fonons desta região, as medidas no infravermelho estendem-se apenas até 150 cm^{-1} . Abaixo disto não existem dados disponíveis para serem comparados com o esquema da "super-rede", que prevê para esta região cinco linhas IV fortes e três fracas. A referência 8 mostra duas linhas fortes em 294 e 200 cm^{-1} e duas fracas em 250 e 170 cm^{-1} , de forma que deve-se esperar ainda três absorções intensas e uma fraca abaixo de 150 cm^{-1} . O estudo dos fonons desta região é interessante para testar a aproximação proposta.

Por outro lado, a sodalita pode apresentar uma série de defeitos na sua estrutura, alguns deles paraelétricos. Já no caso da amostra sintética, que é crescida com materiais ultra-puros, podemos ter OH^- substituindo o halogênio (Cl^- , Br^- ou I^-), H^- fora de centro⁹, pares de vacâncias¹⁰ e água adsorvida. Desta forma, é lógico esperar-se que a sodalita natural possua, além destes, outros tipos de defeitos tais como cálcio, ferro, cobre, magnésio, etc., que estão presentes no ambiente de crescimento. Estas impurezas adicionais modificam as propriedades da sodalita e provocam a ocorrência de um outro tipo de centro de cor que está

associado simultaneamente a um centro dipolar elétrico¹¹ e a um centro paramagnético⁶².

O objetivo desta tese consiste em estudar as propriedades vibracionais da sodalita natural usando principalmente as técnicas de espectroscopia com transformada de Fourier na região do infravermelho distante e espectroscopia dispersiva no infravermelho médio. Dois enfoques são dados a este problema: (a) o estudo dos fonons $\vec{k}=0$ para comparação com medidas de espalhamento Raman e com as previsões da aproximação "super-rede" e (b) determinação de vibrações moleculares e modos ressonantes associados a defeitos da amostra natural, numa tentativa de correlacioná-los com algumas propriedades físicas que ainda não foram suficientemente esclarecidas.

O Capítulo I apresenta uma discussão a respeito das propriedades da sodalita: sua estrutura, defeitos, propriedades vibracionais, centros de cor e dipolar e os modelos que os explicam. O Capítulo II aborda as técnicas experimentais dando particular ênfase à espectroscopia com transformada de Fourier. Como esta técnica é nova no DFCM e ainda pouco difundida no Brasil resolvemos apresentá-la com certo detalhamento. Parte do capítulo é dedicada à descrição do espectrômetro construído. Outras técnicas auxiliares, explicitamente ITC e espectroscopia dispersiva no IV, foram utilizadas para correlacionar as propriedades dos defeitos da rede da sodalita e serão revistas brevemente. O Capítulo III é dedicado à apresentação dos resultados experimentais, sem haver entretanto uma discussão detalhada a seu respeito. Este ponto será abordado no Capítulo IV, onde procuraremos explicá-los através de modelos simples.

Finalmente, o Apêndice I mostra de que maneira podemos calcular o número e simetrias dos fonons da rede através do método da correlação e da aproximação super-rede, enquanto que o Apêndice

dice II traz os programas utilizados no espectrômetro com transformada de Fourier, com o intuito de beneficiar futuros usuários do aparelho.

CAPÍTULO I

PROPRIEDADES DA SODALITA

1.1- Estrutura cristalográfica

A sodalita, composto com estrutura do tipo alumino-silicato, é atualmente o melhor material para ser usado em dispositivos que se utilizam do fenômeno do catodocroísmo (mudança de cor devido à incidência de elétrons) para armazenar informações³. Esta preferência se deve à rapidez com que centros de cor são criados em condições de contraste maior que 50% e à facilidade em se apagar a informação por meio da destruição destes com luz visível. No entanto, o problema tecnológico que ainda persiste é que após certo tempo de uso, o material adquire uma coloração de fundo azulada que diminui o contraste da informação.

A sodalita pode ser crescida pela técnica hidrotérmica na forma de monocristais de dimensões reduzidas^{12,15,16} ou encontrada naturalmente em forma de mineral, que apresenta coloração azul escura devido a um centro de cor localizado num dos oxigênios da estrutura alumino-silicato^{11,62}. Sua composição química ideal é $\text{Na}_8 (\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24})\text{X}_2$, onde X=Cl, Br ou I e o parâmetro de rede é 8,87 Å no caso da cloro-sodalita. Sua estrutura cúbica, $T_d^4(P_{43}n)$, foi inicialmente determinada por Pauling¹³ e posteriormente refinada por Löns e Schulz¹⁴. Ela pode ser entendida como segue: tetraedros SiO_4 e AlO_4 juntam-se alternadamente de maneira a formar a estrutura alumino-silicato mostrada na Figura I.1(a), que de agora em diante passaremos a denominar simplesmente de "gaiola". Esta unidade básica ocorre também no caso da zeolita¹⁹, só que as gaiolas estão interligadas por prismas hexagonais contendo oxigênios, desenvolvendo-se entre elas grandes cavidades que permitem

a adsorção de vários tipos de moléculas e dão à zeolita propriedades catalíticas. A célula unitária da sodalita é composta por duas destas gaiolas que diferem pela troca de átomos Al e Si e por um pequeno deslocamento dos átomos de oxigênio. No interior do alumino-silicato, tetraedos Na_4X fornecem a necessária compensação de cargas (Figura I.1(b)). A ligação entre os átomos da gaiola tem carácter predominantemente covalente, ao passo que a ligação Na-X é do tipo iônico. As Tabelas I.1(a) e (b) apresentam detalhes cristalográficos a respeito da estrutura em questão.

TABELA I.1 - Informações cristalográficas da sodalita (tomadas da referência 14).

ÁTOMOS	SIMETRIA	POSIÇÃO DE
	LOCAL	WYCKOFF
2Cl	T	2(a)
8Na	C_3	8(e)
6Si	S_4	6(d)
6Al	S_4	6(c)
24O	C_1	24(i)

(a)

DISTÂNCIAS ATÔMICAS (Å)			ÂNGULOS (°)	
SiO_4	Si-O	1.628	O-Si-O	107.7
	O-O	2.629 2.714		113
AlO_4	Al-O	1.728	O-Al-O	108.5 111.3
	O-O	2.806 2.855	Si-O-Al	138.3
Na_4Cl	Na-Cl	2.730		
	Na-O	2.351		

(b)

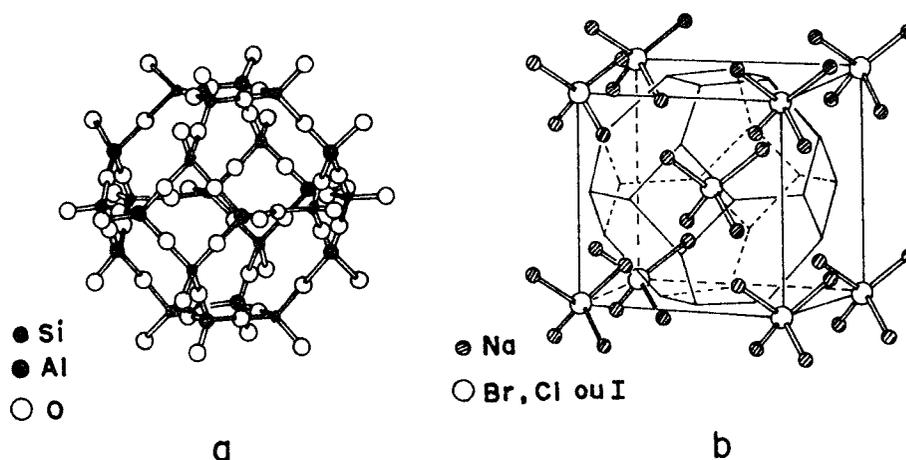


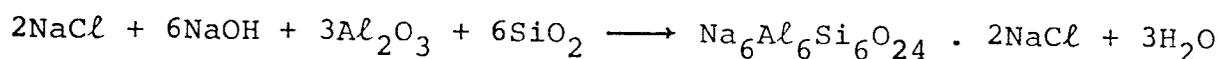
FIGURA I.1 - Visão esquemática da estrutura da sodalita.

I.2- Defeitos

O mecanismo de formação de centros de cor na sodalita depende intimamente de defeitos presentes na sua estrutura. Abaixo fazemos uma relação destes, mencionando as técnicas experimentais utilizadas para sua determinação. Vamos começar abordando o caso da sodalita sintética, posto que esta foi objeto de um número maior de estudos, sendo portanto mais conhecida.

(a) OH⁻

A sodalita sintética é usualmente crescida em forma de pequenos monocristais pela técnica hidrotérmica de alta temperatura^{15,16} combinando-se os reagentes através da reação:



O hidróxido de sódio, dissolvido em água destilada de maneira a formar uma solução 10M, é usado como solvente no processo de crescimento. Esta molaridade indica um excesso de 70% de

NaOH em relação aquilo que é necessário para satisfazer a equação acima. Este excesso faz com que alguns halogêneos (Cl^-) sejam substituídos por OH^- , o que pode facilmente ser visto no espectro de infravermelho¹⁷ mostrado na Figura I.2. Este apresenta uma linha estreita em 3635 cm^{-1} , que está bastante próxima do estiramento da molécula OH livre (3569 cm^{-1}) e da vibração do OH^- em NaOH (3640 cm^{-1}). Medidas comparativas com $Mg(OH)_2$ dão a estimativa que 10% dos halogêneos são substituídos pela hidroxila⁹.

Um ponto interessante a ser discutido é que embora o potencial elétrico na vizinhança local do Cl^- em sodalita seja bastante similar ao do Cl^- em NaCl, como foi mostrado teoricamente por Alig¹⁰, nenhum comportamento paraelétrico pode ser associado ao ânion OH^- ⁹. Este, no caso do KCl, tunela entre posições que correspondem a mínimos de um potencial de múltiplos poços equivalentes, dando origem a processos de relaxação dielétrica que não acontecem no caso da sodalita.

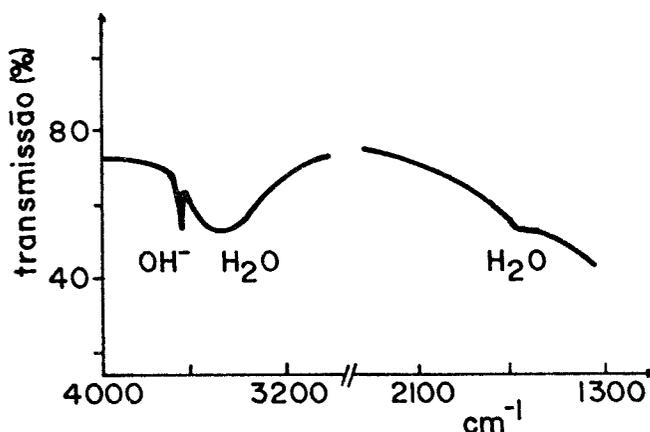


FIGURA I.2 - Espectro da sodalita na região do IV mostrando a absorção das moléculas OH^- e H_2O (tirado da ref. 8).

Por outro lado, Todd¹⁵ mostrou que sodalitas crescidas em NaOH com molaridade inferior a 10M, apresentam uma segunda fa-

se, chamada noseana básica, cuja composição química é $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{NaOH} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ e parâmetro de rede 9.15 Å. A presença desta fase diminui o fotocromismo da sodalita, pois como veremos adiante, a presença de OH^- em lugar de Cl^- é fundamental no mecanismo de formação dos centros de cor.

(b) H_2O

O espectro de absorção no infravermelho revela ainda a presença de água pois esta possui picos característicos, com modos vibracionais de estiramento e flexão ocorrendo em torno de 3480 e 1660 cm^{-1} respectivamente¹⁸. Taylor et al¹⁷ usaram a técnica de análise termohigrométrica (ATH) para estudar a quantidade de água e OH^- liberados pela amostra como função da temperatura. Seus resultados indicam que uma fração da água está adsorvida, ligando-se através do oxigênio a um cátion e pode ser removida aquecendo-se a amostra a -150°C . Por outro lado, parte da água liga-se também através dos dois hidrogênios a oxigênios da superfície dos grãos e é removida apenas após aquecimento a 450°C pois esta ligação é mais forte que a descrita anteriormente. As medidas de ATH foram correlacionadas com a absorção no IV e os resultados acima descritos mostram que tipo de adsorção é similar à que acontece na zeolita¹⁹, o que era de se esperar já que as duas estruturas são bastante parecidas.

Por outro lado, o desaparecimento da banda do OH^- só ocorre no intervalo de temperatura entre 650 e 850 $^\circ\text{C}$ e depende do tamanho dos grãos que compõem o pó sob estudo. Isto indica que a taxa de liberação da hidroxila é governada pela distância que ela se difunde pela rede até alcançar a superfície do grão e esta taxa será menor quanto maior for o tamanho deste.

(c) Pares de vacâncias

Embora não observados experimentalmente até o momento, pares de vacâncias são considerados como possíveis defeitos na estrutura da sodalita. O aquecimento deste material remove o halogênio alcalino sem produzir uma transição de fase^{1,3,20}, portanto, algumas das gaiolas passam a ter vacâncias de Na^+ e Cl^- . Através de considerações energéticas usando uma extensão do modelo de Born, Alig¹⁰ mostra que as vacâncias podem estar emparelhadas à temperatura ambiente e discute as possíveis configurações dos 3 Na^+ restantes dentro da gaiola. Como corolário deste trabalho mostra-se que os potenciais eletrostáticos na posição do Cl^- são bastante similares no NaCl e sodalita, como já mencionamos anteriormente.

(d) centro $\text{U}(\text{H}^-)$ fora de centro

Este tipo de centro pode ser criado aquecendo-se a sodalita a 300 °C em atmosfera de H_2 durante vários minutos. Como um número substancial de impurezas OH^- estão presentes, elas podem reagir com H_2 dando H^- e água. Associados a este defeito, uma banda de absorção em 555 cm^{-1} e uma banda UV em 2100 \AA identificam-no como centro U^9 . Estas bandas crescem simultaneamente com o decréscimo da absorção IV do OH^- e praticamente reproduzem os resultados do centro U em halogenetos alcalinos. Tal defeito exibe ainda um pico na perda dielétrica, descrito por um processo de relaxação tendo uma energia de ativação de 36 meV. Como o H^- é uma impureza monoatômica que entra na rede da sodalita ocupando um sítio de halogênio, seu comportamento paraelétrico pode ser explicado supondo-se que ela ocupa um lugar que não coincide com o ponto da rede (fora de centro).

(e) Radicais contendo enxofre

A adição de enxofre à sodalita sintética é uma prática comum quando se deseja realçar suas propriedades fotocromicas, o que veremos na próxima secção. Esta nova impureza provoca o surgimento de alguns radicais que são estudados principalmente pelas técnicas de EPR e luminescência. Levando-se em conta que as conclusões obtidas com estes estudos são um tanto quanto especulativas e que as amostras de sodalita que estudamos não mostraram nenhum traço de enxofre, vamos mencionar os trabalhos realizados a este respeito apenas para completeza do presente levantamento.

Mc Laughlan e Marshall²¹ utilizaram a técnica de EPR e absorção no visível para relacionar alguns radicais contendo enxofre com a coloração de algumas espécies de sodalita ultramarina (lazurita). A Tabela I.2 mostra os radicais encontrados e as respectivas colorações a eles atribuídas. Em particular, para o caso do S_3^- , responsável pela cor azul da sodalita ultramarina, admite-se que ele ocupa gaiolas que não contenham Na^+ , já que nenhuma interação hiperfina foi observada, seu tamanho é relativamente grande para caber dentro do tetraedro de sódios e é relativamente livre para rodar. Isto implica que para haver compensação de cargas, a razão Al:Si não deve ser 1:1, o que realmente já havia sido observado por Jaeger²², que encontrou razões de até 1:1,5 em ultramarinas bastante azuladas.

Bershchov et al²³ estudaram monocristais de sodalita através de EPR e luminescência. Encontrou-se o radical SO_4^- localizado na posição de um halogênio, ao qual eles atribuem a cor azul de sua amostra. Encontrou-se ainda S_2^- através de luminescência e íons O_2^- que estão localizados em posições não equivalentes, que são idênticas em simetria mas diferem quanto à força do campo cristalino. Um ponto importante deste estudo é que ficou evidenciada

uma distribuição parcialmente randômica de Al entre as posições estruturais de Al e Si das gaiolas.

radical	cor
SO_3^-	branca
$SO_3^- + SSO^-$	amarela
$SO_3^- + SSO^- + S_3^-$	verde
S_3^-	azul

TABELA I.2 - Atribuição da cor de algumas sodalitas ultramarinas a radicais contendo enxofre (da ref. 21).

(f) Defeitos na sodalita natural

Pelo que vimos até agora pode-se concluir que uma variedade de defeitos muito grande pode ser criada na rede da sodalita, a maior parte substituindo o halogênio. Em amostras naturais a situação é ainda mais dramática, posto que uma série de impurezas tais como ferro, magnésio, cobre, cálcio, etc. podem se incorporar à estrutura. Como não existe praticamente nenhum estudo a respeito destes defeitos, vamos omiti-los da presente discussão. Vamos tratar de apenas dois trabalhos a respeito da sodalita natural, ambos propondo modelos para a formação do centro que lhe dá cor azulada.

Van den Brom et al¹¹ descobriram, através de medidas de perda dielétrica, um centro dipolar elétrico exibindo dois processos de relaxação com energias de ativação de 150 e 55 meV. Sob radiação X a concentração destes dipolos diminui ao passo que apa

recem simultaneamente o centro de cor e um centro paramagnético com $g=2.011$. O centro dipolar é então considerado como precursor destes dois últimos.

O modelo proposto baseia-se na distribuição parcialmente aleatória de átomos Al^{+3} em sítios que deveriam estar ocupados por Si^{+4} . Sempre que Al^{+3} ocupa o lugar do Si^{+4} , aparece um íon metálico intersticial (Na^+) que age como compensador de cargas e fornece o momento dipolar elétrico observado nas medidas. A incidência de raios X destrói o complexo $Al-Na$, fazendo com que o Na^+ fique com um elétron preso, destruindo assim seu momento de dipolo. Tal elétron provém do oxigênio localizado na vizinhança imediata do Al^{+3} , o qual fica então com um buraco, responsável pelo centros de cor e paramagnético. A hipótese de um buraco fortemente ligado ao oxigênio vem do fato que g é maior que o do elétron livre (centro F) e nenhuma interação hiperfina é observada. O único ponto falho deste modelo é que ao receber o elétron o Na^+ se transforma em Na^0 e este deveria ser observado em medidas de EPR, o que na realidade não acontece.

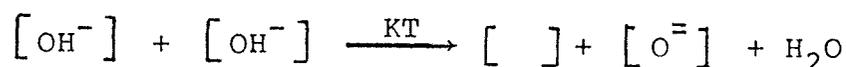
Hassib et al²⁴ explicam a cor azulada da sodalita como tendo a mesma origem que a coloração de fundo da amostra sintética sujeita a vários ciclos de geração e destruição de centros F. Através de medidas de EPR e absorção óptica eles propõem um modelo no qual o centro F colapsa em agregados de sódio coloidal, resultando assim na coloração permanente da sodalita. Sua conclusão encontra apoio no fato que a linha de ressonância paramagnética eletrônica obtida por eles desaparece a $97^{\circ}C$ enquanto que o sódio metálico funde a $97.5^{\circ}C$. Entretanto, medidas recentes de EPR⁶² indicam que este modelo não se aplica à sodalita natural brasileira.

1.3- Formação de centros de cor

A coloração rósea obtida na sodalita sintética após irradiação foi estudada com a técnica de EPR por Hodgson et al²⁵ e Mc Laughlan e Marshall²⁶ e atribuída à formação de centros F. O espectro de 13 linhas obtido está associado a elétrons presos a vacâncias de Cl^- , com quatro vizinhos $^{23}Na^+$ (cada um com spin nuclear 3/2) coordenados tetraedricamente ao seu redor, de forma que o número de linhas observado é explicado pela interação hiperfina entre o centro F e seus vizinhos.

Bolwijn et al²⁷ verificaram de que maneira a frequência do máximo do pico de absorção óptica varia com o parâmetro da rede. Se pensarmos no modelo do elétron confinado a uma caixa cúbica²⁸ e supusermos que a aresta da caixa é proporcional ao parâmetro de rede, veremos que os dados obtidos por eles satisfazem a lei de Ivey, o que mostra a similaridade entre os centros F da sodalita e do halogeneto alcalino.

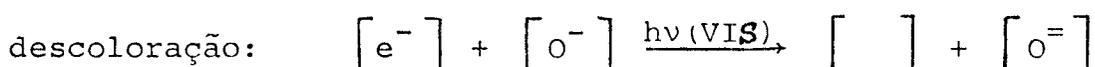
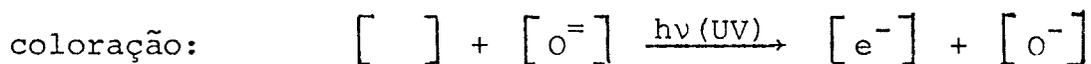
Uma vez estabelecido o responsável pela cor da sodalita irradiada, resta agora discutir de que maneira são formadas as vacâncias e qual o átomo que cede o elétron para formar o centro F. A sodalita recém-crescida não apresenta propriedades fotocromicas, sendo necessário tratá-la a 800 °C em atmosfera inerte ou de hidrogênio para que fique sensitizada. Podemos entender este fato supondo que inicialmente não existem vacâncias e que o tratamento em altas temperaturas faz com que o OH^- se difunda pela rede e reaja de acordo com a equação:



A água é facilmente removida nesta temperatura e como produto final temos uma vacância e um oxigênio duplamente negati-

vo em sítios de Cl^- . Isto explica a geração das vacâncias. A dopagem com S^{2-} faz com que o número delas aumente para que haja compensação de carga extra introduzida no lugar do Cl^- e como consequência há também um acréscimo do fotocromismo.

O próximo passo é encontrar o doador do elétron. Inicialmente pensou-se no átomo de enxofre pois este aumenta as propriedades fotocromicas. Ballentyne e Bye²⁹ descartaram esta hipótese mostrando haver fotocromismo em amostras sem nenhum traço de enxofre. O espectro UV mostra uma banda característica em 4.7 ev. A incidência de radiação com esta frequência provoca a transferência do elétron para a vacância de maneira a formar o centro F, que possui uma absorção no visível (530 nm no caso da cloro-sodalita). Dopagens da amostra com outros elementos do grupo VIb (Se, Te) não alteram a banda no UV embora também aumentem o fotocromismo, portanto é lógico supor-se que o doador de elétron não é o enxofre. O candidato provável, de acordo com a referência 29, é o O^{2-} localizado no sítio do Cl^- , de acordo com as reações:



No entanto existe ainda a possibilidade de que o doador seja um dos oxigênios da gaiola. Medidas recentes de espalhamento Raman⁵ indicam que a banda em 460 cm^{-1} , atribuída à flexão Si-O, é bastante intensa para a amostra descolorida mas desaparece com a criação do centro F, o que vem apoiar esta hipótese.

Os modelos para o centro de cor da sodalita natural são dois: o do oxigênio que perde um elétron e o do sódio coloidal. Como eles já foram discutidos na seção anterior, vamos omiti-los presentemente.

1.4- Fonons $\vec{k} = 0$

Num sólido perfeito temos simetria translacional, de forma que o vetor de onda \vec{k} é um bom número quântico e deve se conservar em processos em que um fóton é absorvido resultando num fonon da rede. A Figura I.3 mostra as relações de dispersão para um cristal linear diatômico e para o fóton, onde $\omega = ck$. Desta figura vemos que apenas fonons com $\vec{k}=0$ (centro de zona) podem ser criados.

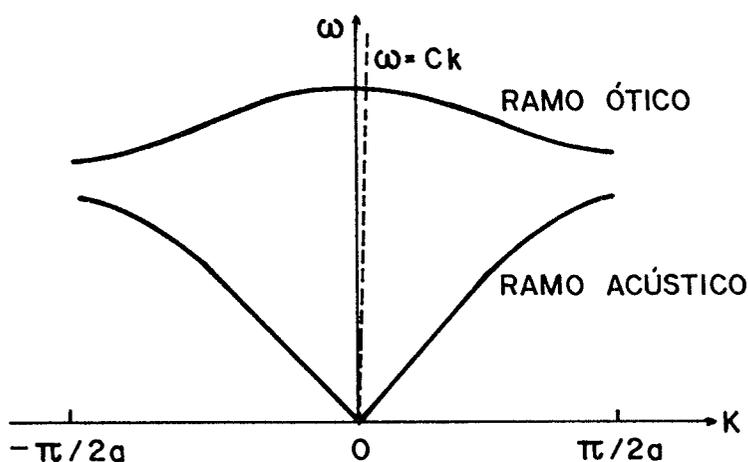


FIGURA I.3 - Relações de dispersão para fonon (linha cheia) e fóton (linha pontilhada).

A absorção via dipolo elétrico envolve um elemento de matriz do tipo $\langle \Psi_i | \vec{r} | \Psi_f \rangle$ onde o estado fundamental $|\Psi_i\rangle$ se transforma em linguagem de teoria de grupos, de acordo com a representação totalmente simétrica. Para que o elemento da matriz acima não seja nulo, o estado final deve ter a mesma simetria (representação) que $\vec{r} (x,y,z)$ de forma que o produto direto destas representações contenha a representação totalmente simétrica. Já no caso do espalhamento Raman, o estado final deve se transformar da mesma maneira que o produto das coordenadas $(xz,xy,etc.)$. As tabelas de caracteres geralmente nos dão este tipo de informação.

O grupo espacial ao qual a sodalita pertence é o T_d^4 . Podemos ver na Tabela I.3 que os modos Raman ativos são A_1 , E e T_2 ao passo que os modos IV ativos são os T_2 .

Td	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$2z^2-x^2-y^2$ x^2-y^2
T_1	3	0	-1	-1	1	\bar{R}	
T_2	3	0	-1	1	-1	\bar{T}	x, y, z^2 x^2, y^2, xy

TABELA I.3 - Tabela de caracteres para o grupo Td.

Análises usando o método da correlação ou a aproximação super-rede descritos no apêndice I indicam que o número total de modos $\vec{k} = 0$ é:

$$4A_1 + 6A_2 + 10E + 17T_1 + 19T_2$$

Um dos modos T_2 representa o fonon do ramo acústico (translação com $\omega = 0$) de forma que os modos Raman ativos são: $4A_1 + 10E + 18T_2$ e os infravermelhos ativos: $18T_2$.

Para um melhor entendimento dos modos de vibração da rede da sodalita, convém dividi-los em modos internos ($300-1100 \text{ cm}^{-1}$) e externos ($< 300 \text{ cm}^{-1}$). Esta classificação baseia-se no fato de

que os O^- leves são ligados covalentemente aos alumínio e silícios de modo que os fonons da estrutura alumino-silicato terão frequências mais altas que os do resto da rede. Isto quer dizer que as vibrações dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 estão razoavelmente desacopladas do tetraedro Na_4Cl . Os modos externos correspondem à librações, estiramentos e flexões do grupo Na_4Cl , bem como à librações do tetraedro de oxigênios.

Como ponto de partida para a análise dos modos internos, a Tabela I.4 mostra os modos de vibração IV ativos do complexo SiO_4 "livre" (simetria T_d), cujas simetrias são A_1, E, T_2 e T_2 com frequências designadas respectivamente por ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 .

TABELA I.4 - Modos vibracionais do grupo SiO_4 "livre" (dados da ref. 6).

MODO	SIMETRIA	FREQUÊNCIA (cm^{-1})
ν_1	A_1	770
ν_2	E	350
ν_3	T_2	1150
ν_4	T_2	510

A Figura I.4 apresenta um espectro IV da sodalita (obtido neste trabalho) na região de modo interno. Dele se vê que alguns dos picos de absorção estão em frequências bastante próximas das listadas na Tabela I.4. Stroud et al⁸ fizeram a substituição química de Si por Ge e Al por Ga e puderam assim identificar os átomos envolvidos em cada tipo de vibração. Suas conclusões estão

listadas na Tabela I.5.

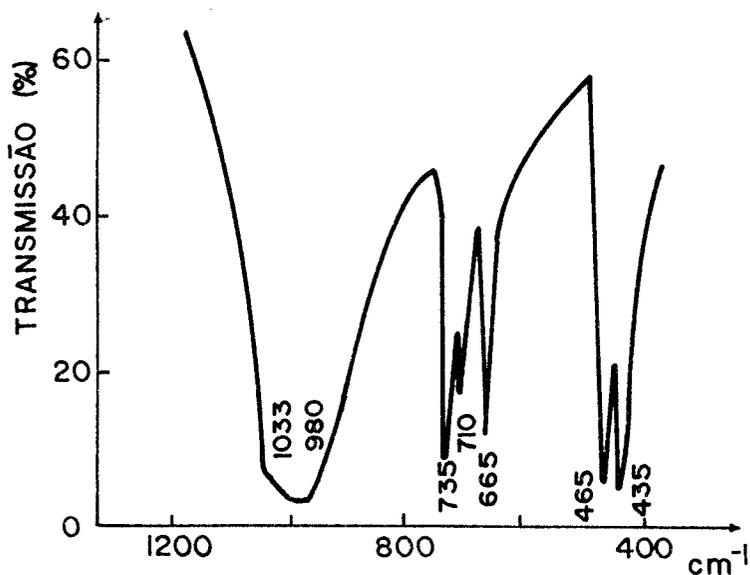


FIGURA I.4 - Transmissão IV da sodalita na região de modo interno.

TABELA I.5 - Identificação de modos vibracionais da sodalita (da ref. 8). e = estiramento f = flexão

FREQUÊNCIA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO DA BANDA
992	Si - O e
740	O - Si - O f
715	O - Al - O f
670	Al - O e
470	Si - O f
435	Al - O f
410	Si - O - Al

Na aproximação super-rede, descrita no Apêndice I, apenas os átomos de Si, Al e Cl são considerados, de forma que a nova rede gerada tem simetria Oh^3 . Desta forma, os modos A_{1g} , E_g e T_{2g} , que são Raman ativos neste novo grupo, darão espalhamento forte (RS) na rede da sodalita ao passo que os modos A_{2u} , E_u e T_{1u} darão espalhamento Raman fraco (RW) e os outros modos serão inativos. Similarmente os modos T_{1u} darão absorção infravermelho forte (IVS) e os modos T_{2g} contribuirão para absorção fraca (IVW). Este é portanto um esquema para se distinguir linhas fortes e fracas. Dentro dele não é possível fazer qualquer afirmação a respeito dos modos T_{1u} translacionais (TR) nos quais átomos de uma mesma espécie estão sujeitos à translações idênticas. Estes modos se transformam como T_2 na simetria T_d e darão simultaneamente linhas RS e IVS. Ariai e Smith⁶ fizeram medidas de espalhamento Raman com luz polarizada e puderam analisar seus resultados, bem como os de IV⁷, de acordo com a classificação acima. A Tabela I.6 compara os modos previstos e observados e para isto utiliza as vibrações do complexo TO_4 livre na classificação dos modos internos. Na região de modo externo os resultados são os da referência 8.

Na região ν_3 , a absorção IV mostrada na Figura I.4 indica um pico múltiplo por volta de 985 cm^{-1} de forma que se torna difícil a comparação com medidas de espalhamento Raman. É bastante provável que os dois picos ausentes da Tabela I.6 estejam encobertos pelo existente em 985 cm^{-1} .

Na região ν_1 não existe modo IV ativo, ao passo que na região ν_4 os três modos previstos são observados. No entanto o esquema não é satisfatório com relação à linha em 732 cm^{-1} pois esta é predita como fraca mas podemos ver da Figura I.4 que ela é tão intensa quanto as localizadas em 708 e 664 cm^{-1} .

Na região ν_2 todos os modos previstos são obtidos, exceto por duas linhas RW que devem ser muito fracas para serem obser

vadas. O modo em 465 cm^{-1} corresponde ao modo translacional pois é forte tanto em Raman quanto em IV.

A região de modo externo apresenta todos os modos previstos, mas temos alguma discrepância com relação às intensidades esperadas. Voltaremos a este assunto no Capítulo IV após termos completado a Tabela I.6 com nossos resultados experimentais. Nas secções seguintes abordaremos aspectos que não são específicos da sodalita mas que são importantes na discussão dos resultados obtidos.

TABELA I.6 - Classificação dos modos Raman e IV ativos da sodalita (da ref. 6).

