17/12/93

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

V
57

ESTUDOS DE SISTEMAS CRISTALINOS E LÍQUIDOS POR MEIO DE ESPALHAMENTOS RAMAN E BRILLOUIN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

ANA PAULA DORNELLES DE ALVARENGA

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Aldo F. Craievich

Comissão Examinadora: Profs. Drs.

Marcos Grimsditch: Presidente - Argonne National Laboratory, U.S.A.
Lia Q. Amaral - IFUSP
Lidério C. Ioriatti Jr. - IFQSC-USP
Fernando Cerdeira - UNICAMP
José Sanjurjo - UNICAMP

Prof. Armando Corbani Ferraz
Vice-Presidente, em exercício

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
2162
INSTITUTO DE FÍSICA

São Paulo, SP - 1993

536.5
A473e
D
c.1

SBI-IFUSP

305M810T2162

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Alvarenga, Ana Paula Dornelles de
Estudos de sistemas cristalinos e líquidos por meio de espalhamentos Raman e Brillouin em funçao da temperatura. São Paulo, 1994.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.Instituto de Física. Departamento de Física Aplicada
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Aldo Felix Craievich

Unitermos: 1. Espalhamento Raman; 2.Espalhamento Brillouin; 3. Modos vibracionais em GaI_3, $GaBr_3$, $AlCl_3$ e $AlBr_3$; 4. Fonons ópticos do TiO_2; 5. Fonons ópticos do C-BN; 6. Propriedades elásticas de H_2O; 7. Propriedades elásticas do $MgAL_2O_4$; 8. Pressões negativas; 9. Transição lambda no enxofre líquido.

USP/IF/SBI - 24/94

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Aldo Craievich, por sua constante assistência e apoio durante todo meu período de doutoramento.

Ao Dr. Marcos Grimsditch, pela orientação dos trabalhos experimentais em seu laboratório, e pelas longas horas de pacientes ensinamentos e esclarecedoras discussões.

O trabalho experimental apresentado nesta Tese, foi realizado entre janeiro de 1990 e março de 1992, no *Materials Science Division, Argonne National Laboratory*, sob os auspícios do *US Department of Energy* . Gostaria de agradecer o suporte financeiro durante minha estadia no Argonne, ao *Materials Science Division.*

Minha estada no Argonne foi um momento de intenso aprendizado, na interação com pesquisadores, colegas, e pessoas que tornaram os trabalhos possíveis. Agradeço ao Sam Bader, Marie-Louise, Laurie, Elias, Sudha, Eric, John e Janice.....e a todo o pessoal tão atencioso do MSD.

Agradeço ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, onde sempre contei com o apoio e a amizade de todos.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por ter permitido o uso de suas instalações durante o período de elaboração desta Tese.

Agradeço à FAPESP pela bolsa de Doutoramento concedida no período de julho de 1992 a junho de 1993.

Agradeço ao CNPq a bolsa de Doutoramento concedida a partir de agosto de 1993.

Agradeço o carinho e a simpatia do pessoal do LNLS...minhas amigas sempre com uma palavrinha nas horas difíceis...

Em todos os momentos,

aos meus pais

ao Said

aos meus filhos Erik e Daniel

******

Todas as faces são belas

vistas com

espírito e paixão

RESUMO

Espalhamentos Raman e Brillouin foram usados no estudo de vários sistemas que apresentam questões em aberto no comportamento de suas propriedades físicas com a temperatura.

Estudamos materiais de interêsse geofísico, como o rutilo TiO_2 e o espinélio $MgAl_2O_4$. Os resultados de espalhamento Raman no rutilo TiO_2, a temperaturas de 1000 K, mostraram que as frequências dos fônons ópticos diminuem pouco com a temperatura. A ausência de um modo *soft* a estas altas temperaturas, confirma a estabilidade da stishovite, material de estrutura análoga ao rutilo TiO_2, e que existe no manto terrestre. As constantes elásticas do espinélio $MgAl_2O_4$ foram medidas em função da temperatura, por meio de espalhamento Brillouin até 2100 K: estas foram as temperaturas mais altas já obtidas em experimentos de espalhamento Brillouin. A partir das constantes elásticas, calculamos parâmetros de importância geofísica, pois este material é estruturalmente análogo ao espinélio γ-Mg_2SiO_4, considerado o maior constituinte do manto inferior terrestre.

O estudo de espalhamento Raman no material sintético c-BN, a temperaturas de 1600 K, mostrou que este material retém suas propriedades mecânicas a estas altas temperaturas, sendo indicado para aplicações onde estas condições são requeridas.

Realizamos espalhamento Raman nos compostos GaI_3, $GaBr_3$,$AlBr_3$ e $AlCl_3$, com a finalidade de determinar suas estruturas perto de seus pontos de fusão. A estrutura dos líquidos foi determinada como sendo composta por moléculas diméricas, presentes também nos sólidos, com a excessão do composto $AlCl_3$. Neste composto, a mudança de estado sólido-líquido ocorre com uma brusca mudança estrutural, onde o sólido iônico transforma-se em um líquido de moléculas diméricas.

As propriedades elásticas da água sob pressões negativas foram investigadas por meio de espalhamento Brillouin em microinclusões, naturais e sintéticas, de água e vapor de água em cristais de quartzo. Através do aquecimento, estas inclusões homogenizam a uma temperatura T_h: no resfriamento a partir de T_h, o sistema atinge um estado metaestável, interrompido pela nucleação da fase gasosa. Nossos experimentos geraram tensões da ordem de 100 MPa.

O enxofre líquido foi estudado por espalhamento Brillouin, a temperaturas em torno da transição λ. A interpretação dos espectros polarizados foi feita de acordo com o formalismo de Mori-Zwanzig, e não mostraram evidência da transição λ. Os espectros despolarizados, por outro lado, mostraram uma pronunciada anomalia em torno da temperatura da transição λ.

ABSTRACT

Raman and Brillouin scattering were used in the study of several systems which present open questions in their physical properties, under the effect of the temperature.

Materials of geophysical interest were studied as rutile TiO_2 and the spinel $M_gAl_2O_4$. Results of Raman scattering from Rutile (TiO_2) up to 1000 K show that the frequencies of the optical phonons decrease slowly with temperature, and do not show anomalies reported in previous work at lower.temperatures The absence of a soft mode at these high temperatures confirms the stability of stishovitte, a structural analog of Rutile (TiO_2), wich exists in the Earth's mantle. The elastic constants of Spinel $MgAl_2O_4$ were measured using Brillouin scattering up to 2100 K: this is the highest temperature ever reported for a Brillouin scattering experiment. Parameters of geophysical importance were calculated, in an analog to γ-Mg_2SiO_4, believed to be the major constituent of the Earth's lower mantle.

Raman scattering measurements on cubic boron nitride up to 1600 K, indicate that at high temperature this material retains its mechanical strength, and it is therefore suitable in applications where very high temperatures are involved.

The vibrational properties of molten GaI_3, $GaBr_3$, $AlBr_3$ and $AlCl_3$, were determined by Raman scattering. The structure of these compounds in the molten state is a dimer represented by M_2X_6 consisting of two tetrahedra sharing a halide edge. In $AlCl_3$, the melting process leads to a drastic change in the structure.

Using Brillouin scattering we have investigated the elastic properties of water under negative pressures. The samples were H_2O liquid-vapor inclusions in α-quartz which could be heated to their homogenization temperature; on cooling, negative pressures as high as 100 MPa were reached before a vapor bubble nucleated. The velocity of sound results obtained indicate that nucleation occurs long before reaching the mechanical instability region, where the bulk modulus is zero.

Liquid Sulphur was studied by Brillouin scattering as a function of temperature trough the lambda transition. Mori-Zwanzig formalism was applied to fit the polarized spectra and they showed no evidence of a lambda transition. On the other hand the depolarized spectra exhibited marked changes near the lambda transition temperature.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

Introdução 1

1.1.Espalhamento de Luz 3

CAPÍTULO 2 8

Aparatos Experimentais

2.1.Aparato Experimental para Medidas de Espalhamento Raman 8

2.2.Aparato Experimental para Medidas de Espalhamento Brillouin 10

CAPÍTULO 3

Estudo dos Sais Fundidos GaI_3, $GaBr_3$, $AlBr_3$ e $AlCl_3$ por Espalhamento Raman

3.1.Introdução 15

3.2.Modelo Proposto para a Molécula Dimérica 17

3.3.Aparato Experimental 30

3.4.Procedimento e Apresentação dos Dados Experimentais 31

3.5.Análise e Discussão dos dados 47

3.6.Conclusões 53

CAPÍTULO 4

Espalhamento Raman a Altas Temperaturas no Rutilo TiO_2

4.1.Introdução 63

4.2.Arranjo Experimental 66

4.3.Procedimento Experimental 67

4.4.Análise e Discussão dos Dados 73

4.5.Conclusões 77

CAPÍTULO 5

Espalhamento Raman a Altas Temperaturas em c-BN

5.1.Introdução 78

5.2.Arranjo Experimental e Procedimento 80

5.3.Análise e Discussão dos Dados 84

5.4.Conclusões 88

CAPITULO 6

Estudo das Propriedades Elásticas da Água sob Pressões Negativas por Meio de Espalhamento Brillouin

6.1.Introdução 89
6.2.Arranjo Experimental 94
6.3.Procedimento Experimental 97
6.4.Análise e Discussão dos Dados 100
6.5.Conclusões 116

CAPÍTULO 7

Estudo das Constantes Elásticas do Espinélio $MgAl_2O_4$ por Espalhamento Brillouin a Altas Temperaturas

7.1.Introdução 117
7.2.Arranjo Experimental 121
7.3.Análise e Discussão dos Dados 125
7.4.Conclusões 141

CAPÍTULO 8

Estudo da Transição λ no Enxofre Líquido por Espalhamento Brillouin

8.1.Introdução 142
8.2.Procedimento Experimental 146
8.3.Análise dos dados 147
8.4.Conclusões 155

CAPÍTULO 9

Conclusões 156
9.1.Perspectivas 158

APÊNDICE Publicações Resultantes desta Tese 159

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 1 160
Capítulo 2 160
Capítulo 3 160
Capítulo 4 162
Capítulo 5 162
Capítulo 6 163
Capítulo 7 164
Capítulo 8 165

CAPÍTULO 1

Introdução

A cor azul do céu intrigou muitos pensadores desde longos tempos. Leonardo Da Vinci[1] foi o primeiro a dar uma explicação científica, atribuindo-a ao espalhamento da luz pela atmosfera. Lord Raylleigh[2], em 1899, explicou corretamente que o espalhamento é devido às moléculas de gás da atmosfera, e que a intensidade da luz espalhada varia com λ^{-4}, sendo λ, o comprimento de onda da luz. Smoluchovsky[3], em 1908, e Einstein[4], em 1910, explicaram o espalhamento de luz por flutuações de densidade num meio homogêneo. Estes estudos relacionaram-se ao espalhamento elástico da luz, o qual ocorre sem mudança de frequência, em relação à da luz incidente. A luz pode ser espalhada inelasticamente, onde a frequência da luz espalhada é diferente da luz incidente, e essa diferença corresponde à energia absorvida, ou liberada, no processo de interação. Os primeiros estudos do espectro de frequências da luz espalhada, foi feito por Brillouin, que predisse o espectro da luz espalhada pelas flutuações de densidade originadas por ondas sonoras. Esse espectro se constitui de uma linha central, cuja frequência é a mesma da luz incidente, e de um dubleto simétrico a essa linha, sendo a magnitude da separação dos dubletos, em relação à linha central, determinada pelas velocidades das ondas sonoras com comprimentos de onda próximos ao da luz. Na mesma época, Raman[6] observou em seu laboratório, que o espectro da luz espalhada por certos líquidos, apresenta bandas laterais ao pico inelástico central, cujas frequências correspondem à transições de níveis vibracionais nas moléculas do líquido.

O fenômeno de espalhamento Raman, também foi observado em cristais, e hoje o nome se aplica genericamente ao espalhamento por outras excitações em sólidos, como magnons, plasmons e excitons. Fundamentalmente, o espalhamento da luz é um mesmo fenômeno, mas por razões históricas, o espalhamento elástico chama-se espalhamento Rayleigh, e o espalhamento inelástico por ondas sonoras, com desvios de frequência muito próximas à da luz incidente (da ordem de 1 cm^{-1} ou menores), chama-se espalhamento Brillouin (ou Brillouin-Mandelstan[7], pois ambos predisseram o fenômeno na mesma época). Quando o espectro da luz espalhada é resultante do espalhamento pelas vibrações internas das moléculas, ou por vibrações ópticas nos cristais, é conhecido por espalhamento Raman, normalmente se estendendo por frequências distando 10 3000 cm^{-1} da frequência incidente.

Os primeiros trabalhos experimentais em espalhamento Raman e Brillouin, usavam fontes de luz que necessitavam ser monocromatizadas, e filmes como meio de detecção. Na década de 60, a invenção dos laseres e o uso de melhores métodos de detecção possiblitaram um imenso avanço nos estudos experimentais de espalhamento de luz.

Atualmente, espalhamento de luz é uma das técnicas mais poderosas em física da matéria condensada. Tem sido extensivamente utilizada em estudos de materiais sob condoções extremas, como altas pressões e baixas temperaturas, porém não muito sob altas temperaturas, devido à intensa radiação de fundo, que mascara o sinal da luz espalhada.

Neste trabalho estudamos vários materiais diferentes, líquidos e cristalinos, usando espalhamento Brillouin e espalhamento Raman, explorando espalhamento da luz a altas temperaturas, e investigando vários sistemas com problemas em aberto em suas propriedades físicas.

O estudo da matéria sob condições extremas de temperaturas, é altamente interdisciplinar, com variadas aplicações às ciências dos materiais e geofísica, entre outras. Através da investigação dos efeitos da temperatura nas forças interatômicas que determinam a frequência dos modos ópticos, obtêm-se informações sobre as propriedades mecânicas do material. Com este enfoque, realizamos um estudo de espalhamento Raman no nitrato de Boro cúbico (c-BN), a temperaturas tão altas quanto 1600 K, mostrando a adequação deste material a utilizações sob condições de altas temperaturas. Em geofísica, uma das questões fundamentais é a determinação dos componentes do interior terrestre como função da profundidade. As propriedades dos materiais constituintes, propostos como modelo pelos geofísicos, são estudadas em laboratório, onde as condições do interior da Terra são reproduzidas. Estudamos o rutilo-TiO_2, até os limites de temperatura impostos pela amostra, através de espalhamento Raman. Este é um material de estrutura análoga à *stishovite*, uma forma a altas pressões do SiO_2, constituinte do manto terrestre. O estudo das constantes elásticas de materias, como função da temperatura, tem grande relevância nas investigações de transições de fase e estudos geofísicos. Por meio de espalhamento Brillouin, medimos as constantes elásticas do espinélio $MgAl_2O_4$, composto análogo ao γ-Mg_2SiO_4, principal constituinte do manto inferior. Neste experimento, atingimos a temperatura de 2100 K, as mais altas já conseguidas em experimentos de espalhamento Brillouin.

Devido à característica não intrusiva das medidas com espalhamento de luz, sistemas inacessíveis por outras técnicas podem ser investigados. Através de espalhamento Brillouin , foi possível estudar um estado metaestável na água, H_2O, atingido dentro de inclusões microscópicas de água e vapor de água em cristais de quartzo, por meio de um ciclo de aquecimento-resfriamento. Foram alcançadas pressões negativas da ordem de 100 MPa. Este experimento foi pioneiro na investigação destes sistemas por espalhamento Brillouin, trazendo resultados até então desconhecidos.

No estudo de transições de fase, o espalhamento de luz tem sido largamente utilizado. Espalhamento Raman, por detectar simetrias de agregados locais, é especialmente indicado para a investigação das espécies presentes nos líquidos. Realizamos um estudo dos sais fundidos GaI_3, $GaBr_3$, $AlBr_3$ e $AlCl_3$, com a finalidade de determinar suas estruturas perto dos seus pontos de fusão. A interpretação dos espectros foi baseada em um modelo simples , que desenvolvemos com a finalidade de se ter uma noção intuitiva dos movimentos dos

átomos, sendo que este modelo se mostrou adequado na predição de espectros onde métodos de cálculo mais sofisticados são díficeis de serem aplicados.

O Enxofre líquido é um material até hoje muito pouco compreendido. Algumas de suas propriedades físicas apresentam características da chamada transição lambda. Apresentamos os resultados de um estudo de espalhamento Brillouin no Enxofre líquido, nas temperaturas em torno da transição lambda. A interpretação dos espectros polarizados, foi feita de acordo com o formalismo hidrodinâmico simples, onde a expressão de Mori-Zwanzig foi ajustada à intensidade espalhada.

Na organização da Tese, concentramos os estudos de espalhamento Raman nos Capítulos 3 a 5. Os Capítulos 6 a 8, foram dedicados à apresentação dos estudos envolvendo espalhamento Brillouin.

Na próxima secção desta Introdução, fazemos uma breve apresentação dos fundamentos físicos de espalhamento de luz em geral, não sendo nossa intenção detalhar todos os aspectos necessários à interpretação dos diversos experimentos, sendo a bibliografia indicada em cada capítulo. Nesta secção, seguimos de perto o desenvolvimento apresentado por Loudon[8].

1.1.Espalhamento de Luz

Consideremos um experimento em que luz monocromática incide num meio e é detectado a um ângulo ϕ com a direção de incidência. O espectro observado da luz espalhada consistirá num pico central e de picos simetricamente dispostos. O pico central corresponde à luz elasticamente espalhada, e sua frequência é a mesma da luz incidente, ω_I. Os picos laterais correspondem ao espalhamento inelástico: os que possuem frequências menores que ω_I, são chamadaos Stokes, suas frequências sendo então ω_S; os que possuem frequências maiores que ω_I, são chamados anti-Stokes, de frequências ω_{as}. As componentes com ω_S, são associados a um ganho de energia $\hbar\omega$ pelo sistema, e as anti-Stokes, a uma perda de energia $\hbar\omega$ pelo sistema. A conservação de energia requer que num processo Stokes:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_I - \hbar\omega_s \tag{1.1}$$

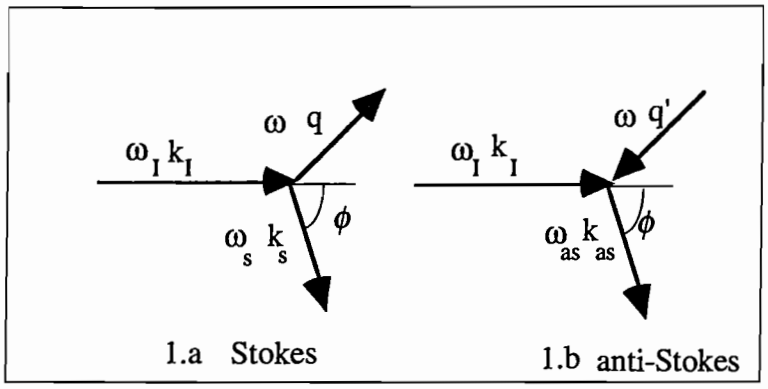
e num processo anti-Stokes:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_{as} - \hbar\omega_I \tag{1.2}$$

O momento também se conserva no espalhamento inelástico. Denominaremos os vetores de onda dentro do meio espalhador por: $\vec{k}_I$, da radiação incidente, $\vec{k}_s$, da radiação Stokes e $\vec{k}_{as}$ da anti-Stokes. Num processo Stokes, o meio ganha momento $\hbar\vec{q}$. Num processo anti-Stokes, o meio perde momento $\hbar q'$. Conservação do momento requer:

$$\hbar\vec{q} = \hbar\left(\vec{k}_I - \vec{k}_s\right) \tag{1.3}$$

$$\hbar\vec{q}' = \hbar\left(\vec{k}_{as} - \vec{k}_I\right) \tag{1.4}$$



1.a Stokes 1.b anti-Stokes

Conforme a Figura 1.a, num processo Stokes:

$$q^2 = k_I^2 + k_s^2 - 2k_I k_s \cos\phi \qquad (1.5)$$

Os vetores de onda dos fótons, suas frequências e os índices de refração do meio para a luz incidente, η_I e para a luz espalhada, η_s, estão relacionados por:

$$k_I c = \eta_I \omega_I \qquad (1.6)$$

$$k_s c = \eta_s \omega_s \qquad (1.7)$$

Combinando (1.1) e (1.5), obtemos a expressão geral realacionando a frequência ω e o vetor de onda q das excitações do meio que espalham a luz incidente.de frequência ω_I, através de um ângulo ϕ.:

$$c^2 q^2 = \eta_I^2 \omega_I^2 + \eta_s^2 (\omega_I - \omega)^2 - 2\eta_I \eta_s \omega_I (\omega_I - \omega)\cos\varphi \quad (1.8)$$

Classicamente, o espalhamento elástico da luz pode ser explicado considerando-se o átomo como um dipolo interagindo com um campo externo, a luz incidente. O campo externo faz o elétron oscilar na frequência ω_I da radiação incidente. A carga oscilante posteriormente irradia ondas na frequência ω_I. Neste modelo, em que o átomo é considerado como um elétron de massa m num potencial harmônico oscilatório, somente surge o espalhamento elástico. Para que seja extendido ao espalhamento inelástico, existem duas abordagens: a macroscópica, e a microscópica. Microscopicamente, o sistema é tratado quantum-mecanicamente. Escreve-se a Hamiltoniana de interação entre o campo eletromagnético e o meio espalhador, obtém-se os níveis de energia, e calcula-se as taxas de transição entre os estados dos fótons incidentes e dos fótons espalhados, obtendo-se após, a secção de choque de espalhamento, que contém tanto as contribuições elásticas como inelásticas. Este tratamento descreve todos os tipos de excitação em moléculas, líquidos e sólidos, porém, nas comparações com os experimentos, é envolvido o cálculo numérico das expressões da secção de choque, as quais nem sempre são possíveis de serem feitas.

Na abordagem macroscópica, o meio espalhador é considerado como dipolos individuais que classicamente são combinados para formar um vetor de polarização macroscópico. Assim, considera-se que a luz espalhada é resultante de uma polarização macroscópica oscilante. No tratamento, as variáveis podem ser clássicas, ou quânticas. Os

resultados obtidos dessa forma, são expressos em termos de propriedades macroscópicas do meio.

Apresentamos essa abordagem macroscópica, seguindo a referência 8.

Consideremos a luz incidente monocromática com frequência ω_I e vetor de onda $\vec{k}_I$. A componente j desse campo, numa posição $\vec{r}$, num tempo t, é dada por:

$$E_I^j(\vec{r},t) = E_I^j \exp\left(-i\omega_I t + i\vec{k}_I \bullet \vec{r}\right) + E_I^{j*} \exp\left(i\omega_I t - i\vec{k}_I \bullet \vec{r}\right) \quad (1.9)$$

onde j=x,y,z

O espalhamento inelástico é causado por excitações do meio com amplitudes:

$$X(\vec{r},t) = \sum_q \left\{ X(\vec{q},t)\, e^{i\vec{q}\bullet\vec{r}} + X(\vec{q},t)^*\, e^{-i\vec{q}\bullet\vec{r}} \right\} \quad (1.10)$$

$X(\vec{q},t)$ podem ser os deslocamentos vibracionais de uma molécula do meio, por exemplo. Na ausência de excitações no meio espalhador, o campo dado por (1.9) induz uma polarização dada por:

$$P^i(\vec{r},t) = \sum_{j=x,y,z} \varepsilon_0 \chi^{ij}(\omega_I) E_I^j(\vec{r},t) \quad (1.11)$$

onde $\chi^{ij}(\omega_I)$ é a susceptibilidade linear de 1ª ordem do meio, numa frequência ω_I.

As excitações modulam as funções de onda e os níveis de energia do meio. Em primeira ordem de teoria de pertubação, essas mudanças são lineares e contribuem com termos adicionais na polarizabilidade a qual pode ser expressa simbolicamente, da forma:

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi E_I + \chi' X E_I \right) \quad (1.12)$$

onde χ' é a susceptibilidade de 2ª ordem, a qual descreve a modulação. Uma série completa de termos em potências de X aparecem, usando-se teoria de perturbação em ordens mais elevadas.

A polarização de 1ª ordem de (1.11) oscila na mesma frequência que o campo incidente e contribui para o espalhamento elástico. O segundo termo em (1.12) oscila em frequências diferentes de ω_I (pois X é uma função dependente do tempo), e contribui para o espalhamento inelástico.

Fazendo-se o produto do campo incidente (1.9), com as excitações (1.10), aparecem quatro tipos de termos, e a polarização de 2ª ordem é separada numa soma de dois termos:

$$P_s^i(\vec{r},t) = \sum_{\vec{K}_s} \left\{ P_s^i\left(\vec{K}_s,t\right) e^{i\vec{K}_s\bullet\vec{r}} + P_s^{i*}\left(\vec{K}_s,t\right) e^{-i\vec{K}_s\bullet\vec{r}} \right\} \quad (1.13)$$

$$P_{as}^i(\vec{r},t) = \sum_{\vec{K}_{as}} \left\{ P_{as}^i\left(\vec{K}_{as},t\right) e^{i\vec{K}_{as}\bullet\vec{r}} + P_{as}^{i\,*}\left(\vec{K}_{as},t\right) e^{-i\vec{K}_{as}\bullet\vec{r}} \right\} \quad (1.14)$$

sendo: $\vec{K}_s = \vec{k}_I - \vec{q}$ (1.15)

e $\vec{K}_{as} = \vec{k}_I + \vec{q}$ (1.16)

A polarização (1.13) produz a componente Stokes, e polarização (1.14) produz a componente anti-Stokes, da luz polarizada. Pode ser mostrado[8] que a luz espalhada é produzida por uma polarização determinada pela susceptibilidade de 2ª oderm, pela amplitude de exicitação e pelo

campo elétrico. Na notação da susceptibilidade de segunda ordem, a linha pode ser tirada, pois sua dependência com duas frequências a distingue da susceptibilidade linear. Assim, a polarização no espalhamento Stokes é dada por:

$$P_s^i\left(\vec{K}_s,\omega\right)=\varepsilon_0\chi^{ij}(\omega_I,-\omega)X^*(\vec{q},\omega)E_I^j \tag{1.17}$$

e no espalhamento anti-Stokes, por:

$$P_{as}^i\left(\vec{K}_{as},\omega_{as}\right)=\varepsilon_0\chi^{ij}(\omega_I,\omega)X(\vec{q},\omega)E_I^j \tag{1.18}$$

Pode ser mostrado que as susceptibilidades de segunda ordem Stokes e anti-Stokes, para materiais não magnéticos, são iguais:

$$\chi^{ji}(\omega_s,\omega)=\chi^{ij}(\omega_I,\omega) \tag{1.19}$$

Para frequência das excitações $\omega << \omega_I$, aproxima-se as expressões para a susceptibilidade de 2ª ordem com $\omega = 0$. Assim, a contribuição de 2ª ordem, a qual expressa a mudança na susceptibilidade causada por uma excitação de amplitude estática, pode ser escrita como:

$$\chi^{ij}(\omega_I,0)=\chi^{ji}(\omega_I,0)=\frac{\partial\chi^{ij}(\omega_I)}{\partial X_q^*} \tag{1.20}$$

conhecidas como *derivadas da susceptibilidade.*

As características da luz espalhada são determinadas pelas radiações Stokes e anti-Stokes. Considerando o espalhamento num meio isotrópico, o campo gerado pela polarização Stokes, de frequência ω_S, sua amplitude $\vec{E}$ é determinada pelas equações de Maxwell. Sendo o espalhamento numa região dentro da amostra, considerada como sendo uma placa fina de comprimento L, e perpendicular à direção de observação da luz espalhada, obtém-se as soluções para o campo gerado pela radiação Stokes. A intensidade espalhada total é obtida pela integração do campo espalhado sobre o espectro de frequência ω_S, e somando-se sobre todos os vetores de onda $\vec{K}_s$ presentes na polarização Stokes. A seguir, faz-se uma média sobre as flutuações nas amplitudes das polarizações Stokes,toma-se o limite para $L\rightarrow\infty$, e transforma-se a soma em $\vec{K}_s$ numa integral no volume V da amostra, chegando-se à intensidade espalhada pela polarização Stokes:

$$\bar{I}_s=\int d\Omega\int d\omega_s\omega_s^4 V\eta_s\frac{\left\langle\vec{\varepsilon}_s\bullet\vec{P}_s\left(\vec{k}_s\right)\vec{\varepsilon}_s\bullet\vec{P}_s\left(\vec{k}_s\right)\right\rangle_{\omega_s}L}{8\pi\varepsilon_0c^3} \tag{1.21}$$

Nas medidas de espalhamento, o que interessa obter é a secção de choque espectral diferencial, que é definida como a taxa da perda de energia pela radiação incidente, devido ao seu espalhamento num volume υ em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, com frequência espalhada entre ω_S e $\omega_S+d\omega_S$, dividida pelo produto de $d\Omega d\omega_S$ com a intensidade do feixe incidente:

$$\frac{d^2\Omega}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_l \omega_s^3 \upsilon V \eta_s \left|\varepsilon_0 \varepsilon_s^i \varepsilon_l^j \chi^{ij}(\omega_l, -\omega)\right|^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 c^4 \eta_l} \left\langle X(\vec{q}) X^*(\vec{q}) \right\rangle_{\omega'} \tag{1.22}$$

onde $\vec{\varepsilon}_l$ é um vetor unitário paralelo ao campo incidente

Sendo que, no espalhamento Stokes:

$$\left\langle \hat{X}(\vec{q}) \hat{X}^\dagger(\vec{q}) \right\rangle_\omega = \frac{\hbar}{\pi} \{n(\omega) + 1\} \operatorname{Im} T(\vec{q}, \omega) \tag{1.23}$$

e no espalhamento anti-Stokes:

$$\left\langle \hat{X}^\dagger(\vec{q}) \hat{X}(\vec{q}) \right\rangle_\omega = \frac{\hbar}{\pi} n(\omega) \operatorname{Im} T(\vec{q}, \omega) \tag{1.24}$$

onde a parte imaginária, é a parte dissipativa.

As propriedades de simetria da secção de choque de espalhamento, são determinadas pelas propriedades de simetria da susceptibilidade de segunda ordem, para as excitações envolvidas. A propriedade de simetria geral, expressa em (1.19), se aplica a todos os tipos de excitações. As propriedades de simetria do meio espalhador conduzem a relações entre as secções de choque medidas em experimentos diferentes na mesma amostra. A secção de choque Stokes para polarizações diferentes da luz incidente espalhada, geralmente estão relacionadas pelas simetrias espaciais, e a secção de choque se anula para certas polarizações que dependem da natureza da excitação. A aplicação da teoria de grupos às simetrias do meio espalhador, impõe que em (1.17), onde estão relacionadas a polarização Stokes, a amplitude da excitação e o campo incidente, devam ser invariantes sob todas as transformações espaciais do grupo de simetria do meio espalhador. Essa condição de invariância, traz duas consequências para espalhamento de luz: a existência de regras de seleção, e a imposição de restrições nas componentes da susceptibilidade de segunda ordem para aquelas excitações com simetrias que são permitidas em espalhamento de luz.

CAPÍTULO 2

Aparatos Experimentais

Nossos experimentos envolveram espalhamentos Raman e Brillouin, realizados com a luz excitante nas frequências do visível. No espalhamento Raman, os desvios de frequência geralmente estão entre 10 e 3000 cm^{-1}, enquanto que no espalhamento Brillouin, esses desvios são de 1 cm^{-1}, ou menores. Isto faz com que as técnicas experimentais difiram no estudo dos dois tipos de espalhamento. Estudos de espalhamento Brillouin necessitam de alta resolução para resolver os espectros, assim usam-se técnicas interferométricas. Os espectros Raman, por sua vez, são bem resolvidos por métodos dispersivos.

Neste capítulo, esquematizamos os arranjos experimentais usados nos experimentos de espalhamentos Raman e Brillouin, seguidos de alguns comentários sobre as componentes principais, e uma breve explicação sobre a tomada de dados.

2.1.Aparato Experimental para Medidas de Espalhamento Raman

Na Figura 2.1 apresentamos o esquema do aparato experimental básico usado nas medidas de espalhamento Raman. As montagens específicas utilizadas em cada experimento encontram-se detalhadas nos Capítulos 3, 4 e 5.

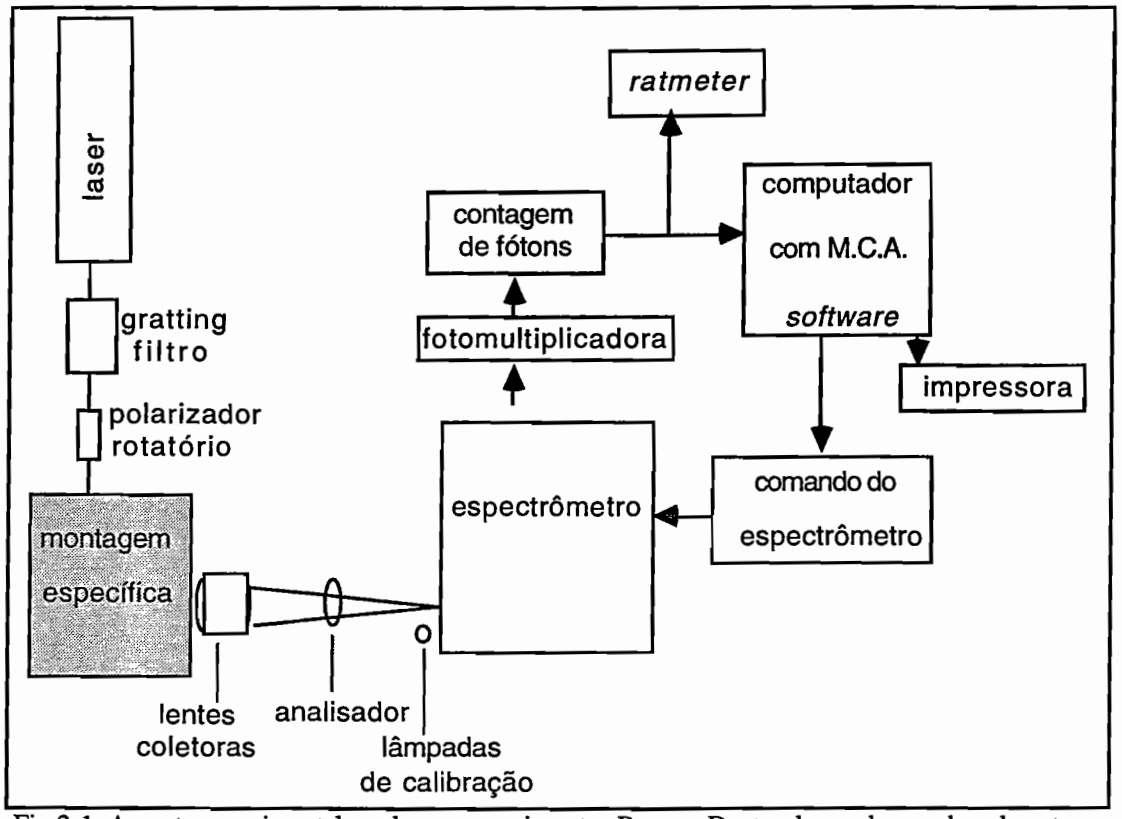


Fig.2-1: Aparato experimental usado nos experimentos Raman. Dentro do quadro sombreado entra a montagem específica.

Equipamentos principais:

mesa óptica flutuante; todo o equipamentto, encontra-se sobre esta mesa óptica, apoiada sobre um sistema de colchão de ar.

"Krypton ion laser" Spectra Physics model 171, acompanhado de fonte "270 Exciter" e medidor de potência "Spectra Physics"

"gratting filter" Ptr. Optics, modelo F 103

lâmpadas de calibração "Oriel"

espectrômetro "Spex" modelo 14018, espectrômetro duplo; operado semi-automaticamente e/ou por completo controle do computador, através de "Spex CD2A compudrive", "Spex 1736 16-bit interface".

computador Macintosh IIx

fotomultiplicadoras: "ITT FW 130" e "RCA C 31034", refrigeradas; "Hamamatsu", a qual não necessita refrigeração.

As componentes principais são uma fonte de radiação monocromática, arranjo para as amostras e sistema de dispersão. A radiação excitante nos experimentos Raman deve ser altamente monocromática e ser capaz de fornecer uma alta irradiância na amostra. Os lasers preenchem este requerimento e ainda fornecem uma radiação que é auto-colimada e plano-polarizada. O laser de K^+, usado nos nossos experimentos fornece vários comprimentos de onda discretos, com potência variada. Por meio de lentes focalizadoras, o diâmetro do feixe laser incidente é reduzido, sendo esta a forma usada nos experimentos Raman.

Dispositivos ópticos são inseridos entre a saída do feixe do tubo laser, até a amostra e destas até o espectrômetro. Filtros como o "gratting filter" são usados para suprimir linhas de plasma do laser, antes do feixe ser focalizado na amostra. A polarização do feixe incidente também pode ser mudada, através do uso de um polarizador rotatório. Um diafragma, posicionado logo antes da lente focalizadora, é usado para reduzir o diâmetro do feixe. A luz espalhada é coletada por um conjunto de lentes que a focaliza na fenda de entrada do espectrômetro. Posicionado entre os dois, pode ser inserido um dispositivo para analisar a polarização da luz espalhada.

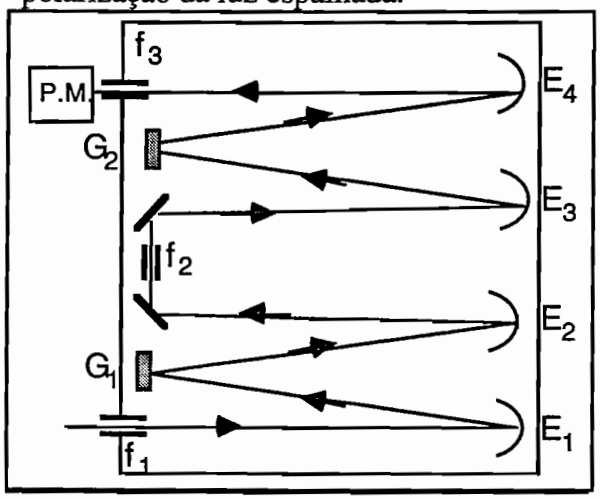


Fig.2-2: Esquema do espectrômetro duplo.

O sistema dispersivo usado é baseado em "grattings" de difração. Na Figura 2-2 está esquematizado o espectrômetro duplo usado.

A luz entra pela fenda f_1 e é focalizada pelo espelho côncavo E_1, sendo dispersada pela gratting G_1, novamente focalizada por E_2, num espelho plano, que a direciona para f_2. A fenda f_2 permite passar apenas uma estreita banda de frequências. Repetindo o processo por meio de E_3, G_2, e E_4, a luz que sai por f_4 atinge a fotomultiplicadora. Por meio da rotação

sincronizada de G_1 e G_2, sucessivas bandas atingem o sistema de detecção.

A propriedade mais importante de um sistema monocromador é sua pureza espectral, ou seja, a capacidade de distinguir entre a radiação da banda estreita $\nu \pm \delta\nu$ à qual esta sintonizado, da radiação de outras frequências. Quando se estuda espectros nos quais as intensidades das linhas são comparáveis, a habilidade do monocromador para distinguir entre frequências diferentes depende essencialmente de fatores como o poder de resolução, dispersão e abertura das fendas.

Nos espectrômetros de varredura, a frequência é lida diretamente de uma escala, a qual traduz a orientação da "gratting" em frequências (cm^{-1}), no entanto é recomendável conferir, fazendo uma calibração direta, por meio de um espectro de emissão cujas frequências são conhecidas. Os dois modos de varredura do espectrômetro são: a semi-automática, usada para a focalização e maximização do sinal Raman, na fase de alinhamento, e a completamente automática, comandada pelo computador, na coleta dos espectros. Os espectros são armazenados no computador e sua análise é feita por programas onde os picos são ampliados para leitura, ou processos de ajustes de curva são aplicados.

Maiores detalhes sobre as montagens são dadas nos capítulos correspondentes aos experimentos em Sais Fundidos, rutilo-TiO_2 e c-BN, como também nas referências 1 a 3.

2.2.Aparato Experimental para Medidas de Espalhamento Brillouin

Apresentamos o diagrama de blocos do equipamento na Figura 2-3. Detalhes das geometrias de espalhamento são considerados nos Capítulos 6, 7 e 8.

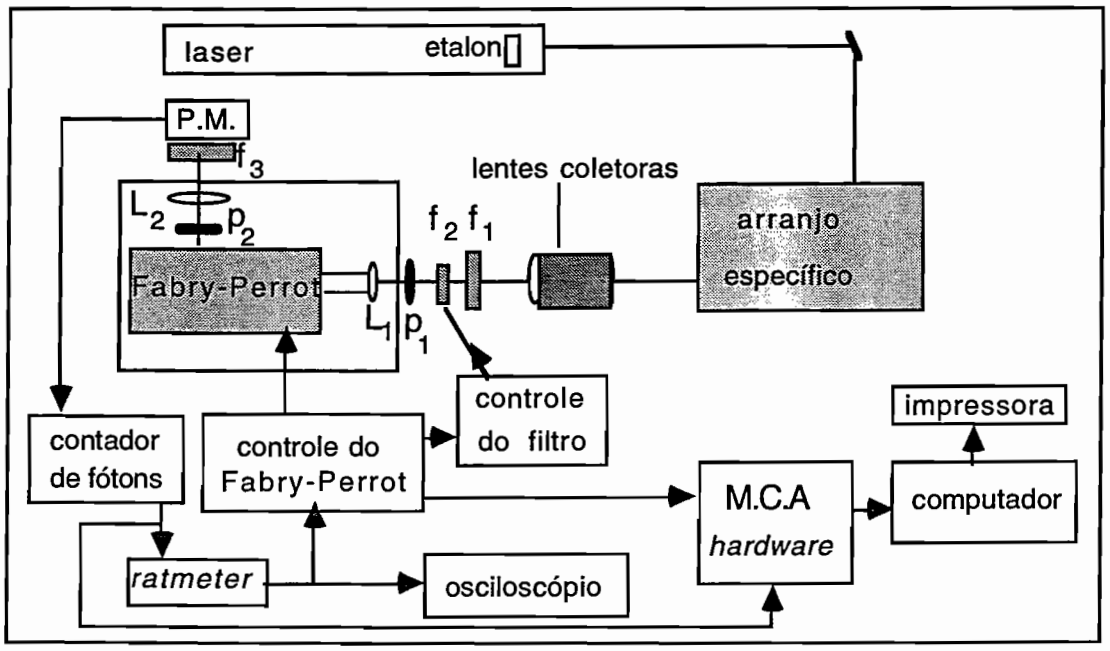


Fig.2-3: Esquema do arranjo experimental usado nos experimentos de espalhamento Brillouin.

Equipamentos principais:

mesa flutuante;

laser de Argônio,.com etalon na cavidade;

fotomultiplicadora Hamamatsu;

interferômetro Fabry-Perrot, especialmente construído por J. R. Sandercock.

Segue-se uma breve descrição das componentes mais importantes.

O etalon é usado para obter uma linha de modo-único do laser. As frequências discretas emitidas pelo laser, em condições normais de operação, são na realidade cada uma formada por envelopes de modos com frequências muito próximas. Normalmente, a largura desse envelope é de aproximadamente 0.15 cm^{-1}, porém, usando um etalon dentro da cavidade do laser, o qual seleciona um dos modos, obtém-se uma linha da ordem de 0.001 cm^{-1}.

Filtros: f_1, com densidades variadas a serem escolhidas, atenua a intensidade do laser, durante o alinhamento do instrumento. O filtro f_1 é removido e substítuido por f_2, com a mesma densidade em que f_1 foi escolhido. O filtro f_2 é usado durante a varredura, quando a luz elasticamente espalhada provém da amostra, sendo sincronizado de modo a bloquear a entrada de luz no interferômetro, exatamente quando este varre os picos elásticos. Os filtros f_3 são um conjunto de filtros de interferência, centrados nas linhas excitantes, que têm por finalidade eliminar a fluorescência e a contribuição das linhas Raman; tipicamente permitem passar para o sistema de detecção, apenas luz numa faixa de 10 Å do pico do laser.

Pinholes : a luz espalhada pela amostra é focalizada no *pinhole* 1, desta forma evitando que luz indesejável entre no interferômetro. O *pinhole* 2 atua da mesma forma que a fenda de saída de um espectrômetro, descrito anteriormente.

Lentes: a lente L_1 serve para criar uma fonte de luz paralela que incidirá nos espelhos do Fabry-Perrot. A lente L_2 focaliza a luz no *pinhole* 2.

Uma discussão detalhada de todos os elementos do Fabry-Perrot encontra-se nas referências 4 a 7.

<u>O interferômetro Fabry-Perrot</u>

Experimentos de espalhamento Brillouin necessitam alta resolução, sendo assim é usado um interferômetro Fabry-Perrot operado como um espectrômetro de varredura. Usamos dois Fabry-Perrots multipassados, em arranjo tandem, do qual daremos uma breve explicação a seguir.

Um interferômetro Fabry-Perrot consiste de dois espelhos planos montados precisamente paralelos um ao outro, com um espaçamento L_1, o qual pode ser variado. A luz transmitida através dos espelhos terá comprimento de onda λ_1, se o espaçamento L_1 é tal que

$$L_1 = m\lambda_1/2 \qquad (2.1)$$

onde m é um número inteiro.

O instrumento funciona como um filtro sintonizável, cuja transmissão é aproximadamente 1 em um intervalo espectral muito pequeno, caindo a valores muito baixos fora desse

intervalo. Dois sinais de comprimento de onda λ_1 e $\lambda_1+\Delta\lambda$ serão simultaneamente transmitidos se :

$$m\lambda_1 = (m-1)(\lambda_1+\Delta\lambda) \qquad (2.2)$$

Desta expressão vê-se que ordens de interferência adjacentes estarão separados em frequência por 1/2L (cm^{-1}). Este espaçamento entre as ordens é o chamado "free spectral range" (FSR). A largura do pico transmitido determina a resolução do instrumento. A razão entre o FSR e a largura, é a Finesse F. A finesse depende da reflectividade dos espelhos, "aperture" instrumental e grau de planaridade dos espelhos. Na ref. 4, encontram-se maiores detalhes.

Sendo o contraste C a razão entre o máximo e o mínimo da transmissão, a Finesse será limitada pelo contraste.

$$C = 1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \approx \frac{4F^2}{\pi^2} < 10^4 \qquad (2.3)$$

No caso em que a componente elástica do espalhamento Brillouin exceder em intensidade a componente espalhada, por um fator maior que 10^4, este contraste é insuficiente. Dois métodos para aumentar o contraste são: multipassar o Fabry-Perrot e usar dois ou mais Fabry-Perrot em série. O instrumento usado segue os dois princípios. Multipassamento é conseguido aravés de prismas cúbicos colocados paralelamente aos espelhos do interferômetro, de modo que a luz seja refletida e volte para o interferômetro num caminho paralelo.

A combinação de dois interferômetros com espaçamento muito próximos aumenta o FSR, chegando esse aumento a uma ordem de 20 vezes o FSR de um interferômetro simples. O primeiro interferômetro de espaçamento L_1 transmite comprimento de onda

$$\lambda_1 = 2L_1/n_1 \qquad (2.4)$$

onde n_1 é um inteiro, enquanto o segundo interferômetro de espaçamento L_2 transmite comprimento de onda

$$\lambda_2 = 2L_2/n_2 \qquad (2.5)$$

com n_2 um inteiro. A luz será transmitida através da combinação somente se $\lambda_1 = \lambda_2$, porém como a transmissão não é exatamente zero, pequenos "fantasmas" dos outros picos aparecem. Como $L_1 \neq L_2$, somente haverá coincidência após 10 a 20 ordens de interferência, assim o FSR é aumentado de 10 a 20 vezes. Na Figura 2-4, esquematizamos o interferômetro Tandem, cujo funcionamento explicamos a seguir.

Para usar o sistema tandem de interferômetros como um espectrômetro, é necessário que os dois interferômetros façam a varredura sincronizadamente, por meio da mudança simultânea dos espaçamentos L. Para varrer um dado incremento de frequência, as mudanças δL_1 e δL_2 devem satisfazer:

$$\delta L_1/\delta L_2 = L_1/L_2 \qquad (2.6)$$

As magnitudes de L_1 e L_2 são tipicamente da ordem de 0.2 a 40 mm ; δL_1 e δL_2 são da ordem do comprimento de onda da luz.

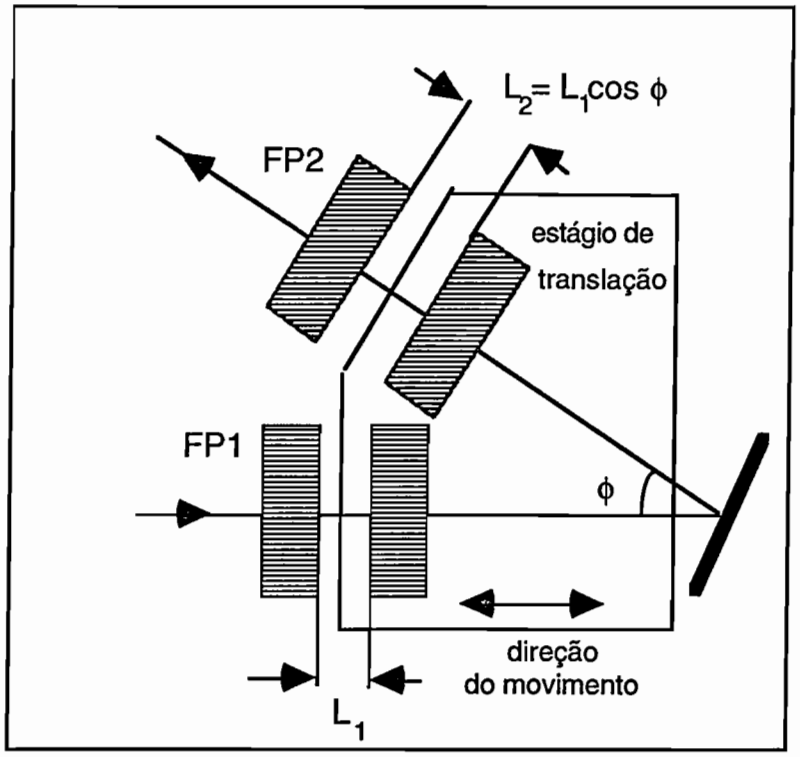


Fig.2-4: Esquema do Fabry-Perrot Tandem.

Os dois interferômetros são combinados num único "scanning stage", de forma a ser possível uma sincronização estável. Na Figura 2-4, mostramos um interferômetro tandem deste tipo. O primeiro interferômetro, FP1, está arranjado na direção do movimento do estágio de translação. Um dos espelhos está no estágio de translação, e o outro espelho num outro dispositivo separado de orientação angular. O segundo Fabry-Perrot, FP2, está com seu eixo a um ângulo ø com a direção de varredura. Um dos espelhos é montado no estágio de traslação, muito próximo ao espelho do FP1, o outro espelho está num dispositivo de separação angular, o qual também permite uma pequena translação do espelho, para pequenos ajustes. O espaçamento relativo entre os espelhos são ajustados tal que o movimento do estágio de translação para a esquerda leve ambos os conjuntos de espelhos em contacto simultaneamente. Um movimento do estágio de translação para a direita posiciona os espaçamentos de L_1 e $L_1 \cos ø$. Uma varredura δL_1 do estágio de translação produz uma mudança nos espaçamentos de δL_1 no FP1, e de $\delta L_1 \cos ø$ no FP2. Deste modo, a relação (2.6) é satifeita, e ambos os interferômetros fazem a varredura sincronizadamente. O limite superior no comprimento de varredura, é imposto pelo deslocamento transversal dos espelhos do FP2: após uma varredura de ~D/senø (onde D é o diâmetro do espelho), os espelhos não se sobrepõe mais.

A sincronização dos passos através do interferômetro está ligada à questão do paralelismo dos espelhos. Se os espelhos não estiverem exatamente paralelos, a transmissão não alcança o valor esperado. Sendo assim, a altura do pico elásticamente espalhado é usado como referência para o grau de paralelismo. A altura será máxima quando os espe estiverem perfeitamente alinhados. Através de um sistema de retro-alimentação, detal na referência 8, o alinhamento é mantido e atua para maximizar a altura do sinal.

Tomada de dados:

Alinhamento: Durante o alinhamento, a fotomultiplicadora é mantida bloqueada. O alinhamento é feito através do mecanismo eletrônico que reajusta o paralelismo dos espelhos, enquanto as reflexões da luz nos vários passos no Fabry-Perrot, são visualmente

observadas. Nesta fase, somente a radiação atenuada do laser é utilizada. Insere-se um filtro de alta densidade (f_1), abre-se a saída para a fotomultiplicadora, inicia-se a varredura , maximiza-se o sinal no osciloscópio, diminuindo-se a densidade do filtro (f_1), até as condições ótimas para o experimento. Com o equipamento alinhado, remove-se o espelho do caminho do feixe e este então incide na amostra. O filtro f_1 é substituido pelo filtro sincronizado f_2, com a densidade determinada por f_1. A luz espalhada, focalizada previamente no *pinhole* entra no Fabry-Perrot. Agora, maximiza-se o sinal elástico proveniente da amostra, e o Fabry-Perrot será estabilizado pela altura deste pico.

Nas medidas onde a temperatura é variada, logo as intensidades espalhadas variam, as mudanças de filtros e realinhamentos são frequentes. Após cada espectro, realinha-se o Fabry-Perot, com varredura. Havendo gradiente de temperatura no ambiente, é necessário efetuar o realinhamento desde a primeira etapa.

Os espectros são armazenados no computador, e as análises são feitas por programas. O próprio programa de aquisição possui rotinas de análise. Análises de ajustes de curvas mais sofisticadas, como a apresentada no Capítulo 8, são feitas por outros programas escritos especificamente.

CAPÍTULO 3

Estudo dos Sais Fundidos GaI_3, $GaBr_3$, $AlBr_3$ e $AlCl_3$ por Espalhamento Raman

3.1.Introdução

A determinação da estrutura e dinâmica dos sais fundidos de compostos de trialetos de Gálio e de Alumínio tem sido objeto de estudos recentes. Estudos de difração de nêutrons comparando as estruturas líquidas de YCl_3 com $SrCl_2$, $ZnCl_2$ e $AlCl_3$, combinados a dados referentes ao comportamento macroscópico dos compostos na fase líquida, levaram à formulação de um novo mecanismo de fusão para os sais de cloretos metálicos trivalentes, estabelecendo uma relação entre o carácter da ligação e o mecanismo de fusão desses compostos iônicos[1,2]. Dando prosseguimento aos estudos, com a comparação da estrutura líquida do composto iônico $AlCl_3$ às dos compostos moleculares GaI_3, $GaBr_3$ e $AlBr_3$, efetuou-se difração de nêutrons nestes compostos[3] conjuntamente com espalhamento Raman, objeto deste estudo. Em contraste à difração de nêutrons, a qual fornece posições nucleares médias no tempo, a espectroscopia vibracional é uma técnica capaz de detectar as simetrias de agregados locais. Por outro lado, espectroscopia Raman é uma técnica por excelência, em medidas envolvendo altas temperaturas, onde espalhamento de nêutrons é difícil de aplicar.

A estrutura cristalina do sólido iônico $AlCl_3$ é conhecida como sendo constituída por cadeias quase hexagonais com empilhamento quase cúbico (ABCABC...)[4], com os íons Al^{3+} coordenados octaedricamente aos Cl. Contrastando, $AlBr_3$ é um cristal molecular onde camadas quase hexagonais estão empilhadas aproximadamente em hcp (ABABAB...)[5]; os íons Al^{3+} ocupam sítios tetraédricos, dois tetraedros compartilhando uma aresta, formando a molécula dimérica Al_2Br_6. No caso dos trialogenetos de Gálio, as informações existentes são poucas e contraditórias: para o $GaBr_3$ sugeriu-se[6] que possui uma estrutura ortorrômbica com dímeros Ga_2Br_6, porém não existem dados de difração; para o GaI_3, tanto foi proposta uma estrutura de camadas com coordenação octaédrica[7], como uma estrutura formada por moléculas diméricas[8]; também deste composto não se têm informações de difração detalhadas.

Na fase gasosa, estudos de difração de elétrons[9], e de espalhamento Raman[10], estabeleceram uma estrutura de moléculas diméricas, as quais se dissociam a altas temperaturas, para o $AlCl_3$ e $AlBr_3$. Difração de elétrons[11] e espalhamento Raman[12] em vapores de GaI_3 e $GaBr_3$ apontam estruturas monoméricas nestes compostos.

Os compostos $AlCl_3$ e $AlBr_3$ foram extensivamente investigados na fase líquida. Resultados de difração de raios-X em $AlCl_3$ líquido[13], e de espalhamento Raman[14-16] em $AlCl_3$ e $AlBr_3$, concluíram que estes compostos possuem uma estrutura de moléculas diméricas. Em $AlBr_3$ e $GaBr_3$, outras investigações de espalhamento Raman sustentam a existência de uma estrutura dimérica no líquido[17-20]. No caso do GaI_3, também existe pouca informação, com raras investigações no líquido[18,19]. Quanto às designações (*assignments*) das frequências Raman e infravermelhas nesses compostos, também existe muita discordância na literatura. O procedimento inclui a comparação das frequências experimentais medidas com cálculos baseados em modelos, com o ajuste de constantes de força. A maioria desses cálculos[20-27] necessita dados experimentais para os ajustes, como os ângulos e distâncias de ligação, os quais nem sempre são conhecidos para os compostos estudados.

Outra abordagem para calcular teoricamente as frequências é a teoria *ab-initio* do orbital molecular a qual possui a vantagem de não usar resultados experimentais como dados de entrada. Cálculos deste tipo foram realizados por L.Curtiss[28,29] na determinação das estruturas e frequências vibracionais dos dímeros Al_2Cl_6, Al_2Br_6 e Ga_2Br_6 na fase gasosa. O dímero Ga_2I_6 não foi estudado porque ainda não foi desenvolvida a base para esta molécula, necessária a este cálculo. Os resultados dos cálculos de *ab-initio* tiveram uma concordância muito boa com nossos dados experimentais. No final deste Capítulo, apresentamos estes resultados, comparados ao nosso estudo.

Neste Capítulo apresentamos os resultados de um estudo de espalhamento Raman nos compostos $AlCl_3$, $AlBr_3$,$GaBr_3$ e GaI_3 com a finalidade de determinar suas estruturas perto do ponto de fusão. Propusemos um modelo simplificado de constantes de força o qual, aliado a medidas de razão de despolarização na fase líquida, permitiu chegar às designações de algumas frequências dos modos normais de vibração.

O modelo proposto para o cálculo das frequências vibracionais da molécula dimérica encontra-se na secção 3.2 . O detalhamento do aparato experimental usado encontra-se na secção 3.3. Na secção 3.4, descrevemos o procedimento experimental e apresentamos os dados experimentais, os quais são analisados usando o modelo proposto, discutidos e comparados, na secção 3.5. Na secção 3.6, estão as conclusões.

3.2.Modelo Proposto para a Molécula Dimérica

As designações das frequências dos modos normais de vibração geralmente é feita através de medidas de razão de despolarização na fase líquida, bem como a partir de cálculos baseados em algum modelo, como os encontrados na literatura[20-27]. Neste estudo, escolhemos um modelo simplificado com apenas tres constantes de força ajustáveis, obtendo um resultado qualitativo aceitável.

O modelo escolhido para a molécula dimérica está esquematizado na Figura 3-1. Os átomos dos halogêneos ocupam os vértices de um tetraedro regular, com o átomo metálico no centro: o dímero é formado por dois tetraedros dividindo uma aresta. As constantes de força introduzidas k_1, k_2, e k_3, são do tipo interação central entre dois corpos: k_1 refere-se à interação entre metal-halogênio; k_2 à interação entre halogênio-halogênio, e k_3 à interação entre os átomos metálicos. Desprezamos as interações entre os átomos mais distantes.

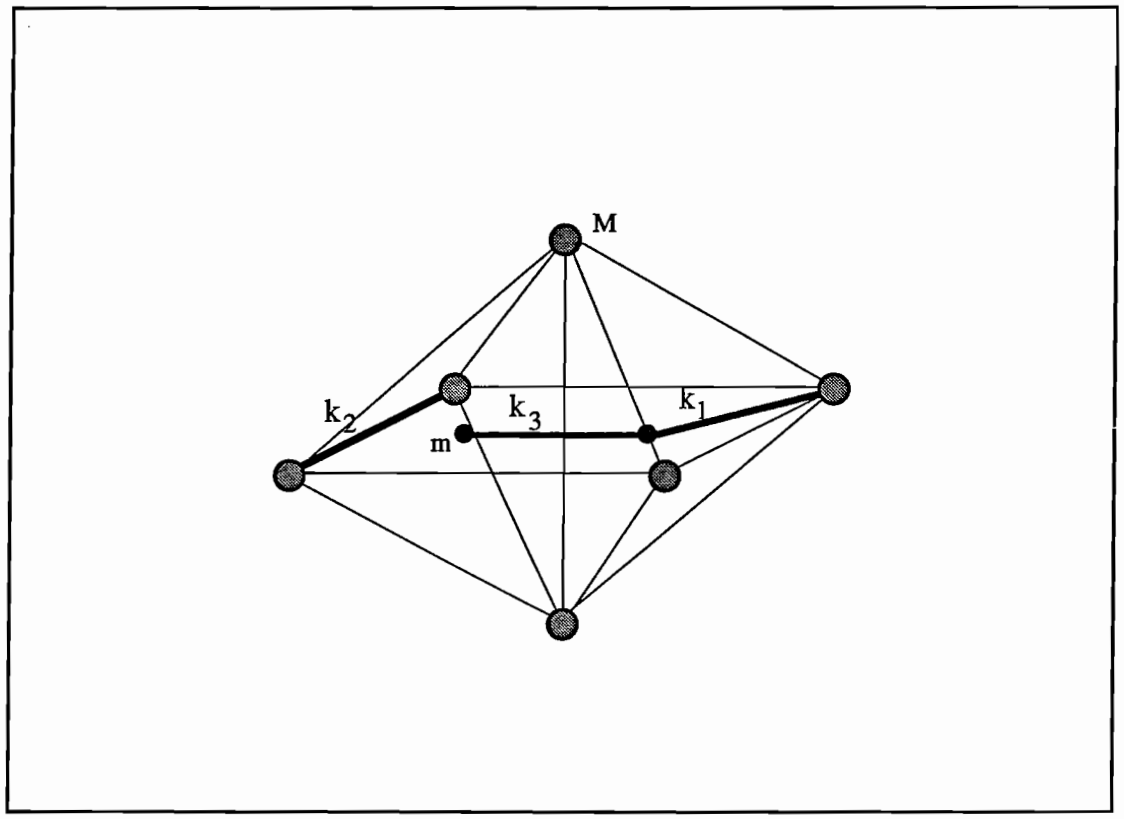


Fig.3-1: Esquema da molécula dimérica, mostrando as constantes de força k_1, k_2 e k_3; m = átomos metálicos; M = halogêneos.

