CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA PARA ALTA PRESSÃO UNIAXIAL USADO EM ESPECTROSCOPIA ÓTICA À BAIXAS TEMPERATURAS. APLICADO NA OBSERVAÇÃO DE DICROISMO INDUZIDO EM AMOSTRAS DE $KCl:CN^-$ *

Guillermo Guzmán Martel** e Máximo Siu Li***

Instituto de Física e Química de São Carlos

Universidade de São Paulo

Caixa Postal 369

13560 São Carlos, SP, Brasil

RESUMO

Descrevemos o trabalho desenvolvido para a construção de um novo sistema de pressão uniaxial acoplado a um criostato óptico e apresentamos os resultados obtidos na observação de dicroismo induzido por pressão uniaxial em amostras de $KCl:CN^-$. Consegue-se obter força uniaxial maior do que 300 Kg-f permitindo atingir pressões de saturação em cristais de halogenetos alcalinos à temperatura de hélio líquido. O sistema desenvolvido aumenta a segurança e estabilidade na aplicação da pressão e ao mesmo tempo permitiu aumentar a força uniaxial.

---

* Trabalho financiado pelo CNPq, FAPESP, FINEP

** Estudante de doutorado do Instituto de Física e Química de São Carlos

*** Professor Doutor do Instituto de Física e Química de São Carlos

1. INTRODUÇÃO

Frequentemente, em espectroscopia, são realizados experimentos de dicroismo induzido a baixas temperaturas (THeL ou TNL) para observar o efeito reorientacional de defeitos pontuais, atômicos ou moleculares, em cristais. O dicroismo induzido pode ser devido à aplicação de um campo elétrico ou de pressão uniaxial e um defeito que é sensível a qualquer um destes campos é chamado de defeito para-elétrico ou para-elástico respectivamente. Neste artigo em que foi construído um sistema de pressão uniaxial podem ser estudados os defeitos para-elásticos.

Numa matriz cristalina em que os dipolos elásticos estão distribuídos estatisticamente, a absorção ótica deverá ser espacialmente isotrópica. Porem quando uma razoavel fração dos defeitos for alinhada devido à presença de um campo de pressão uniaxial, em geral será esperado um comportamento anisotrópico dos defeitos que provocarão uma mudança de absorção de luz polarizada. Este comportamento é chamado de efeito elasto-ótico o qual dependerá basicamente do ângulo relativo entre a polarização do campo elétrico da luz e as direções permitidas em que o dipolo se reorienta.

Se os defeitos estão distribuídos estatisticamente, a mudança de absorção ótica devido à aplicação do campo de pressão uniaxial será dado por[1]

$$K(s)= \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i \, e^{-U_i/kT} \, (f_1 \cos^2\theta_i + f_2 \operatorname{sen}^2\theta_i)}{\sum_{i=1}^{n} n_i \, e^{-U_i/kT}} \qquad (1)$$

Onde n_i é o número de estados de equilíbrio com energia U_i; f_1 e f_2 são a força de oscilador da transição do dipolo elástico (se-

mi-eixo maior e menor do elipsóide de deformação) responsáveis pela absorção ótica com polarizações paralela (||) e perpendicular ($\perp$) ao eixo respectivamente. O modelo acima descrito é o chamado modelo de dipolo elástico[2].

Num cristal de simetria O_h os defeitos pontuais modificam a simetria local e perturbam o campo cristalino nas suas vizinhanças, deste modo os defeitos se orientam em certas direções cristalográficas privilegiadas ou orientações de equilíbrio. Os defeitos, no cristal cúbico (O_h) podem estabelecer vários tipos de simetria: a) defeitos tetragonais ou de simetria D_{4h} (4/mmm) que se orientam na direção <100>, b) defeitos ortorrombicos ou de simetria D_{2h} (mmm) que se orientam na direção <110> e c) defeitos trigonais ou de simetria D_{3d} ($\bar{3}$m) que se orientam na direção <111>.

Ao aplicar pressão uniaxial no cristal os defeitos serão reorientados para novas posições de equilíbrio de acordo com a simetria destes. As medidas de dicroismo induzido servem justamente para descobrir quais são as orientações de equilíbrio, pois cada tipo de defeito responde de maneira diferente em cada matriz hospedeira.