CLASSIFICAÇÃO	MODOS PREVISTOS (A ₁ , E, T ₂)	MODOS OBSERVADOS			MODOS OBSERVADOS (A ₁ , E, T ₂)	
		A ₁	E	T ₂		
v ₃	RS	(0 1 1)		1057	965	(0 1 1)
	RW	(0 0 2)			970(985,1068)	(0 0 2)
	IRS	(2)			? 985	(1)
	IRW	(1)			?	(0)
v ₁	RS	(1 1 0)	987	1012		(1 1 0)
	RW	(0 0 0)				(0 0 0)
	IRS	(0)				(0)
	IRW	(0)				(0)
v ₄	RS	(0 1 1)		607	(735,744)	(0 0 1)
	RW	(0 0 2)				(0 0 0)
	IRS	(2)			708 664	(2)
	IRW	(1)			732	(1)
v ₂	RS	(1 2 2) + TR	463	497 410	(462,488)(431,449)370	(1 2 2) + TR
	RW	(0 1 1)				(0 0 0)
	AF IRS	(1) + TR			465 406	(1) + TR
	IRW	(2)			437	(1)
E X T R N S E R	RS	(1 2 3) + 2TR	263	297 147	295 232 132 110 99	(1 2 3) + TR
	RW	(1 2 3)	167	227 59	198 179 59	(1 2 3)
	IRS	(3) + 2TR			294 200	(2)
	IRW	(3)			250 170	(2)

1.5- Interação fonon-fonon

Neste ponto convém fazermos uma breve discussão a respeito do mecanismo envolvido em processos multi-fonons pois ele explica algumas das bandas de absorção observadas entre 2100 e 1200 cm^{-1} . As regras de seleção para a interação da radiação eletromagnética com as vibrações cristalinas estão baseadas na conservação de energia e momentum dos fótons e fonons:

$$n\Omega = \sum_i \pm n\omega_i \quad \text{I.1a}$$

$$\vec{K} + n\vec{b} = \sum_i \vec{k}_i \quad \text{I.1b}$$

onde Ω e ω_i são respectivamente as frequências angulares do fóton de vetor de onda \vec{K} absorvido e dos fonons de vetores de onda \vec{k}_i gerados ou destruídos, n é um inteiro e \vec{b} um vetor de translação da rede recíproca. Para frequências na região do IV, \vec{K} pode ser tomado como nulo já que ele deve satisfazer a relação de dispersão $K = \Omega/c$. Neste caso, a equação para a conservação do momentum se transforma numa expressão mais simples:

$$n\vec{b} = \sum_i \vec{k}_i$$

Se $n = 0$ estaremos tratando com processos de um ou dois fonons; para um processo de três fonons podemos ter $n = 0, \pm 1$. Como nesta discussão estamos interessados em processos envolvendo apenas dois fonons, tomaremos $n = 0$ daqui por diante.

O processo de um fonon já foi discutido na secção anterior e corresponde à absorção de um fóton e geração de um fonon TO (ou LO sob circunstâncias especiais) no centro da zona de Brillouin ($\vec{k} \sim 0$), isto é, em ω_{TO} (ou ω_{LO}). O processo de dois fo-

nons ocorre apenas se termos anarmônicos forem considerados. Estes podem vir ou da expansão do potencial cristalino ou da expansão do momento de transição, isto é, transições superiores a de dipolo elétrico.

O efeito da anarmonicidade elétrica pode ser descrito como um acoplamento do fóton a dois fonons de números quânticos n_i e n_j ³⁰, um dos quais produz um deslocamento das cargas efetivas dos íons e o outro faz com que as cargas induzidas oscilem, acoplando-as ao campo de radiação. Isto está mostrado esquematicamente na Figura I.5.

Se o processo cria dois fonons ($\Omega = \omega_i + \omega_j$) é usual dar o nome à absorção IV em Ω de banda de combinação se os fonons i e j envolvidos pertencerem a diferentes representações irredutíveis. Por outro lado, fonons pertencentes à mesma representação geram uma banda à qual se dá o nome de sobretom. O nome banda de combinação também se aplica ao caso em que o foton incidente cria um fonon e destrói outro ($\Omega = \omega_j - \omega_i$).

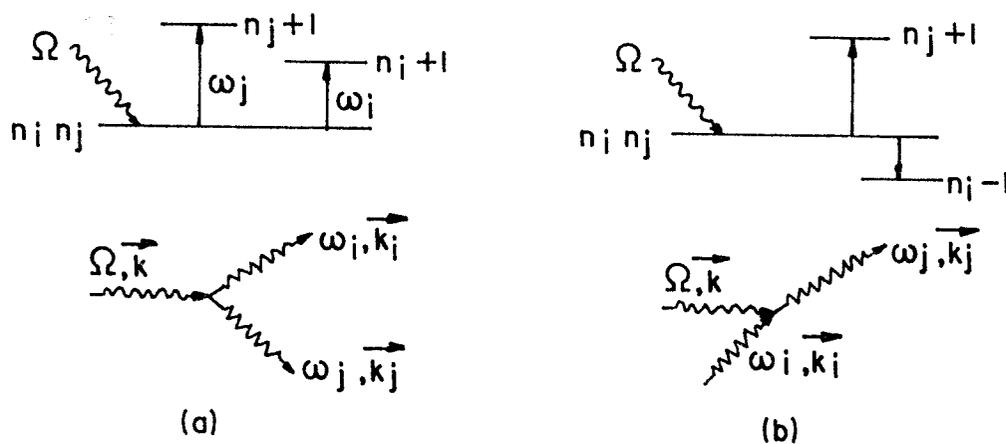


FIGURA I.5 - Processo de dois fonons devido à anarmonicidade do momento de transição: a) criação de dois fonons e b) criação e destruição de fonons.

O processo envolvendo termos anarmônicos da expansão do potencial é um pouco mais complicado pois envolve um fonon transversal óptico (TO) servindo como estado virtual intermediário. Como a transição é de dipolo elétrico, o fóton incidente gera o fonon virtual, que devido à anarmonicidade do potencial dá origem a novos fonons ω_i e ω_j . Este processo encontra-se esquematizado na Figura I.6.

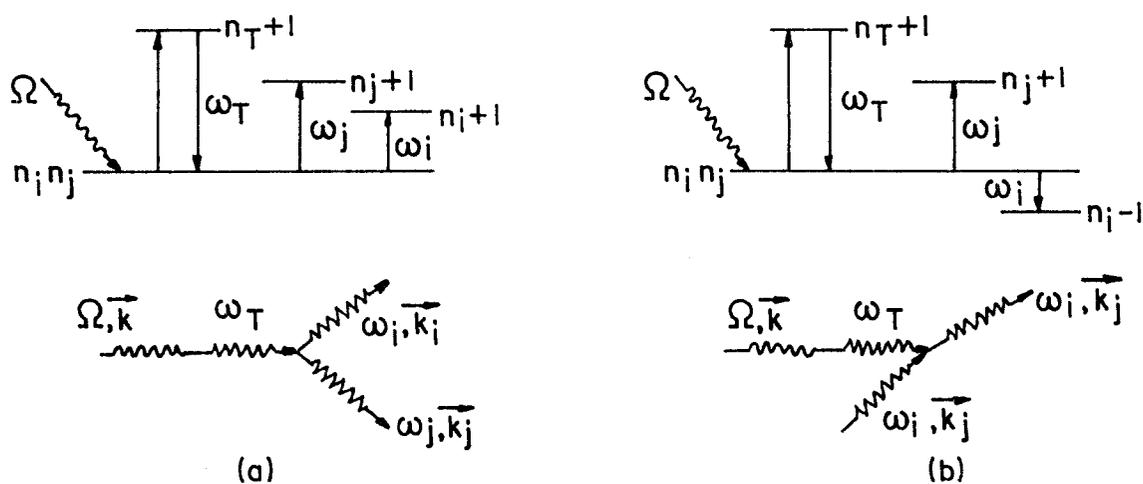


FIGURA I.6 - Processo de dois fonons devido à anarmonicidade do potencial: a) criação de dois fonons e b) criação e destruição.

As regras de seleção para este tipo de processo, isto é, o conhecimento dos elementos de matriz $\langle n_i n_j | H | n_i \pm 1 n_j \pm 1 \rangle$ não nulos, são estabelecidos através de argumentos utilizando teoria de grupos, de uma maneira similar ao que foi mencionado na secção anterior. Entretanto, um ponto importante deve ser ressaltado: embora no processo de um fonon apenas modos do centro da zona ($\vec{k} \sim 0$) podem ser criados, o mesmo não ocorre em processos de dois fonons. Neste caso, um fonon pode ter qualquer vetor de onda \vec{k} da zona de

Brillouin desde que o outro possua vetor de onda $-\vec{k}$ (criação) ou \vec{k} (destruição). Desta forma, o espectro do processo multi-fonon é em princípio contínuo, mas a probabilidade de transição, e consequentemente o coeficiente de absorção, depende da densidade de estados finais, porisso ela será maior para pontos \vec{k} da curva de dispersão que satisfizerem $dk/d\omega = 0$, isto é, aqueles pontos de um certo ramo que estiverem paralelos ao eixo dos \vec{k} 's. Nos halogenetos alcalinos as combinações de dois fonons encontram-se localizadas em vários pontos críticos (pontos de simetria L, Λ , Δ) mas não no centro da zona de Brillouin³¹. De qualquer maneira, para uma atribuição não ambígua das bandas de combinação é necessário um bom conhecimento da relação de dispersão entre ω e \vec{k} .

Em seguida vamos discutir a dependência do espectro de absorção com a temperatura, que pode também ser usada para a identificação das bandas. Os fonons obedecem à estatística de Bose-Einstein, de forma que o número de ocupação médio para fonons de frequência ω é dado por:

$$n = \left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^{-1} \quad \text{I.3}$$

onde T é a temperatura absoluta. O tratamento quântico da interação da radiação com um sistema de osciladores harmônicos pode ser feito através dos operadores de criação e destruição e as possibilidades de transição são dadas por³²:

$$\text{criação: } W_{n,n+1} \approx |\langle n+1 | H | n \rangle| \approx n+1 \quad \text{I.4a}$$

$$\text{destruição: } W_{n,n-1} \approx |\langle n-1 | H | n \rangle| \approx n \quad \text{I.4b}$$

onde H é a Hamiltoniana de interação. Supondo que os modos estão fracamente acoplados pelo termo anarmônico, o número resultante

de fonons que são criados num processo de soma ($\omega = \omega_i + \omega_j$) pela absorção de um fóton é proporcional à diferença das probabilidades de criação de dois fonons e destruição dos mesmos:

$$(1+n_i)(1+n_j) - n_i n_j = 1 + n_i + n_j = 1 + \left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1 \right)^{-1} + \left(e^{\frac{\hbar\omega_j}{kT}} - 1 \right)^{-1} \quad \text{I.5}$$

Esta expressão é obtida levando-se em conta que a probabilidade de dois eventos não correlacionados ocorrendo simultaneamente é dado pelo produto das probabilidades individuais. O número resultante de fonons quando a absorção de um fóton leva à criação de um fonon e à destruição de outro é dado por:

$$(1+n_i)n_j - (1+n_j)n_i = n_j - n_i = \left(e^{\frac{\hbar\omega_j}{kT}} - 1 \right)^{-1} - \left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1 \right)^{-1} \quad \text{I.6}$$

que vai a zero com T.

1.6- Modos Ressonantes

Alguns defeitos em cristais exibem ressonâncias em frequências tipicamente abaixo de 100 cm^{-1} . Em todos os casos observados o raio de impureza é menor que o raio do íon que ela substitui³³. Matthew³⁴ mostrou com um modelo intuitivo, como tais modos ocorrem para pequenos íons em cristais. Supondo que todos os íons da rede cristalina são fixos, exceto a impureza que se desloca uma distância X da posição de equilíbrio e supondo ainda que a impureza está circundada por seis vizinhos mais próximos, como no caso da estrutura NaCl, a energia potencial pode ser expandida em série da seguinte forma:

$$V(x) = V_0 + KX^2/2 + BX^4 + CX^6 + \dots \quad \text{I.7}$$

Para substituições de impurezas com raios iônicos grandes, o termo $K/2$ é grande e positivo, ocasionando uma força restauradora que tende a trazer a impureza de volta à posição de equilíbrio. Entretanto, para íons com raios pequenos $K/2$ pode ser pequeno, o que propicia o aparecimento de modos de baixa frequência. Para o cálculo de $K/2$ quatro contribuições devem ser consideradas:

(a) - o potencial eletrostático, que neste caso específico, por se tratar de um arranjo cúbico de átomos, não contribui para a força restauradora.

(b) - a interação repulsiva, que pode ser descrita por um potencial do tipo Born-Mayer, contribui para $K/2$ com um termo do tipo:

$$K/2 \text{ rep} = \lambda_{\pm} \exp(-a/\rho) \left[1/\rho^2 - 2/a\rho \right] \quad \text{I.8}$$

(c) - a terceira contribuição vem da polarizabilidade dos átomos vizinhos. Ao se deslocar da posição de equilíbrio, a impureza cria um momento de dipolo qX que induz momentos de dipolo nos íons adjacentes. Estes dipolos induzidos criam um campo elétrico que tende a puxar o íon para longe da posição de equilíbrio, às vezes fazendo com que a impureza realmente fique fora de centro. Este termo é importantíssimo para a redução da força restauradora que ocasiona o modo ressonante.

(d) - a última contribuição vem dos dipolos de deformação. O deslocamento X da impureza faz com que os núcleos dos íons adjacentes se movam, provocando dipolos em direções opostas aos eletrônicos.

Com este cálculo grosseiro Matthew mostrou que o balanço entre as forças repulsivas (que tendem a fazer o íon voltar à posição de equilíbrio) e de polarização (que tentam tirar o íon

da posição de equilíbrio) é extremamente delicado. A força restauradora resultante pode ser pequena, levando à aparição dos modos ressonantes de baixa frequência.

A substituição do íon da rede por uma impureza de raio iônico pequeno não é o único tipo de defeito que dá origem a modos ressonantes. Podemos ter ainda³³ vacâncias, defeitos intersticiais, librações de moléculas do tipo OH^- , etc que também possibilitam a obtenção destas ressonâncias, que podem ser calculadas usando-se o modelo de camadas. No caso específico de librações moleculares, os modos ressonantes aparecem porque o potencial repulsivo tem uma variação relativamente branda para movimentos transversais (perpendiculares a ρ) e assim a constante de mola transversal será pequena.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1- Espectroscopia com transformada de Fourier (ETF)

a) Introdução

Espectroscopia na região do infravermelho distante (de 5 a 500 cm^{-1}) é uma técnica importante para o estudo de propriedades vibracionais de defeitos em sólidos³³. Entretanto, neste intervalo de frequências existem sérias dificuldades experimentais criadas pela falta de fontes de banda larga intensas e de detores suficientemente sensíveis à esta radiação de baixa energia. A necessidade de se operar sob condições tão adversas fez com que os espectrômetros interferométricos se tornassem preferidos aos espectrômetros dispersivos (ED) convencionais devido ao fato de possuírem uma razão sinal/ruído (S/R) melhor, que possibilita a obtenção de espectros de boa qualidade em intervalos de tempo relativamente curtos³⁵. As duas maiores vantagens da ETF sobre a ED são conhecidas como vantagens de Fellgett e Jacquinot.

A vantagem de Fellgett³⁶ (ou da multiplexação) baseia-se no fato de que no método interferométrico cada elemento espectral de uma banda larga $\Delta\sigma$ é observado durante todo o tempo τ da medida, de forma que o sinal integrado de uma pequena banda $\delta\sigma$ é proporcional a τ . Se o ruído da medida for predominantemente devido ao detetor, (isto é, aleatório e independente do nível de sinal) a razão S/R do interferômetro será proporcional a $\sqrt{\tau}$ ³⁷. Já no método dispersivo, cada elemento espectral é observado isoladamente durante o tempo τ/M , onde $M = \Delta\sigma/\delta\sigma$ é o número de elementos espec-

trais. Isto nos dá uma razão S/R proporcional a $\sqrt{\tau/M}$, que será menor quanto maior for o número de elementos espectrais a serem estudados. É claro que a vantagem multiplex deixa de existir se o ruído for devido a flutuações do "background" ou se for ruído de modulação da fonte. Voltaremos a este tópico na secção (2.1e) quando tratarmos dos tipos de ruído presentes nas medidas.

A vantagem de Jacquinet³⁸ (ou da throughput) afirma que é possível transmitir mais energia através do ETF do que pelo ED. O fluxo de energia transmitida por um sistema óptico é proporcional à throughput (ou étendue) que é dada pelo produto $A\Omega$, onde A é a área do colimador de entrada e Ω é o ângulo sólido subtendido pela fonte³⁹. O interferômetro pode ter uma fonte extensa, com grande ângulo sólido, sem que isto prejudique sua resolução, como veremos adiante. Já no caso do ED, a resolução depende linearmente da largura da fenda do instrumento e a energia transmitida do quadrado de sua área. É possível mostrar que na condição em que os dois aparelhos operam com a mesma resolução, a throughput do ETF chega a ser até 200 vezes maior que a do ED. Esta é realmente uma vantagem muito importante pois como foi dito anteriormente, as fontes na região do infravermelho distante são muito fracas. A principal desvantagem do método interferométrico é que o espectro de interesse não é imediatamente visível, sendo necessário um computador para calculá-lo a partir do padrão de interferência.

Dois tipos de interferômetros tem sido largamente usados para ETF na região do infravermelho distante: o de Michelson e o de grade lamelar. O interferômetro de Michelson é o mais difundido por ser de construção mais simples e possuir uma boa performance na região de 10 a 500 cm^{-1} . Entretanto, para números de onda mais baixos ($<10 \text{ cm}^{-1}$), onde a energia proveniente das fontes convencionais é pequena, ele perde sua conveniência devido ao fato de utilizar apenas metade da radiação disponível e também por

que a interferência múltipla de luz devido a reflexões internas nas faces do divisor de feixe provoca modulações em frequência na radiação que passa pelo interferômetro. O interferômetro de grade lamelar, embora de construção mais complexa, é adequado para números de onda pequenos, como foi demonstrado experimentalmente por P. L. Richards³⁵, por não possuir divisor de feixe e aproveitar toda a radiação incidente. Para a realização deste trabalho foi construído um ETF usando um interferômetro de Michelson de forma que daqui por diante vamos nos ater apenas à discussões deste tipo de aparelho.

b) Teoria da ETF

Nossa intenção aqui não é a de detalhar excessivamente a teoria da ETF, mas sim abordar brevemente os conceitos envolvidos nesta técnica. Os pormenores e passagens matemáticas podem ser encontrados na referência 40.

A Figura II.1 mostra o diagrama óptico de um interferômetro de Michelson convencional⁴¹. Na verdade, existe uma série de variações sobre este desenho, podendo as ópticas de entrada e saída serem diferentes da mostrada no esquema, os feixes divididos estarem a um ângulo diferente de 90° , os espelhos serem do tipo "olho de gato", etc. Para qualquer uma destas variações, o princípio de funcionamento é o mesmo: a radiação proveniente da fonte F é colimada por um espelho C1 e tem sua amplitude dividida pelo divisor de feixe D. Uma parte da radiação reflete no espelho móvel Em, reflete parcialmente no divisor de feixe e é focalizada por meio do espelho C2 sobre o detetor S. A outra parte da radiação reflete no espelho fixo Ef, é parcialmente transmitida pelo divisor de feixe e também focalizada sobre o detetor. Um modula-

dor M (chopper) interrompe periodicamente a radiação e este sinal AC visto pelo detetor pode ser amplificado sincronicamente eliminando-se assim a radiação contínua do "background", ruído de 60 Hz e outros.

É fácil mostrar que para uma fonte monocromática de número de onda $\sigma (=1/\lambda)$ a densidade de fluxo incidente sobre o detetor é:

$$B(\sigma, \delta) = \frac{c \epsilon_0}{2} \vec{E}^*(\sigma, \delta) \cdot \vec{E}(\sigma, \delta) = c \epsilon_0 |rt|^2 [1 + \cos(2\pi\sigma\delta)] E_0^2(\sigma) \quad \text{II.1}$$

onde $E_0(\sigma)$ é a amplitude do campo elétrico da radiação, r e t são respectivamente os coeficientes de reflexão e transmissão do divisor de feixe e δ é a diferença de caminhos ópticos (note que $\delta = 2n\Delta x$, onde Δx é o deslocamento do espelho móvel).

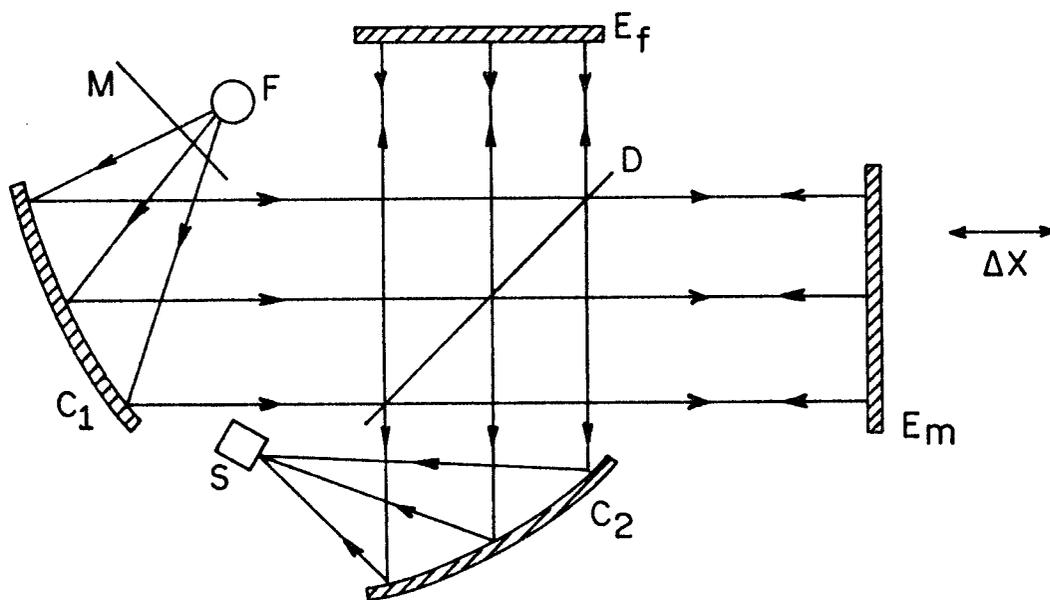


FIGURA II.1 - Interferômetro de Michelson. F: fonte de radiação, C1: colimador de entrada, D: divisor de feixe, Em: espelho móvel, Ef: espelho fixo, C2: colimador de saída, S: detetor, M: modulador.

Para uma fonte de banda larga temos que somar sobre todas as frequências para obter a intensidade total atingindo o detector:

$$I(\delta) = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} B(\sigma, \delta) d\sigma =$$

$$\frac{c\epsilon_0 |rt|^2}{\sigma} \left\{ \int_0^{\infty} |E(\sigma)|^2 d\sigma + \int_0^{\infty} |E(\sigma)|^2 \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma \right\} \quad \text{II.2}$$

ou ainda:

$$I(\delta) = \frac{1}{2} I(0) + \frac{c\epsilon_0 |rt|^2}{\sigma} \int_0^{\infty} |E(\sigma)|^2 \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma \quad \text{II.3}$$

O interferograma $I(\delta)$ nada mais é do que a função de autocorrelação do campo elétrico. O primeiro termo de (II.3) é a soma das intensidades individuais de cada feixe e o segundo é a modulação provocada pela interferência deles. Para se obter o espectro a partir do interferograma basta apenas calcular a transformada de Fourier inversa de $I(\delta) - 1/2 I(0)$:

$$B(\sigma) = \frac{c\epsilon_0}{2} |E(\sigma)|^2 = (\text{const}) \int_0^{\infty} \left[I(\delta) - \frac{1}{2} I(0) \right] \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta \quad \text{II.4}$$

A maneira experimental de se determinar $B(\sigma)$ com o interferômetro é a seguinte:

1) Mede-se $I(\delta)$, que é a intensidade de luz incidente no detector como função do deslocamento do espelho.

2) Experimentalmente determina-se $I(0)$ ou então $I(\infty) = (1/2)I(0)$.

3) Substitui-se $I(\delta) - I(\infty)$ em (II.4) e calcula-se a integral num computador para um σ particular.

4) Repete-se a operação 3) para outros σ 's obtendo-se então $B(\sigma)$ a menos de uma constante multiplicativa.

Para a obtenção do espectro de transmissão de uma amostra são necessárias duas medidas sob as mesmas condições operacionais, uma com a amostra no feixe e outra fora dele. Dividindo-se estes dois espectros obtém-se a transmissividade da amostra além de eliminar-se a constante multiplicativa.

c) Truncagem, apodização e resolução

Na prática, o espelho móvel do interferômetro percorre uma distância finita L , o que limita o conhecimento de $I(\delta)$ apenas a um intervalo finito de valores de δ . Esta truncagem do interferograma afeta a resolução do instrumento, como veremos a seguir.

Consideremos uma fonte de luz monocromática de frequência σ_0 e intensidade conhecida. O interferograma para este caso será dado por:

$$I(\delta) = I(0)/2 + (\text{const}) \cos(2\pi\sigma_0\delta) \quad \text{II.5}$$

Usando-se a equação (II.4) para calcular $B(\sigma)$ teremos uma distribuição $\delta(\sigma - \sigma_0)$ se o espelho andar uma distância infinita, mas para distâncias finitas ($-L < \delta < L$) obteremos uma função sinc:

$$B(\sigma) \propto \frac{\text{sen } 2\pi(\sigma - \sigma_0)L}{2\pi(\sigma - \sigma_0)L} = \text{sinc } z \quad \text{II.6}$$

onde $z = 2\pi(\sigma - \sigma_0)L$.

A função sinc z , chamada de forma de linha instrumental, é a aproximação que se consegue para o feixe monocromático. Esta função tem meia largura de $1.21/L$ e porções que se estendem 0.22 abaixo de zero como se pode ver na Figura II.2. Podemos tolerar a meia largura do pico central como um decréscimo da resolução, mas os picos laterais podem dar a aparência de falsas fontes de energia. Para reduzir este problema introduz-se um tratamento matemático do interferograma, chamado apodização, cujo objetivo é diminuir os picos laterais.

A apodização, que se encontra discutida na referência 42, consiste em multiplicar o interferograma por uma função por cujo valor em $\delta=0$ é 1 e em $\delta=L$ é zero. No nosso espectrômetro a função escolhida foi a triangular:

$$A(\delta) = 1 - |\delta|/L \quad \text{II.7}$$

Multiplicando-se $I(\delta)$ por esta função e usando-se novamente (II.4) com intervalo de integração finito, obtém-se a função $\text{sinc}^2(z/2)$ para $B(\sigma)$, que também é mostrada na Figura II.2.

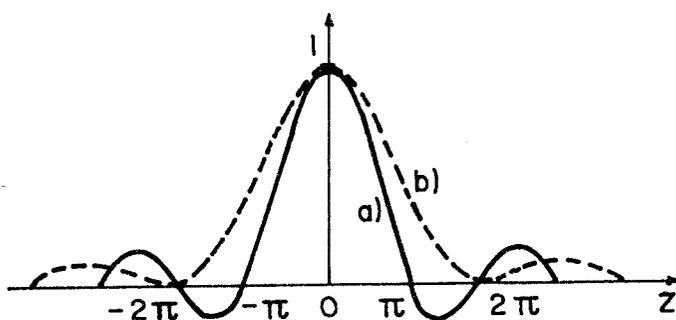


FIGURA II.2 - a) $\text{sinc } z$, b) $\text{sinc}^2(z/2)$.

O efeito da apodização, além de eliminar praticamente os picos laterais, é o de aumentar a meia-largura da linha para $1.79/L$, piorando assim a resolução. Para definir formalmente a resolução do interferômetro (com truncagem e apodização) podemos usar o critério de Rayleigh, que afirma que duas linhas de frequências σ_1 e σ_2 estarão resolvidas quando o pico da primeira cair no primeiro zero da segunda, conforme mostra a Figura II.3. Vemos pela Figura II.2 que o critério de Rayleigh estará satisfeito quando $(z_1 - z_2) = 2\pi(\sigma_1 - \sigma_2)L = 2\pi$ e assim sendo podemos definir a resolução do interferômetro como:

$$\delta\sigma \equiv (\sigma_1 - \sigma_2) = 1/L \quad \text{II.8}$$

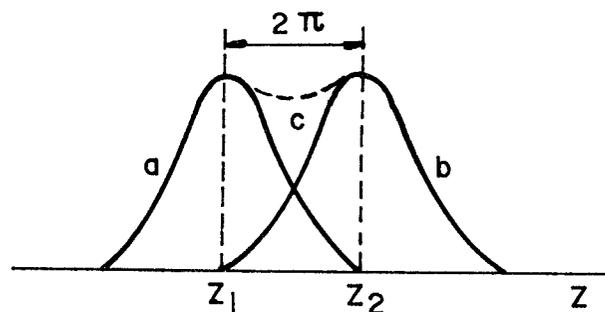


FIGURA II.3 - Critério de Rayleigh para definir resolução.
 a) $\text{sinc}^2 (z-z_1)/2$, b) $\text{sinc}^2 (z-z_2)/2$, c) soma.

Um outro aspecto importante da resolução é o que concerne ao campo visual⁴³: devido ao fato da fonte ser extensa o feixe não é perfeitamente colimado pelo espelho C1 e desta forma teremos raios se refletindo nos espelhos Em e Ef com ângulos distintos de 0° . No caso do ângulo ser θ' , a diferença de caminhos ópticos será dada por:

$$\Delta = \frac{2d}{\cos\theta'} - 2d \text{tg}\theta' \text{sen}\theta' = \delta \left(1 - \frac{\Omega'}{2\pi}\right) \quad \text{II.9}$$

Supondo ser a fonte monocromática de frequência σ_0 e ângulo sólido Ω , o interferograma será:

$$I(\delta, \Omega) \propto B(\sigma_0) \int_0^{\Omega} \cos[2\pi\sigma_0\delta - \sigma_0\delta\Omega'] d\Omega' \quad \text{II.10}$$

Integrando em Ω' e usando identidades trigonométricas obtêm-se:

$$I(\delta, \Omega) \propto B(\sigma_0) \operatorname{sinc}\left[\frac{\Omega\sigma_0\delta}{2}\right] \cos\left[2\pi\sigma_0\delta - \frac{\sigma_0\delta\Omega}{2}\right] \quad \text{II.11}$$

Calculando a transformada de Fourier de $I(\delta, \Omega)$ para $-\infty < \delta < \infty$ teremos o espectro experimental dado por:

$$B_{\text{exp}} \propto \frac{2\pi}{\sigma_0\Omega} \operatorname{rect}[\sigma_1, \sigma_0] \quad \text{II.12}$$

onde $\operatorname{rect}(\sigma_1, \sigma_0)$ é a função retangular e $\sigma_1 = \sigma_0(1 - \Omega/2\pi)$. Vemos então que o efeito da extensão da fonte é espalhar o espectro para frequências mais baixas, sendo o número de onda médio:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_1 + \sigma_0}{2} = \sigma_0 \left[1 - \frac{\Omega}{2\pi}\right] \quad \text{II.13}$$

e a largura de linha ou resolução:

$$\delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_1 = \frac{\sigma_0\Omega}{2\pi} \quad \text{II.14}$$

Na prática, escolhe-se o ângulo sólido Ω (através do tamanho da abertura de entrada) de tal maneira que o alargamento de linha devido à extensão da fonte seja bem menor que o da truncagem do interferograma. Desta forma, a resolução do instrumento é dada pela equação (II.8) sendo portanto independente da frequên-

cia. No espectrômetro construído podemos trabalhar com resolução constante de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ até uma frequência máxima de 125 cm^{-1} com uma abertura de 1 cm de diâmetro ($\Omega = 5 \cdot 10^{-3}$ sterad) e até 500 cm^{-1} se a abertura tiver 0,5 cm de diâmetro ($\Omega = 1,25 \cdot 10^{-3}$ sterad).

d) Intervalos de amostragem

Para se calcular a transformada de Fourier inversa do interferograma é necessário digitalizar os dados para inserí-los num computador. Isto pode ser feito de duas maneiras: movendo o espelho continuamente para depois ler os dados da folha de um registrador ou então gravando o interferograma automaticamente para incrementos iguais da diferença de caminhos ópticos. Se o segundo método for utilizado, não tem sentido mover o espelho continuamente pois o tempo que ele leva para ir de uma posição de coleta de dados à outra será desperdiçado. Por outro lado, haverá economia de tempo se um motor de passos movimentar o espelho, pois este levará apenas poucos milissegundos para ir de uma posição de coleta à outra, onde ficará parado por alguns segundos enquanto é feita uma média temporal do sinal para aquele δ particular. Além disto, gravando os dados em intervalos $\Delta\delta$ iguais, estaremos possibilitados de usar o algoritmo de Cooley-Tukey⁴⁴ para fazer a transformada de Fourier, o qual diminui o tempo de computação por várias ordens de grandeza.