O número de modos vibracionais pode ser previsto através de uma análise das simetrias da molécula, aplicando métodos da Teoria de Grupos. Detalhes da aplicação da Teoria de Grupos pode ser encontrada na referência 30 , onde os autores tratam uma molécula triatômica. Apresentamos aqui, resumidamente, os resultados específicos para a molécula dimérica esquematizada na Figura 3-1.

A molécula esquematizada na Figura 3-1 tem centro de simetria em (0, 0, 0), pertencendo ao grupo de simetria D_{2h}. Este grupo possui[30] oito operações de simetria R:

E, $C_2(z)$, $C_2(y)$, $C_2(x)$, i, $\sigma(xy)$, $\sigma(zx)$ e $\sigma(yz)$.

O número de coordenadas normais com dadas propriedades de simetria pode ser obtido quando se conhecem os caracteres das transformações das coordenadas.

O carácter da representação é:

$$\chi_R = \sum_{\gamma} n^{(\gamma)} \chi_R^{(\gamma)} \qquad (3.1)$$

onde

$$n(\gamma) = \frac{1}{g} \sum_{\gamma} \chi_R^{(\gamma)*} \chi_R \qquad (3.2)$$

g é o número de operações no grupo de simetria, sendo g = 8 para D_{2h}.

$\chi_R^{(\gamma)*}$ são os caracteres da representação irredutível do grupo e estão tabelados na referência 30.

χ_R são calculados do seguinte modo :

i) Considera-se o número átomos não deslocados pela operação de simetria.

ii)Multiplica-se pelo fator característico da operação R , dado abaixo:

$$\text{Rotação ; } \chi = traço \begin{pmatrix} \cos\varphi & \text{sen}\varphi & 0 \\ -\text{sen}\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 1 + 2\cos\varphi$$

$$\text{Rotação + inversão : } \chi = traço \begin{pmatrix} -\cos\varphi & -\text{sen}\varphi & 0 \\ \text{sen}\varphi & -\cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = -1 - 2\cos\varphi$$

$$\text{Rotação + reflexão : } \chi = traço \begin{pmatrix} \cos\varphi & \text{sen}\varphi & 0 \\ -\text{sen}\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = -1 + 2\cos\varphi$$

Com esses resultados, podemos calcular χ_R :

Operação de simetria	nº de átomos não deslocados	fator característico da operação	χ_R resultante
E	8	3	24
$C_2(z)$	0		0
$C_2(y)$	2	-1	-2
$C_2(x)$	2	-1	-2
i	0		0
$\sigma(xy)$	4	1	4
$\sigma(zx)$	6	1	6
$\sigma(yz)$	2	1	2

Finalmente calculamos $n(\gamma)$, dado pela expressão (3.2)

$$\begin{array}{c} \\ A_g \\ B_{1g} \\ B_{2g} \\ B_{3g} \\ A_u \\ B_{1u} \\ B_{2u} \\ B_{3u} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccccccc} E & C_2(z) & C_2(y) & C_2(x) & i & \sigma(xy) & \sigma(zx) & \sigma(yz) \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \end{array} \times \begin{array}{c} \chi_R \\ \begin{pmatrix} 24 \\ 0 \\ -2 \\ -2 \\ 0 \\ 4 \\ 6 \\ 2 \end{pmatrix} \end{array}$$

Multiplicando as duas matrizes e dividindo por $g = 8$, obtemos os coeficientes de estrutura :

(4 3 3 2 1 4 3 4)

Sendo Γ a estrutura formada pela representação cartesiana :

$$\Gamma = 4A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 2B_{3g} + A_u + 4B_{1u} + 3B_{2u} + 4B_{3u} \qquad (3.3)$$

Após a subtração das rotações e translações, obtemos as vibrações, onde (ref.30):

translações: $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$

rotações: $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$

Subtraindo de Γ, dado acima, obtemos $\Gamma_{vibrações}$

$$\Gamma_{vib} = 4A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g} + A_u + 3B_{1u} + 2B_{2u} + 3B_{3u} \qquad (3.4)$$

Os modos de simetria A_g, B_{1g}, B_{2g} e B_{3g} são ativos em Raman, enquanto os de simetria B_{1u}, B_{2u} e B_{3u} são ativos no Infravermelho. O modo A_u é inativo.

Com esta escolha de estrutura dimérica para a molécula, são previstos nove modos ativos em Raman.

Modelo de Constantes de Força.

Escolhemos um modelo simplificado da molécula dimérica, esquematizado nas Figuras 3-1 e 3-2, no qual os átomos dos halogêneos ocupam os vértices de dois tetraedros regulares, com uma aresta em comum e os átomos metálicos estão no centro dos tetraedros. Os átomos são ligados por forças tipo mola, cujas constantes de força são:

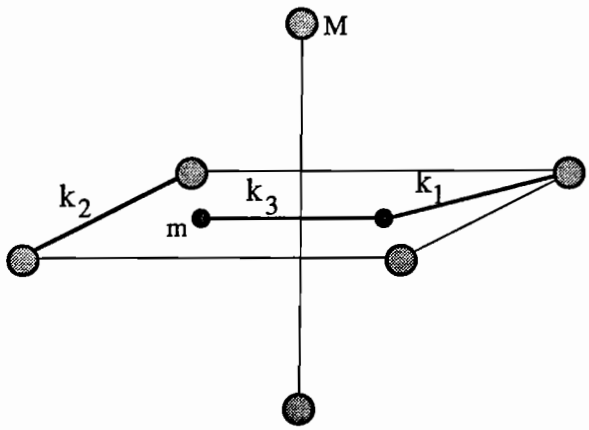


Fig.3-2: Modelo da molécula dimérica; constantes de força: k_1, k_2 e k_3; m=metais, M=halogêneos

k_1: interação entre os átomos metálicos e os halogêneos

k_2: interação dos halogêneos entre si.

k_3: interação dos átomos metálicos entre si.

As massas dos átomos são designadas por: m, átomos metálicos e M, átomos halogenóides.

Os modos normais de vibração são obtidos diagonalizando–se a matriz $[V-\omega^2 T]$, onde V é a matriz correspondente à energia potencial e T à energia cinética. Usando-se teoria de grupos[30], o problema se reduz a diagonalizar esta matriz 18 x 18 por blocos, onde cada bloco corresponde a um modo normal de vibração.

Obtenção das Matrizes

Para cada modo de simetria (γ), determinaram-se os deslocamentos dos átomos permitidos pelas operações de simetria correspondentes[30]. Estes deslocamentos são representados graficamente para cada modo. É apresentada a solução da equação secular considerando pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio. Nos esquemas, as flexas indicam os deslocamentoe dos átomos .

Na Fig.3-3, estão indicados os valores dos parâmetros usados nas expressões.

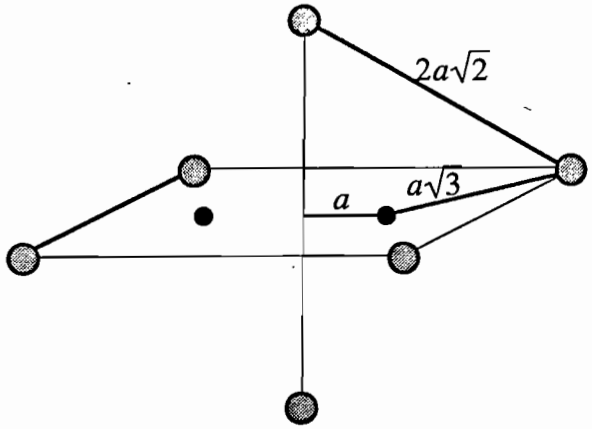


Fig.3-3:Parâmetros usados nas expressões.

Modo A_g

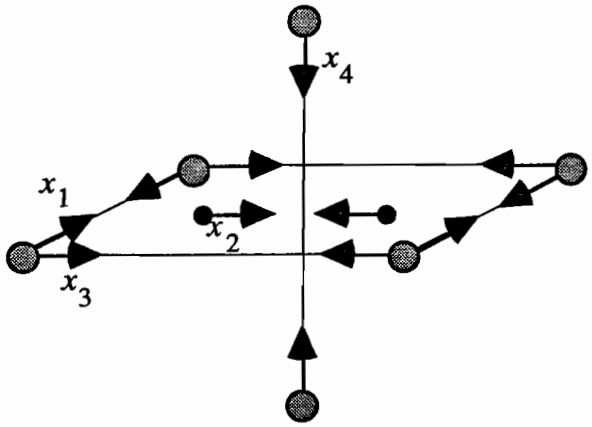


Fig.3-4: Deslocamentos dos átomos no modo A_g.

A energia cinética é escrita como:

$$2T = 4M\dot{x}_1^2 + 2m\dot{x}_2^2 + 4M\dot{x}_3^2 + 2M\dot{x}_4^2$$

Na energia potencial consideramos as seguintes contribuições :

I) Interações entre halogêneos do-plano e fora-do-plano :

II) halogêneos do plano entre si, desprezando, por ser de ordem superior, as interações dos que estiverem afastados por uma distância maior que 4a.

III) halogêneos fora-do-plano entre si.

IV) dos átomos metálicos e halogêneos do-plano.

V) dos átomos metálicos e halogêneos fora-do-plano .

VI) dos átomos metálicos entre si.

Como exemplo, apresentamos a seguir a obtenção da contribuição à energia potencial do ítem (I).

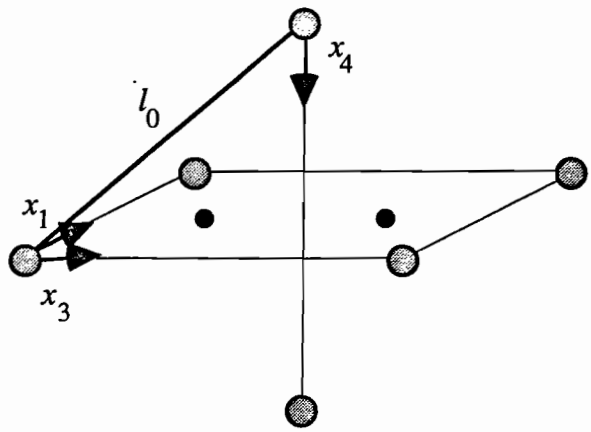


Fig.3-5: Indicação de l_0.

$$l_0 = 2a\sqrt{2}$$

$$l^2 = (2a - x_3)^2 + (a\sqrt{2} - x_1)^2 + (a\sqrt{2} - x_4)^2$$

$$l^2 \approx -4ax_3 - 2a\sqrt{2}x_1 - 2a\sqrt{2}x_4 + 8a^2 + O(2)$$

$$l^2 - l_0^2 \approx 2l_0(l - l_0)$$

$$l - l_0 = -\frac{x_1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2}x_3 - \frac{x_4}{4}$$

$$\mathrm{V_I} = \frac{k_2}{2}(l - l_0)^2 \times 8$$

Logo :

$$2\mathrm{V_I} = 2k_2\left(x_1^2 + 2x_3^2 + x_4^2 + 2\sqrt{2}x_1x_3 + 2x_1x_4 + 2\sqrt{2}x_3x_4\right)$$

Da mesma forma, obtemos as contribuições à energia potencial dos ítens (II), (III), (IV), (V) e (VI).

A expressão da energia potencial é a soma das contribuições :

$$\mathrm{V} = \mathrm{V_I} + \mathrm{V_{II}} + \mathrm{V_{III}} + \mathrm{V_{IV}} + \mathrm{V_V} + \mathrm{V_{VI}}$$

$$\begin{aligned}
\mathrm{V} = {} & 2 \times \frac{k_2}{2}\left(x_1^2 + 2x_3^2 + x_4^2 + 2\sqrt{2}x_1x_3 + 2x_1x_4 + 2\sqrt{2}x_3x_4\right) \\
& + 8 \times \frac{k_2}{2}x_1^2 + 4 \times \frac{k_2}{2}x_4^2 + 4 \times \frac{k_1}{2}\left(\frac{x_2^2}{3} + \frac{2}{3}x_4^2 + \frac{2\sqrt{2}}{3}x_2x_4\right) \\
& + 4 \times \frac{k_1}{2}\left(\frac{2}{3}x_1^2 + \frac{x_2^2}{3} + \frac{x_3^2}{3} - \frac{2\sqrt{2}}{3}x_1x_2 - \frac{2\sqrt{2}}{3}x_1x_3 - \frac{2}{3}x_2x_3\right) \\
& + 4 \times \frac{k_3}{2}x_2^2
\end{aligned}$$

Resulta a equação secular $\left|V-\omega^2 T\right|=0$

$$\det\begin{bmatrix} 5k_2+\frac{4}{3}k_1-2M\omega^2 & -\frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & \sqrt{2}k_2+\frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & k_2 \\ -\frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & \frac{4}{3}k_1+2k_3-m\omega^2 & -\frac{2}{3}k_1 & \frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 \\ \sqrt{2}k_2+\frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & -\frac{2}{3}k_1 & 2k_2+\frac{2}{3}k_1-2M\omega^2 & \sqrt{2}k_2 \\ k_2 & \frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & \sqrt{2}k_2 & 3k_2+\frac{4}{3}k_1-M\omega^2 \end{bmatrix}=0 \qquad (3.5)$$

Modo B_{1g}

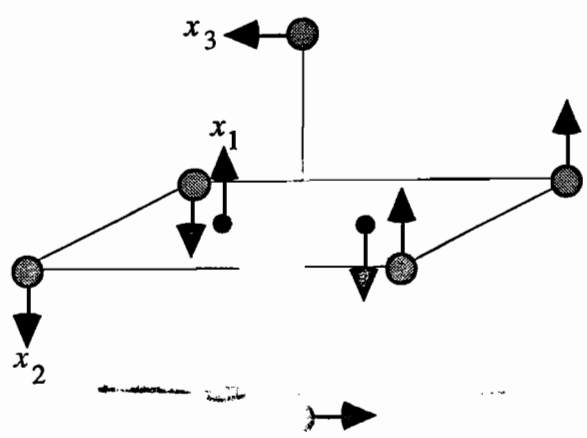


Fig.3-6: Deslocamento [illegible] do B_{1g}.

Energia Cin[illegible]

$2T = 2m\dot{x}_1^2 + 4$[illegible]

Contribuem para a energia potencial, as interações :

I) entre halogêneos do-plano e fora-do-plano;

II)entre átomos metálicos e halogêneos fora-do-plano.

$$V = V_I + V_{II}$$

$$V = \frac{k_2}{2}\left(2x_2^2 - 4\sqrt{2}x_2x_3 + 4x_3^2\right.$$

Segue-se a equação secular :

$$\det\begin{bmatrix} \frac{4}{3}k_1 - m\omega^2 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 \\ 0 & k_2 - 2M\omega^2 & -\sqrt{2}k_2 \\ \frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & -\sqrt{2}k_2 & 2k_2 + \frac{2}{3}k_1 - M\omega^2 \end{bmatrix} = 0$$

Resultando a equação :

$$\omega^4 - \frac{(8M+4m)k_1 + 15mk_2}{6Mm}\omega^2 + \frac{(10M+m)k_1k_2}{3M^2m} = 0 \qquad (3.6)$$

Que fornece as frequências dos modos normais de vibração:

$$\omega = \left\{ \frac{(4M+2m)k_1 + 7.5mk_2}{6Mm} \pm \frac{1}{6Mm}\left[(4M+2m)^2k_1^2 + \left(18m^2 - 60Mm\right)k_1k_2 + 56.25m^2k_2^2\right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (3.7)$$

Modo B_{2g}

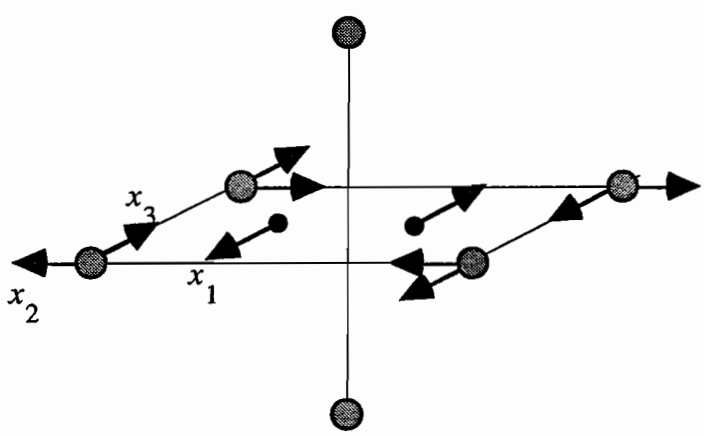


Fig.3-7: Deslocamento dos átomos no modo B_{2g}

Energia Cinética:

$$2T = 2m\dot{x}_1^2 + 4M\dot{x}_2^2 + 4M\dot{x}_3^2$$

Energia Potencial:

I) halogêneos do-plano interagindo com os átomos metálicos;

II)interação entre halogêneos do-plano e fora-do-plano.

Resultando:

$$V = V_I + V_{II}$$

$$V = 4\times\frac{k_1}{2}\left(\frac{2}{3}x_1^2 + \frac{x_2^2}{3} + \frac{2}{3}x_3^2 - \frac{2\sqrt{2}}{3}x_1x_2 + \frac{4}{3}x_1x_3 - \frac{2\sqrt{2}}{3}x_2x_3\right)$$
$$+8\times\frac{k_2}{2}\left(\frac{x_2^2}{2} + \frac{x_3^2}{4} - \frac{\sqrt{2}}{2}x_2x_3\right)$$

Segue-se a equação secular:

$$\det\begin{bmatrix} 4k_1 - m\omega^2 & -\frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & \frac{4}{3}k_1 \\ -\frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & \frac{2}{3}k_1 + 2k_2 - 2M\omega^2 & -\frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 + \sqrt{2}k_2 \\ \frac{4}{3}k_1 & -\frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 + \sqrt{2}k_2 & \frac{4}{3}k_1 + k_2 - 2M\omega^2 \end{bmatrix} = 0$$

Resultando a equação:

$$\omega^4 - \frac{(8M+6m)k_1 + 9mk_2}{6Mm}\omega^2 + \frac{(12M+m)k_1k_2}{6M^2m} = 0 \qquad (3.8)$$

Que fornece as frequências:

$$\omega = \left\{ \frac{(4M+3m)k_1 + 4.5mk_2}{6Mm} \pm \frac{1}{6Mm}\left[(4M+3m)^2k_1^2 + \left(21m^2 - 36Mm\right)k_1k_2 + 20.25m^2k_2^2\right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (3.9)$$

Modo B_{3g}:

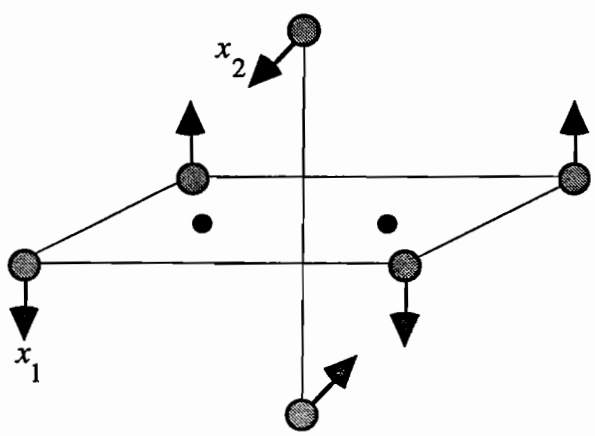


Fig.3-8: Deslocamento dos átomos no modo B_{3g}.

Energia Cinética:

$$2T = 4M\dot{x}_1^2 + 2M\dot{x}_2^2$$

Energia Potencial: a única contribuição vem da interação entre os halogêneos do-plano e fora-do-plano.

$$2V = 2k_2\left(x_1^2 + x_2^2 - 2x_1x_2\right)$$

A equação secular:

$$\det\begin{bmatrix} k_2 - 2M\omega^2 & -k_2 \\ -k_2 & k_2 - M\omega^2 \end{bmatrix} = 0$$

Resolvida, fornece a frequência: $\omega = \sqrt{\frac{3k_2}{2M}}$ (3.10)

Modo Inativo A_u:

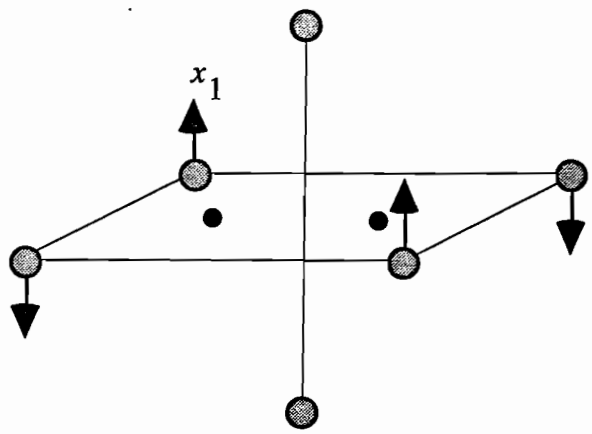


Fig.3-9: Deslocamento dos átomos no modo A_u.

$$T = 4 \times \frac{M}{2} \dot{x}_1^2$$

$$V = 8 \times \frac{k_2}{2} \times \frac{x_1^2}{4}$$

$$L = T - V$$

$$\frac{\partial L}{\partial x_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_1} = 0$$

$$\ddot{x}_1 + \frac{k_2}{2M} x_1 = 0$$

Resultando a frequência:

$$\omega = \sqrt{\frac{k_2}{2M}} \qquad (3.11)$$

Modo B_{1u}:

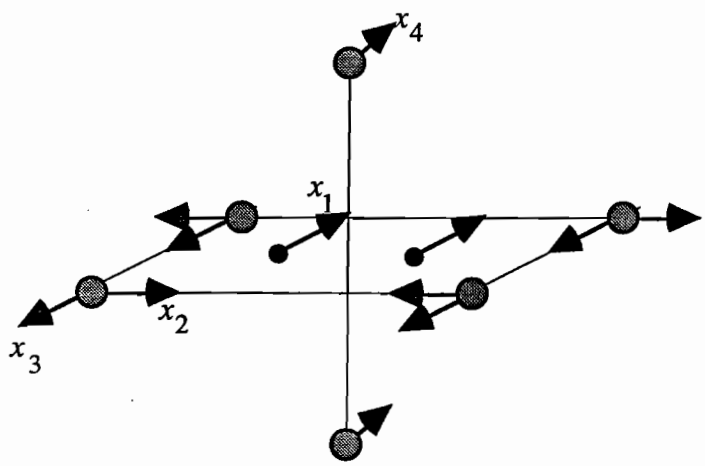


Fig.3-10: Deslocamento dos átomos no modoB_{1u}.

Energia Cinética:

$$2T = 2m\dot{x}_1^2 + 4M\dot{x}_2^2 + 4M\dot{x}_3^2 + 2M\dot{x}_4^2$$

Contribuem para a energia potencial, as interações:

I) halogêneos fora-do-plano com halogêneos do-plano.

II) átomos metálicos com halogêneos do-plano.

$V = V_I + V_{II}$

$$2V = \frac{8}{3}k_1x_1^2 + \left(4k_2 + \frac{4}{3}k_1\right)x_2^2 + \left(2k_2 + \frac{8}{3}k_1\right)x_3^2 + 2k_2x_4^2 +$$
$$-\frac{8\sqrt{2}}{3}k_1x_1x_2 + \frac{16}{3}k_1x_1x_3 - \left(4\sqrt{2}k_2 + \frac{8\sqrt{2}}{3}k_1\right)x_2x_3 +$$
$$-4\sqrt{2}k_2x_2x_4 + 4k_2x_3x_4$$

Resulta a equação secular:

$$\det\begin{bmatrix} \frac{4}{3}k_1 - m\omega^2 & \frac{-2\sqrt{2}}{3}k_1 & \frac{4}{3}k_1 & 0 \\ \frac{-2\sqrt{2}}{3}k_1 & \frac{2}{3}k_1 + 2k_2 - 2M\omega^2 & \frac{-2\sqrt{2}}{3}k_1 - \sqrt{2}k_2 & -\sqrt{2}k_2 \\ \frac{4}{3}k_1 & \frac{-2\sqrt{2}}{3}k_1 - \sqrt{2}k_2 & \frac{4}{3}k_1 + k_2 - 2M\omega^2 & k_2 \\ 0 & -\sqrt{2}k_2 & k_2 & k_2 - M\omega^2 \end{bmatrix} = 0$$

Da qual obtemos a equação:

$$\omega^6 - \frac{(8M+6m)k_1 + 15mk_2}{6Mm}\omega^4 + \frac{(20M+7m)k_1k_2}{6M^2m}\omega^2 = 0 \tag{3.12}$$

Modo B_{2u}:

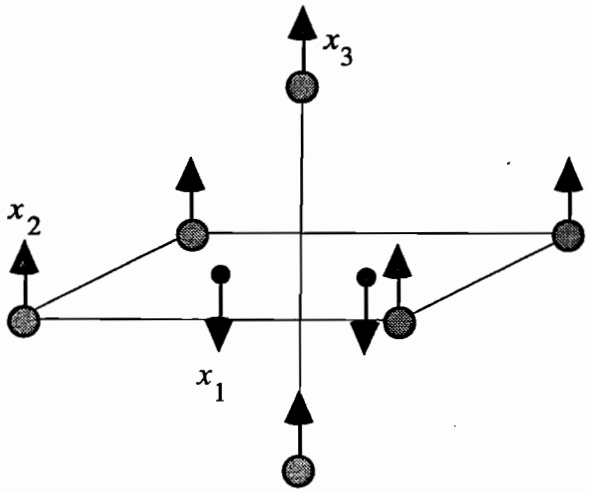


Fig.3-11: Deslocamento dos átomos no modoB_{2u}.

Energia Cinética:

$$2T = 2m\dot{x}_1^2 + 4M\dot{x}_2^2 + 2M\dot{x}_3^2$$

Contribuem para a energia potencial, as interações entre:

I) halogêneos do-plano e fora-do-plano;

II)halogêneos fora-do-plano e átomos metálicos.

$V = V_I + V_{II}$

$$2V = \frac{8}{3}k_1x_1^2 + 2k_2x_2^2 + \left(2k_2 + \frac{8}{3}k_1\right)x_3^2 + \frac{16}{3}x_1x_3 - 4k_2x_2x_3$$

Obtém-se a equação secular:

$$\det\begin{bmatrix} \frac{4}{3}k_1 - m\omega^2 & 0 & \frac{4}{3}k_1 \\ 0 & k_2 - 2M\omega^2 & -k_2 \\ \frac{4}{3}k_1 & -k_2 & k_2 + \frac{4}{3}k_1 - M\omega^2 \end{bmatrix} = 0$$

Da qual resulta a equação:

$$\omega^4 - \frac{(8M+8m)k_1 + 9mk_2}{6Mm}\omega^2 + \frac{(6M+2m)k_1k_2}{3M^2m} = 0 \qquad (3.13)$$

De onde resultam as frequências:

$$\omega = \left\{ \frac{(4M+4m)k_1 + 4.5mk_2}{6Mm} \pm \frac{1}{6Mm}\left[(4M+4m)^2k_1^2 + \left(12m^2 - 36Mm\right)k_1k_2 + 20.25m^2k_2^2\right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (3.14)$$

Modo B_{3u}:

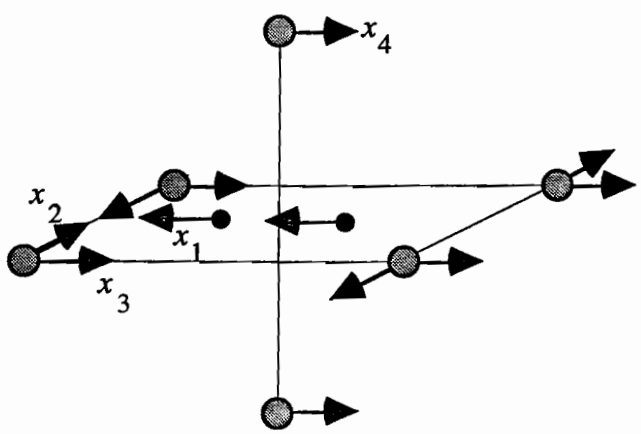


Fig.3-12: Deslocamento dos átomos no modo B_{3u}.

Energia Cinética:

$$2T = 2m\dot{x}_1^2 + 4M\dot{x}_2^2 + 4M\dot{x}_3^2 + 2M\dot{x}_4^2$$

Contribuem para a energia potencial, as interações entre:

I) halogêneos do-plano entre si;

II)halogêneos do-plano com fora-do-plano;

III)metais com halogêneos do-plano;

IV)metais com halogêneos fora-do-plano.

$$V = V_I + V_{II} + V_{III} + V_{IV}$$

$$2V = \frac{8}{3}k_1x_1^2 + \left(10k_2 + \frac{8}{3}k_1\right)x_2^2 + \left(4k_2 + \frac{4}{3}k_1\right)x_3^2 + \left(4k_2 + \frac{4}{3}k_1\right)x_4^2$$
$$+ \frac{8\sqrt{2}}{3}k_1x_1x_2 + \frac{8}{3}k_1x_1x_3 + \frac{8}{3}k_1x_1x_4$$
$$+ \left(4\sqrt{2}k_2 + \frac{8\sqrt{2}}{3}k_1\right)x_2x_3 - 4\sqrt{2}k_2x_2x_4 - 8k_2x_3x_4$$

Resultando a equação secular:

$$\det\begin{bmatrix} \frac{4}{3}k_1 - m\omega^2 & \frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & \frac{2}{3}k_1 & \frac{2}{3}k_1 \\ \frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & 5k_2 + \frac{4}{3}k_1 - 2M\omega^2 & \sqrt{2}k_2 + \frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & -\sqrt{2}k_2 \\ \frac{2}{3}k_1 & \sqrt{2}k_2 + \frac{2\sqrt{2}}{3}k_1 & 2k_2 + \frac{2}{3}k_1 - 2M\omega^2 & -2k_2 \\ \frac{2}{3}k_1 & -\sqrt{2}k_2 & -2k_2 & 2k_2 + \frac{2}{3}k_1 - M\omega^2 \end{bmatrix} = 0$$

Resulta a equação para a obtenção das frequências:

$$\omega^6 - \frac{(10M + 8m)k_1 + 33mk_2}{6Mm}\omega^4 + \frac{(20M + 4m)k_1^2 + (44M + 31m)k_1k_2 + 6mk_2^2}{6M^2m}\omega^2$$

$$-\frac{(15M + 5m)k_1^2k_2 + (72M + 24m)k_1k_2^2}{9M^3m} = 0 \qquad (3.15)$$

3.3.Aparato Experimental

Na Figura 3-13 encontra-se esquematizado o arranjo usado para medir os sais fundidos.

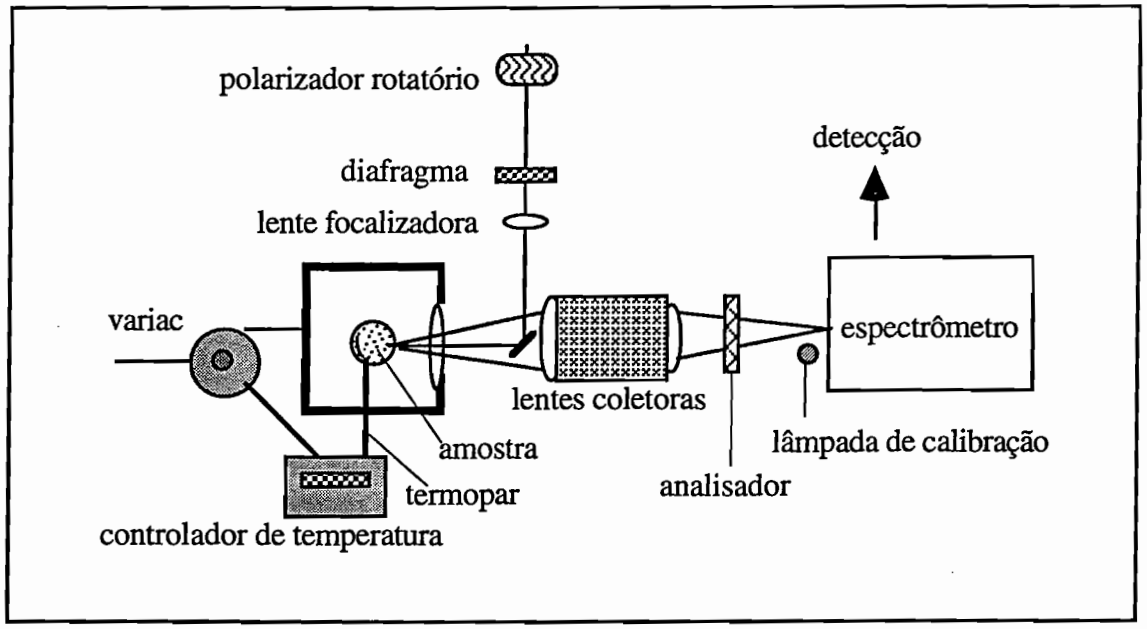


Fig. 3-13: Detalhamento do aparato usado para medir os sais fundidos.

Componentes principais:

Forno: "Termolyne type 1300"; com janela de quartzo; resfriado a água.

Termopar: XC - K - 20.

Controlador de temperatura: Athena Controls model 400 B.

Polarisador rotatório: Spectra Physics 310 A / 46 / 741 / 1019.

Lentes coletoras: Projecting zoon lens, f / 35.

Lâmpadas de calibração Oriel.

As amostras, provenientes de APL Engeneered Materials[32], encontram-se descritas na Tabela 3-1; todas as amostras foram seladas sob atmosfera de Argônio.

Tabela 3-1: Especificações das amostras:

Composto	Descrição
GaI_3	17.4 g, pó policristalino
$GaBr_3$	10.5 g, sal fundido recristalizado
$AlBr_3$	9.3 g, sal fundido recristalizado
$AlCl_3$	0.83 g, sal fundido recristalizado

3.4.Procedimento e Apresentação dos Dados Experimentais

Os tubos contendo as amostras são posicionados no centro do forno, com o termopar o mais próximo possível do ponto de incidência do laser. O feixe laser passa pelo *gratting filter* a fim de eliminar as linhas espúrias, tem a polarização incidente selecionada pelo polarizador rotatório, sendo então focalizado nas amostras, na geometria de retroespalhamento. A luz retroespalhada é coletada pelo conjunto de lentes coletoras, passa pelo analisador, sendo focalizada no espectrômetro duplo. A detecção é feita por fotomultiplicadora, os dados são coletados e armazenados no computador, onde é feita a análise dos espectros. As aberturas das fendas, intervalo de frequência e tempo de aquisição por intervalo, variam de acordo com a amostra ou temperatura.

Os primeiros espectros foram feitos à temperatura ambiente, na fase sólida, dentro do forno. Subsequentemente, mediu-se em temperaturas intermediárias até à liquefação. No estado líquido, procedeu-se às medidas de razão de despolarização. Durante a tomada de cada espectro, a flutuação da temperatura foi da ordem de 1 K. Na fase líquida, as amostras foram mantidas à temperatura constante durante várias horas antes das medidas, a fim de se obter um líquido homogêneo.

Os espectros iniciais na fase sólida foram medidos com pelo menos mais uma frequência diferente de luz incidente, com a finalidade de confirmar as linhas Raman. Todos os espectros foram corrigidos em relação às linhas de calibração introduzidas pelas lâmpadas Oriel, ou por linhas de plasma do laser.

As linhas excitantes para cada composto foram escolhidas de acordo com o melhor espectro à temperatura ambiente, de forma a evitar muitas linhas de plasma na região das frequências Raman e de escolher uma linha com bastante potência para as medidas na fase líquida. Nos líquidos, o surgimento de fluorescência em alguns compostos demandou uma escolha mais criteriosa, a fim de minimizar estes efeitos.

Nas Figuras 3-14, 3-15, 3-16 e 3-17, a seguir, encontram-se os espectros da fase sólida e da fase líquida de cada composto.

Na Figura 3-14, encontram-se os espectros do GaI_3. O espectro (a) corresponde à temperatura ambiente. Durante cada medida, a temperatura foi mantida constante, com flutuações menores que 1 K durante 1 hora. A linha excitante foi $\lambda = 4825.18$ Å do laser de Krypton, com 10 mW para o sólido e 300 mW para o líquido à temperatura de 510 K. A abertura das fendas foi 130 μm; passos de frequência de 2 cm^{-1}, tempo de coleta de 7s para cada passo. Os espectros foram corrigidos usando a linha de plasma do laser a $\lambda = 4832.07$ Å. Para as medidas de razão de despolarização na fase líquida à temperatura de

526 K (Fig.3-22), a linha excitante foi $\lambda = 4762.43$ Å, 200 mW, passos de 1 cm^{-1}, tempo 2s, fendas de 130 μm.

Na Figura 3-15 encontram-se os espectros do $GaBr_3$ na fase sólida e na fease líquida. As medidas foram realizadas com a linha $\lambda = 5308.66$ Å; fendas de 100 μm, passos de 2 cm^{-1} e tempo de 3s; 100 mW. As medidas de razão de despolarização no líquido, à temperatura de 395 K (Fig.3-23).

Na Figura 3-16, encontram-se os espectros do $AlBr_3$. As medidas foram realizadas no líquido à temperatura de 390 K, quando medimos os espectros da razão de despolarização (Fig.3-24). A linha excitante foi λ=5208Å, 100mW, fendas de 130μm, passos de 2cm^{-1}, tempo de 3s.

Nas Figuras 3-17.a, b, c e d encontram-se os espectros do $AlCl_3$. Os espectros foram medidos com $\lambda = 4762.43$ Å do laser de Kr^+ e calibrados com a linha $\lambda = 4773.01$ Å , fendas de 130 μm, passos de 2 cm^{-1}, 150 mW. Na figura (a), está o espectro à temperatura ambiente. Mediu-se às temperaturas intermediárias e, após um período de 18 horas no forno, à temperatura constante de 482 K, a amostra encontrava-se metade sólida, metade líquida. Variando a posição do feixe incidente, vários espectros foram coletados da região sólida (b), da região líquida (c) e da interface sólido+líquido (d). Após esta série, um leve toque no tubo foi suficiente para que toda a amostra se liquefizesse. Aumentou-se a temperatura para 487 K, matida constante por várias horas, ao final do que efetuou-se as medidas de razão de despolarização na fase líquida (Fig.3-25).

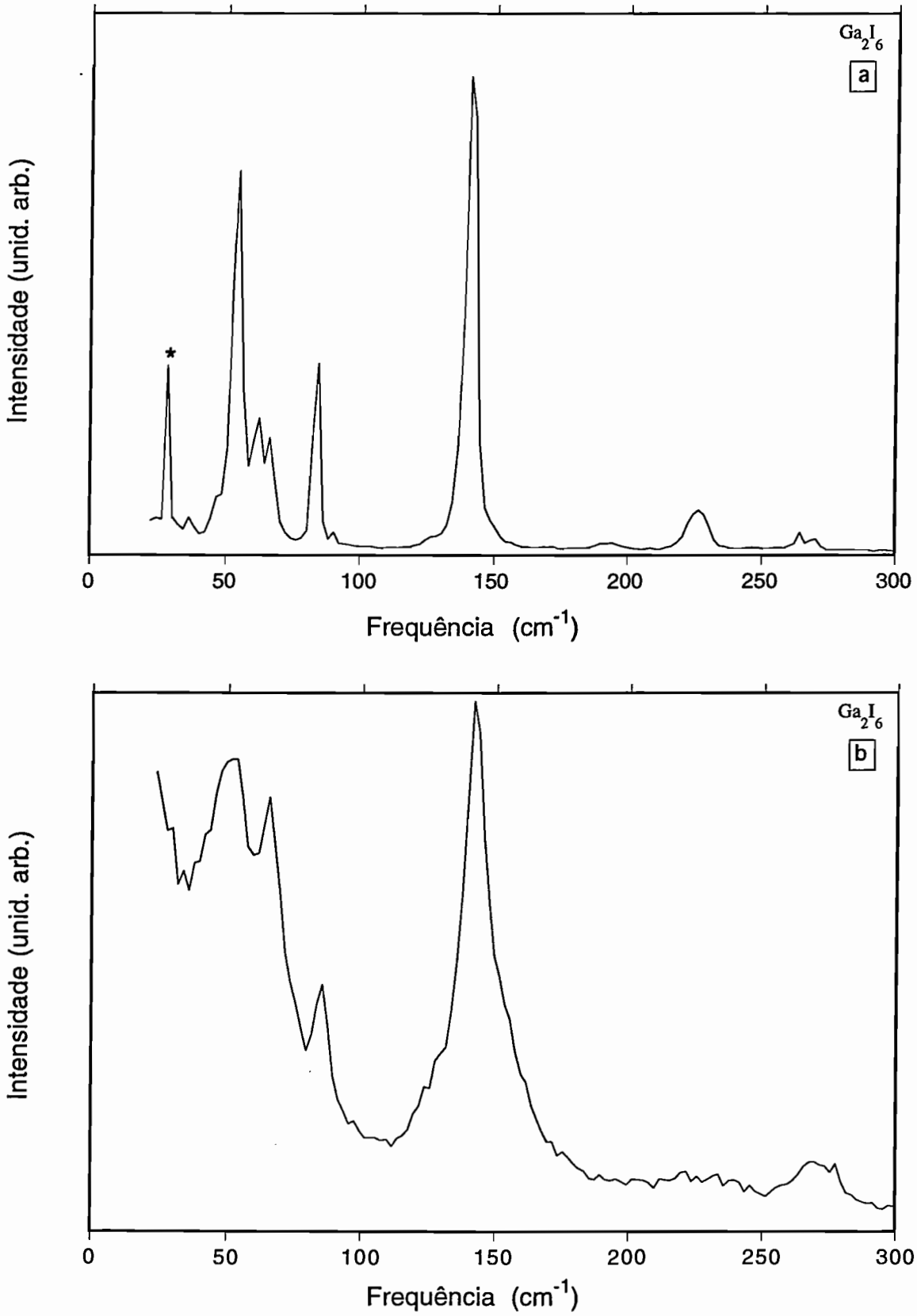


Fig.3-14: Espectros Raman do Ga_2I_6: (a) fase sólida à temperatura ambiente, * = linha de calibração; (b) líquido à T = 510 K; λ = 4825.18 Å, fendas 130 μm, passos 2 cm^{-1}, tempo 7s; 50 mW para o sólido e 300 mW para o líquido.

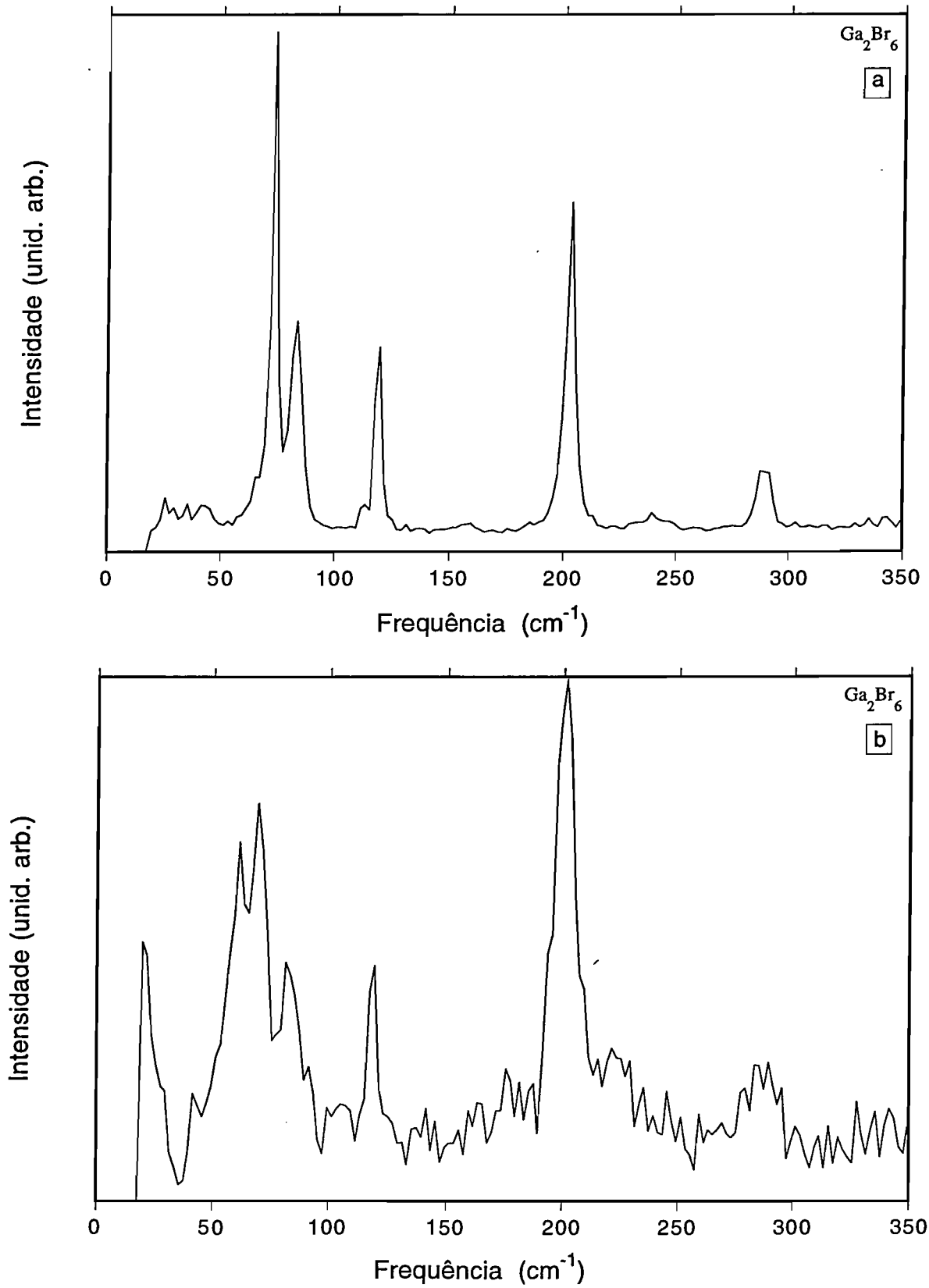


Fig.3-15: Espectros Raman do Ga_2Br_6: (a) fase sólida à temperatura ambiente; (b) líquido à T = 395K; λ = 5308.66 Å, fendas 100 µm, passos 2 cm^{-1}, tempo 3s, 100 mW.

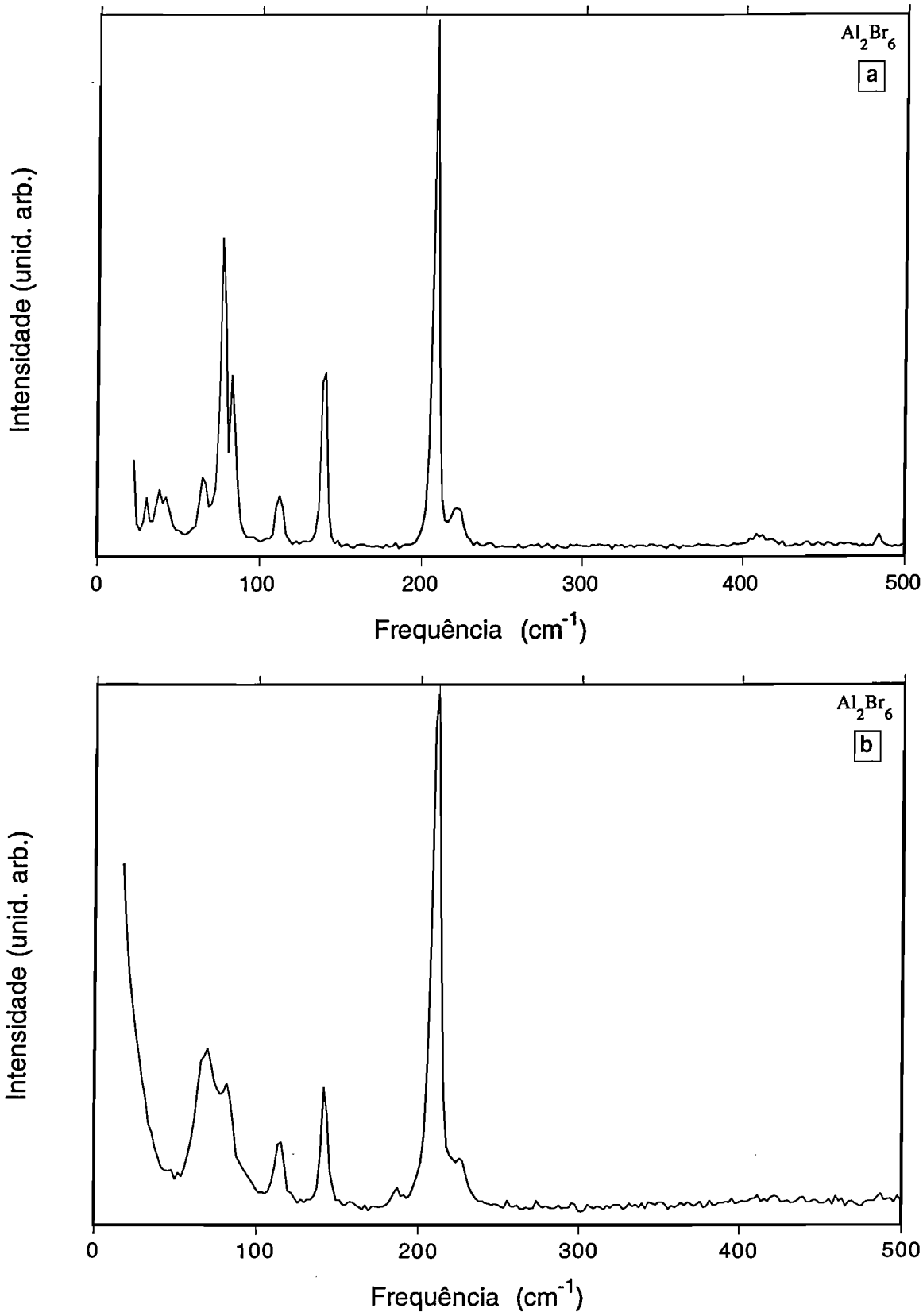
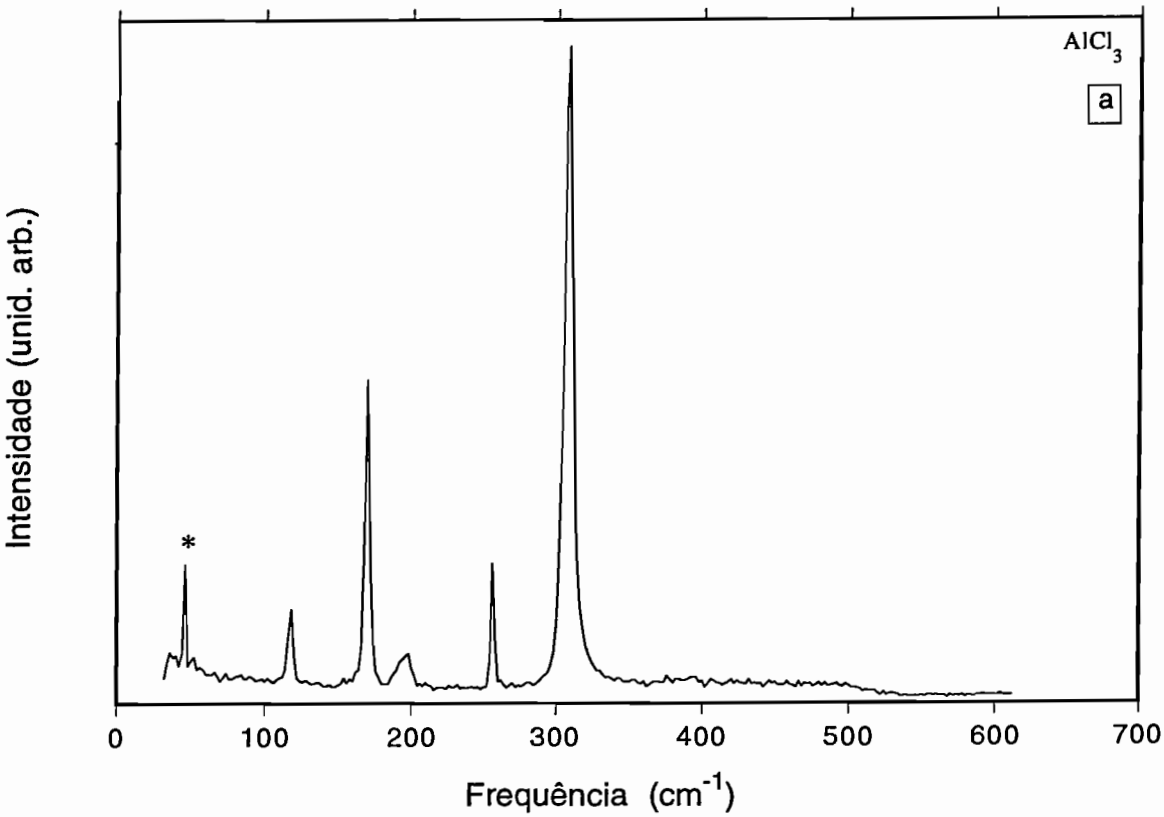


Fig.3-16: Espectros Raman do Al_2Br_6: (a) fase sólida à temperatura ambiente; (b) líquido à T = 389K; λ = 5208.32.Å, 100 mW, fendas 130 μm, passos 2 cm^{-1}, tempo de 3s.



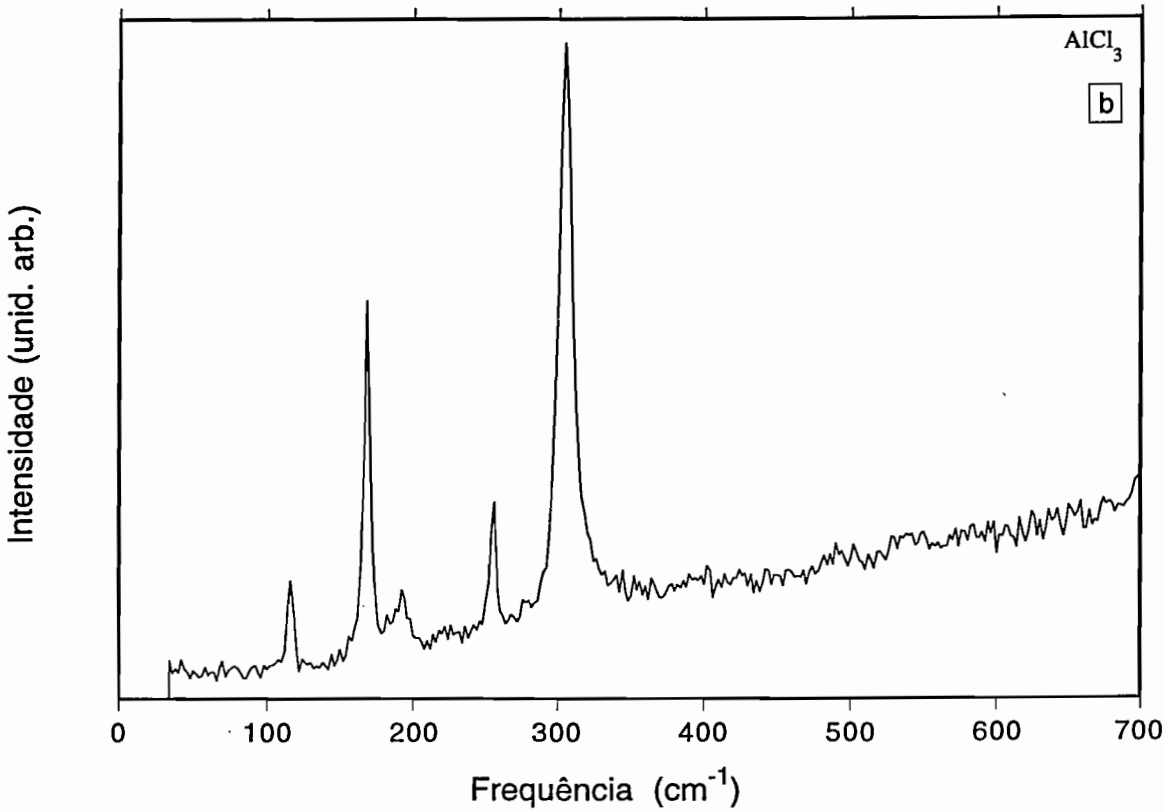


Fig.3-17: Espectros Raman do Cloreto de Alumínio: $\lambda = 4762.43$ Å, fendas 130 μm,passos 2 cm^{-1}; (a) fase sólida à temperatura ambiente, * = linha de calibração; (b) fase sólida à T = 482 K.

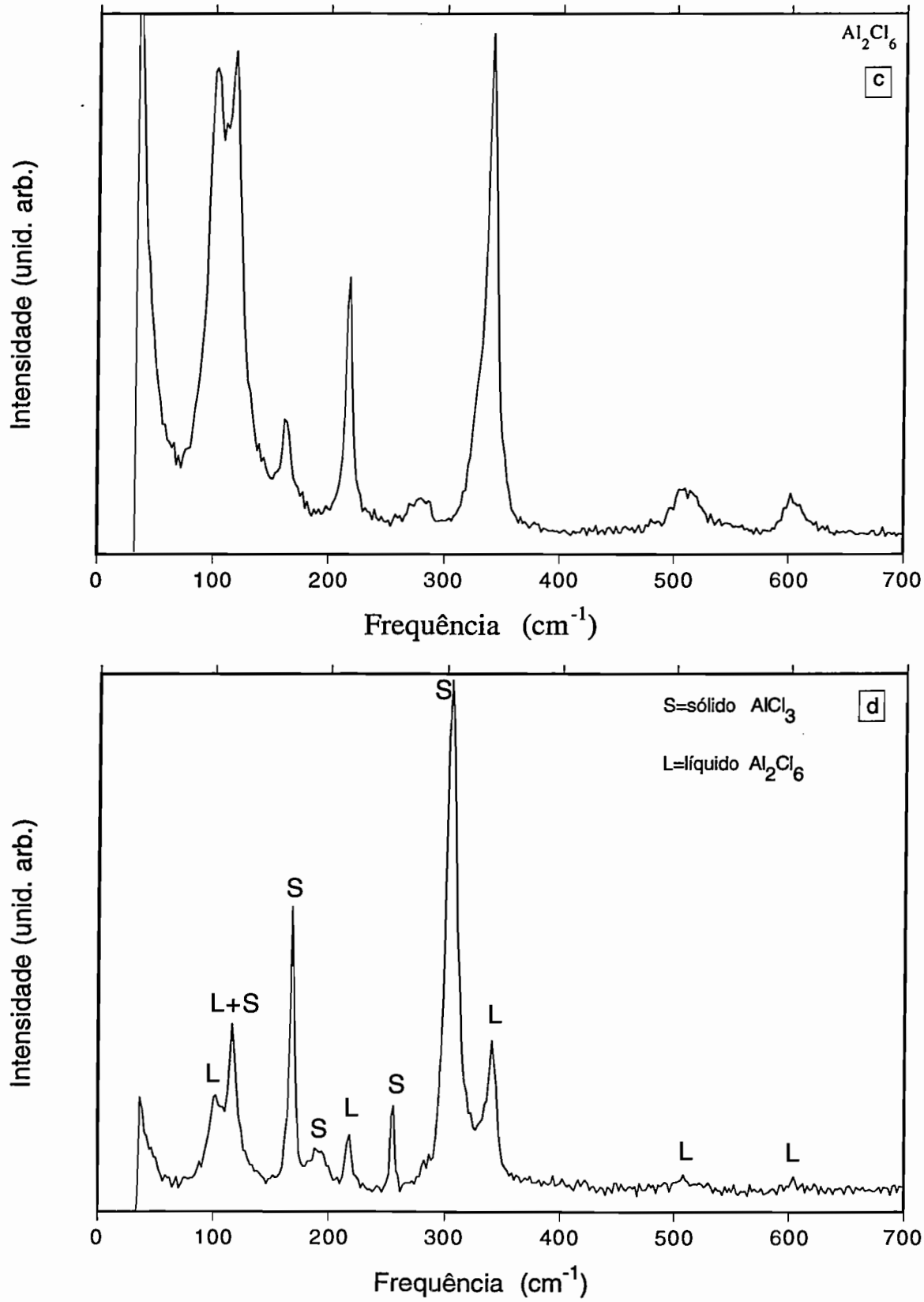


Fig.3-17: (c) líquido à T = 482 K; (d) coexistência das fases líquida e sólida à T = 482 K.

Os valores das frequências experimentais medidas e corrigidas estão na Tabela 3-2. As incertezas na determinação das posições dos picos devem-se apenas à sua leitura nos espectros, sendo da ordem de 1 cm^{-1}.

Tabela 3-2: Frequências Raman experimentais, em cm^{-1}.

