

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

"ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DO CLORATO DE CÁDMIO"

Autor:

LUIZ CARLOS CAMPELO CRUZ

Orientador:

Dr. HELION VARGAS

C349712
Req. 619868
GT

D
535.846
C962e

N.Cham. D 535.846 C962e
Autor: Cruz, Luiz Carlos Campelo
Título: Estudo por Espectroscopia Raman



BCF

Trabalho apresentado ao
Departamento de Física
da Universidade Federal
do Ceará, para obtenção
do título de Mestre

530
G962e
T/MS

Fortaleza, 1979

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C962e Cruz, Luiz Carlos Campelo.

Estudo por espectroscopia Raman do clorato de Cádmio / Luiz Carlos Campelo Cruz. –
1979.

47 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1979.

Orientação: Prof. Dr. Helion Vargas.

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Espectros vibracionais. I. Título.

CDD 530

À MEMÓRIA DO INIGUALÁVEL MESTRE,
DR. SÉRGIO PEREIRA DA SILVA PORTO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os colegas, professores e funcionários que me auxiliaram na execução deste trabalho, em particular aos Professores:

Dr. Helion Vargas (UNICAMP), Orientador
Dr. José Evangelista de Carvalho Moreira (UFC)
Francisco Erivan de Abreu Melo (UFC)
Josué Mendes Filho (UFC)
Dra. Iris Torrianni (UNICAMP)
Dr. Antonio Fernando Penna (UNICAMP)
Dr. Francisco Alcides Germano (UFC)
Hélade Barreto Campelo Cruz (UFC)

Expresso também minha gratidão à UFC, UNICAMP, CNPq e FINEP pelas instalações e os equipamentos utilizados.

ÍNDICE

Resumo	1
Introdução	2
CAPÍTULO I - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	
I-1. A natureza do Efeito Raman	4
I-2. Simetria e Regras de Seleção	7
I-3. Métodos de Correlação	8
CAPÍTULO II - CORRELAÇÃO PARA AS VIBRAÇÕES DO $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$	
II-1. Simetria Espacial	12
II-2. Simetria do ion clorato	12
II-3. Correlação com o grupo fator	14
II-4. Tabelas de correlação	18
FIGURAS DO CAPÍTULO II	20 a 21
CAPÍTULO III- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
III-1. Obtenção e morfologia dos monocristais de $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$	22
III-2. Preparação das amostras	23
III-3. Equipamento utilizado	25
FIGURAS DO CAPÍTULO III	28 a 30
CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
IV-1. Os espectros observados	31
IV-2. Discussão	32
IV-3. Conclusão	33
IV-4. Perspectivas	34
FIGURAS DO CAPÍTULO IV	36 a 45
Referencias	46

R E S U M O

Informações sobre crescimento, morfologia, estrutura e absorção ótica de monocristais de Clorato de Cádmiu até agora desconhecidas da literatura, são fornecidas nesse trabalho. Classificação e identificação dos fonons óticamente ativos nêsse cristal, usando respectivamente teoria de grupos e espectroscopia Raman, é o tema central. Determina-se que os modos de vibração óticamente ativos estão divididos nas representações $7A_1 + 5A_2 + 7B_1 + 5B_2$ (todos ativos no Raman), e os acústicos nas representações $A_1 + B_1 + B_2$ do grupo C_{2v} . Os espectros Raman obtidos são compatíveis com a proposição teórica feita, e todos os fonons ativos no Raman são identificados.

INTRODUÇÃO

Os cloratos nos últimos anos têm sido objeto de numerosos estudos, principalmente nos campos de espalhamentos de luz (1) , (2) e Ressonância Nuclear Quadrupolar(3). Por outro lado, estes sólidos inorgânicos quando irradiados, se manifestam pela produção de numerosas espécies, que tem sido assinaladas por diversos pesquisadores utilizando técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica, Efeito Raman Ressonante e Absorção Ótica (4). Os cloratos monovalentes (de metais alcalinos por exemplo) foram em geral os mais abordados. Alguns divalentes tal como o $Ba(ClO_3)_2$, são recentemente foram estudados e existem outros, dos quais, acredita-se, nem os dados cristalográficos eram ainda conhecidos, como o caso do clorato de cádmio.

O objetivo deste trabalho, portanto, é o estudo por espectroscopia Raman do clorato de cádmio anídrico, $Cd(ClO_3)_2$. Uma minuciosa consulta à literatura especializada, nos revelou não haver até então, qualquer informação sobre dados espectrográficos deste material.

A disposição desse estudo é feita em quatro capítulos. O capítulo I, descreve brevemente o efeito Raman, sua conexão com a teoria de grupos e os métodos de correlação propostos para determinar os modos de vibração de um cristal. O capítulo II aplica estes métodos ao clorato de cádmio. O capítulo III descreve os arranjos experimentais e os equipamentos utilizados para obtenção dos Espectros Raman.

E, finalmente o capítulo IV discute e interpreta esses espec
tros, concluindo com uma apreciação sobre este trabalho e pro
pondo uma possível continuação para o mesmo.

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

I-1. A natureza do efeito Raman

O efeito Raman é um dos membros da vasta classe de fenômenos de espalhamento de luz. Sua existência foi predita antes de sua demonstração experimental, com base na análise da polarizabilidade de materiais. Nesta seção é feita uma rápida descrição da teoria do efeito Raman e nas seguintes, de como aplicá-lo na interpretação dos dados experimentais.

Uma molécula colocada em um campo eletromagnético tem sua distribuição de carga periodicamente afetada por este campo. O momento de dipolo alternado induzido, atua como uma fonte de radiação, onde a maior parte da energia então espalhada terá o mesmo valor de frequência da energia incidente porém uma pequena parte desta energia tem frequências definidas um pouco acima e abaixo deste valor. Se a frequência do feixe incidente é arbitrariamente tomada como zero, então as frequências deslocadas corresponderão a alguns ou todos os modos normais de vibração da molécula. Essa modulação de frequência do feixe incidente é o efeito Raman.

O momento de dipolo alternado é geralmente expresso como momento de dipolo por unidade de volume da amostra, ou polarização. Nos casos aqui analisados, a polarização é proporcional ao campo induzido $\bar{P} = \alpha \bar{E}$ e a polarizabilidade

α é a grandeza em destaque.

Uma descrição clássica do efeito Raman fornece apropriadamente sua dependência com a frequência da radiação excitante, no entanto, o estabelecimento das regras de seleção que é de fundamental interesse para classificação dos fônons só pode ser obtido através de uma análise quântica. Esse tratamento quântico é longo e tem sido apresentado convenientemente por diversos autores (5). Ele consiste fundamentalmente no cálculo do momento de dipolo associado com as transições entre dois auto-estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, quando a molécula é perturbada por um campo eletromagnético de frequência ν . Essa razão de transição é dada por

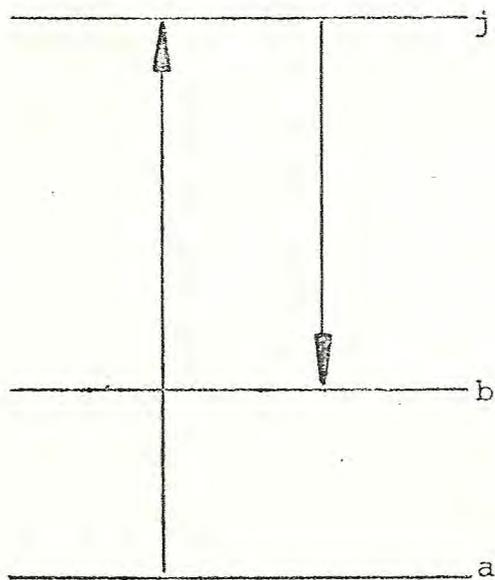
$$|\bar{R}_{ab}| = 2\langle a|e\bar{R}|b\rangle \cos 2\pi\nu_{ab}t + \\ + \sum_j \left\{ \frac{\nu_{aj}}{\nu_{aj} + \nu} - \frac{\nu_{jb}}{\nu_{jb} - \nu} \right\} \langle a|e\bar{R}|j\rangle \langle j|e\bar{R}|b\rangle \frac{E^0}{h\nu} \sin 2\pi(\nu + \nu_{ab})t + \\ + \sum_j \left\{ \frac{\nu_{bj}}{\nu_{bj} + \nu} - \frac{\nu_{ja}}{\nu_{ja} - \nu} \right\} \langle a|e\bar{R}|j\rangle \langle j|e\bar{R}|b\rangle \frac{E^0}{h\nu} \sin 2\pi(\nu - \nu_{ab})t$$

onde E^0 é a intensidade do campo eletromagnético incidente e ν sua frequência; ν_{aj} , ν_{bj} e ν_{ab} são as frequências de transição entre os auto-estados indicados pelos índices e os termos da forma $\langle i|e\bar{R}|k\rangle$ são os elementos de matriz do momento de dipolo em questão.

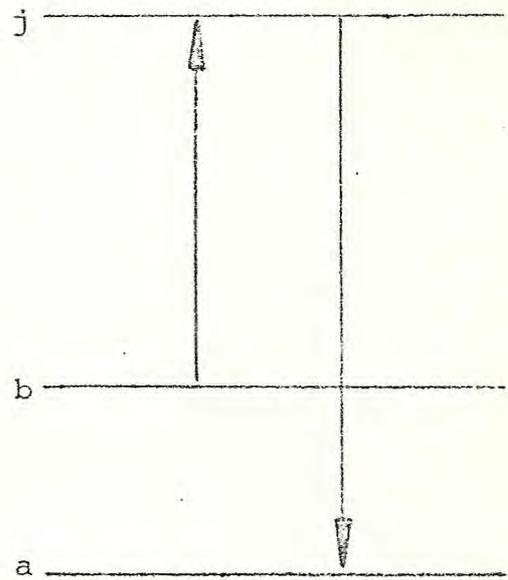
Os dois últimos termos desta equação são os responsáveis pelo espalhamento Raman. O primeiro deles, onde a frequência da luz espalhada $(\nu + \nu_{ab})$ é maior que a frequên

cia da luz incidente (ν) é chamado de anti-stokes, e o último, onde a frequência da luz espalhada é menor que a frequência da luz incidente é chamado stokes.

Uma representação esquemática do efeito Raman é apresentada na figura abaixo. A transição é possível bastando que os elementos de matriz $\langle a | e\bar{R} | j \rangle \langle j | e\bar{R} | b \rangle$ sejam diferentes de zero.



STOKES



ANTI-STOKES

Para a análise dos modos vibracionais do sistema não é necessário fazer o cálculo desses elementos de matriz. É suficiente saber se eles são ou não diferentes de zero. Essa informação é possível de ser obtida através das propriedades de simetria do sistema, aplicando-se conveniente

mente a teoria de grupo.

A energia irradiada por segundo pelo sistema numa transição Raman, será dada por

$$I = (64\pi^4) \left(\frac{\nu \pm \nu_{ab}}{3c^3} \right)^4 |\bar{R}_{ab}|^2$$

Portanto $|\bar{R}_{ab}|$ realmente descreve o efeito Raman.