As amostras cristalinas devem ser cortadas e polidas oticamente em planos específicos, a saber, (100), (110) e (111) para poder aplicar pressão uniaxial e incidir luz polarizada também em direções correspondentes <100>, <110>, <111>.

Um exemplo, tratado neste artigo, é o estudo das propriedades reorientacionais do CN^-, em matriz de KCl, que tem absorção vibracional do fundamental em torno de 2088 cm^{-1}. As medidas foram realizadas à temperatura de Hélio líquido pois o efeito reorientacional só pode ser obsevado em temperaturas da ordem de 5K.

O criostato usado para realizar as medidas de baixa temperatura foi da Janis modelo 8DT[3], mostrado na fig. 1, ao qual foi acoplado o sistema de pressão uniaxial construído.

2. SISTEMA DE PRESSÃO UNIAXIAL

O sistema de pressão uniaxial do criostato Janis 8DT, mostrado na fig. 2, foi totalmente reacondicionado para aplicação de alta pressão uniaxial. Este novo sistema apresenta a vantagem de estar separado da câmara da amostra, evitando assim que o vapor de He resfrie o fole (o que pode ocorrer no caso do sistema original) dificultando a estabilidade da pressão introduzindo erros na medida da pressão uniaxial sobre o cristal. O sistema de pressão uniaxial construído e mostrado na fig. 3 (a parte superior é vista em detalhe na fig. 4). Nesta figura é incluída a montagem para calibração do manômetro em relação à pressão aplicada sobre a amostra. O manômetro foi calibrado usando-se um transdutor de quartzo adaptado no eixo de pressão uniaxial; o sinal foi amplificado por um amplificador de duplo modo da Kistler, modelo 504D3 e finalmente registrado o sinal DC num osciloscópio.

Na calibração, o fole é expandido usando gás de N_2 pressurizado. A passagem do gás é controlada por uma válvula e a pressão é lida no manômetro. O fole ao ser expandido empurra o transdutor e por sua vez pressiona a amostra. Cada valor da pressão indicada no manômetro é registrada no osciloscopio na forma de sinal DC. A fig. 5 mostra o gráfico da calibração da força f sobre o cristal vs. a leitura da pressão no manômetro (5 Kg/cm² fundo de escala).

O valor correspondente da força sobre o cristal foi obtida da equação

$$f = V \frac{500}{22,0} \text{ Kgf/Volt} \qquad (2)$$

Onde V é o sinal DC lido no osciloscópio e 500 e 22,0 são constantes do amplificador. Portanto com a eq. 2 pode ser obtida uma relação direta da força sobre o cristal com a pressão indicada no manô-

metro. Para saber a pressão sobre a amostra basta dividir f pela área desta. Ex.: Se um cristal tiver área de 0,15 cm^2 pode-se (se o cristal suportar) aplicar uma pressão de até 2000 Kg/cm^2.

3. DICROISMO INDUZIDO NO SISTEMA $KCl:CN^-$

Os cristais foram crescidos em atmosfera de argônio pelo método Czochralski. Os sais usados para o crescimento foram do tipo P.A. da Merk. No crescimento os cristais de KCl foram impurificados em proporções de 1 mol% KCN para cada mol de KCl.

Várias amostras foram cortadas e polidas oticamente exibindo os planos principais (100), (110) e (111) para poder aplicar pressão uniaxial e incidir luz polarizada em direções bem determinadas. A área das amostras ficou em torno de 0,16 cm^2. Porém, para cada amostra, a pressão foi calculada usando a curva de calibração da figura 5.

O caminho ótico das amostras oscilou entre 3-5 mm e as medidas de dicroismo induzido foram realizadas num espectrofotômetro Perkin-Elmer 180 com polarizador de grade de ouro.