É necessário a esta altura fazer uma análise de como o espectro computado se altera devido ao fato de termos agora um interferograma de pontos discretos. Vamos introduzir a função "pente" de Dirac (ou função de Shah) $\text{III}(\delta/\Delta\delta)$, que relaciona o interferograma discreto $F_d(\delta) = [I(\delta) - I(\infty)]_d$ ao contínuo $F_c(\delta) = [I(\delta) - I(\infty)]_c$ ⁴⁵:

$$F_d(\delta) = \sum_{\Delta\delta} \left[\frac{\delta}{\Delta\delta} \right] F_c(\delta) \quad \text{II.15}$$

O papel desta função é gerar um interferograma discreto, escolhendo aqueles pontos do interferograma contínuo tal que $\delta = 0, \pm\Delta\delta, \pm2\Delta\delta, \dots$. Matematicamente pode ser expressa como uma soma de funções delta de Dirac:

$$\sum_{\Delta\delta} (x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta'(x-n) \quad \text{II.16}$$

onde n é um inteiro e a linha no δ , é para distingui-lo da diferença de caminhos ópticos. Algumas propriedades de $\sum_{\Delta\delta}$ são:

- a) periodicidade: $\sum_{\Delta\delta}(x+m) = \sum_{\Delta\delta}(x)$ para m inteiro.
- b) mudança de escala: $\sum_{\Delta\delta}(ax) = 1/|a| \sum_{\Delta\delta}[x-(n/a)]$.
- c) $\mathcal{F}\{\sum_{\Delta\delta}(ax)\} = 1/|a| \sum_{\Delta\delta}(\sigma/a)$

Vamos agora relacionar o espectro discreto $B_d(\sigma) = \mathcal{F}^{-1}\{F_d(\delta)\}$ ao contínuo $B_c(\sigma) = \mathcal{F}^{-1}\{F_c(\delta)\}$:

$$\begin{aligned} B_d(\sigma) &= \mathcal{F}^{-1}\{F_d(\delta)\} = \mathcal{F}^{-1}\left\{\sum_{\Delta\delta} \left(\frac{\delta}{\Delta\delta}\right) F_c(\delta)\right\} \\ &= \mathcal{F}^{-1}\left\{\mathcal{F}[(\Delta\delta) \sum_{\Delta\delta}(\sigma\Delta\delta)] \mathcal{F}[B_c(\sigma)]\right\} \\ &= (\Delta\delta) \sum_{\Delta\delta}(\sigma\Delta\delta) * B_c(\sigma) \end{aligned} \quad \text{II.17}$$

Usando as propriedades de $\sum_{\Delta\delta}$ e da convolução obtemos:

$$\mathcal{F}^{-1}\{F_d(\delta)\} = B_d(\sigma) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} B_c[\sigma - n(\Delta\sigma)] \quad \text{II.18}$$

onde $\Delta\sigma = 1/(\Delta\delta)$. A análise de (II.18) mostra que $B_d(\sigma)$ é uma soma infinita de espectros contínuos transladados de $(n\Delta\sigma)$, isto é, toda vez que $\sigma = n(\Delta\sigma)$ teremos um novo espectro começando. Se estes espectros não se superpõem, não há problema pois podemos identificar o espectro de interesse na região de 0 a σ_{\max} . Para que não haja superposição temos que escolher o valor de $\Delta\delta$ convenientemente e para isto baseamo-nos na Figura II.4. Lembrando-se que o espectro computado a partir do interferograma contínuo apresenta valores para frequências positivas e negativas, a condição para que não haja superposição é:

$$\Delta\sigma \geq 2\sigma_{\max} \quad \text{ou} \quad \Delta\delta \leq \frac{1}{2\sigma_{\max}} \quad \text{II.19}$$

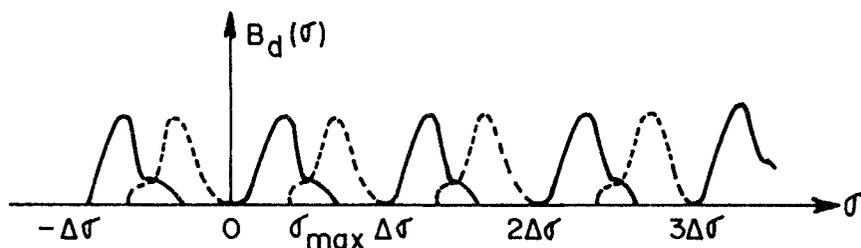


FIGURA II.4 - Espectro computado a partir de um interferograma discreto: as linhas cheias representam frequências positivas e as pontilhadas, frequências negativas.

As equações (II.8) e (II.19) são muito importantes no que concerne à escolha dos parâmetros experimentais para se operar o espectrômetro porque fixam a resolução e a frequência máxima do espectro. Antes de entrarmos na próxima seção, que faz uma abordagem dos tipos de ruído presentes na medida, vamos nos deter um pouco para discutir o cálculo da transformada de Fourier através de um computador. Vamos escrever a equação (II.4) na forma complexa, lembrando-se que se $I(\delta)$ for par teremos apenas a transfor

mada cosseno:

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} [I(\delta) - I(\infty)] e^{-i2\pi\sigma\delta} d\delta \quad \text{II.20}$$

Como o interferograma é discreto e truncado, a expressão correta para $B(\sigma)$ no caso da coleta de N pontos fica sendo:

$$B(\sigma) = \sum_{j=-N/2}^{N/2-1} A(j\Delta\delta) [I(j\Delta\delta) - I(\infty)] e^{-i2\pi\sigma j\Delta\delta} \quad \text{II.21}$$

onde $\delta = j\Delta\delta$ e $A(j\Delta\delta, L)$ é a função de apodização. Para simplificar (II.21) vamos chamar o fator pré-exponencial de $S(j)$. Por outro lado, o uso do algoritmo de Cooley-Tukey leva naturalmente ao cálculo de $B(\sigma)$ para um conjunto de σ 's discretos $\{\sigma_{\max}/(N/2), 2\sigma_{\max}/(N/2), \dots, \sigma_{\max}\}$, por isso vamos substituir σ por $k \Delta\sigma$ onde $\Delta\sigma = \sigma_{\max}/(N/2)$:

$$B(k) = \sum_{j=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}-1} S(j) e^{-i2\pi jk(\Delta\sigma)(\Delta\delta)} \quad \text{II.22}$$

Entretanto, como $\Delta\delta = \frac{1}{2\sigma_{\max}}$, o produto $(\Delta\sigma)(\Delta\delta)$ vale:

$$(\Delta\sigma)(\Delta\delta) = \frac{\sigma_{\max}}{(N/2)} \cdot \frac{1}{2\sigma_{\max}} = 1/N \quad \text{II.23}$$

de forma que a expressão a ser usada para o cálculo de $B(k)$ é:

$$B(k) = \sum_{j=0}^{N-1} S(j) e^{-i2\pi jk/n} \quad \text{II.24}$$

Em (II.24) foi usada a periodicidade da exponencial para eliminar os índices negativos. Se o interferograma for uma função par, teremos apenas a série de Fourier co-seno, mas para isto acontecer, um dos pontos tem que cair exatamente no máximo central (os dois espelhos equidistantes do divisor de feixe) e o interferômetro estar perfeitamente alinhado. Caso isto não ocorra, teremos uma fase ϕ incorporada ao interferograma, aparecendo assim a série seno (ver a próxima secção). No nosso instrumento calculamos a amplitude da série de Fourier dada por:

$$B(k) = \left\{ \left[\sum_{j=0}^{N-1} S(j) \cos \frac{(2\pi jk)}{N} \right]^2 + \left[\sum_{j=0}^{N-1} S(j) \sin \frac{(2\pi jk)}{N} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad \text{II.25}$$

o que elimina os problemas de fase.

e) Reprodutibilidade de espectros

Um aspecto importante da ETF é o grau de confiabilidade das medidas — vários fatores tem que ser levados em conta para que o espectro obtido não seja distorcido e apresente uma razão S/R boa.

O primeiro destes fatores concerne ao tamanho da variação do caminho óptico. Este, deve ser escolhido suficientemente pequeno (Equação II.19) de maneira a não haver superposição de espectros (aliasing) ao se calcular a transformada de Fourier de um interferograma discreto, conforme discutido na secção anterior.

Por outro lado, o tamanho do passo deve ser razoavelmente constante, permitindo-se variações que sejam menores que o menor comprimento de onda contido no espectro. Flutuações periódicas em $\Delta\delta$ geralmente ocorrem quando se usa um micrômetro para translacionar o espelho móvel e como consequência disto, linhas fantasmas aparecem no espectro computado, como foi apontado teoricamente por J. Connes⁴⁶ e experimentalmente por M. van Steeg et al⁴⁷. Tais linhas aumentam de intensidade quanto menor for o comprimento de onda que se quer observar. O uso de um micrômetro de boa qualidade praticamente elimina este problema para comprimentos de onda grandes ($\lambda > 100 \mu\text{m}$).

O próximo ponto importante para a confiabilidade dos espectros, principalmente em medidas de interferogramas de um lado só ($0 \leq \delta \leq L$), está relacionado com a perda da origem verdadeira (ou máximo central) e a consequente introdução de uma fase no espectro computado⁴⁸. Neste caso, este será dado por:

$$\tilde{B}_f(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} [I(\delta) - I(\infty)] e^{-i[2\pi\sigma\delta + \phi(\sigma)]} d\delta \quad \text{II.26}$$

onde $\tilde{B}_f(\sigma)$ é o espectro com problemas de fase e $\phi(\sigma)$ é dada por $2\pi\sigma\beta$, sendo β a distância entre a origem do interferograma ($\delta = 0$) e a origem verdadeira. Uma maneira de se evitar este problema consiste em encontrar o valor de β a partir de um interferograma curto e fazer a convolução do interferograma experimental com a transformada de Fourier de $e^{-i\phi(\sigma)}$ ⁵⁰. A outra maneira, por nós utilizada, é medir um interferograma de dois lados ($-L \leq \delta \leq L$) e calcular a transformada de Fourier complexa. Como $\phi(\sigma)$ não depende de δ vemos de (II.26) que $\tilde{B}_f(\sigma)$ relaciona-se com o espectro verdadeiro através de:

$$\tilde{B}_f(\sigma) = B(\sigma) e^{-i2\pi\sigma\beta} \quad \text{II.27}$$

Calculando-se o módulo da transformada de Fourier complexa obtemos:

$$|\tilde{B}_f(\sigma)| = [B^2(\sigma) \cos^2(2\pi\sigma\beta) + B^2(\sigma) \sin^2(2\pi\sigma\beta)]^{1/2} = |B(\sigma)| \quad \text{II.28}$$

e vemos que este resultado independe de β . Embora este método dispense uma localização mais precisa da origem, o número de pontos coletados dobra e conseqüentemente o tempo de medida também.

Finalmente, vamos abordar o problema de ruídos no interferograma, responsáveis pelo decréscimo da razão S/R e da confiabilidade em medidas onde se deseja medir linhas de absorção de intensidades pequenas. Algumas fontes de ruído são³⁷:

(i) Ruído do detetor ou amplificador - sua intensidade é independente do nível de sinal ($I_R \propto (I_S)^0$). Neste caso, a vantagem de multiplexação explicada anteriormente é válida.

(ii) Ruído de fundo - aparece quando se usa detetores operando em baixas temperaturas e é devido à flutuações dos fótons térmicos emitidos pelas paredes do interferômetro e do dewar onde se encontra o detetor. Como tais flutuações obedecem à estatística de Poisson, seu desvio quadrático médio é $\sqrt{\bar{n}}$, onde \bar{n} é o número médio de fótons emitidos. Neste caso $I_R = \sqrt{I_S}$ e a vantagem de multiplexação deixa de existir, isto é, as razões S/R na ETF e na ED são iguais, embora na ETF o ruído esteja distribuído por todo o espectro ao invés de localizado nas regiões de maior amplitude de sinal como na ED.

(iii) Modulação de sinal por instabilidade da fonte, detetor, microfonia, etc — neste caso o ruído é proporcional ao

sinal e assim teremos uma desvantagem de multiplexação, isto é, a razão S/R na ETF é $1/\sqrt{M}$ a da ED, onde M é o número de elementos espectrais. Para diminuir este ruído costuma-se filtrar a radiação incidente sobre o detetor, eliminando-se a região do espectro que não nos interessa e ficando com um valor de M menor.

Concluindo, ETF é muito útil no caso (i), razoável em (ii), mas muito ruim no caso (iii). Para se obter vantagem multiplex para M elementos espectrais, as fontes de ruído (ii) e (iii) devem ser M vezes mais fracas que (i), o que é raramente o caso. Como a razão S/R do espectro é tipicamente igual ao do interferograma, podemos fazer uma média em qualquer um dos dois para melhorá-la. Se a média for feita sobre os espectros, costuma-se tomar os interferogramas rapidamente, com a constante de tempo do lock-in pequena. Por outro lado, pode-se aumentar a constante de tempo e fazer a média em cada ponto do interferograma para melhorar sua razão S/R. Neste caso, deve-se tomar o cuidado de esperar um tempo maior que a constante de tempo do lock-in antes de coletar dados logo após o movimento do espelho, senão o espectro ficará distorcido na região de frequências mais altas.

2.2- Detalhes do espectrômetro construído

Nas seções anteriores deste capítulo foram abordados alguns tópicos necessários à compreensão da técnica da ETF. Agora vamos discutir os detalhes da construção do aparelho, especificamente, a parte óptica (interferômetro de Michelson), a parte eletrônica, responsável pelo condicionamento do sinal e interfaceamento com o computador PDP 11/45, o software para o controle do aparelho e tratamento matemático dos dados, a maneira de se escolher os parâmetros experimentais para a operação do instrumento e fi-

nalmente, um tópicos importante que concerne à detecção da radiação usando bolômetros compostos.

a) Parte óptica

A Figura II.5 mostra um esquema do interferômetro de Michelson construído de

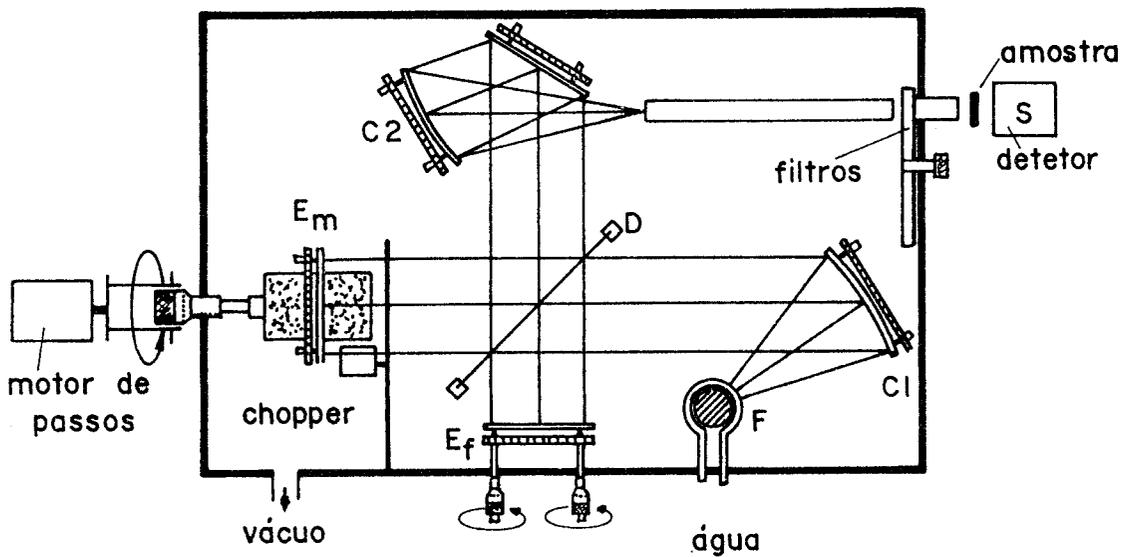


FIGURA II.5.- Esquema do interferômetro de Michelson construído.

A fonte F é uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão GE H100 A4/T com potência nominal de 100 W, arco estabilizado e refrigerada à água por se encontrar no vácuo. Os colimadores de entrada C1 e saída C2 são espelhos parabolóides fora de eixo (Pichel Ind.) com $f/1.4$, diâmetro $d=10$ cm e distância focal F de aproximadamente 13 cm. A lâmpada de mercúrio está colocada atrás de uma abertura circular de diâmetro $h = 1$ cm, de forma que o ângulo sólido subtendido pela fonte é $\Omega = \pi (h/2)^2 / F^2$ aproximadamente igual a $5 \cdot 10^{-3}$ sterad, que quando multiplicado pela área do colimador

de entrada nos dá uma (throughput) $E \approx 0.4 \text{ sterad.cm}^2$.

O divisor de feixe D constitui-se de uma película delgada de mylar firmemente esticada por um suporte circular plano de alumínio⁵¹. O índice de refração deste filme dielétrico é suficientemente alto ($n \sim 1.8$) para dar uma boa eficiência mesmo sem qualquer evaporação metálica. A banda espectral é limitada pela interferência dos múltiplos feixes refletidos nas superfícies do filme, de maneira análoga ao que acontece no étalon Fabry-Perot. A eficiência do divisor de feixe é aproximadamente $B(1 - R^2)R \text{sen}^2(2\pi\delta d \sqrt{n^2 - 1})$, onde R é o coeficiente de reflexão e d a espessura do filme. Usualmente a espessura d é escolhida de tal maneira que o primeiro máximo caia na região de interesse e o primeiro mínimo na frequência de corte determinada pelo intervalo de amostragem; dependendo da região do espectro sob investigação usa-se divisores de feixe de espessuras diferentes, conforme mostra a Tabela II.1.

TABELA II.1 - Divisores de feixe disponíveis.

ESPESSURA (μm)	REGIÃO (cm^{-1})
6,0	75-400
12,5	40-200
25,0	20-100
50,0	10- 50
100,0	5- 25

O espelho plano Em acha-se localizado sobre uma plataforma de posicionamento de alta precisão (Automation Gases), cujo deslocamento é controlado por um micrômetro acoplado a um motor de

passos (SLO-SYN Superior Electric) através de um selo rotatório pa
ra vácuo (Ferrofluidcs Corp.). O espelho Em pode deslocar-se uma
distância máxima de 5 cm, o que nos dá uma resolução de 0.2 cm^{-1}
no caso de um interferograma de dois lados. O espelho fixo pode
ser ajustado por meio de micrômetros e é através deles que se faz
o alinhamento do interferômetro.

Após deixar o espelho C2, a radiação é focalizada na en
trada de um cano de latão polido e caminha por ele até atingir o
detetor S, sendo antes filtrada para evitar a região do espectro
que não nos interessa. A importância do filtro é que diminuindo-
-se a largura da banda não teremos problemas com o intervalo dinâ
mico do detetor e poderemos, de acordo com a equação (II.19), au
mentar o tamanho do passo do motor, sendo portanto necessário um
número menor de pontos para se percorrer a distância L, que é fi
xada de acordo com a resolução que se deseja. Os filtros são mon
tados num suporte circular de alumínio e qualquer um deles pode
ser trazido para o feixe apenas rodando o eixo do suporte. Os fil
tros disponíveis estão listados na Tabela II.2.

TABELA II.2 - Filtros disponíveis: os que começam por PE são do
tipo Yoshinaga, da Perkin-Elmer.

FILTRO	REGIÃO DE TRANSMISSÃO (cm^{-1})
fluorogold	0-40
PE-180-1049	10-50
PE-180-1048	20-90
PE-180-1046	5-80 e 90-190
PE-180-1042	100-300
polietileno preto	0-400

A modulação do feixe é produzida por um modulador (chopper) refletor⁵² de alumínio, acionado por um motor síncrono (Globe Ind.) e colocado em frente ao espelho móvel, de tal maneira que sua distância ao divisor de feixe é bastante diferente do que deste ao espelho fixo. Desta forma, o sinal visto pelo detetor será $I(\delta)$ quando o chopper estiver fora do feixe e $I(\infty)$ quando estiver interceptando-o, resultando assim num interferograma cuja linha de base estará em torno de zero, similar ao que acontece nos interferômetros de varredura rápida que não possuem chopper. A vantagem deste método consiste no fato de que a radiação refletida serve como referência pois para δ 's grandes qualquer flutuação da fonte será compensada e o sinal visto pelo detetor será zero.

Quanto ao detetor, existe no nosso instrumento a opção de se utilizar uma célula de Golay (Oriental Corp.) ou um bolômetro de germânio de nossa própria fabricação⁵³. Este último, embora tendo que ser refrigerado a 1.5K, é muito útil para se medir sinais pequenos porque a potência equivalente ao ruído (noise equivalent power - NEP) é bastante baixa. Como trabalhamos numa região ($\sigma \geq 10 \text{ cm}^{-1}$) onde o sinal é extremamente pequeno, optamos pelo uso do bolômetro, cujo princípio de funcionamento será descrito adiante.

b) Eletrônica

A Figura II.6 mostra o diagrama da parte eletrônica do instrumento. O sinal proveniente do detetor é pré-amplificado e injetado num amplificador do tipo "lock-in" (Princeton Applied Research - modelo 124A), que se encontra ajustado para amplificar apenas os sinais de frequência da ordem de 40 Hz. Um sinal com esta mesma frequência é retirado do canal de referência do lock-in, amplificado por um amplificador "phase-locked", e usado para acio

nar o chopper que modula a radiação dentro do interferômetro de Michelson.

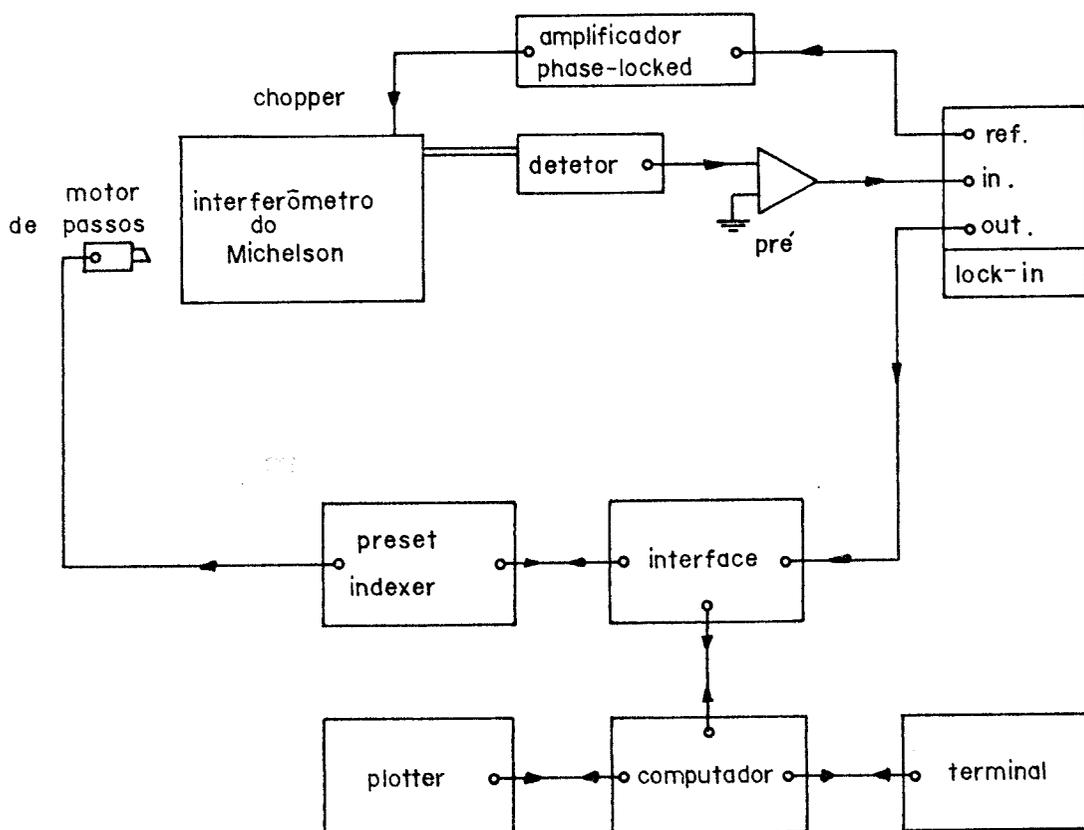


FIGURA II.6 - Esquema da parte eletrônica.

Depois de amplificado pelo lock-in, o sinal analógico é convertido em digital através de um conversor A/D de 12 bits (Analog Devices AD 574 JD) e enviado ao computador PDP 11/45 onde é armazenado em disquete. Após isto ocorrer, o computador envia um sinal via interface ao controlador do motor de passos (preset indexer SLO-SYN - Superior Electric) para que este faça o espelho andar para uma nova posição. Em seguida, o controlador envia um sinal de volta ao computador significando que já executou a ordem de andar. Nova aquisição de dados é feita e o processo se repete. Enquanto isto ocorre, podemos ver no vídeo do terminal o interfe-

rograma sendo construído ponto a ponto.

Após um certo número pré-estabelecido de pontos ser coletado, a medida termina e o espelho volta à posição inicial. O processo de coleta demora de 5 a 45 minutos, dependendo da resolução e da razão sinal/ruído que se deseja.

c) Software

Temos um programa central chamado FTS (monitor) escrito em FORTRAN IV PLUS que identifica os comandos que dão entrada pelo terminal e chama a subrotina correspondente para execução de uma determinada operação. Os comandos consistem de duas letras, mneumônicas da operação que se pretende realizar, seguidas por um ou dois números que especificam certos parâmetros. O programa está mostrado no Apêndice II e os comandos com as respectivas explicações, estão listados abaixo.

MP, in - Faz o Motor de Passos avançar (+) ou retornar (-) n passos. O tamanho do passo é especificado pelo "preset indexer".

IN, n, T - Coleta um INTERferograma de n pontos de acordo com a lógica da Figura II.7. T é a constante de tempo do lock-in multiplicada por 1000. Cada ponto armazenado consiste na média de 50 conversões A/D espaçadas temporalmente por $(T/1800)$ s. Por exemplo: se a constante de tempo for 100 ms, o tempo entre conversões é $(1/18)$ s. Por outro lado, sempre que o espelho se move para nova posição de coleta, espera-se um tempo $(T/300)$ s para o começo de novas conversões. O interferograma fica armazenado num arquivo denominado A.DAT e é mostrado no vídeo do terminal.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E CLÍNICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

- TF - Calcula a Transformada de Fourier rápida do interferograma armazenado em A.DAT usando o algoritmo de Cooley - Tukey. Coloca o resultado no mesmo arquivo.
- TR - Troca os conteúdos dos arquivos A.DAT e D.DAT.
- DI - Divide os conteúdos de A.DAT por D.DAT e coloca o resultado em A.DAT.
- VI,j,k - Traça o gráfico no vídeo do terminal do conteúdo de A.DAT entre os pontos j e k.
- PL,j,k - Traça o gráfico no Plotter do conteúdo de A.DAT entre j e k.
- CA - Calcula o Coeficiente de Absorção a partir do espectro de transmissão armazenado em A.DAT.
- SA - (SAve) Armazena o conteúdo de A.DAT em arquivo a ser especificado.
- UN - (UNsave) Traz para A.DAT o conteúdo de arquivo a ser especificado.
- HR - Mostra no vídeo o dia, HoRa e número de pontos da medida que está armazenada em A.DAT.

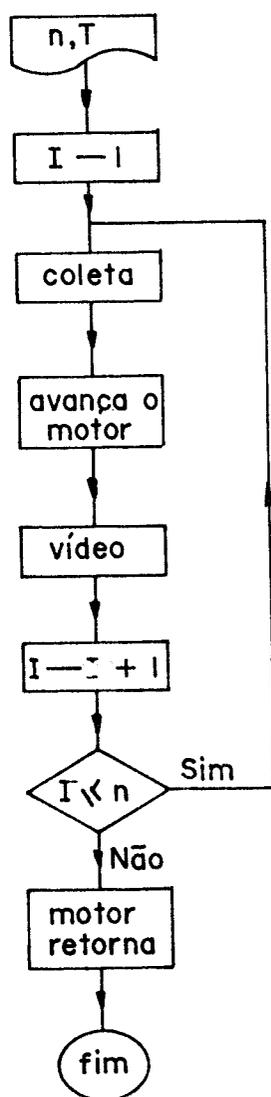
Além do programa FTS temos ainda dois outros: um para calcular a média de um certo número de espectros (programa MEDIA) e outro, escrito em MACRO ASSEMBLER pelo Prof. Jan Slaets para comandar a interface.

d) Parâmetros experimentais

A escolha dos parâmetros para operar o espectrômetro de

pende, naturalmente, da região do espectro que se quer cobrir e da resolução desejada. Suponhamos, por exemplo, que se queira fazer uma medida de 40 a 150 cm^{-1} com resolução melhor que 1 cm^{-1} . O primeiro ponto a ser discutido é sobre a escolha dos divisores de feixe e filtros mais adequados para este intervalo espectral. Consultando as Tabelas II.1 e II.2 vemos que o divisor de feixe de 25 μm usado com o filtro PE - 180 - 1048 isola o intervalo 25 - 90 cm^{-1} e o divisor de 12,5 μm mais o filtro 1046 selecionam o intervalo de 90 - 190 cm^{-1} , resultando assim numa medida que vai de 25 a 190 cm^{-1} , que engloba o intervalo desejado.

Comentário



1. Entrada: nº de pontos n e tempo de integração T.

2. Armazena o i-ésimo ponto no disco.

3. Coloca o valor obtido no gráfico que está sendo construído no vídeo.

4. Motor de passos retorna a posição inicial.

FIGURA II.7 - Lógica da coleta de dados.

A próxima etapa consiste na escolha do tamanho do passo de acordo com a equação (II.19). Para o intervalo que vai de 25 a 90 cm^{-1} , tomando $\sigma_{\text{max}} = 100 \text{ cm}^{-1}$, o incremento no caminho ótico deve ser $\Delta\delta = 1/200 \text{ cm}$. Como a diferença do caminho ótico é o dobro da distância percorrida pelo espelho (o raio vai e volta), este deverá ser deslocado de $\Delta\delta/2 = 25 \text{ }\mu\text{m}$. O micrômetro acoplado à plataforma de translação se desloca $3.125 \text{ }\mu\text{m}$ para cada passo elementar do motor, de forma que o preset indexer deve ser ajustado para que cada passo real seja composto de oito passos elementares. Para o divisor de feixe de $12.5 \text{ }\mu\text{m}$, tomando $\sigma_{\text{max}} = 200 \text{ cm}^{-1}$, vemos que a distância que o espelho deve percorrer entre cada ponto coletado é de $12.5 \text{ }\mu\text{m}$, que corresponde a quatro passos elementares.

No que concerne à resolução, a equação (II.8) nos diz que a máxima diferença de caminhos óticos com relação ao "zero path" deve ser de $L = 1 \text{ cm}$ para a resolução desejada de 1 cm^{-1} , ou seja, o espelho deve andar 0.5 cm a partir do máximo central, mas no nosso caso utilizamos um interferograma de dois lados, por isso o espelho deve ir de -0.5 a $+0.5 \text{ cm}$. O número de passos necessários para o espelho percorrer esta distância é 400 para o passo de $25 \text{ }\mu\text{m}$ e 800 para o de $12.5 \text{ }\mu\text{m}$. Como o algoritmo de Cooley-Tukey requer um número de pontos que seja uma potência de 2 deve-se usar 512 e 1024 pontos respectivamente, o que nos dá uma resolução de 0.78 cm^{-1} nos dois casos.

Finalmente, temos que verificar o alargamento da linha devido ao tamanho finito da fonte não afeta a resolução. De acordo com a equação (II.14), o maior alargamento se dá para a frequência máxima do espectro, isto é, 200 cm^{-1} . Para uma abertura com 1 cm de diâmetro ($\Omega = 5.10^{-3}$ sterad), $\delta\sigma = 1/2\pi \approx 0.15 \text{ cm}^{-1}$ que é muito menor que a resolução dada pela equação (II.8). As Figuras II.8 e II.9 mostram respectivamente um interferograma e seu espectro correspondente obtidos com esta técnica.

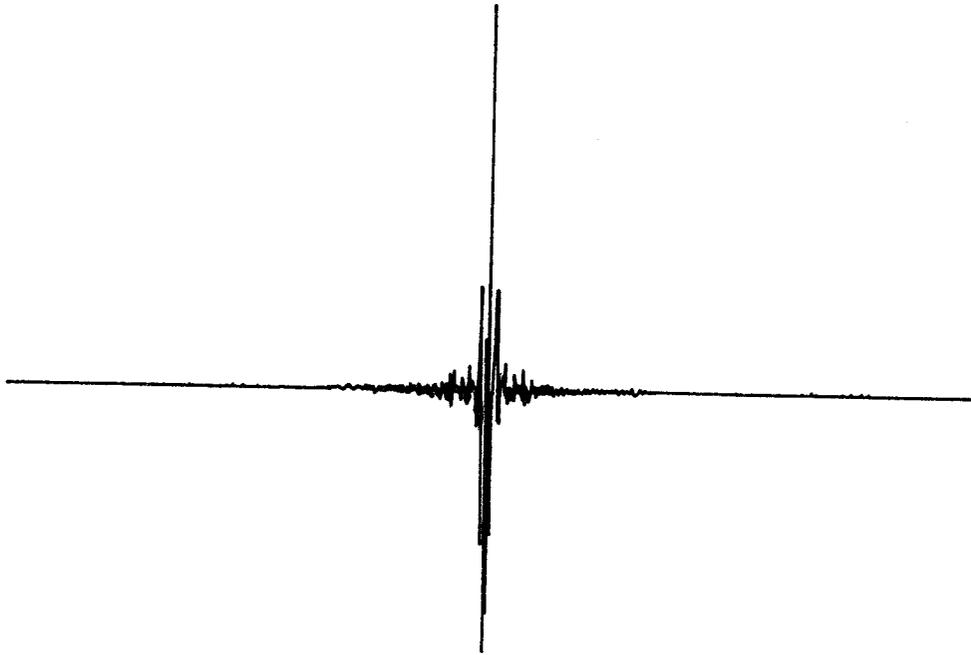


FIGURA II.8 - Interferograma típico obtido com o aparelho construído.