I-2. Simetria e regras de seleção

A conexão entre a teoria de grupo e o espectro vibracional pode ser feito tanto classicamente quanto através da mecânica quântica. Quanticamente considera-se uma molécula orientada com respeito a um dado sistema de coordenadas da qual se conhece todas as auto-funções referidas a esse sistema. A mudança desse sistema de coordenadas por uma operação de simetria da molécula, muda as auto-funções, porém não muda os níveis de energia. É fácil mostrar que as novas auto-funções podem ser expressas como combinações lineares das primeiras $|k'\rangle = \sum_j a_{kj} |j\rangle$ e que os coeficientes a_{kj} são os elementos da matriz unitária da transformação. Aplicando-se todas as h operações de simetria do grupo, obtemos h matrizes, uma para cada elemento do grupo. Esse conjunto de matrizes portanto, gera uma representação irredutível do grupo que descreve a molécula. Cada nível de energia pode assim ser caracterizado pela representação irredutível do grupo gerado pelas matrizes de transformação da auto-função associada.

Para se discutir a atividade espectroscópica, analisa-se inicialmente elementos de matriz do tipo $\langle j | ex | i \rangle$. Em geral o estado inicial $|i\rangle$ é o estado fundamental da molécula (transições fundamentais) e é totalmente simétrico sob as operações do grupo. Para que $\langle j | ex | i \rangle$ seja diferente de zero, a teoria de grupos ensina que o produto direto das representações irredutíveis que têm como base respectivamente, $|j\rangle$, x e $|i\rangle$ deve dar uma representação totalmente simétrica, caso contrário $\langle j | ex | i \rangle$ será zero. Como $|i\rangle$ já pertence a uma representação totalmente simétrica e o produto direto de qualquer representação por si mesma dá a representação totalmente simétrica, concluímos que $\langle j | ex | i \rangle$ será diferente de zero, sempre que $|j\rangle$ e x pertençam à mesma representação.

Fica simples agora analisar, por exemplo, o elemento $\langle f | ey | j \rangle \langle j | ex | i \rangle$ que ocorre no Raman. Supondo ainda que $|i\rangle$ é o estado fundamental, pertencendo portanto a uma representação totalmente simétrica e concluindo pelo que foi dito acima que $|j\rangle \langle j |$ também pertence a uma representação totalmente simétrica, para que $\langle f | ey | j \rangle \langle j | ex | i \rangle$ seja diferente de zero, basta portanto que $|j\rangle$ e xy pertençam a uma mesma representação. Conclui-se então, que os níveis vibracionais ativos no Raman são aqueles associados a qualquer representação que tem como funções de base os produtos x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz e yz ou combinações lineares desses produtos.

I- 3. Métodos de correlação

Hornig (6), Winston e Halford (7), Bhagavantam e Venkatarayudu (8) foram pioneiros no desenvolvimento de métodos para determinar as regras de seleção para os modos vibracionais no estado sólido. A aplicação desses métodos exige, em geral, o conhecimento preciso das posições individuais dos átomos dentro da cela unitária do cristal. Caso contrário fatalmente se chega a pontos de indecisão.

Recentemente Fateley e Dollish (9) desenvolveram regras práticas para o uso do método de correlação, determinando as regras de seleção para modos vibracionais dos átomos e moléculas sem o prévio conhecimento das posições individuais de cada átomo na cela. Para a aplicação deste método, precisa-se conhecer o grupo espacial do cristal e a simetria local de cada átomo ou molécula na sua posição de equilíbrio. A simetria local, ou simetria de sítio é um sub-grupo da simetria completa da célula de Bravais, grupo fator. Os sítios de simetria para os diversos grupos espaciais estão catalogados em tabelas (10).

Num composto qualquer, temos vários conjuntos de átomos equivalentes, cada conjunto apresentando-se em uma espécie de simetria (representação) do sítio. As relações entre essas espécies de simetria e as espécies de simetria do grupo fator são conhecidas através das tabelas de correlação (10). Essa correlação identifica as espécies de vibração da rede no cristal e permite prever as atividades no Raman e no Infra-vermelho.

A aplicação prática do método em discussão se
rã feita no cristal de $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ que é o objeto dêsse estudo.

A seguir será apresentada a notação a ser usa
da no desenvolvimento.

t^γ ou R^γ - número de translações ou rotações contidas em uma
espécie γ de um sítio. Pode tomar os valores 0, 1,
2 ou 3 dependendo do número de translações ou rota
ções contidas na espécie. Essa informação é tirada
da tabela de caracteres do grupo.

f^γ - número de modos vibracionais presentes em cada es
pécie γ de um sítio, para um conjunto de átomos ,
ions ou moléculas. Se n é o número de átomos
(ions ou moléculas) equivalentes

$$f^\gamma = nt^\gamma$$

f_R^γ - número de modos rotacionais presentes em cada espé
cie γ de um sítio, para um conjunto de ions ou mo
léculas equivalentes.

$$f_R^\gamma = nR^\gamma$$

a_γ - graus de liberdade com que cada espécie γ em um sítio
contribue para as espécies ξ do grupo fator
tal que

$$f^\gamma = a_\gamma \sum_{\xi} C_{\xi}^\gamma$$

C_{ξ} - é a degenerescência da espécie ξ do grupo fator,
cujos valores dependem da dimensão da representa
ção.

a_{ξ} - número de vibrações da rede de um conjunto de \bar{a}_0 átomos equivalentes em uma espécie ξ do grupo fator.

$$a_{\xi} = \sum_{\gamma} a_{\gamma}$$

Γ^{cristal} - é a contribuição das representações irreduzíveis de cada conjunto. Contém os modos acústicos.

$$\Gamma^{\text{cristal}} = \Gamma_{\text{conj.1}} + \Gamma_{\text{conj.2}} + \text{etc...}$$

$$\text{onde, } \Gamma_{\text{conj.n}} = \sum_{\xi} n_{\xi} a_{\xi}$$

CAPÍTULO II

CORRELAÇÃO PARA AS VIBRAÇÕES DO CLORATO DE CADMIO

II-1. Simetria Espacial

O clorato de cádmio pertence ao grupo espacial C_{2v}^{14} ou A_{mm2} com duas moléculas por cela unitária. A representação irredutível para os modos vibracionais deste cristal é obtida, usando-se a cela primitiva de Bravais. Como a cela unitária descrita na análise cristalográfica é ortorrômbica de base centrada (2 pontos da rede) haverá então, apenas uma molécula na cela primitiva de Bravais. Sendo esta molécula composta de 9 átomos, tem-se então 27 graus de liberdade que corresponderão a 24 modos óticos, e 3 acústicos.

Das tabelas de Halford tiramos que os possíveis sítios na cela de Bravais para o grupo C_{2v}^{14} são os seguintes: $2C_{2v}(1)$; $3C_s(2)$; $C_1(4)$, o que nos leva a considerar que o átomo de cádmio tem simetria local $C_{2v}(1)$ e que os ions de clorato têm simetria local $C_s(2)$.

II-2. Simetria do ion clorato

O ion ClO_3 isoladamente, pertence ao grupo C_{3v} sendo que o átomo de Cl, ocupa o sítio $C_{3v}(1)$ e os átomos de oxigênio o sítio $C_3(3)$. A determinação das representações irredutíveis associadas às vibrações desses átomos é feita abaixo pelo método descrito por Fateley.

Átomo de Cl no ion ClO_3^- :

f^Y	t^Y	SIMETRIA DE SÍTIO		SIMETRIA DO ION	
		C_{3v}		C_{3v}	C_E a_E
1	$1(T_z)$	A_1	→	A_1	1 1
2	$2(T_x, T_y)$	E	→	E	2 1

$\Gamma^{Cl} = A_1 + E$

Tabela de caracteres do grupo C_{3v} :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	X^2+Y^2, Z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	T_x, T_y, R_x, R_y	X^2-Y^2, XY, XZ, YZ

Átomos de O no ion ClO_3^- :

f^Y	t^Y	SIMETRIA DE SÍTIO		SIMETRIA DO ION	
		C_s		C_{3v}	C_E a_E
6	$2(T_x, T_y)$	A'	→	A_1	1 2
3	$1(T_z)$	A''	→	E	2 2
			→	A_2	1 1
			→	E	2 1

$\Gamma^{O3} = 2A_1 + A_2 + 3E$

Tabela de caracteres do grupo C_s :

C_s	E	σ		
A'	1	1	T_x, T_y, T_z	X^2, Y^2, Z^2, XY
A''	1	1	T_z, R_x, R_y	XZ, YZ

$$e, \Gamma^{ClO_3 \text{ isol.}} = \Gamma^{Cl} + O_3 = 3A_1 + A_2 + 4E$$

$$\text{ou, } \Gamma^{ClO_3 \text{ isol.}} = \Gamma_{\text{transl.}}^{ClO_3 \text{ isol.}} + \Gamma_{\text{rot.}}^{ClO_3 \text{ isol.}} + \Gamma_{\text{vib.}}^{ClO_3 \text{ isol.}}$$

Assim, $\Gamma_{\text{transl.}}^{ClO_3 \text{ isol.}} = A_1 + E$, $\Gamma_{\text{rot.}}^{ClO_3 \text{ isol.}} = A_2 + E$ como indica a tabela de caracteres (C_{3v})

então $\Gamma_{\text{vib.}}^{ClO_3 \text{ isol.}} = 2A_1 + 2E$ representa as vibrações internas do ion ClO_3 isoladamente.

As vibrações internas do ClO_3 isolado, duas totalmente simétricas $\nu_1(A_1)$ e $\nu_2(A_1)$ e duas duplamente degeneradas $\nu_3(E)$ e $\nu_4(E)$ são descritas por Herzberg (11) como correspondendo aos modos representados na Fig.(II-1).

II-3. Correlação com o grupo fator

As correlações entre essas vibrações internas do clorato isolado com as vibrações internas no sítio C_s que ele ocupa no cristal e com o grupo fator (C_{2v}) é feita a seguir:

f^Y	$v_{vib.}$	SIMETRIA ISOLADA DO ClO_3		SIMETRIA DE SÍTIO		SIM.G. FATOR		
		C_{3v}		C_s		C_{2v}	C_ξ	a_ξ
4	2	A_1	→	A'	→	A_1	1	2
8	4	E	→	A'	→	B_1	1	2
			→	A''	→	A_1	1	2
					→	B_1	1	2
					→	A_2	1	2
					→	B_2	1	2

Daí, $\Gamma_{vib.}^{ClO_3} = 4A_1 + 4B_1 + 2A_2 + 2B_2$ representa as vibrações internas dos ions cloratos no cristal de $Cd(ClO_3)_2$.