GaI_3		$GaBr_3$		$AlBr_3$		$AlCl_3$	
Sólido	Líquido T = 510 K	Sólido	Líquido T = 395 K	Sólido	Líquido T = 403 K	Sólido	Líquido T = 482 K
24		23		23			102
32		26		32		118	118
38		29		40			164
49		32		67	70	171	
55	51	42		79		197	
63		66	61	85	81		218
67	65	73	68	114	116	257	
85	85	83	87	141	142		279
142	142	119	119		186	308	
194		157		210	211		340
227		203	201	225	225	391	
266	267	240		411			510
271		289		487			610
		339	341				

O comportamento das frequências Raman com a temperatura está apresentado nas Figuras 3-18, 3-19, 3-20 e 3-21. Observa-se que o *softening* com a temperatura, nas frequêcias do GaI_3 (3-18), $GaBr_3$ (3-19) e $AlBr_3$ (3-20) é muito pequeno. As frequências mais baixas, em torno de 30-40 cm^{-1}, correspondentes a modos externos nos sólidos, desaparecem na fase líquida, bem como as frequências mais fracas. Já no $AlCl_3$ (Figura 3-21), os símbolos cheios representam a fase sólida, enquanto os vazios, a fase líquida; note-se que não há coincidência entre as frequências de uma fase e outra. Em todas as figuras, o traço vertical indica a temperatura de liquefação medida nos experimentos, sendo que no $AlCl_3$ indica também a temperatura de coexistência das fases sólida e líquida.

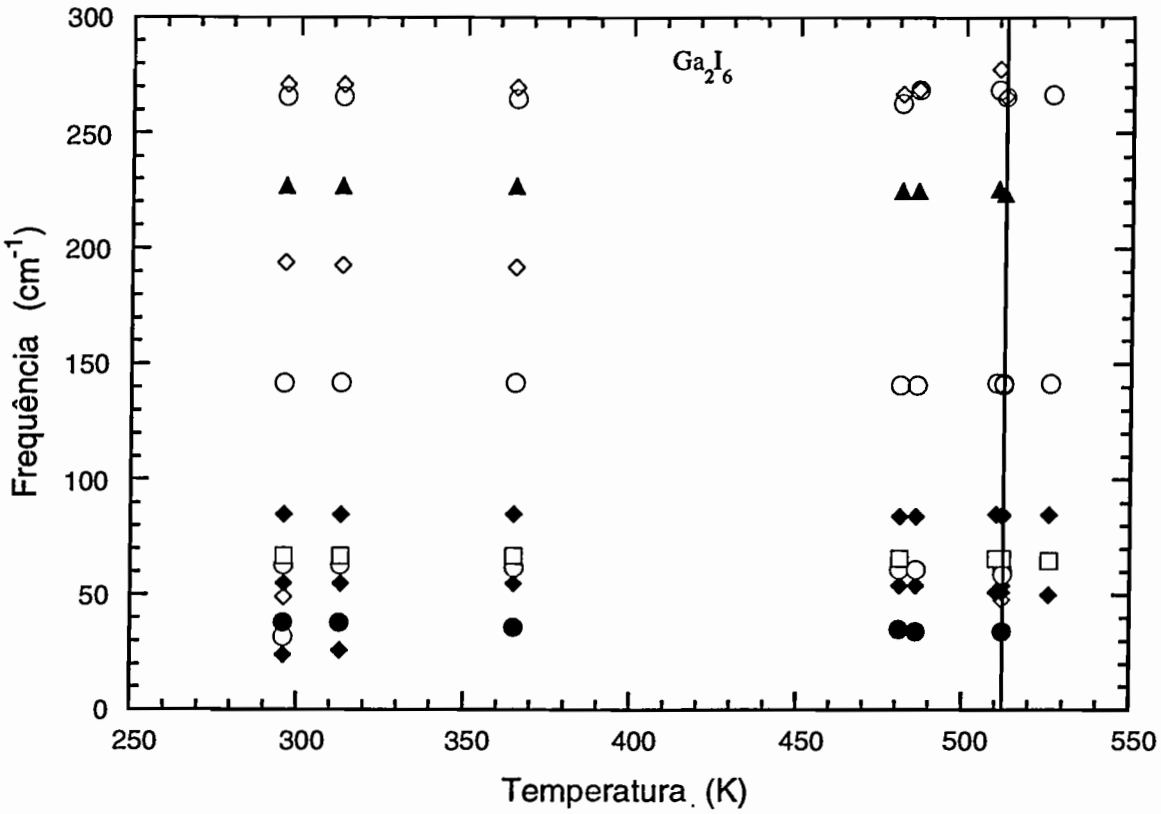


Fig.3-18: Variação da frequência Raman com a temperatura em Ga_2I_6; a linha sólida vertical indica a temperatura de fusão experimental, T = 512 K.

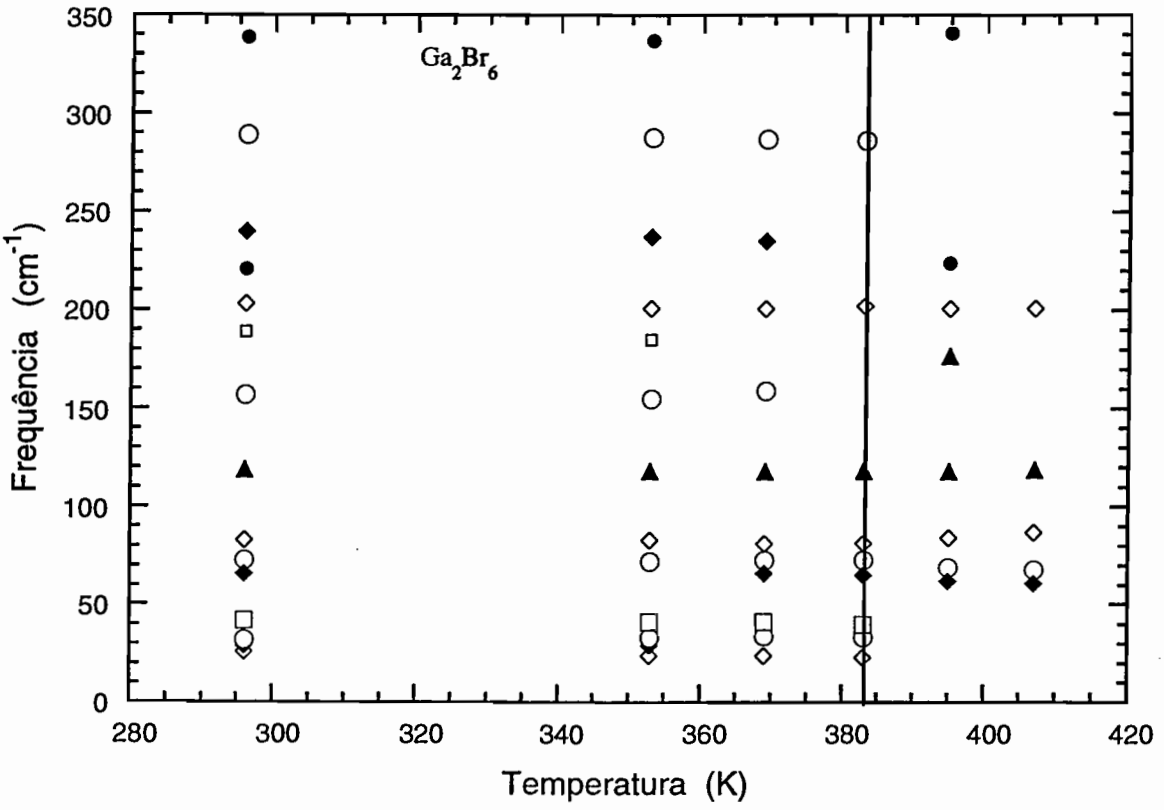


Fig.3-19: Variação da frequência Raman com a temperatura de Ga_2Br_6; a linha sólida vertical indica a temperatura de fusão experimental, T =383 K.

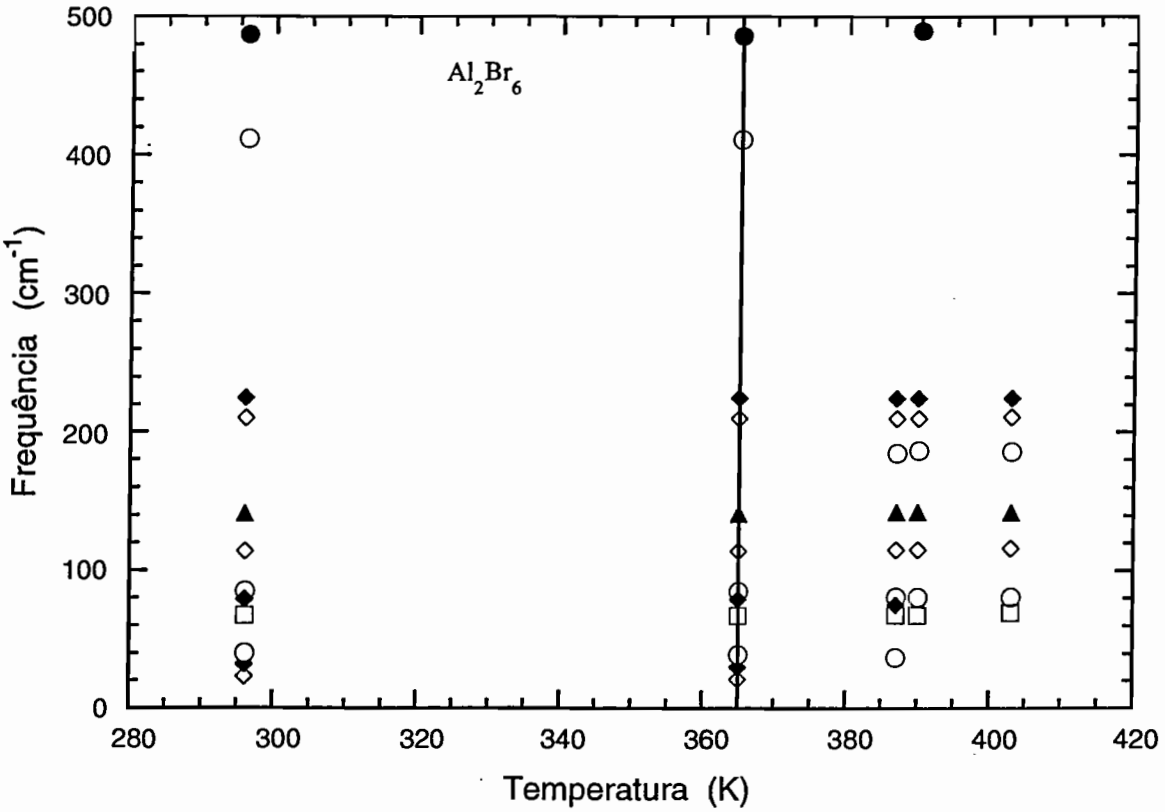


Fig.3-20: Variação da frequência Raman com a temperatura de Al_2Br_6; a linha sólida vertical indica a temperatura de fusão experimental, T = 365 K.

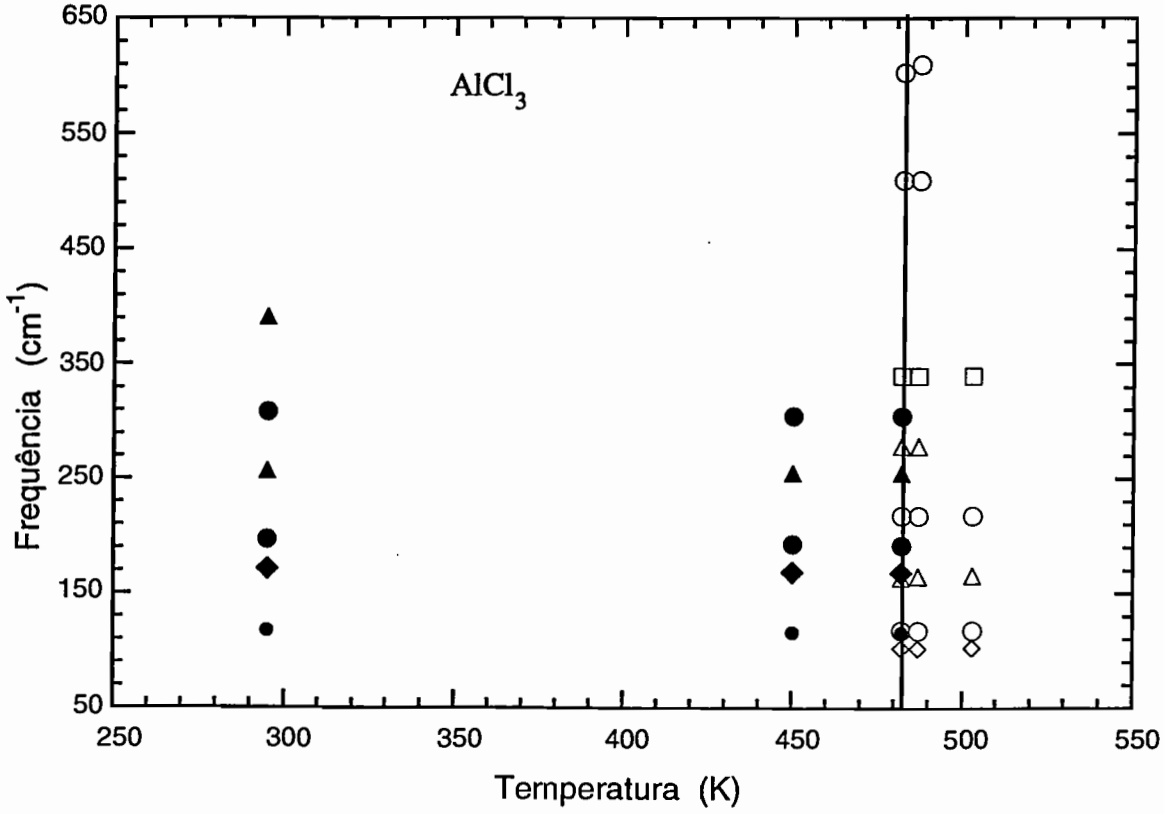


Fig.3-21: Variação da frequência Raman com a temperatura do Cloreto de Alumínio; a linha sólida vertical à T = 482 K indica a temperatura de coexistência das fases sólida e líquida.

Nas medidas de razão de despolarização, os espectros são medidos a uma temperatura estável na fase líquida, onde o único parâmetro variado é a polarização da luz espalhada. A luz incidente é selecionada pelo polarizador rotatório, antes de ser focalizada na amostra e analisada pelo analisador, após ser coletada pelo conjunto de lentes coletoras. Utilizamos duas posições, correspondentes à polarização incidente Vertical e analisada na mesma direção, VV (polarização paralela), e à polarização incidente Vertical com a luz analisada Horizontal, VH (polarização cruzada). Estão apresentadas nas Figuras 3-22, 3-23, 3-24 e 3-25.

A razão de despolarização ρ é definida[31] como sendo a razão entre as intensidades da luz espalhada em polarização cruzada e polarização paralela:

$$\rho = I_{VH} / I_{VV} \qquad (3.16)$$

Experimentalmente, para cada linha medimos as diferenças entre a intensidade máxima e a mínima em cada espectro VH e VV e dividimos uma pela outra. Estas razões precisam ser corrigidas devido à eficiência do espectrômetro $r = \varepsilon_V/\varepsilon_H$. Deteminamos r na região de frequências em que cada composto foi medido. A razão de despolarização ρ corrigida:

$$\rho_{cor.} = \rho_{med.} \times r \qquad (3.17)$$

Os valores de r são:

Ga_2I_6	Ga_2Br_6	Al_2Br_6	Al_2Cl_6
0.43	0.22	0.24	0.40

Uma linha é dita despolarizada (dp) quando $\rho = 3/4$, e polarizada (p), quando $0 < \rho < 3/4$

Devido a difilcudades experimentais na realização de medidas de intensidade, valores maiores que 3/4 são encontrados para ρ, enquanto que valores próximos a 3/4 tornam-se difíceis de classificar. Estimamos que as incertezas nas razões de despolarização podem chegar à ordem de 40%.

Examinando as Figuras 3-22, 3-23, 3-24 e 3-25, podemos ver que os espectros exibem cerca de quatro a cinco linhas mais intensas, para as quais é possível calcular-se as razões de despolarização. As demais linhas, por serem pouco intensas, tornam estes cálculos pouco confiáveis. Na Tabela 3-3 apresentamos os valores de ρ corrigidos, para as linhas mais intensas.

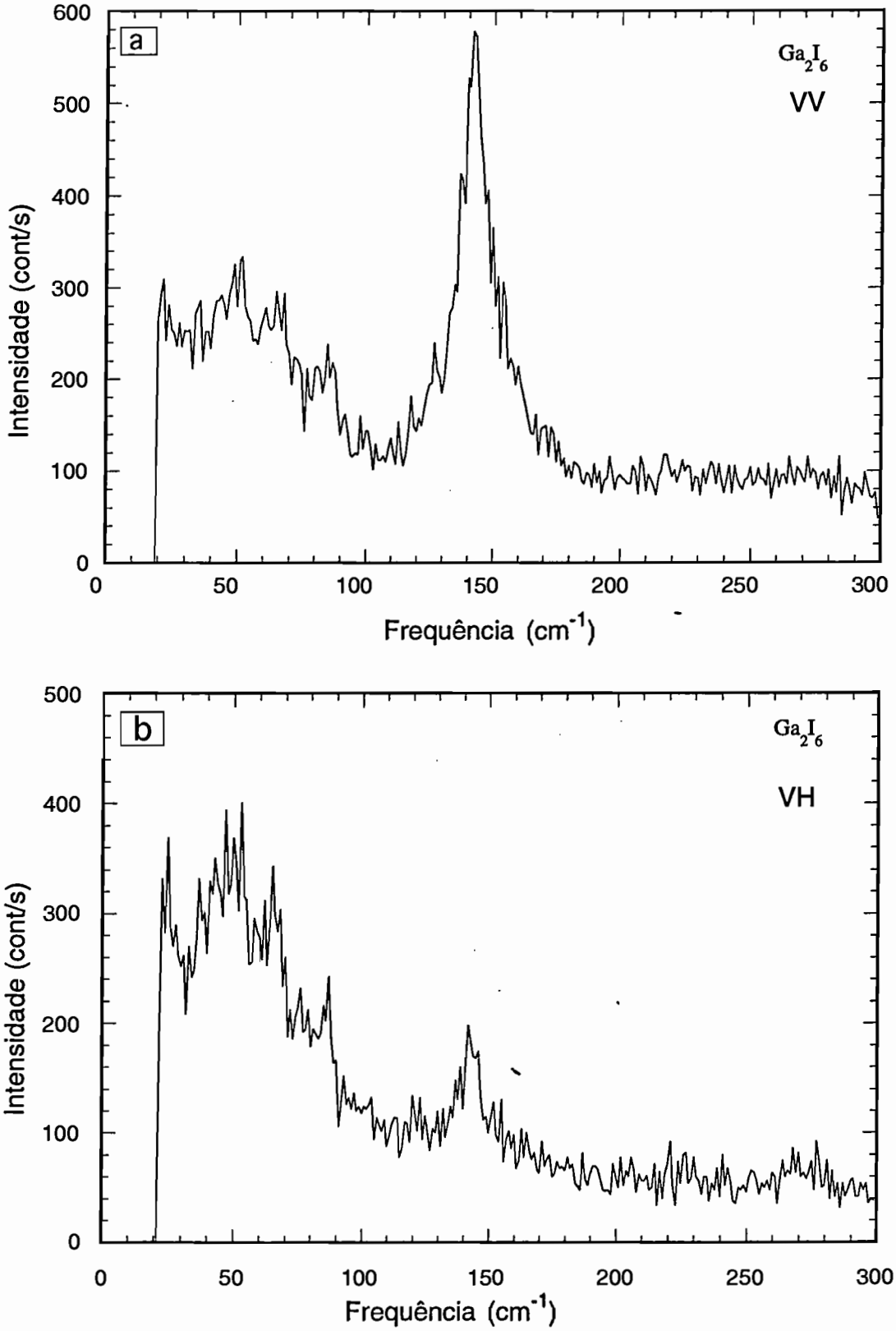


Fig.3-22: Espectros: (a) VV e (b) VH do composto Ga_2I_6: T = 521K; λ = 4762.43 Å; 200 mW; fendas ≐ 130 μm; passos = 1 cm^{-1}.

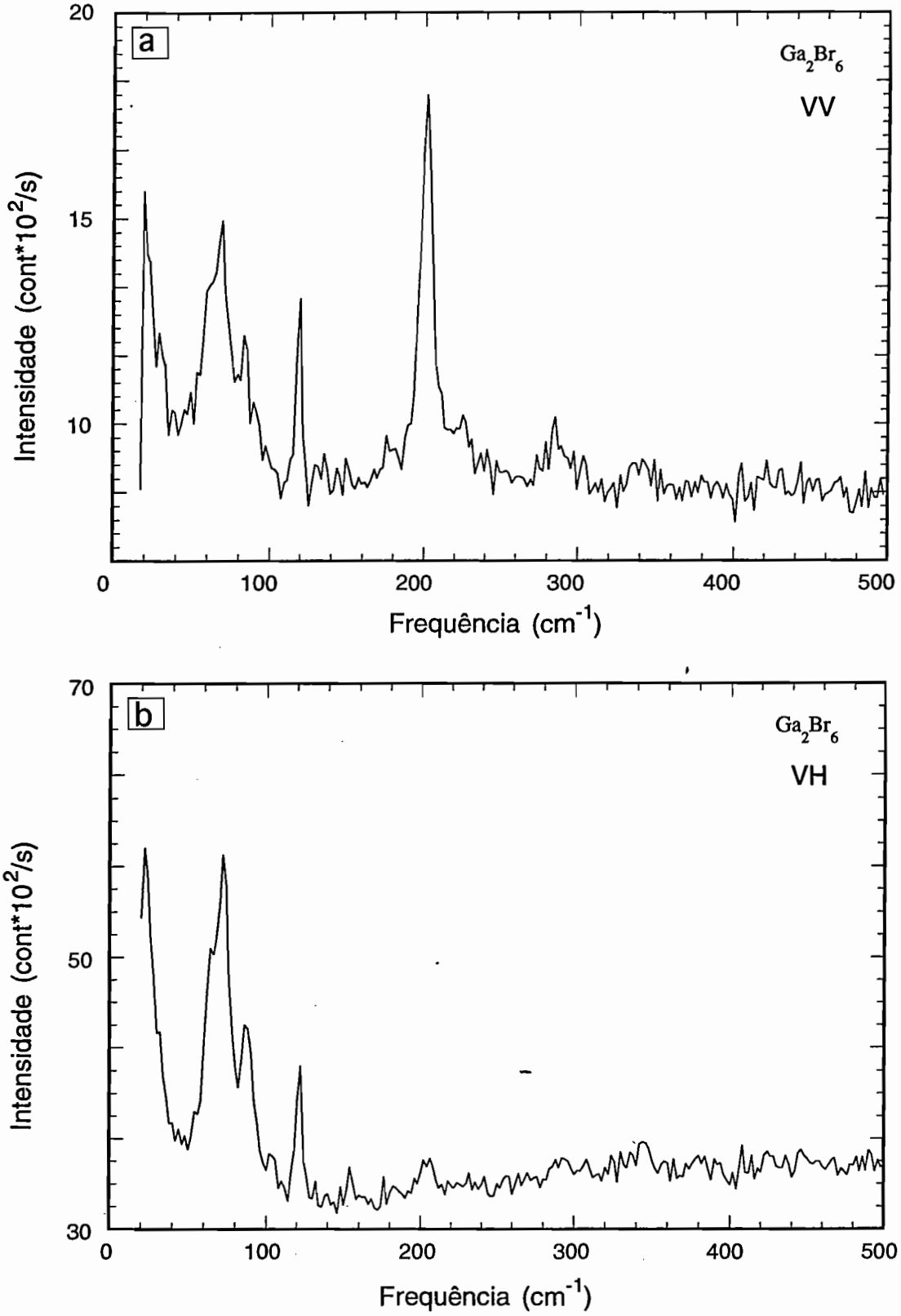
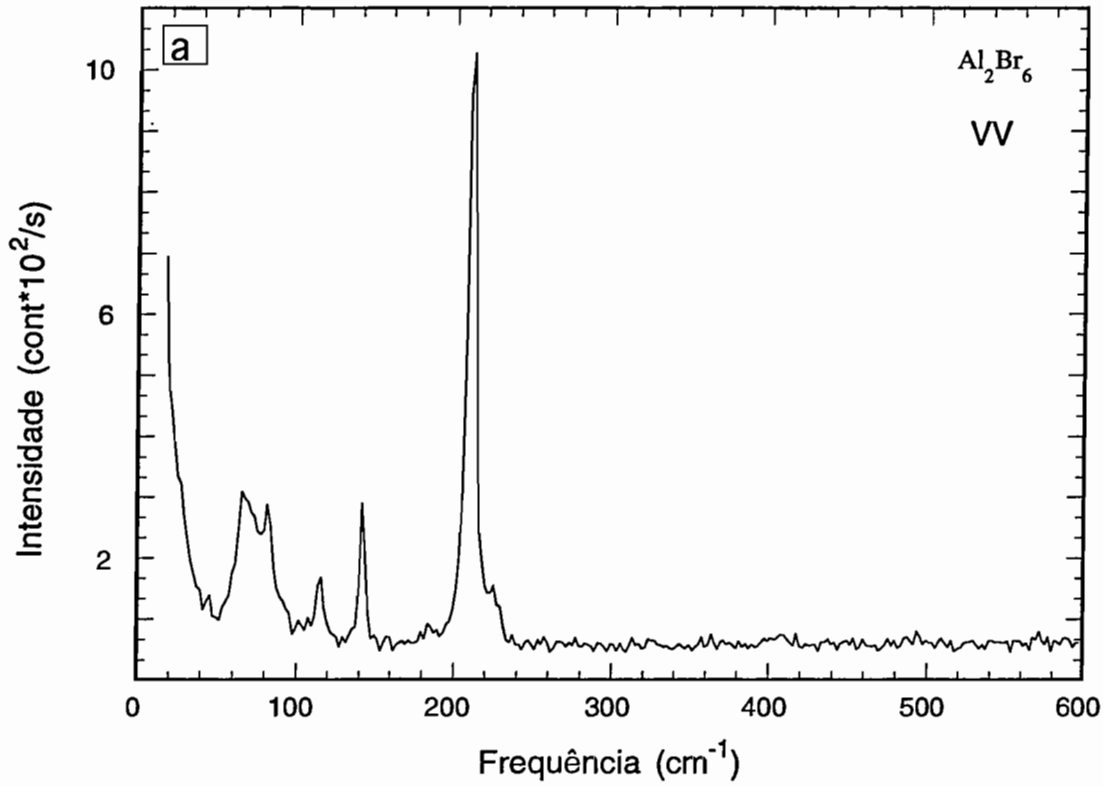


Fig.3-23: Espectros: (a) VV e (b) VH do composto Ga_2Br_6: T = 395K; λ = 5308.66 Å; 100 mW; fendas = 100 μm; passos =2 cm^{-1}.



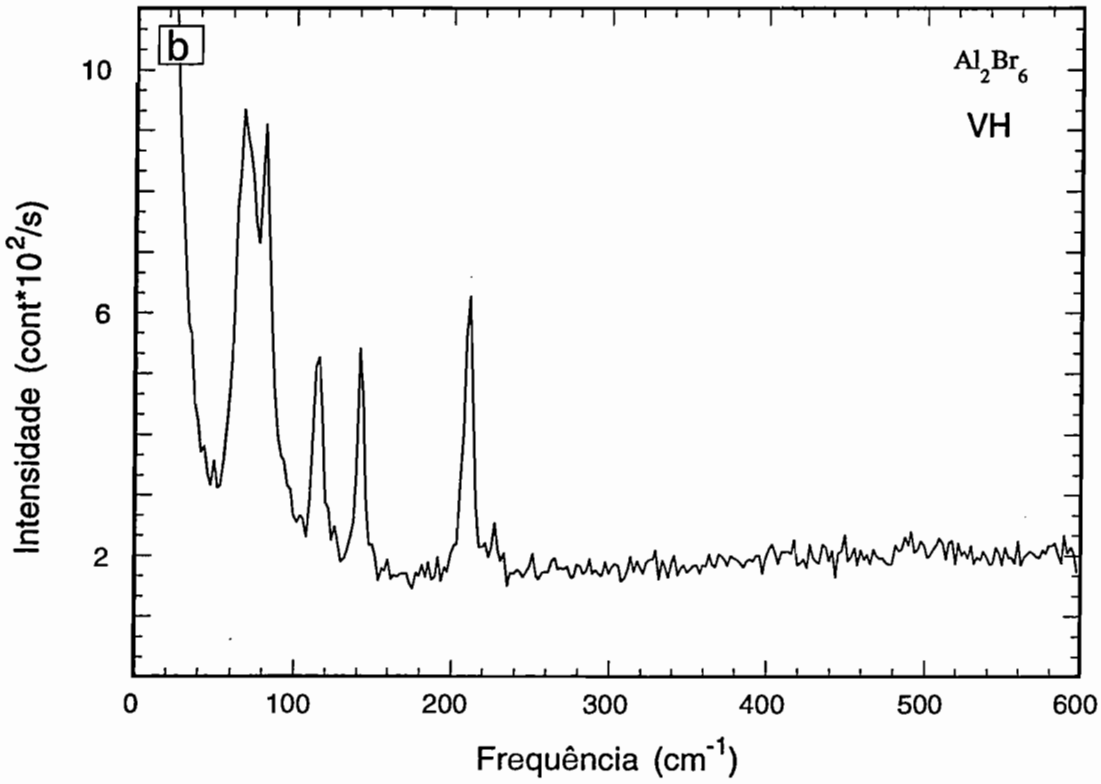


Fig.3-24: Espectros (a) VV e (b) VH do composto Al_2Br_6: T = 390K, λ = 5208.32 Å, 100 mW, fendas = 130 μm, passos = 2 cm^{-1}.

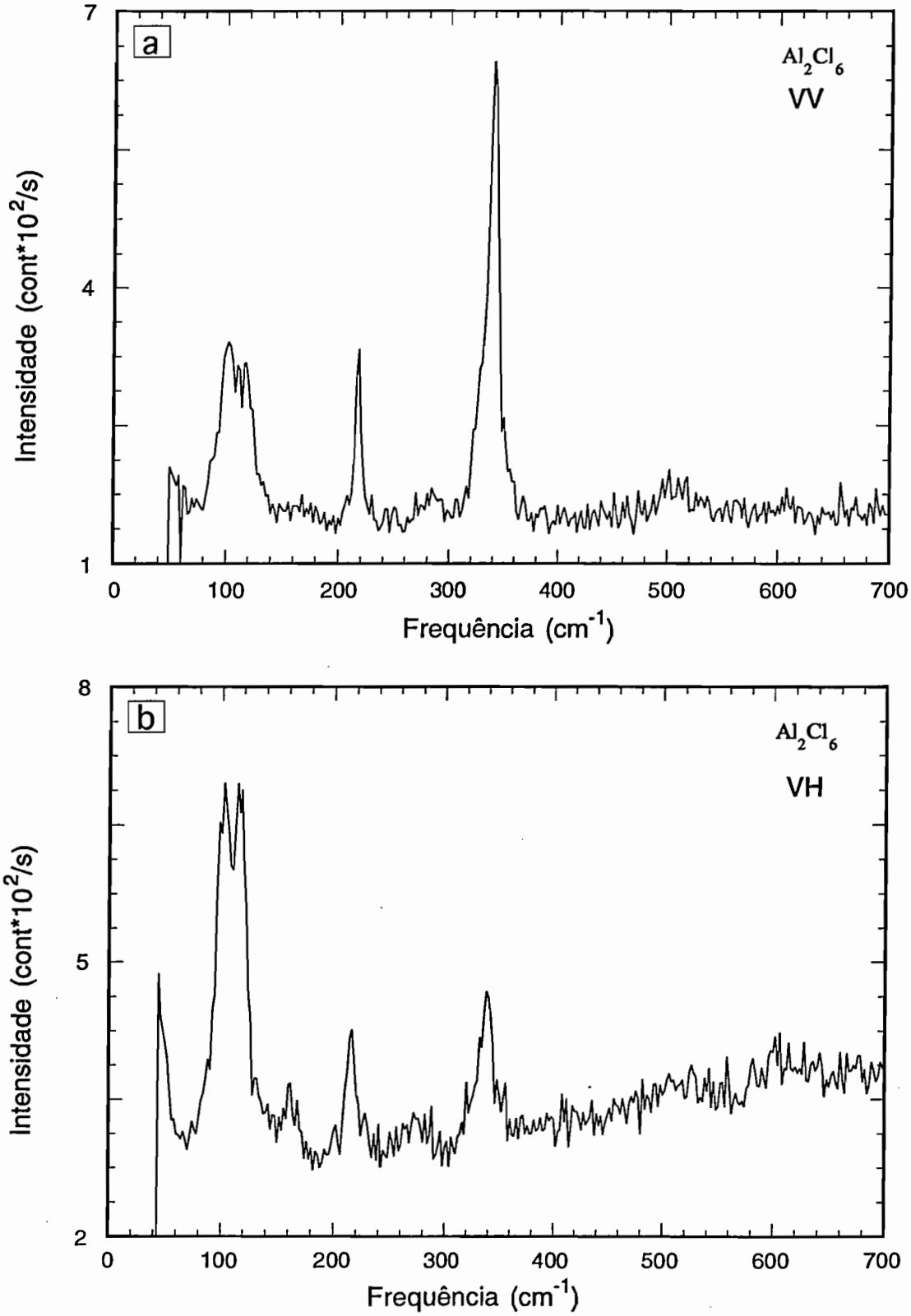


Fig.3-25: Espectros (a) VV e (b) VH do composto Al_2Cl_6: T = 4 87K; λ = 4762 43 Å; 200 mW; fendas = 130 μm; passos = 2 cm^{-1}.

Tabela 3-3: Valores da razão de despolarização, ρ, para as linhas mais intensas; frequências em cm^{-1}; classificação: p = polarizada, dp = despolarizada.

Ga_2I_6			Ga_2Br_6			Al_2Br_6			Al_2Cl_6		
Freq	ρ	class	Freq	ρ	class	Freq	ρ	class	Freq	ρ	class
50	0.8	dp	62	1.0	dp	68	0.7	dp	102	0.9	dp
65	0.9	dp	69	1.0	dp	81	0.8	dp	118	0.9	dp
			84	0.9	dp	115	0.8	dp	165	1.3	dp
85	0.5	p	118	0.4	p	142	0.4	p	218	0.3	p
142	0	p	201	0	p	210	0.1	p	340	0.1	p

3.5.Análise e Discussão dos dados

Nos compostos GaI_3, $GaBr_3$ e $AlBr_3$, os espectros Raman quase não mudam da fase sólida para a fase líquida, como vemos pelas as Figuras 3-14 a 3-16, e examinando o comportamento com a temperatura (representado nas Figuras 3-18 a 3-20), indicando que a estrutura da fase sólida mantém-se na fase líquida.

No caso do $AlCl_3$, os espectros são marcadamente diferentes, como vemos na Figura 3-17, evidenciando que houve uma mudança na estrutura. Por outro lado, os espectros dos compostos GaI_3, $GaBr_3$, $AlBr_3$ e $AlCl_3$ líquidos são muitos similares entre si, com propriedades de polarização semelhantes (Tabela 3-3), o que é uma forte indicação de estrutura análoga.

Através da observação dos espectros e das previsões teóricas do número de frequências vibracionais, é feita a escolha do modelo molecular mais provável. Pelo número de linhas presentes nos espectros dos líquidos, variando entre nove no caso do GaI_3 e doze nos outros compostos, pode-se descartar a hipótese de os compostos serem constituidos por monômeros planos ou piramidais. Para um monômero plano, a simetria do grupo puntual da molécula é D_{3h}, para a qual são previstos tres modos ativos em Raman. No caso piramidal, a simetria é C_{3v}, sendo previstos quatro modos ativos em Raman. A hipótese de dímeros possuindo simetria D_{2h} com nove modos ativos em Raman previstos, está mais de acordo com o número de linhas observadas nos espectros. Em vista de discordâncias existentes na literatura[33] quanto ao número de modos de dada simetria, refizemos, para a molécula dimérica, o procedimento da referência 30, apresentado na secção 3.2 deste Capítulo. Desta análise resultam o número de frequências de vibração para esta molécula: são 18 modos normais, sendo 9 ativos em Raman, 8 ativos no infravermelho e 1 modo inativo.

A identificação da simetria de cada modo normal na fase sólida seria possível se conhecêssemos a orientação de cada molécula em relação à geometria de espalhamento. Como as amostras recristalizadas nos tubos de quartzo não permitiram fazer orientação, a única informação experimental disponível para a identificação dos modos de vibração, veio das medidas de razão de despolarização na fase líquida. Os modos com simetria A_g, de acordo com a referência 31, podem ter valores de razão de despolarização, ρ, variando entre 0 e 3/4, enquanto que para todos os modos B_{1g} e B_{2g}, $\rho = 3/4$. Assim, apenas os modos com $\rho < 3/4$ podem ser identificados como A_g, sendo que para os outros modos não se pode afirmar nada. Baseados em nossos resultados, apresentados na Tabela 3-3, podemos sem dúvida identificar apenas dois modos A_g: 85 e 142 cm^{-1} no GaI_3; 118 e 201 cm^{-1} no $GaBr_3$; 142 e 210 cm^{-1} no $AlBr_3$; 218 e 340 cm^{-1} no $AlCl_3$. Esta designação é consistente com trabalhos anteriores na literatura[18].

Para uma identificação completa dos outros modos, é necessário se basear em modelos teóricos e cálculos. No modelo que escolhemos, com a molécula dimérica esquematizada na Figura 3-1, a escolha das constantes de força não inclui explicitamente nenhuma das constantes de ligação *bond bending* introduzidas em outros trabalhos[21-26]. Este modelo também não leva em conta que as ligações metal-halogêneo no-plano e fora-do-plano não são equivalentes, e que as ligações halogêneo-halogêneo podem ser dividadas, em princípio, em tres ligações inequivalentes[20]. Inclusão de todas estas constantes de força diferentes produzem ajustes muito mais acurados, porém deixam as mesmas dúvidas a respeito das designações dos modos normais.

Na secção 3.2, encontra-se a dedução das expressões usadas para calcular as frequências dos modos normais baseados no modelo proposto.

Os dois modos A_g identificados foram ajustados às frequências experimentais. O cálculo foi feito através da variação das constantes na matriz dada pela expressão (3.5). Com as constantes de força obtidas desse ajuste, as outras frequências Raman foram calculadas pelas expressões (3.6) a (3.10). As frequências dos modos Infravermelhos também foram calculadas com este modelo, usando as expressões (3.11) a (3.15), para efeito de comparação com medidas na literatura.

Processo de ajuste:

Nas Figuras 3-14 a 3-17, pode-se verificar a semelhança dos espectros na fase líquida para todos os materiais. Existe uma banda intensa a baixas frequências, contendo dois a tres picos não resolvidos completamente, os quais são despolarizados, dois picos polarizados a frequências intermediárias, sendo o de maior frequência o mais intenso em todos os espectros e, a altas frequências, dois ou tres picos ou bandas mais fracas.

A tentativa para o valor inicial de k_1 foi feita supondo-se apenas a interação entre um átomo metálico e o halogêneo. Com k_1 inicial, variamos k_2 em (3.5) e calculamos as frequências. A incerteza na atribuição das quatro frequências A_g calculadas, às duas experimentais, foi resolvida impondo-se que a coordenada normal da linha mais forte em todos os espectros seja associada a um modo respiratório. Dos nossos cálculos, este modo corresponde à ω_3, a 3ª frequência, em ordem crescente resultante da matriz A_g (equação 3.5). Este processo fixa $0.2k_1 < k_2 < 0.5k_1$, porém sempre subestima a frequência do modo A_g imediatamente abaixo, ω_2. Para melhorar o ajuste, testamos duas possiblidades: incluir uma constante de força de interação metal-metal (k_3), ou remover a degenerescência das constantes de força de interação metal-halogêneo no-plano e fora-do-plano. Abandonamos a última escolha, pois esta levou a valores para k_1 no-plano menores do que fora-do-plano, o que não parece razoável, levando-se em conta que os dados de difração para os compostos, disponíveis na literatura[13] fornecem a distância metal-halogêneo no-plano menor que fora-do-plano.

A inclusão da constante de força k_3 metal-metal também é sugerida por alguns investigadores[33], e sustentada pelo fato de que embora os halogêneos se desviem de um tetraedro regular por apenas ~ 5%, os átomos metálicos estão dispostos longe um do outro com respeito ao centro do tetraedro, o que pode ser uma indicação de interação repulsiva entre eles.

Com os dois modos A_g experimentalmente identificados, obtivemos k_1, k_2 e k_3 para os quatro compostos. Com essas constantes de força obtidas, as frequências dos outros modos vibracionais foram calculadas pelas equações (3.6) a (3.19).

Inicialmente foi obtido um conjunto k_1, k_2, k_3, para cada composto apresentado na Tabela 3-4, os quais diferem muito pouco entre si. As frequências Raman assim calculadas estão na Tabela 3-5. Este resultado é melhor visualizado na Figura 3-26: nesta figura, os pontos pretos representam as frequências experimentais na fase líquida, e os outros símbolos representam os pontos calculados pelo conjunto de constantes de força diferentes para cada composto; as linhas pontilhadas, unindo os pontos calculados, servem de guias para identificar as frequências de mesma designação nos quatro compostos: triângulos representam o modo A_g, B_{1g} são diamantes, B_{2g} são círculos, e B_{3g} são cruzes.

Os resultados do conjunto de constantes de força diferentes para cada composto ajustam as frequências dos modos A_g (triângulos) aos experimentais muito bem (90 % de acerto), com excessão de frequência A_g mais alta. As frequências mais baixas dos modos B_{1g} e B_{2g} podem ser designados tentativamente nos compostos Al_2Cl_6 e Al_2Br_6. No Ga_2Br_6 e Ga_2I_6, as freqências experimentais mais baixas estão muito próximas umas das outras, não sendo possível fazer uma designação sem ambiguidades. O modo B_{3g} provavelmente não é visto experimentalmente. Quanto à frequência mais baixa, de acordo com o modelo, é um modo A_g: experimentalmente, através das medidas de razão de despolarização, não foi possível distinguir se a linha é polarizada ou despolarizada, tornando esse *assignment* ambíguo. Finalmente, todas as frequências mais altas (> 300 cm^{-1}) foram subestimadas nos cálculos

O aspecto notável deste modelo é que, com apenas duas frequências experimentalmente identificadas, as características dos espectros medidos foram reproduzidas.

Tabela 3-4: Constantes de força (diferentes) ajustadas aos quatro compostos, em mdina / Å.

	k_1	k_2	k_3
Ga_2I_6	0.70	0.18	0.35
Ga_2Br_6	0.86	0.22	0.50
Al_2Br_6	0.79	0.28	0.70
Al_2Cl_6	0.97	0.32	0.74

Tabela 3-5: Frequências Raman calculadas usando constantes de força diferentes para cada composto.

Simetria do modo	Frequências (cm^{-1})			
	Ga_2I_6	Ga_2Br_6	Al_2Br_6	Al_2Cl_6
A_g	41	58	65	103
B_{2g}	51	66	85	121
B_{3g}	59	84	95	152
B_{1g}	69	90	114	165
A_g	87	119	143	218
A_g	143	200	209	339
B_{1g}	174	209	282	351
B_{2g}	183	222	292	369
A_g	219	261	406	457

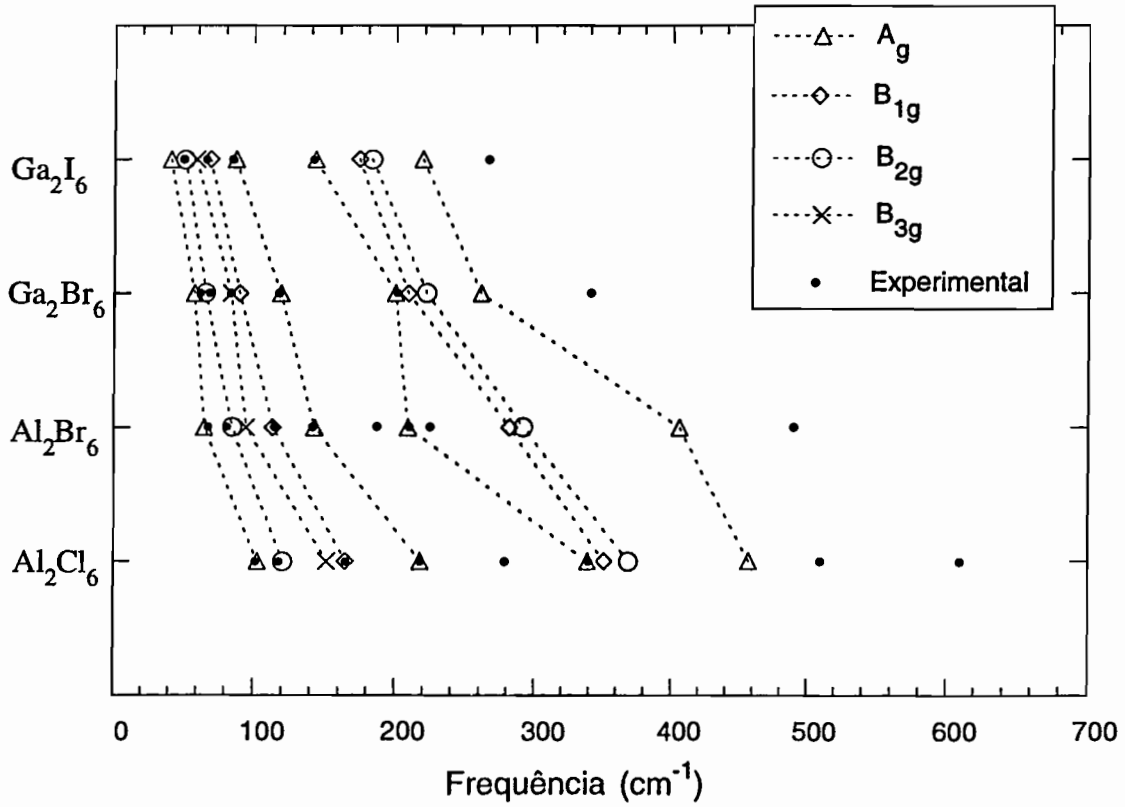


Fig.3-26: Comparação entre frequências experimentais (pontos pretos) e resultantes de ajustes e cálculos (outros símbolos), usando o conjunto de constantes de força diferentes para cada composto. As linhas pontilhadas, unindo os pontos calculados, servem de guia para indicar as frequências de mesma designação nos quatro compostos.

Como o nosso modelo é muito simples, o mais interessante para identificar um comportamento geral nestes compostos, é considerar um composto hipotético MX_3, onde M=metal e X=halogêneo, possuindo um conjunto de constantes de força "médias", isto é, ajustadas simultaneamente aos quatro compostos. Este resultado é apresentado na Tabela 3-6. Mudando-se apenas as massas, calculamos as frequências dos modos vibracionais, cujos valores estão nas Tabelas 3-7 a 3-10. O resultado deste ajuste está representado na Figura 3-27. Comparando as Figuras 3-26 e 3-27, percebe-se que, embora as frequências dos dois modos A_g identificados não sejam tão bem ajustadas pelo "conjunto médio", as tendências gerais nos espectros se mantém.

Tabela 3-6: Constantes de força "médias," em unidades de m dina / Å, para o composto hipotético MX_3.

MX_3:	k_1= 0.79	k_2= 0.26	k_3= 0.35

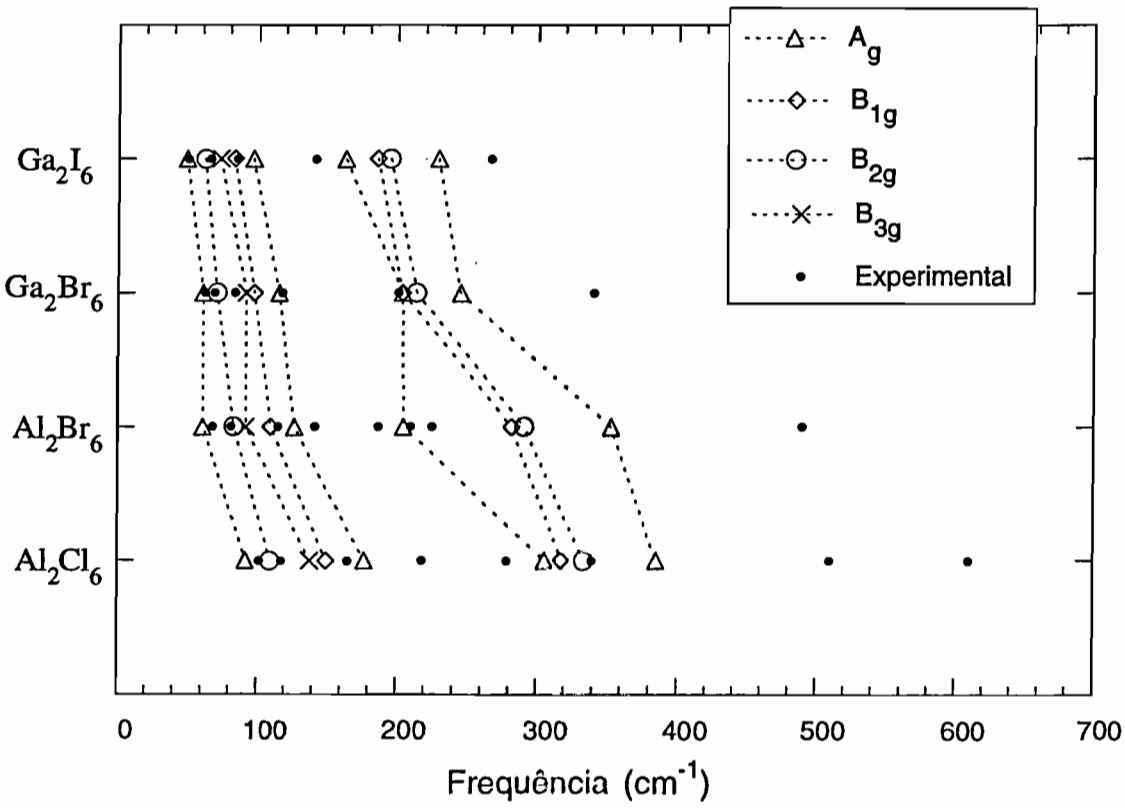


Fig.3-27: Comparação entre as frequências Raman experimentais (pontos pretos) e as calculadas (outros símbolos), por meio do conjunto de constantes de força "médias". As linhas pontilhadas servem para indicar os modos de mesma designação nos compostos.

As características gerais dos espectros Raman experimentais, contendo uma banda formada por quatro modos a baixas frequências, dois modos A_g a frequências intermediárias e alguns modos a altas frequências, são bem reproduzidas por este modelo simples. Quantitativamente, mesmo usando constantes de força diferentes para cada material, as altas frequências são subestimadas. Os cálculos das frequências Infravermelhas usando esse conjunto de constantes de força "médias", encontram-se nas Tabelas 3-7 a 3-10.

L. Curtiss[28] determinou as estruturas e frequências vibracionais dos dímeros Al_2Cl_6, Al_2Br_6 e Ga_2Br_6 na fase gasosa, usando a teoria *ab initio* do orbital molecular. Comparando seus resultados com as nossas medidas na fase líquida, e com resultados experimentais da fase gasosa[34], percebe-se um acordo muito bom entre cálculos e dados experimentais, como é visto nas Tabelas 3-7 a 3-10. No entanto, devido à falta de dados estruturais (o desenvolvimento de uma base[28]) para o Ga_2I_6, os cálculos de *ab initio* não puderam ser feitos[28], sendo assim, o nosso modelo simples tem seu ponto forte na predição das posições prováveis das frequências infravermelhas para o Ga_2I_6. Nas Tabelas 3-7 a 3-10, apresentamos nossos resultados experimetais na fase líquida incluindo as frequências mais fracas, os resultados dos cálculos com modelo de mesmas constantes de força, os resultados dos cálculos ussando *ab -inito* , e os dados experimentais na fase gasosa, da literatura[34]. Os resultados de *ab-initio* apresentam uma concordância excelente com as nossas medidas e com os resultados da fase gasosa. A ordem dos modos normais, preditos pelo modelo de constantes de força, somente difere no Al_2Br_6, em que o modo B_{2g} mais baixo está abaixo de B_{3g}, cuja ordem é inversa aos cálculos de *ab-initio*. Uma melhor concordância entre nossos cálculos e os apresentados nestas tabelas, é obtida refinando-se as constantes de força, como apresentamos na Tabela 3-5. O ponto mais importante neste modelo é que ele consiste numa maneira simpes de prever os espectros de moléculas com estrutura análoga.

A partir do nosso modelo, calculamos as amplitudes dos movimentos atômicos para cada um dos modos normais de vibração. Como são semelhantes, porém não iguais aos da referência 16, estão esquematizados na Figura 3-28. A Tabela 3-11 contém as razões das amplitudes dos movimentos atômicos, calculados para os quatro compostos. Estão normalizados para cada modo normal independentemente, em relação à uma das coordenadas, indicada no Referencial da Figura 3-28. Os movimentos atômicos desenhados correspondem ao composto Ga_2Br_6, porém diferem pouco para os outros compostos, como vemos na Tabela 3-11.

3.6.Conclusões

Através de espalhamento Raman foram medidas as frequências vibracionais dos compostos GaI_3, $GaBr_3$, $AlBr_3$ e $AlCl_3$, nas formas cristalinas e de sal fundido. Os compostos GaI_3, $GaBr_3$ e $AlBr_3$, mantém no estado líquido, as unidade diméricas presentes no estado cristalino. No composto $AlCl_3$, o processo de fusão leva os átomos de Al, coordenados octaedricamente no cristal, para um líquido molecular de unidades Al_2Cl_6, confirmando estudo prévios baseados em espalhamento de raios-X e de neutrons. Foi proposto um modelo simples de constantes de força, o qual foi usado no ajuste aos dados experimentais das frequências Raman, reproduzindo qualitativamente as características dos espectros. Este modelo pode ser usado como ferramenta para a previsão das posições das freqências vibracionais, onde métodos mais sofisticados não são fáceis de serem aplicados.

Tabela 3-7: Frequências vibracionais dos modos normais em Al_2Cl_6, em unidades de cm^{-1} Os cálculos de *ab-initio* foram feitos para a fase gasosa a 0 K, enquanto as medidas e os cálculos com constantes de força foram feitos para a fase líquida. Também estão incluídos os valores experimentais da literatura para Al_2Cl_6 na fase gasosa .

Modo	Calculadas cte de força	Calculadas *ab-initio*	Experimentais líquido¶	Experimentais Gás†
B_{1u}	0	23.4		[10]
A_u	80	68.5		[60]
A_g	92	102.1	102	99
B_{2g}	110	125.7	118	116
B_{2u}	114	137.8		135
B_{3u}	126	149.7		144
B_{3g}	138	126.0		[161]
B_{1g}	150	177.7	165	166
B_{1u}	154	190.6		175
A_g	177	232.4	218	217
B_{3u}	279	329.0		320
A_g	306	350.7	340	336
B_{1g}	318	266.6	279 (f)	289
B_{3u}	325	497.1		484
B_{2g}	334	635.6	610 (f)	610
B_{1u}	335	647.0		625
B_{2u}	351	430.3		420
A_g	385	537.2	510 (f)	501

¶ (f) indica linha fraca.

† da ref.40; valores entre colchetes são estimados; as designações das simetrias das frequências são baseados em modelos, não sendo puramente experimentais.

Tabela 3-8: Frequências vibracionais dos modos normais em Al_2Br_6, em unidades de cm^{-1} Os cálculos de *ab-initio* foram feitos para a fase gasosa a 0 K, enquanto as medidas e os cálculos com constantes de força foram feitos para a fase líquida. Também estão incluídos os valores experimentais da literatura para Al_2Br_6 na fase gasosa.

Modo	Calculadas cte de força	Calculadas *ab-initio*	Experimentais líquido¶	Experimentais Gás†
B_{1u}	0	13.3		[8]
A_u	53	43.5		[30]
A_g	61	63.5	68	59
B_{2g}	83	85.6	81	76
B_{2u}	83	90.4		90
B_{3u}	88	97.2		[110]
B_{3g}	93	79.2	75 (f)	[67]
B_{1g}	110	124.9	115	114
B_{1u}	111	118.7		112
A_g	127	150.7	142	139
B_{3u}	190	209.1		199
A_g	205	215.8	210	[250]
B_{1g}	282	214.5	185 (f)	203
B_{3u}	286	394.1		376
B_{2g}	291	514.6	486 (f)	489
B_{1u}	292	523.1		500
B_{2u}	301	360.5		346
A_g	353	436.9	411 (f)	409

¶ (f) indica linha fraca.

† da ref.40; valores entre colchetes são estimados;

Tabela 3-9: Frequências vibracionais dos modos normais em Ga_2Br_6, em unidades de cm^{-1} Os cálculos de *ab-initio* foram feitos para a fase gasosa a 0 K, enquanto as medidas e os cálculos com constantes de força foram feitos para a fase líquida.

Modo	Calculadas cte de força	Calculadas *ab-initio*	Experimentais líquido¶
B_{1u}	0	7.9	
A_u	53	41.1	
A_g	61	58.9	62
B_{2g}	71	73.7	69
B_{2u}	74	82.3	
B_{3u}	83	86.3	
B_{3g}	92	74.6	
B_{1g}	98	90.8	84
B_{1u}	101	107.2	
A_g	116	128.7	118
B_{3u}	184	194.8	
A_g	204	207.8	201
B_{1g}	204	151.5	
B_{3u}	210	285.5	
B_{2g}	214	367.0	341 (f)
B_{1u}	216	371.1	
B_{2u}	326	306.9	290
A_g	245	436.9	411 (f)

¶ (f) indica linha fraca.

Tabela 3-10: Frequências vibracionais dos modos normais em Ga_2I_6, em unidades de cm^{-1} Os cálculos de *ab-initio* foram feitos para a fase gasosa a 0K, enquanto as medidas e os cálculos com constantes de força foram feitos para a fase líquida.

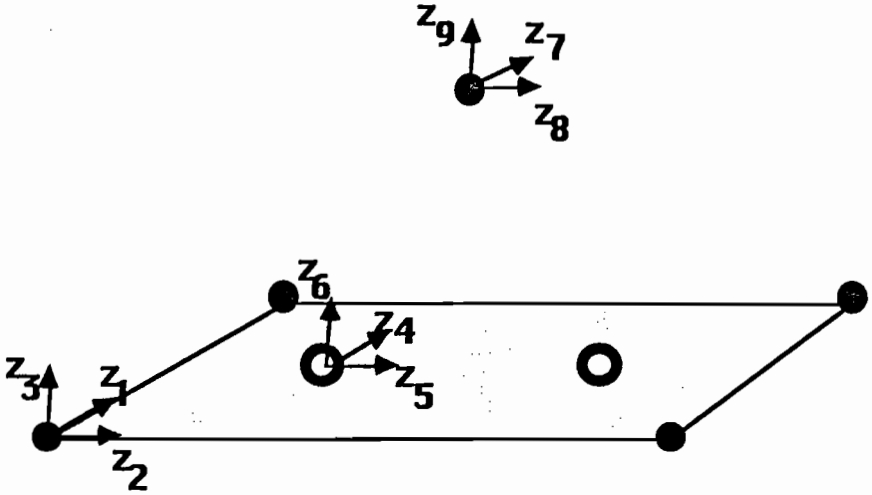
Modo	Calculadas cte de força	Experimentais líquido¶
B_{1u}	0	
A_u	42	
A_g	49	50
B_{2g}	62	
B_{2u}	63	
B_{3u}	68	
B_{3g}	73	
B_{1g}	83	65
B_{1u}	85	
A_g	97	85
B_{3u}	150	
A_g	163	142
B_{1g}	186	
B_{3u}	189	
B_{2g}	195	
B_{1u}	195	
B_{2u}	203	
A_g	229	225

¶ (f) indica linha fraca.

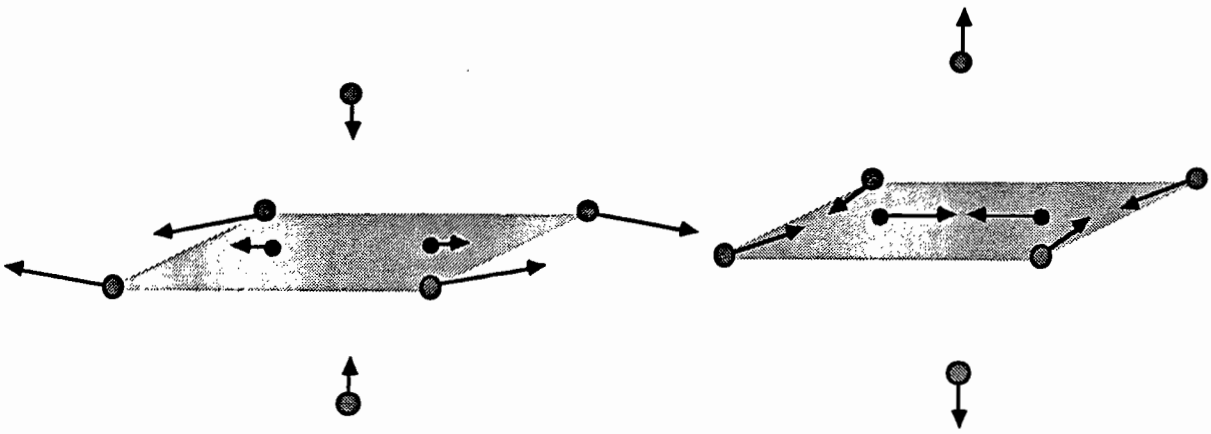
Tabela 3-11: Razão das amplitudes dos movimentos atômicos para as moléculas diméricas, calculados segundo o modelo proposto.