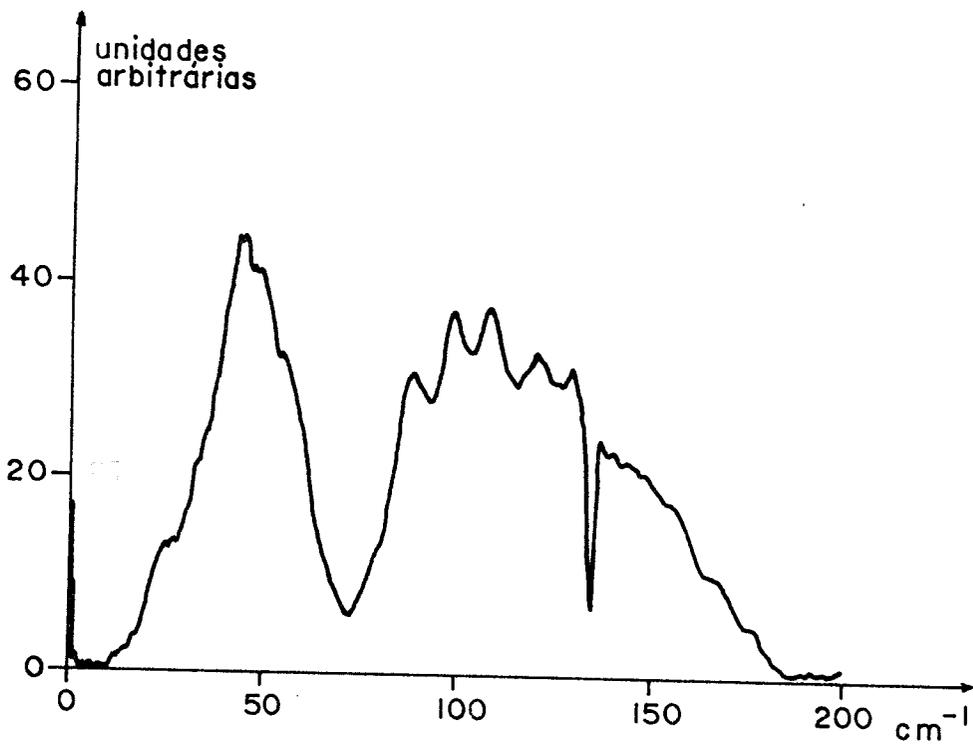


FIGURA II.9 - Espectro correspondente ao interferograma da Figura II.8.

e) Bolometria

Um dos pontos cruciais para a realização de espectroscopia na região do infravermelho distante está relacionado com o problema da detecção do sinal. A radiação de baixa energia deste intervalo do espectro requer detetores de alta sensibilidade e baixo NEP (noise equivalent power) para que espectros de alta confiabilidade possam ser obtidos em intervalos de tempo relativamente curtos. Dentre os vários tipos de detetores hoje disponíveis no mercado encontra-se o bolômetro semiconductor introduzido por Low⁵⁴ em 1961 e que será apresentado nesta secção.

O termo bolômetro foi utilizado pela primeira vez por Langley⁵⁵ para referir-se a um fio metálico fino agindo como um detetor térmico devido à mudanças em sua resistência elétrica em resposta à variações de temperatura. O termo hoje em dia serve para designar qualquer dispositivo que tem alguma de suas propriedades elétricas modificadas face à alterações em sua temperatura. Atualmente o bolômetro semiconductor é o detetor de infravermelho distante mais usado devido à sua disponibilidade comercial, eletrônica simples e elevada performance mesmo operando em campos magnéticos altos. Trata-se de um pequeno cristal de germânio dopado com uma alta concentração de impurezas doadoras, tais como Au, Sb ou Ga, de maneira a desenvolver-se uma banda de impurezas perto da banda de valência (Figura II.10).

Para temperaturas baixas ($T < \Delta$) o número de buracos na banda de valência segue a lei $n = n_0 e^{-\Delta/T}$ e conseqüentemente a resistência do bolômetro é dada por:

$$R = R_0 e^{\Delta/T} \quad \text{II.29}$$

onde R_0 é dado pela geometria do cristal e Δ depende da impureza

colocada. Um bolômetro realiza duas funções distintas: atua como um termômetro e como um absorvedor de radiação. Os que construímos foram desenvolvidos originalmente por Nishioka⁵⁶ e possuem dois elementos diferentes para realizar cada uma destas operações, sendo portanto denominados bolômetros compostos.

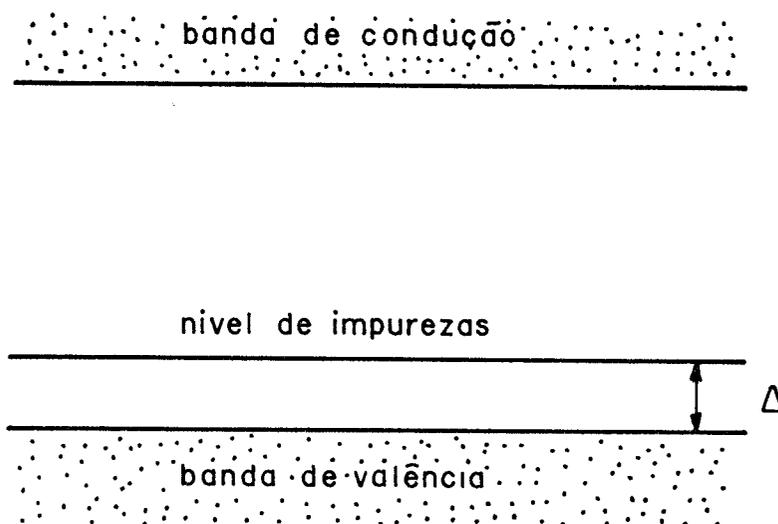


FIGURA II.10 - Esquema de bandas do bolômetro semiconductor.

O sensor de temperatura é o cristal de Ge dopado com Ga, enquanto que a absorção é feita por uma camada fina de Bi (900 Å) depositada sobre um substrato de safira conforme, mostra a Figura II.11. O sistema todo fica suspenso por meio de fios finos de nylon ligados a um anel de latão e os contatos térmico e elétrico se dão por meio de fios de cobre soldados com In ao cristal.

O cristal de Ge, de dimensões típicas de 1mmx.3mmx.3mm, possui resistência $R_0 \approx 1k\Omega$ e $\Delta \approx 10K$ e é colado ao substrato de safira por meio de epoxy StycastTM 2850 FT, que serve para casar os coeficientes de dilatação térmica. Sua resistência é monitorada através do circuito elétrico simples mostrado na Figura II.12, onde a resistência de carga R_L , de filme metálico, é tomada bem

maior que a resistência do bolômetro R_B de maneira que a corrente que passa pelo circuito é constante. Desta forma, a voltagem V_B , que é proporcional a R_B , pode ser injetada num pré-amplificador de baixo ruído e em seguida num lock-in.

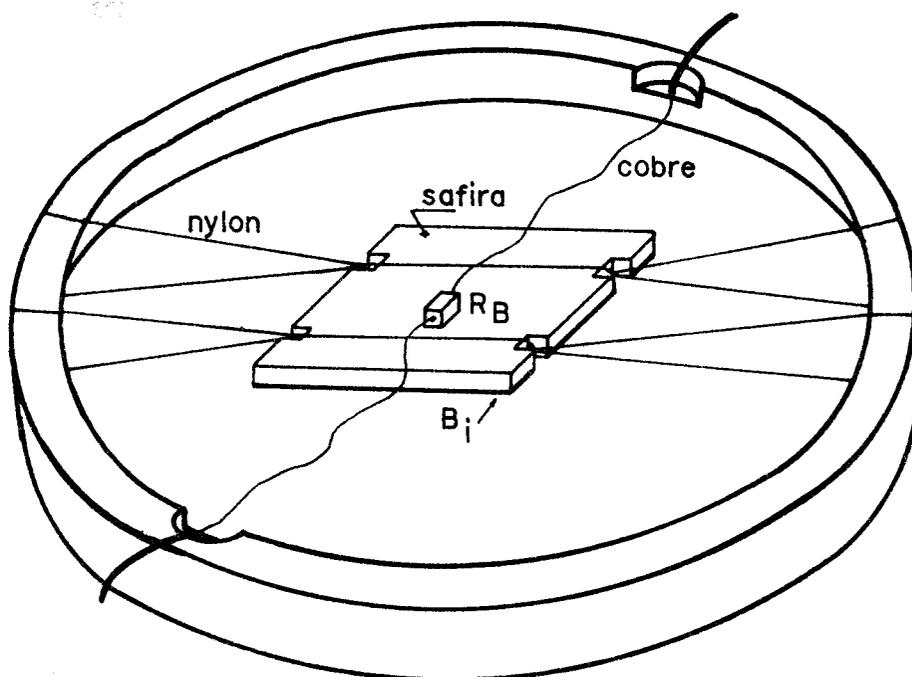


FIGURA II.11 - Esquema de um bolômetro composto.

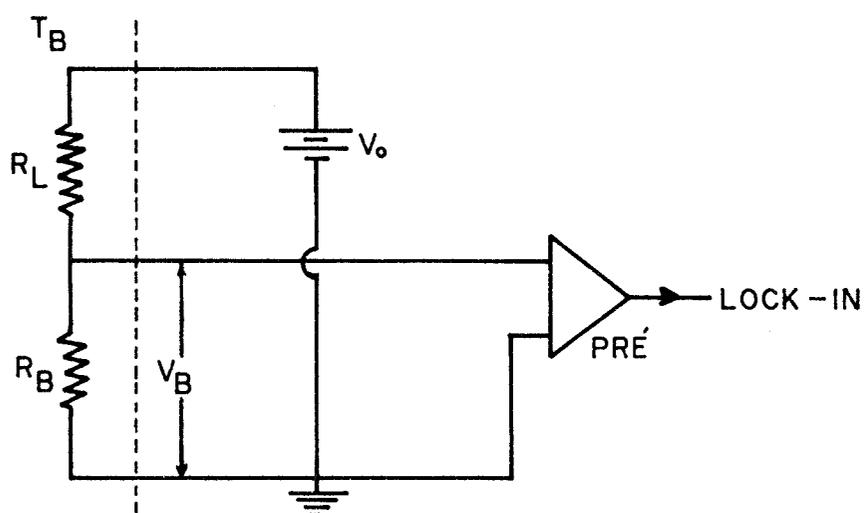


FIGURA II.12 - Circuito elétrico para monitorar a voltagem do bolômetro.

Para encontrarmos a resposta de um bolômetro quando radiação incide sobre ele devemos começar escrevendo a equação de conservação de energia:

$$C \frac{dT}{dt} + G(T - T_s) = \epsilon(P_o + P_s) + W \quad \text{II.30}$$

onde T é temperatura absoluta no instante de tempo t , C é a capacidade térmica do bolômetro, G é a condutância térmica dada pelos fios de cobre, T a temperatura da fonte fria, ϵ a fração da radiação incidente absorvida pelo bolômetro, P_o e P_s são respectivamente a radiação DC (background) e a potência a ser detetada e W a potência elétrica proveniente do efeito Joule. A temperatura de operação T_o do detetor é encontrada a partir de II.30 fazendo $P_s = 0$ (estado estacionário):

$$T_o = T_s + [\epsilon P_o + W(T_o)] / G(T_o) \quad \text{II.31}$$

O acréscimo de temperatura devido ao sinal P_s pode ser escrito como $\delta = T - T_o$ e quando inserido em II.30 dá:

$$C \frac{d\delta}{dt} + (G - dW/dT) \delta = \epsilon P_s \quad \text{II.32}$$

onde G é considerado como independente da temperatura e W expandido de acordo com:

$$W \approx W(T_o) + (dW/dT)_{T_o} \delta \quad \text{II.33}$$

Para o caso de um sinal incidente senoidal $P_s = P_s e^{i\omega t}$, II.33 pode ser resolvido para δ através da substituição $\delta = \delta_o e^{i\omega t}$. O resultado é:

$$\delta_o = \epsilon P_s / (G_{\text{eff}} + i\omega C) \quad \text{II.34}$$

onde $G_{\text{eff}} = G - dW/dT$ é a condutância térmica efetiva. Definindo a constante de tempo térmica efetiva como $\tau = C/G_{\text{eff}}$ podemos reescrever II.34 como:

$$\left| \frac{\delta_o}{P_s} \right| = \frac{\epsilon}{G_{\text{eff}} (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} \quad \text{II.35}$$

A resposta do detetor é dada por:

$$S = dV_B/dP_s = (dV_B/dR_B) (dR_B/dT) (dT/dP_s) \quad \text{II.36}$$

Lembrando-se que a voltagem de saída do detetor é $V_B = R_B I$, onde I é constante e $R_B = R_o e^{\Delta/T}$ temos:

$$S = \frac{R_o e^{\Delta/T} \Delta I}{G_{\text{eff}} T^2} (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1/2} \quad \text{II.37}$$

de onde se vê que a resposta será maior quanto menor for a temperatura de operação do bolômetro. Para um melhor desempenho costuma-se operar o bolômetro em temperaturas de hélio líquido bombeado (~1,5K) e para isto fizemos uma adaptação num dewar da Janis (modelo 4DT) que pode acomodar, além do bolômetro, um suporte rotatório para quatro amostras. As Figuras II.13 e II.14 mostram o esquema do dewar utilizado. Como a resistência de carga tem valor elevado (~1 MΩ), também foi colocada na região fria de dewar para que o ruído Jonhson possa ser evitado.

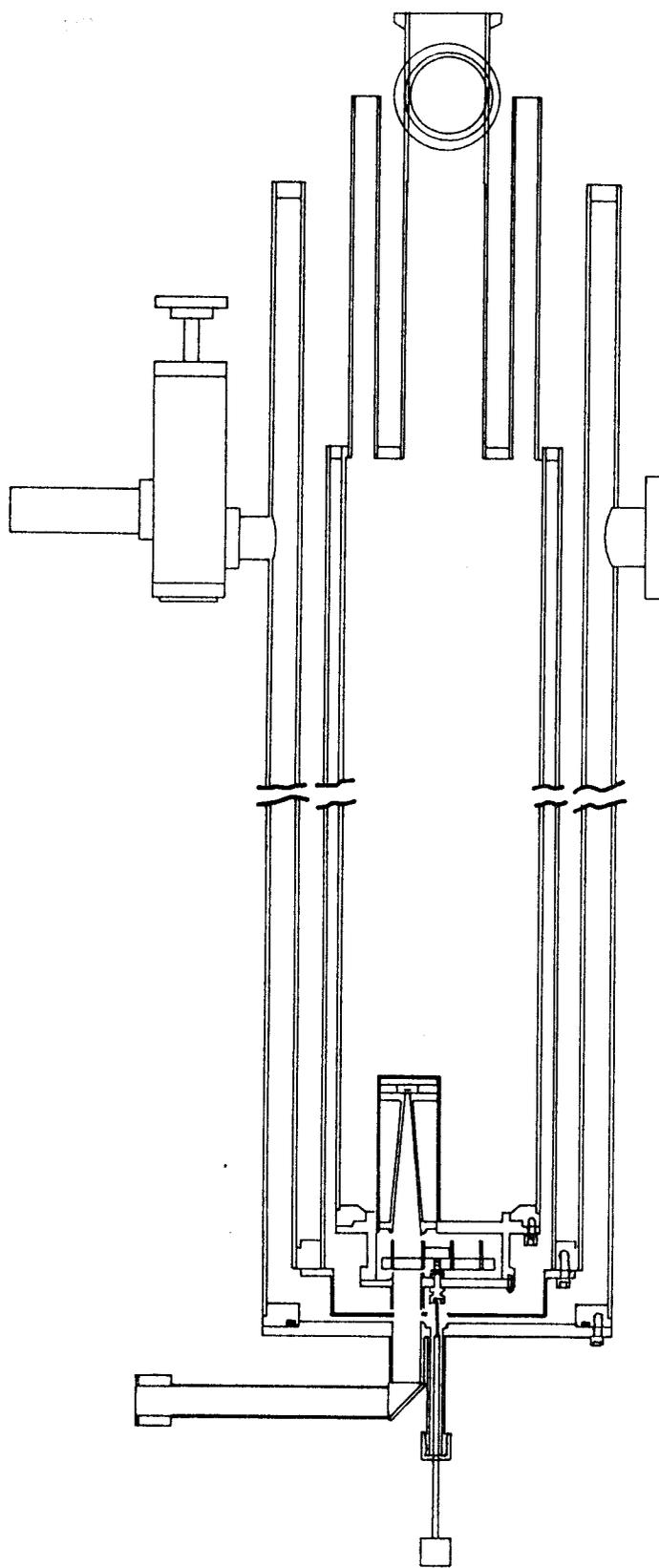


FIGURA II.13 - Visão geral do dewar que acomoda o bolômetro.

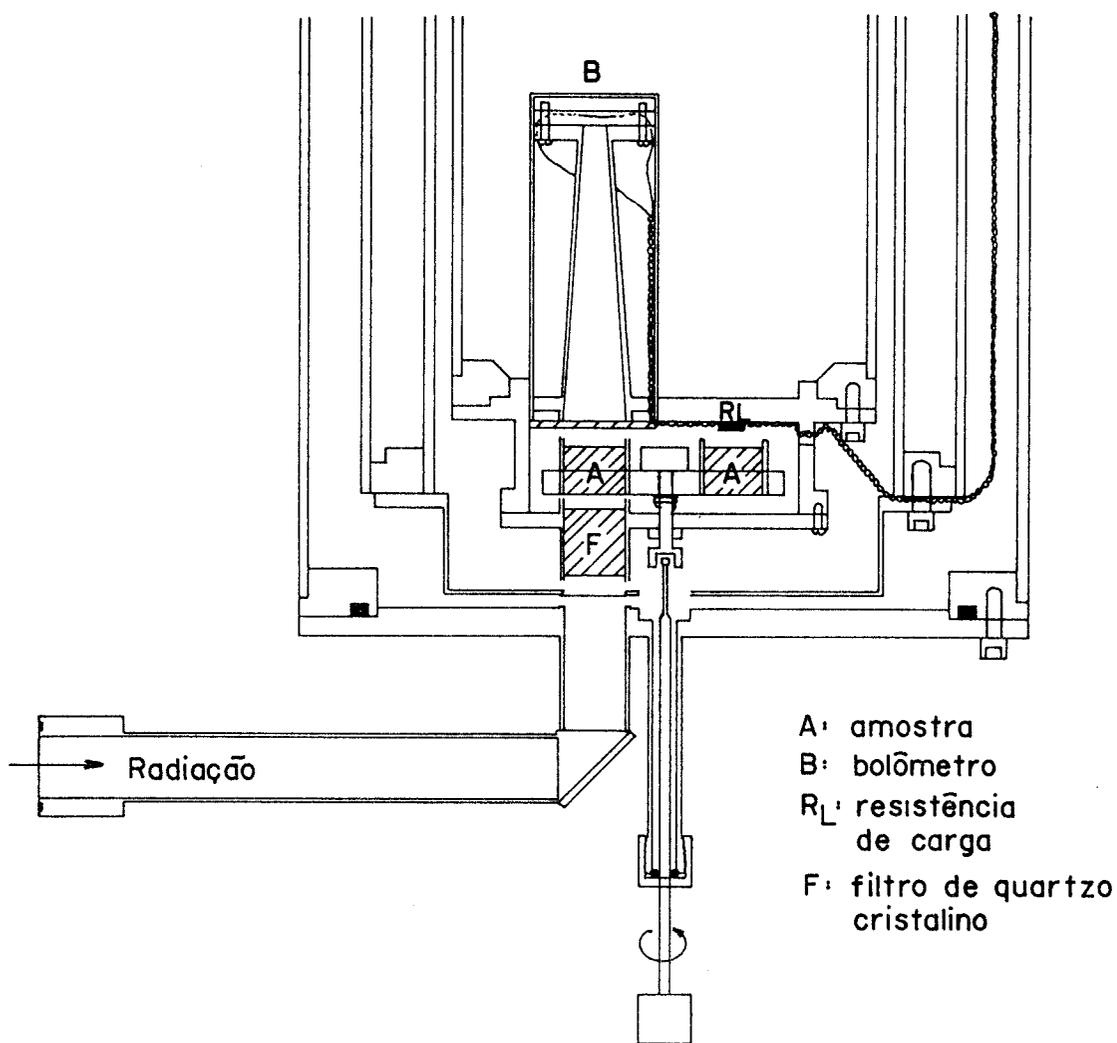


FIGURA II.14 - Detalhes das modificações realizadas no dewar da Janis para acomodar o bolômetro.

2.3- Outras técnicas utilizadas

a) ITC

A técnica de correntes termo-iônicas (ITC)⁵⁷ tem sido largamente empregada durante os últimos anos para o estudo de defeitos paraelétricos em cristais. Com ela podemos obter informações a respeito da barreira de energia que o dipolo elétrico tem que vencer para mudar de orientação, assim como seu tempo de rela

xação. Em linhas gerais, uma medida de ITC consiste das seguintes operações: a) condução da amostra até uma certa temperatura de polarização T_p (que coincide com o pico da corrente de despolarização), b) aplicação de um campo elétrico estático da ordem de 10 kV/cm durante um tempo de polarização t_p , geralmente em torno de 5 min., c) resfriamento rápido da amostra até uma temperatura T_f , bem inferior à da polarização, com o campo elétrico ainda aplicado. Nas nossas experiências esta temperatura foi a do hélio líquido. Nestas condições, o tempo de relaxação $\tau(T_f)$ é bastante longo e os dipolos se comportam como se estivessem congelados, havendo portanto uma polarização \vec{P} remanescente na amostra, d) atingida a temperatura final T_f , o campo elétrico é retirado, a amostra aquecida e a corrente de despolarização medida por meio de um eletrômetro KEITHLEY 610C em conjunção com um registrador da RIKADENKI KOGYO. A temperatura da amostra é monitorada através de um termistor de quatro terminais da LAKE SHORE conectado à uma ponte de resistências. A medida é realizada com a amostra localizada no dedo frio de um dewar 6DT da Janis.

Para se ter uma idéia do comportamento da corrente de despolarização, convém notarmos que o número de dipolos que se desorienta entre os tempos t e $t+dt$ é dado por:

$$dN = WNdt$$

II.38

onde N é o número de dipolos alinhados no tempo t e W é a probabilidade de haver o desalinhamento. Como se trata de um processo termicamente ativado $W = W_0 e^{-E/kT}$, onde E é a barreira de energia a ser vencida pelo dipolo no processo de reorientação. Considerando que a polarização da amostra é dada por $P = Np$, onde p é momento de dipolo elétrico da impureza e que uma variação dN do número de dipolos alinhados acarreta um decréscimo $-dP$ da polarização,

podemos escrever a densidade de corrente de despolarização como:

$$j(t) = -dP/dt = WP \quad \text{II.39}$$

É fácil verificar através da equação acima e da Figura II.15 que j possui um máximo para uma certa temperatura (ou tempo) porque se por um lado a probabilidade de haver desalinhamento aumenta com T , por outro, a polarização remanescente na amostra diminui.

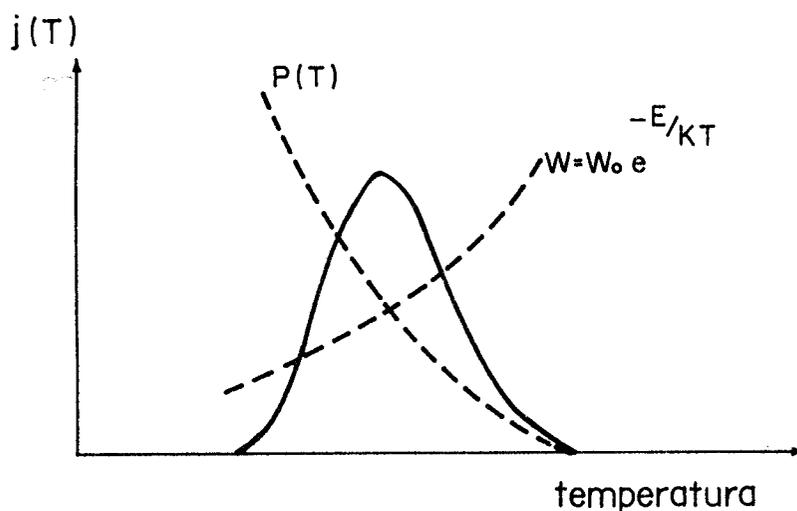


FIGURA II.15 - Pico de ITC: a probabilidade de desalinhamento aumenta e o número de dipolos alinhados diminui com T . O produto dá o pico de ITC.

Existem fórmulas mais rigorosas para descrever a corrente de despolarização, mas não achamos interessante deduzí-las aqui. Por exemplo, a polarização remanescente na amostra durante o aquecimento é:

$$P(t) = P_0 \exp\left[-1/(b\tau_0) \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT'\right] \quad \text{II.40}$$

sendo P a polarização inicial da amostra, b a velocidade com que é feito o aquecimento e $\tau = 1/\omega$. P(T) está mostrado na curva tracejada da Figura II.15. Diferenciando II.40 com relação ao tempo obtém-se:

$$\begin{aligned}
 J(T) &= -dP/dt = -(dP/dT) (dT/dt) = \\
 &= P_0/\tau \exp \left[-1/(b\tau_0) \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right] \quad \text{II.41}
 \end{aligned}$$

que equivale a II.39. Temos duas grandezas a serem determinadas na experiência: E e τ_0 e para isto utilizamos o método dos mínimos quadrados para traçar a melhor curva teórica pelos pontos experimentais.

b) Espectroscopia dispersiva no IV

As medidas espectroscópicas entre 4000 e 300 cm^{-1} foram efetuadas no espectrômetro PERKIN-ELMER modelo 180, cujo esquema óptico está mostrado na Figura II.16. Neste aparelho, a radiação é gerada pelo global S e dirigida por uma série de espelhos planos e toroidais a um chopper B rodando com 15 Hz, que produz os feixes de referência e da amostra. Depois de passar pelo compartimento da amostra, estes feixes são recombinados pelo chopper C de 30 Hz e dirigidos para a fenda de entrada D de um monocromador do tipo Ebert com f/6. Neste monocromador, sete grades de difração são montadas sobre um carrossel rotatório, que ao mover-se seleciona o comprimento de onda a ser estudado. Completam o espectrômetro uma fenda de saída, uma bateria de filtros F, que servem para eliminar outras ordens da grade de difração que não sejam a

primeira e um detetor permanentemente evacuado do tipo termopilha provido de uma janela plana de CsI.

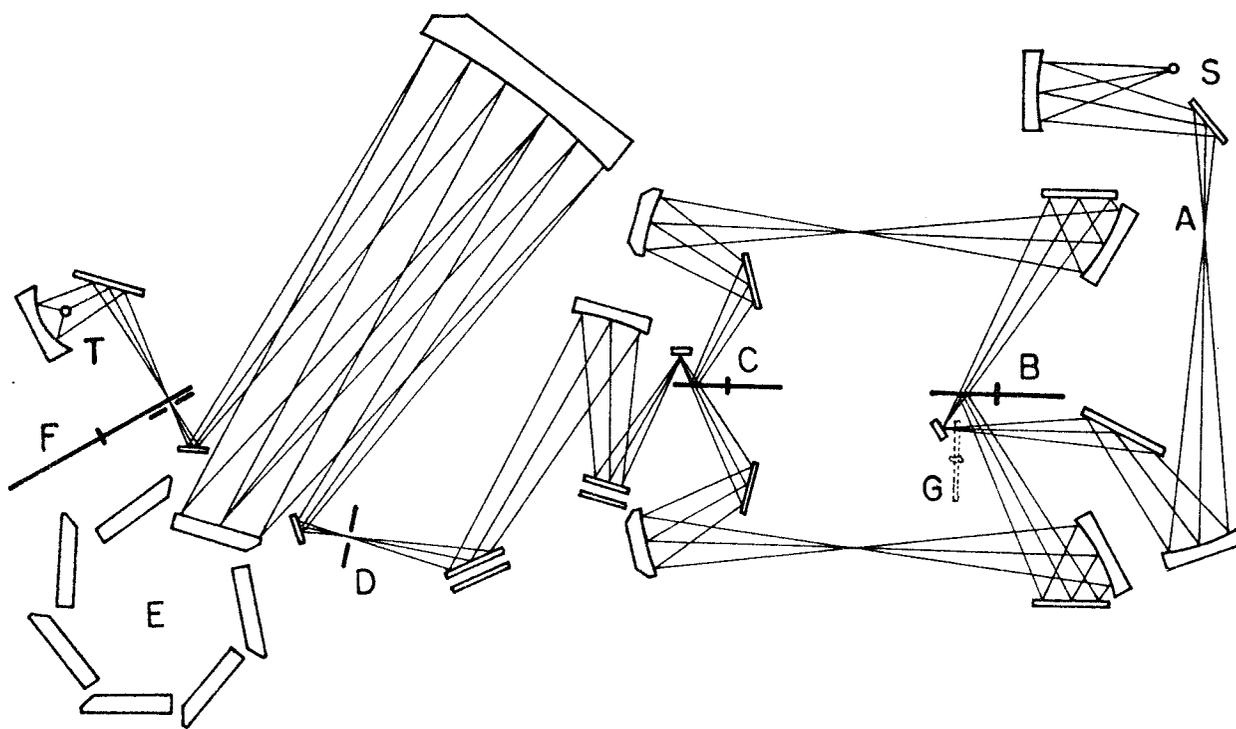


FIGURA II.16 - Esquema óptico do espectrômetro PE-180.

2.4- Preparação de amostras

As amostras de sodalita utilizadas neste trabalho são provenientes de Itabuna (BA) e constituem-se de pedaços de rocha de cor azulada. Para medidas espectroscópicas e de ITC a rocha é serrada com serra de carborundum em fatias com cerca de 1 cm^2 de área e espessura em torno de 1,5 mm e em seguida lixadas até se obter a espessura conveniente para a região espectral sob estudo, isto é, quanto menor o coeficiente de absorção naquela região particular, maior a espessura da amostra. Entre 1100 e 300 cm^{-1} a

absorção é tão intensa que é necessário moer o mineral em almofariz de ágata e depositar uma fina camada de pó sobre um substrato de KBr. Na região $170 - 70 \text{ cm}^{-1}$, a absorção também é intensa e assim, ou o cristal deve possuir espessura inferior a 0.1 mm ou então pode-se usar uma pasta formada pelo pó do cristal e óleo Nujol, depositada sobre uma película de mylar de 12 μm . A Tabela II.3 apresenta as espessuras usadas em cada região do espectro. As fatias possuem faces paralelas, exceto aquelas usadas no infravermelho distante ($80-15 \text{ cm}^{-1}$), onde para evitar problemas com interferência de múltiplos feixes entre as faces da amostra, tivemos que lixá-las em forma de cunha. As amostras com espessuras inferiores a .3 mm permitem a observação de regiões perfeitamente transparentes (grãos), nas quais o cristal é monocristalino.

Para o estudo das impurezas contidas na matriz é interessante tratar termicamente a amostra sob diferentes atmosferas já que isto pode, em princípio, provocar reações que permitam elucidar o tipo de impureza presente. O tratamento térmico é realizado num tubo de inconel colocado dentro de um forno de aço inox com resistência de kantal. Neste tubo é possível fazer-se vácuo ou introduzir-se qualquer tipo de gas, como por exemplo, nitrogênio ou oxigênio. Após o tratamento, geralmente feito a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante algumas horas, a sodalita adquire uma coloração branca, exceto pela região entre os grãos que fica escura.

Outro tipo de tratamento que também mostrou-se interessante consiste em aquecer a sodalita junto com algum sal até a fusão deste. Assim, é possível substituir parte dos sódios da matriz por potássios usando-se KCl fundido, ou, similarmente, pode-se introduzir bromo em lugar de cloro utilizando-se NaBr como o material dopante. As tentativas de introdução de carbonato por meio desta técnica mostraram-se infrutíferas.

TABELA II.3 - Espessuras de amostras utilizadas neste trabalho.

REGIÃO DO ESPECTRO (cm^{-1})	ESPESSURA (mm)
4000 - 1200	0,2
1200 - 300	pó sobre KBr
170 - 70	0,1 ou pasta de Nujol
80 - 15 e ITC	1,0

O estudo de amostras irradiadas com raios X é importante para a determinação das mudanças que ocorrem no espectro, devido à variação da valência ou decomposição de impurezas moleculares. Algumas amostras foram expostas à radiação X de um tubo de tungstênio da Philips, modelo W 2164/10, operando com tensão de anodo de 90 kV e corrente de filamento de 10 mA. O tempo típico de exposição é da ordem de 1 hora. Medidas posteriores de transmissão IV foram realizadas, na tentativa de correlacionar vibrações de impurezas moleculares a um centro paramagnético observado em medidas de EPR⁶².

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

a) Análises química e cristalográfica

Antes de apresentarmos os espectros das regiões de infravermelho e infravermelho distante, convém analisarmos até que ponto a sodalita natural pode ser usada para este fim, isto é, se ela é, a menos de pequenos defeitos, cristalograficamente semelhante à sodalita sintética e se não possui nenhum outro tipo de fase, como por exemplo, a noseana básica.

Análises químicas pelos métodos de espectroscopia por absorção atômica, gravimetria e microsonda, realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar e na Engemasa, apontam a presença das seguintes impurezas: K(0.1% em peso), Mg(0.2%), Ca(0.1%), Fe(0.1%), C(.2%), traços de Cu e 5% de perda ao fogo devido à substâncias orgânicas e água. Na discussão que iremos efetuar no capítulo seguinte, o carbono ocupando um sítio de Cl^- desempenha papel importante. Assim, supondo que todos os carbonos entram preferencialmente em lugares de cloros, podemos adiantar que, de acordo com a porcentagem em peso encontrada (.2%), cerca de 8% dos Cl^- da rede da sodalita estão substituídos por carbono ou alguma impureza molecular que o contém.