Representação irredutível para as translações dos ions ClO_3 (sítio C_s) na molécula de $Cd(ClO_3)_2$ (grupo fator C_{2v}):

f^Y	t^Y	SIMETRIA DE SÍTIO		SIMETRIA G. FATOR		C_ξ	a_ξ
		C_s		C_{2v}			
4	$2(T_x, T_y)$	A'	→	A_1	→	1	2
2	$1(T_z)$	A''	→	B_1	→	1	2
			→	A_2	→	1	1
			→	B_2	→	1	1

$$\Gamma_{transl.}^{ClO_3} = 2A_1 + 2B_1 + A_2 + B_2$$

Representação irredutível para as rotações dos íons ClO_3 (sítio C_s) na molécula de $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ (grupo fator C_{2v}).

f^Y	R^Y	SIMETRIA DE SÍTIO	SIMETRIA G. FATOR		C_ξ	a_ξ
		C_s	C_{2v}	C_ξ		
2	$1(R_z)$	A'	\longrightarrow	A_1	1	1
4	$2(R_x, R_y)$	A''	\longrightarrow	B_1	1	1
			\longrightarrow	A_2	1	2
			\longrightarrow	B_2	1	2

$$\Gamma_{\text{rot.}}^{\text{ClO}_3} = A_1 + B_1 + 2A_2 + 2B_2$$

Representação irredutível para as translações do átomo de Cd (sítio C_{2v}) na molécula de $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ (grupo fator C_{2v}).

f^Y	t^Y	SIMETRIA DE SÍTIO	SIMETRIA G. FATOR		C_ξ	a_ξ
		C_{2v}	C_{2v}	C_ξ		
1	$1(T_z)$	A_1	\longrightarrow	A_1	1	1
1	$1(T_x)$	B_1	\longrightarrow	B_1	1	1
1	$1(T_y)$	B_2	\longrightarrow	B_2	1	1

$$\Gamma_{\text{transl.}}^{\text{Cd}} = A_1 + B_1 + B_2$$

Tabela de caracteres para o grupo C_{2v} :

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}		
A_1	1	1	1	1	T_z	X^2, Y^2, Z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	XY
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	XZ
B_2	1	-1	-1	1	T_z, R_x	YZ

$$\Gamma_{\text{cristal}} = \Gamma_{\text{transl.}}^{\text{ClO}_3} + \Gamma_{\text{rot.}}^{\text{ClO}_3} + \Gamma_{\text{vib.}}^{\text{ClO}_3} + \Gamma_{\text{transl.}}^{\text{Cd}}$$

C_{2v}	A_1	B_1	A_2	B_2
$\Gamma_{\text{transl.}}^{\text{ClO}_3}$	2	2	1	1
$\Gamma_{\text{rot.}}^{\text{ClO}_3}$	1	1	2	2
$\Gamma_{\text{vib.}}^{\text{ClO}_3}$	4	4	2	2
$\Gamma_{\text{transl.}}^{\text{Cd}}$	1	1	0	1
Γ_{cristal}	8	8	5	6

Daí, os 27 modos de vibração do $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ estão dados nas seguintes representações irredutíveis do grupo C_{2v} :

$$8A_1 + 8B_1 + 5A_2 + 6B_2$$

sendo $A_1 + B_1 + B_2$ os três modos acústicos e

$7A_1 + 7B_1 + 5A_2 + 5B_2$ os 24 modos óticos, todos ativos no Raman.

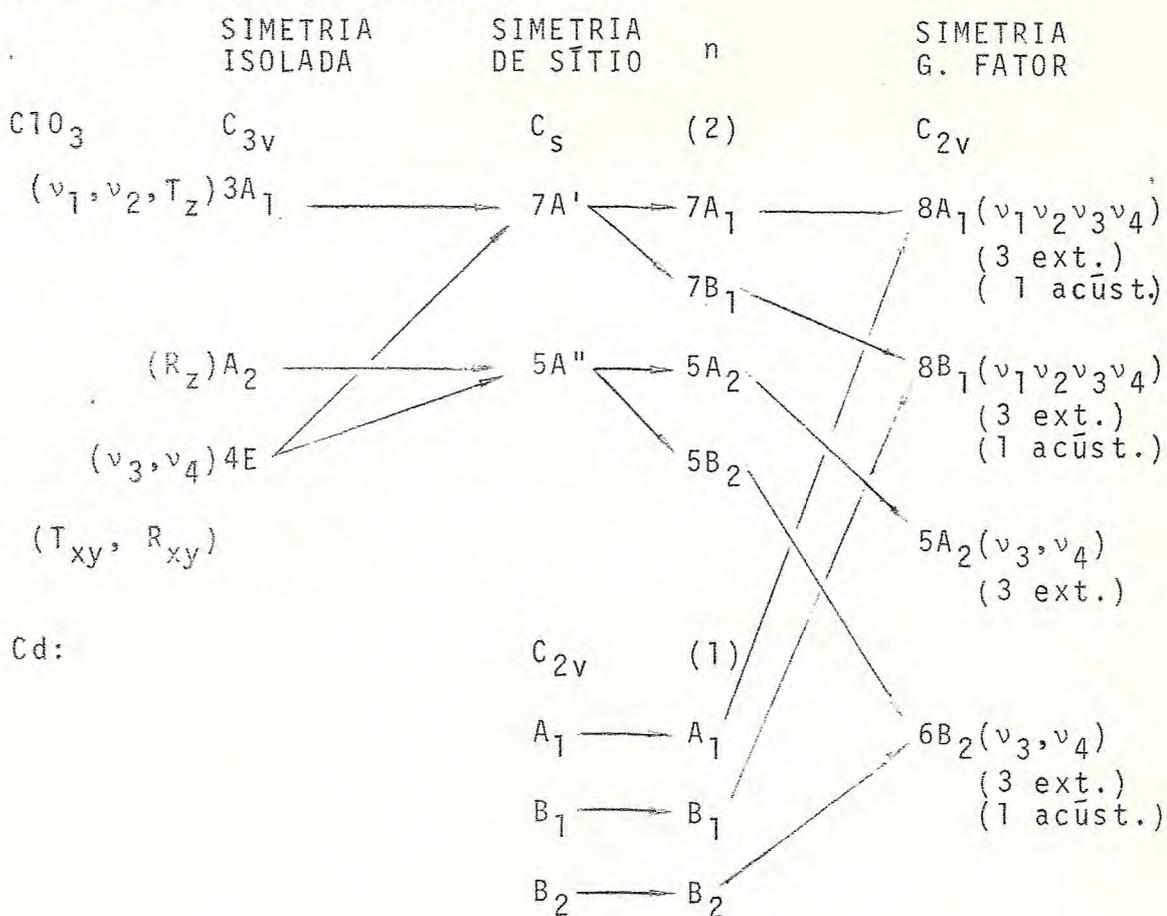
Os tensores Raman (polarizabilidade) associa

dos com cada uma dessas representações são dados por (12)

$$\alpha(A_1) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad \alpha(A_2) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha(B_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha(B_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

II-4. Tabelas de correlação

Na figura abaixo, é apresentada uma tabela, onde são condensadas todas as informações acima obtidas, usando o método de correlação.



Nesse ponto, com a ajuda da tabela de correlação, pode-se optar por uma possível distribuição dos átomos

dentro da cela. Para que o método de Bhagavantam e Venkataraunder apresente uma correlação idêntica a esta deve-se colocar os átomos em equilíbrio nas seguintes posições: o átomo de cádmio sobre o eixo de simetria C_2 (eixo Z), 2 átomos de cloro e 2 átomos de oxigênio sobre o plano de reflexão XZ (ou YZ) e os restantes 4 átomos de oxigênio dispostos simetricamente em relação aos planos XZ e YZ.

A tabela obtida pelo método de Bhagavantam e Venkatarayudu para essa disposição é apresentada na Fig. (II-2) com todas as definições concernentes (13).

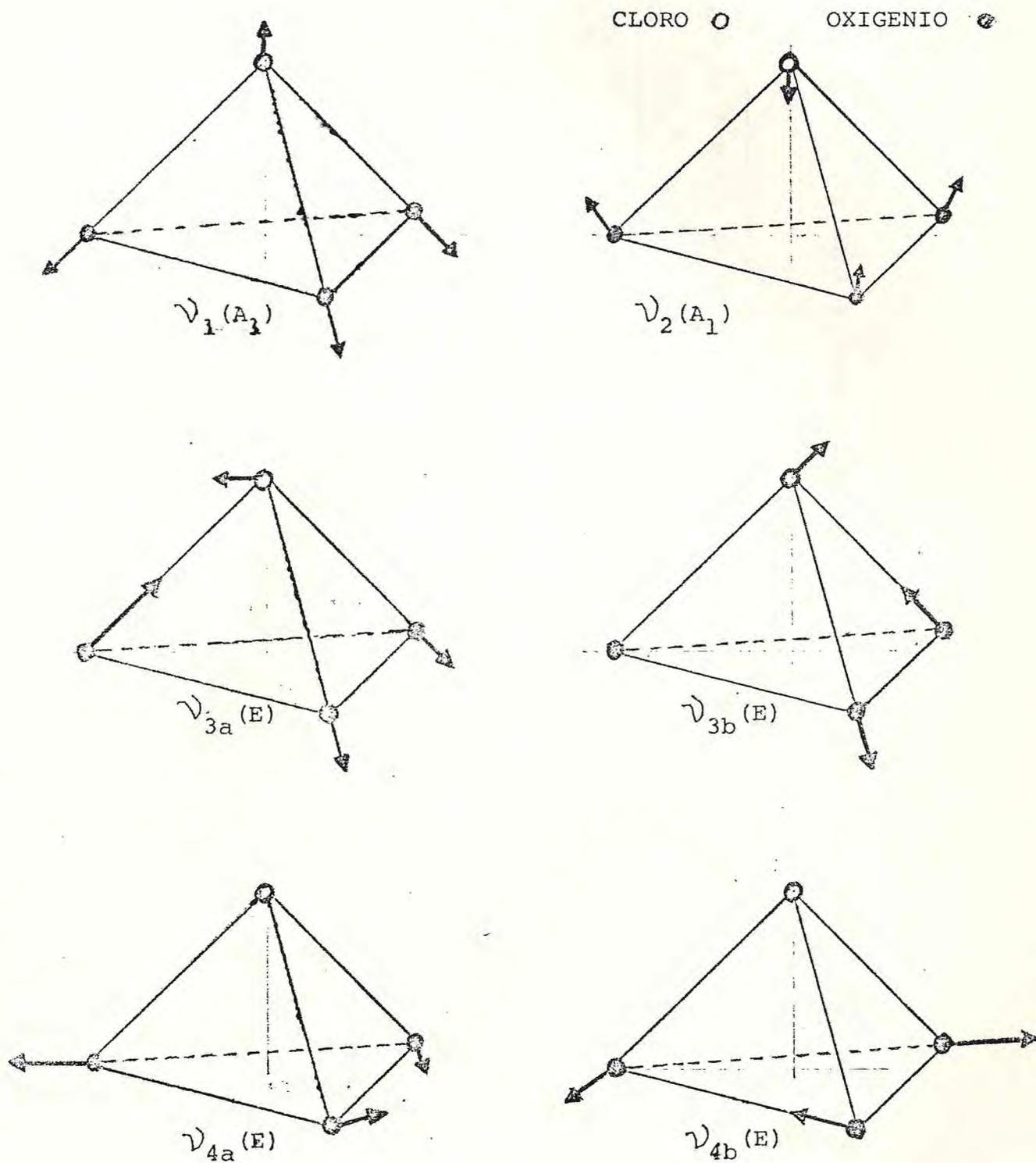


FIGURA 11-1: VIBRAÇÕES INTERNAS DO ION ClO_3^- ISOLADO (C_{3v})