Modo	Amplitude	Freq.	Ga_2I_6	Ga_2Br_6	Al_2Br_6	Al_2Cl_6
A_{1g}	z_1:z_5:z_2:z_9	ω_1	1:-0.6:-2.5:-0.7	1:-0.7:-2.4:-0.7	1:-0.6:-2.3:-0.6	1:-0.6:-2.4:-0.7
		ω_2	1:1.2:0.2:1.1	1:1.3:0.1:1.1	1:1.1:0.2:1.1	1:1.3:0.2:1.1
		ω_3	1:-0.3:0.7:-1.8	1:-0.5:0.7 :-1.5	1:-0.3:0.7: -2	1:-0.5:0.7:-1.1
		ω_4	1:-6.5:0.6:2.1	1:-4.6:0.5:3	1:-10:0.6:1.9	1:-4.7:0.5:2.4
B_{1g}	z_6:z_3:z_8	ω_1	1 : -0.5 : 1	1 : -0.5 : 0.9	1 : -0.5 : 1.2	1:-0.5:0.9
		ω_2	1 : 3.8 : -0.5	1 : 9 : -0.9	1 : 1.5 : -0.3	1:7 :-0.8
B_{2g}	z_4:z_2:z_1	ω_1	-1:-0.7:-0.4	-1:-0.7:-0.3	-1:-0.7:-0.4	-1:-0.7:-0.3
		ω_2	-1:0.2:0.3	-1: 0.4 :0.5	-1:0.1:0.2	-1:0.3:0.4
B_{3g}	z_3:z_7	ω	-1 : 2	-1 : 2	-1 : 2	-1 : 2
A_u	z_3	ω	1	1	1	1
B_{1u}	z_4:z_2:z_1:z_7	ω_1	1:0.6:0.3:1	1:0.6:0.2:1	1:0.6:0.4:1	1:0.6:0.2:1
		ω_2	1:-0.2:-0.3:0.07	1:-0.4:-0.5:0.2	1:-0.1:-0.2:0.02	1:-0.4:-0.4:0.1
B_{2u}	z_6:z_3:z_9	ω_1	-1:0.7:-0.9	-1:0.8:-0.8	-1:0.6:-0.9	-1:0.8:-0.8
		ω_2	-1:-0.03:0.6	-1:-0.06:1	-1:-0.01:0.4	-1:-0.05:0.9
B_{3u}	z_5:z_1:z_2:z_8	ω_1	-1:-1:0.7:-0.8	-1:-1:0.8:-0.7	-1:-1:0.6:-0.9	-1:-1:0.7:-0.8
		ω_2	-1:-2:-1:3	-1:-0.5:-0.5:2	-1:-2:-2:4	-1:-0.7:-0.6:2
		ω_3	-1:0.3:0.2:-0.2	-1:0.6:0.4:-0.08	-1:0.1:0.1:0.2	-1:0.5:0.3:0.2

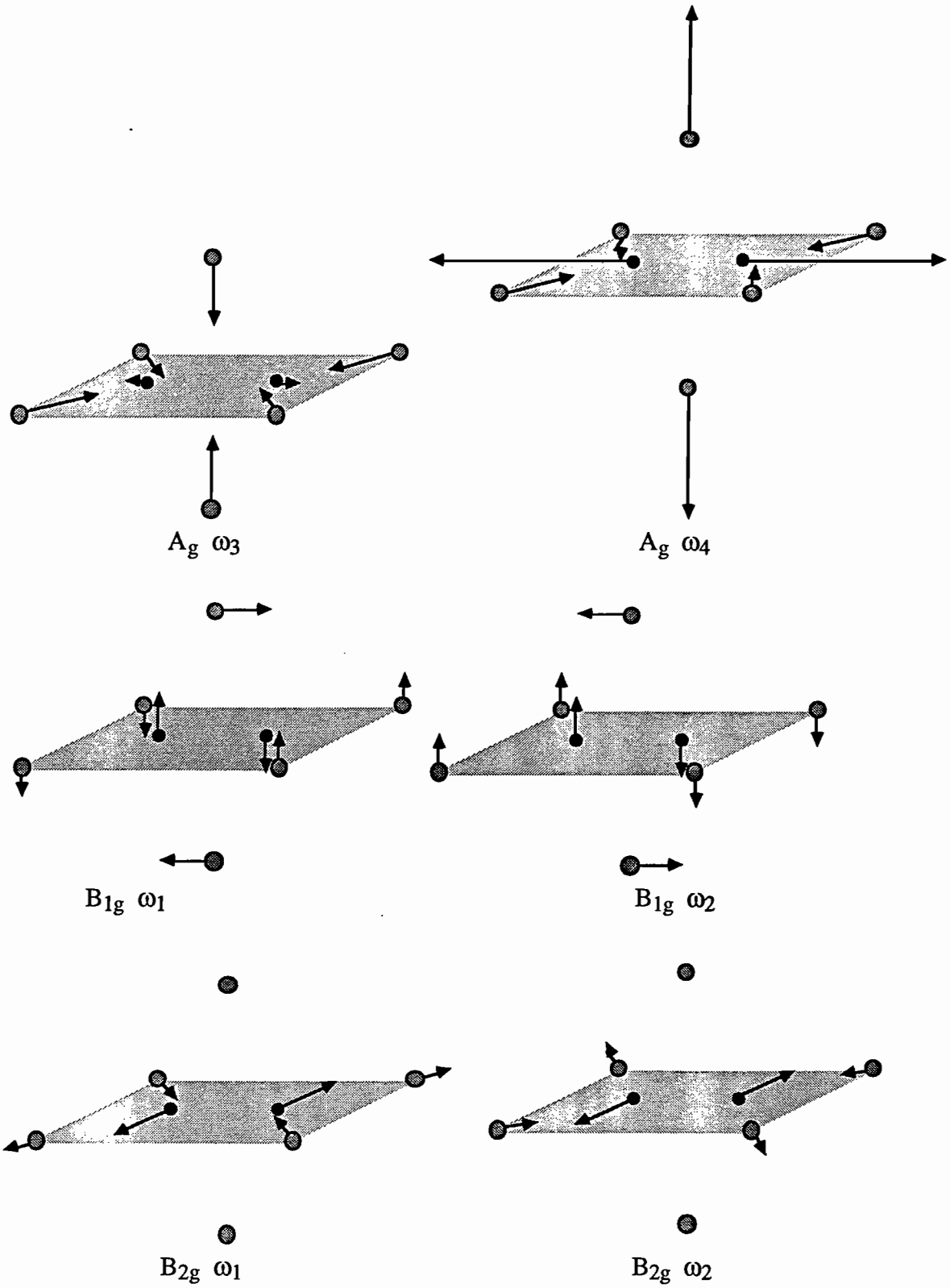
FIGURA 3-28: Deslocamentos atômicos na molécula dimérica, segundo nosso modelo de constantes de força. A primeira figura é o referencial, as seguintes são os movimentos em cada modo normal de vibração.

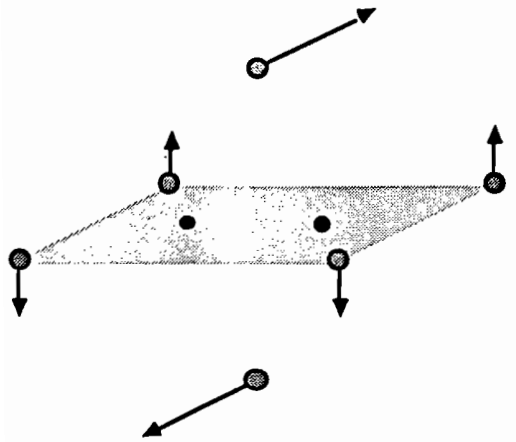


Referencial para os deslocamentos atômicos calculados, representados nas figuras.

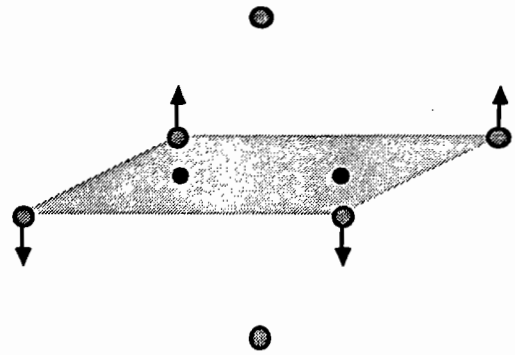


A_g ω_1 A_g ω_2

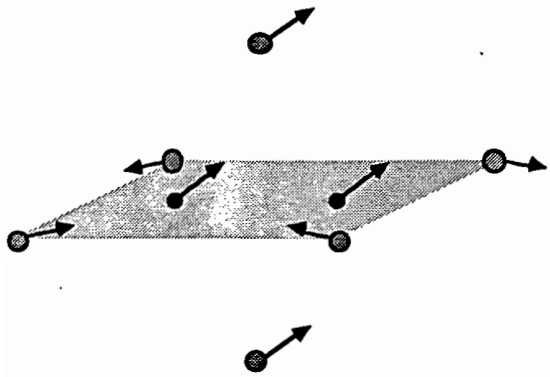

A_g ω_3
A_g ω_4
B_{1g} ω_1
B_{1g} ω_2
B_{2g} ω_1
B_{2g} ω_2



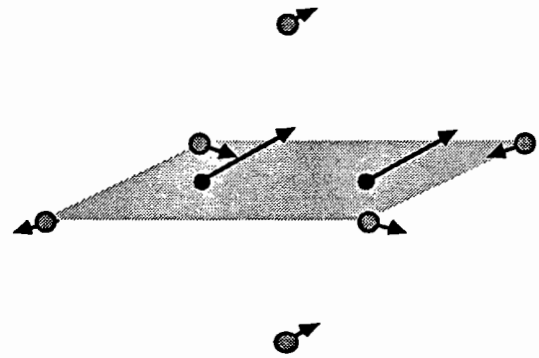
B_{3g} ω



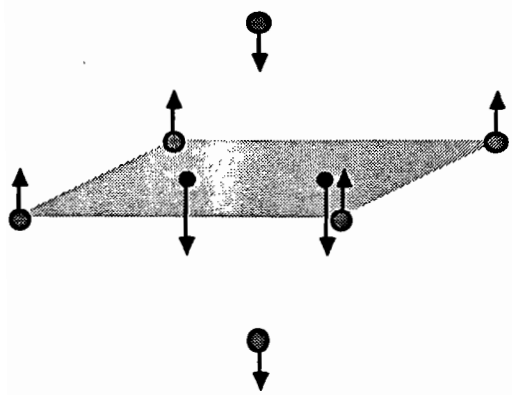
A_u



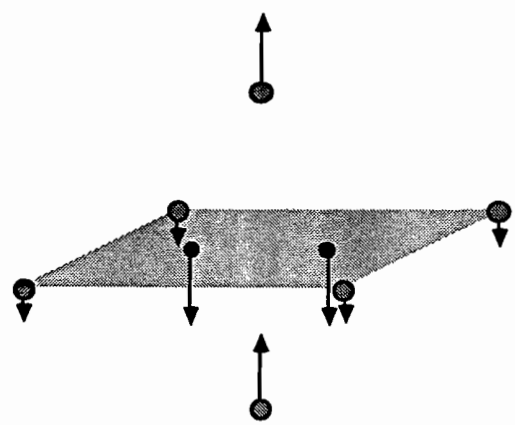
B_{1u} ω_1



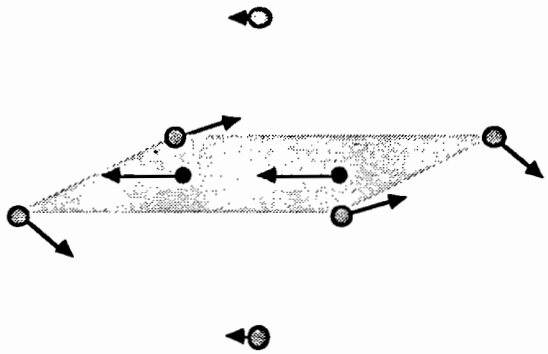
B_{1u} ω_2



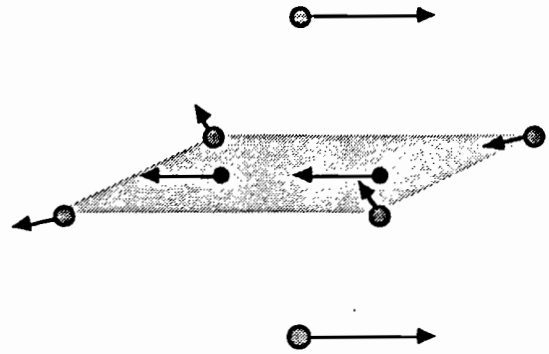
B_{2u} ω_1



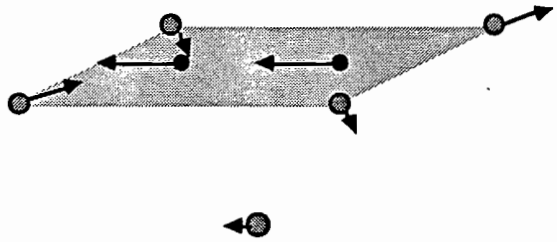
B_{2u} ω_2



B_{3u} ω_1



B_{3u} ω_2



B_{3u} ω_3

CAPÍTULO 4

Espalhamento Raman a Altas Temperaturas no Rutilo TiO_2

4.1.Introdução

Quando se deseja estudar materiais que não estejam disponíveis ou que, por algum motivo não sejam adequados ao tipo de experimento proposto, é uso comum fazer a investigação em um material análogo. O TiO_2 na forma de rutilo tem a mesma estrutura que a *stishovite*, uma forma do SiO_2 a altas pressões, considerada uma das fases mais importantes no manto terrestre[1]. Esta abordagem faz com que a dependência das propriedades estruturais do TiO_2, com a pressão e a temperatura, tenham um interêsse muito grande em planetologia e física dos minerais[1].

O estudo das propriedades dinâmicas correlaciona mudanças nas estruturas, ou são indicativos de uma mudança de fase estrutural. Resultados de investigações anteriores sobre os efeitos da pressão e da temperatura, na estrutura do rutilo, encontram-se nas referências 2 e 3. Os efeitos da pressão uniaxial nos modos Raman são relatados nas referências 5 e 6. Samara e Peercy, na referência 4, fizeram um estudo detalhado dos efeitos da temperatura (na faixa 4-500K) e da pressão hidrostática (entre 0-40kbar) nas constantes dielétricas estáticas e nas frequências dos quatro fônons do rutilo TiO_2 ativos em Raman, como também no modo ferroelétrico. Em seu trabalho investigaram as anarmonicidades resultantes da interação entre os modos normais de vibração, as quais têm um papel importante na dinâmica de rede. Esses efeitos anarmônicos fazem com que as energias dos modos normais sejam dependentes da temperatura. Esta dependência surge de duas maneiras diferentes: um efeito puramente de volume, associado à expansão térmica do cristal, e um efeito puramente de temperatura, presente mesmo se o volume do cristal fosse mantido constante. Medidas da dependência com a temperatura e a pressão dessas propriedades possibilitam a separação das contribuições puramente de volume e puramente de temperatura, para a determinação da magnitude e origem das anarmonicidades. Samara e Peercy também mostraram em seu trabalho que a dependência com a temperatura, à pressão constante, de vários fônons ópticos, é dominada pelo *shift* na frequência devido ao efeito puramente de temperatura, e que esse *shift* surge de anarmonicidades no potencial do cristal.

A determinação dos modos fundamentais e suas simetrias foi feita pela primeira vez por Pôrto et all[9], com medidas de espalhamento Raman utilizando luz polarizada em cristais orientados de rutilo TiO_2. Neste trabalho, mostraram a importância da orientação do plano x-y na determinação correta das designações dos modos B_{1g} e B_{2g}.

Uma característica que tem chamado a atenção dos investigadores são as bandas extras muito intensas, presentes nos espectros Raman. À banda localizada em torno de 230 cm^{-1} tanto se propôs tratar-se de uma banda combinatória, como ser resultante de um processo ordem-desordem na estrutura do rutilo[10]. Outros pesquisadores sustentam que esta banda, assim como a que aparece na região 320-360 cm^{-1} têm sua origem no espectro de segunda ordem[11]. Estudos de pós policristalinos também acusaram a presença destas fortes bandas[12]. Um estudo do espectro do rutilo a várias temperaturas foi sugerido ser de ajuda no esclarecimento desta questão.

Neste capítulo, apresentamos o resultado de uma investigação do efeito da temperatura nos modos Raman de primeira ordem do rutilo-TiO_2, na faixa de temperaturas 300-1000 K. O arranjo experimental está descrito na secção 4.2; o procedimento, bem como os resultados experimentais, são apresentados na secção 4.3; a análise dos dados e discussão encontram-se na secção 4.4; as conclusões estão na secção 4.5 .

A estrutura do rutilo-TiO_2 é tetragonal, Grupo Espacial P4/mnm, com duas unidades de TiO_2 por célula unitária, com simetria D_{4h}. Na Figura 4-1 está esquematizada a célula unitária do rutilo.

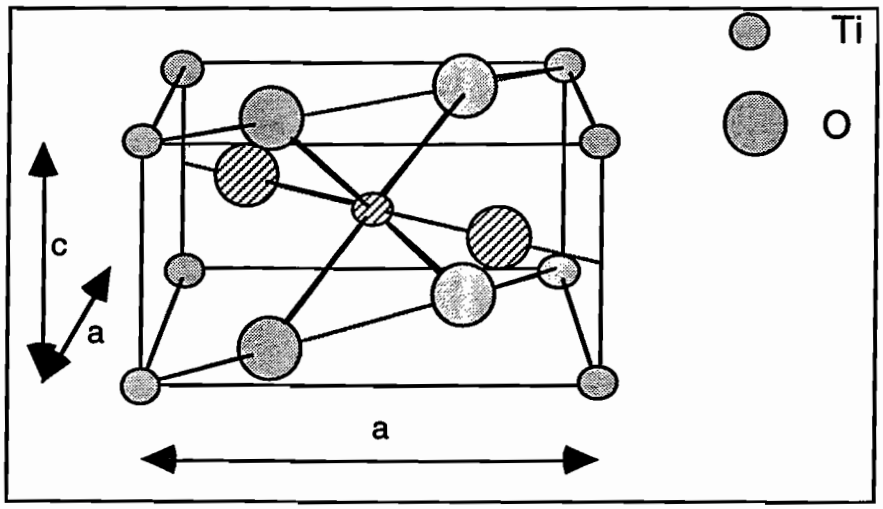


Fig.4-1: Esquema da célula unitária da estrutura do TiO_2.

Na célula unitária há 6 átomos, implicando num total de 15 (3N-3) modos vibracionais. Uma análise de Grupo em $\mathbf{k} \approx 0$ fornece a seguinte representação irredutível para os fônons ópticos[7]:

$$\Gamma = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u \qquad (4.1)$$

Os modos de simetria A_{2g} e B_{1u} são opticamente inativos. Os de simetria A_{2u} e E_u são ativos no Infravermelho. Os restantes são os quatro modos Raman fundamentais: A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} e E_g, aos quais correspondem os tensores de espalhamento:

$$\alpha(A_{1g}) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \; ; \; \alpha(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \; ; \; \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\alpha(B_{1g}) = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \; ; \; \alpha(B_{2g}) = \begin{bmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{4.2}$$

Os deslocamentos dos átomos, associados aos quatro modos ativos em Raman, para $\mathbf{k} \approx 0$, vistos ao longo do eixo-c, estão representados na Figura 4-2. Os símbolos hachurados correspondem aos mesmos átomos que na Figura 4-1 estão num plano inferior.

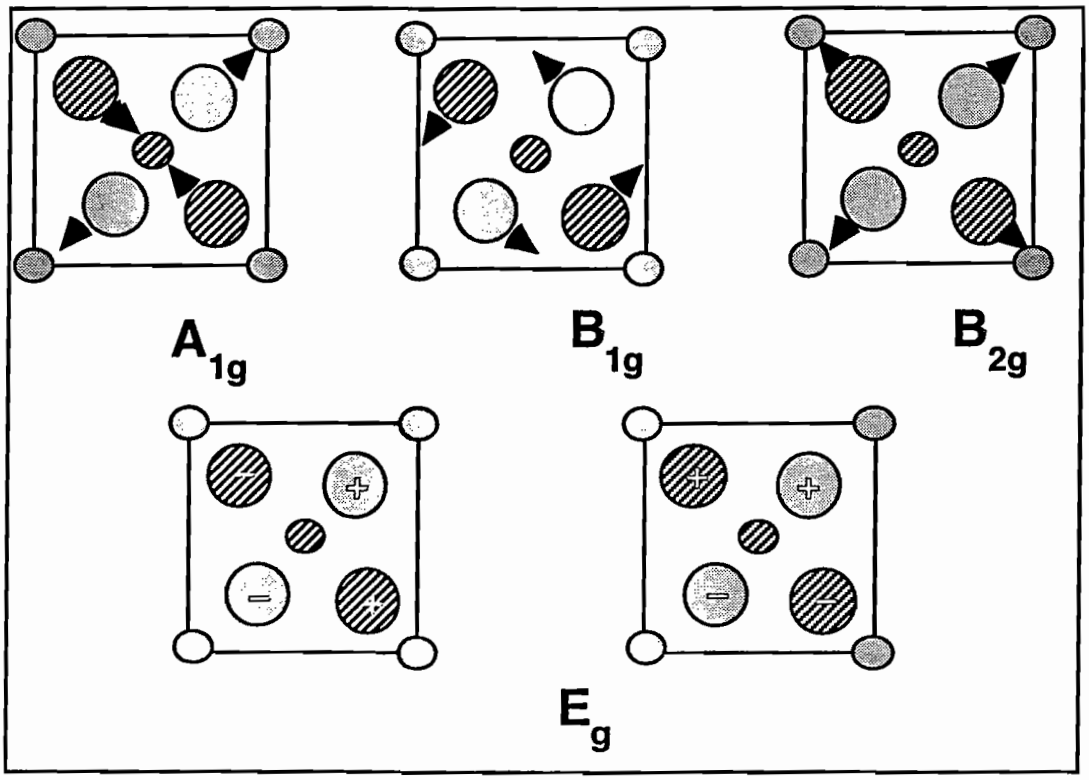


Fig 4-2: Deslocamento dos átomos,em $\mathbf{k} \approx 0$, vistos ao longo do eixo-c, associados aos modos vibracionais ativos em Raman.

4.2.Arranjo Experimental

O detalhamento do arranjo experimental está apresentado na Figura 4-3. É praticamente o mesmo usado nos experimentos com os sais fundidos, porém, devido às altas temperaturas envolvidas, usamos outro forno mais conveniente.

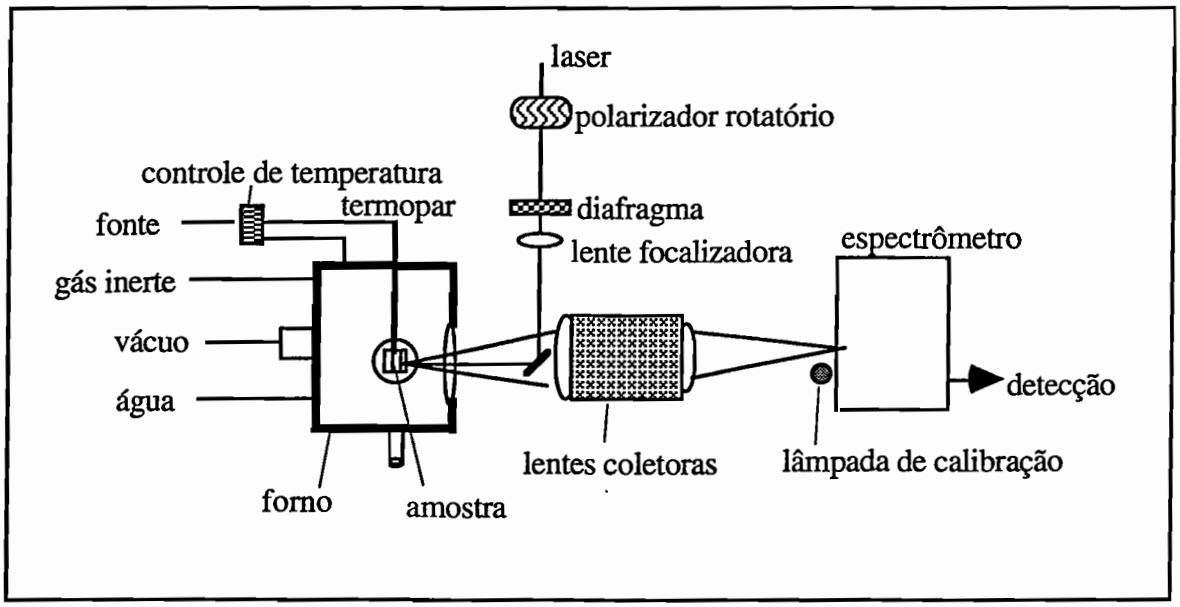


Fig.4-3: detalhe do aparato experimental.

Componentes principais:

laser: Kripton Ion Laser, Spectra Physics model.171.

forno: "Centorr Oven"; atinge até 2300 K, com flutuações máximas na temperatura de até 1 K, para temperaturas maiores que ~ 500 K. Opera sob vácuo ou sob atmosfera de gás inerte. Possui janelas ópticas frontal e à 90°. Montado na mesa óptica flutuante, sobre um estágio com microcontroles que permitem posicionar o forno com precisão.

termopar: tipo C [W (5 at .% Re)/W/(26 at .% Re)].

bomba de vácuo: Tribodyn

Amostras: cristais de rutilo TiO_2, medindo aproximadamente (10 x 3x 2) mm os quais haviam sido previamente orientados com raios-X. Foram fixados dentro de cuvetes de secção reta quadrada, nas quais foi feito vácuo, preechimento com oxigênio, sendo então seladas.

4.3.Procedimento Experimental

Realizamos medidas preliminares, à temperatura ambiente, de espectros Raman com luz polarizada nos cristais orientados, necessárias para a correta determinação das geometrias de espalhamento a serem usadas. Esses espectros também servem de referencial para alinhamento das amostras, após seladas nos tubos e posicionadas no forno.

Usaremos a notação da referência 9 para denominar as geometrias de espalhamento:

direção da luz

incidente *espalhada*

x (y z) w

incidente *espalhada*

polarização da luz

O símbolo # , quando presente, indica que não foi usado analisador.

Após esta série de medidas, as amostras foram seladas sob atmosfera de oxigênio, em cuvetes de secção reta quadrada, onde foram fixadas de modo a terem as faces dos cristais paralelas às paredes planas das cuvetes. Sendo usado o retroespalhamento, a polarização da luz incidente é selecionada pelo polarizador rotatório e não foi usado analisador para a luz coletada.

Com os experimentos preliminares, comparados aos resultados da referência 9, escolhemos as geometrias de espalhamento que favorecem a observação dos modos, levando-se em conta a maximização da intensidade ao elevarmos a temperatura.

Os modos E_g, A_{1g} e B_{2g} são vistos por retroespalhamento da face (110), com o feixe incidente polarizado ao longo de [001] para E_g e ao longo de [110] para A_{1g}. O modo B_{2g}, muito fraco, somente foi observado à temperatura ambiente.

O modo B_{1g} foi observado por retroespalhamento da face (001), com a luz incidente polarizada ao longo da direção $[1\bar{1}0]$

Estas informações estão resumidas na Tabela 4-1, com a notação da ref.9, mais compacta, usada nas figuras.

Tabela 4-1: Valores das frequências medidas à temperatura ambiente e geometrias de espalhamento usadas nos experimentos.

Simetria do Modo	Frequência (cm^{-1})	Geometria de Espalhamento
B_{1g}	142	z (x-y #) z
E_g	446	x-y (z #) x-y
A_{1g}	610	x-y (x+y #) x-y
B_{2g}	830	x-y (x+y #) x-y

Os espectros dos modos A_{1g} e E_g foram coletados com os mesmos parâmetros de fendas, tempo de coleta, e potência do laser. À mesma temperatura, após registrar o espectro para E_g, o polarizador era girado para medir o modo A_{1g}.

O intervalo de temperatura entre cada medida foi de cerca de 100 K. Como o forno que usamos é mais estável em altas temperaturas, as flutuações em cada espectro foram em torno de 7% nas medidas até 600 K e em torno de 1% nas medidas a temperaturas maiores que 700 K. A máxima temperatura alcançada nos experimentos foi limitada pela radiação de fundo, que mascara o sinal Raman, bem como pelo alargamento das linhas. À temperatura de 1073 K, a radiação de fundo corresponde a 15% das contagens, à 1173 K, a radiação de fundo chega a ser 70% do sinal.

A necessidade de selar as amostras sob atmosfera de oxigênio, para o aquecimento, deveu-se ao surgimento de forte luminescência numa amostra previamente selada sob vácuo. A explicação se deve à perda de oxigênio no TiO_2 durante aquecimento sob vácuo[13]. Estas amostras, mesmo após resfriamento, tornaram-se azul acinzentadas, persistindo a luminescência. Nas amostras seladas sob oxigênio, não se observou quaisquer anormalidades irreversíveis.

Nas Figuras 4-3 a 4-8, apresentamos os resultados das medidas à temperatura ambiente e alguns dos espectros das medidas em função da temperatura. Os espectros foram excitados com a linha $\lambda = 4762.45$ Å e calibrados com $\lambda = 4788.93$ Å da lâmpada de calibração Oriel de Neônio.

Na Figura 4-3 encontra-se o espectro do modo B_{1g} à temperatura ambiente. O asterístico indica a linha de calibração. Na Figura 4-4, alguns dos espectros em função da temperatura, com escalas de intensidade diferentes para cada um. Fendas = 200 μm; passos de frequência = 0.5 cm^{-1}. O tempo de coleta, assim como a potência do laser incidente,

foram sendo incrementados gradualmente à medida que aumentávamos temperatura, em ordem a melhorar a razão sinal / ruído. Para as medidas à temperatura ambiente, usamos 20 mW e 3 s; às mais altas temperaturas, usamos 150 mW e 15 s de tempo de coleta.

Na Figura 4-5, encontra-se o espectro à temperatura ambiente, onde o modo mais intenso nessa geometria é o A_{1g}. Nesta geometria também se observa o fraco modo B_{2g} e a intensa banda de segunda ordem. O asterístico indica a linha de calibração. Na Figura 4-6, seguem-se alguns espectros em função da temperatura do modo A_{1g}. Fendas de 200 μm; passos de 2 cm^{-1}; tempo de coleta de 3s e potência do laser incidente variando entre 20 mW a 200 mW.

Na Figura 4-7, é apresentado o espectro à temperatura ambiente, na geometria em que o modo E_g é o mais intenso. Observa-se também a intensa banda de segunda ordem localizada em torno de 230 cm^{-1}. O asterístico indica a linha de calibração. Na Figura 4-8, apresentam-se alguns espectros obtidos em função da temperatura: usamos os mesmos parâmetros que os das medidas de A_{1g}. Novamente, as escalas de intensidade são diferentes em cada espectro na figura.

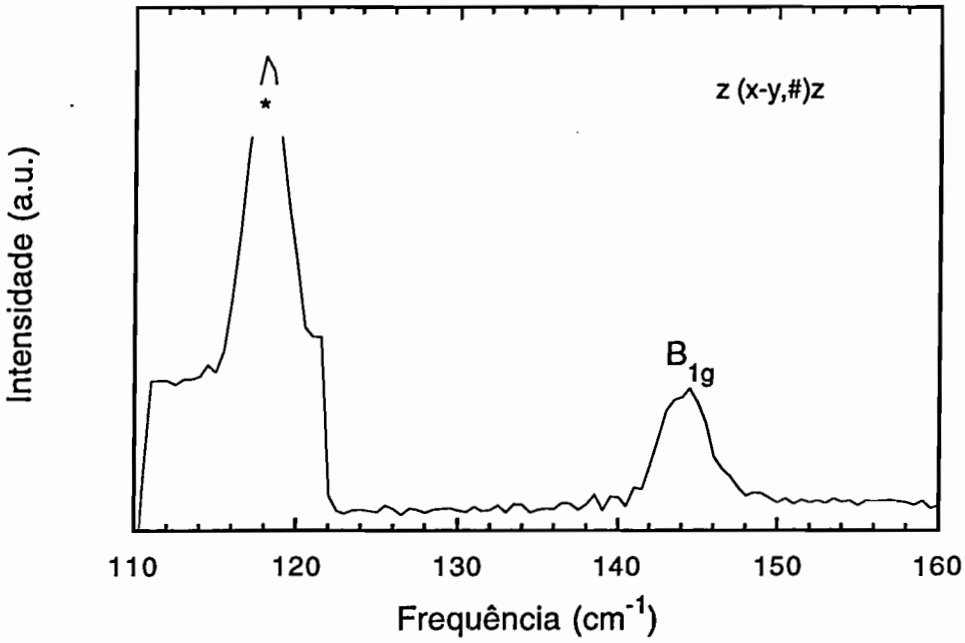


Fig 4-3: Espectros Raman do TiO_2 à temperatura ambiente, na geometria indicada, onde se vê o modo B_{1g}. O asterístico indica linha de calibração.

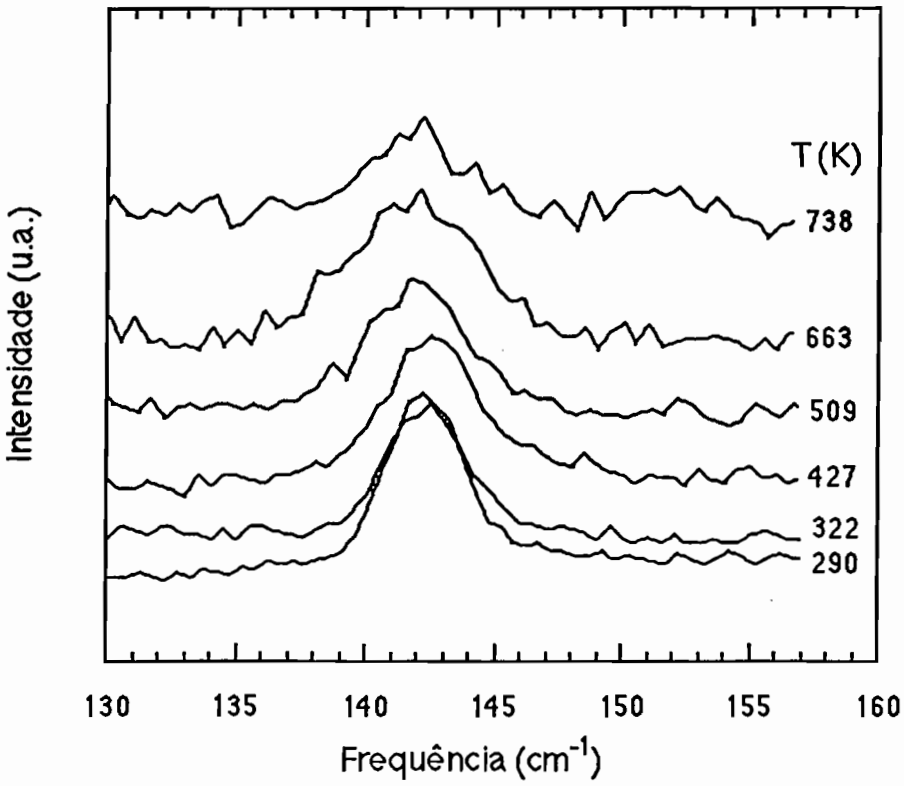


Fig 4-4: Espectros Raman a diversas temperaturas do modo B_{1g}.

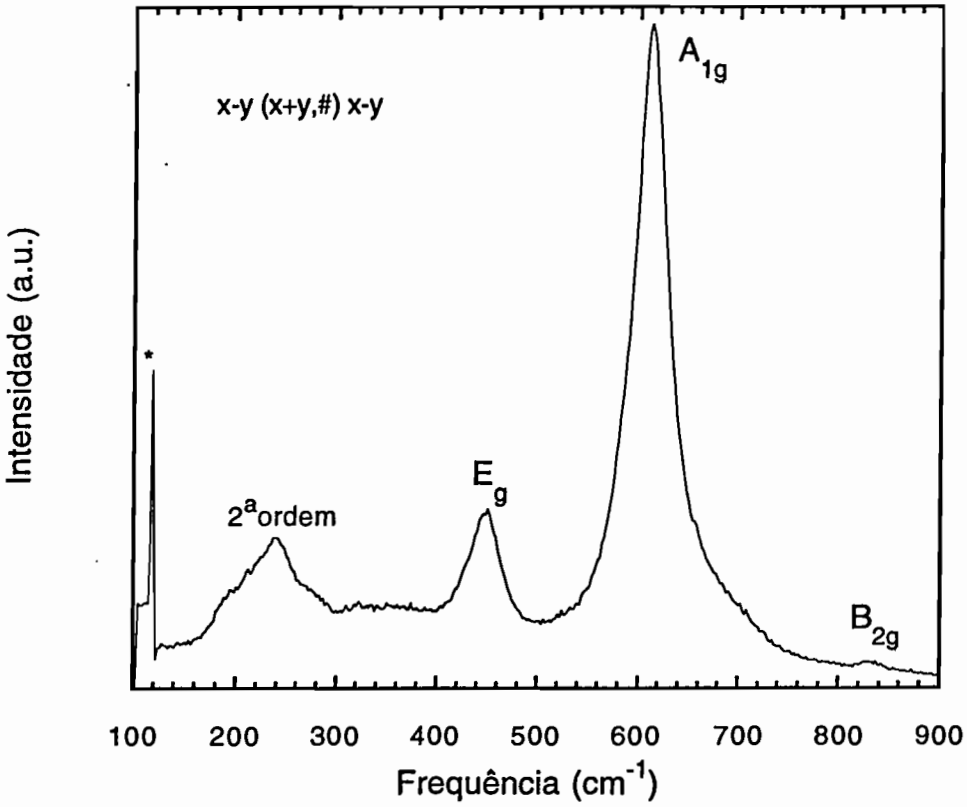


Fig.4-5: Espectros Raman do TiO_2 à temperatura ambiente, na geometria indicada, onde o modo mais intenso é o A_{1g}, e onde B_{2g} é visto.

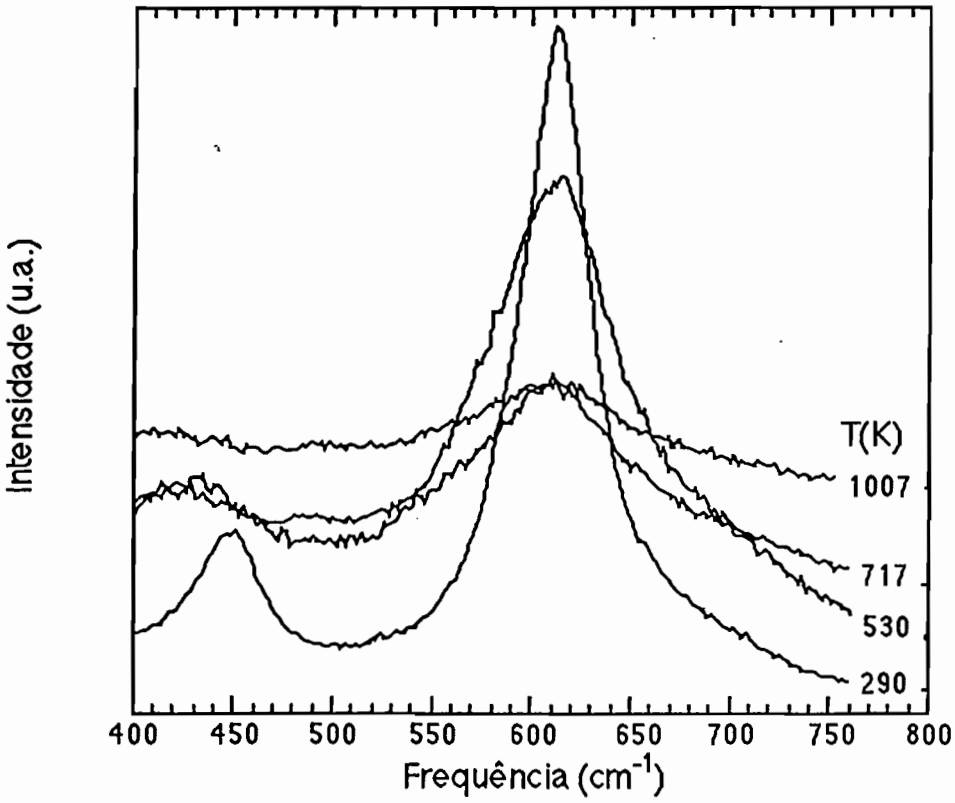


Fig.4-6: Espectros Raman a diversas temperaturas do modo A_{1g}.

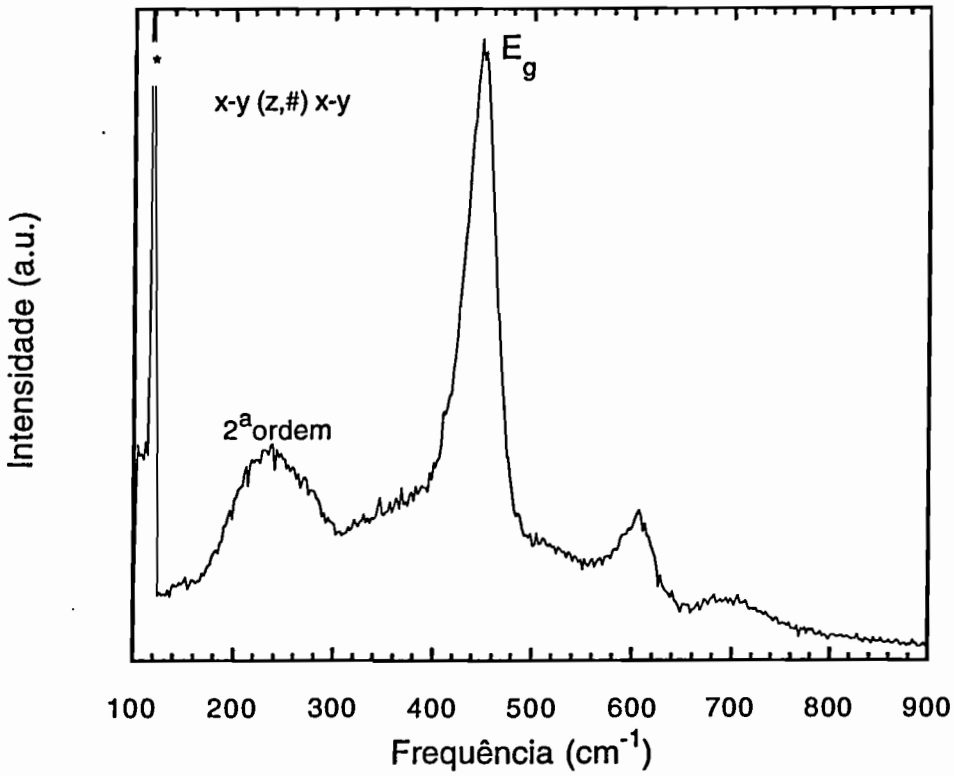


Fig.4-7: Espectros Raman do TiO_2 à temperatura ambiente, na geometria indicada, onde o modo mais intenso é o E_g. Nesta geometria registra-se também a banda de 2ª ordem.

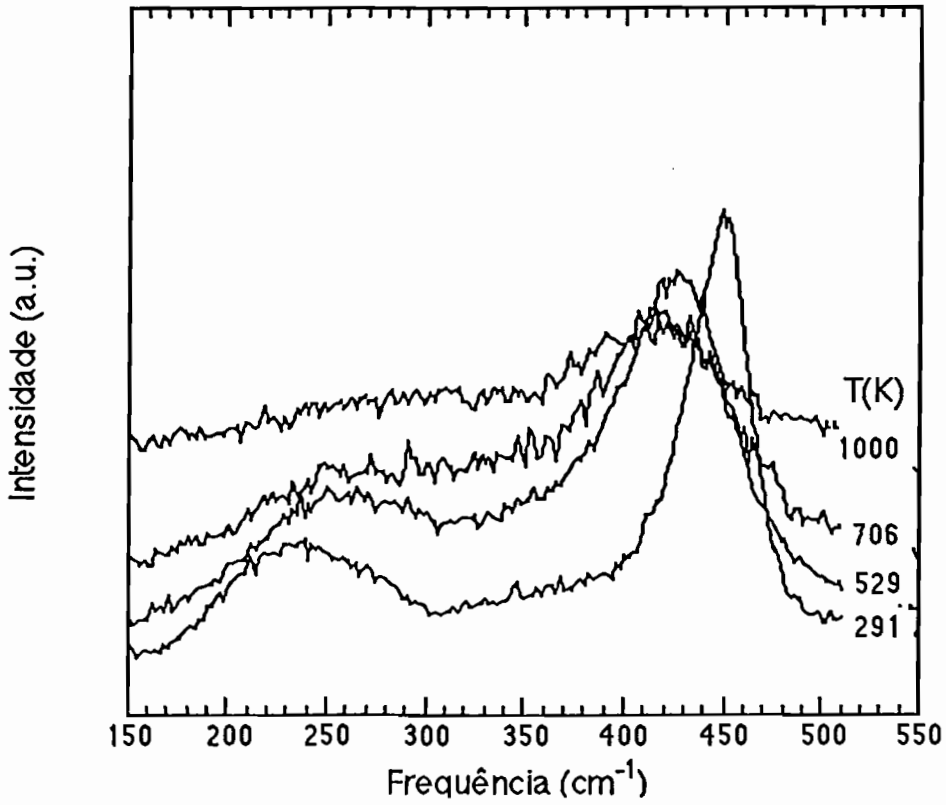


Fig.4-8: Espectros Raman a diversas temperaturas do modo E_g e da banda de 2ª ordem.

4.4.Análise e Discussão dos Dados

Determinamos as frequências em função da temperatura dos modos fundamentais A_{1g}, E_g e B_{1g}, bem como da banda de segunda ordem. Nesta banda combinatória, por não possuir forma de linha determinada, localizamos seu "centro" por leitura dos espectros. O modo B_{1g} foi medido com um passo pequeno de frequência, possibilitando que a posição de seu pico fosse determinada diretamente por leitura dos espectros, juntamente com a linha de calibração. O modo B_{2g}, por ser muito fraco, somente foi observado à temperatura ambiente. Para os modos fundamentais E_g e A_{1g}, a posição dos centros das linhas foi determinada usando um ajuste de curva Lorentziana aos pontos correspondentes aos picos. A expressão usada nos ajustes é:

$$y = \frac{m_1 m_3^2}{(x - m_2)^2 + m_3^2} + m_4 \qquad (4.3)$$

Na Figura 4-9, exemplificamos um ajuste para o modo A_{1g}, à temperatura T = 330 K. Os valores das frequências resultantes dos ajustes e das leituras encontram-se na Tabela 4-2. Os desvios experimentais finais são maiores do que os resultantes dos ajustes, devido ao intenso *background* da banda de segunda ordem.

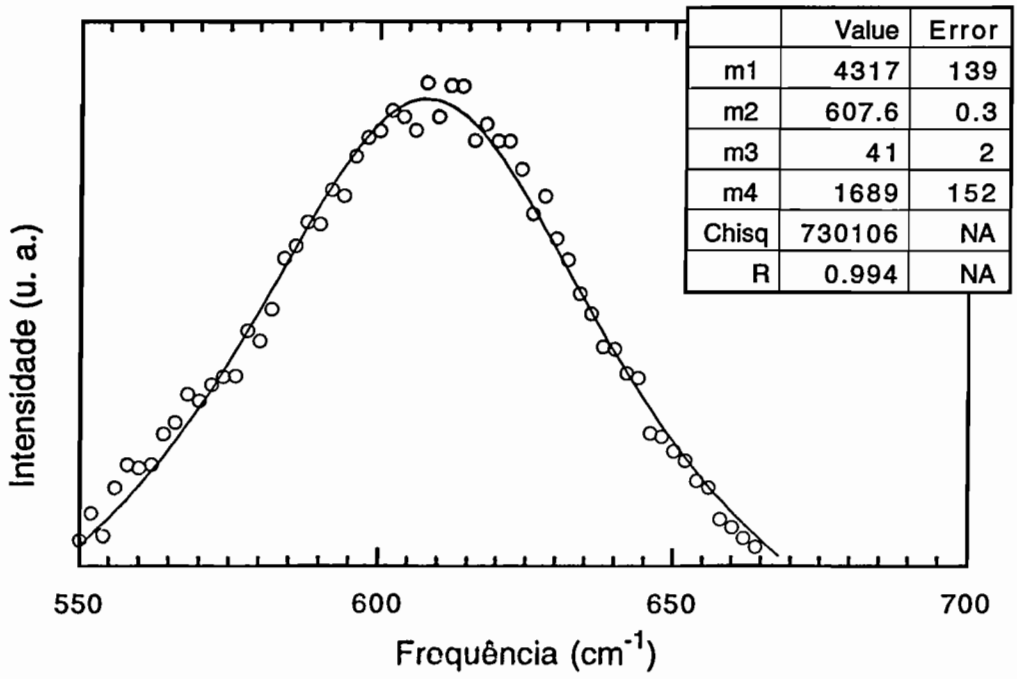


Fig 4-9: Exemplo de ajuste de curva Lorentziana ao pico correspondente ao modo A_{1g}, à T = 330 K. Os círculos são os pontos experimentais e a linha cheia corresponde ao ajuste, cujos resultados são vistos na tabela inserida.

Tabela 4-2: Frequências dos modos Raman do TiO_2 em função da temperatura.

T (K)	B_{1g} (cm^{-1})	T (K)	E_g (cm^{-1})	T (K)	A_{1g} (cm^{-1})	T (K)	2ª ordem (cm^{-1})
291	142	291	446	289	610	413	250
322	142	320	443	291	610	453	236
355	143	355	439	397	609	527	263
385	143	403	435	530	609	605	258
427	143	415	430	595	607	708	253
475	143	432	433	717	607	823	265
509	143	531	423	807	607	903	316
557	143	606	418	909	606	1009	270
607	143	706	415	1007	604		
663	143	816	407	1103	601		
704	143	906	407				
738	143	1007	401				
837	143						
823	143						

O processo de ajuste de curvas Lorentzianas aos picos mostrou-se muito satisfatório para o modo A_{1g}, o qual não é muito influenciado pela presença do *background* devido à intensa banda de 2ª ordem. Esta banda, localizada entre os picos B_{1g} e E_g, acarreta maiores incertezas nas posições destes picos.

A dependência com a temperatura dos modos Raman no rutilo TiO_2 foi obtida do ajuste de retas por mínimos quadrados, aos pontos experimentais. Os resultados são mostrados no gráfico da Figura 4-10, para os modos A_{1g}, E_g e B_{1g} . O comportamento da banda de 2ª ordem com a temperatura, também está incluído nesta figura. A inclinação das retas ajustadas estão na Tabela 4-3.

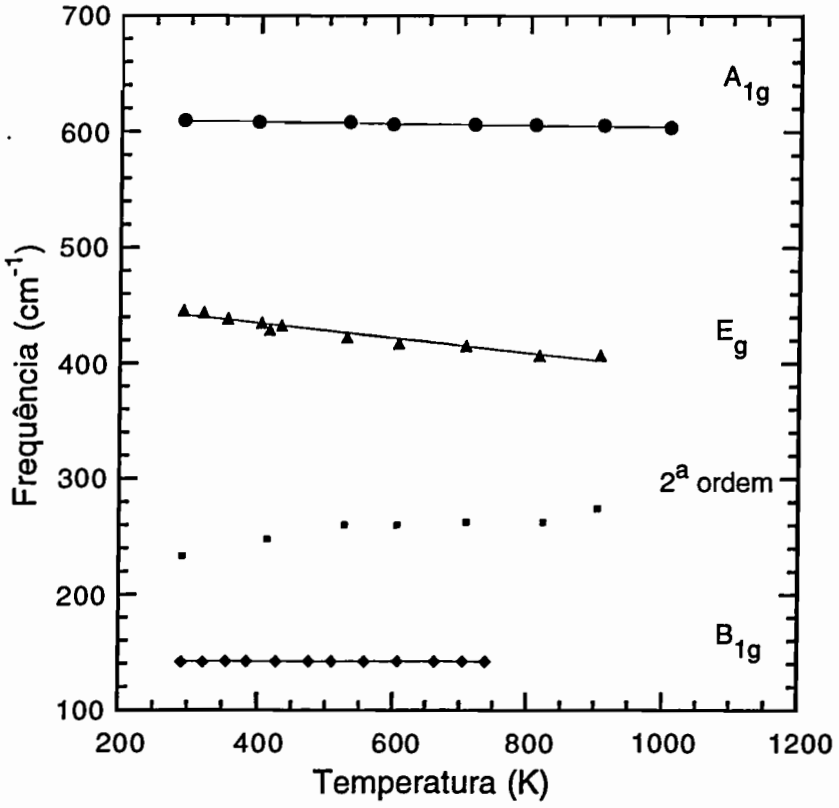


Fig.4-10 : Dependência dos modos Raman com a temperatura em TiO_2; as linhas são ajustes por mínimos quadrados aos pontos experimentais.

Tabela 4-3: Inclinação das retas ajustadas à dependência com a temperatura dos modos Raman no TiO_2.

Simetria do modo	Inclinação (cm^{-1} / K)
A_{1g}	-0.0075 ± 0.0003
E_g	-0.061 ± 0.002
B_{1g}	0.0001 ± 0.0003

Comparamos a dependência com a temperatura dos tres modos Raman de primeira ordem resultantes da nossa investigação, com a obtida em trabalho anterior por Samara e Peercy (referência 4). O modo B_{1g} no nosso trabalho, bem como na ref.4, mostra pouca dependência com a temperatura. A frequência do modo E_g decresce linearmente com a

temperatura à uma taxa de 0.06 cm^{-1} / K: na ref.4 os autores encontram um comportamento marcadamente não linear, porém nossos resultados concordam com uma extrapolação de seus resultados na faixa de temperaturas 350-500 K. No nosso experimento, a frequência do modo A_{1g} decresce à uma taxa de 0.008 cm^{-1} / K, comportamento contrário ao aumento anômalo de 0.004 ± 0.003 cm^{-1} / K, obtido na ref.4. Por outro lado, olhando os resultados de Samara e Peercy (ref.4), os quais se estendem somente a 500 K, é possível ver uma provável mudança de inclinação em torno de 450 K.

Quanto à banda de segunda ordem, este experimento é inconclusivo no que diz respeito à investigação da possibilidade de transição ordem-desordem na rede do rutilo.

O comportamento das frequências Raman no intervalo de temperaturas deste experimento (300-1000 K), não mostrou nenhuma característica indicativa de transição de fase induzida por temperatura (como a existência de um *soft mode*). Correlacionando a estrutura do rutilo-TiO_2, à da *stishovite* SiO_2, é de se esperar que esta fase seja estável às profundidades correspondentes à estas temperaturas, no Manto Terrestre. Por outro lado, estudos de espalhamento Brillouin à temperatura e pressões ambientes, em microcristais sintéticos de *stishovite*, realizados na referência 14, reafirmam as semelhanças entre as propriedades elásticas da *stishovite* e do rutilo-TiO_2, confirmando, desse modo, a validade das inferências feitas nos estudos que envolvem as duas estruturas análogas.

4.5.Conclusões

Investigamos a dependência com a temperatura dos modos Raman no rutilo-TiO_2 até as temperaturas de 1000 K. Os *shifts* observados nas frequências seguem as tendências gerais relatadas na referência 4. Todavia, para o modo A_{1g} não foi observado o comportamento anômalo observado a temperaturas mais baixas na referência 4: observamos que a frequência do modo A_{1g} possui o comportamento usual de diminuir quando a temperatura aumenta. O comportamento com a temperatura dos fônos ópticos no rutilo-TiO_2, não mostrou evidência de transição de fase estrutural induzida por temperatura, constituindo uma indicação de que seu análogo estrutural, *stishovite*, é estável às profundidades do Manto Terrestre correspondentes a essas temperaturas.

CAPÍTULO 5

Espalhamento Raman a Altas Temperaturas em c-BN

5.1.Introdução

O nitrato de Boro na forma cúbica, c-BN (*borazon*) foi sintetizado pela primeira vez[1] em 1957, sob pressões de 85000 atmosferas e temperaturas de 2073 K. Semelhante ao diamante, possui a estrutura tipo *zinc-blende*. A dureza é tal que risca o diamante e é riscado por este. Entre suas propriedades, destacam-se sua alta temperatura de fusão (> 3000 K), alta condutividade térmica (~ 200 W / m K), sua transparência, é um semicondutor de *wide gap* e tem baixa reatividade. Por todas essas propriedades, o c-BN tem sido utilizado como um substituto para o diamante. Além das utilizações como um material super duro[2], têm havido muitas outras aplicações tecnológicas[3,4] para o c-BN. Entretanto, as propriedades físicas do *borazon*, principalmente quando submetido a condições extremas como altas temperaturas e pressões, são pouco conhecidas[5].

Estudamos espalhamento Raman de primeira ordem no c-BN, com a finalidade de investigar os efeitos da temperatura nas forças interatômicas, as quais determinam as frequências dos modos ópticos transversal (TO), e longitudinal (LO). Existem trabalhos anteriores de espalhamento Raman no BN envolvendo temperatura e pressão na fase hexagonal[6,7], porém, na fase cúbica, tais estudos existem apenas como função da pressão[8-10]. Sendo asssim, comparamos nossos resultados com dois estudos de espalhamento Raman dependente da temperatura no diamante[11,12].

Os aspectos relacionados à estabilidade estrutural e *strength* mecânico são de grande importância tecnológica e relacionam-se a propriedades mais básicas, como os modos normais de vibração do cristal. O c-BN pertence a uma classe de cristais polares, nos quais o modo LTO(Γ) se desdobra devido à existência de forças coulombianas de longo alcance. Resultam um modo LO a mais altas frequências e dois modos TO degenerados, a frequências mais baixas[13]. Este desdobramento pode ser descrito em termos da carga efetiva transversal de Born[14]: e_T^*, a qual é uma medida da ionicidade. Nos semicondutores com a estrutura de *zinc-blende* essa carga efetiva transversal está relacionada ao desdobramento de frequência dos modos LO e TO através da relação[8]:

$$\left(e_T^*\right)^2 = \frac{\varepsilon_\infty a_0^3 \mu}{16\pi}\left(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2\right)$$

onde μ é a massa reduzida, (5.1)

a_0 é a cte de rede,

ε_∞ é a cte dielétrica infravermelha.

Da observação da dependência com a pressão dos modos TO e LO, obtém-se a dependência de e_T^* com a constante de rede. Estudos em compostos com a estrutura *zinc-blende*[15], mostraram que o desdobramento TO-LO diminui com o aumento de pressão e o mesmo ocorrendo com e_T^*, indicando um aumento na covalência da ligação, quando submetida à pressão.

Na secção 5.2, apresentamos o arranjo e o procedimento experimental; a análise dos dados e discussão encontram-se na secção 5.3; as conclusões estão na secção 5.4 .

5.2.Arranjo Experimental e Procedimento

O arranjo experimental é basicamente o mesmo usado no experimento do rutilo, descrito no Capítulo 4, e está esquematizado na Figura 5-1.

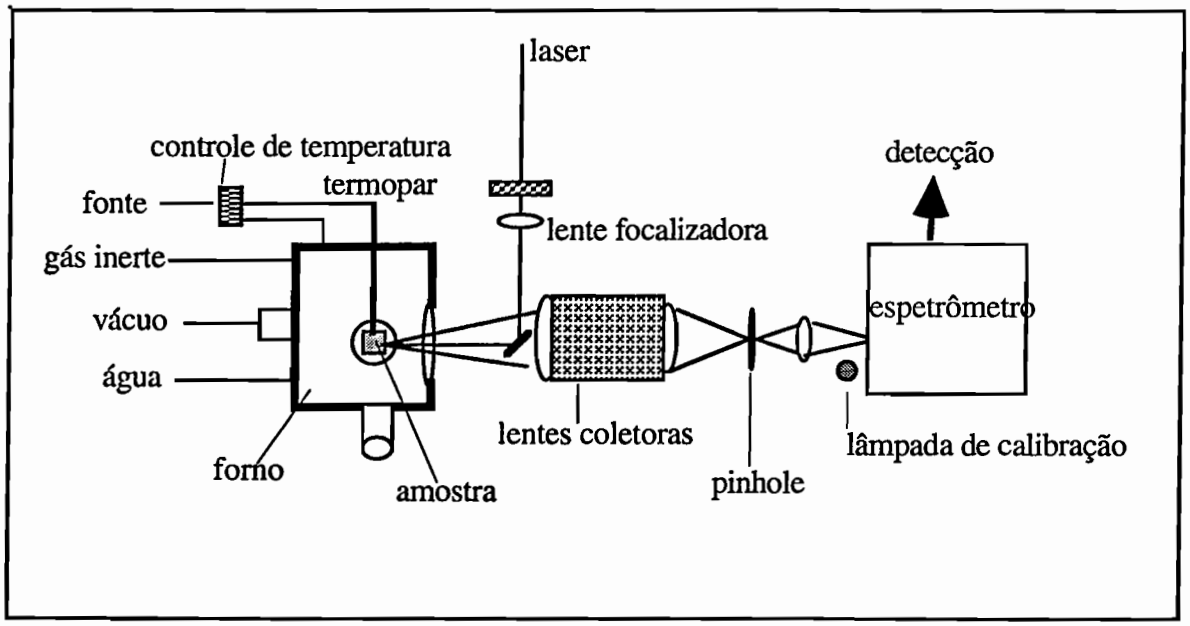


Fig.5-1: Detalhe do aparato experimental usado no experimento de espalhamento Raman no c-BN .

A luz retroespalhada é focalizada pelo conjunto de lentes coletoras num *pinhole* , cujo diâmetro foi de 500 μm a temperaturas até1300 K, e de 250 μm a temperaturas superiores, até 1700 K. A seguir, a luz é focalizada na entrada do espectrômetro, por meio de outro conjunto de lentes, como vemos na Figura 5-1.

Amostras: sendo em forma de pó, cujos microcristalites medem entre 150 - 300 μm, fornecidos pela "General Electric Co".