Durante as experiências[4] o cristal foi mantido à THeL e para cada pressão aplicada numa direção determinada foi levantado o espectro de absorção do CN^- para luz polarizada paralela ($||$) ou perpendicular ($\perp$) ao eixo de pressão uniaxial. Por exemplo, para pressão aplicada na direção <110> foi levantado o espectro de absorção para luz polarizada paralela incidente na direção $<1\bar{1}0>$ ($||_{<1\bar{1}0>}$) e para luz polarizada perpendicular incidente, também na direção $<1\bar{1}0>$ ($\perp_{<1\bar{1}0>}$).

Espera-se que para valores suficientemente altos de pressão uniaxial ocorra o realinhamento de todos os dipolos elásticos ocorrendo portanto uma saturação nas medidas de absorção. O modelo de dipolo elástico prevê o realinhamento total dos dipolos elásticos e para o sistema $KCl:CN^-$ espera-se que a saturação ocorra, experimentalmente, para

valores de pressão acima de 200 Kg/cm². Portanto, nas experiências realizadas no caso do sistema KCl:CN^- não foram aplicadas pressões maiores que 200 Kg/cm² pois também as amostras quebravam facilmente nestas pressões mesmo em THeL.

As experiências[5] realizadas mostraram que:

a) Pressões aplicadas na direção <100> não mostraram nenhuma mudança espectral na absorção do CN^- tanto para luz $||_{<010>}$ e $\perp_{<010>}$ ou luz $||_{<011>}$ e $\perp_{<011>}$, ou seja, o dicroismo induzido é nulo, não havendo, portanto nenhum efeito reorientacional das moléculas.

b) Pressões aplicadas na direção <110> permitem observar que o comportamento reorientacional das moléculas é altamente anisotrópico. Para luz $\perp_{<1\bar{1}0>}$ a intensidade da absorção aumenta rapidamente com um aumento da pressão, indicando que um maior número de absorvedores (moléculas de CN^-) é colocado no plano perpendicular ao eixo de pressão. Para luz $||_{<1\bar{1}0>}$ a intensidade na absorção diminui rapidamente e de forma simétrica ao da luz $\perp_{<1\bar{1}0>}$.

c) Pressões aplicadas na direção <111>. O comportamento das moléculas também é anisotrópico e análogo ao caso b) porém menos intenso e não simétrico.

4. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Qualitativamente pode ser observado que defeitos que tem o comportamento reorientacional acima observado são defeitos que tem simetria D_{3d}, isto é, tem orientação de mínimo de potencial nas 8 direções equivalentes da direção <111>. Um estudo do modelo de dipolo elástico para o sistema KCl:CN^- [5] permite confirmar estes resultados. Portanto, confirmando trabalhos anteriores[6] o CN^- no KCl se orienta nas direções <111>. E os resultados experimentais confirmam o modelo usado: é observada anisotropia do dipolo ao aplicar pressões na direção

<110> com luz $\perp_{<001>}$, fato não observado anteriormente.

As experiências de pressão uniaxial podem ser extendidas a qualquer outro estudo de propriedades reorientacionais ou de relaxação de dipolos em cristais em que seja necessário aplicar alta pressão uniaxial.

Com o reacondicionamento do sistema antigo de pressão uniaxial encontramos algumas vantagens:

1- O fole de expansão não fica mais na parte interna do criostato, permitindo que o gás contido no fole fique sempre à temperatura ambiente sem sofrer alteração durante bom tempo, comportamento que não se consegue com o sistema antigo.

2- O aumento da area do fole permitiu reduzir a pressão à pressão de gás, aumentando a segurança, para se atingir a mesma força exercida sobre o cristal comparado com o sistema antigo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração do pessoal da Oficina Mecânica do IFQSC pela confecção das peças do sistema de pressão uniaxial.

REFERÊNCIAS

(1) SIU LI, M. - "Comportamento de ions fora de centro em halogenetos alcalinos". Tese de doutoramento em Ciências (Física). IFQSC/USP, São Carlos, SP (1978).
(2) NOWICK, A.S. & HELLER, W.R.; Adv. Phys. 12 (1963), 251.
(3) O criostato Janis 8DT também possui um sistema de controle de temperatura na faixa de 2K até 300K.
(4) GUZMÁN MARTEL, G. - "Espectroscopia de absorção e emissão de CN^- em KCl". Tese de mestrado em Física básica. IFQSC/USP, São Carlos, SP (1986).
(5) GUZMÁN MARTEL, G. & SIU LI, M. - (submetido à publicaçao).
(6) LUTY, F.; Phys. Rev. B. 10 (1974), 367.