	C_{2v}	E	C_2	xz	yz	N	n_{Ta}	n_{To}	n_R	n_V	
	A_1	1	1	1	1	8	1	2	1	4	Tz xx,yy
	A_2	1	1	-1	-1	5	0	1	2	2	Rz xy
	B_1	1	-1	1	-1	8	1	2	1	4	Tx,Ry xz
	B_2	1	-1	-1	1	6	1	1	2	2	Ty,Rx yz
Angulo de rotação correspondente a operação j do grupo, θ_j		360	180	360	360	↑	↑	↑	↑	↑	Modos normais: $8A_1+5A_2+8B_1+6B_2$ Transl. acústicos: $A_1+B_1+B_2$ Transl. óticos: $2A_1+A_2+2B_1+B_2$ Rotacionais: $A_1+2A_2+B_1+2B_2$ Vibracionais i: $4A_1+2A_2+4B_1+2B_2$
Número de átomos invariantes na operação j do grupo	m_j	9	1	5	1						
Nº de grupos estruturais invariantes na operação j	$m_j(s)$	3	1	3	1						
Nº de grupos est. poliatômicos inv. na operação j	$m_j(p)$	2	0	2	0						
Representação p. os modos normais, $m_j(\pm 1+2\cos\theta)$	$X(N)$	27	-1	5	1	—	—	—	—	—	
Representação p. os transl. acústicos, $\pm 1+2\cos\theta$	$X(Ta)$	3	-1	1	1	—	—	—	—	—	
Representação p. os transl. óticos, $(m_j(s)-1)X(Ta)$	$X(To)$	6	0	2	0	—	—	—	—	—	
Rep. p. os rotacionais, $m_j(p)(1\pm 2\cos\theta)$	$X(R)$	6	0	-2	0	—	—	—	—	—	
Representação p. os vib. int., $X(N)-X(Ta)-X(To)-X(R)$, $X(V)$		12	0	4	0	—	—	—	—	—	

$N=(1/h) \sum_j \Gamma_j X_j(N)$, $n_{Ta}=(1/h) \sum_j \Gamma_j X_j(Ta)$, $n_{To}=(1/h) \sum_j \Gamma_j X_j(To)$, $n_R=(1/h) \sum_j \Gamma_j X_j(R)$ e $n_V=(1/h) \sum_j \Gamma_j X_j(V)$, onde h é a ordem do grupo (no caso 4), e Γ_j são as representações irredutíveis (no caso A_1, A_2, B_1 e B_2)

FIGURA II-2: TABELA OBTIDA PELO MÉTODO DE BHAGAVANTAM E VENKATARAYUDU

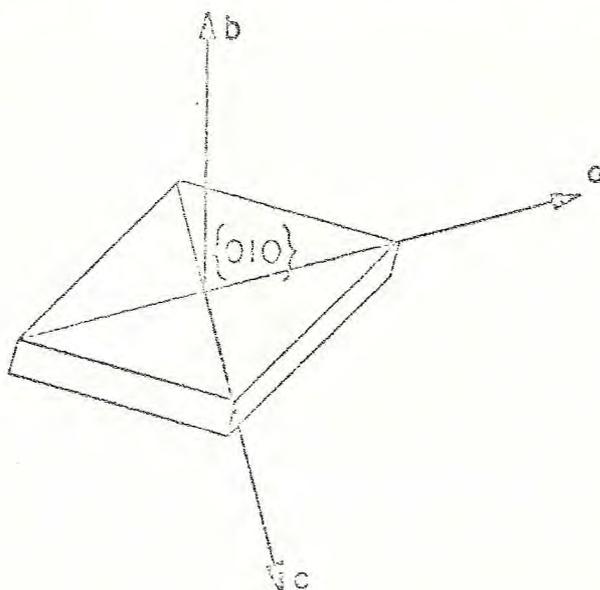
CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III-1. Obtenção e morfologia dos monocristais de $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$

Os monocristais de clorato de cádmio utilizados na experiência, foram obtidos a partir de uma solução aquosa saturada do reagente $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em pó, evaporada lentamente à temperatura ambiente. Era de se esperar que as moléculas da água estivessem presentes nos cristais crescidos, porém os espectros de absorção no infra-vermelho obtidos, provaram que eles eram anídricos, tendo provavelmente perdido as moléculas de água, após serem expostos ao ar na temperatura ambiente. Esses espectros são mostrados na Fig. (III-1).

Os cristais obtidos eram incolores e tinham em geral a forma de um prisma romboidal com dimensão, em média, de 4 x 5 x 1mm, tal como está representado na figura abaixo.



As análises feitas com difração de raios X, apresentam os seguintes resultados: (a) A cela unitária é ortorrômbica de base centrada com pontos da rede nas posições (0,0,0) e (0, 1/2, 1/2); (b) O cristal possui duas moléculas por cela unitária convencional; (c) Os parâmetros da rede têm os seguintes valores: $a=5,551\text{Å}$, $b=13,173\text{Å}$ e $c=4,657\text{Å}$; (d) Na forma morfológica descrita no parágrafo anterior, o eixo b é perpendicular à face maior (base do prisma) e os eixos a e c têm respectivamente as direções das bissetrizes dos ângulos menor e maior do paralelogramo base do prisma; (e) O Cristal tem simetria C_{2v}^{14} ou A_{mm2} , com os átomos de Cd provavelmente nas posições 2a e os ions ClO_3 ocupando sítios 4d ou 4 das posições gerais 8f. Fica também evidente que o eixo b é o eixo principal de simetria.

Outras informações sobre esse cristal, são que ele é altamente solúvel em água, facilmente clivável em planos paralelos às suas faces e bastante sensível a mudanças rápidas de temperatura. Sendo, por exemplo, mergulhado em Acetona ou Metanol, nada sofre durante a imersão, no entanto se parte quando emergido, devido provavelmente ao rápido resfriamento que sofre.

III-2. Preparação das Amostras

As características de solubilidade e a sensibilidade a choques térmicos apresentadas por esse cristal, aliadas à sua forma morfológica original, muito contribuem

para dificultar o seu manuseio na obtenção dos espectros Ra
man.

Como é sabido, para que se possa obter os fo
nons distribuídos nas quatro representações irredutíveis do
grupo C_{2v} , precisa-se de pelo menos quatro geometrias de es
palhamento diferentes, e de seis para cobrir todas as polarii
zações.

Para obter corretamente essas polarizações
era necessário que luz excitante incidisse perpendicularment
te às faces $[100]$, $[010]$ e $[001]$, e para isto se tornava
preciso "cortar" o cristal segundo planos perpendiculares às
bissetrizes dos ângulos da base, transformando assim o prism
a romboidal em um prisma de base retangular, com os eixos
cristalográficos então perpendiculares às novas faces. Essas
novas faces eram obtidas, utilizando-se o seguinte processo.
Primeiro desbastava-se na direção adequada com carborundum
seco (lixa 600), em seguida dava-se um polimento mecânico
usando pasta de diamante de 6 microns, 1 micron e 0,25 mi
crons. O fluido usado no polimento e limpeza era Hiprez Fluid
Type LS, um composto oleoso que não atacava o cristal nem
ocasionava mudanças súbitas de temperatura.

Com as amostras prontas teve-se o cuidado de
estabelecer direções convenientes e a geometria adequada, par
a obtenção dos espectros. Como o eixo principal de simetria
era o eixo b do cristal e as tabelas de caracteres e de
correlação dos grupos de simetria, constantes nos textos, to

mas sempre o eixo Z como sendo o eixo principal, fez-se uma rotação do sistema de coordenadas, fazendo com que Z ficasse na direção do eixo b original, conforme o método descrito por M. H. Brooker (10).

III-3. Equipamento utilizado

Os espectros Raman foram obtidos inicialmente à temperatura ambiente e em seguida a uma temperatura de 16K. O equipamento utilizado consistia basicamente de um laser de Argon Spectra Physics modelo 171, um monocromador duplo SPEX modelo 1402, um fotocátodo S-20 refrigerado a água, um criostato de ciclo fechado da Air Products and Chemicals, eletrometro, registrador e sistema de vácuo. Um diagrama do arranjo utilizado na experiência é mostrado na Fig. (III-2).

A linha de excitação do Argon utilizada, foi a de $\lambda = 5145\text{\AA}$ com uma potência nominal de 400mW. Essa potência luminosa era parcialmente absorvida, no percurso do feixe, pelos filtros, lentes e espelhos distribuídos, chegando à amostra 40 a 50% do valor nominal, conforme algumas medidas ocasionalmente feitas.

Atingir a temperatura de 16K apresentou alguns problemas. O primeiro era o térmico. A temperatura devia ser baixada lentamente. O segundo, era como fixar a amostra ao dedo frio, sem exercer muita pressão sobre ela, nem isolá-la termicamente com substâncias adesivas. A solução encontrada foi usar pasta de cobre CRY-CON (bom condutor térmico).

co) e uma leve pressão com uma lâmina de teflon. Um diagrama mostrando o suporte do cristal é apresentado na Fig.(III-3).

Os espectros obtidos nesta temperatura tinham ótima resolução, mesmo com fenda de 200μ .

Para se obter todas as polarizações possíveis, o cristal foi colocado em três posições diferentes no suporte. A primeira era tal que a luz incidia na direção X e era coletada na direção Z. Na segunda, a luz incidia na direção Y e era coletada na Z. Na terceira, a luz incidia na direção X e era coletada na Y.

Com um rodador de polarização na saída do laser e um analisador de polarização na entrada do monocromador, foram obtidas as polarizações Y^2 , YX, ZY, ZX para a primeira posição, X^2 , XY, ZX, ZY para a segunda e Z^2 , ZX, YZ e YX para a terceira. Expressando na notação de S.P.S. Porto (14) fica:

1ª POSIÇÃO	2ª POSIÇÃO	3ª POSIÇÃO
X(YY)Z	Y(XX)Z	X(ZZ)Y
X(YX)Z	Y(XY)Z	X(ZX)Y
X(ZY)Z	Y(ZX)Z	X(YZ)Y
X(ZX)Z	Y(ZY)Z	X(YX)Y

Nessa notação, as letras fora do parêntesis dizem respeito às direções de incidência e coleta da luz espalhada em relação a amostra, e as letras dentro do parêntesis às direções de polarização da luz incidente e coletada.

Por uma questão de alinhamento, as 1ª e 2ª posições deram os melhores espectros e como só era necessário quatro espectros para cobrir todas as representações do grupo C_{2v} , foram escolhidas para esse estudo as geometrias de espalhamento: Y(XX)Z para a representação A_1 , X(YX)Z para a representação A_2 , X(ZY)Z para a representação B_2 e X(ZX)Z para a representação B_1 .