O pó foi colocado em uma cuvete de secção reta quadrada, não selada. Após o posicionamento no forno, neste foi feito vácuo e em seguida, preenchimento com gás inerte. Os espectros foram coletados a intervalos de temperatura de aproximadamente 50 K, excitados com a linha $\lambda = 4762.43$ Å do laser de Kr^+, calibrados em relação à linha $\lambda = 5028.36$ Å da lâmpada de calibração de Kr. Em todas as medidas, o passo de frequência foi de 1 cm^{-1}; a potência do laser, tempo de coleta e abertura das fendas foram sendo incrementados, às altas temperaturas, de modo a aumentar a razão sinal / ruído.

O procedimento de filtragem espacial, com o uso do *pinhole* antes do espectrômetro, tem a finalidade de minimizar a entrada de luz proveniente da radiação de fundo, muito intensa às altas temperaturas permitindo assim que obtivéssemos medidas nestas condições. Nas Figuras 5-2 a) e b), mostramos dois espectros coletados com os mesmos parâmetros: fendas 300 μm, passos 1 cm^{-1}, potência 200 mW, tempo de coleta 3 min., temperatura 1300 K. No espectro da Figura 5-2a foi usado um *pinhole*de 500 μm. Na Figura 5-2b, não foi usado o *pinhole*. Comparando os dois espectros, nota-se a melhora na razão sinal / ruído. Nas medidas a temperaturas muito altas, o sinal Raman é praticamente mascarado, portanto, essa filtragem espacial foi fundamental para a obtenção das medidas às elevadas temperaturas de 1600 K.

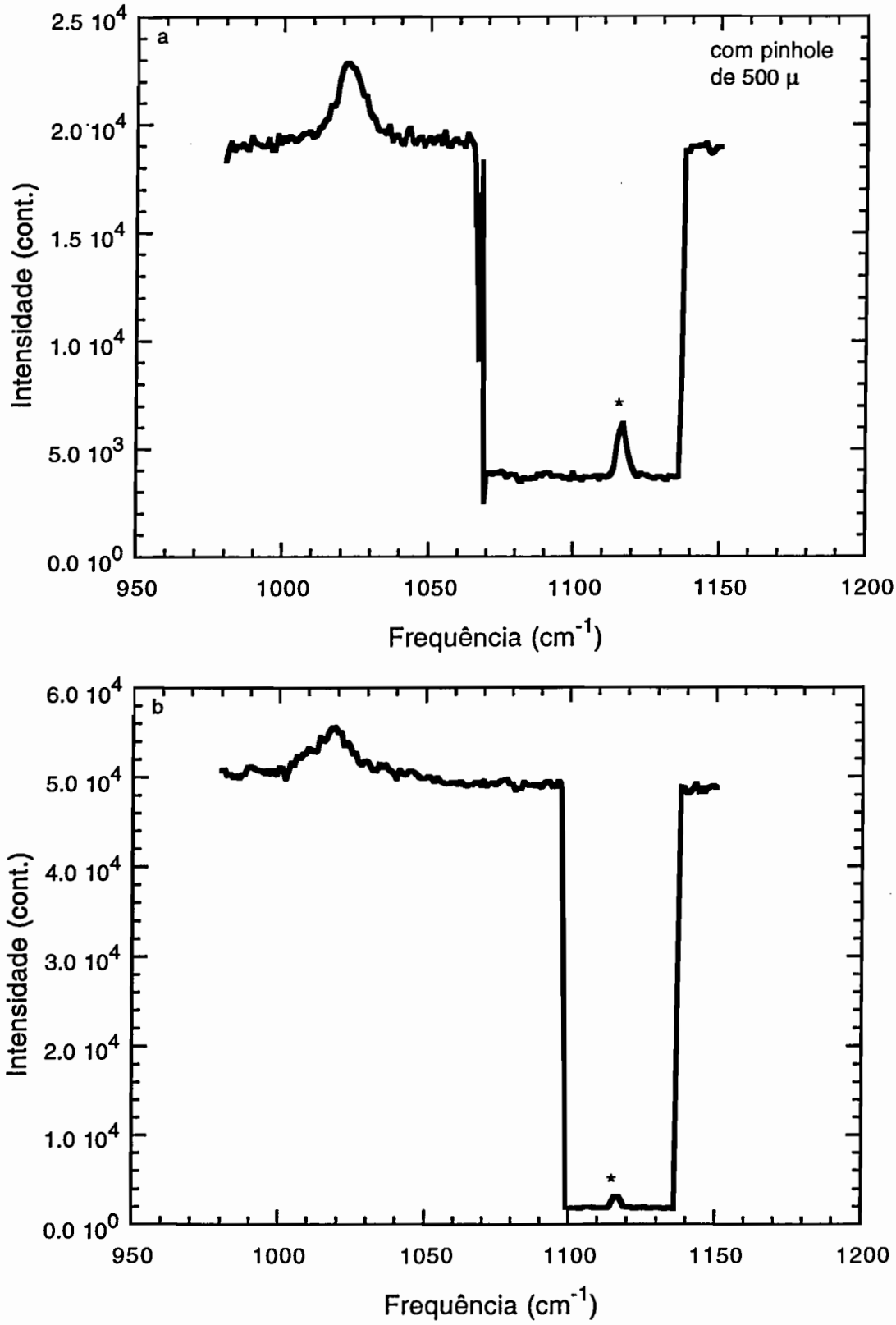


Fig.5-2: Dois espectros Raman do c-BN, com os mesmos parâmetros, à mesma temperatura T = 1300 K, mostrando o uso da filtragem espacial: em (a) com *pinhole* de 500 μm; em (b) sem *pinhole*. O asterístico denota linha de calibração.

Na Figura 5-3, estão dois espectros de espalhamento Raman no c-BN, à temperatura ambiente e à T = 1470 K. Às altas temperaturas, o *background* é devido quase que inteiramente à radiação térmica de corpo negro, sendo muitas vezes mais intensa que o sinal Raman. À temperatura ambiente, o *background* se deve à luminescência, mas não está claro se é intrínseco das amostras. O modo LO, sendo mais fraco que o modo TO, foi observado até a temperatura de 1100 K. O modo TO pode ser acompanhado até 1600 K. Na Figura 5-3, o asterístico indica linha de calibração.

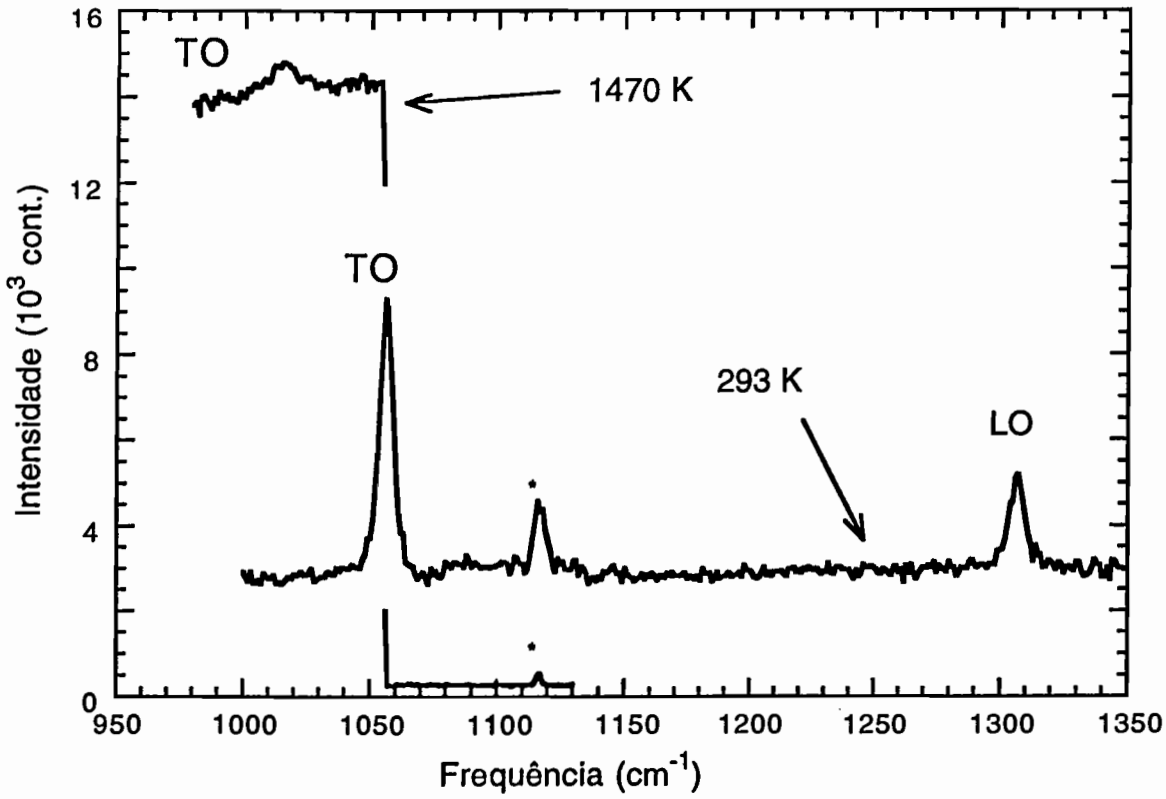


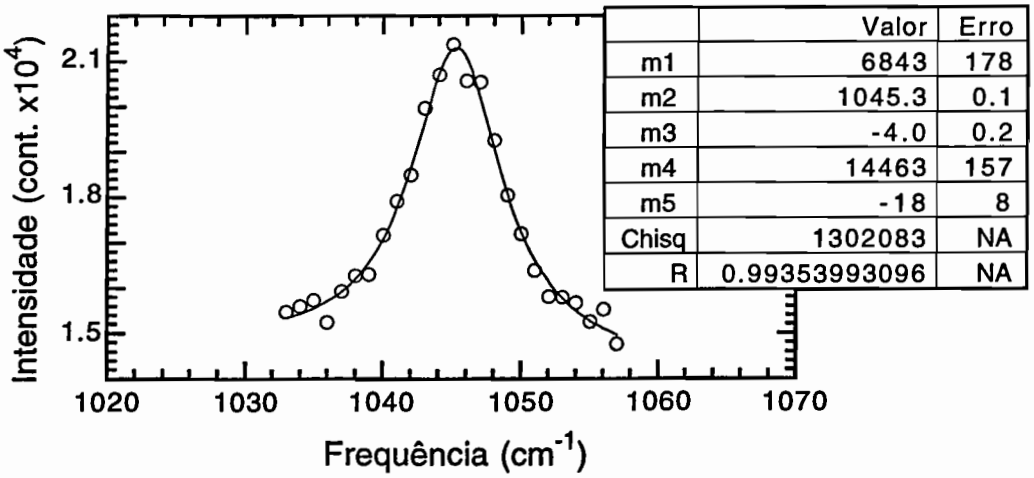
Fig.5-3: Espectros Raman do c-BN, mostrando os modos TO e LO à temperatura ambiente e à 1470 K. O asterístico indica linha de calibração.

5.3.Análise e Discussão dos Dados

A posição do centro dos picos foi determinada ajustando-se curvas Lorentzianas, levando-se em conta o *background*, usando a expressão:

$$y = \frac{m_1 m_3^2}{(x - m_2)^2 + m_3^2} + m_4 + m_5(x - m_2) \qquad (5.2)$$

Na Figura 5-4, exemplificamos um ajuste desta curva, ao modo TO do c-BN, à temperatura ambiente.



	Valor	Erro
m1	6843	178
m2	1045.3	0.1
m3	-4.0	0.2
m4	14463	157
m5	-18	8
Chisq	1302083	NA
R	0.99353993096	NA

Fig.5-4: Exemplo do ajuste da curva da expressão (5.2) ao modo TO do c-BN, à temperatura ambiente.

As frequências dos modos TO e LO em função da temperatura, resultantes dos ajustes, encontram-se na Tabela 5-1. Embora o processo de ajuste forneça a posição do centro das linhas, este resultado não é único, na medida que ao variarmos o número de pontos selecionados para o ajuste, obtermos uma posição para o centro do pico levemente diferente: isto acontece na região de altas temperaturas, onde o *background* é muito forte. Os desvios estimados para os valores das frequências são da ordem de ~ 4 cm^{-1}.

Tabela 5-1: Frequências Raman em função da temperatura dos modos TO e LO em c-BN.

Temperatura	Frequência (cm^{-1})	
(K)	TO	LO
293	1050	1301
533	1044	
688	1040	1291
787	1033	1285
828	1036	1287
916	1033	
920	1032	
973	1032	1280
973	1030	
1079	1028	1278
1123	1021	
1208	1019	
1273	1016	
1273	1016	
1373	1012	
1373	1012	
1403	1009	
1433	1010	
1473	1009	
1523	1007	
1593	1003	

A dependência das frequências com a temperatura, dos modos Raman no c-BN, pode ser vista na Figura 5-5, onde as linhas sólidas são ajuste por mímimos quadrados aos pontos experimentais. Os resultados dos ajustes estão na Tabela 5-2 .

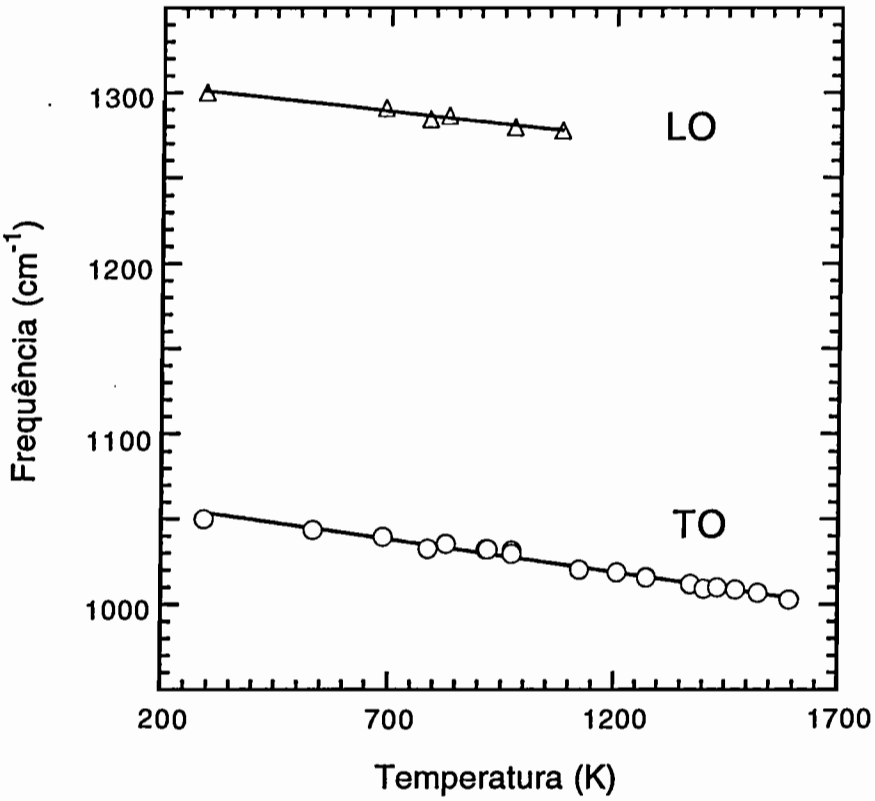


Fig.5-5: Dependência com a temperatura dos modos TO e LO em c-BN. As linhas sólidas são ajustes de retas aos pontos experimentais.

Tabela 5.2: Inclinação das retas obtidas por ajuste de mínimos quadrados aos pontos experimentais em c-BN .

Modo	Inclinação (cm^{-1} / K)
TO	-0.038 ± 0.002
LO	-0.030 ± 0.006

Entre a temperatura ambiente e 1100 K, a frequência do modo LO diminui 2 %. A frequência do modo TO diminui 5 % entre temperatura ambiente e 1600 K.

Comparamos a dependência com a temperatura dos modos TO e LO em c-BN, com a esperada devido puramente à expansão térmica. A variação medida da frequência, $\Delta\omega$, pode ser escrita como:

$$\frac{d\omega}{dT} = \left.\frac{d\omega}{dT}\right|_V + \left.\frac{d\omega}{dV}\right|_T \times \frac{dV}{dT} \qquad (5.3)$$

Onde o segundo termo se torna:

$$-\omega(0)\gamma\alpha = \begin{cases} 0.035 & \text{para LO} \\ 0.023 & \text{para TO} \end{cases} \qquad (5.4)$$

Onde γ são os parâmetros modo Grünneisen e α é o coeficiente de expansão térmica. Usamos os seguintes valores da literatura:

$$\gamma_{LO} = 1.2 \qquad \text{(ref. 8)}$$
$$\gamma_{TO} = 1.5$$
$$\alpha = 1.8 \times 10^{-5} / K \qquad \text{(ref.10)}$$

A diferença entre nossos dados experimentais e os cálculos da expressão (5.4),é o efeito devido puramente à temperatura O ajuste linear a estes pontos resultou em:

$$\left.\left(\frac{d\omega}{dT}\right)\right|_V \approx 0.028 \text{ cm}^{-1} / K$$

Deste resultado, conclui-se que a maior parte do *softening* observado nos modos TO e LO se deve à expansão volumétrica durante o aquecimento, porém, pelo menos para o modo TO, há também um efeito puramente de temperatura.

É conhecido que o quadrado das cargas efetivas transversais nos átomos de Boro e de Nitrogênio é proporcional à diferença dos quadrados das frequências dos modos TO e LO, obedecendo à relação[8]:

$$\left(e_T^*\right)^2 \propto \omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2$$

Uma avaliação aproximada dessa diferença, a partir dos nossos dados experimentais, entre a temperatura ambiente e a temperatura de 1080 K, resultou em que a variação da carga efetiva é de cerca de 2%. Este resultado está de acordo com os resultados de medidas sob pressão da referência 6, onde é concluido que a carga efetiva é quase independente do volume.

É interessante comparar a dependência com a temperatura dos modos Raman do c-BN, com a do Diamante. Enquanto o comportamento no c-BN é linear em todo o intervalo de temperatura medido, no Diamante, à temperaturas abaixo de 1000 K, é pronunciadamente não linear[12], enquanto que às altas temperaturas[12] (acima de 1000 K), é linear. Na região linear os dois materiais comportam-se de maneira similar, sendo que no Diamante o modo Raman decresce a uma taxa de 0.036 cm^{-1} / K, devida principalmente ao efeito de volume.

5.4.Conclusões

Realizamos medidas de espalhamento Raman envolvendo altas temperaturas no c-BN (*borazon*). A variação na frequência do modo LO entre a temperatura ambiente e 1100 K foi de 2%; no modo TO, entre a temperatura ambiente e 1600 K foi de 5%. Essas mudanças nas frequências, sendo relativamente pequenas, mostram que o material retém suas propriedades mecânicas a altas temperaturas, o que é uma indicação das potencialidades de sua aplicação nessas condições.

CAPITULO 6

Estudo das Propriedades Elásticas da Água sob Pressões Negativas por Meio de Espalhamento Brillouin

6.1.Introdução

O estudo da água sob tensão, isto é, a pressões negativas, tem sido tentado através do tempo desde os trabalhos pioneiros de Berthelot[1]. Líquidos sob tensão possuem interesse porque seu comportamento deve ser dominado por forças atrativas em vez da repulsão de curto alcance que controla a estrutura e dinâmica dos líquidos a pressões normais e mais altas[2].

A região de pressões negativas é a metaestabilidade com respeito à linha de coexistência vapor-líquido no diagrama de fase. A investigação dessa região tem sido estimulada pelos trabalhos de Speedy[3], que desenvolveu a conjectura do Limite de Estabilidade, a qual apresenta uma descrição unificada das anomalias termodinâmicas na água super-resfriada, tensionada, super-aquecida e normal, que estariam conectadas através de uma linha contínua de instabilidades mecânicas. No diagrama P-T, a linha que une as isocoras em $\partial p / \partial V |_T = 0$ é a chamada Espinodal. Para que a relação de Speedy seja possível, o limite da Espinodal para a água super-resfriada e super-aquecida, deve se comportar de forma anômola, no caso da água. Esse limite é previsto por equações de estado (EoS). A linha Espinodal para a água, obtida pelo "National Bureau of Standards", calculada a partir da equação de Harr, Gallagher e Kell[4] (HGK) na condição $\partial p / \partial V |_T = 0$, prevê a máxima pressão negativa de 150 MPa, enquanto a equação de Speedy[3] prevê pressões negativas máximas de 200 MPa. Na Figura 6-1, reproduzida da referência 8, estão representadas diversas isocoras baseadas na equação HGK para a água: é uma equação multiparamétrica de ajuste a partir de dados de alta precisão a pressões acima da linha de equilíbrio líquido-vapor. Esta equação é extrapolada para os valores de pressões na região negativa. Abaixo da linha de equilíbrio, o líquido é termodinamicamente metaestável. As isocoras terminam na linha Espinodal, o que significa o limite de estabilidade devido à instabilidade mecânica da fase líquida. A linha Espinodal origina-se no ponto crítico e é determinada através da equação pela condição $\partial p / \partial V |_T = 0$. Na Figura 6-1, as áreas sombreadas correspondem aos estados metaestáveis, limitados abaixo pela linha Espinodal; a prevista pela EoS de HGK prevê um limite inferior menor do que a de Speedy. (esta figura localiza-se no final desta secção).

Experimentalmente, não se espera alcançar as fronteiras da Espinodal, porque o estado metaestável será interrompido por um processo de nucleação homogênea, que ocorre

quando flutuações com magnitude suficiente para estabelecer embriões termodinamicamente viáveis do estado estável começam a ser prováveis na escala de tempo da observação[5-7]. As teorias de nucleação prevêm um limite de máximas pressões negativas[5,6] de 140 MPa. De acordo com estas teorias, a nucleação da fase gasosa dentro da fase líquida pode se dar por dois processos: nucleação homogênea ou heterogênea. Katz, na Ref. 6, define nucleação: "considere-se um líquido que não esteja em contacto com uma fase gasosa e que molhe (tenha ângulo de contacto igual a zero) todas as superfícies que lhe estejam em contacto: se as bolhas de vapor surgirem em toda a parte do líquido, a nucleação é homogênea; se ocorrer nucleação em uma interface, quando o ângulo de contacto for diferente de zero, a nucleação é heterogênea."

O primeiro experimento em superaquecimento e tensão em líquidos foi feito pelo físico Francês Berthelot[1], em 1850. Em seus experimentos originais, Berthelot usou um tubo de vidro cilíndrico selado, quase totalmente cheio de água. Ao aquecer o tubo, a água se expande até encher completamente o tubo a uma temperatura T_f. Ao ser resfriado em seguida, a adesão do líquido às paredes do tubo não deixa o líquido se contrair a uma taxa maior que a do volume interno do tubo. Desse modo, uma tensão que aumenta progressivamente se instala no líquido, enquanto a temperatura cai abaixo de T_f, até que o líquido eventualmente se rompe a uma temperatura T_b. Berthelot estimou que uma tensão de 50 atm era gerada na água antes da ruptura.

Desde o trabalho pioneiro de Berthelot, os métodos para gerar tensões em líquidos foram modificados e aprimorados em ordem a obter maiores tensões. Chapman et all, na referência 8, aprimoraram a garrafa de Berthelot, fixando um transdutor à base de um tubo de aço, para medir a tensão no líquido antes da ruptura. Evans, na referência 9, fabricou um tensiômetro de vidro espiralado. Henderson e Speedy, na referência 10, usaram capilares de vidro em forma de hélice. Todos estes experimentos foram realizados em aparatos macroscópicos. Mesmo tomando as precauções indicadas, como usar água ultrapurificada e desgaseificada, lavagem dos tubos com ácido para a remoção de todo e qualquer contaminante, as máximas pressões negativas resultaram em torno de -15 MPa. Em todos os experimentos, a ruptura ocorreu por nucleação heterogênea da fase gasosa dentro do líquido, devido à imposibilidade de suprimir completamente os centros microscópicos de nucleação dentro desses aparatos macroscópicos.

Estudos recentes[11,12] mostraram que o uso de inclusões líquidas encontradas em muitos minerais na natureza, constituem um excelente sistema para a investigação de líquidos sob tensão. O uso de inclusões artificiais é muito mais indicado, pois suas condições controladas de fabricação permitem a supressão de nucleação heterogênea. Estudos em iclusões artificiais alcançaram[11,12] tensões de até 140 MPa, muito perto dos limites teóricos previstos [5,6] de nucleação homogênea.

Inclusões fluidas são microamostras de fluidos, aprisionadas como imperfeições dentro dos cristais, durante ou subsequentemente à sua formação. Inclusões sintéticas[13-17] foram desenvolvidas originalmente com a finalidade de estudar os mecanismos de formação das inclusões naturais.

As inclusões sintéticas, desenvolvidas por Bodnar e descritas na referência 13, são formadas por selagem de fraturas em quartzo natural, sob condições controladas de pressão e temperatura, na presença de líquidos de composição conhecida. Bastões cilíndricos de 4.5 mm de diâmetro e 1 a 2 cm de comprimento, são cortados de quartzo livre de inclusões provenientes do Brasil e fraturados por choque térmico. As fraturas são feitas aquecendo-se os bastões a 350°C e, após retirados do forno, resfriando-os instantaneamente em água fria destilada. A seguir, as amostras são secas sob vácuo a 150°C por um período de 18 horas. Os bastões fraturados são selados com uma solda de arco-voltaico em cápsulas de metal nobre, juntamente com os materiais para gerar as inclusões com a composição desejada. As cápsulas são colocadas em vasos de pressão, internamente aquecidos ou resfriados, dependendo das condições experimentais. As temperaturas e pressões de formação tipicamente variam entre 200-850 °C e 0.5-7 kbar. Nas inclusões de água pura, cada inclusão contém uma fase líquida e uma bolha de vapor-de-água, produzida pelo encolhimento diferenciado do quartzo e do fluido aprisionado durante o resfriamento instantâneo a partir das condições experimentais até à tempertura ambiente. Todas a inclusões de uma mesma amostra possuem a mesma razão líquido-vapor, quando examinadas sob microscópio. Quando aquecidas, a bolha de vapor encolhe em tamanho até que, à temperatura de homogenização T_h, a bolha desaparece e a inclusão contém uma fase apenas, com a densidade correspondente à densidade da água pura nas condições de formação. Ao resfriar as amostras a partir de T_h, o líquido nas inclusões vai sendo tensionado até que, a uma temperatura de nucleação T_n, a fase gasosa é nucleada no interior do líquido, que se rompe. A inclusão passa a ter uma fase líquida e uma bolha de seu vapor.

Um dos conceitos básicos das inclusões fluidas é que representam um sistema a volume constante[17]. Cada inclusão representa uma garrafa isocórica contendo uma amostra do fluido aprisionado às condições experimentais de formação. Uma linha conectando quaisquer dois pontos no espaço P-T pelos quais as inclusões passem, se aproxima de uma linha a volume constante ou a densidade constante. Quando o mineral hospedeiro e a inclusão seguirem um caminho P-T após a formação, tal que a pressão interna nas inclusões exceda a pressão de confinamento, as inclusões podem aumentar de volume. Este fenômeno de re-equilíbrio de inclusões fluidas é bem conhecido para os estudiosos de inclusões fluidas[18,19].

Re-equilíbrio é um aumento não elástico no volume da inclusão, que ocorre quando a pressão interna dentro da inclusão excede a máxima pressão que o cristal hospedeiro suporta. Este re-equilíbrio pode se manisfetar de tres modos:

stretching: quando o volume da inclusão aumenta por deformação plástica, sem perda de fluido pela inclusão;

vazamento parcial: quando apenas uma pequena parte do líquido se perde da inclusão, ao londo de microfraturas;

decrepitação: quando ocorre uma perda explosiva de todo o líquido da inclusão.

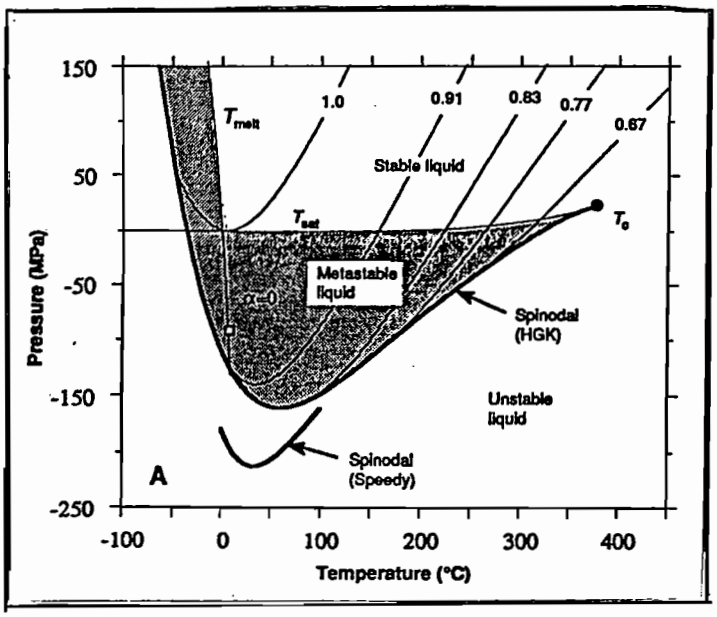
De acordo com Bodnar[19], estudos experimentais mostraram que a maior parte das inclusões em quartzo re-equilibram por decrepitação, enquanto na maioria dos minerais macios como calcita, fluorita e barita, o re-equilibrio é por meio de *stretching*.

As grandes dificuldades no estudo de inclusões fluidas são: o seu pequeno tamanho, da ordem de microns, o que torna necessário o uso de técnicas microscópicas; o seu isolamento dentro do cristal hospedeiro, o que torna impossível conectar ou inserir quaisquer tipo de sondas dentro das inclusões. O método mais comum de investigação tem sido a observação visual ao microscópio, de onde se obtém as temperaturas de homogenização e de nucleação, tipicamente. A pressão é estimada a partir do acoplamento destes valores à equações de estado. Outras determinações como o ponto de congelamento permitem estimar concentrações de outros componentes, como sais e gases dissolvidos. Espalhamento Raman tem sido o único método utilizado para medir diretamente propriedades do líquido da inclusão. Com técnicas de micro-Raman é possível detectar-se a presença de impurezas nas inclusões[11], tendo se tornado uma técnica de suporte na caracterização das inclusões. Por medir apenas propriedades internas às moléculas, espalhamento Raman fornece informações limitadas do líquido, macroscopicamente.

Neste capítulo relatamos os resultados de experimentos de espalhamento Brillouin, realizados pela primeira vez em inclusões de H_2O em amostras quartzo, tanto naturais como artificiais. Através de espalhamento Brillouin, obtemos a velocidade do som dentro das inclusões. O objetivo principal desta investigação é o estudo do estado metaestável da água sob pressões negativas. Ao longo da linha de equilíbrio líquido-vapor, nossos resultados estão de acordo com resultados da literatura. No regime de pressões negativas, onde o procedimento consite em extrapolações da região de pressões positivas, nossos resultados são consistentes e mostram que ao ocorrer a nucleação, mesmo a -100 MPa, as inclusões de H_2O estão longe da linha predita de instabilidade mecânica atingida quando o *bulk modulus* é zero. Outros resultados importantes deste estudo relacionam-se aos fenômenos de re-equilíbrio de inclusões fluidas[14,18,19] e do efeito da pressão negativa no formato da inclusão. Estes refletem mudanças físicas no cristal hospedeiro que somente foram detectadas através de espalhamento Brillouin: sem este conhecimento, dados obtidos somente através de observação visual são interpretados erroneamente, levando a estimativas incorretas das pressões negativas dentro das inclusões.

Na secção 6-2, descrevemos o aparato experimental e detalhes das amostras sintéticas. Na secção 6-3, descrevemos o procedimento experimental. A análise dos dados e discussão dos resultados encontram-se na secção 6-4. As conclusões estão na secção 6-5.

Figura 6-1: Reprodução da figura da referência 8, onde a área sombreada corresponde às regiões de metaestabilidade.



6.2.Arranjo Experimental

O aranjo experimental para medir espalhamento Brillouin foi descrito em detalhes no Capítulo 2. Na Figura 6-2 esquematizamos o arranjo específico usado neste experimento e na Figura 6-3 está detalhado o porta-amostra aquecedor.

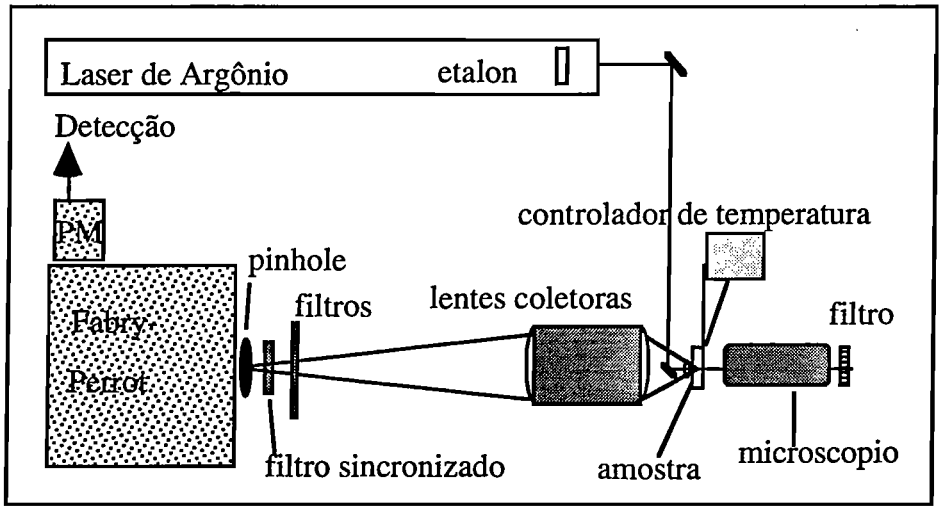


Fig.6-2: Aparato experimental usado no experimento Brillouin em inclusões de água em cristais de quartzo.

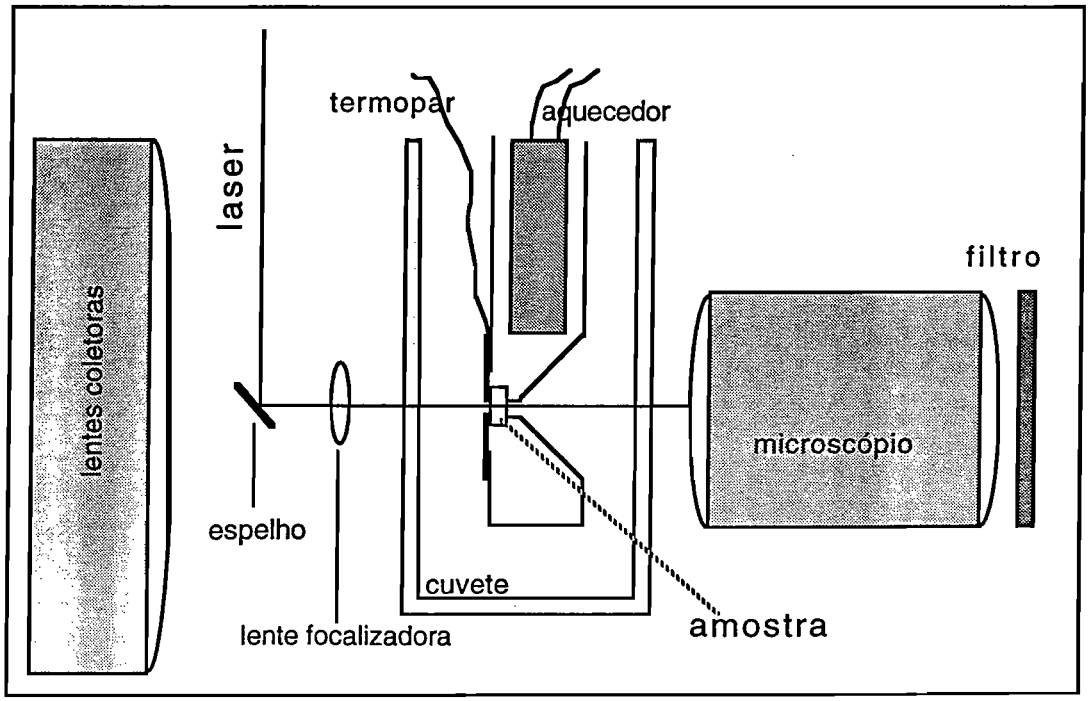


Fig.6-3: Detalhe do aquecedor porta-amostra manufaturado para o experimento.

O laser é focalizado na inclusão num ponto com 5 μm de diâmetro, observado através do microscópio posicionado exatamente na linha de incidência do laser. Deste modo as inclusões podem ser cuidadosamente escolhidas e monitoradas durante o experimento.

A luz é coletada em retroespalhamento por um conjunto de lentes f/1:1 e focalizada no *pinhole* de entrada do Fabry-Perrot. As linhas elásticas foram atenuadas através do bloqueador com filtro sincronizado, com densidades de acordo com as condições experimentais. Os espectros foram excitados com a radiação de comprimento de onda λ=5145 Å do laser de Argônio. A potência do laser variou entre cerca de 50 mW para as amostras de quartzo natural, a 150 mW para as amostras artificiais.

A luz retroespalhada é analizada pelo interferômetro Fabry-Perrot, operado em *tandem*, o qual faz varredura piezoeletricamente e é eletronicamente estabilizado. Neste experimento a configuração usada foi 3+2, indicando tres passos no primeiro interferômetro e dois passos no segundo.

Os *pinholes* mediram: na entrada, 250 μm e na saída, 500 μm.

A escolha do separador foi feita de modo que as linhas do quartzo caíssem embaixo das linhas do laser, e as linhas da água tivessem melhor resolução, bem centradas. Desse modo: o *free spectral range*, F.S.R = 0.3666 e o separador foi 1.364.

O Fabry-Perrot foi calibrado fazendo-se medidas em 3 passos e em 3+2 passos. As diferenças nas frequências resultaram em correções de ~ 1 %.

As amostras foram montadas em aquecedores de alumínio, como esquematizados na Figura 6-3, manufaturados especialmente. Para as amostras de quartzo natural, um pouco maiores, foi feito um aquecedor similar, o qual com pequenas modificações permitiu o resfriamento até 0°C, com o uso de uma mistura de nitrogênio gás e líquido, soprada através de um fino tubo de cobre que passa por dentro do porta amostra. O aquecimento é feito através de resistência, e a temperatura medida por um termopar localizado junto à amostra, em contacto com o bloco de metal. Todo o conjunto foi colocado dentro de uma cuvete trasparente, a fim de minimizar os gradientes de temperatura. Mesmo com todo o cuidado tomado com o aquecedor, a altas temperaturas as amostras estavam cerca de 10°C mais frias do que o termopar, como evidenciado pelas diferenças nas temperaturas de homogenização obtidas no nosso experimento, em relação às temperaturas medidas independentemente, com alto grau de precisão, quando sintetizadas. Todas as temperaturas apresentadas, foram corrigidas, levando-se em conta os gradientes de temperatura.

Amostras:

Usamos dois conjuntos de amostras: inclusões naturais de água em cristais de quartzo, medindo entre 10 e 200 μm, e inclusões artificiais de água em quartzo medindo entre 5 e 30 μm.

Nas amostra naturais, a origem e composição das inclusões são desconhecidas. Continham muitas inclusões, as quais homogenizavam à temperatura de ~ 210 °C. No resfriamento, a cavitação ocorria em uma grande faixa de temperaturas nas diferentes inclusões. Em uma delas, bem pequena (~ 10 μm), foi possível o resfriamento até ~ 0 °C antes da nucleação ocorrer. Inclusões fluidas em amostras naturais não são muito boas para estes estudos, porque todo fluido natural contém uma quantidade variada e normalmente desconhecida de componentes dissolvidos. Em particular, pequenas quantidades de voláteis como CO_2, N_2, CH_4, etc, pode ter um efeito significativo tanto na inclinação das isocoras, como também na pressão de vapor da inclusão na homogenização, a qual é de grande importância neste estudo. Por exemplo, a adição de 0.5 molal de CO_2 a uma inclusão de água pura levantará a pressão de vapor a 250 °C, de 69 para 108 bars. Como descrito na ref. 14, essa quantidade de CO_2 não seria detectada facilmente numa inclusão natural. Por essa razão, a maioria das amostras no nosso estudo foram sintetizadas por R. J. Bodnar[13-17], como descrito na introdução. Examinamos várias amostras com temperaturas de homogenização cobrindo a faixa 135-374 °C: em cada amostra, todas as inclusões possuiam uma única temperatura de homogenização bem definida. São as sintetizadas de acordo com a ref. 15.

Na Tabela 6-1, listamos as amostras com suas temperaturas de homogenização fornecidas por R. J. Bodnar. Embora as amostras tenham sido preparadas usando água duplamente destilada e cristais de quartzo de alta pureza, é possível que impurezas dissolvidas na água, em particular ácido silícico produzido na reação de SiO_2 com H_2O, possam influenciar os resultados de nossos experimentos. Foi estimado, usando a solubilidade conhecida do quartzo, que mesmo a 250 °C se espera apenas 10 ppm de concentração de ácido silícico. Esta estimativa é consistente com o fato conhecido de que 0.1 % de NaCl em água muda a temperatura de fusão por 0.06 °C e em nossas amostras, a temperatura de fusão foi determinada como sendo 0.0 ± 0.05 °C. Espalhamento Raman, como descrito nas refs. 11 e 12, pode ser usado para determinar a pureza da água dentro das inclusões com sensitividade de ~0.1 mol %. Espalhamento Raman em nossa amostras não mostraram quaisquer evidências de impurezas. Por outro lado, desde que as velocidades do som são relativamente insensíveis a impurezas (1 % de NaCl em H_2O muda a velocidade do som por menos de 1 %), podemos concluir que um máximo de 0.1 % de concentração de impurezas não será detectado dentro da nossa margem de erro de ~ 1 % nas determinações de velocidades do som por espalhamento Brillouin.

Tabela 6-1: Características das amostras: temperaturas de homogenização T_h, e máximas temperaturas de aquecimento, T_m, das amostras artificiais são especificações do processo de síntese. Nas amostras naturais, T_h e T_m são determinações deste experimento.

Amostras	T_h (°C)	T_m (°C)
inclusões naturais (NQ)	119 ± 2	~ 160
inclusões artificiais		
#3	135	150
#11	210	230
#2	263	285
#1	302	320
#14	338	360
#4	373	400

6.3.Procedimento Experimental

Numa fase inicial, todas as amostras foram observadas ao microscópio, no aquecedor porta-amostra, sendo aquecidas lentamente até a observação da homogenização e determinação desta temperatura. Esta é uma etapa importante, para evitar sobre-aquecimento que poderia gerar decrepitação da inclusão. Em algumas inclusões maiores, da ordem de 150 μm, observamos a nucleação homogênea, quando bolhas de vapor "explodem" simultaneamente em toda a parte do líquido, coalescendo em seguida em uma única bolha de vapor de água.

Os espectros Brillouin foram tomados a intervalos de temperatrua de 10 a 20 °C, a partir da temperatura ambiente até a temperatrua de homogenização T_h. A partir de T_h, excedemos esta temperatura uns ~20 °C e começamos o processo de resfriamento, que é quando a água, na fase homogênea, se encontra a pressões negativas a temperatura menores que T_h. Este estado é interrompido pela nucleação da fase gasosa, à temperatura de nucleação T_n. O tempo de coleta de cada espectro variou entre 2 e 10 min, de acordo com a intensidade do sinal. Medimos várias inclusões em uma mesma amostra, repetindo o ciclo aquecimento-resfriamento até à nucleação várias vezes. Em cada inclusão as temperaturas de nucleação foram reproduzidas com margens de poucos graus de diferença, porém algumas nucleavam a temperaturas mais altas em subsequentes medidas, sem razão aparente. Experimentos feitos a baixas potências do laser não mostraram quaisquer mudanças

sistemáticas nas temperaturas de nucleação. Os resultados mostraram que quaisquer efeitos de campo elétrico induzido são desprezíveis.

Na Figura 6-4 mostramos dois espectros típicos, obtidos da amostra #11, na mesma inclusão à mesma temperatura de 180 ± 1 °C: o espectro de linha pontilhada é do líquido em equilíbrio com seu vapor; o de linha cheia é do líquido homogêneo, obtido após resfriamento a partir da temperatura de homogenização. A diferença na posição dos picos Brillouin reflete a mudança na velocidade entre o líquido normal e o tensionado.

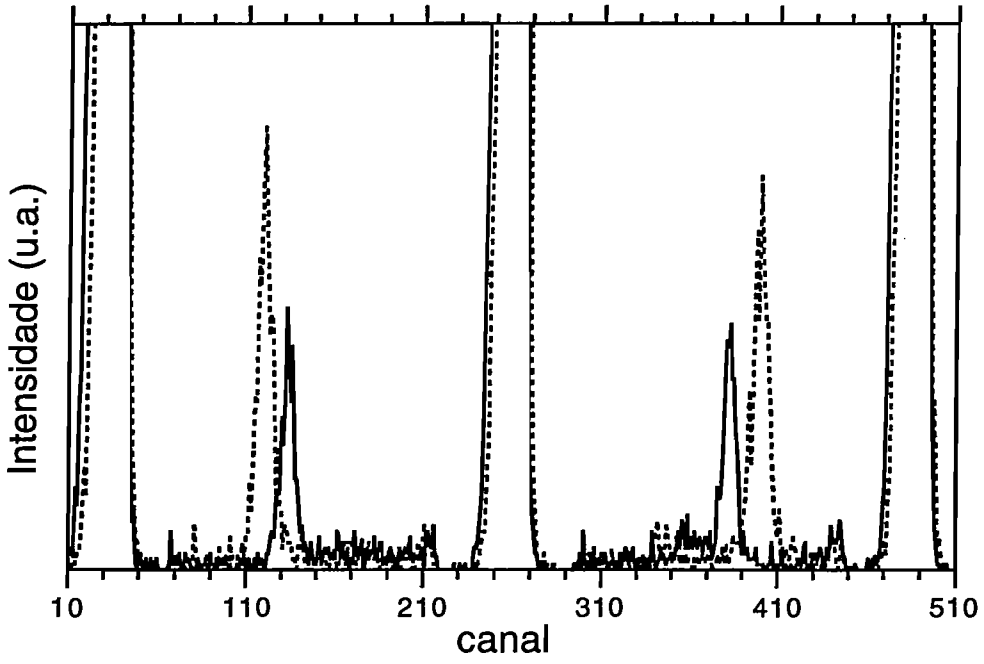


Fig 6-4: Espectros Brillouin da amostra #11, Fabry-Perrot operado em 3+2, tempo de coleta 3 min., potência do laser 100 mW, filtro D3. Ambos os espectros são da mesma inclusão à temperatura 180 ± 1 °C. O espectro pontilhado pertence ao líquido em equilíbrio com seu vapor; o de linha cheia corresponde ao líquido homogêneo.

As frequências Brillouin em função da temperatura, de duas amostras com diferentes temperaturas de homogenização, estão apresentadas na Figura 6-5. Os símbolos vazios correspondem às inclusões contendo água e vapor-de-água. Os símbolos cheios correspondem à fase homogênea, quando a inclusão contém apenas

líquido. A temperaturas acima de T_h, indicados na figura, a frequência aumenta à medida que T aumenta, indicando que a pressão interna na inclusão está crescendo. Durante o resfriamento abaixo de T_h, a frequência diminui, correspondendo ao líquido tensionado (símbolos cheios), até que em T_n, temperatura de nucleação, o líquido se rompe e as frequências voltam a ter os valores correspondentes às do líquido em equílibrio com seu vapor (símbolos vazios).

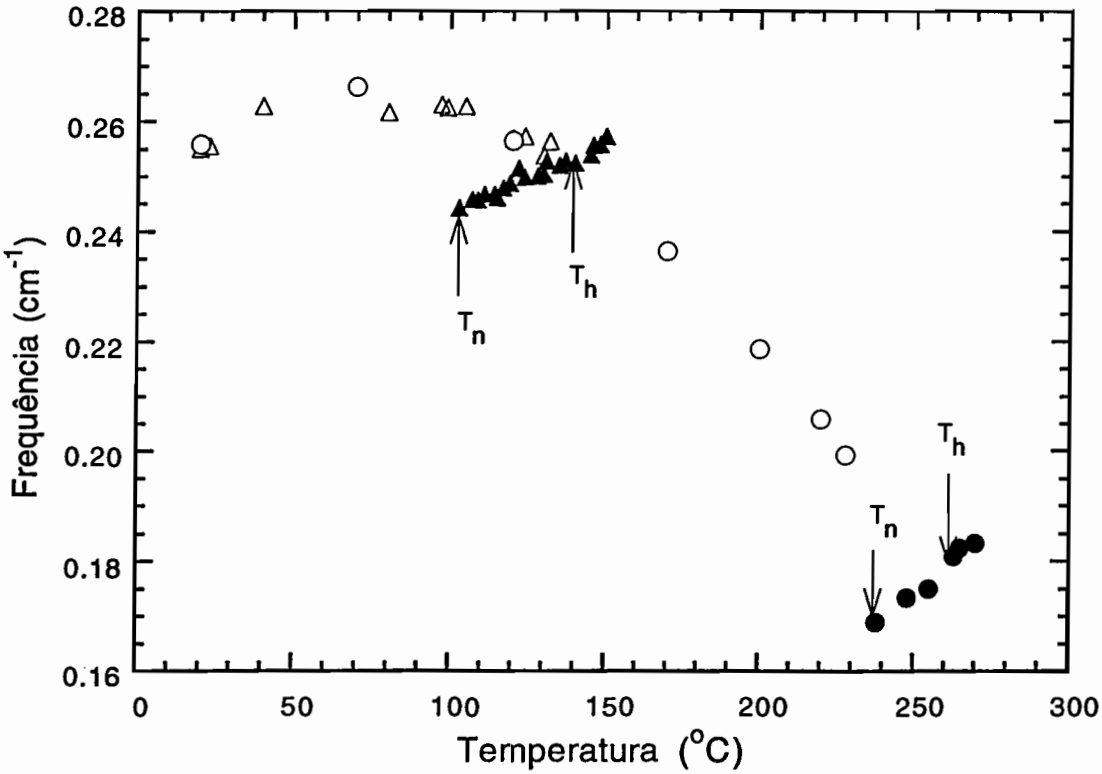


Fig.6-5: Frequências Brillouin em função da temperatura em duas amostras sintéticas: triângulos correspondem à amostra #3, cujo $T_h = 135$ °C; os círculos correspondem à amostra #2, de $T_h = 263$ °C. Os símbolos vazios correspondem ao líquido em equilíbrio com seu vapor; os cheios, ao líquido homogêneo. As flexas indicam onde T_h e T_n são medidas.

6.4.Análise e Discussão dos Dados

Os dados experimentais da literatura, que usamos para extrapolação ou comparação com nossos resultados, foram escolhidos de acordo com a referência 20, onde 16000 dados termodinâmicos experimentais da água e vapor foram criteriosamente analisados quanto à sua qualidade.

A partir das frequências medidas nos espectros Brillouin, obtemos a velocidade do som na água, v. Sendo:

$$\omega = 2\pi c \Delta\nu \tag{6.1}$$

onde $\Delta\nu$ é a frequência Brillouin medida, em cm^{-1}, e c é a velocidade da luz.

Na geometria de retroespalhamento, o vetor de onda do fônon q é dado por:

$$q = 2n\frac{2\pi}{\lambda} \tag{6.2}$$

onde n é o índice de refração do material, e λ é o comprimento de onda da radiação excitante.

A velocidade do som é então dada por:

$$v = \frac{\omega}{q} = \frac{c\lambda}{2n}\Delta\nu \tag{6.3}$$

Para cada medida de frequência $\Delta\nu$, calculamos v, sendo necessário o conhecimento do índice de refração do material, n.

Nas medidas ao longo da linha de equilíbrio líquido-vapor, a pressão dentro da inclusão é a pressão de vapor da água à temperatura em que a inclusão se encontra. A partir dos valores tabelados de pressão de vapor, obtemos os valores da pressão para as temperaturas experimentais dentro das inclusões. Para calcularmos as velocidades do som por meio da equação (6.3), usamos os dados da referência 21, onde estão tabelados os índices de refração da água e vapor em função da temperatura, comprimento de onda e pressão, $n(T, p, \lambda)$. Estão disponíveis na referência 21 em função de diversos valores de λ, porém não exatamente para o usado no nosso experimento, $\lambda = 0.5145$ μm, o qual está entre os valores $\lambda = 0.40441$ μm e $\lambda = 0.5890$ μm, para os quais n está tabelado.

Para obter n (0.5145), fizemos uma interpolação linear com peso, entre os valores tabelados, à pressão na linha de equilíbrio e no intervalo de temperaturas das medidas. Sendo: $\lambda_1 = 0.58900$ μm

$\lambda_2 = 0.40441$ μm

e $\lambda_0 = 0.5145$ μm, o comprimento de onda para o qual queremos determinar índice de refração, teremos:

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2162
INSTITUTO DE FÍSICA

$$n(\lambda_0) = n(\lambda_1) = \frac{(n(\lambda_2) - n(\lambda_1))(\lambda_0 - \lambda_1)}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \tag{6.4}$$

Fizemos um ajuste polinomial de ordem 6 a n (λ_1, T) e n (λ_2, T), usando a equação:

$$n(T)_{\lambda_i} = M_0 + M_1 T + M_2 T^2 + \ldots + M_6 T^6 \tag{6.5}$$

Fazendo λ_0-λ_1=Δa e λ_1-λ_2=Δb , a equação para a interpolação dos índices de refração é dada por:

$$\begin{aligned} n(T)_{\lambda_1} &= M_0(\lambda_1) + (M_0(\lambda_2) - M_0(\lambda_1))\frac{\Delta a}{\Delta b} + \\ &+ \left[M_1(\lambda_1) + (M_1(\lambda_2) - M_1(\lambda_1))\frac{\Delta a}{\Delta b}\right]T + \\ &\vdots \\ &+ \left[M_6(\lambda_1) + (M_6(\lambda_2) - M_6(\lambda_1))\frac{\Delta a}{\Delta b}\right]T^6 \end{aligned} \tag{6.6}$$

onde os coeficientes $M_i(\lambda_1)$ e $M_i(\lambda_2)$ que aparecem na equação (6.6) são obtidos dos ajustes da equação (6.5) a $n(\lambda_1)$ e $n(\lambda_2)$ respectivamente , e estão na Tabela 6-2.

Finalmente, obtemos os valores do índice de refração em função da temperatura, à pressão de vapor, para a água, em função do comprimento de onda da luz incidente $\lambda = 0.5145$ µm, dados pela equação (6.6), melhor apresentada como:

$$n(T)_{0.5145} = M_0 + M_1 T + M_2 T^2 + \ldots + M_6 T^6 \tag{6.7}$$

sendo que os coeficientes M_i calculados encontram-se na Tabela 6-2.

Tabela 6-2: Coeficientes das equações ajustadas aos índices de refração na água.

Coeficientes	Valores para a equação de n (0.40441)	Valores para a equação de n (0.58900)	Valores para a equação de n (0.5145)
M_0	1.3436	1.3339	1.3378
M_1	9.5074e-05	8.4529e-05	8.8824e-05
M_2	-6.2366e-06	-5.7644e-06	-5.9558e-06
M_3	6.5136e-08	5.9569e-08	6.1823e-08
M_4	-3.7296e-10	-3.4083e-10	-3.5383e-10
M_5	1.0080e-12	9.2172e-13	9.5663e-13
M_6	-1.0363e-15	-9.4919e-16	-9.8441e-16

Na Figura 6-6 apresentamos os índices de refração da água em função da temperatura, à pressão de vapor, $n(0.40441)$ e $n(0.58900)$, da referência 21, representados pelos triângulos e círculos, respectivamente, e os resultantes da interpolação por meio da equação (6.7), calculados com nossas temperaturas experimentais, representados pelos círculos cheios.

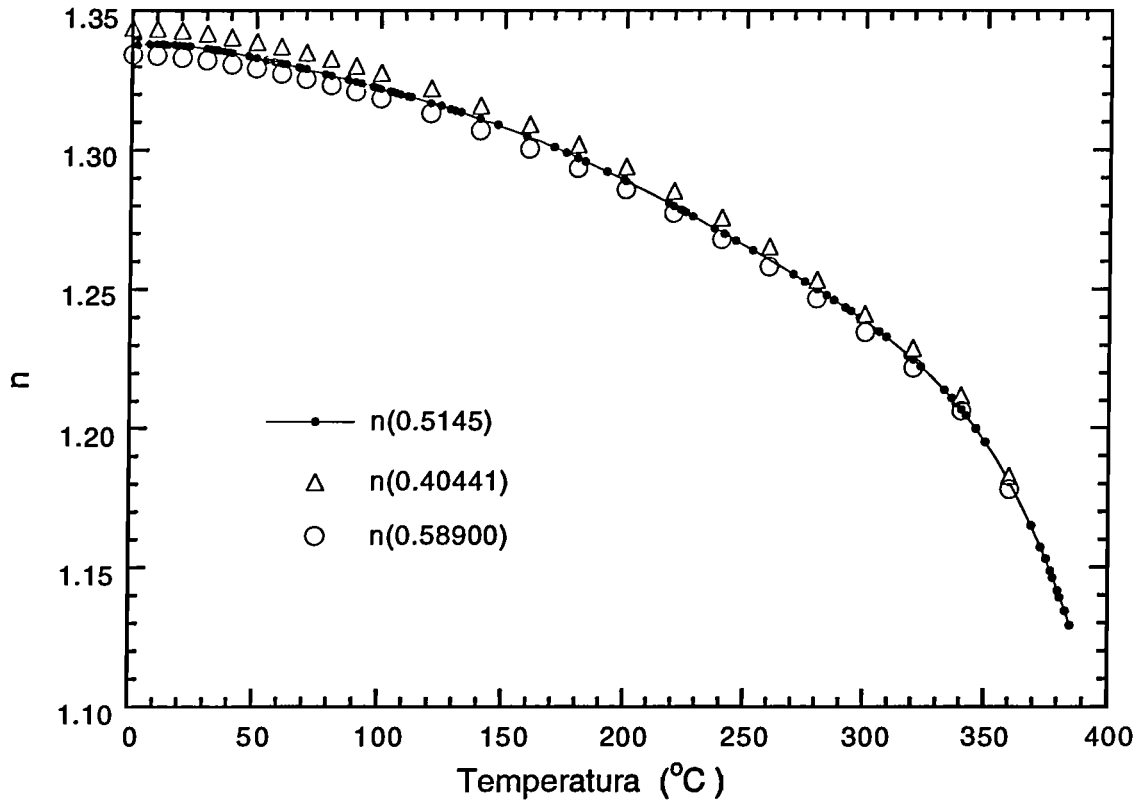


Fig.6-6: Índice de refração da água à pressão de vapor, em função da emperatura, para $\lambda = 0.40441$ µm e $\lambda = 0.58900$ µm, da ref.21, representados por triângulos e círculos; os círculos são resultantes para $\lambda = 0.5145$ µm.

As velocidades do som na água, na linha de equilíbrio foram calculadas pela equação (6.3), usando nossos valores de frequências Brillouin medidas e os valores do índice de refração calculados pelo método descrito, através da equação (6.7). Nossas medidas de velocidade do som na água estão em excelente acordo com medidas de alta precisão, por meio de ultrasom, relatadas na referência 22. Na fase homogênea, os intervalos de temperatura das medidas são muito pequenos e assim o índice de refração é fracamente dependente da temperatura e pressão, logo pode ser considerado dependente da densidade somente. Como na fase homogênea, a densidade é constante, pois o volume é fixo (com excessão dos casos tratados separadamente mais à frente), o valor do índice de refração foi tomado como sendo aquele na temperatura de homogenização. Experimentalmente, foi

determinado no ponto em que as retas ajustadas às frequências experimentais da fase homogênea cortam a curva dos pontos da fase de equilíbrio líquido-vapor.

Os resultados das velocidades do som medidas através de espalhamento Brillouin nas inclusões de água em quartzo, tanto naturais como artificiais, estão apresentadas na Figura 6-7. As cruzes representam nossos resutados experimentais ao longo da linha de equílibrio líquido-vapor. Os outros símbolos correspondem à fase homogênea das diferentes inclusões medidas. Na linha de coexistência líquido-vapor, nossos resultados (cruzes) estão em excelente acordo com as medidas da referência 22, representadas pela linha cheia.

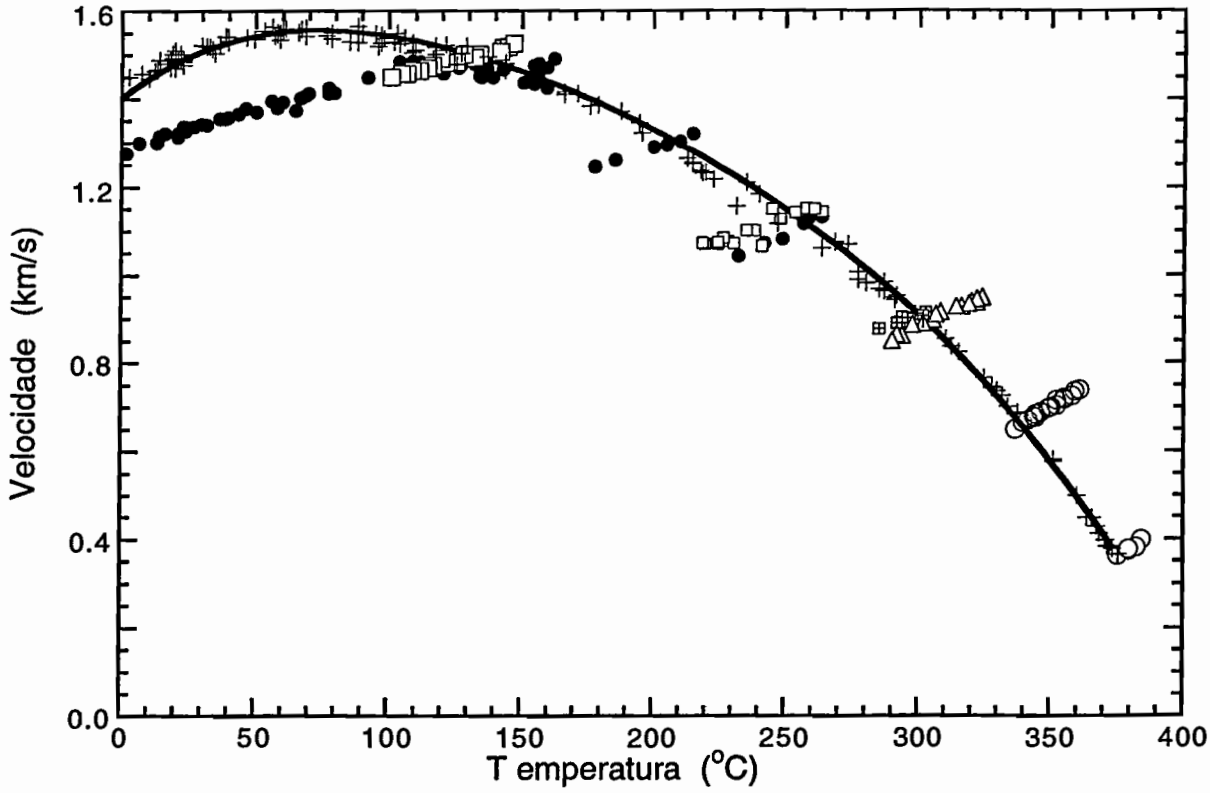


Fig.6-7: Velocidade do som em função da temperatura na água. As cruzes representam o líquido em equilíbrio com o vapor; os outros símbolos representam o líquido homogêneo nas diversas inclusões. A linha sólida representa os dados de ultrasom, da ref. 22.