Estudos cristalográficos utilizando o método de Laue⁵⁸ revelam a simetria cúbica do cristal, porém os pontos na chapa fotográfica são difusos, indicando que ao invés de um monocristal temos um policristal cujos grãos tem uma direção preferencial de alinhamento, formando contornos de baixos ângulos entre si. Por outro lado, medidas pelo método de Debye-Sherrer⁵⁸ realizadas no

difratômetro Philips PW 1380 do grupo de Cristalografia apresentam resultados similares aos da sodalita sintética obtidos por Stroud et al⁸, com parâmetro de rede de 8.90 Å. A Figura III.1 mostra o padrão de difração obtido com esta técnica. Embora as posições dos picos de espalhamento coincidam com as da referência 8, podemos constatar alguma discrepância em relação às intensidades relativas das linhas. Por exemplo, a linha correspondente aos índices de Miller (222) deveria ser mais intensa que a linha (321), o mesmo ocorrendo com (422) em relação a (420) e (442) em relação a (532). Este fato ocorre devido à pequena concentração de impurezas presente na matriz. Verificamos ainda que o tratamento das amostras em altas temperaturas, como descrito no capítulo anterior, não provoca mudanças estruturais, embora tenha sido observado um pequeno aumento no parâmetro de rede (~1%). Desta forma, com ou sem tratamento, as características cristalográficas das sodalitas sintética e natural são parecidas e assim devemos esperar os mesmos fonons $\vec{k} = 0$.

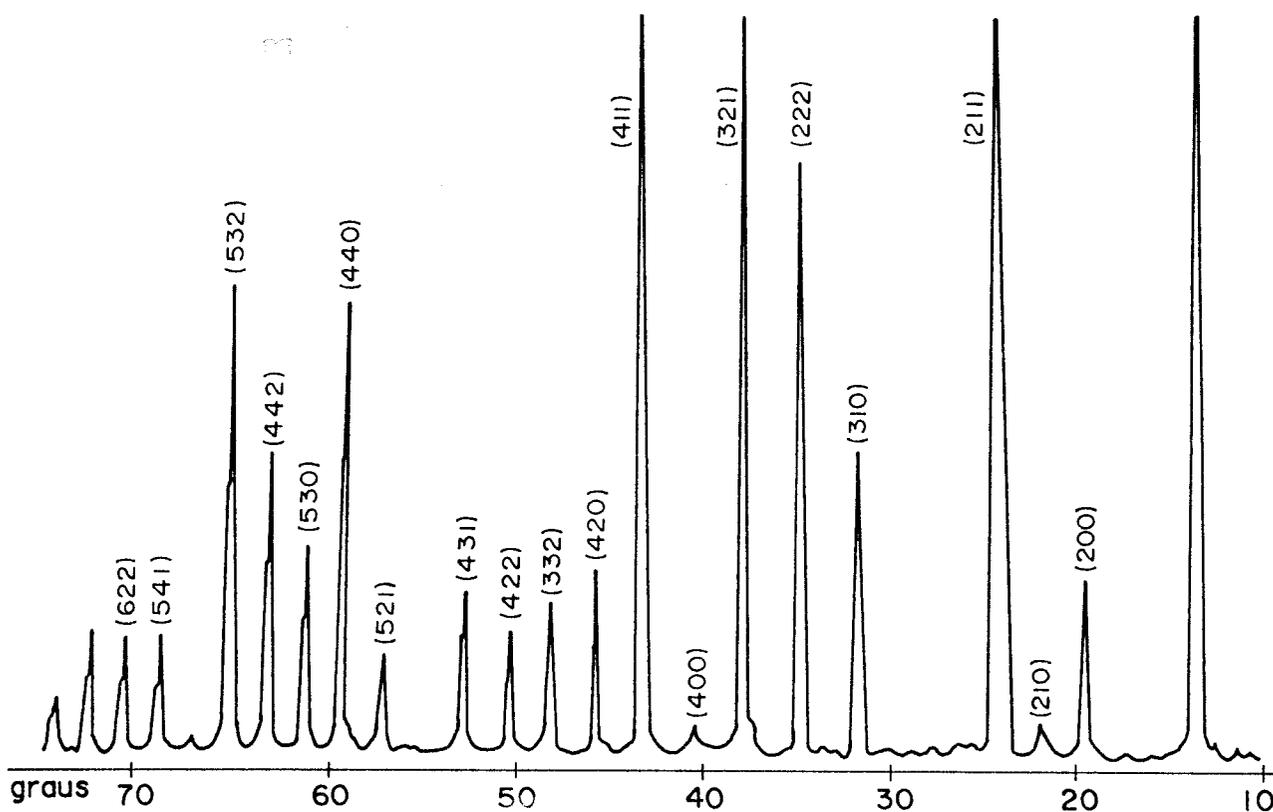


FIGURA III.1 - Padrão de difração de raios X da sodalita natural obtido pelo método de Debye-Scherrer.

b) Espectroscopia entre 4000 e 300 cm^{-1}

Na região que se estende de 4000 a 300 cm^{-1} os espectros de transmissão IV foram obtidos por meio de espectroscopia dispersiva utilizando o espectrômetro Perkin-Elmer modelo 180 descrito no capítulo anterior. Mostramos na Figura III.2 o espectro entre 4000 e 1100 cm^{-1} de uma amostra de sodalita natural com espessura de 0.2 mm. Nele se vê o pico de absorção da água por volta de 3500 cm^{-1} e outros localizados entre 2100 e 1300 cm^{-1} . Podemos notar ainda pequenos picos em torno de 3000 cm^{-1} , que se devem, possivelmente, a radicais orgânicos situados nos espaços entre os grãos e absorções de CO_2 presente dentro do instrumento, por volta de 2350 cm^{-1} , que se devem a um balanceamento imperfeito do sistema de duplo feixe. Abaixo de 1200 cm^{-1} a absorção é total para a espessura de amostra utilizada.

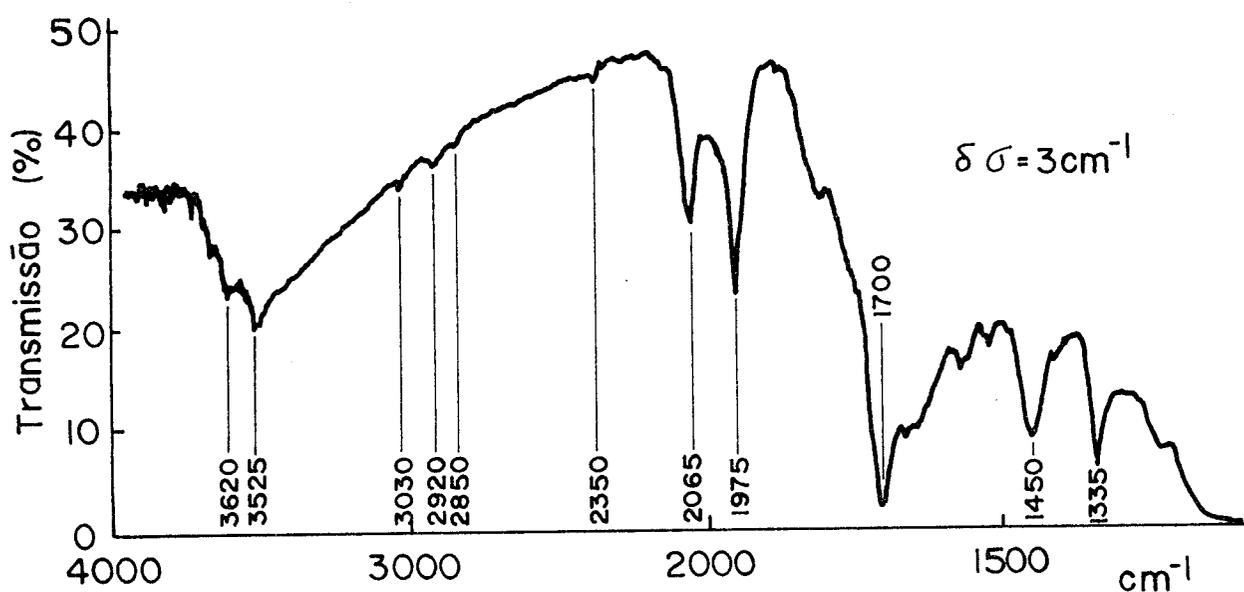


FIGURA III.2 - Transmissão da sodalita entre 4000 e 1100 cm^{-1} .

O aquecimento da sodalita a 400 $^{\circ}\text{C}$ durante quatro horas reduz o pico situado em 3525 cm^{-1} , o qual deve então tratar-se do estiramento da água adsorvida mencionada no Capítulo I, ao passo

que aquele em torno de 3620 cm^{-1} mantém-se constante, sendo então atribuído ao estiramento do OH^- . A intensidade deste pico revela que temos muito pouco OH^- em nossas amostras e se compararmos com os resultados obtidos para a amostra sintética⁹ veremos que apenas cerca de 0,1% dos Cl^- são substituídos por OH^- , contra 10% no caso da sodalita sintética. Como a água e o hidroxil não desempenham papel importante no modelo que iremos propor, resolvemos não investigá-los em detalhes.

Um outro aspecto interessante da transmissão da amostra natural são as absorções entre 2100 e 1300 cm^{-1} , que foram originalmente observadas por Taylor¹⁷ e atribuídas às vibrações da própria estrutura alumino-silicato. Um dado importante para testar a origem destas linhas é a sua variação com a temperatura. Assim, efetuamos medidas de transmissão entre $4,4$ e 700K e vimos que os picos se alargam e caminham para frequências mais baixas com o acréscimo da temperatura, o que se constitui numa clara evidência da anarmonicidade da rede. Entretanto, medidas quantitativas das áreas dos picos, que são as grandezas relevantes para se testar processos de dois fonons, não foram possíveis de serem realizadas pois os picos são múltiplos e difíceis de serem decompostos mesmo com o auxílio de um computador. Um exemplo é aquele localizado em torno de 2050 cm^{-1} que se divide em temperaturas baixas, conforme mostra a Figura III.3.

Ainda nesta região, mudanças ocorrem no espectro quando a amostra é tratada por algumas horas em vácuo a 900°C . De acordo com a Figura III.4, podemos constatar que estas mudanças são: a) desaparecimento do pico situado em 1335 cm^{-1} , b) aparição de um novo pico em 2345 cm^{-1} e c) desorção completa da água e OH^- , de tal forma que as absorções correspondentes a estas moléculas não mais aparecem no espectro. Um outro aspecto observado é que a transmissão da sodalita diminui com o tratamento realizado e isto

deve-se ao fato de que a desorção da água decresce o volume total da amostra e provoca micro-fissuras que a tornam parcialmente opaca¹⁷. Esta opacidade será menor quanto maior for o comprimento de onda, o que pode ser observado pelo acréscimo gradual da transmissão entre 4000 e 2000 cm^{-1} . A desorção da água resulta ainda num pequeno acréscimo do parâmetro de rede, que ocasiona um deslocamento dos picos para frequências mais baixas. Isto já havia sido observado anteriormente por Badrinarayan et al⁵ em medidas de espalhamento Raman dos modos fundamentais.

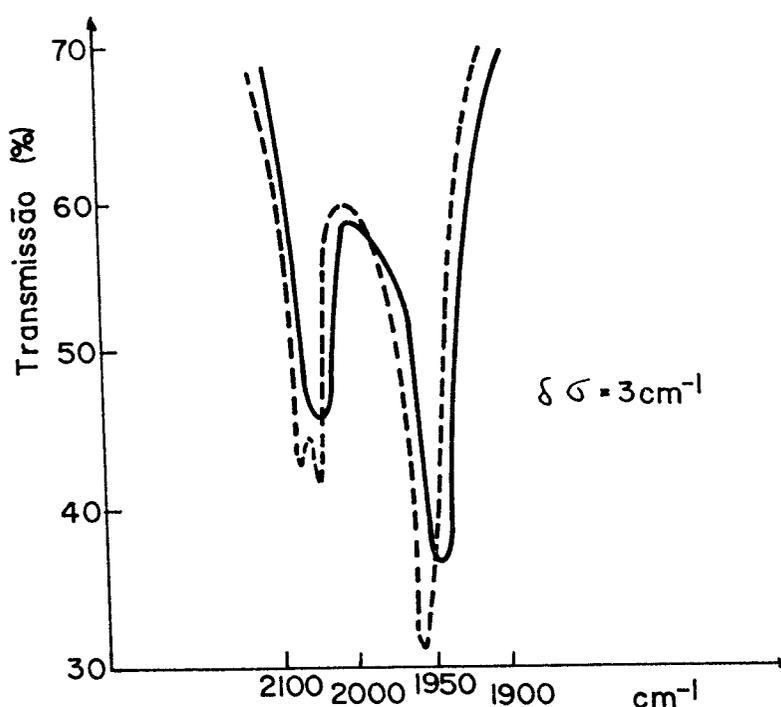


FIGURA III.3 - Divisão do pico localizado em 2020 cm^{-1} .

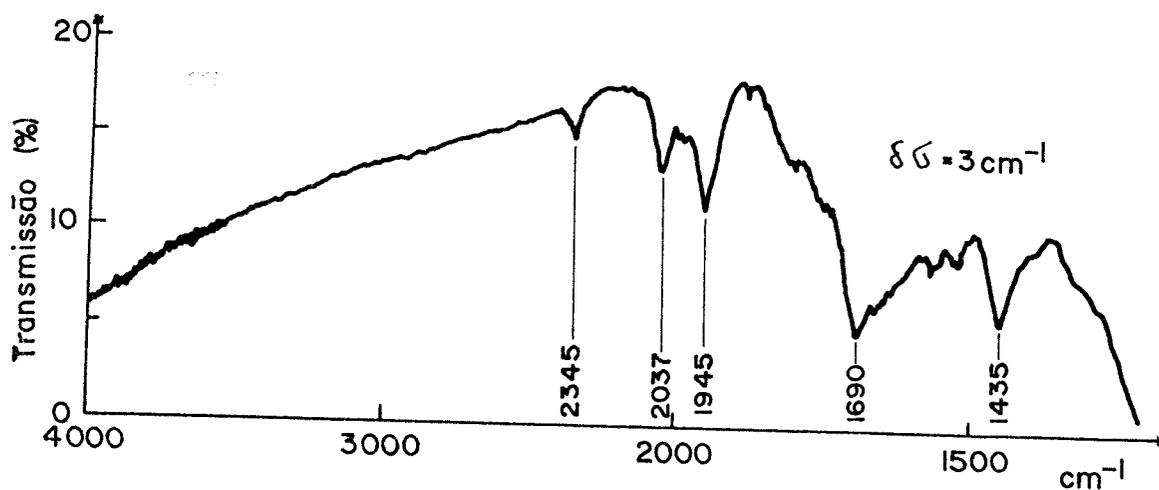


FIGURA III.4 - Transmissão da sodalita tratada a 900 °C no vácuo na região 4000 - 1100 cm^{-1} .

A incidência de raios X nas condições descritas na seção II-4, também provoca variações no espectro. Podemos observar um decréscimo do pico localizado em 1335 cm^{-1} e a aparição simultânea de um outro em 1395 cm^{-1} (Figura III.5).

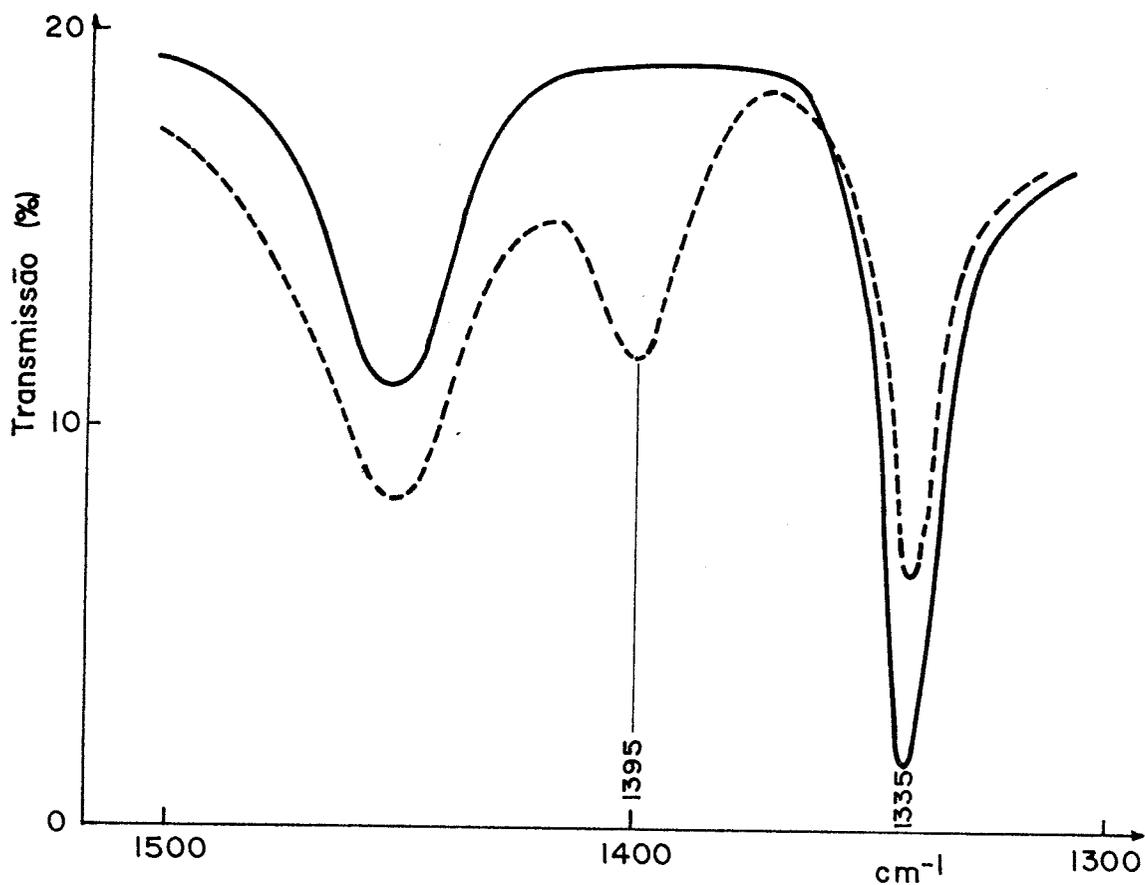


FIGURA III.5 - Variações no espectro da sodalita natural (curva cheia) após incidência de raios X (curva tracejada).

O tratamento térmico da amostra a 395K, mostrado na Figura III.6, faz com que o processo se reverta, com a absorção em 1395 cm^{-1} diminuindo gradativamente de intensidade e aquele em 1335 cm^{-1} aumentando, de tal maneira que a soma de suas áreas permanece aproximadamente constante. A Figura III.6 evidencia um decaimento térmico exponencial do pico em 1395 cm^{-1} , com coeficiente de decaimento $\alpha(395\text{K}) = 0.27\text{ h}^{-1}$. A absorção em 2345 cm^{-1} também aparece quando a amostra é irradiada e o tratamento térmico indica um decaimento bastante parecido com o do pico em 1395 cm^{-1} , mostrando haver correlação entre eles.

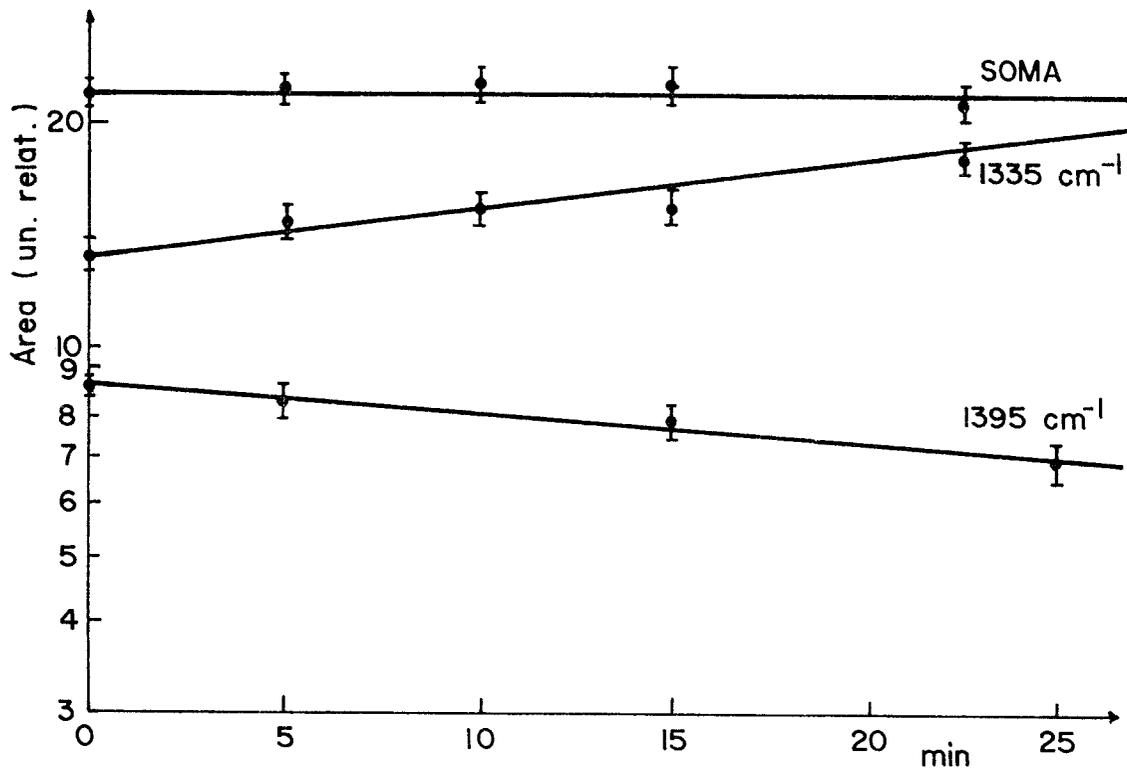


FIGURA III.6 - Evolução das áreas dos picos em 1335 e 1395 cm^{-1} como função do tempo à temperatura de 395K.

Para um melhor entendimento dos picos da região 2100-1300

cm^{-1} resolvemos fazer o tratamento a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando atmosferas de O_2 e N_2 a uma pressão em torno de 3 atm. Os resultados são os que seguem: (i) atmosfera de O_2 - o espectro é similar ao da amostra tratada no vácuo, mas os pequenos picos em 1510 e 1380 cm^{-1} aumentam de intensidade (Figura III.7). Por outro lado, o pico em 2345 cm^{-1} é mais fraco, significando que o oxigênio inibe a reação que produz a molécula responsável por esta absorção. (ii) atmosfera de N_2 - resultado bastante parecido com o do tratamento anterior, apenas havendo mudanças nas intensidades relativas dos picos (Figura III.8).

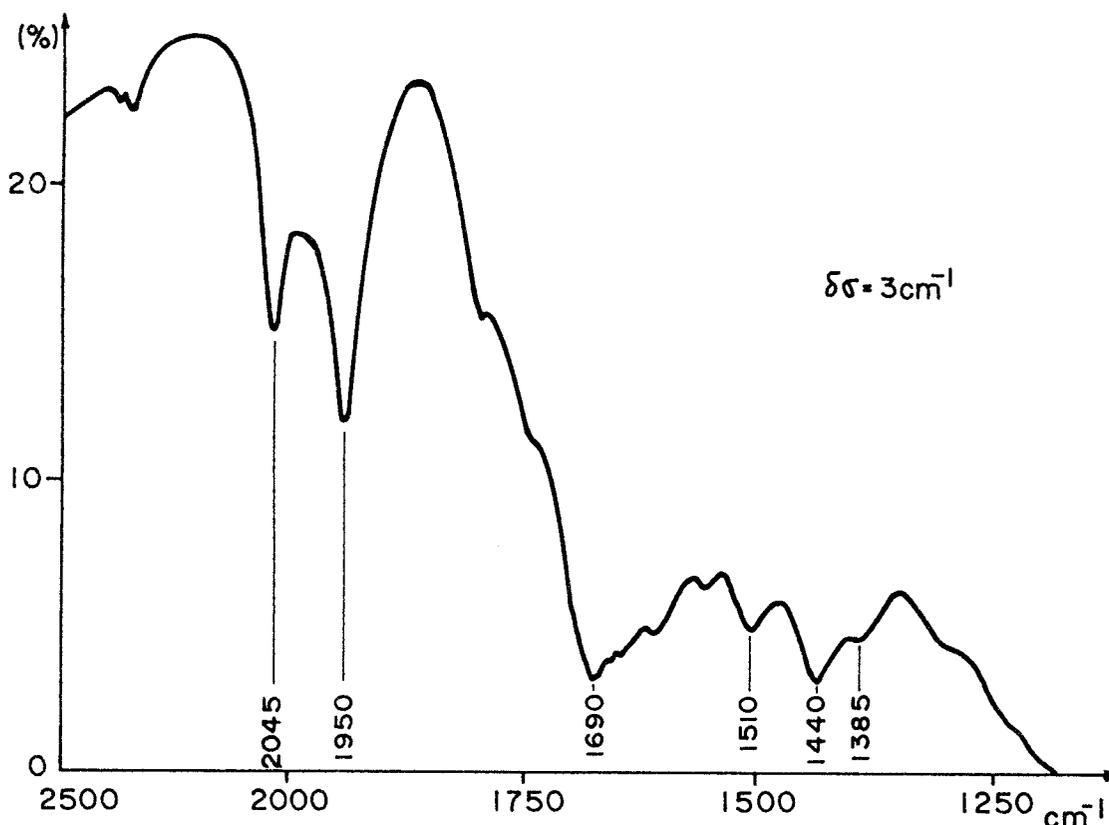


FIGURA III.7 - Transmissão da sodalita tratada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de O_2 .

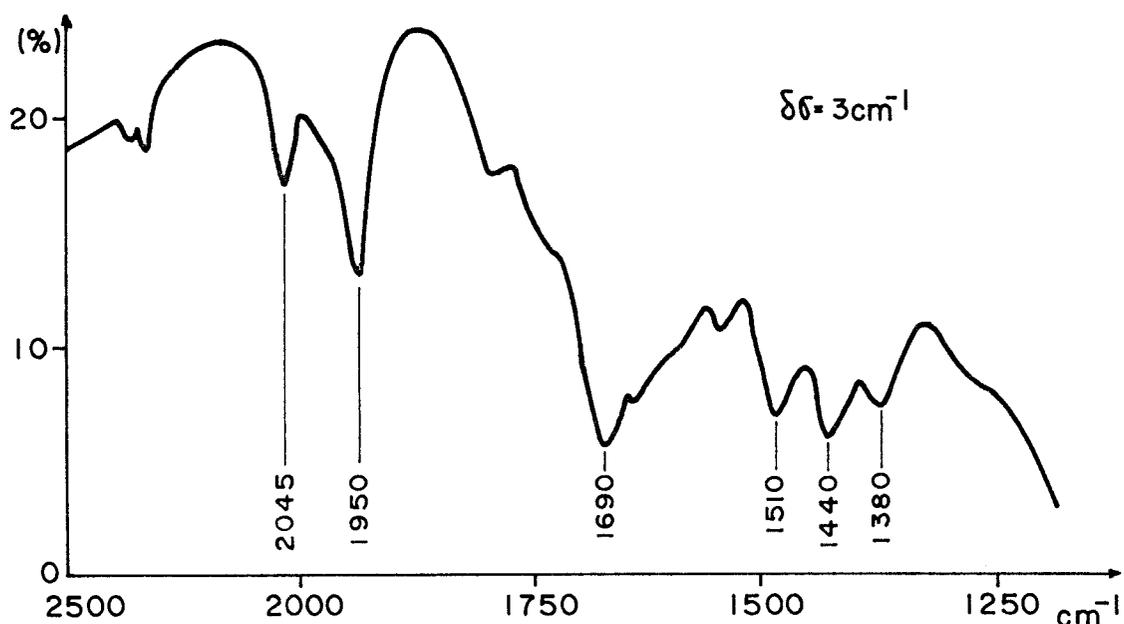


FIGURA III 8 - Transmissão da sodalita tratada a 900 °C em atmosfera de N₂.

Na região de modo interno, que vai de 1100 a 300 cm^{-1} , o espectro, que já foi mostrado na Figura I.4, assemelha-se muito aos obtidos por outros autores^{7,8,17}, o que evidencia a semelhança cristalográfica das sodalitas natural e sintética. Convém lembrarmos que neste intervalo de frequências a absorção é tão intensa que é necessário utilizar uma fina camada de pó de sodalita sobre um substrato de KBr para possibilitar a espectroscopia nesta região. Medidas em função da temperatura mostram o desdobramento da linha localizada em torno de 1000 cm^{-1} em duas outras em 980 e 1033 cm^{-1} , como era de se esperar pelos resultados de espalhamento Raman⁶. Quanto às outras linhas, elas não se dividem, apenas aumentam em intensidade. Por outro lado, a amostra tratada a 900 °C no vácuo, apresenta novo pico em 545 cm^{-1} conforme mostra

a Figura III.9, além de haver um pequeno deslocamento dos outros modos para frequências mais baixas, de maneira similar ao que acontece ao espectro entre 2100 e 1200 cm^{-1} .

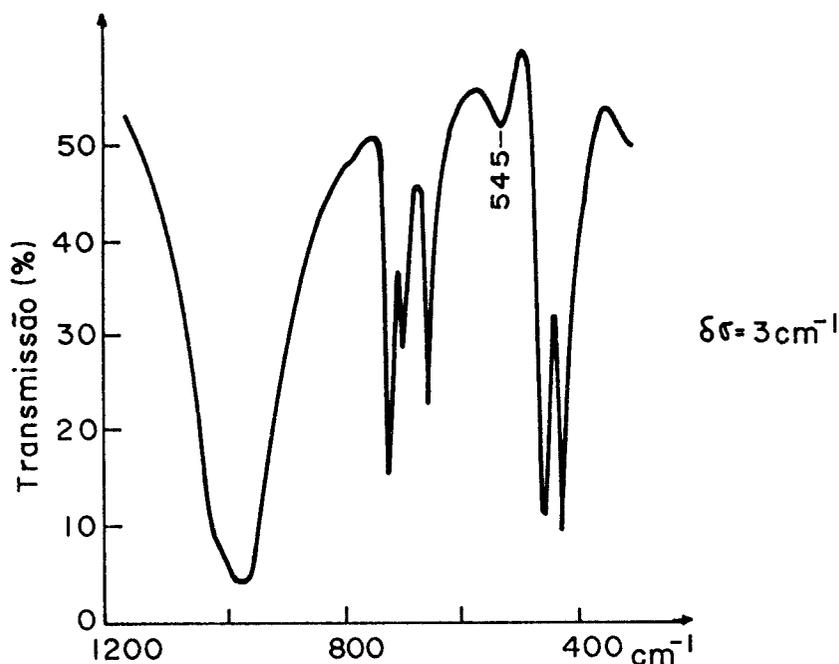


FIGURA III.9 - Espectro na região de modo interno para a amostra tratada a 900 $^{\circ}\text{C}$ no vácuo.

O pico em 545 cm^{-1} também aparece quando a amostra é exposta à radiação X. O tratamento térmico mostra que este centro é estável a 100 $^{\circ}\text{C}$, mas desaparece após algumas horas a 400 $^{\circ}\text{C}$. Embora seja difícil medir o coeficiente de decaimento térmico, devido ao fato do pico ser pequeno e estar parcialmente superposto a outros dois, podemos constatar que esta absorção está correlacionada à cor azul da sodalita, mas não às impurezas responsáveis pelos picos em 1335, 1395 e 2345 cm^{-1} . Entretanto, observamos que a coloração desaparece um pouco mais rápido que o pico em 545 cm^{-1} . Isto será discutido no capítulo seguinte.

É possível, através do tratamento explicado no capítulo anterior, substituir parte dos sódios por potássio. Esta é uma ex

periência interessante pois os modos internos mudam em frequência e intensidade e queremos ver como isto altera os picos da região de 2100 a 1300 cm^{-1} . As Figuras III.10 e III.11 mostram a transmissão da sodalita dopada com potássio nas regiões 1200-400 cm^{-1} e 2100-1300 cm^{-1} respectivamente. Nestas medidas temos os mesmos picos em 1510 e 1390 cm^{-1} que aparecem quando a sodalita é tratada a 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosferas de O_2 e N_2 .

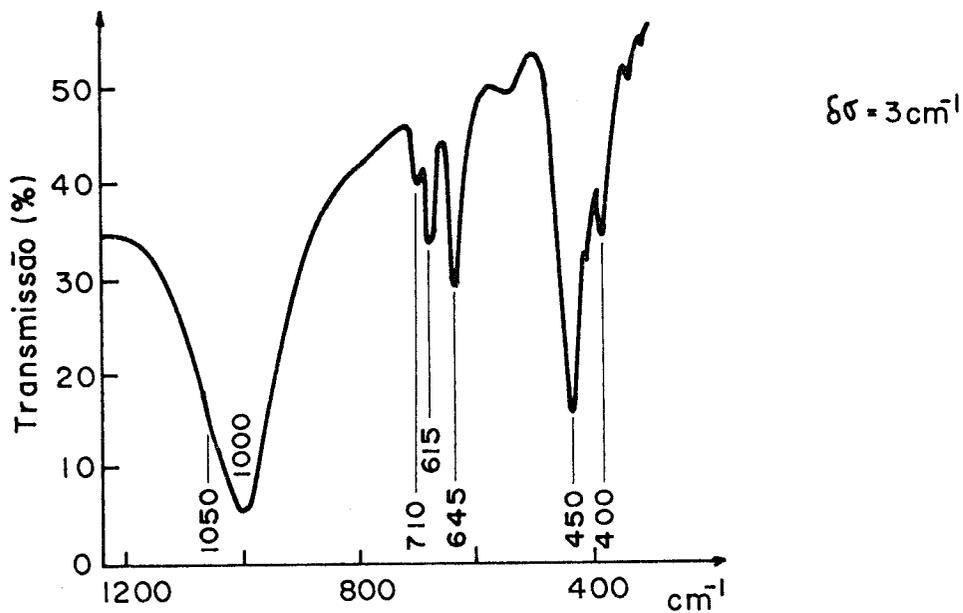


FIGURA III.10 - Transmissão da sodalita dopada com potássio na região de modo interno.