λ (MICRONS)

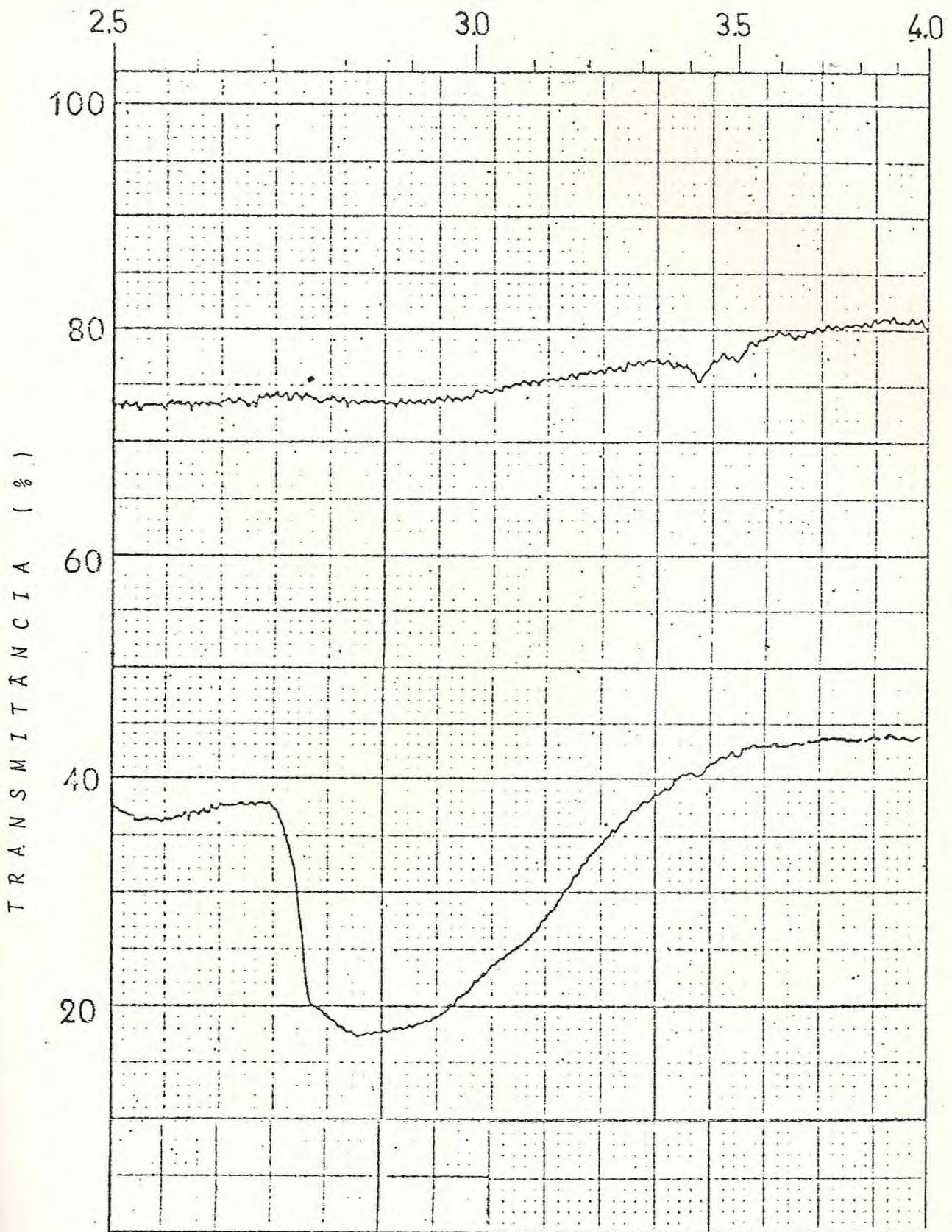


FIGURA III-1: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRA-VERMELHO DE $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ ANÍDRICO (CRISTAL), E DE $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NA FORMA ORIGINAL (PÓ)

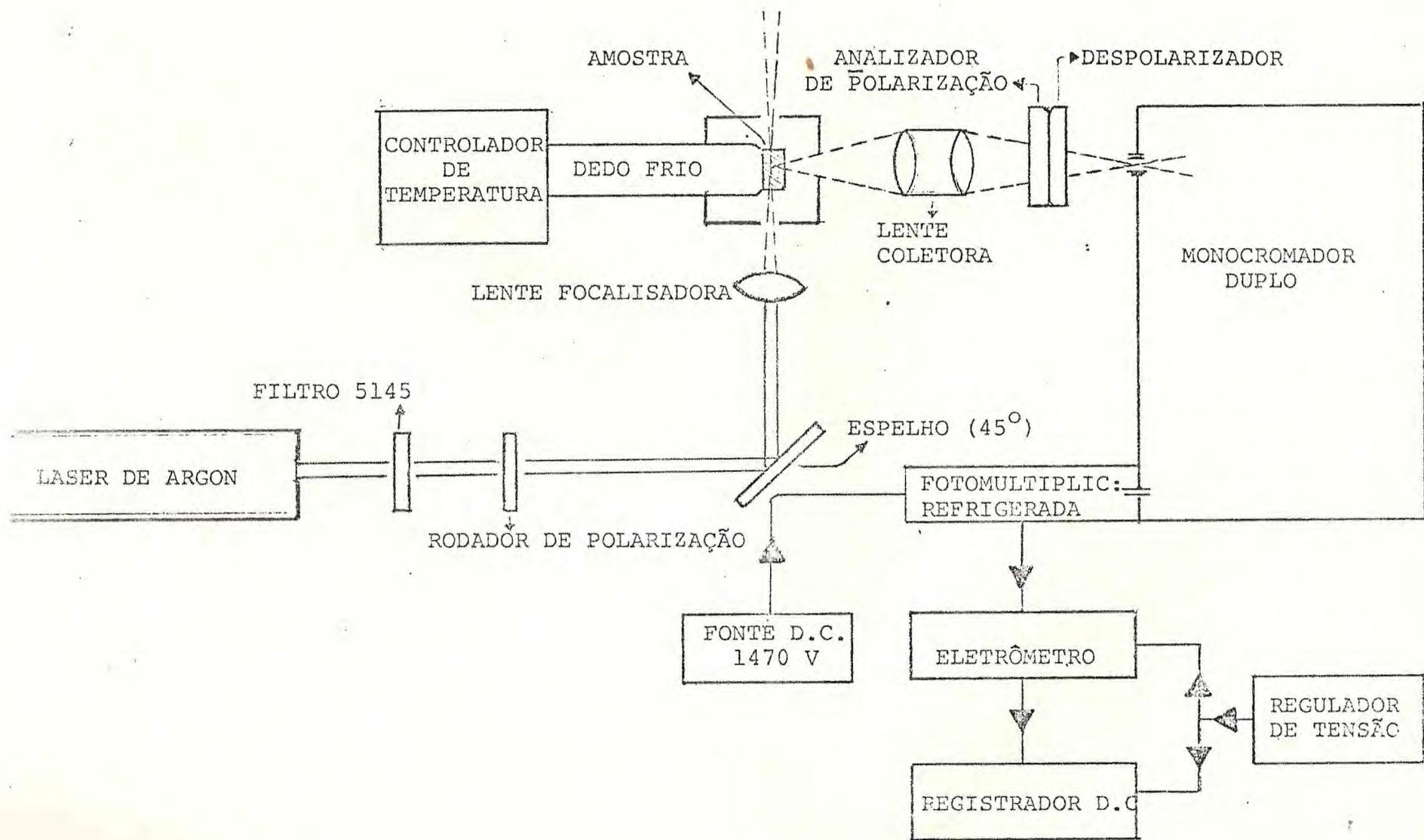


FIGURA III-2: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN DOS MONOCRISTAIS DE $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$.

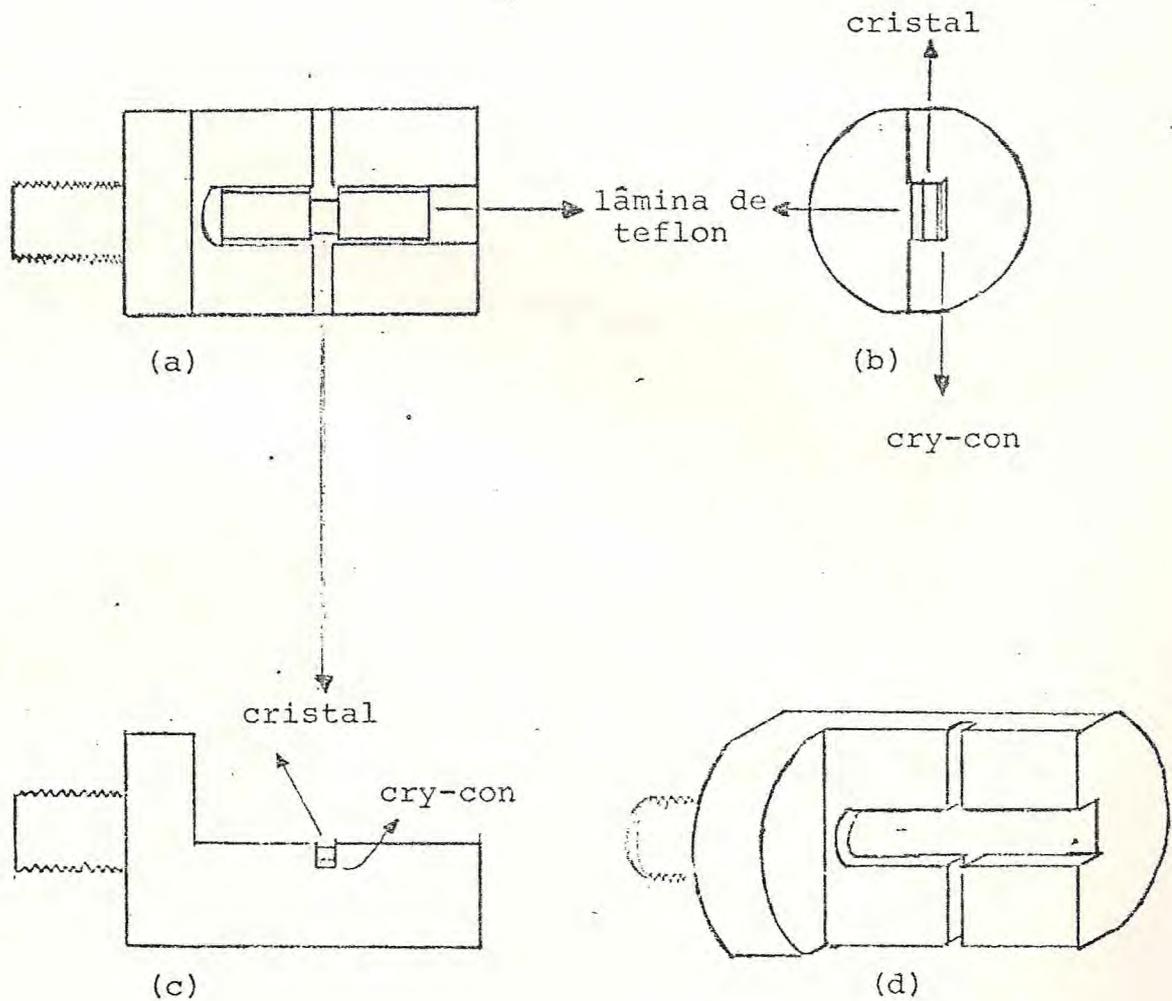


FIGURA III-3: SUPORTE DE COBRE USADO PARA PRENDER O CRISTAL AO DEDO FRIO. (a) FRENTE (b) PERFIL (c) TOPO

CAPÍTULO IV
RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV-1. Os espectros observados

Todos os vinte e quatro modos óticos ativos no Raman, previstos pela teoria, estão presentes nos espectros encontrados. Estes espectros são mostrados nas figuras (IV-1) a (IV-4), para as 4 geometrias de espalhamento. A tabela da figura abaixo apresenta as energias desses modos, classificados segundo suas representações.

A_1	A_2	B_1	B_2
Y(XX)Z	X(YX)Z	X(ZX)Z	X(ZY)Z
59	59	-	-
-	85	-	85
-	-	92	-
112	-	112	-
-	-	-	136
-	147	147	147
164	-	-	-
490(ν_4)	490(ν_4)	490(ν_4)	490(ν_4)
616 ³⁷ C1(ν_2)	-	616 ³⁷ C1(ν_2)	-
621 ³⁵ C1(ν_2)	-	621 ³⁵ C1(ν_2)	-
934 ³⁷ C1(ν_1)	-	934 ³⁷ C1(ν_1)	-
940 ³⁵ C1(ν_1)	-	940 ³⁵ C1(ν_1)	-
978(ν_3)	978(ν_3)	978(ν_3)	-
-	-	-	987(ν_3)

Os valores acima são expressos em cm^{-1}

IV-2. Discussão

De maneira usual, é conveniente separar os modos vibracionais em duas regiões distintas: (a) a região dos modos internos provenientes do ion ClO_3 , cujas frequências estão no range de 400 a 1100 cm^{-1} e (b) a região dos modos externos provenientes das translações e librações, cujas frequências estão abaixo de 400 cm^{-1} . As figuras (IV-5) a (IV-8) e (IV-9) mostram respectivamente os modos internos e externos para todas as polarizações estudadas nesse cristal.