Passaremos agora à determinação das máximas pressões negativas alcançadas durante o processo de tensionamento da água dentro das inclusões, durante os ciclos de resfriamento. Como citamos na introdução, as investigações dessa região metaestável são muito poucas, limitando-se a dados de temperaturas medidas visualmente, e que são

acoplados a equações de estado extrapoladas da região positiva, para obtenção de grandezas termodinâmicas.

Temos medidas de velocidade do som em função da temperaura, à densidade constante. Faremos comparações de nossos resultados à pressões negativas, com dados da literatura extrapolados da região positiva. Dos nossos dados experimentais de velocidades no líquido homogêneo, obtemos as derivadas da velocidade do som com respeito à temperatura, à volume constante:

$$\left.\frac{dv}{dT}\right|_V \qquad (6.8)$$

através de ajustes de retas às medidas nas diferentes inclusões nas várias amostras. As temperaturas de homogenização (T_h) de cada inclusão foram determinadas através do nosso experimento no ponto de intersecção das retas com a linha de equílibrio líquido-vapor. Na Figura 6-8 exemplificamos o ajuste das retas, para as velocidades nas inclusões: #3-B, representada por quadrados; #11 representada por círculos e #1, representada por triângulos. A linha pontilhada representa as velocidades do líquido em equílibrio com seu vapor.

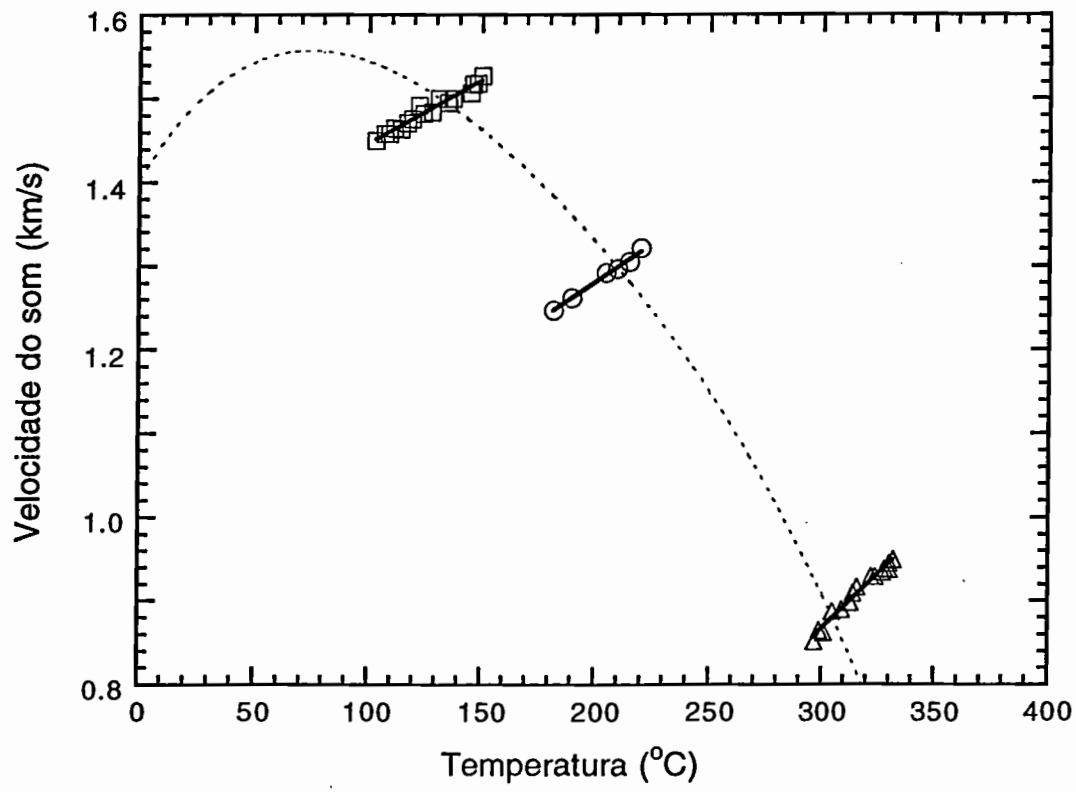


Fig.6-8: Ajuste de retas aos valores de velocidade do som na água sob pressão negativa, nas inclusões: #1-B, triângulos; #3-B, quadrados; #11, círculos. A linha pontilhada indica as velocidades no líquido em equilíbrio com vapor.

Os resultados das inclinações ajustadas a todas as inclusões encontram-se na Tabela 6-3, juntamente com os resultados dos cálculos apresentados a seguir.

Para fazermos uso dos dados disponíveis na literatura, usamos a relação (6.9), obtida da seguinte maneira:

Consideremos a velocidade: $v = v(T,\rho)$

$$v = v_0(T_0,\rho_0) + aT + b\rho + cT^2 + d\rho^2 + e\rho T$$

$$\left.\frac{dv}{dT}\right|_\rho = \left.\frac{dv}{dT}\right|_p + \left.\frac{dv}{dp}\right|_T \times \left.\frac{dp}{d\rho}\right|_T$$

$$dv = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T dp$$

$$= \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_\rho dT + \left.\frac{\partial v}{\partial \rho}\right|_T d\rho$$

$$= \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_\rho dT + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T \times \left.\frac{\partial p}{\partial \rho}\right|_T d\rho$$

$$\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T dp = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_\rho dT + \left.\frac{\partial v}{\partial \rho}\right|_T d\rho$$

Se $\delta\rho = 0$

$$\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_\rho = \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p + \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T \times \left.\frac{dp}{dT}\right|_\rho \qquad (6.9)$$

Alexandrov e Larkin, na referência 22, mediram a velocidade do som na água em função da temperatura e pressão. Kell e Whalley, ref. 23, analisam a densidade da água entre 0-150 °C e 0-1 kbar; Kell, McLaurin e Whalley, ref. 24, estendem o estudo ao intervalo 150-350 °C, das pressões de saturação a 1 kbar. Com esses dados da literatura, calculamos a equação (6.9) para as temperaturas de 100 °C, 200 °C e 300 °C.

Exemplificamos o procedimento para a temperatura T = 200 °C.

a) $\left.\frac{dp}{dT}\right|_{\rho}$: da ref. 24, à $\rho = 865\ kg/m^3$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{80.2}{50} = 1.604\ MPa/°C$$

b) $\left.\frac{dv}{dp}\right|_{T}$: da ref. 22, à $T = 200\ °C$

$$\frac{1.33047 - 1.34347}{1.5891 - 5.0961} = 0.00371\ km/s\,Mpa$$

c) $\left.\frac{dv}{dT}\right|_{p}$: da ref. 22, $p = 10.87\ MPa$

$$\frac{1.36402 - 1.18304}{200 - 250} = -0.00362\ km/s°C$$

Agora, calculamos (6.9), somando os resultados de (c) e de (b) multiplicado por (a), obtendo:

$$\left.\frac{dv}{dT}\right|_{\rho} = 0.0023\ km/s°C$$

Esses valores de derivadas da velocidade do som com a temperatura, à densidade constante, nas regiões positivas, assumiremos que serão mantidos na região negativa, onde comparamos com os nossos resultados experimentais a volume constante. Estes estão apresentados na Tabela 6-3 e no gráfico da Figura 6-9, onde os pontos cheios representam nossos valores experimentais e os círculos vazios os resultados das extrapolações. Ambos os conjuntos de pontos possuem grandes desvios: nos nossos dados experimentais, estes são devidos à suposição de volume constante e também do intervalo de temperaturas relativamente pequeno sobre o qual a inclinação é medida; nos dados extrapolados, as incertezas resultam da subtração de dois termos de grandezas semelhantes na equação (6.9) e também porque $v(p)$ é não linear, introduzindo incertezas em $dv/dp|_T$. Dentro dos erros experimentais porém, há concordância entre os dois conjuntos de pontos. O ponto a 4 °C, na Figura 6-9, foi obtido diretamente de valores experimentais de dv/dT à pressão constante, desde que, nestas condições, o requerimento de volume constante também é satisfeito. A inclusão deste último ponto indica claramente que $dv/dT|_V$ tem um mínimo entre 50-150 °C; embora surpreendente, não é inconsistente com outras propriedades, como

densidade e velocidade do som, as quais também apresentam um extremo em seu comportamento com a temperaura.

Tabela 6-3: Valores das inclinações das retas ajustadas às velocidades no líquido homogêneo, temperaturas de homogenização, T_h, e valores extrapolados através da equação (6.9).

Extrapolações†		Experimentais		
T (°C)	$dv/dT\|_\rho$ (cm/s °C)	Amostra	T_h (°C)¶	Inclinação (cm/s °C)
100	220	NQ-α 2	133	91
200	230	NQ-B	116	172
300	350	#3-B	129	149
		#11	204	185
		#2-C	247	203
		#2-α	253	293
		#1-A	301	193
		#1-B	303	261
		#14	340	351
		#4	376	359

†dos dados das ref. 22 e 23, conforme descrito no texto.
¶ temperaturas determinadas neste experimento

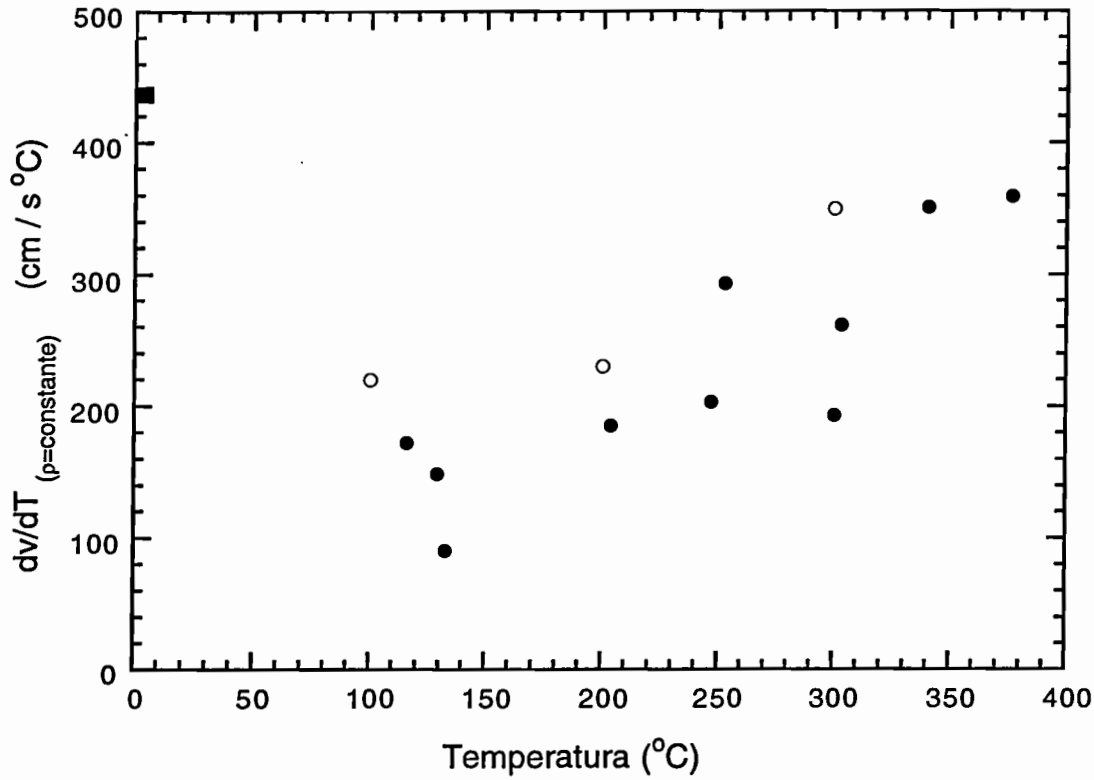


Fig.6-9: Derivadas da velocidade do som a volume constante como função da temperatura. Os círculos cheios são nossos resultados experimentais; os círculos abertos são obtidos das ref. 22-24. O quadrado a 4 °C é $dv/dT|_p$.

Para obter as pressões às quais ocorrem a nucleação das bolhas de vapor nas inclusões, usamos as diferenças em velocidades medidas exatamente antes e exatamente depois da nucleação ocorrer (Fig.6-10) e os valores de $dv/dp|_T$ da referência 22. Novamente fazemos uso de extrapolações de valores da literatura ao regime de pressões negativas, porém justificamos este procedimento com o acordo obtido nas extrapolações de $dv/dT|_V$, como pode ser visto na Figura 6-9.

Na Figura 6-10, mostramos a medida das velocidades antes e depois da nucleação, apresentados na Tabela 6-5.

Na Figura 6-11, apresentamos os valores de $dv/dp|_T$ obtidos da referência 22 às mais baixas pressões. Através de uma curva ajustada a esses pontos, fizemos a leitura de $dv/dp|_T$ às temperaturas em que determinamos as velocidades. Estes resultados estão apresentados na Tabela 6-5.

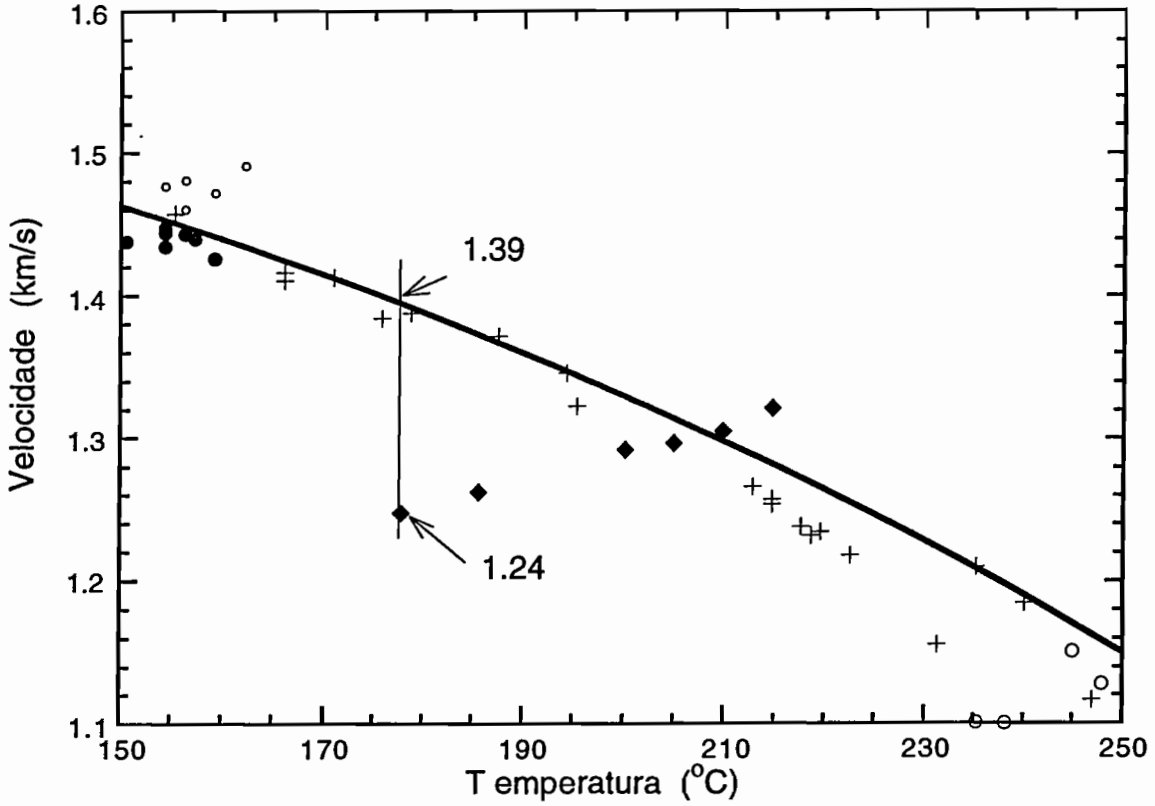


Fig.6-10: Medidas de velocidades logo antes e logo depois da nucleação, em uma inclusão, indicadas pelas flexas. A linha vertical mostra que as medidas foram tomadas à mesma temperatura.

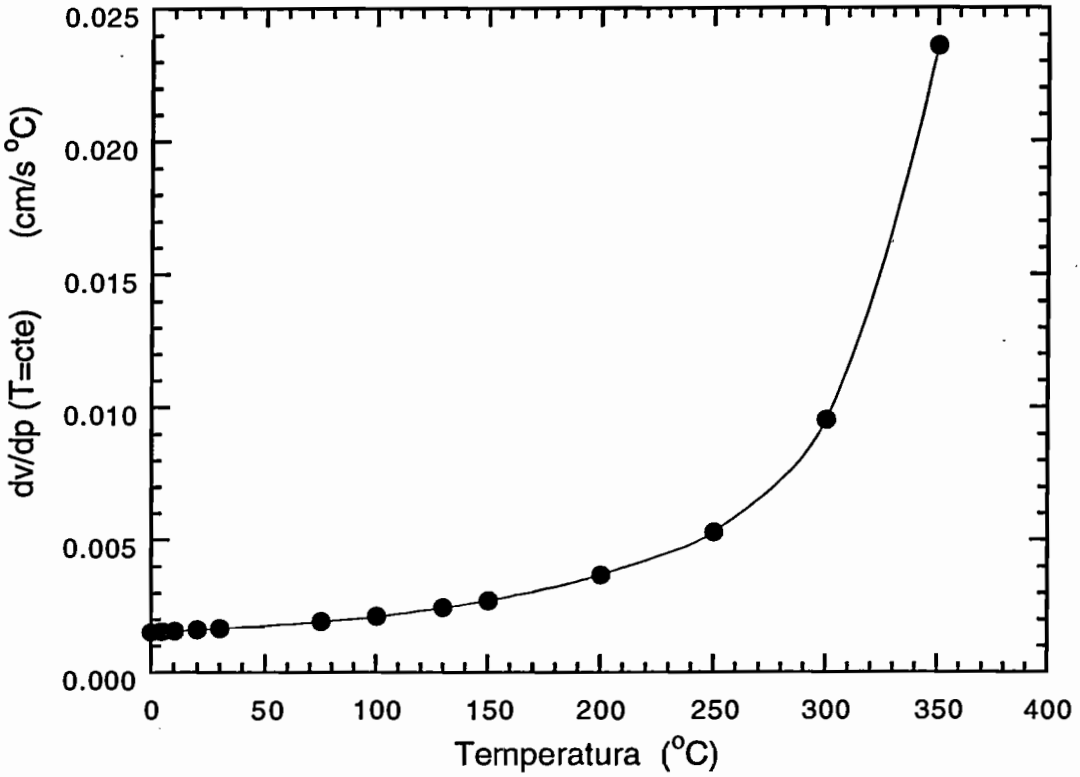


Fig.6 11: Valores das derivadas das velocidades com respeito à pressão, à T = cte, extrapolados dos dados da ref. 22; a linha cheia é um ajuste aos pontos.

Agora, podemos calcular as variações nas pressões, Δp, de maneira simples, sendo:

$$\text{inclinação} = \left.\frac{\Delta v}{\Delta p}\right|_T$$

$$\Delta p = \frac{\Delta v}{\text{inclinação}} \qquad (6.10)$$

onde Δv é a diferença em velocidades, experimentalmente determinada.

"inclinação": calculada das extrapolações da ref.22 ao regime positivo.

Os valores das diferenças em pressão encontran-se na Tabela 6-5. A máxima pressão negativa obtida neste experimento foi -115 MPa.

Tabela 6-5: Valores das mudanças em velocidades antes e após a nucleação, Δv, obtidos dos dados experimentais; valores de $\Delta v/\Delta p|_T$ extrapolados da ref.22; valores das mudanças em pressão na nucleação, Δp.

Amostras	T_n (°C)	Δv (cm/s)	$\Delta v/\Delta p\|_T$ (cm/s°C)	Δp (MPa)
NQ-α 2	65	0.18143	0.0019	96
NQ-b	0.8	0.17188	0.0015	115
#11	177	0.14324	0.0032	45
#2-C	219	0.16712	0.0042	40
#2-α	232	0.14324	0.0045	32
#1-A	283	0.10026	0.0075	13
#1-B	288	0.10504	0.0080	13
#14	334	0.04297	0.0215	2

Na Figura 6-12 mostramos as variações na pressão ocorridas na nucleação, obtidas no nosso experimento, representados por círculos cheios, como função da temperatura de nucleação. A linha sólida representa a variação de pressão esperada, obtida da diferença entre pressão de nucleação homogênea dada por Zheng et al, na ref.12, e a pressão do

líquido e vapor em equílibrio. Assim como na ref.12, há uma boa concordância entre os valores medidos experimentalmente e os calculados. Gostaríamos de ressaltar que os argumentos segundo os quais o efeito das impurezas na velocidade do som são desprezíveis não é valido para o fenômeno de nucleação homogênea. Por outro lado, dado o acordo razoável entre teoria e experimento, é razoável inferir que o efeito de pequenas concentrações de impurezas, é pequeno.

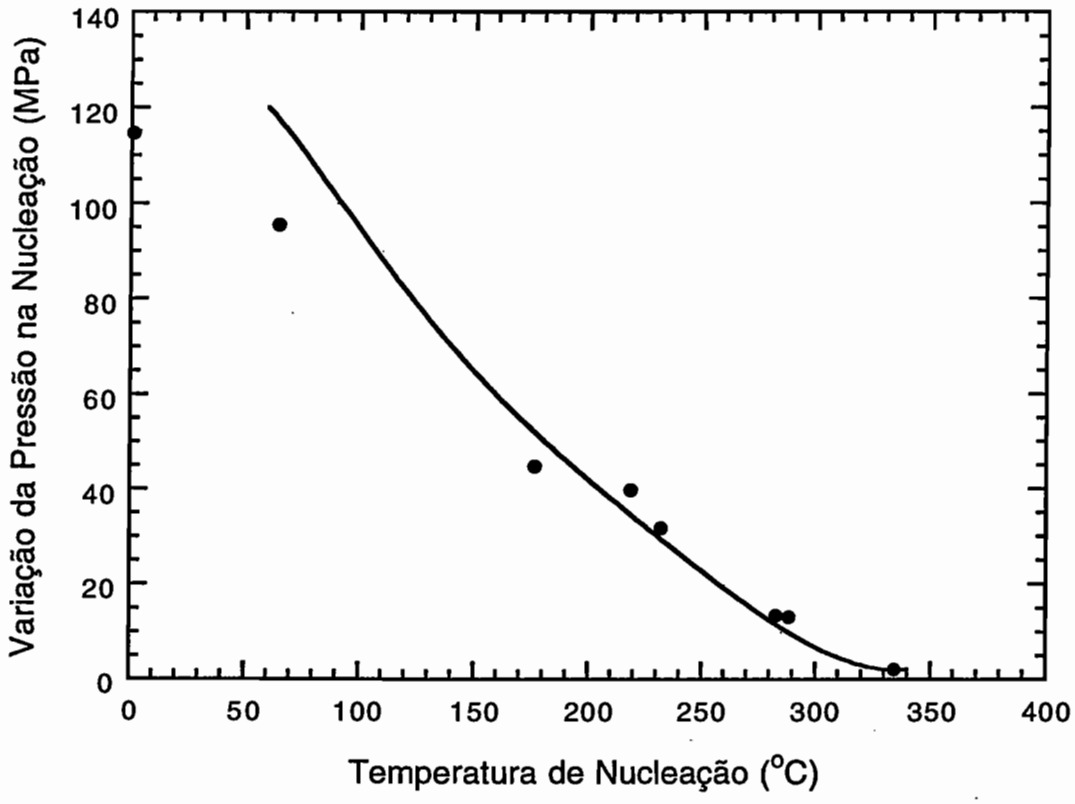


Fig.6 12: Variação da pressão na nucleação, em função da temperatura de nucleação: círculos cheios são nossos dados experimentais, a linha sólida é calculada da ref. 8, conforme descrito no texto.

Os resultados apresentados a seguir são casos que apresentam um comportamento fora do normal e são interpretados como mudanças no volume de inclusões individuais. Refletem alterações físicas no cristal hospedeiro, as quais poderiam levar a interpretações errôneas de dados obtidos simplesmente por observação visual, se os dados de espalhamento Brillouin não fossem disponíveis.

Discutiremos dois fenômenos: o primeiro diz respeito ao re-equilíbrio de inclusões fluidas, como explicado na secção 6-1. O segundo fenômeno é o efeito da pressão negativa no formato da inclusão.

O re-equílibrio foi observado nas amostras de quartzo natural, após múltiplos e sucessivos ciclos de aquecimento-resfriamento. A temperatura à qual uma inclusão fluida decrepita é facilmente identificável num gráfico das frequências Brillouin em função da temperatura. Na Figura 6-13, apresentamos um gráfico típico da frequência medida, em função da temperatura, em uma das amostras de quartzo natural. As cruzes indicam as frequências nas inclusões em que o líquido está em equílibrio com o vapor. Os círculos cheios correspondem ao líquido homogêneo de uma inclusão, em um ciclo em que a temperatura máxima de aquecimento, T_m, nunca excedeu 160 °C, logo o cristal hospedeiro ainda se comporta elasticamente em ambos os regimes de pressão positiva e negativa. Os círculos vazios correspondem à fase homogênea do líquido de uma inclusão que foi sobreaquecida e apresenta algumas microfraturas ao seu redor: os valores mais baixos de frequências, medidas em torno de 160° C, são uma indicação que essas microfraturas aliviam a pressão dentro da inclusão. Os triângulos representam um ciclo em que a amostra sofreu intensas fraturas internas e no qual o cristal hospedeiro não consegue mais manter uma pressão substancial dentro das inclusões. Estes resultados são importantes nas determinações de T_m , a temperatura máxima de aquecimento que inclusões suportam sem sofrer deformações permanentes, que possam alterar seu volume, ou seja, os limites entre deformações elásticas (*stretching*), vazamento parcial e decrepitação das inclusões fluidas.

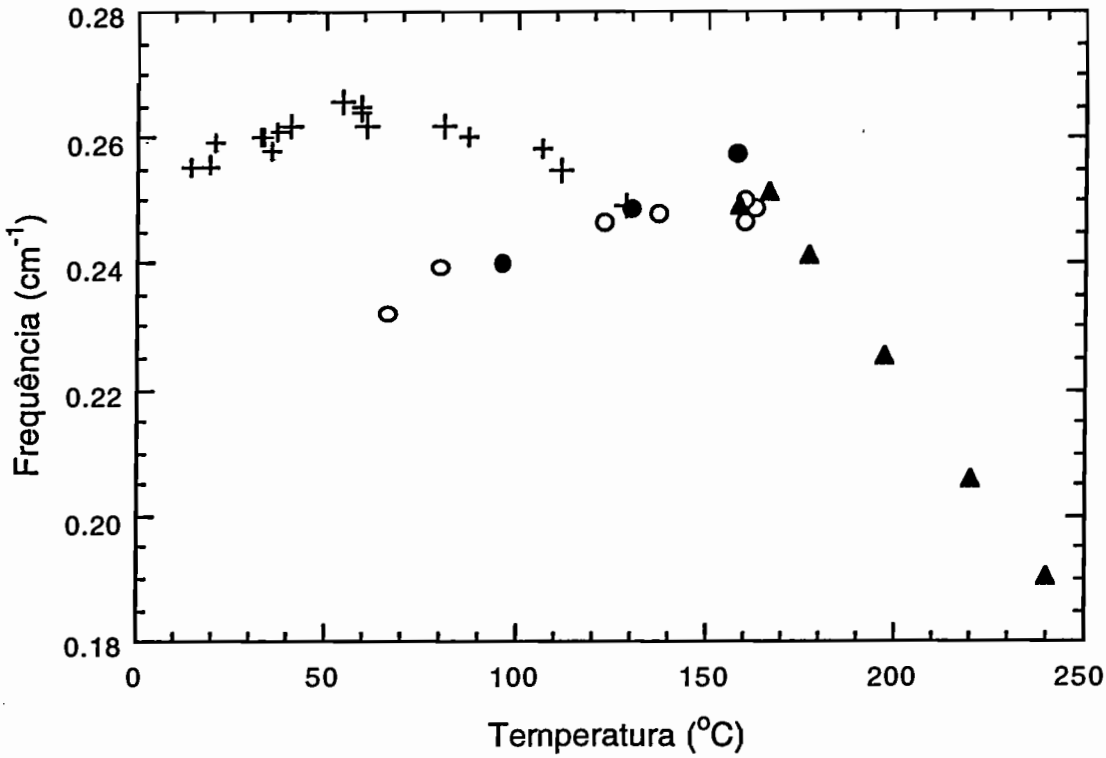


Fig.6-13: Frequências Brillouin medidas em uma inclusão a vários estágios de decrepitação. Cruzes são do líquido em equilíbrio com seu vapor; círculos cheios são medidas anteriores à quaisquer danos às amostras; círculos vazios são medidas após a ocorrência de microfraturas; triângulos são durante completa desintegração da amostra.

O segundo fenômeno observado é o efeito da pressão negativa no cristal hospedeiro, que pode ser muito grande em algumas inclusões.

Na Figura 6-14, encontra-se um espectro de espalhamento Brillouin do líquido homogêneo de uma inclusão muito fina, como um filme, de área ~ 50 x 50 μm, com o laser incidindo perpendicularmente à superfífice da inclusão. A estrutura de múltiplos picos do dubleto Brillouin é devida à quantização do vetor de onda **q**, determinada pela espessura da inclusão. Sandercok, na ref.25, discute e interpreta esse efeito, observado em filmes finos. Num filme de largura L, os vetores de onda permitidos são:

$$\mathbf{q} = p\,\pi / L, \text{ onde p é um inteiro.} \qquad (6.11)$$

Da equação (6.11) estimamos que a largura L da inclusão é da ordem de 1 μm.

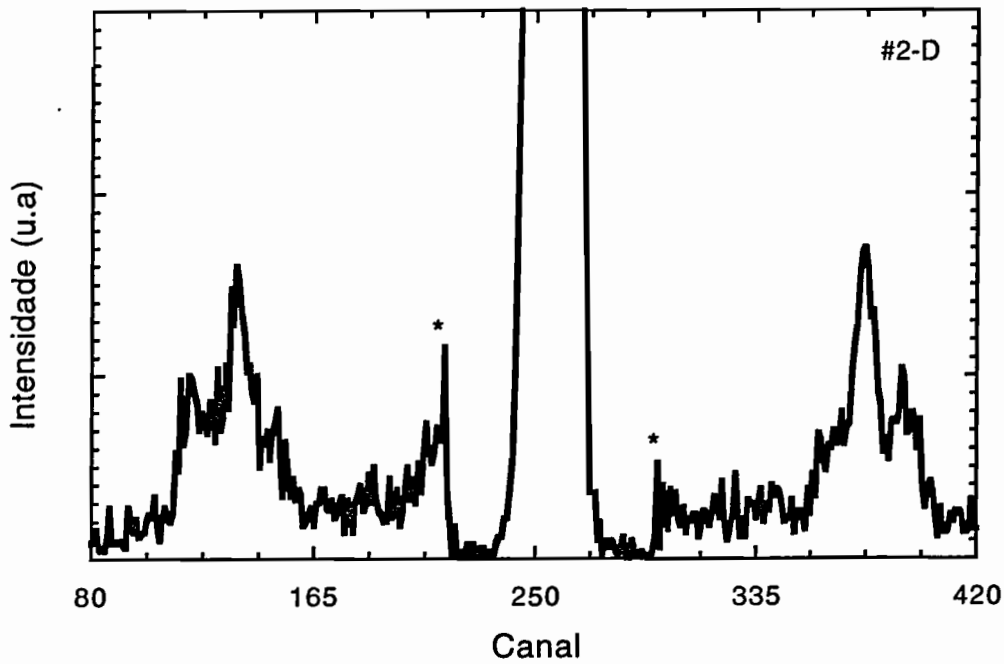


Fig.6-14: Espectros Brillouin de uma inclusão de água de ~1 μm de espessura; * = pico instrumental.

Embora a medida da posição do pico Brillouin seja algo ambíguo, avaliamos a posição média do centro do envelope do pico quantizado. Na Figura 6-15 apresentamos estas frequências em função da temperatura. Antes da homogenização (representadas por círculos abertos) os resultados concordam com os das demais inclusões estudadas. No resfriamento, após a homogenização a 263 °C (romboedros cheios), as frequências começam a subir abruptamente, em lugar de exibir o decréscimo monotônico esperado, porém seus valores são menores do que os do líquido em equílibrio com vapor (círculos abertos). Para comparação, os quadrados na Figura 6-15 pertencem a uma inclusão com comportamento "normal", na mesma amostra.

Os resultados da Figura 6-15 são consistentes com a interpretação de que o volume na inclusão é substancialmente reduzido devido à pressão negativa interna. Esta conclusão é apoiada no fato de que esta inclusão #2-D, em particular, pode ser resfriada até a temperatura ambiente antes que nucleasse, enquanto que todas as inclusões estudadas nessa amostra nuclearam a temperaturas perto de ~235 °C. A temperatura de homogenização nesta inclusão #2-D não sofreu alteração em sucessivos ciclos de aquecimento-resfriamento, indicando que qualquer deformação foi puramente elástica.

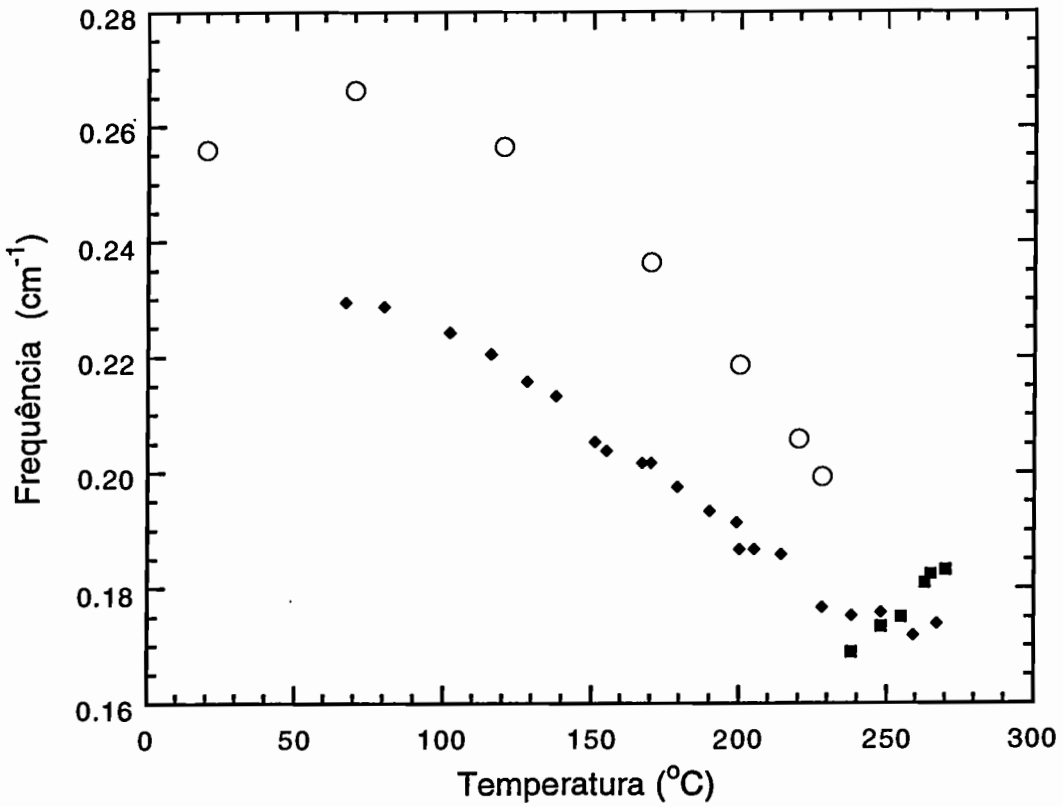


Fig.6-15: Frequências Brillouin na amostra #2 (T_h = 263 °C); círculos representam o líquido em equilíbrio com o vapor; quadrados, uma inclusão típica, com T_n < 235 °C; romboedros, a inclusão D com ~ 1 μm de espessura.

A menos que um modelo alternativo explique os resultados da Figura 6-15, a interpretação de uma contração do volume, devido à pressão negativa na inclusão, aponta as falhas em extrair conclusões apoiadas apenas em observações visuais. Como esta inclusão algumas vezes não nucleava mesmo à temperatura ambiente, se desprezássemos as mudanças de volume, a pressão dentro desta inclusão seria - 500 Mpa, o que está muito fora dos limites da região de estabilidade mecânica previstos. Qualquer conclusão quantitativa a partir de observações visuais deve levar em conta o formato específico da inclusão sob observação. Para a maioria das inclusões aproximadamente esféricas, as estimativas da ref.12 aparentam ser apropriadas e, em boa aproximação, prováveis mudanças de volume devido à deformações no cristal hospedeiro, induzidas pela pressão negativa, podem ser desprezadas.

6.5.Conclusões

Medimos a velocidade do som através de espalhamento Brillouin em inclusões microscópicas de água em cristais de quartzo naturais e artificiais.

Na região metaestável da água a pressões negativas, alcançamos valores de -115 Mpa, sendo nossos resultados consistentes com extrapolações do regime de pressões positivas. Nossas medidas cobriram um intervalo de temperaturas e densidades muito maiores que outros estudos na literatura. Esta foi a primeira investigação de velocidade do som na região de pressões negativas.

Outro resultado de nossa pesquisa foi mostrar que o formato da inclusão é importante na determinação da deformação do cristal hospedeiro, devido à variação da pressão interna. Para alguns formatos, as mudanças de volume induzidas pela pressão são tão grandes, que invalidam quaisquer conclusões que possam ser traçadas a partir de simples observações visuais.

CAPÍTULO 7

Estudo das Constantes Elásticas do Espinélio $MgAl_2O_4$ por Espalhamento Brillouin a Altas Temperaturas

7.1.Introdução

O estudo das propriedades elásticas de materiais constituintes do interior terrestre é fundamental para a construção de modelos mineralógicos consistentes com informações sismológicas. Essas informações são obtidas como sismogramas: curvas de velocidades versus profundidade, obtidas de integração das curvas de tempo-de-trajeto fornecidas pela observação direta. Na interpretação desses resultados, surge a questão de quais os materiais que possuem as propriedades elásticas demonstradas pelas ondas sísmicas, sob as condições do interior terrestre. O teste mais importante de qualquer composição mineral proposta, é a comparação das proprieades elásticas deduzidas de estudos sismolólogicos com as determinações de laboratório dessas proprieades para o modelo proposto.

Através do estudo das velocidades sísmicas, o interior da Terra é dividido em tres partes principais, com muitas subdivisões[1]: crosta, manto e núcleo. Anomalias nas velocidades sísmicas no manto superior (~33-400 km de profundidade) foram interpretadas como sendo devidas à gradientes de temperatura[2], em contraste com as anomalias e descontinuidades do manto inferior[3] e zona de transição (400-650 km), para os quais existem muitas interpretações divergentes. Acredita-se que o principal constituinte da zona de transição do manto terrestre seja o espinélio γ-Mg_2SiO_4, uma forma que existe às altas pressões e temperaturas dessas profundidades. As anomalias nas velocidades sísmicas desta região têm sido sugeridas serem devidas a transições estruturais entre espinélio β–γ (ref. 2), ou à transições de fase piroxeno-garnet (ref.4), transições ordem-desordem no espinélio γ-Mg_2SiO_4 (ref.5), ou por *softenning* de rigidez no γ-Mg_2SiO_4 (ref.6). Todos estes modelos propostos baseam-se em estudos dos materiais em laboratório, onde medem-se parâmetros físicos que são correlacionados a outros provenientes dos sismogramas.

Através de espalhamento Brillouin obtém-se a velocidade do som, de onde se calculam as constantes elásticas do material. O estudo das constantes elásticas sob condições de altas temperaturas tem importância para a construção desses modelos geológicos. Como o espinélio γ-Mg_2SiO_4 é uma forma a altas pressões, só obtida sinteticamente em forma de microcristais[4,7], muito pequenos para o tipo de medidas dentro de forno, estudamos o material de estrutura análoga, o espinélio $MgAl_2O_4$.

A estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$ tem sido motivo de muita controvérsia. O composto $^{[4]}(Mg_{1-x}Al_x)^{[6]}(Al_{2-x}Mg_x)_2O_4$ possui 16 sítios de Alumínio, 8 de Magnésio e 32

de Oxigênio, com uma estrutura que é ainda complicada por desordem dos cátions. O parâmetro de inversão, x, que é a fração dos sítios tetraédricos ocupados pelos átomos de Alumínio, varia de amostra para amostra e depende da temperatura, do método de síntese e de impurezas[8]. Transições ordem-desordem à temperatura ~950 K foram evidenciadas por medidas de expansão térmica[9], difração[8] de raios-X, e espalhamento Brillouin[10]. Quanto ao grupo espacial, estudos mais recentes[8,9] concordam que é Fd3m, porém há evidências de uma trasição de fase com a temperatura, induzida por mudança de simetria de Fd3m para $F\bar{4}3m$.

Realizamos um estudo das constantes elásticas do espinélio $MgAl_2O_4$ por espalhamento Brillouin, como função da temperatura. As altas temperaturas atingidas neste experimento, ~2100 K, representam as mais altas até o momento alcançadas em medidas deste tipo. A partir dos valores das constantes elásticas, calculamos parâmetros de interêsse geofísico, como as velocidades compressionais e rotacionais (ou *shear velocity*), o parâmetro sísmico, e as dependências com a temperatura destes parâmetros.

A seguir, apresentamos uma breve introdução a como se obter as constantes elásticas por espalhamento Brillouin. O procedimento experimental encontra-se na secção 7.2. Os dados são analisados e discutidos na secção 7.3. As conclusões encontram-se na secção 7.4.

Constantes Elásticas por Espalhamento Brillouin.

Espalhamento Brillouin é a interação inelástica da luz com os fônons térmicos no material. Esta interação, que envolve a criação ou aniquilação de fônons, resulta num desvio na frequência da luz incidente. Assim, medindo-se este desvio, as características dos fônons no material podem ser determinadas[12]. Conservação do momento e da energia requerem que a frequência do fônon Ω e o vetor de onda $\mathbf{q}$ satisfaçam :

$$\hbar\Omega = \pm\hbar(\omega_i - \omega_s) \tag{7.1}$$

e

$$\mathbf{q} = \pm(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s) \tag{7.2}$$

onde ω e $\mathbf{k}$ são a frequência e vetor de onda da radiação e os índices i e s referem-se aos feixes incidente e espalhado.

O vetor de onda do fônon, $\mathbf{q}$, pode ser calculado para algumas geometrias de espalhamento particulares[13]. No nosso experimento usamos as geometrias de retroespalhamento e *platelet*, representadas na Figura 7.1. O módulo do vetor de onda e do fônon na geometria de retroespalhamento é dado por:

$$|\mathbf{q}| = 2nk_L \tag{7.3}$$

e na geometria de *platelet* é dado por:

$$|\mathbf{q}| = \sqrt{2}k_L \tag{7.4}$$

onde: $k_L = 2\pi / \lambda$, e λ é o comprimento de onda (no vácuo) da radiação excitante; n é o índice de refração do material.

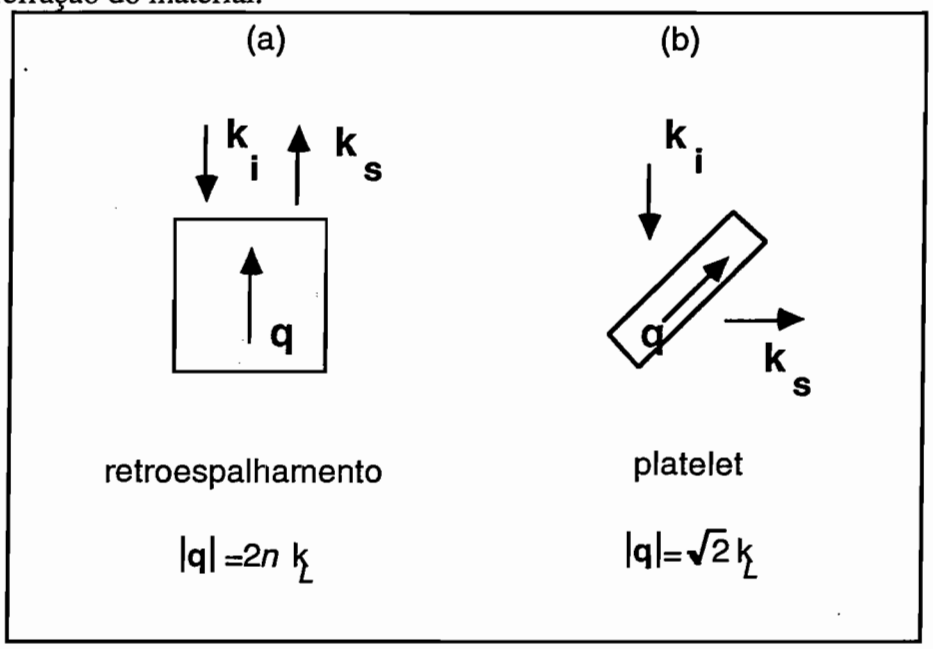


Fig 7-1: Geometrias de espalhamento usadas; $\mathbf{k_i}$, $\mathbf{k_s}$ e $\mathbf{q}$ são os vetores de onda da luz incidente, espalhada e do fônon, respectivamente.

A vantagem da geometria da Figura 7-1b é que não é necessário o conhecimento do índice de refração da amostra; os requerimentos são as faces serem paralelas e bem polidas, e a amostra ser trasparente.

Com o vetor de onda calculado e os valores de $\omega_i - \omega_s = \omega$, obtidos das medidas experimentais, obtemos a velocidade do som v, através de:

$$v = \frac{\omega}{|\mathbf{q}|} \tag{7.5}$$

A partir das medidas experimentais das frequências Brilouin, ν, obtemos as velocidades acústicas v, dadas por (7.5), sendo:

$$\omega = 2\pi c \nu \tag{7.6}$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo.

Na geometria de retroespalhamento:

$$v = \frac{c\lambda}{2}\frac{\nu}{n} \tag{7.7}$$

e na geometria de *platelet*:

$$v = \frac{c\lambda}{\sqrt{2}}\nu \tag{7.8}$$

A constante elástica efetiva X, que é determinada da velocidade é uma função das componentes das constantes elásticas de rigidez C_{ij} e depende da direção de propagação e polarização do fônon[14]. Está relacionada à velocidade v, através de:

$$X = v^2 \rho \tag{7.9}$$

onde ρ é a densidade do material. Para fônons que se propagam num cristal cúbico:

a) ao longo da direção [110] :

i) para fônons longitudinais, polarizados ao longo de [110] ,

$$X = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) / 2 \tag{7.10}$$

ii) para fônons transversais,polarizados ao longo de [100] ,

$$X = C_{44} \tag{7.11}$$

iii) para fônons transversais polarizados ao longo de $[1\bar{1}0]$,

$$X = (C_{11} - C_{12}) / 2 \tag{7.12}$$

b) ao longo da direção [100]

i) fônons longitudinais polarizados ao longo [100]

$$X = C_{11} \tag{7.13}$$

ii) fônons transversais polarizados ao longo de [010]

$$X = C_{44} \tag{7.14}$$

iii) fônons transversais polarizados ao longo de [001]

$$X = C_{44} \tag{7.15}$$

7.2.Arranjo Experimental

O arranjo experimental está esquematizado na Fig. 7-2.a. Nas Figruas 7-2.b e 7-2.c, encontram-se detalhadas as montagens nas geometrias de espalhamento usadas: em b, *platelet* e em c, retroespalhamento.

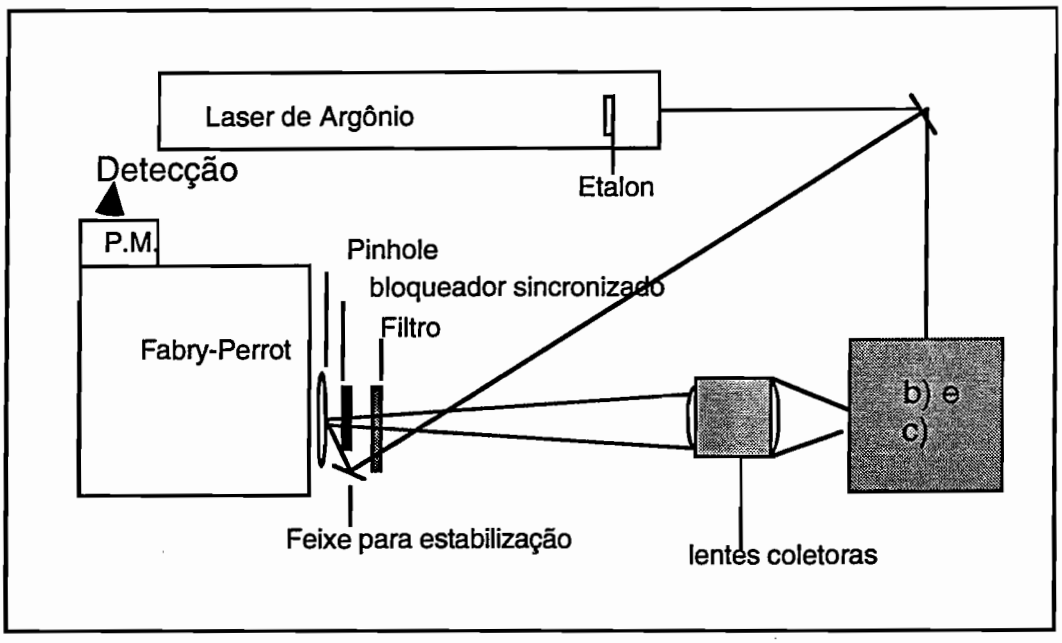


Fig7-2.a: Esquema do arranjo experimental; b) e c) ccorrespondem ao detalhamento nas Figuras 7-2.b e 7-2.c.

Laser: Argônio, usado com etalon na cavidade; operado em $\lambda = 5145$ Å.

Interferômetro Fabry-Perrot tandem, operado em, 5+4 passos; varredura piezoeletricamente controlada e estabilizado eletronicamente.

Fotomultiplicadora Hamamatsu.

Forno: "Centorr", o mesmo usado nos experimentos de espalhamento Raman descritos nos Capítulos 4 e 5.

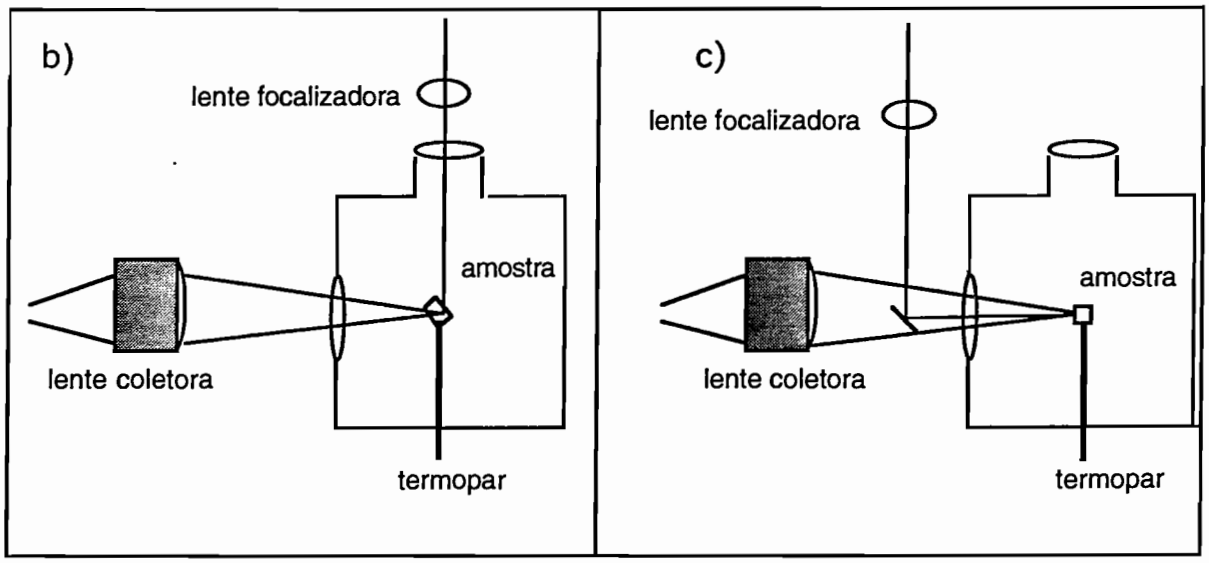


Fig.7-2.b: Arranjo para geometria de *platelet.*

Fig.7-2.c: Arranjo para geometria de retroespalhamento

Amostras: monocristais de $MgAl_2O_4$ crescidos por Union Carbide Co. USA. São as mesmas amostras usadas nos experimentos das referências 6 e 10. A estequiometria e a pureza foram confirmadas por microanálise de *electron probe.* Difração de Raios-X à temperatura ambiente forneceu a densidade de 3578 kg/m^3. A orientação das amostras foi feita por Raios-X usando o metódo de Laue. Usamos quatro amostras orientadas, duas delas com o formato de *platelet,* um cubo e um cilindro, identificados como #A, #B, #C e #D, respectivamente. As dimensões são em torno de 2 mm^3.

As amostras foram posicionadas dentro do forno nas geometrias apropriadas, como pode-se ver nas Figuras 7-2.b e 7-2.c. O forno é evacuado e preenchido com Argônio. A luz coletada é projetada no *pinhole* de entrada do interferômetro: observam-se dois pontos brilhantes, que são provenientes de espalhamento elástico nas superfícies da frente e de trás da amostra. Posicionamos estes dois pontos nas laterais do *pinhole*, para evitar que esta luz elasticamente espalhada entre no interferômetro. A luz proveniente da região entre os dois pontos, proveniente do centro da amostra, é a que contém as componentes Brillouin, e é focalizada no centro do *pinhole*, para ser analisada pelo interferômetro. Outra técnica para impedir que a luz proveniente de espalhamento Rayleigh na amostra entre no sistema e atrapalhe a estabilização do Fabry-Perrot, é usar um bloqueador sincronizado que impede totalmente que a luz proveniente da amostra entre no sistema quando a Fabry-Perrot está varrendo o pico Rayleigh. No lugar, um segundo feixe proveniente do mesmo feixe incidente é focalizado no *pinhole*, sendo atenuado pelo filtro com a densidade adequada para fornecer o pico elástico. Com isto, o Fabry-Perrot é estabilizado independentemente da luz espalhada pela amostra.

Os espectros foram coletados a intervalos de temperaturas de aproximadamente 80 K; o tempo de coleta variou de 3 min, nas medidas a baixas temperaturas, à 10 min, às temperaturas elevadas. O problema de radiação de fundo de corpo negro, surge de sua variação (aumento) exponencial com a temperatura, tendendo a mascarar o sinal Brillouin, o qual cresce linearmente com a temperatura. Por isso, à mais altas temperaturas envolvidas neste experimento, é difícil obter uma boa razão sinal/ruído. O mascaramento do sinal Brillouin pela radiação de fundo de corpo negro foi o fator limitante às temperaturas atingidas em torno de ~2000 K. As amostras sofreram pouca deterioração causada pela evaporação dos elementos aquecedores de Tungstênio do forno, permacendo transparentes durante todas as medidas.

A escolha do F.S.R. foi feita de modo a ter o modo longitudinal e um dos transversais centrados e resolvidos, mesmo às altas temperaturas.

Na amostra #C, realizamos medidas com um desvio de 20° de retroespalhamento exato, para observação dos tres fônons, com **q** // 110.

A partir das medidas de v_L e v_T com **q** // 100, obtemos as constantes elásticas, definidas nas expressões (7.10) a (7.15):

$$v_L \rightarrow C_{11} \tag{7.16}$$

$$v_T \rightarrow C_{44} \tag{7.17}$$

A partir das medidas de v_L, v_{T1} e v_{T2}, com **q** // 110, obtemos as constantes elásticas e combinações:

$$v_L \rightarrow C^* = \left(\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2}\right) \tag{7.18}$$

$$v_{T_1} \rightarrow C_{44} \tag{7.19}$$

$$v_{T_2} \rightarrow C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \tag{7.20}$$

Na Tabela 7-1 apresentamos as geometrias de espalhamento usadas, a orientação do vetor de onda, as velocidades acústicas observadas, e as temperaturas máximas atingidas.

Tabela 7-1: Geometrias de espalhamento, orientação do vetor de onda **q**, velocidades observadas, constantes elásticas correspondentes e máxima temperatura atingida.

Amostra	Geometria de espalhamento	Orientação de **q**	Velocidade	Constante elástica	Temperatura máxima (K)
#A	*platelet*	[100]	v_L	C_{11}	1686
			v_T	C_{44}	
#C	*platelet*	[100]	v_L	C_{11}	2150
			v_T	C_{44}	
#B	*platelet*	[110]	v_L	C^*	1990
			v_T	C_{44}	
#C	retroespalhamento	[100]	v_L	C_{11}	1091
			v_T	C_{44}	
#D	retroespalhamento	[110]	v_L	C^*	1091
			v_{T1}	C_{44}	
			v_{T2}	C'	
#C	retroespalhamento	[110]	v_L	C^*	2156
#C	retroespalhamento	[100]	v_L	C_{11}	2100
#C	retroespalhamento	[110]	v_L	C^*	2011
	a 20 graus		v_{T1}	C_{44}	
			v_{T2}	C'	

Observando-se a Tabela 7-1, vê-se que cada constante elástica foi determinada por meio de diferentes geometrias de espalhamento e orientação do fônon. Além disso foram realizadas mais de uma série de medidas nas mesmas condições, para a obtenção de uma boa estatística.

7.3.Análise e Discussão dos Dados

Na Figura 7-3 encontra-se um espectro Brillouin do espinélio $MgAl_2O_4$ à temperatura ambiente, com **q** // 110. Com a escala logarítmica, podemos observar o forte pico Rayleigh central (L_2), os tres fônons simetricamente dispostos (P_1 a P_6) e os picos Rayleigh laterais (L_1 e L_3), atenuados devido ao uso do interferômetro em tandem 5+4. As linhas elásticas laterais exibem dois picos bem resolvidos, indicando que o interferômetro está propriamente alinhado, sendo o pico mais interno no espectro, tanto à esquerda, como à direita, os denominados L_1 e L_3, respectivamente. As posições dos picos L_1, P_1, P_2, P_3, L_3, P_4, P_5 e P_6, são lidas diretamente nos espectros, em canais. Sendo a distância entre os espelhos do Fabry-Perrot, o espaçador d, o F.S.R. é a distância entre dois picos elásticos: F.S.R. = 1/2d (cm^{-1}). As frequências dos picos Brillouin são então obtidas das leituras, como:

$$\nu_{i=1,3} = \frac{(L_2 - P_i) \times F.S.R}{L_2 - L_1} \quad (cm^{-1})$$

$$\nu_{i=4,6} = \frac{(P_i - L_2) \times F.S.R}{L_3 - L_2} \quad (cm^{-1}) \qquad (7.21)$$

A média entre os lados simétricos ν_i compensa por possíveis *drifts* e não-linearidades da corrida.

O F.S.R. foi calibrado por meio de lâmpada de Hg, usando um filtro de banda 522-580 nm e medindo a separação de 2 linhas que distam 60 cm^{-1} nessa região do espectro. A diferença entre o uso de Tandem e não-Tandem foi feita medindo-se a separação entre os picos elásticos (usando somente o laser) em 5 passos e 5+4 passos (Tandem). Existe um pequeno desvio, de forma que nas frequências, a correção é de ~1%.

Os espectros são suavizados e os picos ampliados no computador, de forma a fazer a leitura da posição dos seus centros.