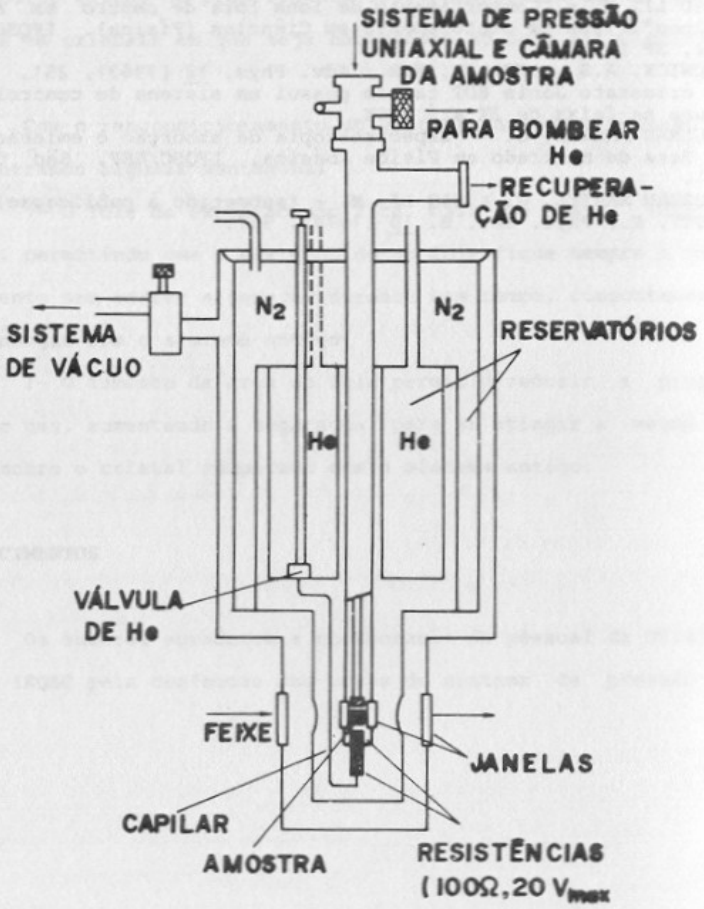

Figura 1 - Criostato Janis modelo 8DT como o sistema de pressão uniaxial reformado para aplicação de alta pressão uniaxial.