De acordo com o estudo feito no capítulo I, devemos registrar quatro modos internos nas representações A_1 e B_1 e dois modos internos nas representações A_2 e B_2 . Esses quatro modos internos de A_1 e B_1 aparecem para ambas as representações nas posições $490(\nu_4)$, $621(\nu_2)$, $940(\nu_1)$ e $978(\nu_3) \text{ cm}^{-1}$. As frequências observadas a 616 e 934 cm^{-1} são consideradas como devidas respectivamente aos modos ν_2 e ν_1 do isótopo $^{37}\text{ClO}_3$ presentes nesse cristal e determinadas em outros cloratos (15). As relações entre as intensidades dos modos de frequência $\nu_2(616)$ e $\nu_2(621)$ ou $\nu_1(934)$ e $\nu_1(940)$, são aproximadamente de $(1/3)$, o que já era esperado, uma vez que as abundâncias de ^{37}Cl e ^{35}Cl na natureza são respectivamente 25 e 75%. Os picos observados nas posições de frequência 1052 cm^{-1} presentes nos espectros das figuras (IV-5) e (IV-7) são devidos a modos de combinação de $A_1(112)$ com $A_1(940)$ ou $B_1(112)$ com $B_1(940)$ para o modo $A_1(1052)$, ou de $B_1(112)$ com $A_1(940)$ ou $A_1(112)$ com $B_1(940)$ para o modo $B_1(1052)$.

Os dois modos internos da representação A_2 aparecem nas posições $490(\nu_4)$ e $978(\nu_3)$ e os dois modos de B_2 nas posições $490(\nu_4)$ e $987(\nu_3)$. Quanto aos modos externos, foi feita uma previsão de três modos para cada representação e eles ocorrem nas seguintes posições:

59, 112 e 164 cm^{-1} para A_1
59, 85 e 147 cm^{-1} para A_2
92, 112 e 147 cm^{-1} para B_1
e 85, 136 e 147 cm^{-1} para B_2 .

IV-3. Conclusão

O espectro Raman do clorato de cádmio anídrico, obtido experimentalmente, concordou totalmente com as previsões teóricas, no que diz respeito ao número, tipo e atividades dos fonons. Evidenciou-se que os ions cloratos, constituem uma ótima sonda para medida de espectroscopia uma vez que seus modos internos praticamente coincidem em posição de frequência com a maioria dos outros compostos de ClO_3 estudados. Fig.(IV-10).

O aparecimento de duas frequências no mesmo espectro relativamente a cada modo interno ν_1 e ν_2 dos cloratos também já estava previsto, em confronto com outros cloratos (16) e concordam inteiramente em intensidade relativa e posição.

Projeções de sombras de frequências de um espectro em outros de polarizações diferentes ocorrem amíu de. No entanto isto também era previsto, dada a dificuldade no

manuseio desses cristais, sem levar em conta, o fato de eles serem ortorrômbicos, que como se sabe, inevitavelmente misturam polarizações.

IV-4. Perspectivas

Como é sabido, efeitos de irradiação em sólidos iônicos se manifestam pela produção de numerosas espécies: ions, complexos excitados, centros paramagnéticos e outros defeitos de rede, magnéticas ou não.

O radical O_3^- , em particular, ocupa um papel de destaque entre essas espécies. Este defeito tem sido identificado em vários cloratos, usando Ressonância Paramagnética Eletrônica e Absorção Ótica. Medidas usando a técnica de R.P.E., mostram que este radical ocupa um grande número de sítios diferentes (não equivalentes) na rede em estudo. Estas posições, observadas por R.P.E., podem ser correlacionadas através do Efeito Raman Ressonante (16), (17). Quando por exemplo, o número de sítios ocupados pelo radical O_3^- é dois, (observados por R.P.E.), como é o caso do Clorato de Prata e Bário (17), o que se observa com o Efeito Raman é o desdobramento das componentes ν_1 e seus sobretons $n\nu_1$ ($n = 2, 3, \dots$) em duas.

No caso do Clorato de Cádmiu, resultados preliminares com o Efeito Raman Ressonante, em conexão com a Ressonância Paramagnética Eletrônica, mostraram que o radical O_3^- ocupa pelo menos duas posições, ou sítios, na rede. Um prosseguimento para o presente trabalho agora pode ser: determinar

precisamente, através de experiências cuidadosas, o número correto de sítios ocupados pelo O_3^- , no Clorato de Cádmiu ir radiado. Como o radical O_3^- se comporta como uma carga livre ($g = 2,0$), este defeito oferece uma única possibilidade de ser estudado isoladamente.

Dentro desta linha, o prosseguimento deste trabalho pode ser realizado. Estes estudos, feitos ainda em outros sais inorgânicos e de uma maneira sistemática, podem oferecer dados que permitirão testar os modelos teóricos e xistentes.

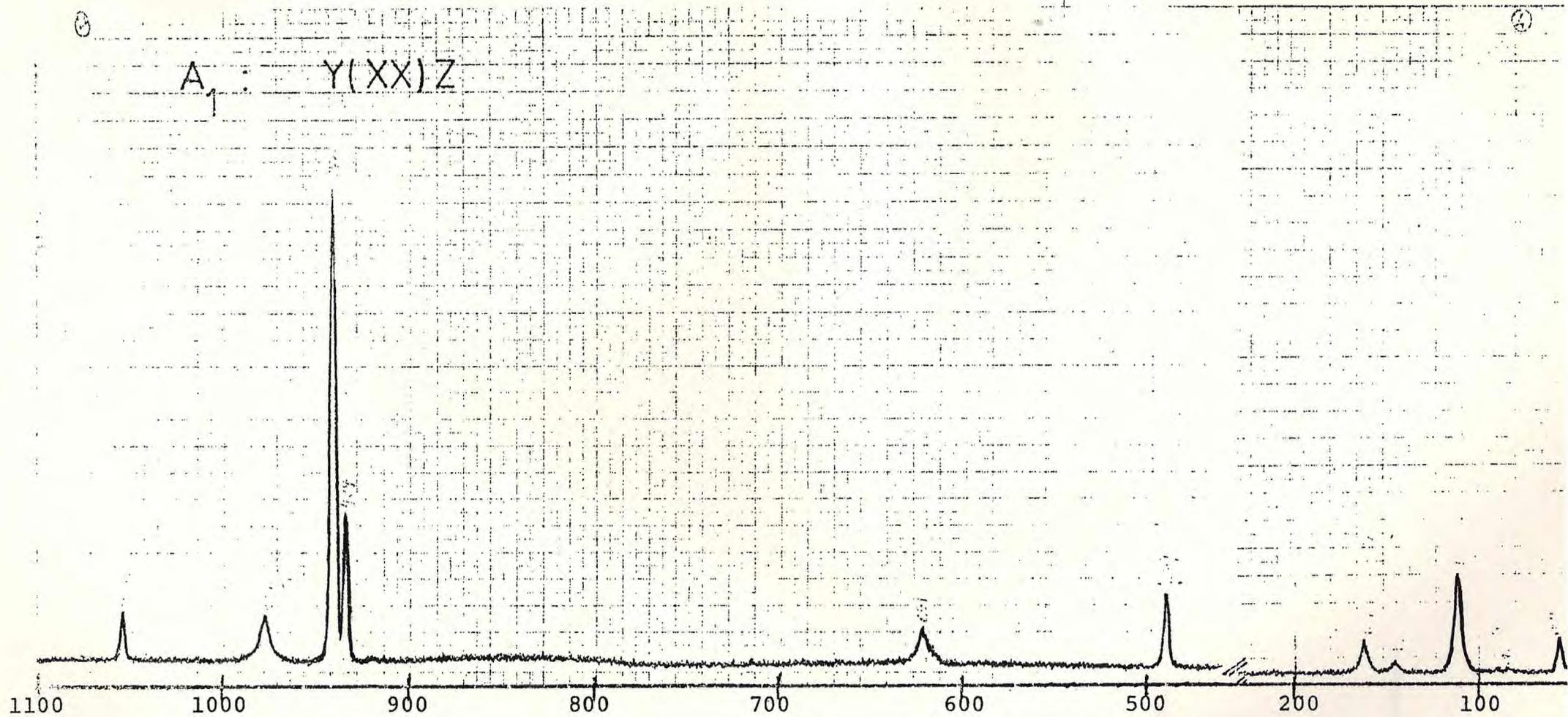


FIGURA IV-1: ESPECTRO RAMAN DO $Cd(ClO_3)_2$, OBTIDO A UMA TEMPERATURA DE 16K. OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM (

A₂ : X(YX)Z

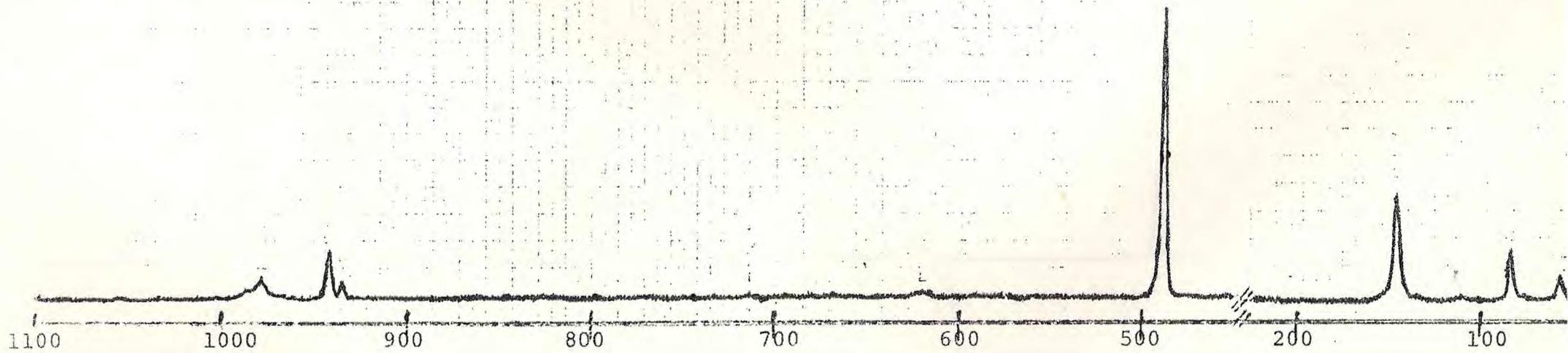


FIGURA IV-2: ESPECTRO RAMAN DO $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$, OBTIDO A UMA TEMPERATURA DE 16K. OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM cm^{-1}