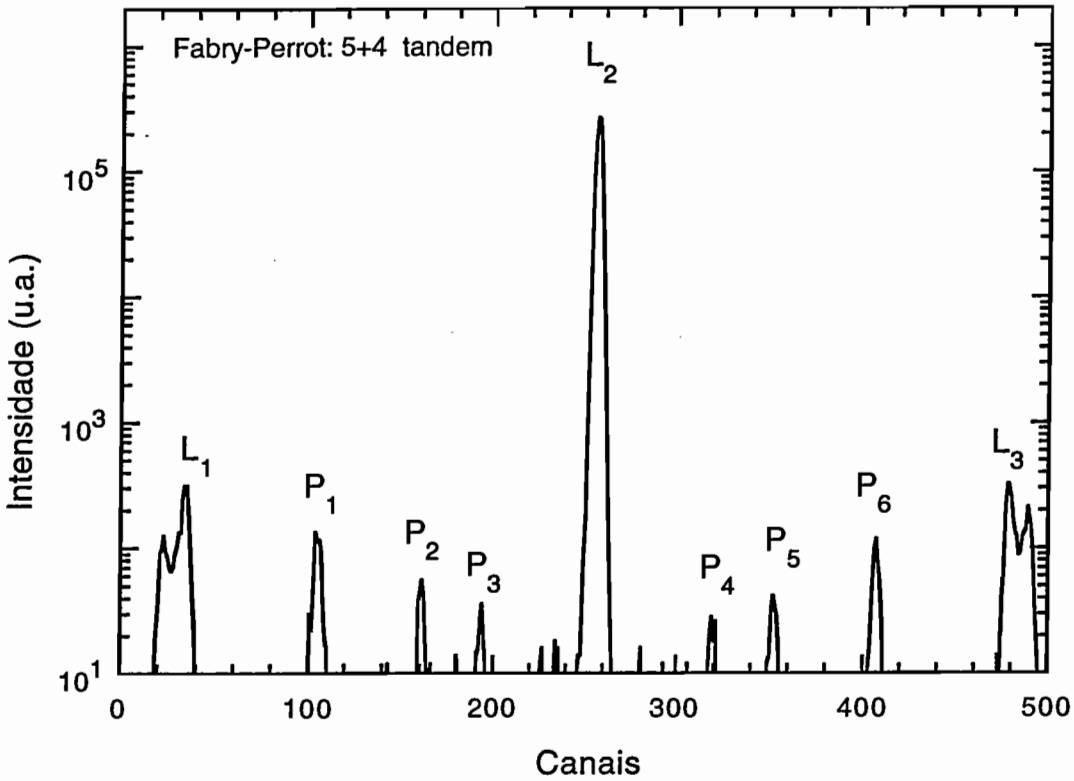


Fig.7-3: Exemplo de espectro Brillouin do $MgAl_2O_4$: retroespalhamento da amostra #D, **q** // 100, mostrando as linhas elásticas (L_i), e os picos Brillouin (P_i).

O *assignment* dos fônons é feito tendo-se em vista que o modo longitudinal tem frequência mais alta que os dois transversais. Entre os dois transversais, C_{44} é determinada por v_T com **q** // 100 e por v_{T1}, com **q** // 110. Logo T_2 é a terceira linha nas medidas com **q** // 110.

No exemplo, Figura 7-3, P_1 e P_6 correspondem ao modo longitudinal (L), P_2 e P_5 correspondem ao transversal (T_1) e P_3 e P_4 ao outro modo transversal (T_2). Os espectros de espalhamento Brillouin no $MgAl_2O_4$ à temperatura ambiente e à altas temperaturas, nas duas geometrias de espalhamento usadas, e com diferentes valores de **q**, encontram-se nas Figuras 7-4 a 7-8. Nos espectros a altas temperaturas, o *background* corresponde à radiação de corpo negro proveniente da amostra. Os "vales" nos lados e no centro do espectro são devidos ao bloqueador sincronizado, quando o Fabry-Perrot está varrendo os picos elásticos, os quais estão fora de escala nas figuras a seguir.

Na Figura 7-4, estão os espectros de retroespalhamento da amostra #C, com **q** // 110 : em (a), espectros à temperatura ambiente; em (b), à T = 2156 K. Nestas medidas que apresenta o fônon longitudinal, o espaçador d = 0.15 cm.

Na Figura 7-5, estão os espectros na geometria de 20° desviados de retroespalhamento exato, da amostra #C, com **q** // 110: em (a), à temperatura ambiente; em (b) à T = 1909 K. Pode-se ver os tres fônons: longitudinal (L), trasversais (T_1 e T_2); espaçador d = 0.15 cm.

Na Figura 7-6, estão os espectros de espalhamento na geometria de *platelet* da amostra #B, com **q** // 110: em (a), temperatura ambiente; em (b), à T = 1911 K. Apresentam-se os fônons longitudinal (L) e transversal (T_2). Espaçador d = 0.35 cm.

Na Figura 7-7, estão os espectros de espalhamento na geometria de *platelet* da amostra #C, com **q** // 100: em (a) à temperatura ambiente; em (b) à T = 2150 K. Apresentam os fônons longitudinal (L) e transversal (T); espaçador d = 0.35 cm.

Na Figura 7-8, estão os espectros de retroespalhamento da amostra #C, com **q** // 100: em (a) à temperatura ambiente; (b) à T = 1091 K. Apresentam os fônons longitudinal (L) e transversal (T). Espaçador d = 0.35 cm.

Podemos perceber, comparando as Figuras 7-4 e 7-8, que o efeito do *background* com a temperatura é pequeno em T ~ 1000 K e muito acentuado à T ~ 2000 K.

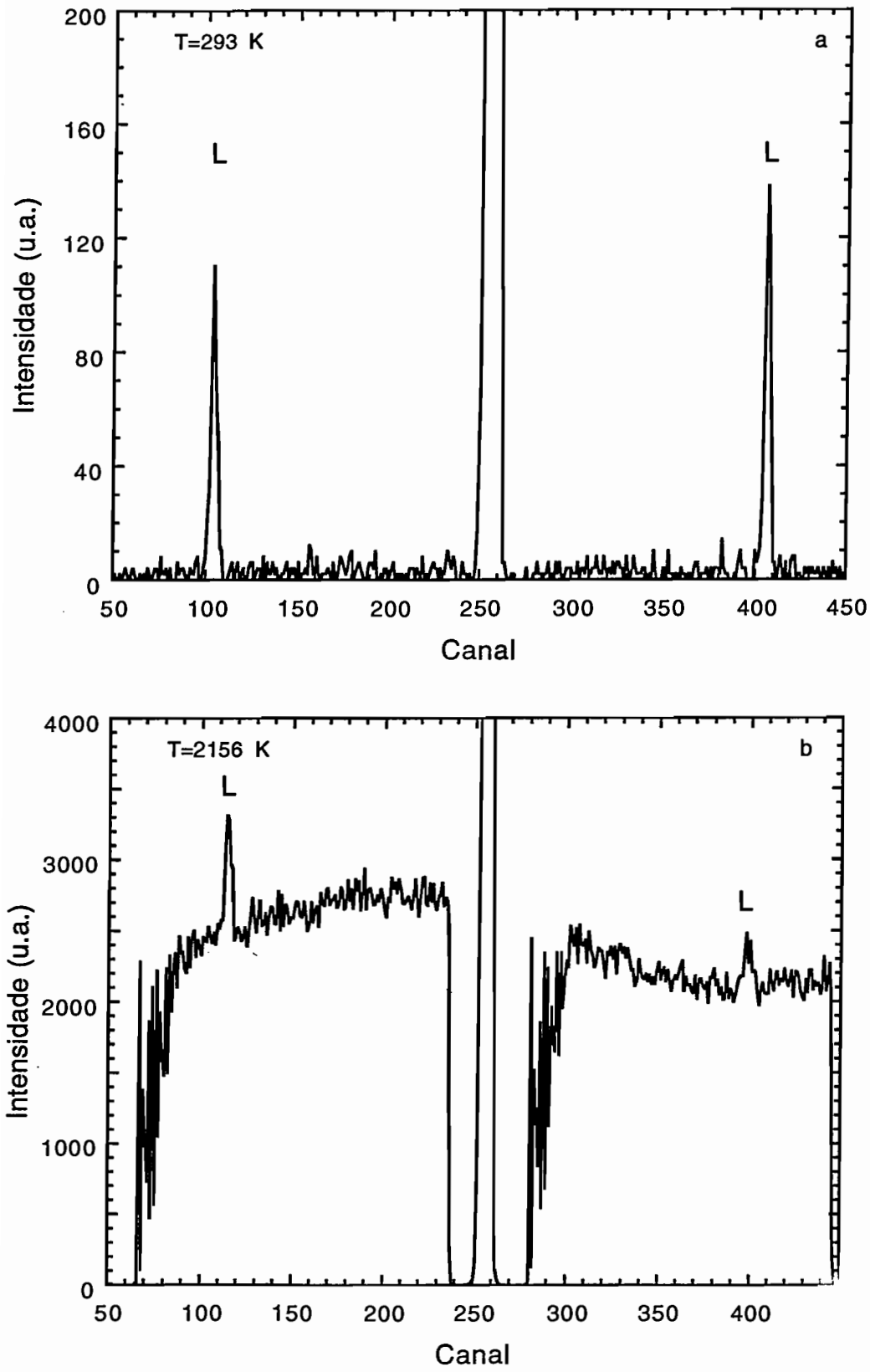


Fig.7-4: Espectros Brillouin de $MgAl_2O_4$, retroespalhamento da amostra #C, **q**// 110; (a) T = 293 K, (b) T = 2156 K.

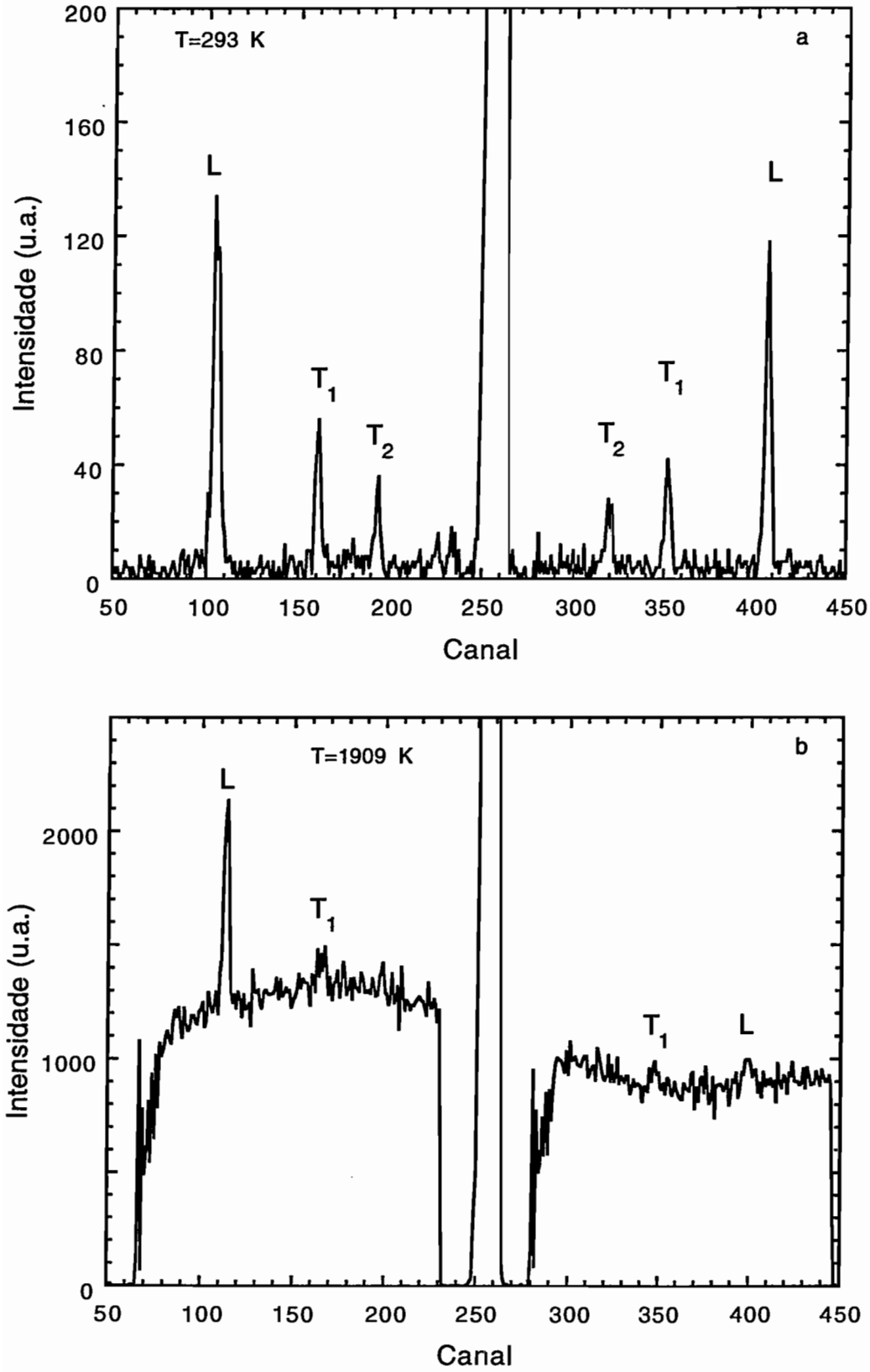


Fig.7-5: Espectros Brillouin de $MgAl_2O_4$, 20° desviado de retroespalhamento exato da amostra #C, **q**// 110; (a) T = 293 K, (b) T = 1909 K.

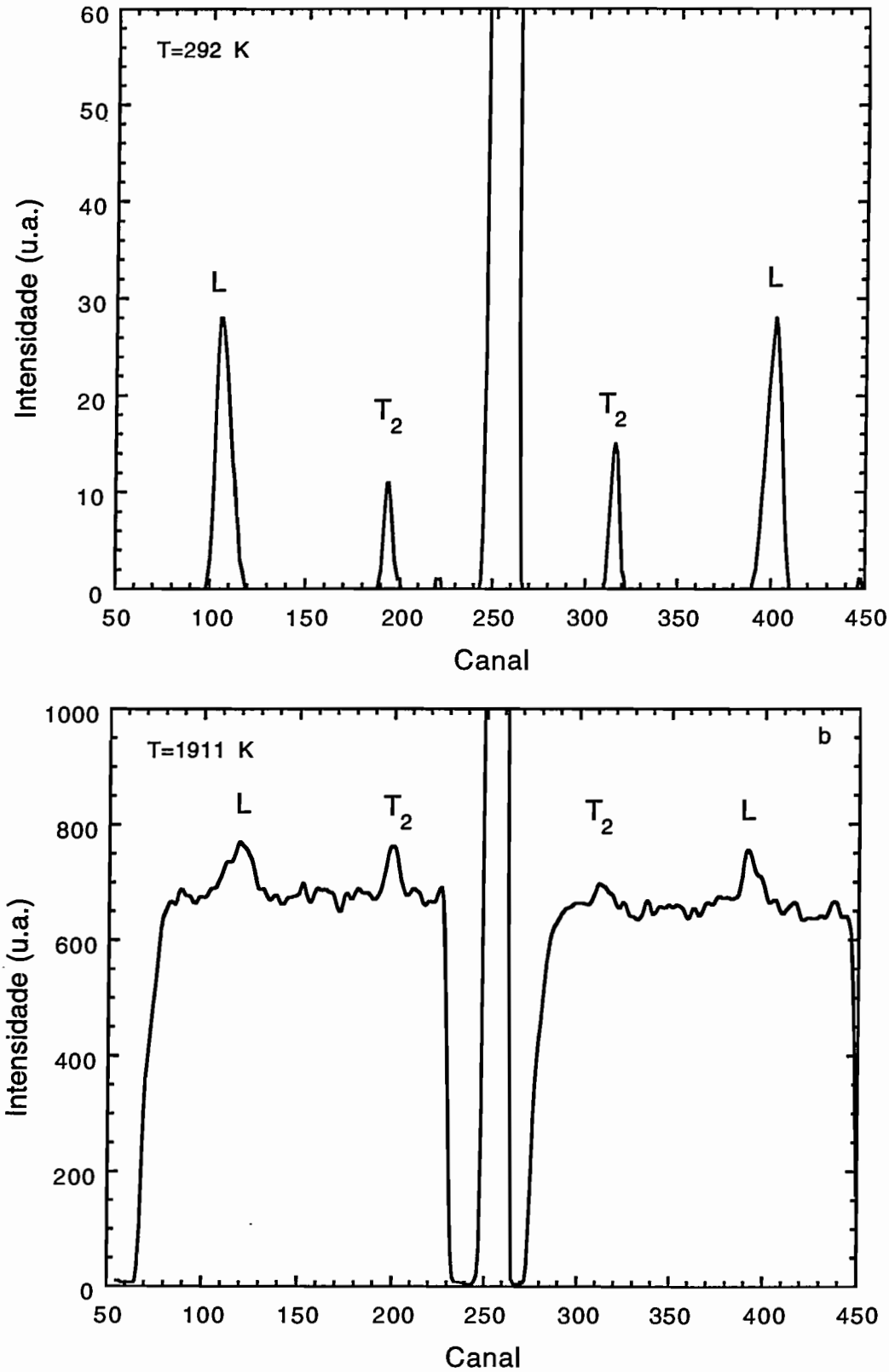


Fig.7-6: Espectros Brillouin do $MgAl_2O_4$, espalhamento na geometria de *platelet* da amostra #B, **q**// 110, (a) T = 292 K, (b) T = 1911 K.

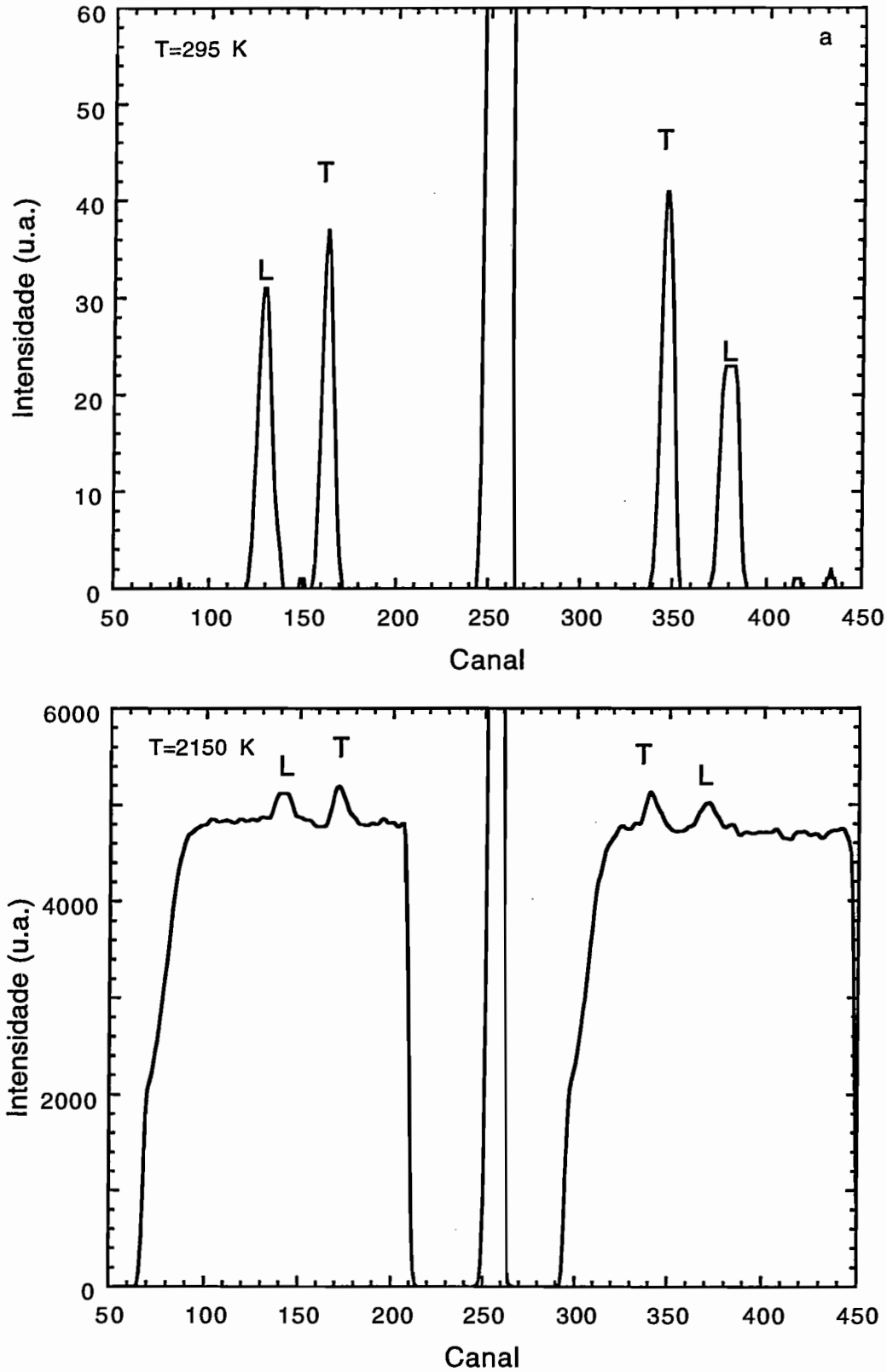


Fig.7-7: Espectros Brillouin de $MgAl_2O_4$, espalhamento na geometria de *platelet* da amostra #C, **q**// 100; (a) T = 295 K, (b) T = 2150 K.

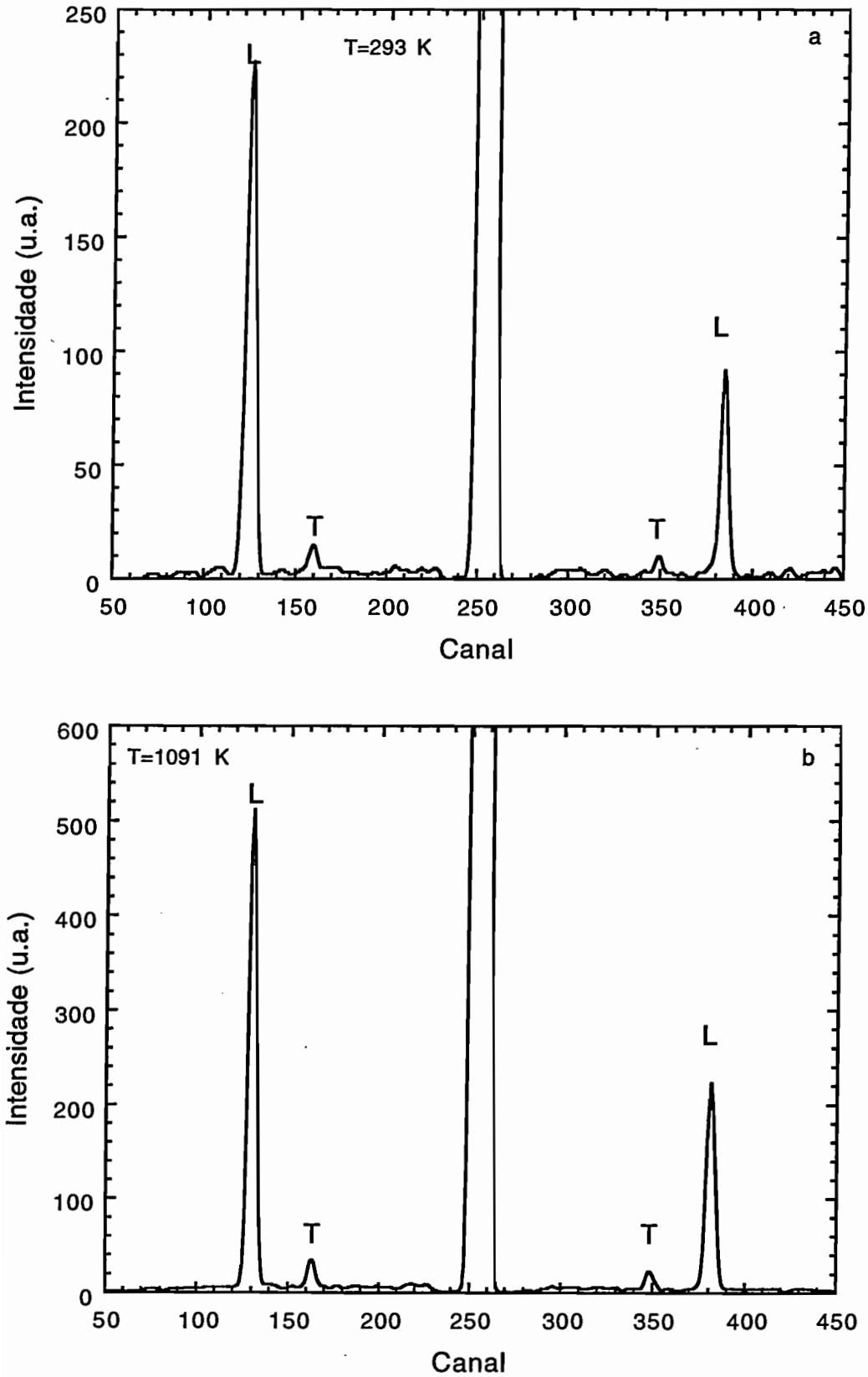


Fig.7-8: Espalhamento Brillouin em $MgAl_2O_4$, retroespalhamento da amostra #C, **q**// 100; (a) T = 293 K, (b) T = 1091 K.

A partir das frequências Brillouin obtidas dos espectros, por meio de (7.21), calculamos as velocidades acústicas longitudinais, v_L, e transversais, v_T, nas geometria de retroespalhamento e *platelet*, conforme as expressões (7.7) e (7.8).

Na geometria de *platelet*, como a velocidade não depende do índice de refração, esta é calculada diretamente. Na geometria de retroespalhamento é necessário o conhecimento do índice de refração do material, n. O índice de refração do $MgAl_2O_4$ como função da temperatura é pouco conhecido. Na ref. 10, uma investigação de espalhamento Brillouin no $MgAl_2O_4$ até ~ 1200 K, foi usado o método descrito na ref. 15, a qual obtém o índice de refração do corundum (α-Al_2O_3) por espalhamento Brillouin até 2100 K. Em ambos os trabalhos, os resultados obtidos foram muito bons, logo usamos o mesmo método para obter n(T) diretamente de nosso experimento.

Para obter n, das nossas medidas, usamos as velocidades medidas na geometria de retroespalhamento, que depende de n e na geometria independente de n, *platelet*.

$$n = \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{v_{retro}}{v_{plat}} \tag{7.22}$$

Usamos duas determinações para n::

$$n_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{v_{L\ retro}^{100}}{v_{L\ plat}^{100}} \quad \text{e} \quad n_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{v_{L\ retro}^{110}}{v_{L\ plat}^{110}} \tag{7.23}$$

As diferenças percentuais entre as duas determinações variou entre ~1% à temperaturas mais baixas e ~2% às altas temperaturas.

Na Figura 7-9, apresentamos n(T) calculado das nossas medidas, no intervalo de temperaturas do nosso experimento, 300-2100 K, onde à dependência com a temperatura, um polinômio do segundo grau ajustou perfeitamente os pontos experimentais. Os resultados deste ajuste estão na tabela inserida na Figura 7-9.

À temperatura ambiente, nosso valor para o índice de refração, $n = 1.714$, é muito próximo do valor $n = 1.715$, fornecido pela Union Carbide.

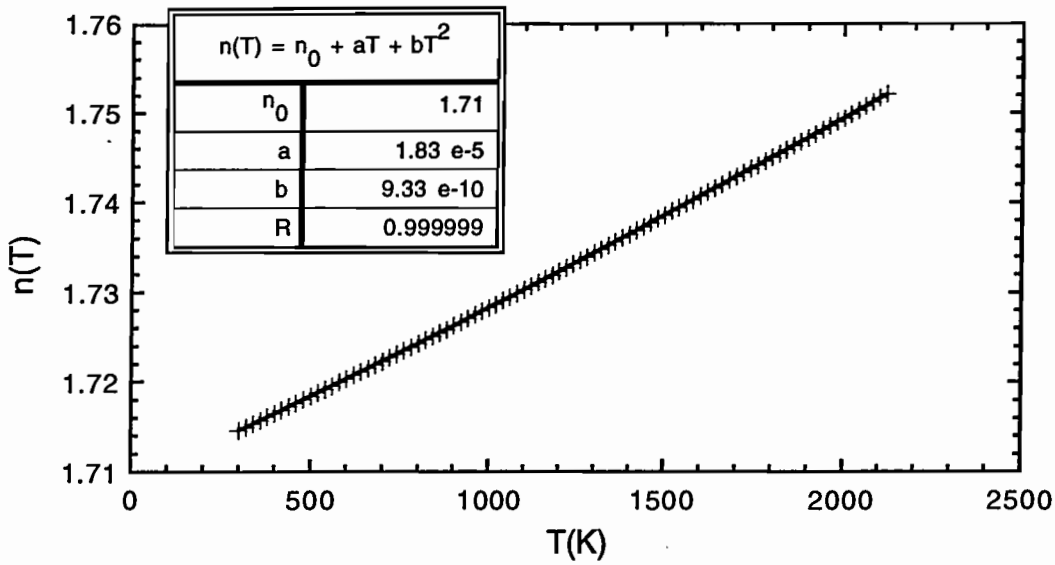


Fig.7-9: Índice de refração do espinélio $MgAl_2O_4$ em função da temperatura, para $\lambda = 5145$ Å, obtido do experimento conforme descrito no texto.

A densidade do espinélio $MgAl_2O_4$ em função da temperatura foi calculada dos dados da ref. 8, onde foi estudada a variação do parâmetro da rede como função da temperatura, no intervalo 300 - 2000 K, por meio de raio-X.

Fizemos um ajuste linear aos pontos obtidos, apresentado na Figura 7-10.

A densidade à temperatura ambiente obtida da ref. 8 , $\rho = 3582$ kg/m^3, difere em 0.1% do valor fornecido para nossa amostra pela Union Carbide, $\rho = 3578$ kg/m^3.

A variação da densidade com a temperatura, resultante do ajuste linear é:

$$\frac{d}{dT}\rho(T) = -0.0988 \quad kg/m^3K$$

Na Figura 7-10, apresentamos a densidade do espinélio $MgAl_2O_4$ em função da temperatura, calculada dos dados da referência 8 (círculos); a reta é o resultante do ajuste linear a esses pontos.

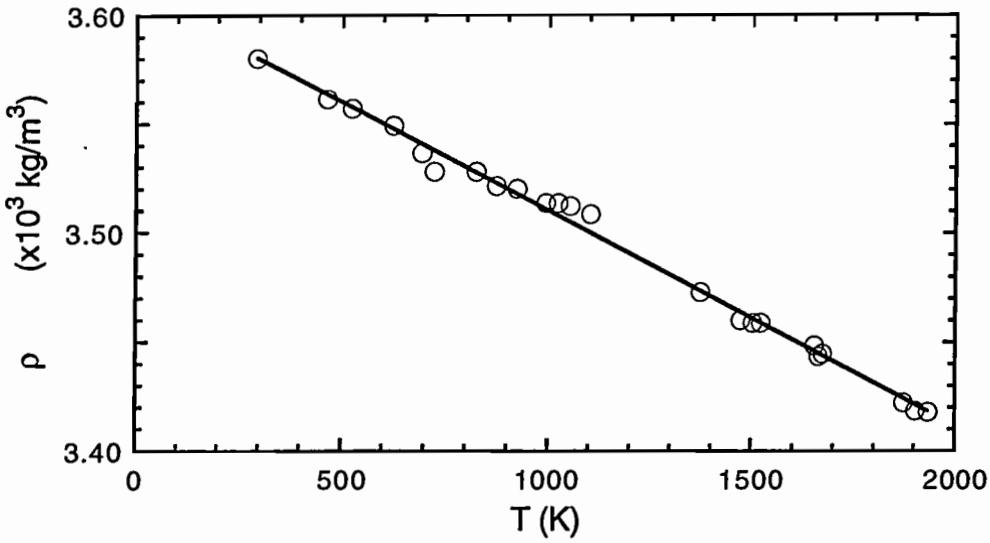


Fig.7-10: Densidade do espinélio $MgAl_2O_4$ em função da temperatura, calculada conforme descrito no texto.

Com os dados do índice de refração e densidade, calculamos as constantes elásticas $X = \rho v^2$. Nas expressões (7.16) a (7.20) verificamos as equivalências entre as medidas que determinam cada constante elástica. No nosso experimento, cada C_{ij} foi obtida das seguintes determinações de velocidades acústicas:

$$C_{11} \rightarrow v_L^{100} retro = v_L^{100} plat$$

$$C_{44} \rightarrow v_T^{100} plat = v_{T_1}^{110} retro$$

$$C^* \rightarrow v_L^{110} retro = v_L^{110} plat$$

$$C' \rightarrow v_{T_2}^{110} retro = v_{T_2}^{110} plat$$

C_{12} é obtida das combinações de constantes elásticas C^* e C', dados por (7.18) e (7.20), resultando em:

$$C_{12} = 2C^* - C_{11} - 2C_{44} \qquad (7.24)$$

e

$$C_{12} = C_{11} - 2C' \qquad (7.25)$$

A partir das constantes elásticas, calculamos o *bulk modulus* adiabático K_S:

$$K_s = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \qquad (7.26)$$

A constante C_{12} foi calculada através dos ajustes lineares a C_{11}, C_{44}, C^* e C'. Os valores destas constantes à temperatura ambiente encontram-se na Tabela 7-2. A dependência com a tempertura das constantes elásticas foi determinada através de ajustes lineares aos pontos experimentais e estão apresentados nas Figuras 7-11 a 7-14. Na

Figura 7-13, apresentamos C_{44} (pontos pretos) e a constante calculada C_{12} (triângulos); as linhas são o ajuste linear. As outras figuras são apresentadas da mesma forma.

Os valores das constantes elásticas possuem entre 1 % e 4 % de erros. Os erros devidos aos valores de densidade usados, estão em torno de 0.1 %, desprezíveis. Os erros aleatórios provém das velocidades e dominam, estando em torno de 4 %, sendo que a geometria de *platelet* introduz maiores desvios, devido à correção em que o ângulo de espalhamento é determinado.

Na Tabela 7-2, comparamos nossos resultados das constantes elásticas e do *bulk modulus* adiabático, à temperatura ambiente, com dois trabalhos recentes na literatura. Entre nossos valores, e os apresentados na referência 6, resultado de um estudo de ultrassom, as diferenças percentuais entre os valores resultam: 0.5 % em K_s , 0.1 % em C_{44} , 0.9 % em C_{12} , 1.8 % em C_{11} . Comparando nossos valores experimentais com um estudo de espalhamento Brillouin, da referência 10, as diferenças percentuais resultam em: 1.6 % em K_s , 1 % em C_{44} , 1.8 % em C_{12} , e 0.8 % em C_{11} . Essas discrepâncias entre nossos valores à temperatura ambiente e os da literatura, estão dentro dos nossos desvios experimentais, estimados em 4 %.

O comportamento com a temperatura das constantes elásticas e do *bulk modulus* adiabático encontram-se na Table 7-3. Comparamos nossos resultados ao estudo da referência 10. Nesta referência, uma indicação para uma transição ordem-desordem foi observada à 923 K. Estes autores mostram que, dividindo o conjunto de dados experimentais em duas partes, antes e depois de 923 K, resulta em uma pequena diferença na inclinação das retas ajustadas nestes dois conjuntos. Não observamos a transição, devido ao fato de que ao realizarmos nossos experimentos, as amostras já se encontrarem na fase desordenada. Originalmente, estas amostras estavam na fase ordenada, e sofreram a transição nos experimentos relatados na ref. 10. A fase desordenada permaneceu, mesmo à temperatura ambiente, pois não foram tomadas precauções especiais durante o resfriamento, após o aquecimento a ~1200 K. Se compararmos so resultados das medidas na fase desordenada da ref.10, com nossos resultados a partir de 923 K, observam-se muitas diferenças, devidas ao nosso intervalo de temperatura ser tres vezes maior. No entanto, comparando as medidas desde a temperatura ambiente, o que podemos observar é que, com excessão da inclinação da reta para C_{11}, que apresenta um valor intermediário entre as duas fases de ref. 10, os nossos valores das inclinações das retas que representam a dependência com a temperatura das constantes elásticas, são maiores que os da ref. 10, sendo que C' apresenta uma variação com a temperatura muito mais acentuada. Sendo assim, as discrepâncias entre nossos resultados e os obtidos na ref. 10, explicam-se não apenas pelo estado desordenado das amostras, como também pelo intervalo de temperatura, excedendo em cerca de 800 K a do estudo anterior.

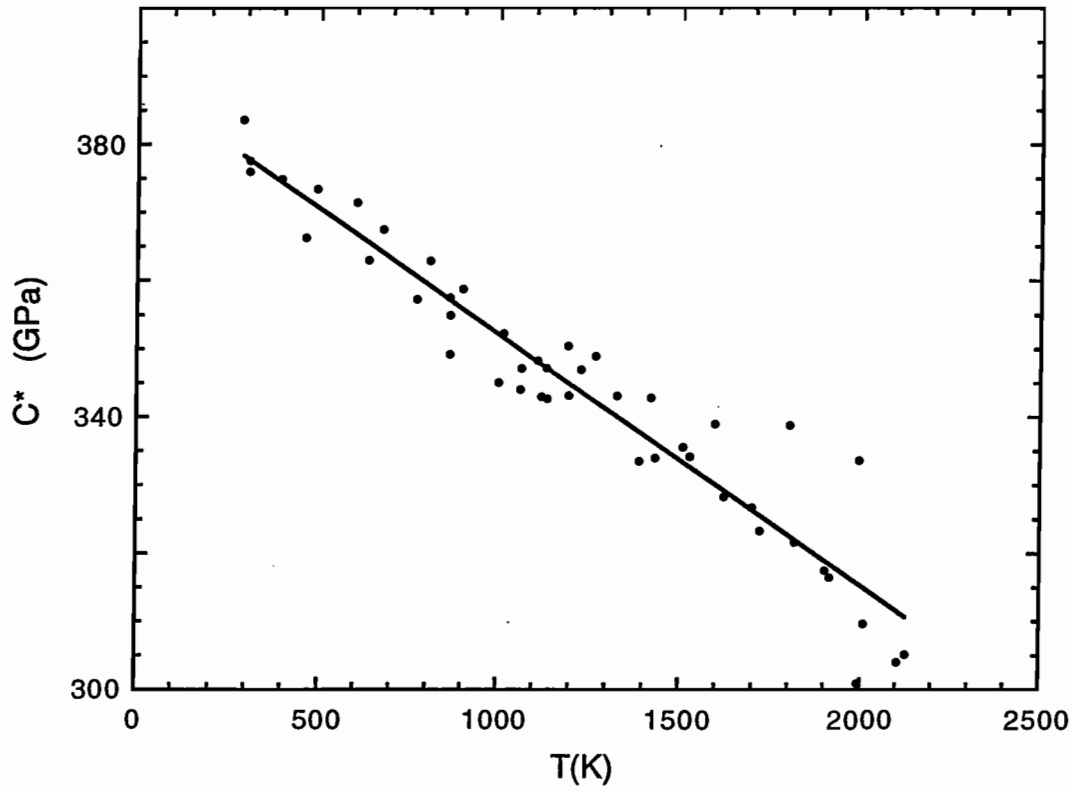


Fig.7-11: Dependência com a temperatura de C^* no espinélio $MgAl_2O_4$.

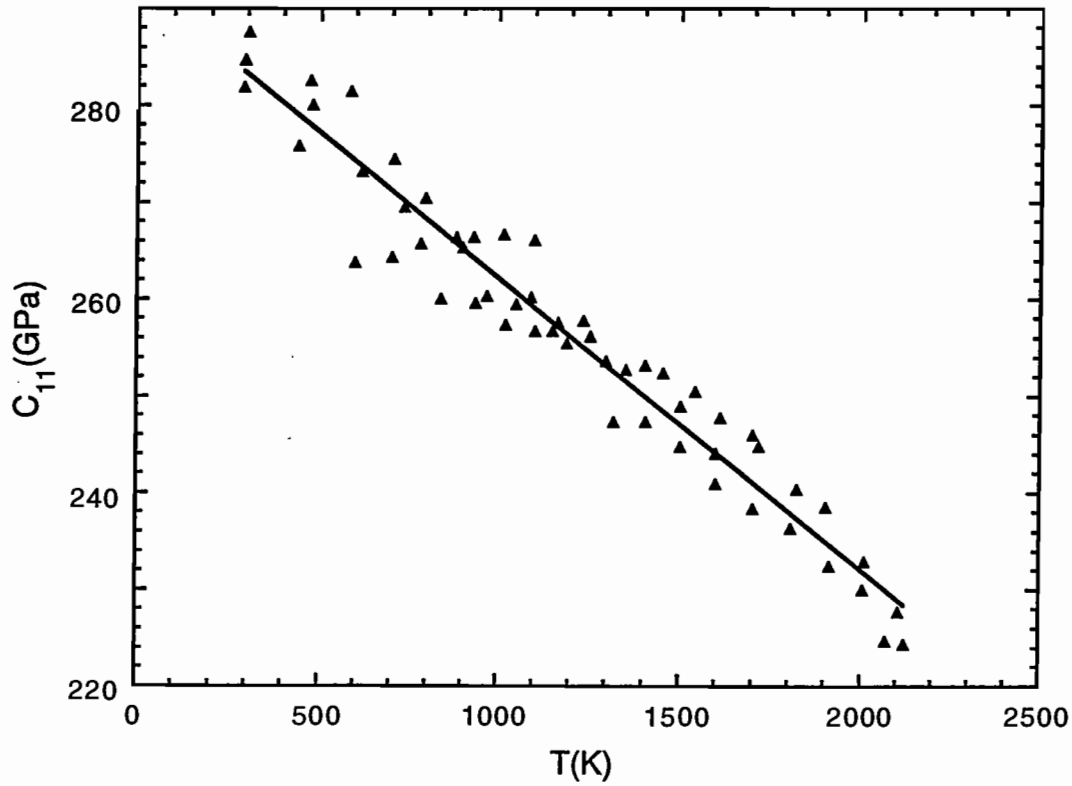


Fig.7-12: Dependência com a temperatura de C_{11} no espinélio $MgAl_2O_4$.

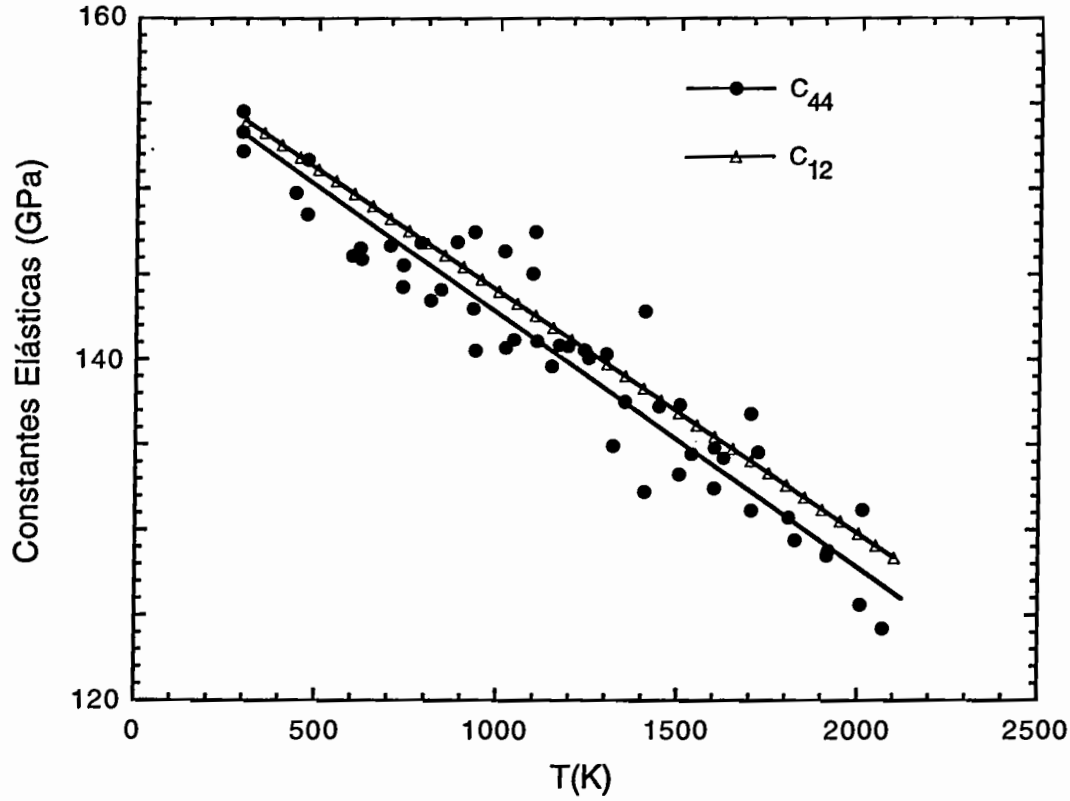


Fig.7-13: Dependência com a temperatura de C_{12} e C_{44} no espinélio $MgAl_2O_4$.

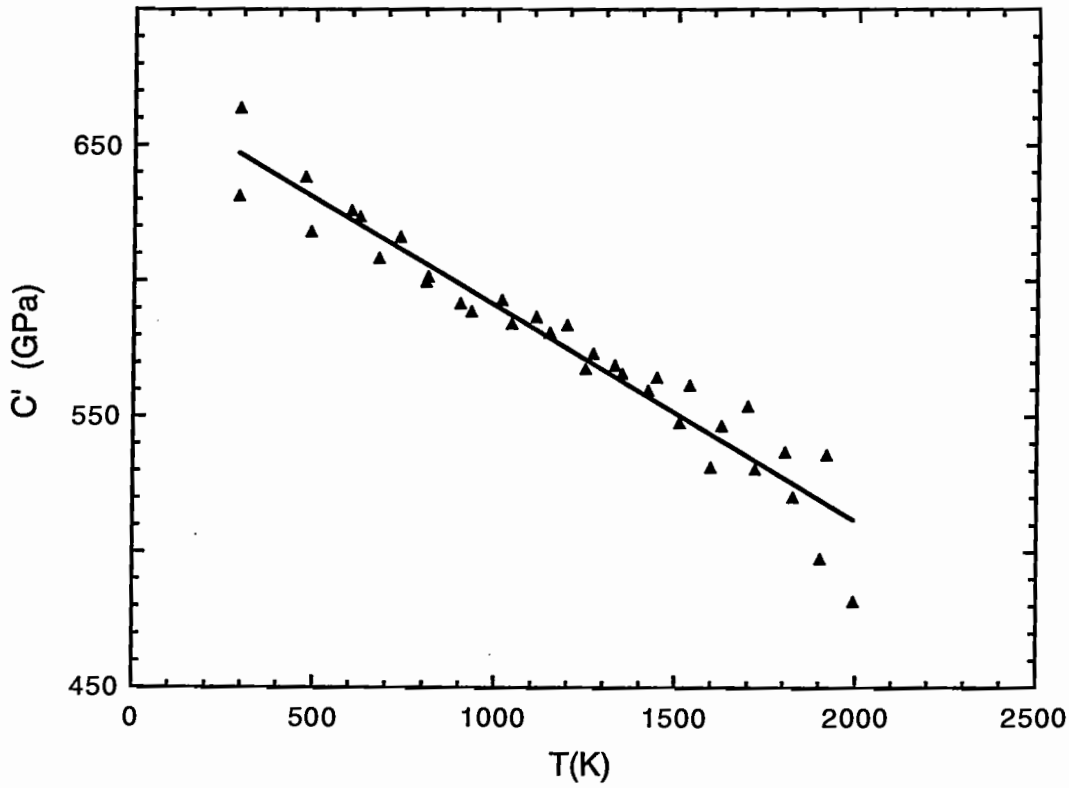


Fig.7-14: Dependência com a temperatura de C' no espinélio $MgAl_2O_4$.

Com os valores das constantes elásticas medidas e do *bulk modulus* calculado, obtemos os seguintes parâmetros de interêsse geofísico[1]: a velocidade isotrópica compressional $\mathcal{V}_P$, velocidade das ondas rotacionais $\mathcal{V}_S$ (*shear velocity*), o *shear modulus* μ, e o parâmetro sísmico Φ.

Como na referência 10, usamos a aproximação de Voigt-Reuss-Hill, para o cálculo das velocidades:

$$\mathcal{V}_P = \left(\frac{K_s + \frac{4}{3}\mu}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{7.27}$$

$$\mathcal{V}_S = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{7.28}$$

$$\mu = \frac{1}{2}\left(\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \right) \tag{7.29}$$

$$\Phi = \frac{d(\ln \mathcal{V}_S)}{d(\ln \mathcal{V}_P)} \tag{7.30}$$

Os resultados da variação com a temperatura, no intervalo 300-2100 K, desses parâmetros encontram-se na Tabela 7-3.

Os valores de $\mathcal{V}_S$ e $\mathcal{V}_P$ obtidos neste experimento estão de acordo com os valores encontrados na região entre 350-650 km de profundidade[1], que corresponde ao manto médio. O valor do parâmetro sísmico Φ, porém, é muito baixo para o manto, cujo valor[16] está no intervalo 2.0-2.5.

Nosso valor, Φ = 1.07, no entanto concorda com os valores da ref. 10, como podemos ver na Tabela 7-3.

Tabela 7-2: Valores à temperatura ambiente das constantes elásticas C_{ij} e do *bulk modulus* adiabático, K_s.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	K_s (GPa)
Este estudo	284	154	155	197
Askarpour¶	286.33	157.23	153.45	200.26
Yoneda†	282.9	155.4	154.8	197.9

¶ref.10, espalhamento Brillouin.

†ref.6, ultrasom.

Tabela 7-3: Variação com a temperatura das constantes elásticas C_{ij}, *bulk modulus* adiabático K_s, velocidade isotrópica compressional, $\mathcal{V}_P$, e *shear velocity*, $\mathcal{V}_S$; valor do parâmetro sísmico Φ.

	Este estudo	Askarpour¶	
(Gpa / K)	(300-2100 K)	(300-923 K)	(923-1273 K)
dC_{11} / dT	-3.01	-3.25	-2.32
dC_{12} / dT	-1.40	-1.21	-1.29
dC_{44} / dT	-1.49	-1.41	-1.14
dC' / dT	-7.93	-3.64	-2.94
dC* / dT	-3.69	-1.01	-0.52
dK_s / dT	-1.95	-1.89	-1.64
(m / s K)			
$d\mathcal{V}_P$ / dT	-0.40	-0.40	-0.28
$d\mathcal{V}_S$ / dT	-0.24	-0.26	-0.15
Φ	1.07	1.10	1.15

¶ ref.10

7.4.Conclusões

As constantes elásticas do espinélio $MgAl_2O_4$ foram determinados através de medidas de espalhamento Brillouin em monocristais orientados, entre a temperatura ambiente e 2100 K, atingindo os limites possíveis de temperatura para este tipo de medidas. À temperatura ambiente, os valores encontrados para C_{11}, C_{12} e C_{44} estão de acordo com prévias determinações da literatura. Observamos uma dependência com a temperatura mais acentuada que em medidas anteriores na literatura, pois nossas medidas foram realizadas num intervalo muito maior de temperatura. A partir das constantes elásticas, calculamos os parâmetros $\mathcal{V}_S$, $\mathcal{V}_P$ e Φ, de importância geofísica, pois relacionam as propriedades medidas do espinélio $MgAl_2O_4$, com medidas sísmicas, assim testando o modelo no qual seu análogo γ-Mg_2SiO_4, é o maior constituinte do manto terrestre.

CAPÍTULO 8

Estudo da Transição λ no Enxofre Líquido por Espalhamento Brillouin

8.1.Introdução

O Enxofre elementar é encontrado em formas alotrópicas diversas nos estados sólido, líquido e gasoso, sendo que a conversão química dessas espécies moleculares ocorrem em condições moderadas de temperatura[1,4], o que explica o grande interesse no estudo deste elemento.

A modificação cristalina estável à temperatura ambiente é o enxofre ortorrômbico (S_α), que acredita-se ser constituído de anéis-S_8 como unidades estruturais, com uma distância média de ligação de 2.05 Å e 108 graus de ângulo médio de ligação[4]. Nesta estrutura, o enxofre funde a aproximadamente 115 °C, formando um líquido amarelo pálido de relativamente baixa viscosidade. A partir de interpretações de experimentos[5-7] Raman e I.R., supõe-se que este líquido também se constitui principalmente de anéis moleculares S_8. Acima da temperatura crítica de 159 °C, a viscosidade aumenta drasticamente e outras propriedades físicas como o índice de refração, densidade, expansão térmica e calor específico apresentam anomalias[4,8-12] da chamada transição-λ. Acredita-se que essas mudanças são devidas à formação de longas cadeias poliméricas no líquido[1-4,7]. A evidência de enxofre polimérico S_μ e anéis S_8 como constituintes principais no enxofre líquido, para T > 158 °C, vem principalmente de experimentos[1-7] Raman, I.R. e de dissolução HPLC .

Trabalhos recentes de difração de neutrons no enxofre elementar[13], nos estados sólido, líquido e amorfo, bem como um estudo mais detalhado do líquido[14], no intervalo de temperatura 131 °C a 230 °C, ou seja, em torno da temperatura de transição-λ, sugerem que os dados são inconsistentes com o modelo aceito de anéis moleculares S_8 em forma de coroa, a temperaturas abaixo de T_λ. Estes autores mostram que os padrões de difração por eles obtidos, podem ser explicados simplesmente supondo que o líquido é formado por um conjunto de unidades moleculares quase esféricas, questionando desse modo o modelo vigente para a explicação da transição λ no enxofre líquido. Através da análise dos picos de difração para temperaturas acima de 150 °C, estes autores sugerem que as pequenas unidades moleculares mudam suas formas no sentido de preencher os espaços vazios, o que explica a muito pequena variação da densidade com a temperatura[4] nesta região, estando a transição λ associada à percolação deste processo.

Em vista da possibilidade de uma contínua transição estrutural ocorrendo em torno da temperatura T_λ, resolvemos realizar um estudo da transição λ no enxofre líquido, através de medidas de espalhamento Brillouin.

Experimentos de espalhamento Brillouin provam excitações e flutuações com comprimento de onda comparáveis ao da luz visível e com frequências típicas[15] na região de GHz. Estes experimentos medem o fator de estrutura dinâmica S(q,ω).

O espectro de espalhamento de luz em líquidos consiste em tres picos Lorentzianos: o pico central, chamado Rayleigh, causado por difusão de calor, e dois picos dispostos simetricamente, o dubleto Brillouin, causado pela propagação de ondas sonoras. Flutuações de densidade num meio isotrópico podem produzir apenas elementos diagonais no tensor de polarizabilidade, resultando que a polarização da luz espalhada é a mesma da luz incidente. Por outro lado, em fluidos onde as moléculas não são esféricas, é observada uma dependência da luz espalhada, indicando que existem elementos não diagonais no tensor de polarizabilidade, indicando a existência de um espectro despolarizado.

Teoricamente, para deduzir os espectros polarizados, existem dois caminhos, que levam a interpretações físicas diferentes para os parâmetros envolvidos. Uma abordagem, é pela hidrodinâmica simples, onde o fator de estrutura dinâmico é obtido através das equações fenomenológicas linearizadas de Navier-Stokes e usando formalismo de funções de correlação[15]. Chega-se à expressão de Mori-Zwanzig para as intensidades espalhadas. Outro caminho, envolve supor que alguns parâmetros sejam dependentes da frequência, na chamada hidrodinâmica generalizada[16].

Neste trabalho escolhemos analisar os espectros polarizados da maneira mais simples, que envolve um número menor de parâmetros ajustáveis, usando hidrodinâmica simples. Na nossa análise, assumiremos que todos os parâmetros são independentes da frequência o que é equivalente à expressão hidrodinâmica obtida da inversão das equações de Navier-Stokes. A intensidade espalhada dos espectros Brillouin polarizados, I(ω), será ajustada à expressão de Mori-Zwanzig[15].

A expressão de Mori-Zwanzig na forma a ser ajustada é:

$$I_V^V(\omega) = \frac{A\left[\omega^2 B^2 D + B^2 D l^2 + B^4(\gamma-1)l\right]}{\left\{\omega^2\left(\omega^2 - Dl - B^2\gamma\right)^2 + \left[\omega^2(D+l) - B^2 l\right]^2\right\}} \times (1 - \omega\times\text{"slope"}) + \text{"Back"} \qquad (8.1)$$

onde os parâmetros ajustáveis são: A, B, γ, l, D

Sendo:

ω, frequência,

A , amplitude máxima,

B , frequência Brillouin,

γ , razão dos calores específicos,

l , meia largura do pico Rayleigh,

D , é a largura dos picos Brillouin.

A frequência Brilouin B, da qual se determina a velocidade isotérmica do som, é dada por:

$$B = q v_T \qquad (8.2)$$

onde q é o vetor de onda, e v_T, a velocidade isotérmica do som.

A razão dos calores específicos, γ:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \qquad (8.3)$$

A velocidade adiabática v_S, é obtida da frequência Brillouin, e da razão dos calores específicos:

$$v_S = v_T \sqrt{\gamma} \qquad (8.4)$$

A meia largura do pico Rayleigh é dada por:

$$l = \frac{q^2 \kappa}{mnc_p} \qquad (8.5)$$

sendo κ , a condutividade térmica, e κ / mnc_p , a constante de difusão de calor. O pico Rayleigh corresponde à parte difusiva, onde flutuações locais de entropia se difundem aleatoriamente.

Os picos Brillouin correspondem aos modos propagativos. São ondas sonoras propagando-se à velocidade do som, com atenuação tipo viscosa, contendo também uma parte térmica. A largura dos dubletos Brillouin , que corresponde ao fator D na expressão (8.1), é dada por:

$$D = q^2 \Gamma \qquad (8.6)$$

onde Γ, é a atenuação do som, dada por:

$$\Gamma = \frac{\kappa}{mnc_p}\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) + \frac{1}{mn}\left(\frac{4}{3}\eta + \zeta\right) \qquad (8.7)$$

onde η , é a *shear viscosity* e ζ , a *bulk viscosity* . O segundo termo em Γ, é o coeficiente de difusão longitudinal.

No ajuste da expressão (8.1), foram considerados os parâmetros "Back", aditivo, levando em conta as contagens de fundo da fotomultiplicadora e um fator multiplicativo (1-ω x "slope"), respondendo pelo *drift* no Fabry-Perrot.

A partir dos ajustes das intensidades espalhadas dos espectros polarizados, obtém-se a dependência com a temperatura dos vários parâmetros relacionados aos coeficientes de transporte, bem como a velocidade do som no enxofre líquido.

Stegman et all[17] analisam os espectros despolarizados de acordo com a teoria de Rytov. Esta teoria prediz que o espectro despolarizado é formado por uma componente Lorentziana, originada dos movimentos randômicos das moléculas, e também por outra componente, um dubleto. As duas componentes são centradas na frequência excitante. A expressão obtida por Ritov, para as intensidades do espectro despolarizado[17], é:

$$I_H^V(\omega) = C\left(\frac{1}{\omega^2\tau + 1}\sin^2\frac{\theta}{2} + \frac{\omega^2}{\omega^2 + \tau^2\left(\omega^2 - \omega_T^2\right)}\cos^2\frac{\theta}{2}\right) \qquad (8.8)$$

onde: θ é o ângulo de espalhamento,

τ é o tempo de relaxação reorientacional,

$\omega_T = 2\pi\nu_T$

Na equação (8.8), o primeiro termo entre parênteses é o correspondente à "asa Rayleigh"; o segundo dá origem ao dubleto. De acordo com esta equação, e com os experimentos relatados na literatura[17], o espectro despolarizado depende da geometria de espalhamento. Em sua teoria, Rytov assume que a variável principal é o tensor de stress, e não a polarizabilidade. Berne e Pecora[18], analisam o espectro despolarizado assumindo que a polarizabilidade é a variável principal, e chegam a uma equação (eq.12.2.31, da ref.18) que se reduz à soma de duas Lorentzianas, na expressão das intensidades espalhadas. Nesta abordagem, a existência do dubleto é decidida por um fator R. Quando R = 0, os dubletos não existem, e expressão se reduz a uma única componente Lorentziana. Este fator está relacionado em parte ao acoplamento entre o shear stress e o momento angular, porém não existem cálculos explícitos para R.

Como nos nossos experimentos não observamos estruturas nos espectros despolarizados, a análise foi feita tendo em vista a componente originada pelos movimentos reorientacionais apenas, e as intensidades espalhadas foram ajustadas a uma única curva Lorentziana.

8.2.Procedimento Experimental

O arranjo experimental para as medidas de espalhamento Brillouin no enxofre líquido encontra-se esquematizado na Figura 8-1.

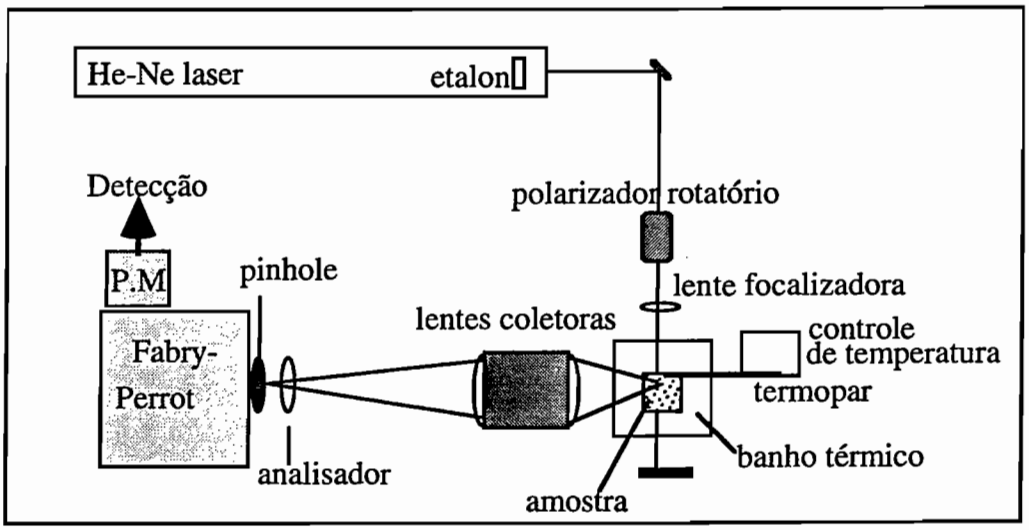


Fig.8-1: Arranjo experimental usado nas medidas de espalhamento Brillouin no enxofre líquido.

Fotomultiplicadora RCA C 31034; laser de He-Ne.

A geometria usada foi espalhamento a 90°, ou seja, a incidência do laser na amostra faz um ângulo de 90° com as lentes coletoras. O laser incidente é polarizado verticalmente (V). Um analisador foi inserido entre o conjunto de lentes coletoras e o *pinhole* de entrada do Fabry-Perrot. Devido à intensa coloração vermelha do enxofre líquido, foi utilizado o laser de He-Ne, sendo a frequência da luz incidente $\lambda = 6328.17$ Å. Um etalon na cavidade do laser forneceu a linha em modo único, necessária aos experimentos de espalhamento Brillouin.