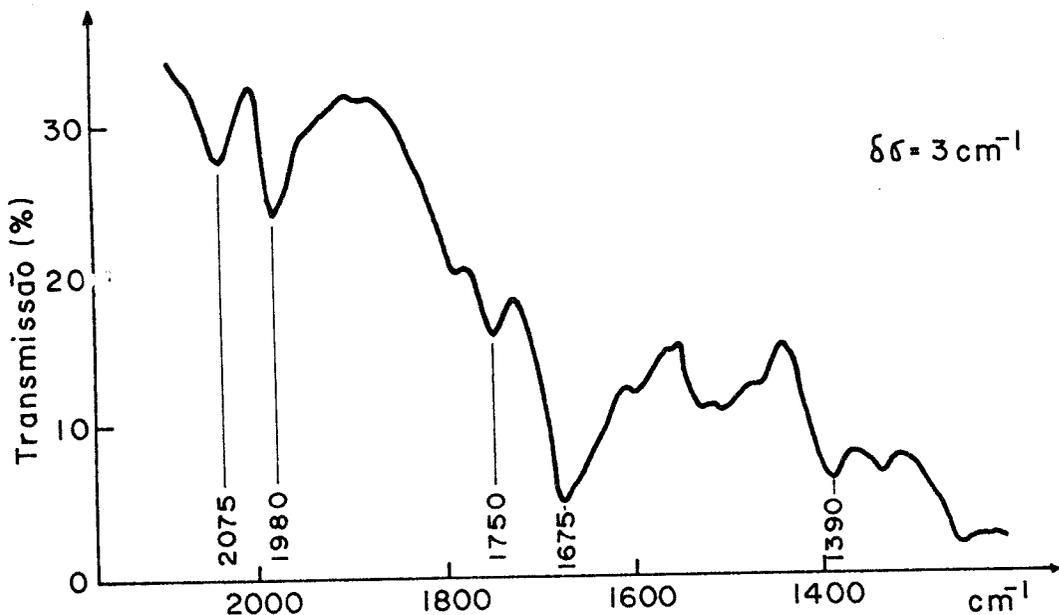


FIGURA III.11 - Transmissão da sodalita dopada com potássio entre 2100 e 1200 cm^{-1} .

c) Espectroscopia entre 260 e 80 cm^{-1} . Modos externos

Continuando o estudo dos fonons $\vec{k} = 0$ da sodalita natural, vamos agora analisar a parte da região de modos externos que se estende abaixo de 260 cm^{-1} , já que acima deste valor existem alguns resultados disponíveis^{7,8}. Neste intervalo de frequências usamos o ETF em conjunção com o bolômetro composto, ambos descritos no capítulo anterior. A Figura III.12 mostra o coeficiente de absorção $\alpha = -1/d \ln(I/I_0)$ para uma amostra de sodalita natural em pasta de Nujol, mantida a uma temperatura tipicamente de ordem 2K por se encontrar próxima ao detetor. Nesta medida, de resolução 1,5 cm^{-1} , usamos o divisor de faixa de 6 μm (75-400 cm^{-1}) e um filtro de polietileno preto (0-400 cm^{-1}). Na figura, as barras verticais representam resultados de espalhamento Raman⁶, enquanto que as linhas tracejadas indicam sua correspondência com o espectro IV.

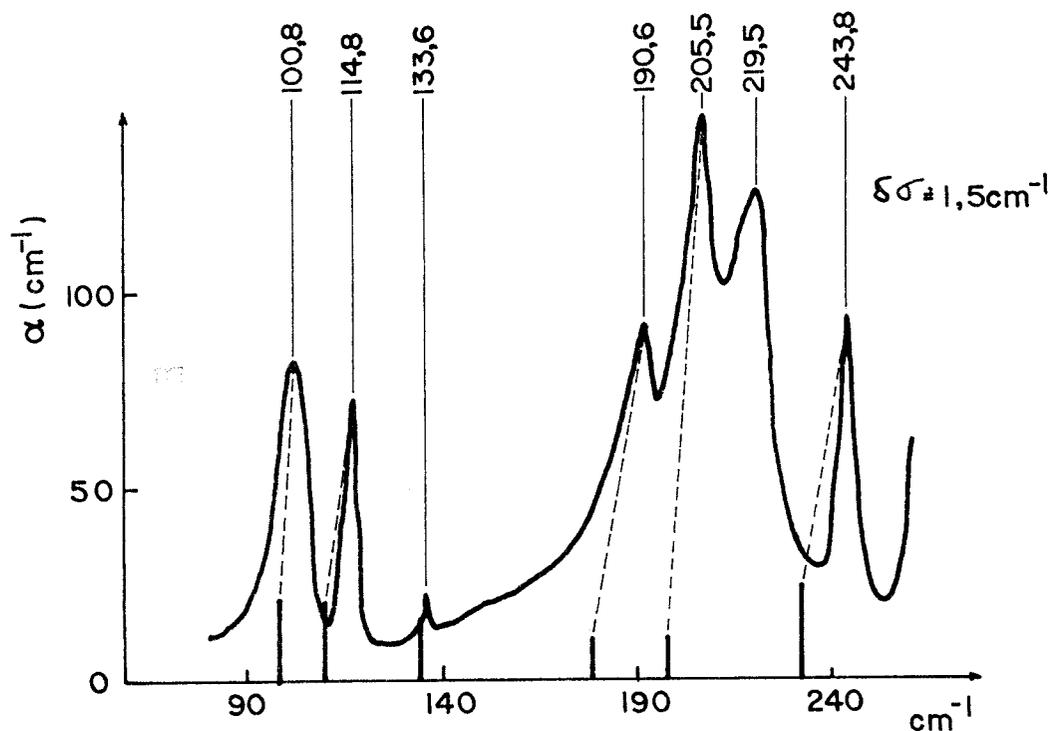


FIGURA III.12 - Coeficiente de absorção da sodalita natural entre 80 e 260 cm^{-1} .

Relativamente aos resultados de Ariai e Smith⁶, à temperatura ambiente as frequências dos modos são em média 4 cm^{-1} mais altas, mas isto se deve à anarmonicidade da rede e ao fato de nossa amostra estar resfriada, efeito este que também foi encontrado por eles. Temos nesta região picos intensos em torno de 244, 220, 205, 190, 115 e 101 cm^{-1} e uma absorção fraca em 134 cm^{-1} . Vê-se claramente que a linha em 220 cm^{-1} não tem equivalente no espectro Raman e pode, em princípio ser atribuída à alguma impureza.

Medida com resolução superior ($\delta\sigma = 0,75 \text{ cm}^{-1}$), realizada em amostra de sodalita natural de 0,1 mm de espessura, mostra que o pico em 101 cm^{-1} é composto por outros dois, localizados em 98 e 104 cm^{-1} , enquanto que outras absorções fracas são observadas em 150 e 162 cm^{-1} (Figura III.13). Este conjunto de linhas se altera face à incidência de raios X ou tratamentos efetuados a 900°C , conforme se observa nas Figuras III.14 e III.15. A mudança mais notável é o decréscimo do pico em 220 cm^{-1} , indicando que ele é realmente devido à impureza.

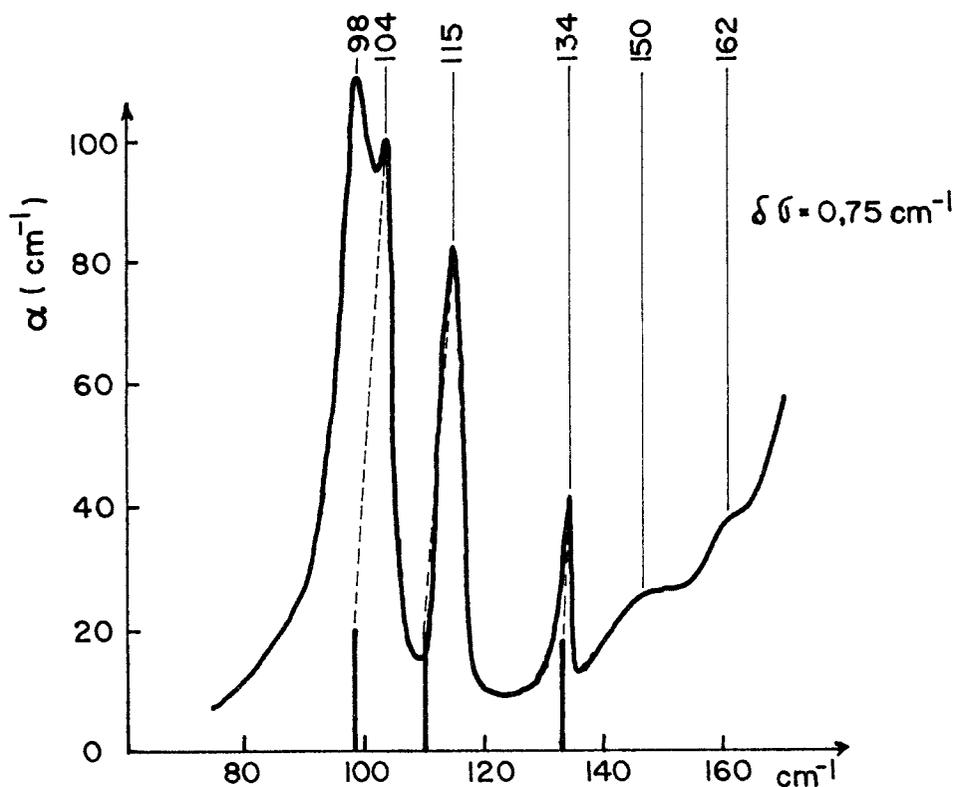


FIGURA III.13 - Coeficiente de absorção da sodalita natural entre 70 e 170 cm^{-1} .

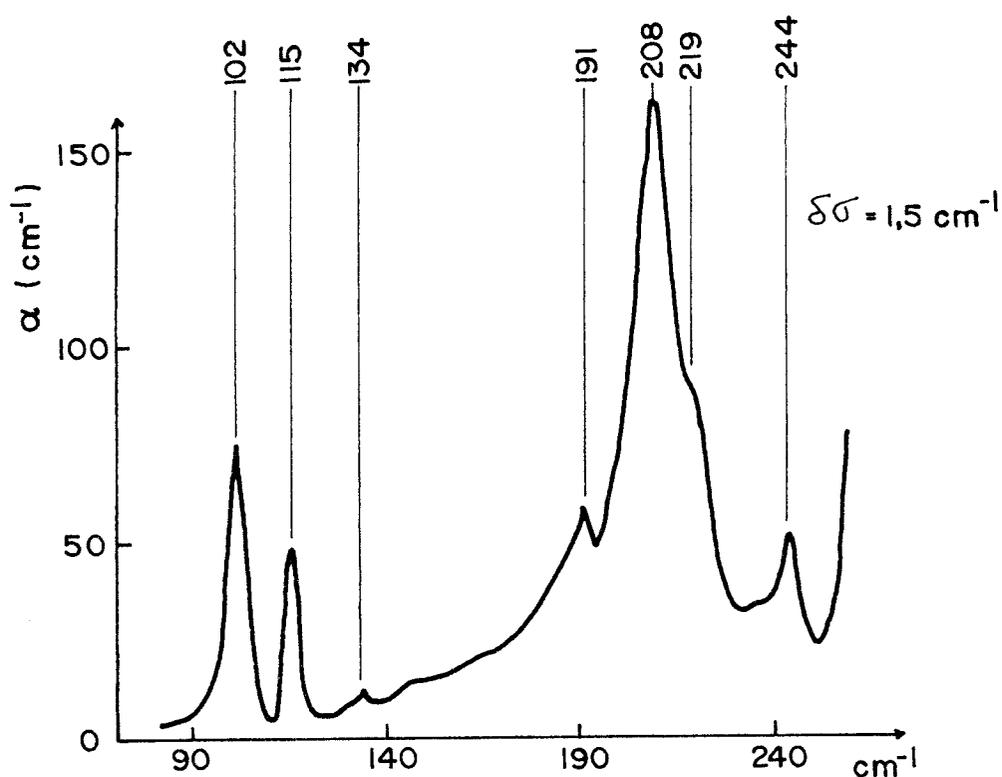


FIGURA III.14 - Coeficiente da absorçãõ da sodalita tratada a 900 °C no vácuo.

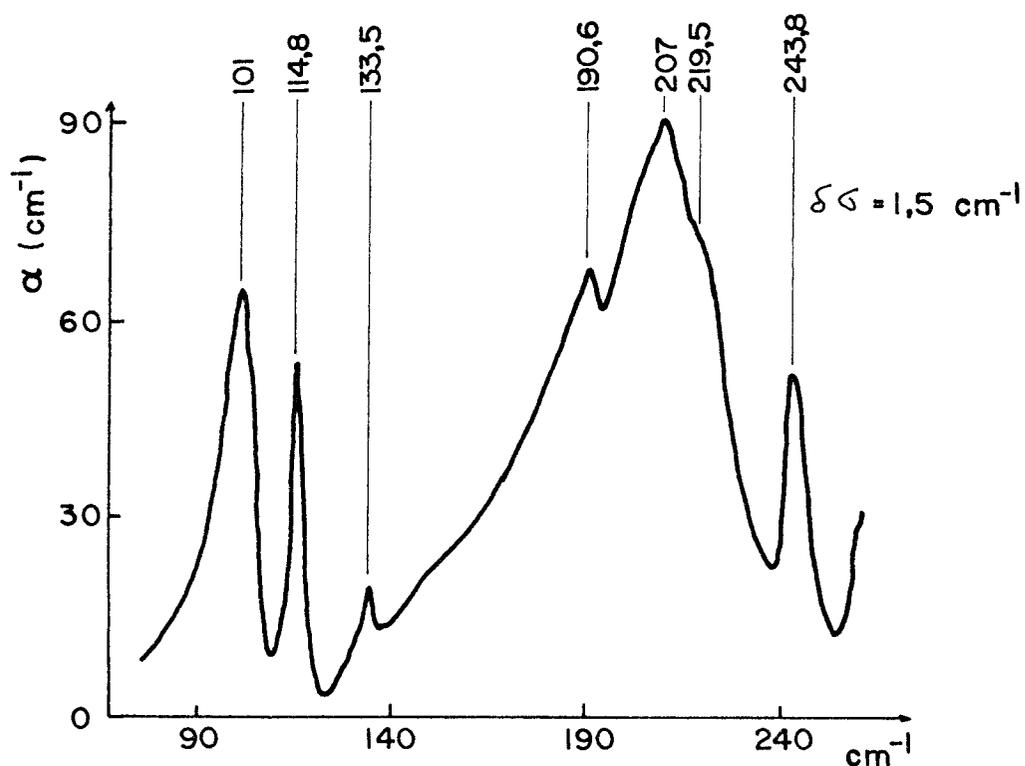


FIGURA III.15 - Coeficiente de absorçãõ da sodalita irradiada entre 80 e 260 cm^{-1} .

Como nesta região Na^+ e Cl^- são responsáveis pela maioria dos picos observados, convém fazer medidas em sodalitas dopadas com K^+ e Br^- para correlacionarmos cada um dos modos com a espécie de átomo envolvida na vibração. As Figuras III.16 e III.17 mostram respectivamente, o coeficiente de absorção entre 80 e 260 cm^{-1} e 70 e 170 cm^{-1} para a amostra de sodalita dopada com bromo. Podemos ver que o pico em 104 cm^{-1} diminui bastante, enquanto que aquele em 98 cm^{-1} aumenta sua frequência para 101 cm^{-1} . O mesmo comportamento é observado para os picos em 205,5 e 219,5 cm^{-1} : o segundo diminui em intensidade enquanto que o primeiro tem sua frequência aumentada em 3 cm^{-1} .

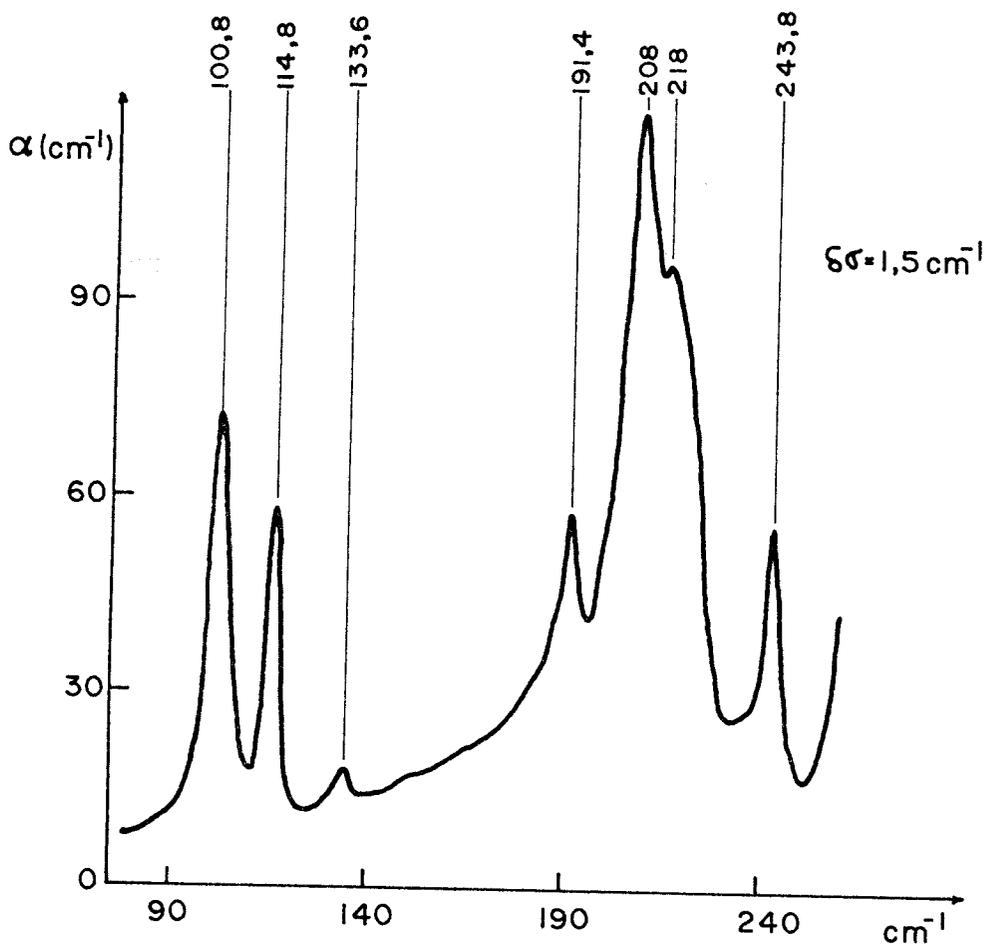


FIGURA III.16 - Coeficiente de absorção da sodalita dopada com Br^- entre 80 e 260 cm^{-1} .

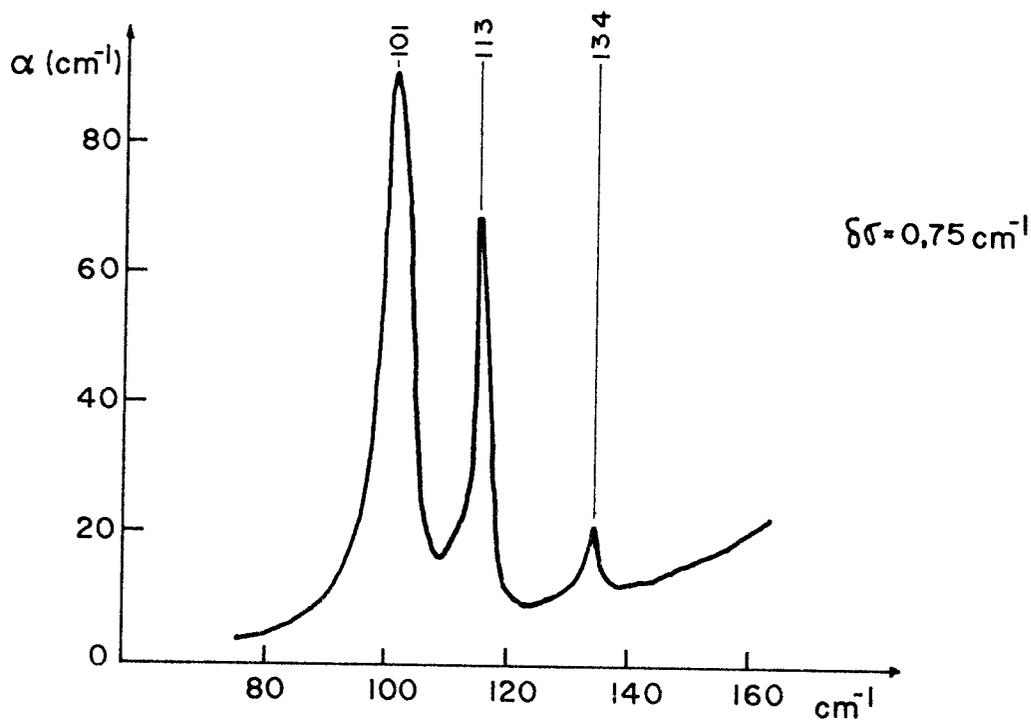


FIGURA III.17 - Coeficiente de absorção da sodalita dopada com Br^- entre 70 e 170 cm^{-1} .

Já no caso da amostra dopada com K^+ a mudança é mais drástica, conforme pode ser visto nas Figuras III.18 e III.19. Comparando com a amostra natural, observa-se a desapareção dos picos em 115 e 134 cm^{-1} , enquanto que os outros caminham para frequências mais baixas.

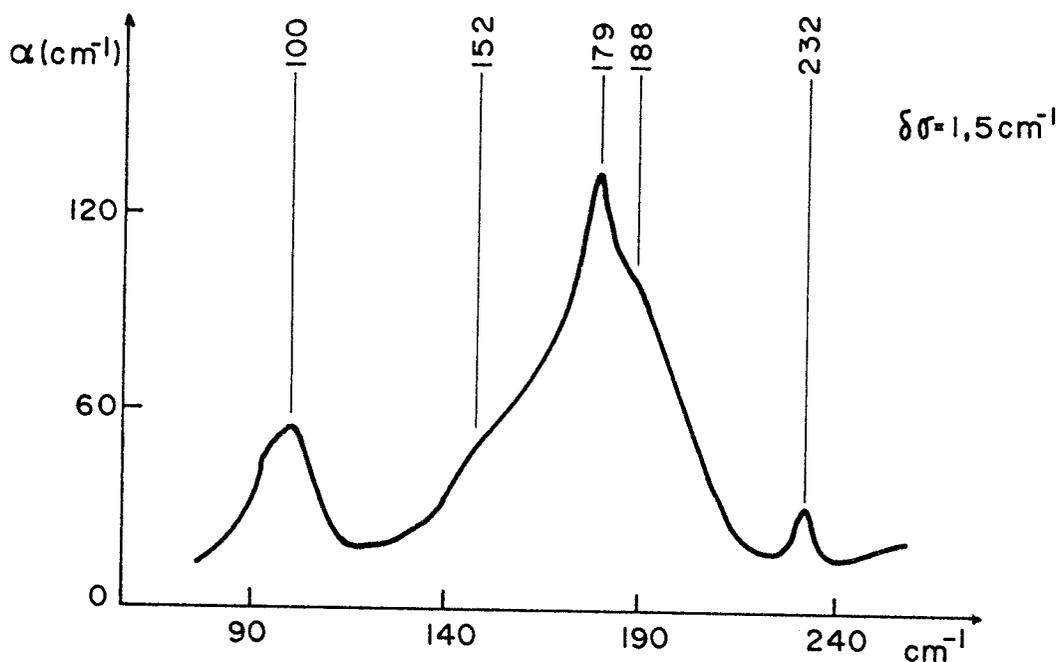


FIGURA III.18 - Coeficiente da absorção da sodalita dopada com K^+ entre 80 e 260 cm^{-1} .

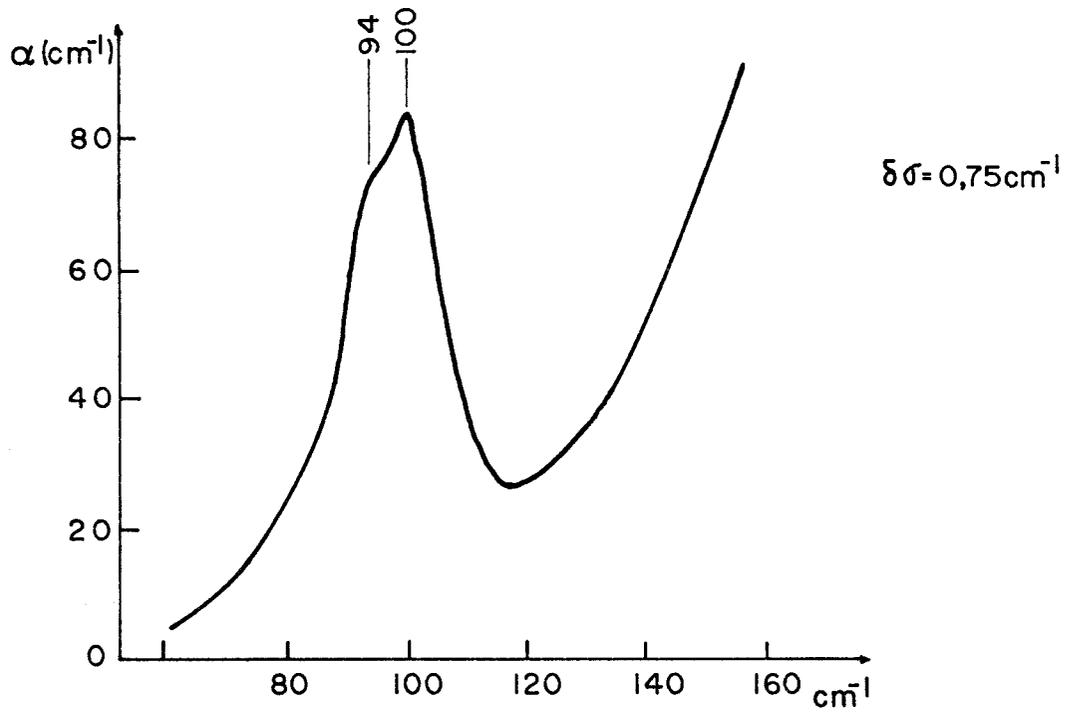


FIGURA III.19 - Coeficiente de absorção da sodalita dopada com K^+ entre 70 e 170 cm^{-1} .

Como nas páginas anteriores apresentamos um número grande de espectros, é conveniente dispormos os resultados na forma da Tabela III.1 para a análise da variação dos picos devido aos diferentes tratamentos efetuados.

TABELA III.1 - Tabela comparativa dos modos da sodalita sujeita a diversos tratamentos.

AMOSTRA	nat.	900 °C	irr.	Br^-	K^+
P O S I Ç Ã O S D O S (cm^{-1})	243,8	244	243,8	243,8	232
	219,5	219	219,5	218	188
	205,5	208	207	208	179
	190,6	191	190,6	191,4	152
	133,6	134	133,5	133,6	
	114,8	115	115	114,8	100
	104	102	101	101	94

Desta tabela podemos ver que, dentro da resolução utilizada, os modos caminham para frequências mais baixas, exceto aquele localizado em $205,5 \text{ cm}^{-1}$. No caso específico da introdução de K^+ no lugar do Na^+ , o espectro muda abruptamente e devido a isto existe a dificuldade de fazer a associação entre os modos.

d) Espectroscopia entre 15 e 80 cm^{-1} . Modos ressonantes devido à impurezas

A Figura III.20 mostra o coeficiente de absorção de uma amostra natural de 1 mm de espessura na região entre 15 e 80 cm^{-1} à temperatura de 2K . Nela se vê dois picos relativamente intensos em $27,5$ e $56,5 \text{ cm}^{-1}$ e outros dois mais fracos em 42 e 62 cm^{-1} . Este último corresponde à linha em 59 cm^{-1} observada na referência 6. Simultaneamente observa-se em medidas de ITC dois picos de relaxação por volta de 20 e 49K , que correspondem respectivamente à energias de ativação de 37 e 133 meV , conforme mostra as Figuras III.21 e III.22.

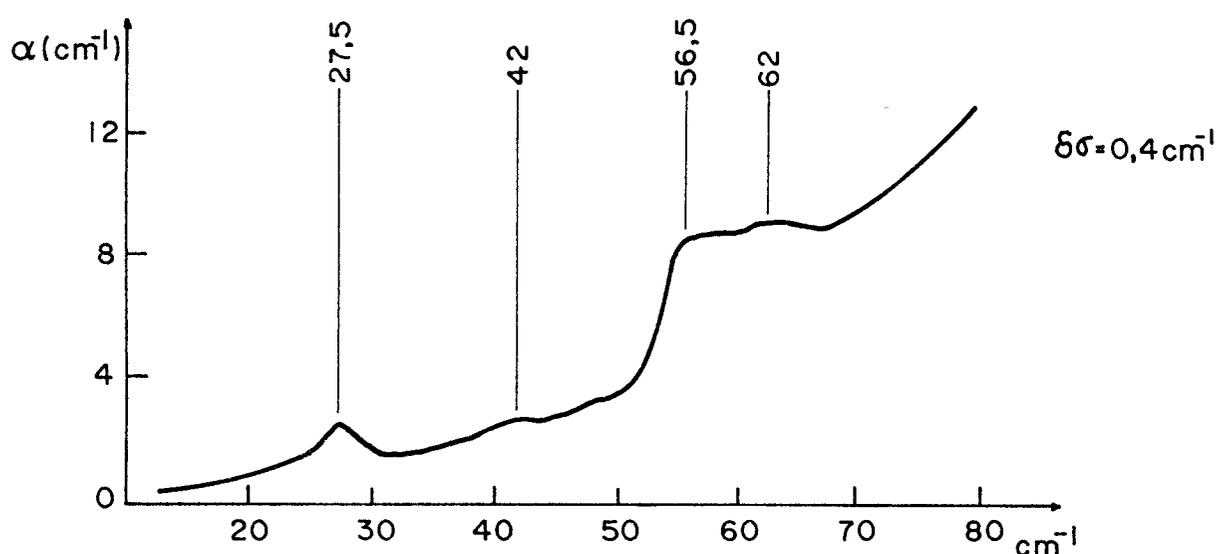


FIGURA III.20 - Coeficiente de absorção da sodalita natural entre 15 e 80 cm^{-1} .

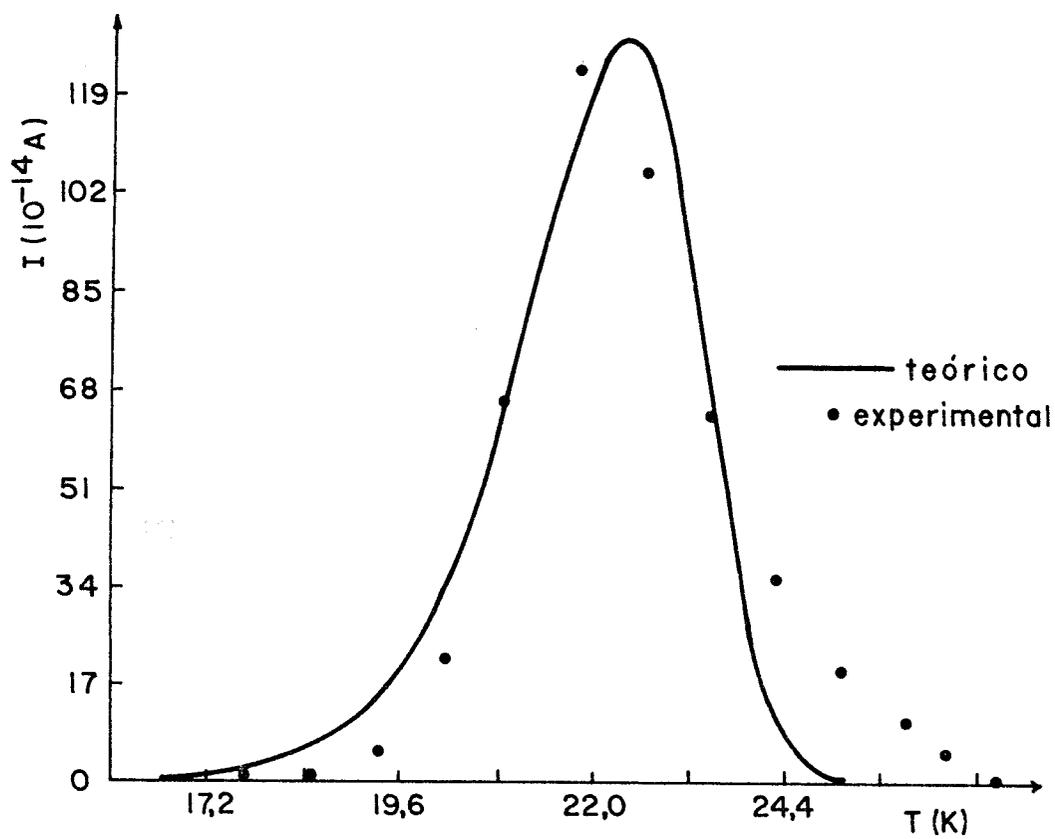


FIGURA III.21 - Pico da ITC em 20K.