B₁ : X(ZX)Z

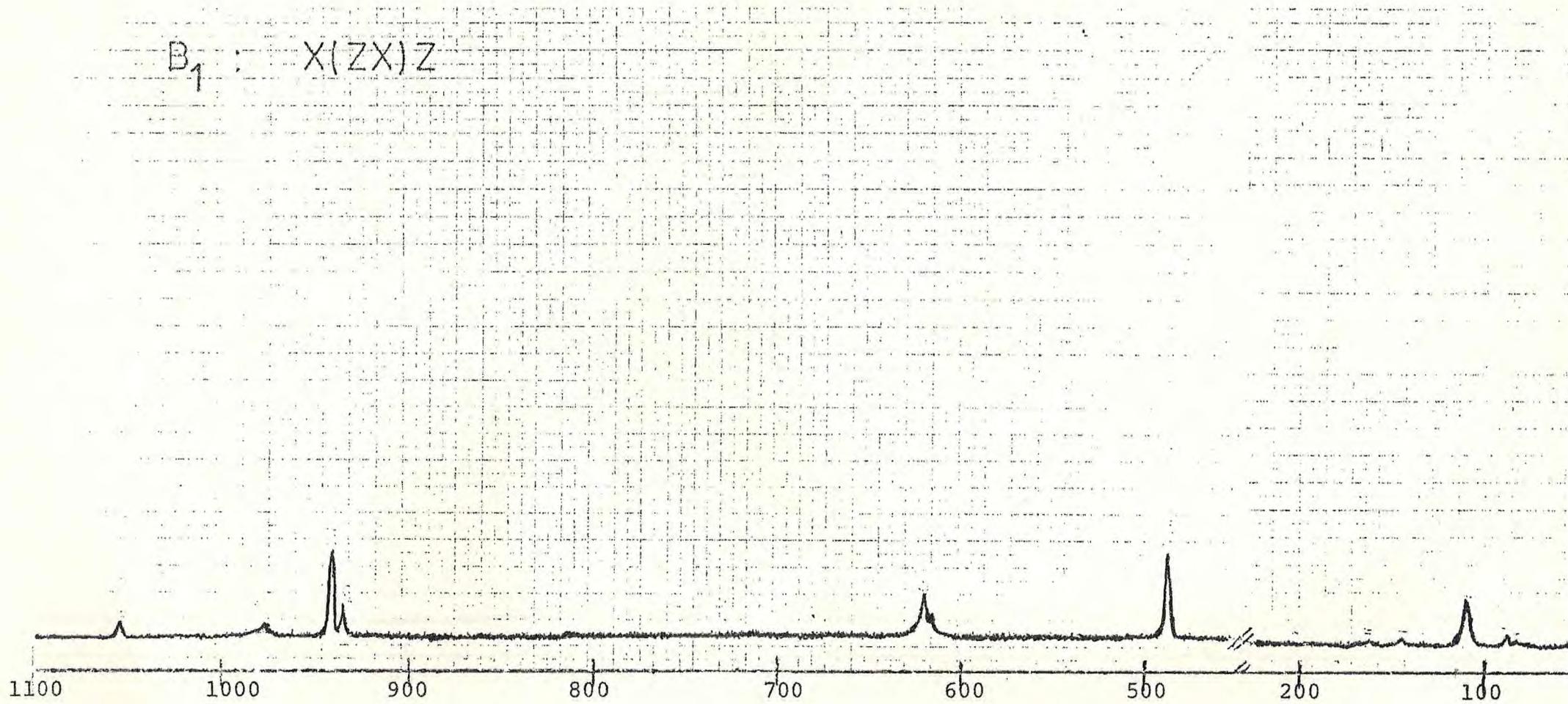


FIGURA IV-3: ESPECTRO RAMAN DO Cd(ClO₃)₂, OBTIDO A UMA TEMPERATURA DE 16K. OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM CM

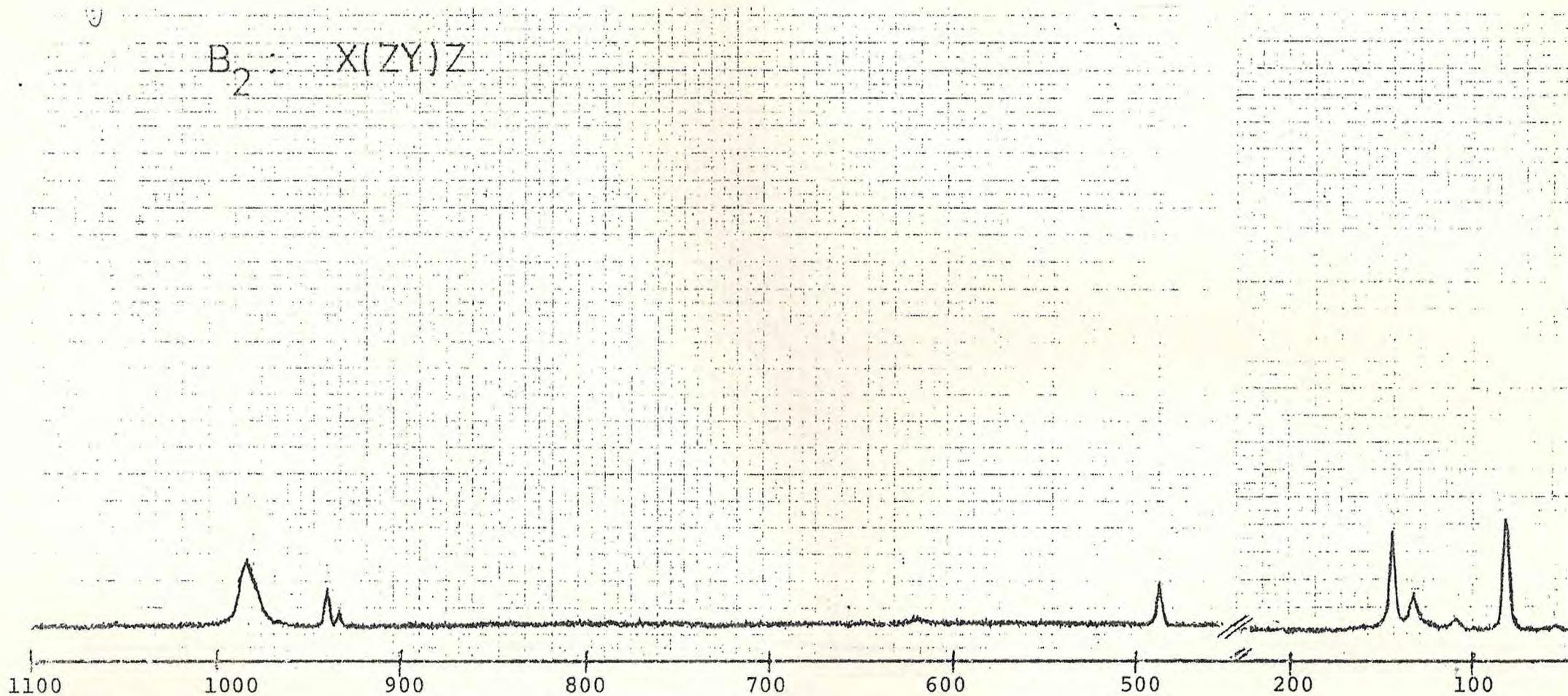


FIGURA IV-4: ESPECTRO RAMAN DO $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$, OBTIDO A UMA TEMPERATURA DE 16K. OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM CM^{-1}

$A_1: Y(XX)Z$

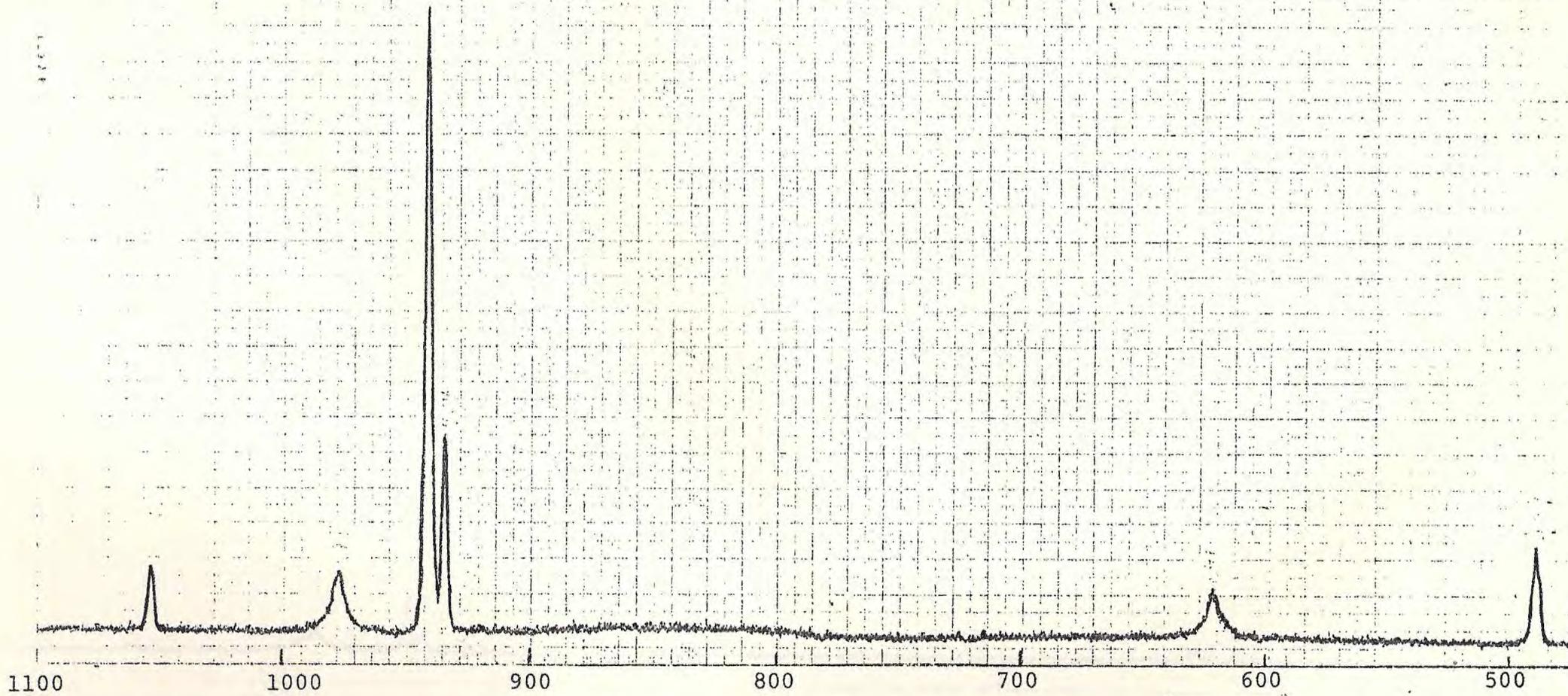


FIGURA IV-5: ESPECTRO RAMAN DOS MODOS VIBRACIONAIS INTERNOS DO ÍON CLORATO NO $Cd(ClO_3)_2$ OBTIDO A 16K.
OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM CM^{-1}