Como pode ser observado na Fig. 8-1, não foi utilizado filtro na entrada do Fabry-Perrot, pois o material é tão puro, que tornou seu uso desnecessário. O Fabry-Perrot foi operado em tandem, na configuração 5+2, indicando 5 passos no primeiro interferômetro e 2 passos no segundo. O espaçador foi de 0.8 cm.

Amostras: as amostras consistiram em enxofre altamente purificado no Argonne National Laboratory, pelo novo método de alta precisão, descrito na referência[19], fornecidas em cuvetes seladas de secção reta quadradas. As cuvetes foram aquecidas em banho térmico de óleo mineral, em recipiente transparente, sendo a temperatura medida e controlada por termopar em contacto com a cuvete, localizado o mais próximo possível da região de incidência do laser. A variação da temperatura durante a medida de cada espectro foi menor

que 1°C. Após a liquefação, os espectros foram coletados em intervalos de 2°C até a temperatura de 200 °C. Os espectros foram coletados tanto no sentido do aumento da temperatura, como no sentido de resfriamento. Estes ciclos, aquecimento e resfriamento foram repetidos diversas vezes, e os espectros coletados. O tempo de duração de coleta de cada espectro variou entre 10 a 15 minutos, em ordem a ter os espectros bem definidos. Com o analisador na posição vertical, coletamos o espectro polarizado (VV); à mesma temperatura, em seguida, giramos o analisador para a posição horizontal e coletamos o espectro despolarizado (VH).

8.3.Análise dos dados

Os dois tipos de espectros coletados, VV e VH, foram analisados separadamente. Em ambos os tipos de espectro, a linha elástica central foi removida durante o processo de ajuste de curva. Contribuem para a intensidade da linha elástica central não apenas o espalhamento pelo líquido, como também o espalhamento por alguma partícula em suspensão, que possivelmente subsiste aos métodos de purificação.

Espectros Despolarizados

A ánalise dos espectros despolarizados foi feita de acordo com a discussão apresentada na Introdução, onde à "asa Rayleigh" foi ajustada uma curva Lorentziana. A remoção do pico elástico e a escolha da região a ser ajustada, foi feita no computador e está exemplificada na Figura 8-2. Nesta figura, a inserção é uma ampliação da região a ser ajustada. A curva usada nos ajustes é basicamente uma Lorentziana, com termos adicionais correspondentes à contagem de fundo da fotomultiplicadora e ao "drift" no Fabry-Perrot. Na Figura 8-3 exemplificamos um ajuste desta curva, dada por:

$$y = \frac{m_1 m_3^2}{(m_0 - m_2)^2 + m_3^2}\left(1 + m_5(m_0 - m_2)\right) + m_4 \qquad (8.9)$$

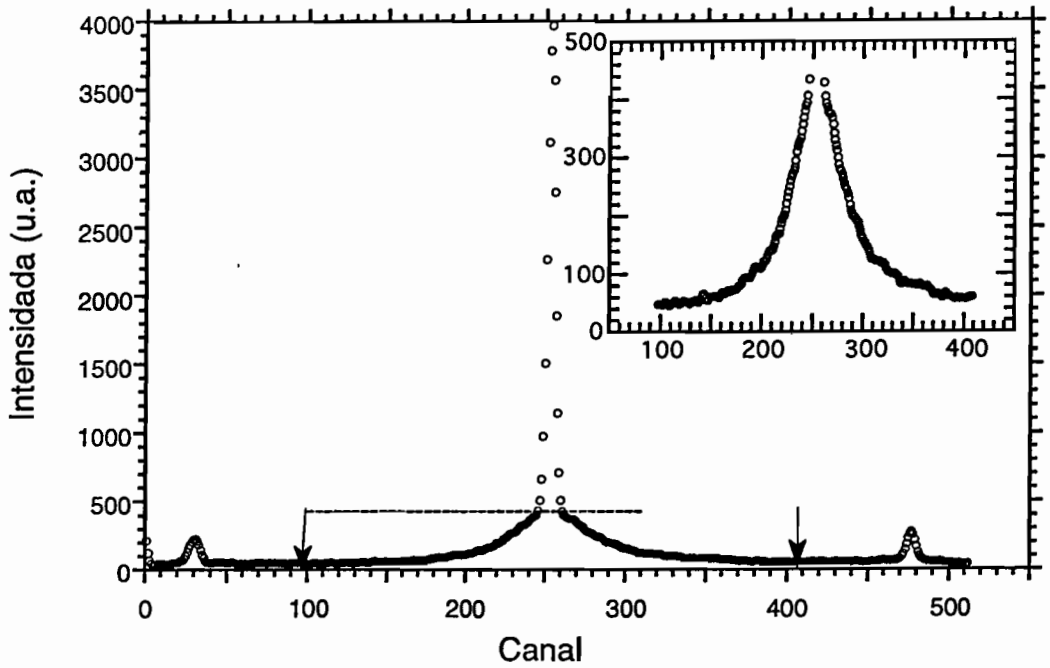
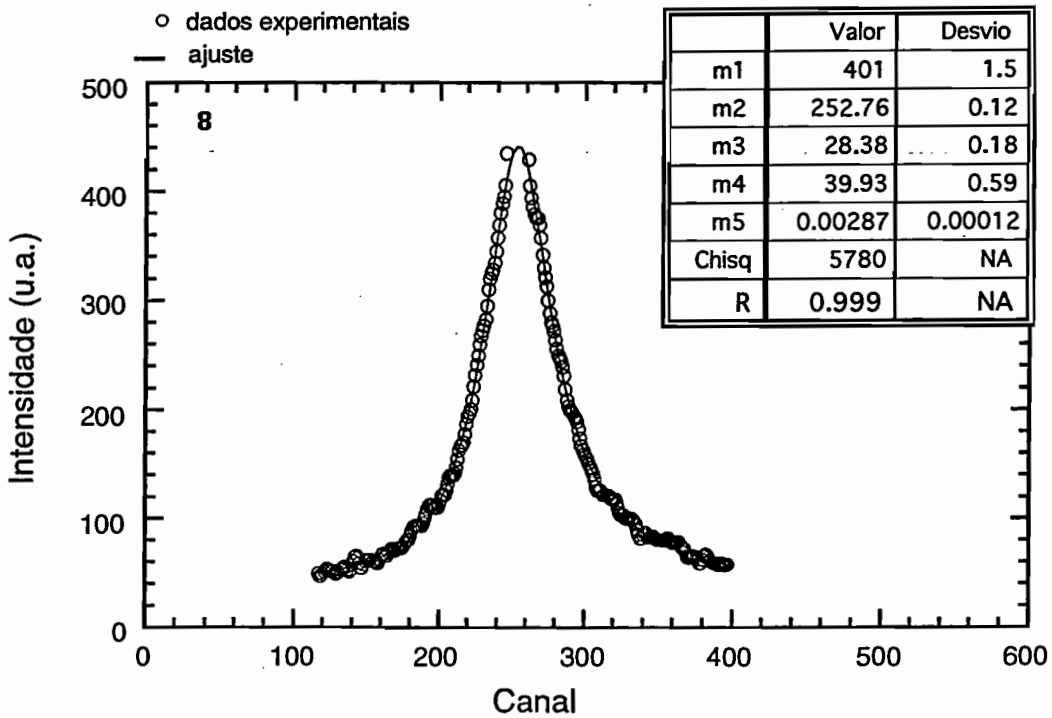


Fig.8-2: Espectro Brillouin despolarizado do enxofre líquido, mostrando o corte da linha elástica. A inserção é uma ampliação da região a ser ajustada.



	Valor	Desvio
m1	401	1.5
m2	252.76	0.12
m3	28.38	0.18
m4	39.93	0.59
m5	0.00287	0.00012
Chisq	5780	NA
R	0.999	NA

Fig. 8-3: Exemplo do ajuste da curva (8.9) aos espectros despolarizados. Os círculos são os pontos experimentais, a curva cheia é o ajuste.

O comportamento com a temperatura da meia-largura da "asa-Rayleigh", resultante dos ajustes da equação (8.9) aos espectros despolarizados, é apresentada na Figura 8-4. Nesta figura, pode ser observada um forte dependência com a temperatura, com um máximo ocorrendo perto de T = 150 °C. A dispersão dos pontos, nas temperaturas mais elevadas, não se deve aos ajustes, os quais resultaram com desvios equivalentes em todas as temperaturas. Em outros estudos de líquidos anisotrópicos[17], a meia-largura desta componente despolarizada aumenta com a temperatura, sem apresentar este comportamento altamente anômalo.

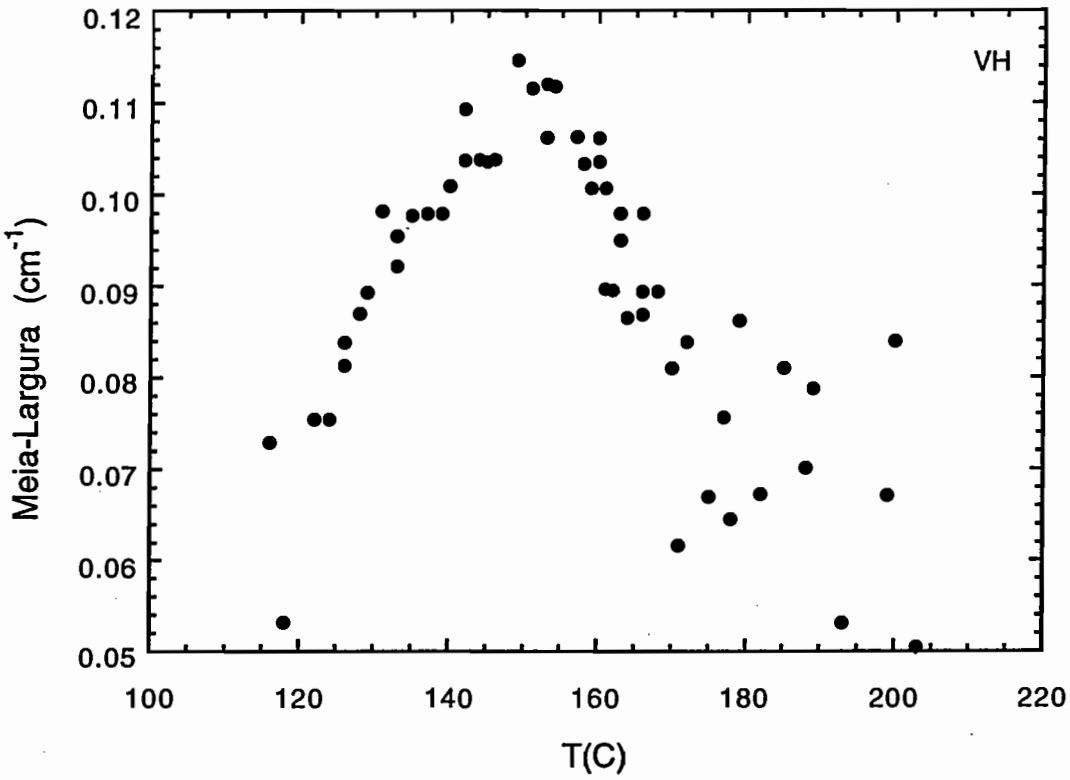


Fig.8-4: Dependência com a temperatura, da meia-largura da "asa-Rayleigh" dos espectros Brillouin despolarizados, no enxofre líquido.

Espectros Polarizados

A intensidade espalhada, nos espectros polarizados (VV), foi ajustada à expressão dada na Introdução, pela equação (8.1), por meio de um programa[20] desenvolvido para esta finalidade, usado em computador MacIntosh. Nete programa, para cada espectro, escolhemos a região a ser feito o ajuste. Na Figura 8-6, encontra-se um exemplo da curva ajustada aos pontos experimentais, usando este programa. Na tabela anexada à figura, encontram-se os parâmetros do programa e seus resultados. O parâmetro "channel" de 1 a 4, indica a região ajustada. Os parâmetros que correspondem às condições técnicas são fixos antes do processo de ajuste propriamente: "center" e "slope", respondem pelo "drift" no

Fabry-Perrot; "back" corresponde às contagens de fundo da fotomultiplicadora. Nos ajustes, os cinco parâmetros principais a serem variados são: "amplitude" (A), "specific heat" (c_p/c_v), "Brillouin frequency" (B), "D" e "l".

A partir das frequências Brillouin, calculamos a velocidade adiabática do som:

$$v_s = v_T\sqrt{\gamma} = \frac{B}{q}\sqrt{\gamma} \qquad (8.10)$$

No nosso experimento, usamos a geometria de 90°, logo o módulo de **q** é dado por:

$$|q| = \sqrt{2}\, n k_l \qquad (8.11)$$

Sendo $\omega = 2\pi c B$, onde c é a velocidade da luz no vácuo, e B, as frequências Brillouin resultantes do ajuste, e $k_l = 2\pi/\lambda$, a velocidade do som no enxofre líquido é calculada por:

$$v_{som} = \frac{c\lambda}{\sqrt{2}}\frac{\nu}{n} \quad (\mathrm{km/s}) \qquad (8.12)$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, usamos λ=6328 Å,

ν é a frequência dos picos Brillouin,

n é o índice de refração no enxofre líquido.

Para os nossos cálculos, é necessário o conhecimento do índice de refração do enxofre, como função da temperatura, e do comprimento de onda. Na referência 9, é apresentado o trabalho mais recente sobre o índice de refração do enxofre líquido, onde mostram que a variação com a frequência é pequena entre λ = 589 nm e λ = 633 nm. Como em seu trabalho apenas medem o índice de refração como função da temperatura para λ = 589 nm, usamos estes valores de n (T), para os nossos cálculos, na falta de dados no exato comprimento de onda da luz excitante usada no nosso experimento. Na Figura 8-5, apresentamos o índice de refração do enxofre líquido, retirado da ref.9: onde é observada a transição λ.

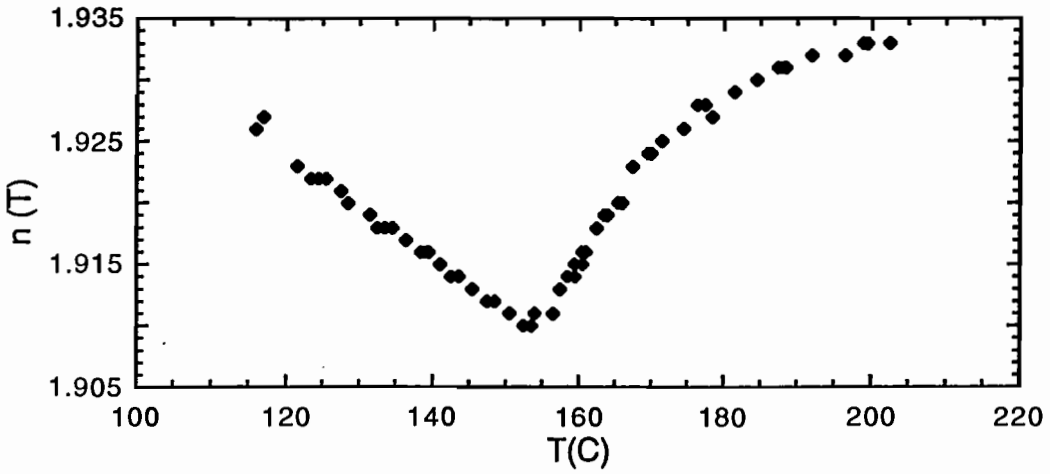


Fig.8-5: Índice de refração do enxofre líquido, em função da temperatura, da ref.9.

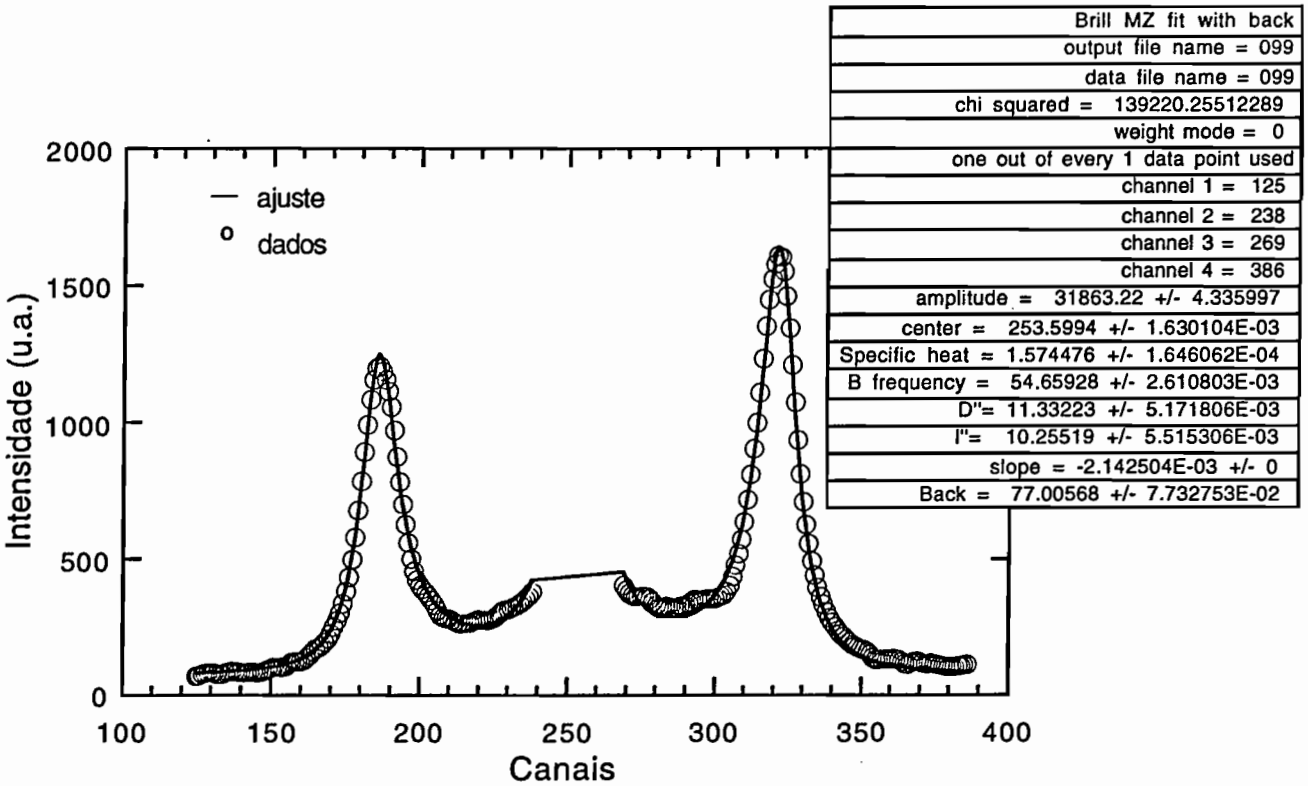


Fig.8-6: Ajuste da expressão de Mori-Zwanzig (8.1) às intensidades espalhadas dos espectros Brillouin polarizados (VV), no enxofre líquido.

O comportamento com a temperatura dos parâmetros ajustados, definidos na Introdução, da expressão (8.1), encontram-se nas Figuras 8-7 a 8-11.

Na Figura 8-7 está apresentada a variação com a temperatura, das frequências Brillouin (B). Na Figura 8-8, está dependência com a temperatura da razão dos calores específicos, $\gamma = c_p / c_v$. Na Figura 8-9, está a dependência com a temperatura, da velocidade adiabática $v_s = B\,\gamma^{1/2}$, onde B e γ, resultam dos ajustes. Na Figura 8-10 encontra-se a dependência com a temperatura da largura dos dubletos Brillouin, "q^2D", sendo $D = q^2\Gamma$, relacionado aos coeficientes de transporte e de difusão térmica. Na Figura 8-11, está a dependência com a temperatura da meia-largura do pico Raylleigh, "q^2l", relacionado à difusão de calor, $l = \kappa/mnc_p$

As frequências Brillouin praticamente não mudam com a temperatura, e nenhuma anomalia pode ser observada na razão dos calores específicos. Na velocidade adiabática, também não observamos nanhuma anomalia. As larguras dos dubletos Brillouin e a meia-largura do pico Rayleigh, resultantes de um processo de ajuste, no qual os parâmetros ajustados estão correlacionados de uma forma que valores muito diferentes de l e de D fornecem ajustes de mesma qualidade, tornam a interpretação duvidosa. Por outro lado,

usando uma outra abordagem, com hidrodinâmica generalizada, estes parâmetros poderiam ter outra interpretação. Ficou claro, no entanto, que para entender melhor este sistema, é recomendada a realização de experimentos envolvendo outras geometrias de espalhamento, e talvez outra abordagem teórica mais complexa.

Na Figura 8-12, apresentamos os resultados das medidas da velocidade do som no enxofre líquido, através de espalhamento Brillouin, obtida pela expressão (8.12). Comparamos nossos resultados às medidas de ultrassom, da referência 12. Nossos valores de velocidade encontrados, são mais altos que na ref.12, porém outros estudos mostraram estas diferenças, como nas referências 21 e 22. Devido à grande dispersão nos valores de velocidade dos nossos resultados, não observamos a transição. A questão da pureza das amostras também leva a diferenças nas velocidades de som. O enxofre é um material altamente susceptível a ficar contaminado durante os processos de obtenção, como explicado na referência 19, um estudo da qual nossas amostras foram obtidas. Por outro lado, é possível que a velocidade seja dependente da frequência, o que nos leva de volta à questão sobre o uso de uma teoria hidrodinâmica generalizada, onde esta dependência é automaticamente incluída nas equações.

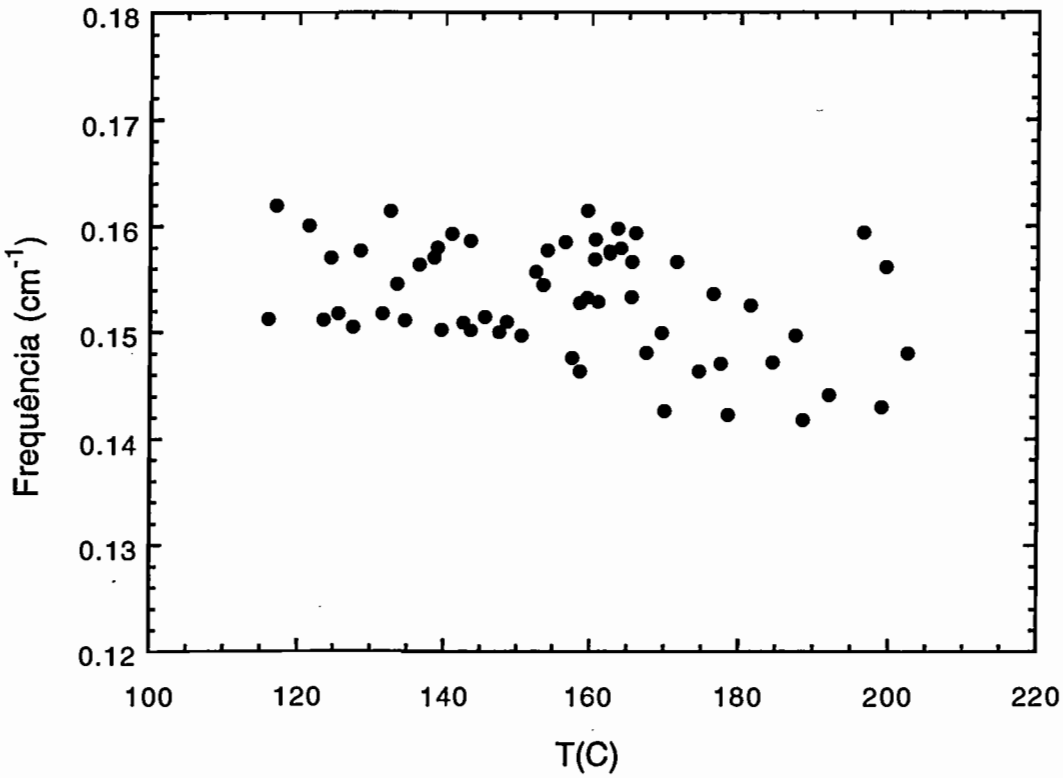


Fig.8-7: Dependência com a temperatura das freqências Brillouin no enxofre líquido.

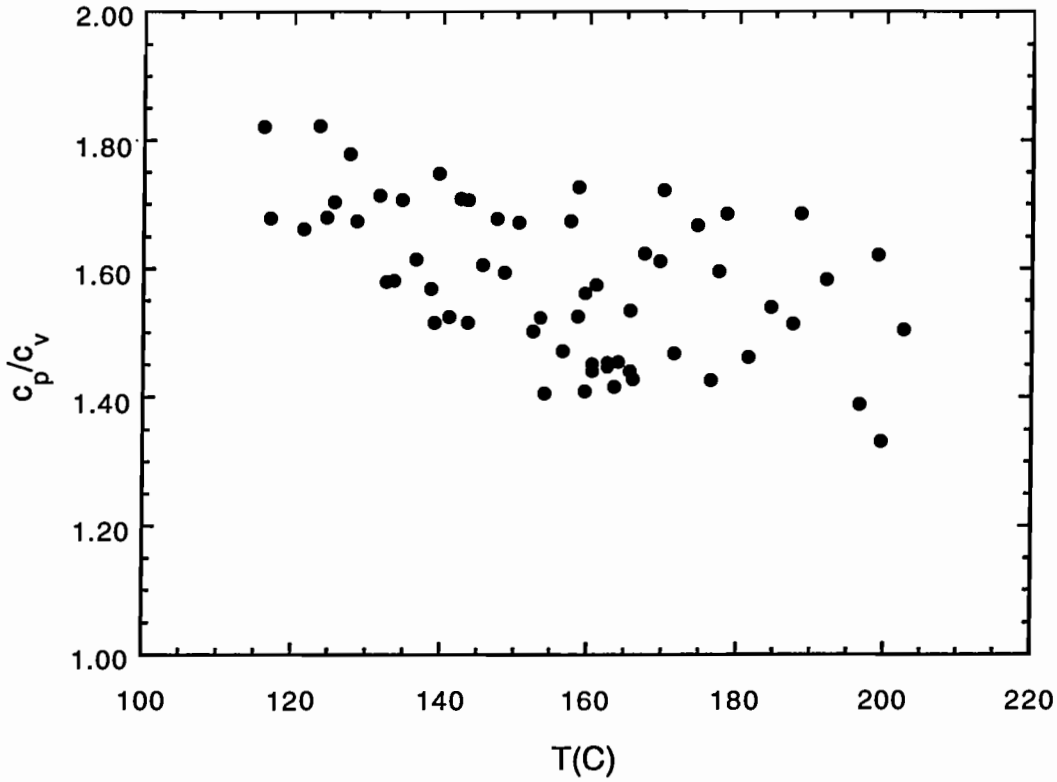


Fig.8-8: Dependência com a temperatura da razão dos calores específicos no enxofre líquido.

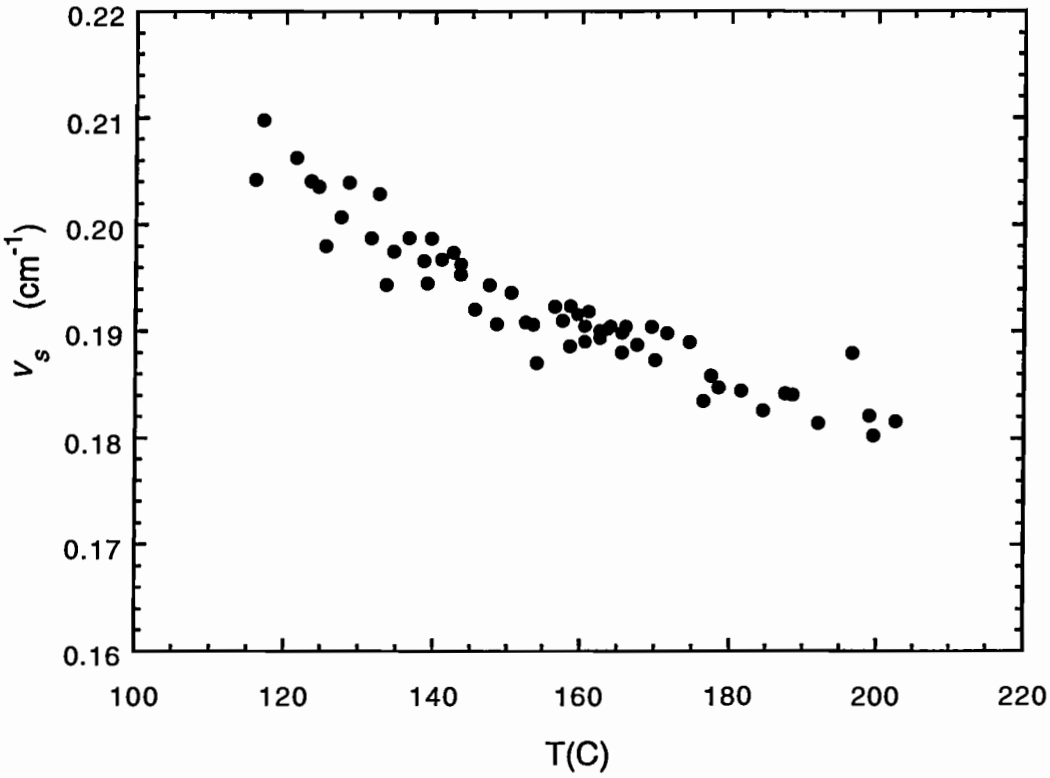


Fig.8-9: Dependência com a temperatura da velocidade adiabática no enxofre líquido.

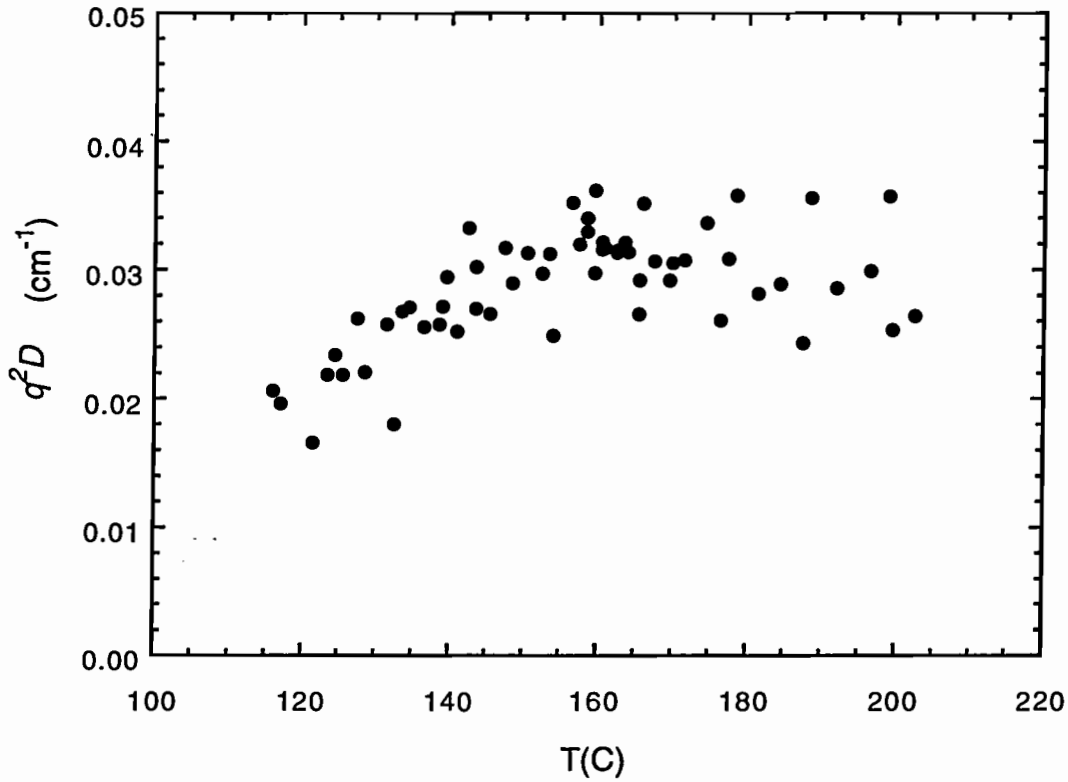


Fig.8-10: Dependência com a temperatura da largura dos dubletos Brillouin no enxofre líquido.

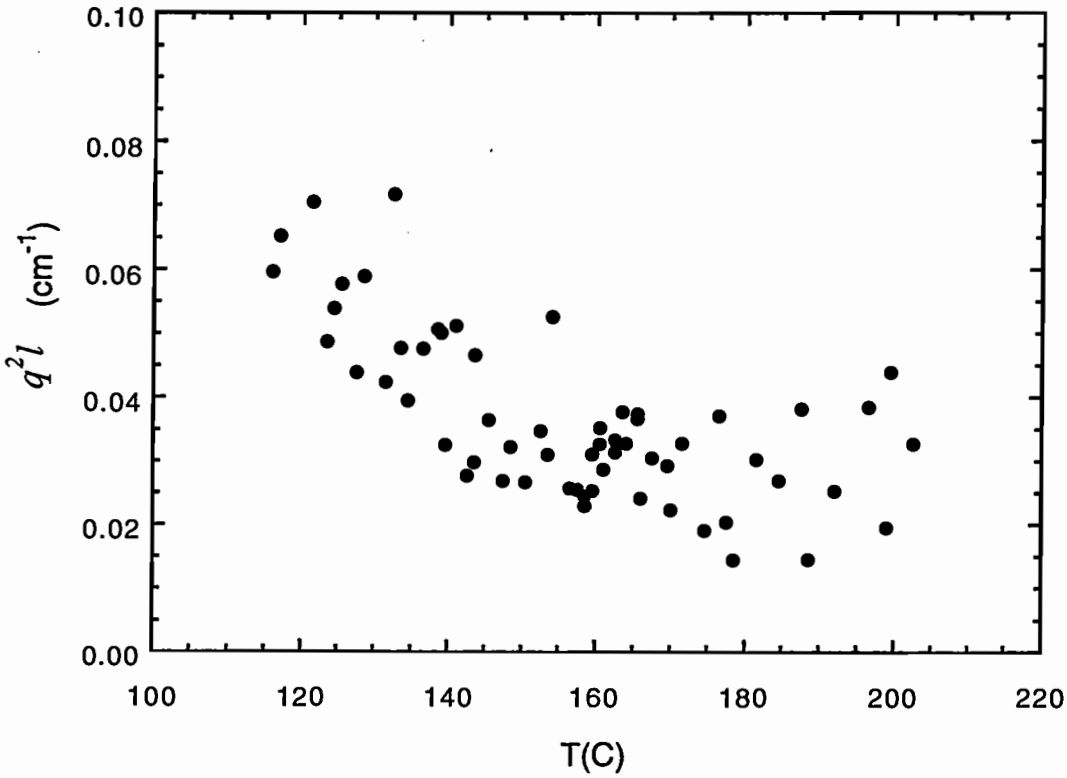


Fig.8-11: Dependência com a temperatura da meia-largura do pico Raylleigh no enxofre líquido.

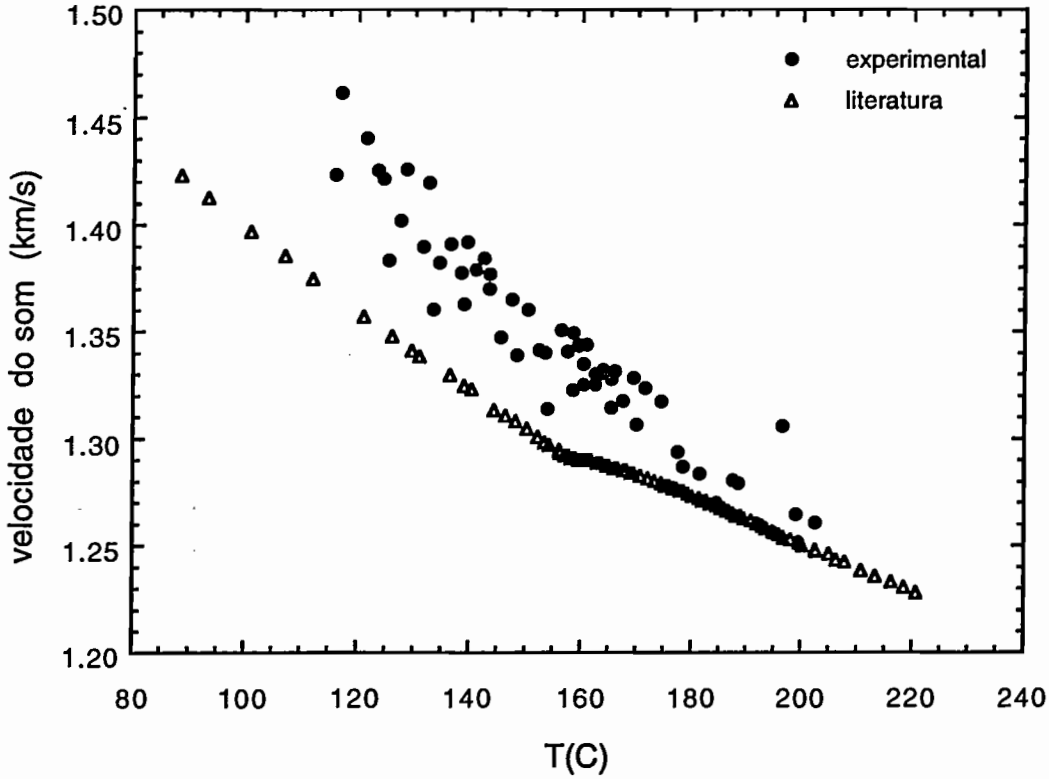


Fig.8-12: Comparação entre as velocidades do som no enxofre líquido, medidas neste experimento (círculos cheios), e as medidas na ref.12 (triângulos).

8.4.Conclusões

Os espectros despolarizados mostram uma pronunciada anomalia perto da temperatura T_λ, para a qual uma interpretação adequada depende do desenvolvimento de alguma teoria microscópica. É contudo significativo que nas nossas medidas, o máximo na meia-largura ocorre à temperatura T ~ 150 °C, mais baixa que T_λ = 159 °C.

Nos espectros polarizados não foi observada nenhuma anomalia na temperatura da transição T_λ. A falta de um modelo microscópico que explique o comportamento do enxofre líquido não nos permite tirar conclusões nesta fase dos experimentos. Por outro lado, os parâmetros c_p/c_v, D e l poderiam ter outro significado físico bem diferente do que apresentamos, se houvéssemos utilizado uma teoria hidrodinâmica generalizada.

Mais medidas, envolvendo diferentes geometrias de espalhamento em amostras com diferentes purezas, podem levar a uma melhor compreensão deste sistema.

CAPÍTULO 9

Conclusões

Através de espalhamento Raman, foram medidas as frequências vibracionais dos compostos GaI_3, $GaBr_3$, $AlBr_3$ e $AlCl_3$ nas formas cristalinas e de sal fundido. Os compostos GaI_3, $GaBr_3$ e $AlBr_3$ tanto na forma cristalina como líquida, são formados por unidades diméricas, na forma de dois tetraedros compartilhando uma aresta de halogêneos. No composto $AlCl_3$, o processo de fusão transforma o sólido iônico em líquido molecular, confirmando estudos prévios de espalhamento de raios-X e de neutrons. Foi proposto um modelo simples de constantes de força, usado em ajuste aos dados experimentais das frequências Raman, o qual reproduz qualitativamente as características dos espectros, e pode ser usado como ferramenta para a previsão em casos onde outros métodos não são fáceis de aplicar.

Investigamos a dependência com a temperatura dos modos Raman no rutilo-TiO_2, até as temperaturas limites permitidas pelas amostras. Os desvios observados nas frequências seguem o comportamento usual esperado, de diminuir com o aumento de tempertura, contrariando assim um comportamento anômalo no modo A_{1g}, relatado em estudos a temperaturas mais baixas. A ausência de uma transição de fase estrutural induzida por temperatura, constitui uma indicação de que a *stishovitte*, análogo estrutural do rutilo TiO_2, é uma fase estável, às profundidades correspondentes a essas temperaturas, no manto terrestre.

Fizemos um estudo de espalhamento Raman a altas temperaturas no material sintético c-BN. A variação na frequência do modo LO entre a temperatura ambiente e 1100 K foi de 2%; no modo TO, entre a temperatura ambiente e 1600 K, foi de 5%. Essas mudanças, relativamente pequenas, nas frequências, mostram que o material retém suas propriedades mecânicas a altas temperaturas, sendo uma indicação da potencialidade de suas aplicações nessas condições.

Estudamos um estado metaestável da água, através de medidas de espalhamento Brillouin em microinclusões de àgua e vapor-de-água, naturais e artificiais, em cristais de quartzo. Através de um ciclo aquecimento-resfriamento, um estado metaestável é atingido: a região de pressões negativas. Nesta região, nossos experimentos alcançaram pressões da ordem de -100 MPa. Nossos resultados na região negativa são consistentes com extrapolações de pressões da região positiva. Esta foi a primeira investigação de espalhamento Brillouin na região de pressões negativas, e nossas medidas cobriram um intervalo de temperaturas e densidades muito maiores que prévias investigações usando outras técnicas. Outro resultado importante neste estudo diz repeito às mudanças físicas no cristal hospedeiro, devidas à variação da pressão interna nas inclusões: para alguns formatos

de inclusões, as mudanças de volume induzidas pela pressão são tão grandes, que invalidam quaisquer conclusões que possam ser traçadas a partir de simples observações visuais.

As constantes elásticas do espinélio $MgAl_2O_4$ foram determinadas através de medidas de espalhamento Brillouin em monocristais orientados, entre a temperatura ambiente e 2100 K, atingindo as temperaturas mais altas já obtidas em experimentos de espalhamento Brillouin. À temperatura ambiente, os valores encontrados para as constantes elásticas C_{11}, C_{12} e C_{44}, e para o *bulk modulus* adiabático K_s, estão de acordo com prévias determinações por outros estudos. Foi observada um dependência com a temperatura, muito mais acentudada que em medidas relatadas na literatura até 1200 K, pois medimos num intervalo de temperaturas muito maior. A paratir dos valores das constantes elásticas, foram calculados os parâmetros de impotância geofísica, $\mathcal{V}_s$, $\mathcal{V}_p$ e ϕ, os quais relacionam as propriedades medidas do espinélio $MgAl_2O_4$ ao seu análogo estrutural γ--Mg_2SiO_4, o maior constituinte do manto terrestre. Os valores encontrados para $\mathcal{V}_s$ e $\mathcal{V}_p$, estão de acordo com os encontrados no manto médio, o valore do parâmetro sísmico ϕ, porém, resultou muito baixo para o manto inferior terrestre.

Fizemos um estudo do enxofre líquido por meio de espalhamento Brillouin a temperaturas em torno da sua transição λ. Os espectros polarizados foram interpretados de acordo com uma teoria hidrodinâmica simples, sendo ajustada a expressão de Mori-Zwanzig às suas intensidades espalhadas. Os parâmetros resultantes dos ajustes: frequências Brillouin, razão dos calores específicos, velocidade adiabática do som, meia-argura do pico Rayleigh e largura dos dubletos Brillouin, não mostraram quaisquer evidências da transição λ. Comparações feitas entre medidas da velocidade do som no enxofre líquido, feitas por outros pesquisadores, e os nossos resultados obtidos através dos valores ajustados à expressão de Mori-Zwanzig, mostram que nossas velocidades são maiores. Esta poderia ser uma evidência de que a velocidade adiabática é dependente da frequência, indicando desse modo que o uso de uma teoria hidrodinâmica generalizada poderia levar a resultados diferentes. Na análise dos espectros despolarizados, a dependência com a temperatura da meia-largura da asa Rayleigh, mostra uma pronunciada anomalia em torno da temperatura da transição λ, cuja interpretação requer o desenvolvimento de um modelo microscópico.

9.1.Perspectivas

O amplo espectro de resultados obtidos nos problemas abordados nesta Tese, sugerem novas questões a serem investigadas, como continuidade deste trabalho.

A estrutura do composto GaI_3 ainda não está definida, sendo necessário o desenvolvimento de cálculos mais completos de dinâmica molecular, e investigações de raios-X em monocristais orientados. Por outro lado, ainda permanece a questão quanto ao grau de dimerização completa no líquido, que nem mesmo o espalhamento de nêutrons conseguiu resolver.

Nossa pioneira investigação da água sob tensão, por espalhamento Brillouin, mostrou ser possível o estudo das propriedades elásticas de sistemas metaestáveis. A continuidade nesses estudos pode se dar com a investigação da água super-resfriada, usando-se inclusões com T_h maiores que T_c , as quais poderiam ser super-resfriadas, sem a nucleação da fase líquida.

Na controvertida questão do Enxofre líquido, nossos resultados abrem mais questões, onde pensávamos já existir muitas. As velocidades do som podem ser dependentes da frequência, o que indica a necessidade de se utilizar uma teoria hidrodinâmica generalizada, na interpretação dos espectros de espalhamento Brillouin. Por outro lado, neste tipo de cálculo, um maior número de parâmetros ajustáveis são envolvidos, de modo que uma interpretação física simples se torna improvável. Os espectros despolarizados, por sua vez, mostram uma anomalia cuja interpretação necessita do desenvolvimento de um modelo microscópico.

APÊNDICE

Publicações Resultantes desta Tese

Raman Scattering from Cubic Boron Nitride up to 1600 K

A.D.Alvarenga, M.Grimsditch and A.Polian

Journal of Applied Physics, **72**, 1955 (1992).

Raman Scattering in Rutile (TiO_2) at High Temperatures

A.D.Alvarenga and M.Grimsditch

High Temperatures-High Pressures, **24**, 655 (1992).

Elastic Properties of Water under Negative Pressures

A.D.Alvarenga, M.Grimsditch and R.J.Bodnar

Journal of Chemical Physics, **98**, 8392 (1993).

Structure and Dynamics of Molten Aluminum and Gallium Trihalides II: Raman Spectroscopy and "ab-initio" Calculations

A.D.Alvarenga, M-L. Saboungi, L.A.Curtiss, M.Grimsditch and L.E.Mc Neil

Journal of Molecular Physics, accepted, 1993.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 1

1. Leonardo Da Vinci, "The Notebooks of Leonardo Da Vinci", trad.para o inglês por E.MacCurdy (G.Braziller, New York, 1956), p.399.
2. L. Rayleigh, *Phil. Mag.* **47**, 375 (1899).
3. M. Smoluchosvsky, *Ann. Phys.* **25**, 205 (1908).
4. A. Einstein, *Ann. Phys.* **33**, 1275 (1910).
5. L. Brillouin, *Ann. Phys.* (Paris) **17**, 88 (1922)
6. C. V. Raman, *Ind. J. Phys.* **2**, 387 (1922)
7. G. Landsberg, L. Mandelstam, *Naturwiss* **16**, 57 (1928)
8. W. Hayes and R. Loudon. "Scattering of Light by Crystal". New York: Wiley-Interscience Publication, 1978. p. 2-52.

Capítulo 2

1. W. Hayes e R. Loudon. "Scattering of Ligth by Crystals". New York: Wiley, 1976. p. 54-94.
2. D. A Long. "Raman Spectroscopy". McGraw-Hill, 1977. Cap. 6.
3. "Spex Spectrometer model 14018: Operating Manual" Metuchen: Spex Industries, Inc. (3880 Park Avenue, Metuchen, NI, USA).
4. J. Jacquinot, *Rep. Prog. Phys.* **23**, 267 (1960).
5. J. R. Sandercock, *Festkörperprobleme* XV, 183 (1975).
6. J. R. Sandercock. In: M. Cardona and G. Güntherod (Ed.)."Light Scattering in Solids III" New York: Springer-Verlag, 1982. pag. 173.
7. J. R. Sandercock. "Operator Manual for Tandem Interferometer". January 1980.
8. J. R. Sandercock, *J. Phys. E: Sci. Instr*, **9**, 566 (1976).

Capítulo 3

1. M. P. Tosi, G. Pastore, M-L. Saboungi and D. L. Price,. *Physcia Scripta* **139**, 367 (1991).
2. M-L. Saboungi, D. L. Price, C. Scamehorn and M. P. Tosi, *Europhys. Lett.* **15**, 283 (1991).
3. M-L. Saboungi, D. L. Price and M. A. Howe, *Molecular Physics* (Accepted).

4. J. A. A. Ketelaar, C. H. Mac Gillavry and P. A. Renes, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **66**, 501 (1947).

5.P. A. Renes and C. H. Mac Gillavry, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **64**, 275 (1945).

6.E. Chemouni, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2333 (1971).

7.M. H. Brooker and G. N. Papatheodorou. In: G. Mamantov (Ed.). "Advances in Molten Salts Chemistry". Amsterdam: Elsevier, 1983.

8. E. L. Amma and R. E. Rundle, Abstr. Am. Cryst. Assn. Annual Meeting, 1958, Milwaukee, Wis, pág. 16.

9. K. J. Palmer and N. Elliot, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1852 (1938).

10. M. C. Drake and G. Rosenblatt, *Jn. Chem. Phys.* **65**, 4067 (1976).

11. Y. Morino, T. Ukaji and T. Ito, *Bull. Chem. Soc. of Japan* **39**, 71 (1966).

12. P. Radloff and G. N. Papatheodorou, *J. Chem. Phys.* **72**, 992 (1980).

13. R. L. Harris, R. E. Wood and H. L. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3151 (1951).

14. E. V. Pershina and Sh. Sh. Raskin, *Optics and Spectroscopy* **13**, 272 (1962).

15. K. N. Semenenko and T. N. Naumova, *Russ. Jn. of Inorg. Chem* **9**, 718 (1964).

16. R. P. Bell and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.* **A183**, 357 (1945).

17. I. A. Balls, A. J. Downs, N. N. Greenwood and B. P. Straughan, *Trans. Far. Soc.* **62**, 521 (1962).

18. I. R. Beattie, T. Gilson and G. A. Ozin, *J. Chem. Soc.* **A**, 813 (1968).

19. I. R. Beattie and J. R. Horder, *J. Chem. Soc.* **A**, 2655 (1969).

20. I. R. Beattie, T. Gilson and P. Cocking, *J. Chem. Soc.* **A**, 702 (1967).

21. A. Phongsatha and S. J. Cyvin, *Spec. Lett.* **7** (8), 365 (1974).

22. S. J. Cyvin and O. Torset, *Rev. Chim. Miner.* **9**, 179 (1972).

23. O. Torset and S. J. Cyvin, *Spec. Lett.* **7** (4 & 5), 219 (1974).

24. T. Onishi and T. Shimanuoshi, *Spec. Acta* **20**, 325 (1964).

25. D. M. Adams and R. G. Churchill, *J. Chem. Soc.* **A**, 696 (1970).

26. T. Ogawa, *Spectrochem. Acta* **24A**, 15 (1968).

27. E. B. Wilson, Jr., *Chem. Phys.* **7**, 1047 (1939).

28. A. D. Alvarenga, M-L Saboungi, L. A. Curtis, M. Grimsditch and L. E. McNeil, *Molecular Physics* (Accepted).

29. L. A. Curtiss, Int. J. Quant. Chem. **14**, 709 (1978); R. C. Binning, Jr. and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **11**, 1206 (1990).

30. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius and P. C. Cross. In:"Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra". New York: McGraw-Hill, 1955.Cap.1-6.

31. D. A. Long. "Raman Spectroscopy". New York: McGraw-Hill, 1977.

32. APL Engineered Materials, Inc.; 406 N. Busey Ave. Urbana, Il 61801.

33. D. M. Adams, P. J. Chandler and R. G. Churchill, *J. Chem. Soc.* **A**, 1272 (1967).

34 M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl. N° 1 (1985).

35. H. Goldestein. "Classical Mechanics". New York: Addison-Wesley, 1972. Cap. 10.
36. W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer and J. A. Pople. In: "Ab Initio Molecular Orbital Theory". New York: Wiley, 1986

Capítulo 4

1. L. Liu and W. A. Basset. "Elements, oxides and Silicates". New York: Oxford Univ.Press, 1986. p. 92
2. H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawas, O. Shinomura and K. Kusaba, *Science* **251**, 786 (1991).
3. L. C. Ming e M. H. Manghnani.. High-pressure Research in Geophysics" Dordrecht: Reidl. p. 329. (Serie Advances in Earth and Planetary Sciences. v. 12).
4. G. A. Samara and P. S. Peercy, *Phys. Rev.* **B7**, 1131 (1973).
5. P. Merle, J. Pascual, J. Camassel and H. Mathieu, *Phys. Rev.* **B21**, 1617 (1980).
6. J. Pascual, J. Camassel, P. Merle and H. Mathieu, *Phys. Rev.* **B21**, 2439 (1980).
7. Narayanan, *Proc. Indian Acad. Sci.* **32A**, 279 (1950).
8. R. Loudon, *Proc. Phys. Soc.* (London) **82**, 393 (1963).
9. S. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, *Phys. Rev.* **154**, 522 (1966).
10. Y. Yara and M. Nicol, *Phys. St. Solid* **B94**, 317 (1979).
11. U. Balachandran and N. G. Eron, *Jn Solid Stat. Chem.* **42**, 276 (1982).
12. M. Ocaña, V. Fornés, J. V. Garcia Ramos and C. J. Serna, Jn. Sol. St. Chem. **75**, 364 (1988).
13. T. R. Sandin and P. H. Keesom, *Phys. Rev.* **177**, 1370 (1969).
14. D. J. Weidner, J. D. Bass, A. E. Ringwood and W. Sinclair, *J. Geophys. Res.* **87**, 4740 (1982).

Capítulo 5

1. R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **26**, 956 (1957).
2. N. V. Noviko, Yu. V. Sirota, V. I. Mal'nev and I. A. Petrushar, *Diamond and Related Materials* **9**, 1253 (1953).
3. L. Vel, G. Demazeu and J. Etourneau, *Materials Sciences and Engeneering* **B10**, 149 (1991).
4. G. S. Derei, S. Roy and V. J. Rao, *Solid St. Comun.* **1**, 67 (1993).
5. R. Poerschke and O. Madelung (Ed.). Data in Science and Technology, Semiconductors: Groups IV elements and III-V Compounds. Springer, 1991.

6. T. Kuzuba, Y. Sato, S. Yamaoka and K. Era, *Phys. Rev.* **B18**, 4440 (1978).
7. G. Exarhors and J. W. Schaaf, *J. Appl. Phys.* **69**, 2543 (1991).
8. J. Sanjurjo, and. Lopes-Cruz, P. Vogl and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B28**, 4579 (1983).
9.A. I. Lukomskii, V. B. Shipilo, E. M. Shishonok and N. G. Anichenko, *Phys. Status Sol.* **102**, K 137 (1987).
10. E. V. Yakovenko, E. M. Alexandrov, A. F. Goncharov and S. M. Stichov, *J.E.T.P.* **95**, 2097 (1989).
11. H. Herchen and M. A. Cappelli, *Phys. Rev.* **B43**, 11740 (1991).
12. E. S. Zouboulis and M. Grimsditch, *Phys. Rev.* **B43**, 12490 (1991).
13. W. Hayes and R. Loudon. "Scattering of Light by Crystals" New York: Wiley, 1978. p.162-9.
14. M. Born and K. Huang. "Dynamical Theory of Crystals Lattice". Oxford Univ. Press, 1968.
15. R. Trommer, H. Müller, M. Cardona and P. Vogl, *Phys. Rev.* **B21**, 4869 (1980).
16. C. Postmus, J. R. Ferraro and S. S. Mitra, *Phys. Rev.* **174**, 983 (1968).

Capítulo 6

1. M. Berthelot, *Ann. Chem.* Ser. 3 **30**, 232 (1850).
2. D. Chandler, J. D. Weeks and H. C. Andersen, *Science* **220**, 787 (1983).
3. R. J. Speedy, *J. Phys. Chem.* **86**, 982 (1982).
4. L. Haar, J. Gallagher and G. S. Keel "National Bureau of Standards- National Research Council - Steam Tables" New York: MacGraw-Hill, 1985.
5. J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.* **19**, 1063 (1948).
6. M. Blander and J. Katz, *Am. Inst. Chem. Eng.* **J21**, 833 (1975).
7. D. H. Trevena, *Contemp. Phys.* **17**, 109 (1976)
8. P. J. Chapman, B. E. Richards and D. H. Trevena, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **8**, 731 (1975).
9. A. Evans, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **12**, 276 (1979).
10. S. J. Henderson and R. J. Reedy, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **13**, 778 (1980).
11. J. L. Green, D. J. Durbin, G. H. Wolf and C. A. Angell, *Science* **249**, 649 (1990).
12. Q. Zheng, D. J. Durbin, G. H. Wolf and C. A. Angell, *Science* **254**, 829 (1991).
13. S. M. Sterner and R. J. Bodnar, *Geoch. and Cosmochim. Acta* 48, 2659 (1985).
14. M. R. Ulrich and R. J. Bodnar, *Economic Geology* **83**, 1037 (1988).
15. R. J. Bodnar and S. M. Sterner, *Geochim. and Cosmochim. Acta* **49**, 1855 (1985).
16. R. J. Bodnar and S. M. Sterner. In: G. C. Hulmer and H. L. Barnes (Ed.). "Hydrothermal Experimental Techniques". New York: Wiley, 1987. p. 423.
17. R. J. Bodnar. In: "Proc. 6th Intern. Symposiun on Water-Rock Interaction". Rotterdam: A. A. Balkema Pub., 1989. p.99.

18. R. J. Bodnar, P. R. Binns and D. L. Haal, *J. Metamorphic Geology* **7**, 229 (1989).
19. R. J. Bodnar and P. M. Bethke, *Economic Geology* 79, 141 (1984).
20. H. Sato, K. Watanabe, J. M. H. Levelt Sengers, J. S. Gallagher, P. G. Mill, J. Straub and W. Wagner, *J. Phys. Chem Ref. Data* **20**, 1025 (1991).
21. P. Schiebner, J. Straub, J. M. H. Levelt Sengers and J. S. Gallagher, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 677 (1990).
22. A. A. Alexandrov and D. K. Larkin, *Teploenergetika* **23**, 75 (1976) [Trans. in J. of Eng. Phys. **36**, 113 (1979)].
23. G. S. Kell and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **62**, 3496 (1975).
24. G.S. Kell, G. E. McLaurin and E. Whalley. *Proc. Roy. Soc. Lond.***A360**, 389 (1978).
25. J. R. Sandercock, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1735 (1972)

Capítulo 7

1. F. Birch, *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).
2. D. L. Anderson and B. R. Julian, *J. Geophys. Res.* **74**, 3281 (1969).
3. T. Lay and D. V. Hoemberger, *J. Geophys. Res.* **88**, 8160 (1983).
4. H. Sawamoto, *Phys. Chem. Minerals* **13**, 1 (1986).
5. L. W. Finger, R. M. Hazen, A. M. Hofmeister, *Phys. Chem. Minerals* **13**, 215 (1986).
6. A. Yoneda, *J. Phys. Earth* **38**, 19 (1990).
7. D. J. Weidner, H. Sawamoto, S. Sasaki and M. Kumazawa, *J. Geophys. Res.* **89**, 7852 (1984).
8. T. Yamanaka and Y. Takéuchi, *Z. Krist.* **165**, 65 (1983).
9. I. Suzuki and M. Kumazawa, *Phys. Chem. Minerals* **5**, 279 (1980).
10. V. Askarpour, M. H. Manghanni, S. Fassbender and A. Yoneda, *Phys. Chem. Minerals*,**19**, 511 (1993).
11. M. Tokonami and H. Horiuchi, *Acta Cryst.* **A36**, 122 (1980).
12. H. Hayes and R. Loudon. "Scattering of Light by Crystals". New York: Wiley, 1978. Cap. 8.
13. M. Grimsditch; *Physica* **B150**, 271 (1988).
14. M. Born and K. Huang; "Dynamical Theory of Crystal Lattices". Oxford Univ. Press, 1954.
15. E. S. Zoubolis and M. Grimsditch, *J. Appl. Phys.* **70**, 772 (1991).
16. A. M. Dziewonski and J. H. Woodhouse, *Science* **236**, 37 (1987).

Capítulo 8.

1. R. Steudal, *Top. Curr. Chem.* **102**, 149 (1982).
2. B. Meyer, *Chem. Rev.* **76**, 367 (1976).
3. M. Schmidt, *Angew. Chem.* **85**, 367 (1976).
4. B. Meyer, Elemental Sulfur, New York Interscience, 1965.
5. A. T. Ward, *J. Phys. Chem.* **72**, 4133 (1968).
6. R. Steudal and H-J. Mäulsl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, 139 (1981).
7. K. Hattori and H. Kawamura, *J. Non Cryst. Sol.* **59-60**, 1063 (1983).
8. J. Schenk, *Physica* XXIII, 325 (1957).
9. A. Donalson and A. D. Caplin, *Phil. Mag.* **B52**, 185 (1985).
10. M. Zanini and J. Tauc, *Appl. Opt.***15**, 3149 (1976).
11. M. Schimidt and W. Siebert, "Sulphur". p.. 808.
12. D. L. Tinrot, M. A. Serednistsbaya, and T. D. Chkhiknadze, *Sov. Phys.Dobl.***29**, 961(1984).
13. R. Winter, P. A. Egelstaff, W-C Pilgrim and W. S. Howells, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, SA215 (1990).
14. R. Winter, C. Szornel, W-C. Pilgrim and P. A. Egelstaff, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 8427 (1990).
15. D. Forster. "Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symetry and Correlation Functions". Reading: W. A. Benjamin, 1975.
16. R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **43**, 714 (1965).
17. G. I. A. Stegman and B. P. Stoicheff, *Phys. Rev.* A **7**, 1160 (1973).
18. J. Berne and R. Pecora, "Dynamic Light Scattering". Wiley-Interscience,1976.
19. S. Susman, S. Rowland and K. J. Volin, *J. Mater. Res.***7**,1526 (1992).
20. E. Fullerton, agradecemos ter feito uso de seu programa (Argonne National Laboratory-MSD).
21. W. Kowalski, *Z. Phys. Chem.* (leipzig) **220**, 309 (1962).
22. M. B. Gitis and I. G. Miklailov, *Akust. Zh.* **13**, 294 (1967).