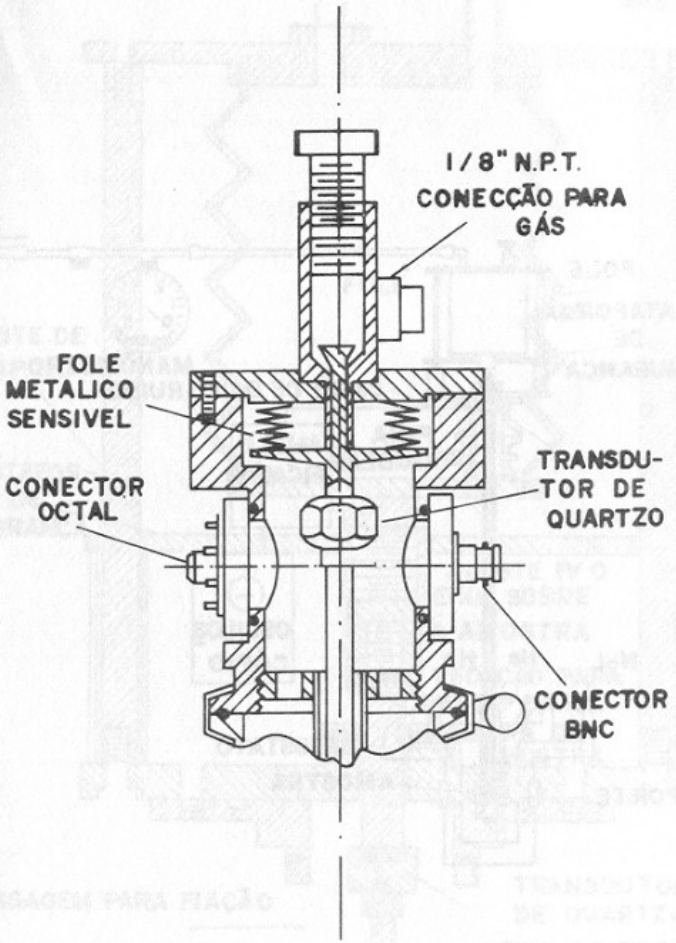

Figura 2 - Sistema antigo de pressão uniaxial do criostato Janis 8DT que fica na parte superior interna do criostato.

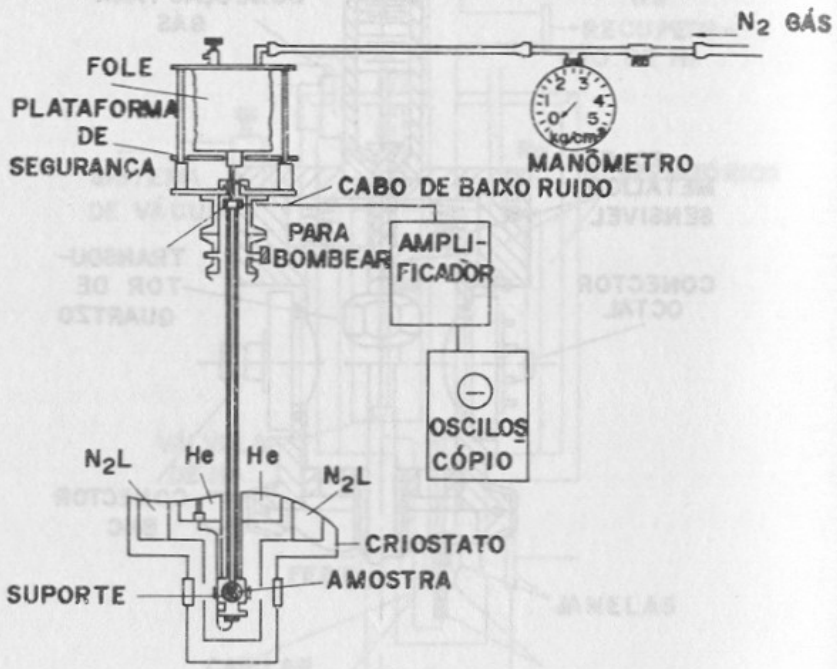

Figura 3 - Sistema para aplicação de alta pressão uniaxial com esquema para calibração usando um transdutor de quartzo.