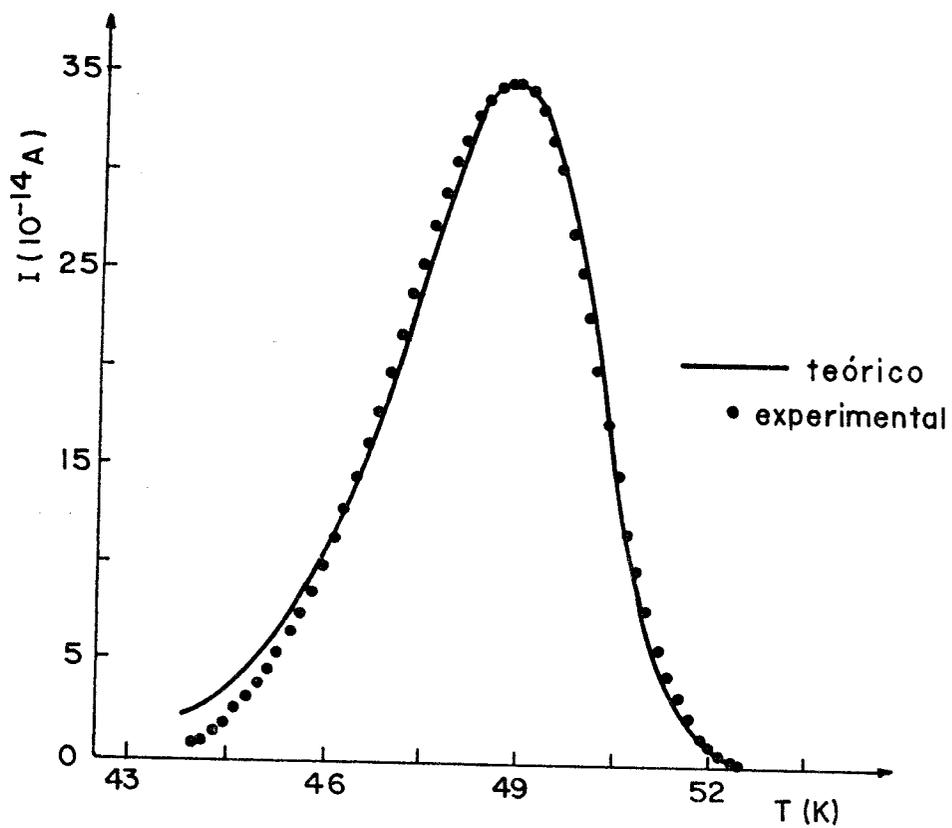


FIGURA III.22 - Pico de ITC em 49K.

O aquecimento da amostra a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ no vácuo, provoca o desaparecimento dos dois processos de relaxação dielétrica, bem como o dos modos ressonantes localizados em $27,5$ e $56,5\text{ cm}^{-1}$ (Figura III.23). Por outro lado, se o tratamento for efetuado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, as áreas dos picos de ITC e dos modos ressonantes aumentam na mesma proporção. Esta correlação indica que, associado à impureza responsável pelo modo ressonante existe um dipolo elétrico que corresponde aquele encontrado por van den Brom¹¹. Esta impureza está ainda associada com a vibração molecular em 1335 cm^{-1} e com o centro paramagnético E^{62} .

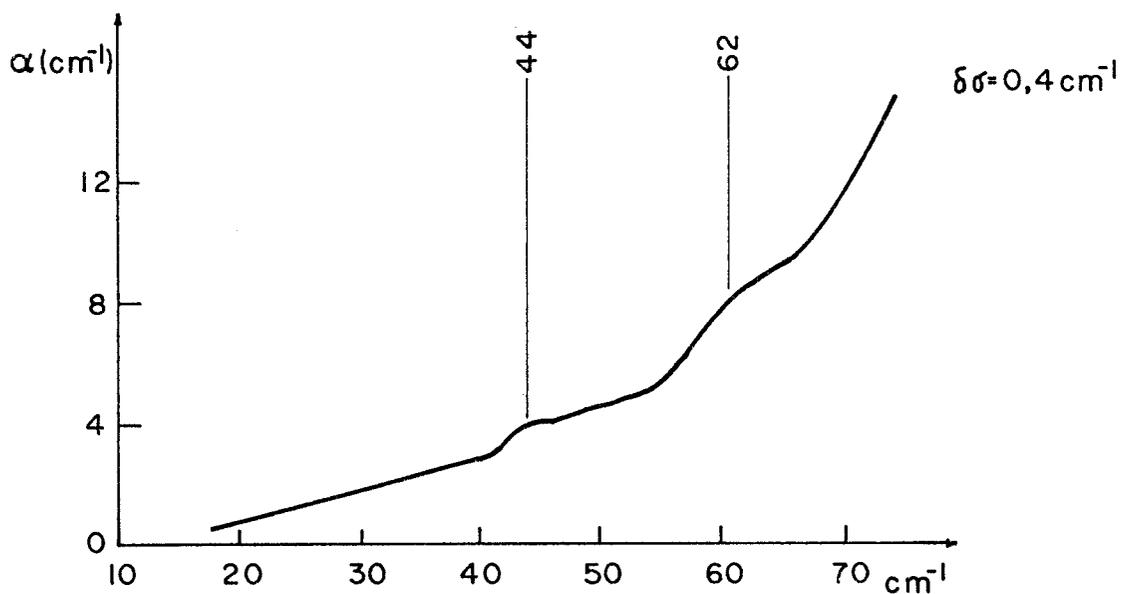


FIGURA III.23 - Espectro entre 20 e 80 cm^{-1} da sodalita tratada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, mostrando o desaparecimento dos picos em $27,5$ e $56,5\text{ cm}^{-1}$.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O primeiro aspecto que queremos abordar nesta discussão concerne aos picos localizados entre 2100 e 1300 cm^{-1} , que não foram ainda explicados na literatura. Inicialmente podemos notar que eles são bem mais fracos que os correspondentes à vibração da estrutura alumino-silicato (entre 1100 e 300 cm^{-1}), de tal forma que não são observados quando a amostra constitui-se de uma fina camada de pó sobre o substrato de KBr. É necessário uma amostra relativamente espessa de sodalita natural para que possamos observá-los.

Nesta região nem todos os modos tem a mesma origem pois eles se comportam de maneiras distintas face aos tratamentos térmicos efetuados. Um exemplo disto é aquele localizado em 1335 cm^{-1} , que desaparece após o tratamento e pode ser atribuído à alguma impureza molecular que se decompõe em temperaturas relativamente altas. Os picos em torno da 2000, 1700 e 1450 cm^{-1} já foram observados em sodalitas sintéticas de alta pureza e dopadas com enxofre¹⁷, por isso devemos descartar a hipótese de que sejam devidos às vibrações de impurezas moleculares. Como as vibrações da estrutura alumino-silicato encontram-se abaixo de 1000 cm^{-1} , a atribuição que daremos a estes modos é que eles são originados através de processos de dois fonons, isto é, são sobretons dos fonons da região de modo interno. Devido ao grande número destes, teremos também um grande número de sobretons, muitos deles com frequências próximas, o que torna difícil a atribuição das bandas. Chamando o pico em 1033 cm^{-1} de A, em 980 cm^{-1} de B e assim por diante, podemos construir a Tabela IV.1 que nos dá, tentativamente, os sobre-

tons observados. Alguns modos tais como $(B + C) = 1710$ e $(B + D) = 1690$ cm^{-1} foram omitidos, mas podem estar relacionados com a banda em 1700 cm^{-1} . As combinações envolvendo o modo D são fracas pois este é o pico menos intenso da região de modo interno, enquanto que sobretons envolvendo os modos em 465 e 435 cm^{-1} não foram observados.

TABELA IV.1 - Sobretons dos modos da estrutura alumino-silicato. As frequências dos picos são dadas em cm^{-1} .

fundamentais	A	B	C	D	E
frequências	1033	980	735	710	665

sobretons	previstos	observados	intens.
A + A	2066	2065	forte
A + B	2013	2005	fraco
B + B	1960	1955	forte
A + E	1698	1700	forte
B + E	1645	1635	fraco
C + C	1470	1450	forte
C + E	1400	1400	fraco

Em apoio à hipótese do processo de dois fonons existe o fato de que os dois únicos picos que se dividem em baixas temperaturas são o fundamental em torno de 1000 cm^{-1} e seu suposto sobreton por volta de 2000 cm^{-1} .

Um ponto interessante de se notar é que nos halogenetos alcalinos os processos de dois fonons IV ativos ocorrem para fonons localizados nos pontos de simetria da zona de Brillouin (ex: L, Δ, Λ), mas não em seu centro (Γ)³¹. Já no caso da sodalita, podemos ver pelos resultados da Tabela IV.1 que os fonons envolvidos são aqueles do centro da zona ($\vec{k} = 0$). Isto nos leva a crer que a relação de dispersão $\omega = \omega(k)$ para este material, ou possui maior densidade de pontos em torno de $\vec{k} = 0$ (Figura IV.1a), ou os ramos ópticos são praticamente constantes, isto é, ω independe de k (Figura IV.1b). Esta segunda hipótese já foi verificada em outros tipos de cristais moleculares⁵⁹. Devemos salientar que o processo envolvendo dois fonons T_2 geram outros de simetrias A_1, E e T_2 , sendo este último IV ativo e não contrariando portanto, as regras de seleção.

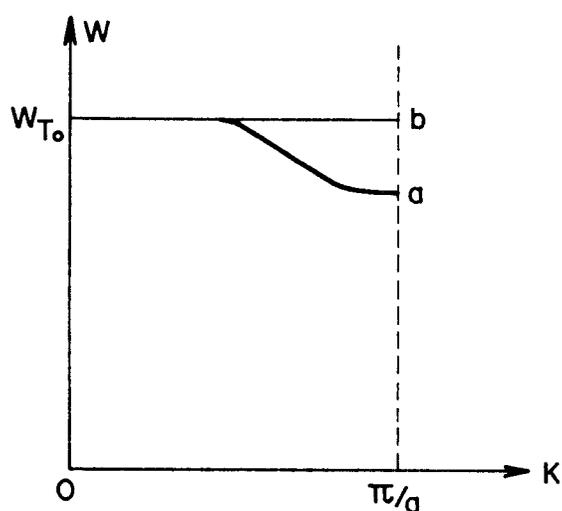


FIGURA IV.1 - Duas possibilidades quanto à relação de dispersão $\omega = \omega(k)$ da sodalita.

Os modos (C+C) e (B+B) estão em frequências mais baixas do que as previstas. Este fato pode ter duas origens: ou os ramos ópticos a eles correspondentes não são perfeitamente parale

los ao eixo dos k's, possuindo pequenas inclinações para baixo ou então se trata dos segundos harmônicos dos modos C e B respectivamente.

Uma outra maneira de se testar o processo de dois fons é de alguma forma alterar as freqüências e intensidades dos modos fundamentais e ver que modificações isto acarreta nos sobretons. Uma maneira de realizar este intento é aquecendo a sodalita a 900 °C, o que acarreta um pequeno acréscimo do parâmetro de rede, fazendo com que os sobretons e os modos fundamentais desloquem-se proporcionalmente para freqüências mais baixas⁵. Podemos ainda lançar mão dos resultados da sodalita dopada com potássio mostrados nas Figuras III.10 e III.11. Vemos que as posições dos picos A e B estão em freqüências mais altas quando comparados com a amostra natural, o mesmo ocorrendo com seus sobretons. O pico em 1675 cm⁻¹ corresponde ao sobretom (A + E) = 1678 cm⁻¹, enquanto que os demais modos envolvendo C, D e E são muito fracos para serem observados. Convém salientarmos que na região em discussão existe ainda uma série de absorções que estamos considerando como oriundas de vibrações moleculares e não de processos de dois fons. Elas serão consideradas a seguir.

Algumas das absorções da região 4000 - 1100 cm⁻¹, mostrada na Figura III.2, podem ser identificadas como vibrações de radicais orgânicos, possivelmente contidos entre os grãos da sodalita, já que na estrutura alumino-silicato não existe espaço disponível para eles. Estes radicais, também encontrados em carvões minerais^{61,63}, vibram com freqüências que estão listadas na Tabela IV.2, onde Car é um átomo que pertence a um anel aromático e Ral é um grupo hidrocarbono alifático. O aquecimento da amostra a 900 °C remove estes radicais e estes picos não mais aparecem no espectro.

TABELA IV.2 - Atribuição de alguns modos da região 4000-1100 cm^{-1} a radicais orgânicos.

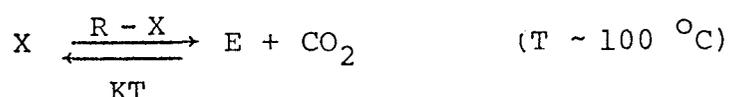
frequência (cm^{-1})	atribuição
3030	estiramento C-H de anéis aromáticos
2920	estiramento assimétrico C-H ₂ em Car-CH-Ral
2850	estiramento simétrico Car-CH ₂ -Ral
1240	estiramento C-O em éteras aromáticos

Com exceção dos sobretoms, o único pico intenso na região 2100-1300 cm^{-1} é aquele localizado em 1335 cm^{-1} , que em princípio poderia ser atribuído ao sobretom (E + E) = 1330 cm^{-1} . Entretanto, como mencionamos anteriormente, sempre que a amostra atinge temperaturas elevadas ele desaparece. Além disto, não foi observado em sodalitas sintéticas puras¹⁷, de forma que a única atribuição lógica a ser dada a ele é que se trata da vibração de alguma impureza molecular. Consultando tabelas de espectros IV de compostos inorgânicos⁶⁰ e de vibrações de moléculas poliatômicas⁶¹, vemos que os radicais que absorvem nesta região são: CO_3^- , PO_3^- e NO_2^- . O que precisamos agora é de um mecanismo que nos permita estabelecer qual deles está presente na impureza em questão, que a partir de agora chamaremos de molécula X, para simplificar a discussão.

Um aspecto importante desta molécula é que ela está relacionada com o centro paramagnético E, observado recentemente por Pizani⁶² após irradiar a amostra com raios X, nas mesmas condições por nós utilizadas. Vamos resumir alguns de seus resultados com o objetivo de fazermos algumas comparações posteriores.

O centro paramagnético E exibe 13 linhas, o que nos permite dizer que está dentro do tetraedro de sódios, ocupando um sítio de cloro. Entretanto, o fator de interação hiperfina é bem menor que no caso do centro F, indicando que o elétron (ou buraco) está fortemente ligado a alguma impureza no centro do tetraedro. Tal impureza não pode ter spin nuclear pois isto alteraria o número de linhas observado. O precursor do centro E é um defeito que possui momento de dipolo elétrico, observado anteriormente em medidas de perda dielétrica por van den Brom¹¹. A incidência de raios X converte este centro dipolar no centro paramagnético E, mas tratamento térmico em temperaturas inferiores a 450 °C faz com que esta situação se reverta. O aquecimento da sodalita a 900 °C destrói irreversivelmente ambos os centros e incidência posterior de radiação X apenas cria o centro F em vacância de Cl⁻, indicando que a impureza é removida nesta temperatura elevada.

No caso da absorção IV, podemos constatar que após irradiar a amostra com raios X, o pico em 1335 cm⁻¹, que corresponde à vibração da molécula X, decresce com a aparição simultânea de um outro localizado em 1395 cm⁻¹. Este processo também é reversível e o tratamento térmico a 395K indica um decaimento exponencial deste pico igual ao do centro E⁶², de forma que podemos dizer que o centro paramagnético gerado está sobre uma impureza molecular que absorve nesta frequência. Além disto, a radiação X produz ainda uma linha em 2345 cm⁻¹, que pode ser identificada com o estiramento antissimétrico da molécula CO₂, o qual ocorre em 2349 cm⁻¹ para a molécula livre⁶¹. Este pico também obedece à mesma cinética de envelhecimento do centro E, de forma que é natural supor-se a seguinte reação:



A molécula CO_2 fica de alguma forma ligada à rede da sodalita e não tem liberdade de rotação, pois se assim fosse, veríamos os ramos P e R característicos desta situação.

Do que foi exposto acima e devido ao fato da análise química ter revelado a presença de carbono, podemos concluir que a impureza presente é algum tipo de carbonato complexo. Gatehouse et al⁶⁴ mostram que o espectro IV deste tipo de carbonato apresenta um pico por volta de 1330 cm^{-1} , o que vem apoiar nossa hipótese. Outras absorções que também são características deste material não foram observadas por se encontrarem na região de modo interno e devido a isto serem encobertas pelas dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 . O grupo SO_2 possui um modo de vibração antissimétrico que também se encontra próximo a 1330 cm^{-1} , mas como a análise química não revelou traços de enxofre, devemos ignorar este tipo de impureza. Carbonatos simples dão absorções em torno de 1415 cm^{-1} e assim, devem ser desconsiderados. Devemos ainda lembrar que a atribuição do carbonato complexo como impureza é apenas a mais lógica, embora não necessariamente a verdadeira. Outras medidas serão necessárias para que se possa fazer uma determinação não ambígua desta molécula.

O aquecimento acima de 700°C provoca uma reação irreversível na qual a molécula E abandona a rede, criando uma vacância no lugar de um Cl^- . Conseqüentemente, não se observa mais os centros paramagnético e dipolar, nem as vibrações das moléculas X e E. No entanto, o dióxido de carbono permanece retido na rede pois sua absorção continua presente.

É provável que durante a formação do mineral não haja NaOH disponível em quantidade suficiente como no caso da sodalita sintética, o que realmente pode ser verificado pelo baixo teor de OH^- encontrado em nossas amostras. Desta forma, a Natureza utiliza outros compostos contendo sódio, como por exemplo, carbonatos

complexos, que geralmente possuem dois Na^+ . Os outros dois provêm de NaCl^- s, de forma que o número de átomos Na^+ dentro da gaiola é quatro. Supondo que o radical que entra possui carga $+2e$, teremos no interior da estrutura alumino-silicato uma carga $+4e$ contra $+3e$ no caso da gaiola que não contém tal impureza. Para haver compensação de cargas, teremos uma distribuição parcialmente aleató-ria na estrutura alumino-silicato, ou, em outras palavras, toda gaiola que contiver tal impureza sofrerá a perda de um Si^{+4} , mas terá um Al^{+3} ocupando seu lugar. Rigorosamente falando, a compen-sação de cargas não precisa se dar na mesma gaiola. Isto explica os resultados de análise química por absorção atômica e gravime-tria⁶², que apontam cerca de 1% a mais de Al e 1% a menos de silí-cio em comparação com a composição ideal da sodalita.

Dentro deste contexto, podemos entender os dois proces-sos de relaxação dielétrica pensando da seguinte maneira: como a impureza é relativamente grande, um ou mais sódios deixam o inte-rior da gaiola para haver minimização da energia elástica, passando a ocupar uma de suas faces, na vizinhança imediata de um Al^{+3} , fornecendo assim o momento dipolar observado. A incidência de raios X decompõe parcialmente o carbonato e o Na^+ volta para o interior da gaiola, destruindo seu momento dipolar elétrico.

A existência de dois processos de relaxação dielétrica para o sódio é facilmente explicável, já que existem oxigênios não equivalentes em torno do Al^{+3} : aqueles que formam os quadrados e aqueles que formam os hexágonos da Figura I.1. O pulo do Na^+ de uma posição contida num hexágono (posição A) para uma contida num quadrado (posição B) dá uma energia de ativação diferente da do pulo entre dois hexágonos ($A \longrightarrow A$). A Figura IV.2 dá uma idéia de como seria a barreira de energias neste caso. Convém notar que o pulo de 180° ($B \longrightarrow B$) não é provável pois o átomo Al^{+3} impe-de este movimento.

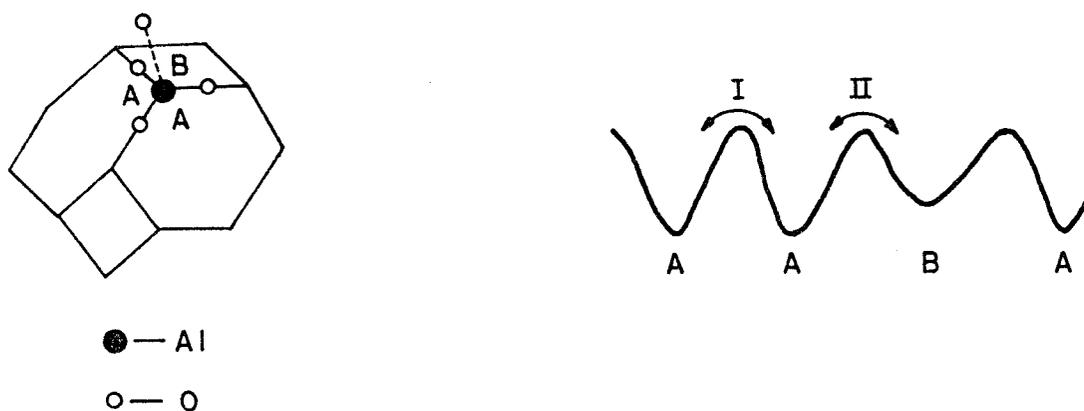


FIGURA IV.2 - Possíveis mecanismos de relaxação do Na^+ .

Um outro aspecto a ser elucidado é a aparição do pico em 545 cm^{-1} após irradiação ou tratamentos efetuados em temperaturas elevadas. Obviamente, este defeito não está relacionado com a molécula X, já que seus coeficientes de decaimento térmico são diferentes. Na verdade, ele está relacionado com o centro responsável pela cor azul da sodalita. Esta situação é bem diferente do que aquela da sodalita sintética, onde Badrinarayan e outros⁵ mostraram, através da técnica de espalhamento Raman, que a incidência de raios X apenas elimina a absorção em 460 cm^{-1} , atribuída, em conformidade com a Tabela I.5, à flexão da ligação Si-O. No presente caso, embora este pico decresça, não desaparece como na amostra sintética. A absorção em 545 cm^{-1} ocorre na região do espectro que corresponde aos modos de estrutura alumino-silicato e portanto é provável que seja devido a uma quebra da ligação Si-O ou Al-O, como foi proposto por van den Brom¹¹ e Pizani⁶². Tomando como base nossos resultados, podemos tentar explicar com mais detalhes esta proposição: como dissemos anteriormente, alguns silícios da estrutura alumino-silicato são substituídos por alumínio para haver compensação da carga extra introduzida na rede pela im

pureza X. Isto está mostrado esquematicamente na Figura IV.3a. A ligação Al-O-Al-O-Al, mais fraca que Al-O-Si-O-Al, pode ser rompida em altas temperaturas ou quando exposta à radiação X, resultando no defeito que se vê na Figura IV.3b, que dá origem ao pico em 545 cm^{-1} . A formação do centro de cor envolve ainda a transferência de um elétron do oxigênio intersticial para um sítio com maior densidade de cargas positivas, possivelmente um Si^{+4} . A energia de ativação para a recombinação do elétron com o oxigênio é um pouco menor que a energia para a recuperação da ligação Al-O e assim vemos o centro de cor desaparecer antes que o pico em 545 cm^{-1} . Note que a quebra de ligação entre o oxigênio (1) e o alumínio indicado pela seta também é possível. Neste caso, a energia de re-ligação deve ser diferente do que a do caso anterior, o que realmente foi observado na referência 62.

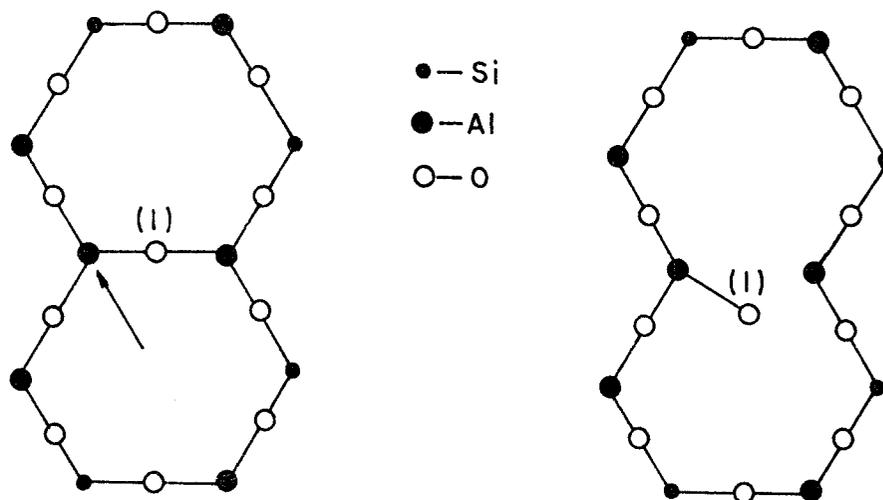


FIGURA IV.3 - Mecanismo de formação do pico em 545 cm^{-1} .

Em seguida vamos analisar os fonons da região de modo externo de acordo com a aproximação super-rede apresentada no Apêndice I.b. Como podemos ver da tabela I.6, da seção I.4, este es-

quema é bem sucedido na classificação dos modos como fortes e fracos na região de modo interno, inclusive nossas medidas a baixa temperatura possibilitaram a observação do pico em 1035 cm^{-1} que estava faltando nas medidas anteriores.

Na região abaixo de 300 cm^{-1} , mostrado na Figura III.12, podemos observar certa discrepâncias entre os resultados obtidos e o que era de se esperar do esquema proposto. Com relação aos modos de simetria T_2 , este afirma que linhas RW devem corresponder à linhas IVS, ao passo que modos RS correspondem a IVW, exceto os dois modos TR que são também IVS. Quanto aos átomos de sódio, eles não se encaixam na super-rede Oh^3 e portanto devem ser tratados separadamente. Prevê-se que eles possuam a mesma atividade Raman e IV no que concerne à intensidade das linhas.

TABELA IV.3 - Comparação entre picos Raman e IV na região de modo externo. R = Raman, IV = infravermelho, S = forte e W = fraco.

referência	6		8		este trabalho	
modo	RS	RW	IVS	IRW	IVS	IVW
M O D O S O B S E R V A D O S	295		294			
	232			250	244	
					219	
		198	200		205	
		179	170		190	
	132					134
	110				114	
	99				104	
					98	
			59			62

Vamos agora discutir o comportamento dos picos face aos tratamentos e substituições químicas realizadas, com o objetivo de descobrir as espécies atômicas que mais contribuem para cada um deles e tentar correlacionar estes resultados com a aproximação super-rede. De início, devemos salientar que pequenos deslocamentos dos modos para frequências mais baixas geralmente ocorrem se houver acréscimo do parâmetro de rede.

O tratamento a 900 °C diminui os picos localizados em 98 e 219,5 cm^{-1} , que devem portanto estar relacionados com a molécula X. A modificação desta molécula quando da incidência de raios X, provoca um espalhamento destes picos para frequências mais baixas, enquanto que os outros não se alteram. Voltaremos a falar desta impureza mais adiante.

Além do decréscimo dos modos de impureza, uma mudança flagrante no espectro das amostras tratadas termicamente, ou mesmo irradiadas, é o aumento da força de oscilador e da frequência do pico localizado em 205,5 cm^{-1} . Este resultado é interessante pois o esperado é que os modos caminhem para frequências mais baixas com o acréscimo do parâmetro de rede. Duas mudanças estruturais ocorrem quando a sodalita é tratada termicamente: a molécula X se decompõe e existe a quebra da ligação Al-O já mencionada anteriormente. A primeira destas mudanças não deve ser a responsável pelo efeito observado, pois afetaria os modos de vibração envolvendo os quatro íons de sódio e assim seria de se esperar que outros picos também variassem suas frequências. Resta-nos então a hipótese de que o modo em 205,5 cm^{-1} seja devido à libração do tetraedro de oxigênio e que a quebra da ligação Al-O, com o possível rearranjo da nuvem eletrônica do oxigênio intersticial, aumenta a constante de mola para esta liberação. Esta atribuição encontra apoio nos espectros IVD de zeolitas⁶⁶. A zeolita NaX, que é estruturalmente mais parecida com a sodalita que as zeolitas NaY,

KX e LiY, apresenta modos em 227, 266, 294 e 322 cm^{-1} , os quais são atribuídos à gaiola alumino-silicato. De acordo com os nossos resultados, o modo da zeolita NaX em 227 cm^{-1} corresponde possivelmente às librações do grupo de oxigênios. O esquema super-rede prevê para esta região 3 absorções IVS devido às vibrações da gaiola. Uma delas é atribuída às librações dos oxigênios e deve se RW. Esta condição é satisfeita pela banda em 205,5 cm^{-1} , conforme mostrado na Tabela IV.3.

Quando da substituição de Na^+ por K^+ e Cl^- por Br^- podemos notar que o pico em 243.8 cm^{-1} possui uma variação em frequência relativamente branda e por isso também deve ser atribuído às vibrações da gaiola. Esta banda já havia sido observada por Stroud et al⁸, que no entanto encontraram uma intensidade bem menor. Eles observaram ainda uma absorção muito intensa em torno de 294 cm^{-1} , que também pode ser atribuída às vibrações da estrutura alumino-silicato, por comparação com o espectro da zeolita NaX. Nesta região espera-se um modo TR devido à gaiola. Ele será atribuído à banda em 294 cm^{-1} , que é muito intensa tanto em Raman como em IV. Por outro lado, a intensidade da absorção em 243.8 cm^{-1} não coincide com a previsão da aproximação super-rede já que ela é RS e deveria ser IVW.

O modo em 190.6 cm^{-1} é RW e IVS. Mesmo sem uma razão óbvia, nós vamos atribuí-lo também à gaiola alumino-silicato. Desta maneira, obtemos a melhor correlação entre nossos resultados e a aproximação super-rede. Com estas atribuições, todas as bandas entre 150 e 300 cm^{-1} são devidas às vibrações da gaiola, exceto o modo de impureza em 219.5 cm^{-1} . Modos abaixo de 150 cm^{-1} são devidos ao tetraedro Na_4Cl .

O espectro IVD da sodalita dopada com Br não possui nenhuma diferença marcante quando comparado com o da amostra natural tratada termicamente. Um comportamento similar foi encontrado

em espectros Raman de cloro e bromo sodalita⁶. Devido ao aumento do parâmetro de rede, os modos se deslocam para frequências mais baixas, como por exemplo, aquele localizado em 104 cm^{-1} que vai para 101 cm^{-1} . Entretanto, uma pequena banda aparece ao lado desta absorção e será atribuída ao átomo de bromo. Já que este íon possui um raio iônico maior que o do cloro, existe um aumento da energia repulsiva e a banda do Br aparece em frequência mais alta que a do cloro, embora sua massa seja maior. Desta forma, a absorção em 104 cm^{-1} se deve ao modo TR do cloro e é intensa tanto em Raman como em IV.

A mudança espectral mais significativa é obtida quando K^+ substitui Na^+ . Neste caso, o espectro é bastante diferente que o da amostra natural e as atribuições se tornam mais difíceis. Os picos em 133.6 e 114.8 cm^{-1} são os mais afetados com esta substituição, de maneira que vamos atribuí-los, juntamente com a absorção em 62 cm^{-1} , às vibrações do Na^+ . Para a zeolita NaX, o sódio dentro da gaiola absorve em 156 e 110 cm^{-1} , que são valores próximos aos que obtivemos. Para a zeolita KX, estes modos se encontram em frequências mais baixas (106 e 73 cm^{-1}), seguindo o mesmo comportamento da sodalita dopada com potássio. Para o sódio, que não se encaixa na super-rede Oh^8 , as atividades Raman e IV são as mesmas. Os modos em 62 , 114.8 e 133.6 cm^{-1} satisfazem esta regra, embora este último não seja tão intenso quanto se esperava.

Concluindo esta análise dos modos externos, devemos destacar o fato que nossos resultados concordam com as previsões da aproximação super-rede, embora as bandas em 133.6 e 243.8 cm^{-1} não possuam as intensidades corretas. A análise dos tipos de vibrações atômicas envolvidas em cada modo deve ser tratada com um pouco de reserva já que uma mistura substancial de modos sempre ocorrerá. A esta altura, não estamos em condições ainda de fazer qualquer atribuição ao modo em 42 cm^{-1} .

Quanto aos modos de impureza em 219, 98, 56 e 27 cm^{-1} , vimos através de tratamento térmico que eles estão relacionados com a molécula X. Suas áreas modificam-se da mesma maneira que as de ITC e que a intensidade da linha de EPR correspondente ao centro E^{62} . Esta molécula possui modos de translação e libração. Pelos resultados obtidos com outros defeitos moleculares em diversas matrizes³³, sabemos que os modos translacionais geralmente possuem frequências mais altas que os libracionais e assim, é lógico supor-se que os modos em 219 e 98 cm^{-1} sejam translacionais e os em 56 e 27 cm^{-1} sejam libracionais. Contudo, o desconhecimento acerca da impureza e sua simetria, impossibilita o desenvolvimento de uma teoria baseada no modelo de camadas para o cálculo do número e intensidades destes modos.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi estudado o espectro de absorção da sodalita natural brasileira desde 4000 até 15 cm^{-1} . Como este sistema é fisicamente muito complexo, com defeitos que são desconhecidos, algumas hipóteses necessitam ser formuladas e a abordagem, sob certos aspectos, se torna um pouco superficial. Entretanto, várias informações novas foram obtidas e isto ajudará, no futuro, a se elucidar os pontos ainda obscuros.

Os modos entre 2100 e 1300 cm^{-1} foram atribuídos a processos envolvendo dois fonons porque sua variação em frequência é proporcional à dos fundamentais quando se faz tratamento térmico ou dopagem das amostras. Para dar continuidade à esta abordagem, é interessante medir cuidadosamente a variação das absorções integradas dos picos em função da temperatura para comparação com a equação I.5. No entanto, acreditamos ser muito difícil a realização desta medida, pois como as frequências dos fundamentais são altas, variações significativas das áreas dos picos só serão observadas em temperaturas elevadas ($\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$), quando então as meialarguras estarão muito grandes.