A₂: X(YX)Z

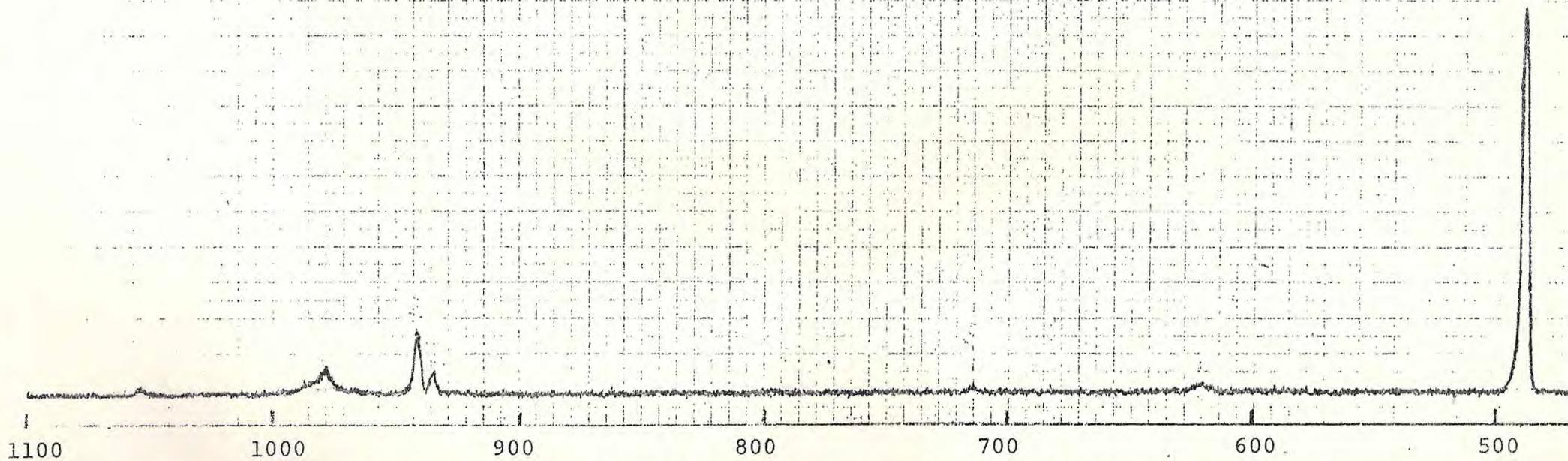


FIGURA IV-6: ESPECTRO RAMAN DOS MODOS VIBRACIONAIS INTERNOS DO ÍON CLORATO NO $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$ OBTIDO A 16K.
OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM cm^{-1}

B₁: X(ZX)Z

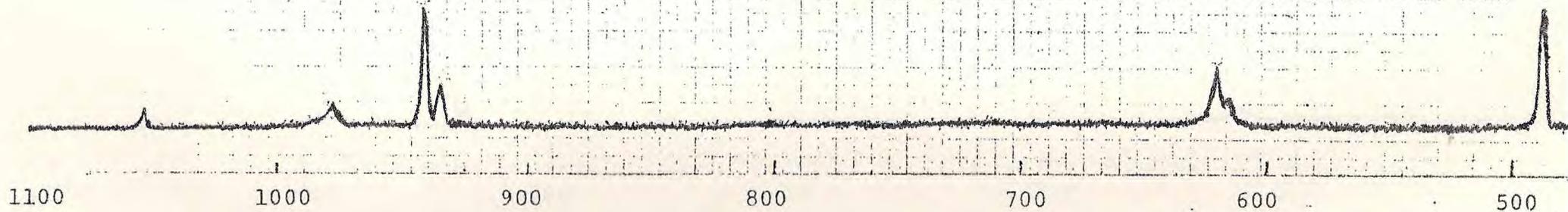


FIGURA IV-7: ESPECTRO RAMAN DOS MODOS VIBRACIONAIS INTERNOS DO ÍON CLORATO NO $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$, OBTIDO A 16K.
OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM CM^{-1}

$B_2: X(ZY)Z$

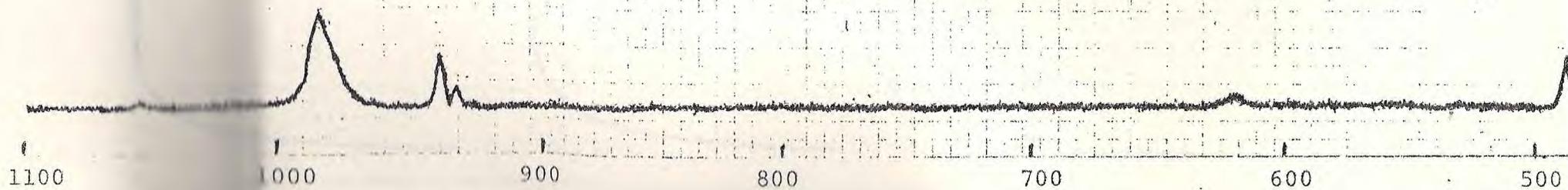
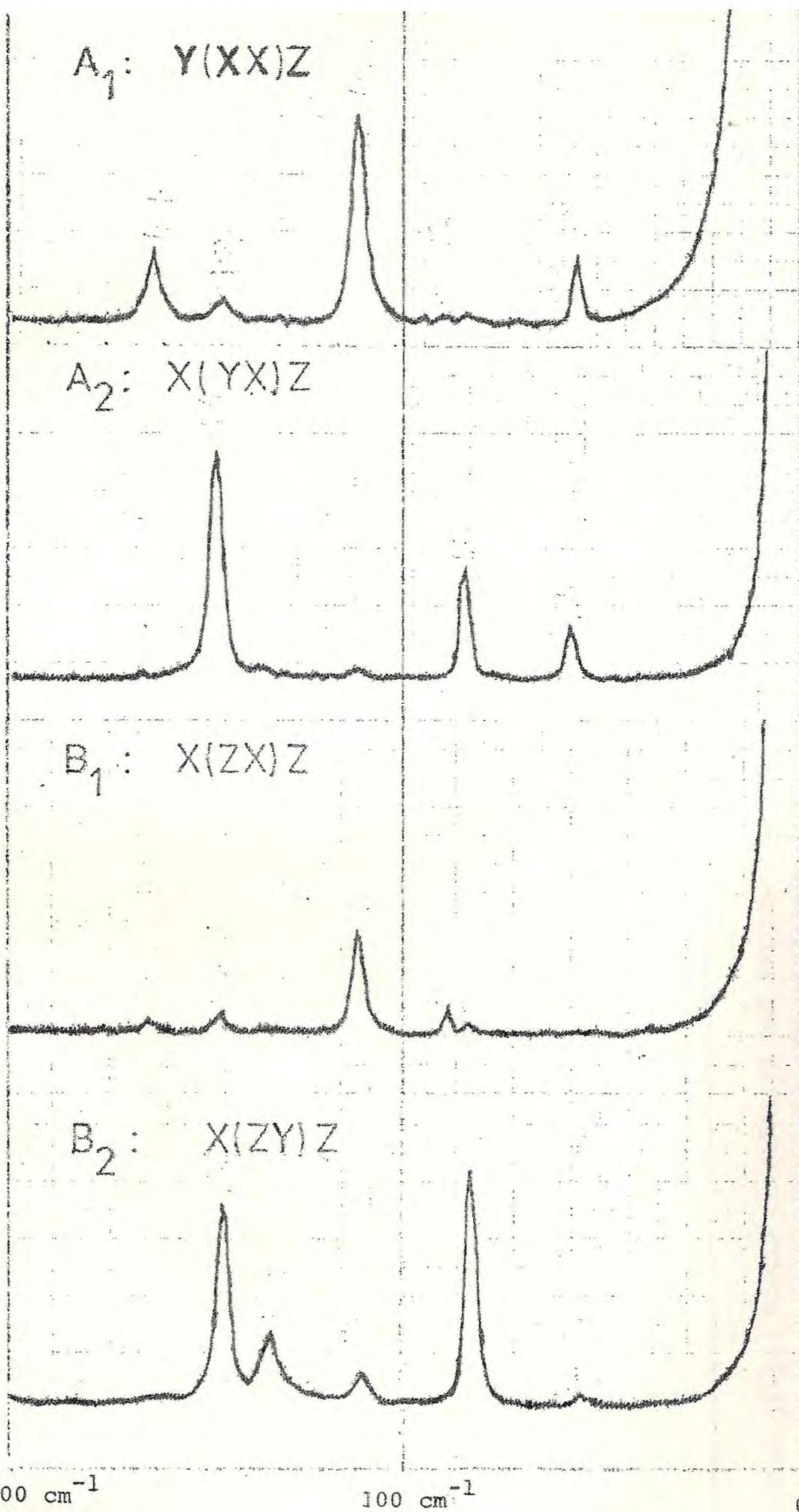


FIGURA (V-8): ESPECTRO RAMAN DOS MODOS VIBRACIONAIS INTERNOS DO ÍON CLORATO NO $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$, OBTIDO A 16K. OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM cm^{-1}



200 cm^{-1} 100 cm^{-1} 0

FIGURA. IV-9: MODOS EXTERNOS DO CLORATO DE CÁDMIO OBTIDOS À 16 K, NAS DIVERSAS POLARIZAÇÕES DO GRUPO.

	$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$				AgClO_3			$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		NaClO_3			
	A_1	A_2	B_1	B_2	E_G	A_G	B_G	A_G	A_G+B_G	A	E	F (TC)	F (LO)
v_4	490	490	490	490	494	481	474	486	480		482	489	490
v_2	616		616			618	618	623	623	618		623	629
v_1	934		934			895	895	916	916			931	932
	940		940						933	932		936	940
v_3	978	978	978		920	924	905	933	933		957	965	983
				987				987	987			988	1030

FIGURA IV-10: TABELA COMPARATIVA DAS FREQUENCIAS DOS MODOS INTERNOS PARA COMPOSTOS DE CLORATOS ESTUDADO RECENTEMENTE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN. OS VALORES SÃO EXPRESSOS EM CM^{-1} .

REFERÊNCIAS

- (1) G.M. Gualberto, A.F. Penna, H. Vargas; Solid State Comm., 17, 1481 (1975)
- (2) Hartwig, Rousseau, Porto; Phys. Rev., 188, 1328 (1969)
- (3) H. Vargas, J. Pelzl ; J. Mag. Resson., 20, 269 (1975)
- (4) E.C.da Silva, H. Vargas, C. Rettori, J.Chem. Phys., 65, 9 (1976)
- (5) M.C. Tobim, Developments in Applied Spectroscopy, vol I, Plenum Press - N.Y. (1962)
- (6) D.F. Hornig, Chem. Phys., 16, 1063 (1948)
- (7) H. Winston, R.S. Halford, Chem. Phys., 17, 607, (1949)
- (8) S. Bhagavantam e T. Ventakarayudu, Theory of Groups and its Application to Physical Problems, Bangalore Press, Bangalore City - India, 2^a Edição (1951)
- (9) W.G. Fateley e F. R. Dollish, Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method. Wiley - Interscience
- (10) International Tables for X-Ray Crystallography (Kynoch Press, Birmingham, 1965). Vol I.
- (11) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure: II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules , Van Nostrand, Princeton, N.J. (1945)
- (12) R. Loudon, Adv. in Physics, 13, 423, (1964)
- (13) M.H. Brooker, Applied Spectroscopy, vol 29, 6, 528 (1975)

- (14) T.C. Damem, S.P.S. Porto e B. Tell, Phys. Rev. 142, 570 (1966)
- (15) J.B. Bates, Chem Phys., vol 55, 2, 494, (1971)
- (16) J.B. Bates e J.C. Pigg; J. Chem. Phys., vol 62, 10, 4227 (1975)
- (17) G.M. Gualberto, M.A. Tenan, H. Vargas e L.C. Miranda, Phys. Rev. (1976).