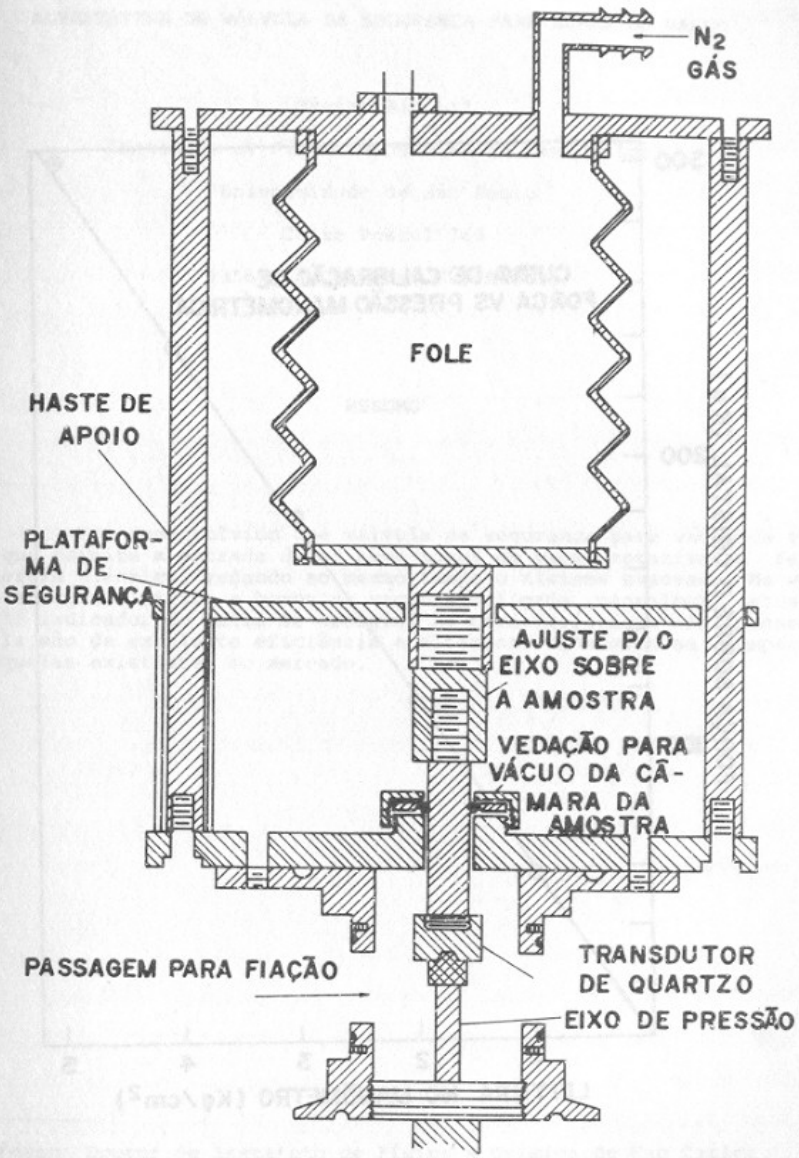

Figura 4 - Montagem para o fole e sistema de ajuste para a altura do eixo de pressão uniaxial.

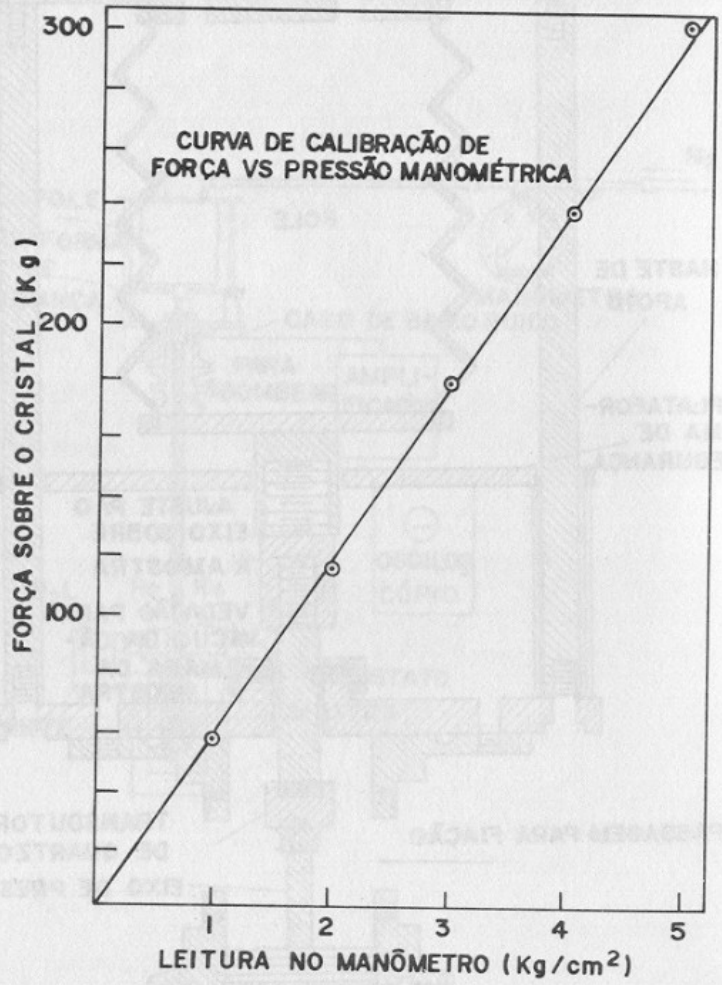

Figura 5 - Calibração da força sobre o cristal em relação à leitura no manômetro.