Quanto aos fonons $\vec{k} = 0$ da região de modo externo, obtivemos resultados similares aos de espalhamento Raman⁶ e verificamos que a aproximação super-rede para classificação dos modos é satisfatória para o tetraedro Na_4Cl , que não possui simetria de inversão. Através de algumas substituições químicas, pudemos analisar qualitativamente, que espécie atômica dá maior colaboração para cada modo normal. Para completar esta análise, sugere-se a dopagem com várias concentrações diferentes das mesmas impurezas usadas neste trabalho (K^+ e Br^-), bem como de outros tipos, como por exemplo, CN^- e I^- . A substituição do halogeneto alcalino por

isótopos seria a medida definitiva neste sistema, pois não haveria mudança na constante de mola e a análise dos modos seria bem mais simples.

Foi detectada uma impureza molecular, associada a um di polo elétrico, que quando irradiado dá origem a um centro paramagnético. Esta impureza, que possui um modo de estiramento em 1335 cm^{-1} , se decompõe em altas temperaturas, o que pode ser observado pelas variações do espectro IV. Como produto desta decomposição obtém-se CO_2 , que fica de alguma forma retido na rede. Esta impu-reza possui ainda modos ressonantes de libração em 27,5 e 56,5 cm^{-1} e modos translacionais em 219,5 e 98 cm^{-1} . A atribuição mais provável é que se trata de um carbonato complexo, mas para que este ponto seja completamente elucidado, é necessário dopar as amostras com vários tipos de carbonatos e verificar se a absorção em 1335 cm^{-1} e o sinal de EPR aumentam.

Um outro aspecto interessante foi a observação do pico em 545 cm^{-1} que se deve à quebra de ligações Al-O na estrutura alumino-silicato. Tal observação vem corroborar o modelo do oxigênio intersticial, responsável pelo centro que dá a cor azul à sodalita^{11,62}. Ainda a este respeito, sera interessante a realização de medidas de ressonância quadrupolar magnética para verificação da real posição deste oxigênio.

Finalmente, a parte mais importante do trabalho, embora não original, foi o aprendizado da técnica de espectroscopia por transformada de Fourier e a construção do espectrômetro e do bolômetro composto, os quais poderão ser utilizados em vários outros tipos de medidas.

APÊNDICE I

a) Método da correlação

Como dissemos em vários trechos desta tese, o método da correlação⁶⁵ é extremamente útil na determinação dos modos vibracionais oticamente ativos e suas simetrias. Em linhas gerais, o método consiste em determinar os tipos de vibrações de um átomo da rede, de acordo com sua simetria local e posteriormente verificar como estes modos estão correlacionados com a rede como um todo.

De partida, são necessárias algumas informações cristalográficas, como as apresentadas na Tabela I.1a. É necessário conhecer-se o número de átomos de cada espécie na célula de Bravais, quantos átomos de cada espécie são equivalentes entre si, a simetria local de cada um deles e o grupo espacial da rede, que no caso da sodalita é o T_d^4 . Vamos introduzir o método usando diretamente o caso deste mineral. Todas as tabelas a serem utilizadas encontram-se na referência 65.

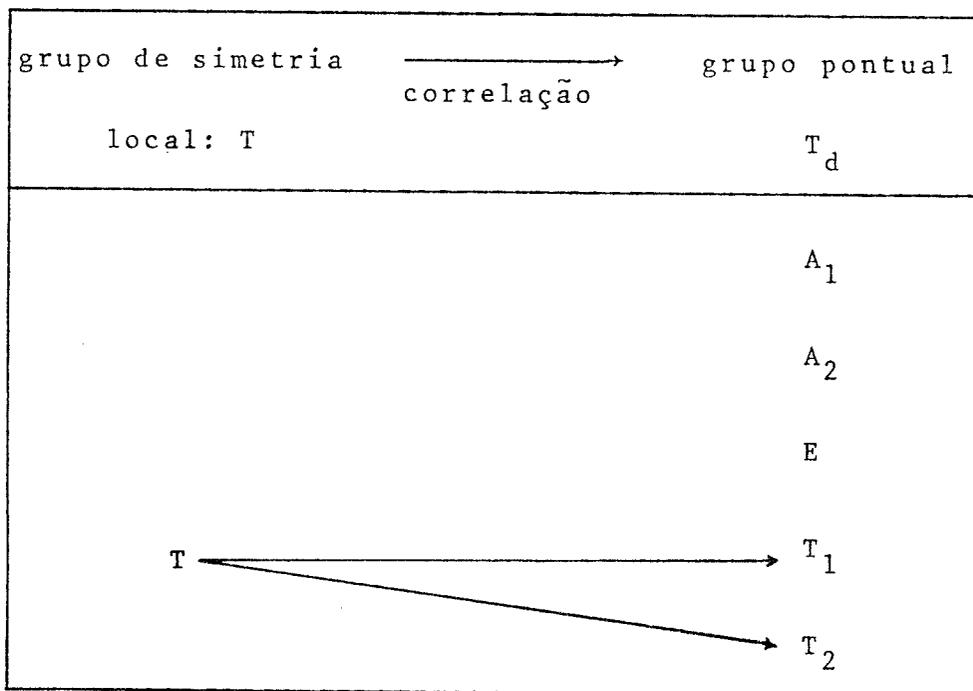
Tomemos, por exemplo, o átomo de cloro. Vemos da tabela I.1a que existem dois destes átomos na célula de Bravais, sua simetria local é T e a posição de Wyckoff é 2(a). Em seguida, vamos imaginar que o átomo está vibrando em torno da posição de equilíbrio, ou seja, transladando. No grupo de simetria local (T), uma translação se transforma de acordo com a representação T. Para relacionar esta translação com as representações do grupo pontual T_d , é necessário recorrer à tabela de correlação para este grupo, que se encontra parcialmente reproduzida a seguir. Dela vemos que a representação T é levada em T_1 e T_2 do grupo T_d , de forma que na rede da sodalita o cloro gera modos $1T_1 + 1T_2$. Esquemati-

camente, o que foi feito pode ser representado de acordo com a tabela a.2.

TABELA a.1 - Tabela parcial de correlação para o grupo T_d .

T_d	T	S_4	C_3	C_1
A_1	A	A	A	A
A_2	A	B	A	A
E	E	A+B	E	A
T_1	T	A+E	A+E	A
T_2	T	B+E	A+E	A

TABELA a.2 - Correlação da translação do cloro na simetria local com a pontual.



Da mesma maneira, podemos encontrar os modos dos outros átomos da rede (Si, Al, O e Na). Este resultado está apresentado na tabela a.3. Dela vemos que o número total de modos é $4A_1 + 5A_2 + 10E + 17T_1 + 19T_2$.

TABELA a.3 - Número e simetrias dos modos para cada átomo da rede da sodalita.

átomo	modos				
	A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂
Cl	0	0	0	1	1
Na	1	1	2	3	3
Si	0	1	1	2	3
Al	0	1	1	2	3
O	3	3	6	9	9
total	4	6	10	17	19

As regras de seleção para absorção IV e espalhamento Raman já foram discutidas na seção I-4 e não serão revistas aqui. Descontando-se um modo T₂, que corresponde a uma translação da rede como um todo, os modos Raman ativos são: $4A_1 + 10E + 18T_2$ e os inativos são os $18T_2$.

Para finalizar esta seção, vamos apresentar uma tabela que achamos ser muito útil na aplicação do método. Conhecendo-se o grupo espacial e as posições de Wyckoff de cada átomo, é possível saber as simetrias locais através da tabela mencionada. No caso da sodalita, a parte da tabela que nos interessa é:

T_d^4 : T(2a); D (6b); S (6c); S (6d); C (8e); C (12f);
C (12g); C (12h); C (24i).

Ela nos dá todas as simetrias locais possíveis, para este grupo particular, em função das posições de Wyckoff.

b) Aproximação super-rede⁶

Antes de abordarmos o esquema da super-rede, vamos usar uma maneira equivalente à do apêndice I.a para calcular o número e simetria dos fonons $\vec{k} = 0$. A tabela I.1a, mostra a simetria local e a posição de Wyckoff de cada átomo da rede da sodalita, enquanto que a tabela b.1 mostra o número de representações irreduzíveis NP de T_d geradas pelas coordenadas locais de cada espécie atômica e o número NV de modos vibracionais $\vec{K} = 0$.

TABELA b.1 - Representação das posições e vibrações de cada espécie atômica.

átomo	simetria local	NP					NV				
		A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂	A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂
Cl	T	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1
Al	S ₄	1	0	1	1	0	0	1	1	2	3
Si	S ₄	1	0	1	1	0	0	1	1	2	3
Na	C ₃	1	1	0	1	1	1	1	2	3	3
O	C ₁	1	1	2	3	3	3	3	6	9	9
Número total de fonons							4	6	10	17	19

A coluna NP, que indica as representações irreduzíveis das posições de cada átomo na rede da sodalita, é calculada da seguinte maneira: na simetria local, o estado fundamental é dado pela representação totalmente simétrica. Por outro lado, existem tabelas específicas que dão a decomposição das representações do grupo do cristal (neste caso T_d) naquelas do grupo da simetria local. Da tabela a.1, que é a apropriada para o caso da sodalita, vemos quais das representações de T_d levam à representação totalmente simétrica do grupo da simetria local. Por exemplo, para o Al, as representações A_1 , E e T_1 estão correlacionadas com a representação A totalmente simétrica do grupo S_4 . Por outro lado, a coluna NV é obtida através do produto direto das representações NP de posição pela do deslocamento T_2 , por exemplo, $A_1 \times T_2 = T_2$ e $A_2 \times T_2 = T_1$. O número total de fonons $\vec{k} = 0$ é $4A_1 + 6A_2 + 10E + 17T_1 + 19T_2$, o que reproduz os resultados do apêndice anterior.

Para a obtenção dos modos internos, vamos considerar o complexo TO_4 , cujas frequências de vibração são dadas na tabela I.4 para o SiO_4 . A pergunta a ser respondida é: como os modos A_1 , E, T_2 e T_2 da molécula livre se modificam quando esta é introduzida na rede da sodalita, isto é, que novos modos do grupo T_d serão gerados? Para isto, vemos que a simetria local do centro de massa do complexo é S_4 (a mesma do Si ou Al) de forma que devemos fazer o produto direto das representações dos modos do complexo TO_4 pelas representações da posição NP do Si. Isto nos dá como resultado a tabela b.2.

Desta tabela vemos que na região de modo interno os modos Raman ativos são $2A_1 + 5E + 7T_2$ ao passo que os modos IV ativos são $7T_2$. Entretanto, esta classificação ainda está incompleta devido à ligação entre os grupos SiO_4 e AlO_4 e porque as vibrações ν_4 envolvem o movimento do íon central. Assim sendo, é provável que os modos em que Al e Si se movem em contra-fase cairão na re-

gião de modo interno. Estes modos, que serão chamados anti-fase (AF), englobam os átomos de Al listados na tabela b.1, de forma que podemos dividir os fonons $\vec{k} = 0$ como:

$$\text{modos internos} : 2A_1 + 4A_2 + 5E + 8T_1 + 10T_2$$

$$\text{modos externos} : 2A_1 + 2A_2 + 4E + 9T_1 + 8T_2$$

Embora este esquema seja um pouco obscuro no que concerne à vibração do Al, empiricamente ele fornece uma maneira conveniente para se interpretar os resultados experimentais. Esta análise através de teoria de grupos, até agora só deu informações acerca da simetria dos modos mas não a respeito de suas intensidades. Para este fim deve-se construir, a partir da rede da sodalita, uma nova rede que possua simetria maior. Duas destas redes podem ser construídas da seguinte maneira: (a) os átomos de Cl, Al e Si tomados isoladamente formam uma rede de simetria Oh^3 . (b) Os átomos de Na, tomados isoladamente, formam uma rede BCC de simetria T_d^3 , mas esta não é uma super-rede, pois seu grupo de simetria não é superior ao da rede da sodalita.

TABELA b.2 - Modos do complexo TO_4 na rede da sodalita.

Modo	Simetria	A_1	A_2	E	T_1	T_2
ν_1	A_1	1	0	1	1	0
ν_2	E	1	1	2	1	1
ν_3	T_2	0	1	1	2	3
ν_4	T_2	0	1	1	2	3
Número total de modos		2	3	5	6	7

Podemos agora construir a tabela b.3 de uma maneira similar a usada para construir a b.1, isto é, primeiro encontramos, de acordo com que representação as coordenadas das posições dos átomos se transformam em O_h^3 . Neste grupo, as simetrias locais do Cl, Si e Al são respectivamente T , S_4 e S_4 . Uma vez encontrado NP, podemos encontrar os modos NV da super-rede fazendo o produto direto das representações de NP por T_{1u} , que corresponde a um deslocamento linear no grupo O_h . Neste grupo, os modos A_{1g} , E_g e T_{2g} são Raman ativos e deverão dar espalhamento forte na rede da sodalita ao passo que os modos A_{2u} , E_u e T_{1u} serão RW. Os demais modos serão inativos. Note que este argumento se baseia no fato de que todos estes modos da rede O_h se reduzem a modos que são Raman ativos na rede da sodalita. Por exemplo: A_{1g} , que é Raman ativo em O_h , se transforma em A_1 no grupo T_d e dará espalhamento forte. Por outro lado, A_{2u} (Raman inativo em O_h) também se transforma em A_1 , mas dará espalhamento fraco. Similarmente, os modos T_{1u} serão IVS e os T_{2g} IVW.

Para incluir a contribuição dos oxigênios, imaginamos um tetraedro O_4 colocado em torno do Si (ou Al) cuja simetria local é D_{2d} no O_h^2 e calculamos os modos que resultam de: (i) rotação (T_{1g}) do O_4 e (ii) vibrações ν_i ($i=1..4$), que contribuem para os modos internos. Esta contribuição também se encontra apresentada na tabela b.3. Os átomos de sódio foram incluídos na tabela utilizando-se a "super-rede" (b).

TABELA b.3 - Classificação dos modos Raman ativos em termos da intensidade.

espécie atômica		Cl	Si	Al	ν_{rot}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Na	
NV em O_h^3	A_{1g}	0	0	0	0	1	1	0	0		
	A_{2g}	0	1	1	0	0	0	1	1		
	E_g	0	1	1	0	1	1	1	1		
	T_{1g}	0	1	1	2	0	0	1	1		
	T_{2g}	0	1	1	1	0	1	1	1		
	A_{1u}	0	0	0	0	0	1	0	0		
	A_{2u}	0	0	0	1	0	0	0	0		
	E_u	0	0	0	1	0	1	0	0		
	T_{1u}	1	2	2	1	0	0	2	2		
	T_{2u}	1	1	1	1	1	1	1	1		
T_d^4	RS	A_1	0	0	0	0	1	1	0	0	1
		E	0	1	1	0	1	1	1	1	1
		T_2	0	1	1	1	0	1	1	1	1
	RW	A_1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
		E	0	0	0	1	0	1	0	0	1
		T_2	0	1	1	1	0	0	2	2	1
	TR	T_2	1	1	1						1

APENDICE II

C
C
C
C
C
C
C
C
C
C
C
C
C

PROGRAMA FTS.FTN

PROGRAMA PARA ESPECTROSCOPIA COM TRANSFORMADA DE FOURIER.
SLAETS E ZILIO ***** 26 DE DEZEMBRO 1980

ULTIMA CORRECAO 25-MAIO-1982

PROGRAMA PRINCIPAL - IDENTIFICA OS COMANDOS EXISTENTES

```

DATA PLT/5RPLOTA/
DATA FOU/6RFOURIE/
CALL ASSIGN (4,'FO: ')
CALL ASSIGN (2,'D.DAT;1')
DEFINE FILE 2(1106,2,U,ICNT)
100 CALL ASSIGN (1,'A.DAT;1')
DEFINE FILE 1(1108,2,U,ICNT)
1 WRITE(5,2)
2 FORMAT(/' $* ')
READ(5,3,END=6)IB,J,K
3 FORMAT(A2,1X,2I6)
IF(IB.EQ.2HMP)CALL ANDA(J) !MOTOR ANDA + OU - J PASSOS
IF(IB.EQ.2HIN)CALL COLETA(J,K) !COLETA DE DADOS NO ARQUIVO A
IF(IB.EQ.2HTR)CALL TROCA(J) !TROCA A COM D
IF(IB.EQ.2HDI)CALL DIVIDE !DIVIDE A/D E COLOCA O
C !RESULTADO EM A
IF(IB.EQ.2HVI)CALL VIDEO(J,K) !MOSTRA A NO VIDEO
IF(IB.EQ.2HHR)CALL HORA !MOSTRA DIA E HORA DE A
IF(IB.EQ.2HCO)CALL CORRIG(J,K) !CORRIGE PONTOS,
IF(IB.EQ.2HCA)CALL ABSORC(J,K) !COEFICIENTE DE ABSORCAO
C !ARMAZENA A EM ARQUIVO
IF(IB.EQ.2HSA)CALL SAVE(0) !ESPECIFICADO
IF(IB.EQ.2HUN)CALL SAVE(1) !UNSAVE
IF(IB.EQ.2HTF)GO TO 4 !TRANSFORMADA DE FOURIER
IF(IB.EQ.2HPL)GO TO 5 !GRAFICA A
GO TO 1
4 CLOSE(UNIT=1)
CALL SPAWN(FOU,,3)
CALL STLOR(3) !TO ENABLE CHECKPOINT AND LOWER PRIORITY TO 0.
GO TO 100
5 READ(1'1106)A
IJ=A+1
IK=A+2
CJ=J
CK=K
WRITE(1'IJ)CJ
WRITE(1'IK)CK
CLOSE(UNIT=1)
CALL SPAWN(PLT,,3)

```

```

CALL STLOR(3) !TO ENABLE CHECKPOINT AND LOWER PRIORITY TO 0,
GO TO 100
6 CALL EXIT
END

```

```

C
C
C*****

```

```

C MOTOR AVANCA (J>0) OU RETORNA (J<0) J PASSOS

```

```

C
C COMUNICACAO COM INTERFACE DR11-C ATRAVES DA UNIDADE 4
C

```

```

C PERIFERICO E CHAMADO FD:
SUBROUTINE ANDA (J)
INTEGER*2 IAA(50)
INTEGER*4 IA
COMMON /QIO/IPAR(3), ISTAT(16), IRLB, IWLB, ISTS(2)
DATA IRLB/'1000/', IWLB/'400/'
DATA INAME/'3RFTS/'
CALL GETADR(IPAR, ISTS(3)) !DUMMY BUFFER FOR QIO CHECK
IPAR(2)=1 !DUMMY BYTE COUNT FOR QIO CHECK
IPAR(3)=J !TRANSFER STEP COUNT
CALL QIO(IWLB, 4, 1, ISTS, IPAR)
CALL WAITFR(1)
RETURN

```

```

C
C ENTRY POINT FOR A/D CONVERSION
C

```

```

ENTRY AD(IA, K)
CALL ALTPRI(INAME, 80, ISTS) !SET PRI=80
CALL DISCKP(ISTS) !DISABLE CHECKPOINT
IPAR(2)=1
IC=INT(K/30.)
IV=0
1 IA=0
IV=IV+1
DO 10 IJ=1, 50
CALL GETADR(IPAR, IAA(IJ))
CALL QIO(IRLB, 4, 1, ISTS, IPAR)
CALL WAITFR(1)
IA=IA+IAA(IJ)
CALL WAIT(IC) !WAIT L CLOCKTICKS
10 CONTINUE
IF(IV.GE.8)GO TO 100
R1=ABS(FLOAT(IAA(50)-IAA(1)))
IF(R1.GT.2.)GO TO 1
100 CALL ALTPRI(INAME, 50, ISTS) !RESET PRI
CALL ENACKP(ISTS) !ENABLE CHECKPOINT
RETURN
END

```

```

C
C*****
C COLETA DE DADOS COM ARMAZENAMENTO EM DISCO
C

```

```

SUBROUTINE COLETA(J, K)

```

```

INTEGERS 4 IA
LOGICAL*1 PT(4),VL(3)
COMMON /QIO/IPAR(3),ISTAT(16),IRLB,IWLB
DATA IRLB/'1000/',IWLB/'400/'
CALL ASNLUN (5,'TI',0)
CALL PLOT55 (0,5,1,ISTAT)
CALL PLOT55(2,14512,,ISTAT)
CALL PLOT55(13,72,,ISTAT)
CALL PLOT55(9,0,0,ISTAT)
CALL PLOT55(10,0,0,ISTAT)
CALL PLOT55(2,2,,ISTAT)
CALL PLOT55(7,0,0,ISTAT)
CALL PLOT55(9,55,0,ISTAT)
CALL PLOT55(12,, 'PONTO:',ISTAT)
CALL PLOT55(9,55,1,ISTAT)
CALL PLOT55(12,, 'VALOR:',ISTAT)
IM=INT(K/3.)
DO 3 I=1,J
CALL AD(IA,K)
A = FLOAT(IA)/50.
IY = A/19.
IX = I-1
ENCODE(4,1,PT)I
1  FORMAT(I4)
ENCODE(7,2,VL)A
2  FORMAT(F7.2)
CALL PLOT55(9,62,0,ISTAT)
CALL PLOT55(12,4,PT,ISTAT)
CALL PLOT55(9,62,1,ISTAT)
CALL PLOT55(12,7,VL,ISTAT)
CALL PLOT55(1,0,,ISTAT)
CALL PLOT55(3,IX,IY,ISTAT)
WRITE(1'I)A
CALL ANDA(1)
CALL WAIT(IM)
3  CONTINUE
CALL PLOT55(9,0,0,ISTAT)
CALL WDATE
A = J
WRITE(1'1106)A
RETURN
END

C
C*****
C  TROCA OS VALORES DE A E D
C
SUBROUTINE TROCA(J)
IF(J) 1,1,2
1  I=1106
DO TO 3
2  READ(1'1106)A
I = A
DO 5 K = 1101,1106
READ(1'K) A
READ(2'K) D

```

```

WRITE(1'K) D
WRITE(2'K) A
5 CONTINUE
3 DO 4 K=1,I
READ(1'K)A
READ(2'K)D
WRITE(1'K)D
WRITE(2'K)A
4 CONTINUE
RETURN
END

C
C*****
C
C
SUBROUTINE WAIT(J)
CALL MARK(1,J,1)
CALL WAITFR(1)
RETURN
END

C
C*****
C COLOCA HORA E DATA NOS DADOS
C
SUBROUTINE WDATE
DIMENSION X(5)
LOGICAL *1 DAT(9),TIM(8)
EQUIVALENCE (X(1),DAT(1)),(X(4),TIM(1))
DATA X/5*4H /
CALL DATE(DAT)
CALL TIME(TIM)
I = 1101
DO 1 J=1,5
WRITE(1'I)X(J)
I = I+1
1 CONTINUE
RETURN
END

C
C*****
C DIVIDE A/D
C
SUBROUTINE DIVIDE
READ(1'1106)A
J=A
DO 1 I=1,J
READ(1'I)A
READ(2'I)D
A = A/D
WRITE(1'I)A
1 CONTINUE
RETURN
END

C
C*****

```

C MOSTRA O ESPECTRO NORMALIZADO A NO VIDEO
C

```

SUBROUTINE VIDEO(J,K)
  INTEGER*2 ISTAT(16)
  CALL AUX(J,K)
  CALL ASNLUN (5,'TI',0)
  CALL PLOT55(0,5,1,ISTAT)
  CALL PLOT55(2,14512,,ISTAT)
  CALL PLOT55(13,72,,ISTAT)
  CALL PLOT55(9,0,0,ISTAT)
  CALL PLOT55(10,0,0,ISTAT)
  CALL PLOT55(2,2,,ISTAT)
  CALL PLOT55(7,0,0,ISTAT)
  CALL PLOT55(1,0,,ISTAT)
  AMAX = 0.0
  DO 1 I=J,K
  READ(1'I)A
  IF(A-AMAX)1,1,2
  AMAX = A
  CONTINUE
  DO 10 I=J,K
  READ(1'I)A
  IY = 200*A/AMAX
  IX=I-1
  CALL PLOT55(1,0,,ISTAT)
  CALL PLOT55(3,IX,IY,ISTAT)
  CONTINUE
  CALL PLOT55(9,0,0,ISTAT)
  RETURN
END

```

2
1

10

C
C

C*****

C MOSTRA NO VIDEO A DATA E O # DE PONTOS
C QUE ESTA GRAVADO EM A

C

```

SUBROUTINE HORA
  DIMENSION A(5)
  LOGICAL*1 IA(24)
  EQUIVALENCE (A(1),IA(1))
  DO 10 J=1101,1105
  READ(1'J)A(J-1100)
  CONTINUE
  READ(1'1106)B
  WRITE(5,20)(IA(J),J=1,9),(IA(J),J=13,20),B
  FORMAT(1X,9A1,2X,8A1,/, ' NUM DE PONTOS: ',F5.1)
  RETURN
END

```

10

20

C

C*****

C SUBROUTINE AUXILIAR

C

```

SUBROUTINE AUX(J,K)
  IF(J-1)1,10,10
  J=1

```

1

```

10      IF(K-1)2,3,3
2        READ(1'1106)A
          K = A
3        RETURN
          END
C
C*****
C
C      CORRECAO DE PONTOS
C
          SUBROUTINE CORRIG(J,K)
          LOGICAL *1 ANSW,Y
          DATA Y/1HY/
          CALL AUX(J,K)
          DO 15 I=J,K
            READ(1'I)A
            WRITE(5,10)I,A
10          FORMAT('/'4 PUNTO:',I5,10X,' VALOR:',F14.6)
15          CONTINUE
            WRITE(5,11)
11          FORMAT('/'4 VOCE QUER CORRIGIR?(Y/N)')
            READ (5,12)ANSW
12          FORMAT(1A1)
            IF(ANSW.NE.Y)GO TO 16
            WRITE(5,13)
13          FORMAT('/'4 NOVO VALOR:')
            READ(5,14)A
14          FORMAT(F14.6)
            DO 17 I=J,K
              WRITE(1'I)A
17          CONTINUE
16          RETURN
          END
C
C*****
C
C      CALCULO DO COEFICIENTE DE ABSORCAO
C
          SUBROUTINE ABSORC(J,K)
          CALL AUX(J,K)
          WRITE(5,1)
1          FORMAT('/'4 ESPESSURA DA AMOSTRA(CM,N): ')
          READ(5,2)Y
2          FORMAT(F14.7)
          WRITE(5,3)
3          FORMAT('/'4 FATOR DE ESCALA: ')
          READ(5,2)X
          DO 4 I=J,K
            READ(1'I)A
            B = -(LOG(A/X))/Y
            WRITE(1'I)B
4          CONTINUE
          RETURN
          END

```

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS - USP
FISICA

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M.J. Taylor, D.J. Marshall, P.A. Forrester and S.D. McLaushlan, Rad. Electron. Eng. 40,17 (1970).
2. R.C. Duncan, B.W. Faughnan and W. Phillips, Appl. Opt. 9,2236 (1970).
3. B.W. Faughnan, I. Gorog, P.M. Heyman and I. Shidlovsky, Proc. IEEE 61,927 (1973).
4. C.L. Angel, J. Phys. Chem. 77,222 (1973).
5. M.K. Badrinarayan, J.M. Stencel and L.T. Todd Jr., J. Phys. Chem. 84,456 (1980).
6. J. Ariai and S.R.P. Smith, J. Phys. C: Sol. State Phys. 14, 1193 (1981).
7. C.M.B. Henderson and D. Taylor, Spectrochim. Acts 33A, 283 (1977).
8. C.E. Stroud, J.M. Stencel and L.T. Todd Jr., J. Phys, Chem. 83,2378 (1979).
9. R.C. Alig and A.T. Fiory, J. Phys. Chem. Solids 36,695 (1975).
10. R.C. Alig, J. Phys. Chem. Solids 35,53 (1974).
11. W.E. van den Brom, J. Kersen and J. Volger, Physics 77,1 (1974).

12. K.L. Bye and E.A.D. White, J. Crys. Growth 6,355 (1970).
13. L. Pauling, Z. Kristallog. 74,213 (1930).
14. von J. Löns and H. Shulz, Acta Cryst. 23,434 (1967).
15. L.T. Todd Jr., PhD Thesis, MIT, Cambridge, Mass. (1973).
16. M.S. Pearmutter, L.T. Todd Jr. and E.F. Farrel, Mater. Res. Bull. 9,56 (1974).
17. M.J. Taylor, D.J. Marshall and H. Evans, J. Phys. Chem. Solids 32,2021 (1971).
18. M.L. Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker, NY (1967).
19. C.L. Angell and P.C. Schaffer, J. Phys. Chem. 69,3463 (1965).
20. W. Phillips, J. Electrochem, Soc. 117,1557 (1970).
21. S.D. McLaughlan and D.J. Marshall, J. Chem. Phys. 74,1359 (1970).
22. F.M. Jaeger, Trans. Faraday Soc. 25,320 (1929).
23. L.V. Berschov, V.D. Martirosyan, A.N. Platonov and A.N. Tarashchan, Neorganicheskie Materialy 5,1780 (1969).
24. A. Hassib, O. Beckman and H. Annersten, J. Phys. D: Appl. Phys. 10,771 (1977).

25. W.G. Hodgson, J.S. Brinen and E.F. Williams, J. Chem. Phys. 47,3719 (1967).
26. S.D. McLaughlan and D.J. Marshall, Phys. Lett. 32A,343 (1970).
27. P.T. Bolwijn, D.J. Schipper and C.Z. van Doorn, J. Appl. Phys. 43,132 (1972).
28. W.B. Fowler, "Physics of Color Centers", Academic Press (1968).
29. D.W.G. Ballentyne and K.L. Bye, J. Phys. D: Appl. Phys. 3,1438 (1970).
30. A. Bak, "Phonons and Phonons Interactions", W.A. Benjamin Inc., NY (1964).
31. E. Burstein, F.A. Johnson and R. Loudon, Phys. Rev. A139, 1239 (1965).
32. J.M. Ziman, "Electrons and Phonons", Cap. III, pag. 134, Clarendon Press, Oxford (1960).
33. A.S. Barker and A.J. Sievers, Rev. Mod. Phys. 47, Suppl. 2 (1975).
34. J.A.D. Matthew, Sol. State Commun. 3,365 (1965).
35. P.L. Richards, J. Opt. Soc. Amer. 54, 1474 (1964).
36. P. Fellgett, J. Phys. Radium 19, 187 (1958).

37. A. van der Ziel, "Noise in Measurements", Wiley and Sons (1974).
38. P. Jacquinet, Rep. Prog. Phys. 23, 267 (1960)
39. F.A. Jenkins and H.E. White, "Fundamentals of Optics", McGraw-Hill, NY, pag. 111.
40. R.J. Bell, "Introductory Fourier Transform Spectroscopy", Academic Press (1972).
41. A.A. Michelson, Phil. Mag. 31, 256 (1891).
42. J. Connes, "Computing Problems in Fourier Spectroscopy", Aspen Int. Conf. on Fourier Spectros., pag. 83 (1970).
43. W.H. Steel, J. Opt. Soc. Amer. 54, 151 (1964).
44. J.W. Cooley and J.W. Tukey, Math. Comput. 19, 297 (1965).
45. I.R. Bracewell, "The Fourier Transform and Its Applications", McGraw-Hill, NY (1965).
46. J. Connes, Rev. Opt. Theor. Instrum. 40, 45 (1961).
47. M.J. van de Staeg et al., Infrared Phys, 20, 121 (1980).
48. H. Sakai, G.A. Vanasse and M.L. Forman, J. Opt. Soc. Amer. 58, 84 (1968).
49. D.R. Bosomworth and H.P. Gush, Can. J. Phys. 43, 729 (1965).

50. M.L. Forman, W.H. Steel and G.A. Vanasse, J. Opt. Soc. Amer. 56, 59 (1966).
51. J.E. Chamberlain et al., Infrared Phys. 6, 195 (1966).
52. G. Bachet and R. Coulon, Infrared Phys. 17, 359 (1977).
53. Uma boa referência para detetores no infravermelho e: R.A. Smith, F.E. Jones and R.P. Chasmar, "The Detection and Measurement of Infrared Radiation" - Oxford (1968).
54. F.J. Low, J. Opt. Soc. Amer. 51, 1300 (1961).
55. S.P. Langley, Infrared Phys. 3, 195 (1963).
56. N.S. Nishioks, M.S. thesis, University of California, Berkeley (1976).
57. C. Bucci and R. Fieschi, Phys, Rev. Lett. 12, 16 (1964).
58. As técnicas de Cristalografia acham-se descritas no livro: B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley Publishing Co. (1954).
59. H.C. Teh and B.N. Brockhouse, Phys. Rev. B3, 2733 (1971).
60. R.A. Nyquist and R.O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press (1971).
61. G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Co. (1945).

62. P.S. Pizani, Tese de Doutorado, IFQSC-USP (1983).
63. R. Tsu, H.J. Gonzalez, C.I. Hernandez and R.S. Nyholm, Sol. State Commun. 24,809 (1977).
64. B.M. Gatehouse, S.E. Livingstone and R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. 3137 (1958).
65. W.G. Fateley, F.R. Dollish, N. Mc Devitt and F.F. Bentley, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibration: The Correlation Method", Wiley - Interscience (1972).
66. C. Peuker and D. Kunath, Chem. Soc. Faraday Trans. 77,2079 (1981).